

Streszczenie

Kompozyty szklisto-ceramiczne są grupą materiałów, która przyciąga uwagę z powodu ulepszonych właściwości elektrycznych, mechanicznych i optycznych. Okazuje się, że w niektórych układach krystalizacja szkła prowadzi do pojawienia się struktury krystalicznej uderzająco podobnej do wysokotemperaturowej, wysokoprzewodzącej odmiany. Dzieje się tak w przypadku fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, która krystalizuje między innymi w układzie tlenkowym $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Nie ulega ona przemianie fazowej w trakcie chłodzenia do niższych temperatur, w odróżnieniu od swojej wysokotemperaturowej superjonowej odmiany. Jak do tej pory, brakowało głębszego zrozumienia przyczyn występowania tego zjawiska. Nie było wystarczających dowodów eksperymentalnych, aby uzasadnić wpływ matrycy szklistej na stabilizację ani aby bezpośrednio pokazać rolę atomów krzemu i glinu w tym zjawisku. W niniejszej rozprawie, przynajmniej częściowo, wypełniono tę lukę wiedzy. Zastosowanie szeregu technik eksperymentalnych, w tym XRD, MAS NMR, XAS, TEM, EELS, DSC pozwoliło na zajrzenie w głąb struktury, zbadanie morfologii i składu chemicznego szkieł i kompozytów szklisto-krystalicznych układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ zawierających fazę typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Jako komplementarne, zbadano również materiały zawierające inne odmiany polimorficzne tlenku bizmutu takie jak $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Przeprowadzono także szereg dodatkowych pomiarów (IS, UV-VIS, ND) w celu charakteryzacji badanych materiałów. Zbadano charakter przewodnictwa, zmierzono jego wartość i zaproponowano model zastępczy odzwierciedlający strukturę materiału. Przeprowadzono również symulacje komputerowe metodą dynamiki molekularnej w celu obserwacji przemian fazowych zachodzących w krystalicznym Bi_2O_3 oraz zbadania struktury szkła Bi_2O_3 . Na podstawie przeprowadzonych badań wnioskuje się, że domieszki glinu i krzemu nie stabilizują bezpośrednio struktury fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ uwięzionej w matrycy szklistej. Pokazano, że istotny wkład do tego mechanizmu ma matryca szklista, w szczególności jej skład chemiczny. Wyniki prac wskazują również na występowanie nadstruktury w uwięzionej fazie w odróżnieniu od wysokotemperaturowej odmiany $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Słowa kluczowe:

tlenek bizmutu, faza typu fluorytu, struktura krystaliczna, kompozyty szklisto-ceramiczne, stabilizacja, przewodność elektryczna