

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA NAUKI FIZYCZNE
DZIEDZINA NAUK ŚCISŁYCH I PRZYRODNICZYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Paulina Kruk-Fura

**Nowe metody otrzymywania oraz badanie właściwości
strukturalnych i elektrycznych nanomateriałów
zawierających stabilną w temperaturze pokojowej fazę
 δ -Bi₂O₃**

Promotor:
prof. dr hab. Jerzy E. Garbarczyk

Warszawa 2023

„(...) uczył się prędko, ponieważ najpierw przeszedł szkolenie, jak się uczyć.
A najpierwszą ze wszystkich otrzymał lekcję podstawowej wiary, że może się nauczyć.”

F. Herbert *Diuna*

Jako próbę okazania wdzięczności za przekazanie wiary
w sens i możliwość ciągłego uczenia się,
pracę niniejszą dedykuję
Osobom najbliższym mojemu sercu.

Streszczenie

Głównym celem pracy było ustabilizowanie w temperaturze pokojowej fazy typu δ - Bi_2O_3 poprzez uzyskanie dwóch rodzajów materiałów oraz zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych wytworzonych próbek. Pierwszym rodzajem były nanomateriały, w których w matrycy szklistej uwięzione są ziarna krystaliczne, drugim – materiały polikrystaliczne. Początkowo materiały były wytwarzane przez chłodzenie wytopów Bi_2O_3 wykonanych w tyglach ceramicznych na drodze szybkiego chłodzenia fazy ciekłej, z wykorzystaniem techniki *twin-rollers* oraz wolnego, swobodnego chłodzenia.

Podstawowa analiza danych XRD pozwoliła stwierdzić, że próbki są nanomateriałami w postaci nanokompozytów tylko w przypadku zastosowania metody *twin-rollers* przy częstościach obrotów 800 i 1000 RPM (serie B02 i B03). Próbki chłodzone tą techniką przy częstości 400 RPM oraz chłodzone swobodnie (serie B04 i B05) były klasycznymi materiałami polikrystalicznymi. Na podstawie szczegółowej analizy danych dyfrakcyjnych ustalono, że we wszystkich otrzymanych materiałach ustabilizowano fazę typu δ - Bi_2O_3 , której stała sieci zawierała się w przedziale 5,52(8) – 5,53(9) [Å]. Analiza obrazów SEM potwierdziła wstępne obserwacje mikrostrukturalne i pozwoliła wyznaczyć średni rozmiar ziaren zawierający się w zakresie 28 – 50 nm dla materiałów B02 i B03 oraz 717 – 790 nm dla B04 i B05. Analiza EDX ujawniła obecność niekontrolowanych domieszek Si oraz Al, odpowiednio z przedziałów 8,87 – 9,87 at. % oraz 4,42 – 5,55 at. %.

Celem dodatkowym było ustalenie funkcji zidentyfikowanych domieszek w procesie stabilizacji fazy typu δ , stąd kolejne grupy materiałów wytapiano w tyglu PtIr, kontrolując poziom domieszkowania w układach tlenkowych Bi_2O_3 (czysty) (BO6), Bi_2O_3 - Al_2O_3 (BA), Bi_2O_3 - SiO_2 (BS) i Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 (BAS). Do ochłodzenia wytopów ponownie wykorzystano technikę *twin-rollers*.

Na podstawie analizy danych XRD ustalono, że dla materiałów serii BO6, BA i BS niemożliwe było uzyskanie nanomateriału, ani ustabilizowanie pożądanej fazy krystalicznej. Stabilną fazę typu δ - Bi_2O_3 uzyskano we wszystkich materiałach z rodziny BAS, natomiast nie były one nanomateriałami, lecz materiałami polikrystalicznymi. Dzięki zastosowaniu procedury Rietvel-da wyznaczono stałą sieci o wartościach z przedziału 5,54(4) – 5,54(9) [Å]. Analiza obrazów

SEM pozwoliła uzupełnić wnioski z danych XRD – próbki BAS charakteryzują się mikrometrycznymi ziarnami i brakiem widocznej matrycy szklistej. W celu identyfikacji innych różnic, niż mikrostruktura, pomiędzy próbkami pochodzącymi z wytopów w tyglach ceramicznych i PtIr, wykonano badanie metodą spektroskopii Ramana. Wyniki ujawniły, że materiały o mikrostrukturze polikrystalicznej zawierają również śladowe ilości zanieczyszczeń strukturalnych w postaci faz β i/lub γ , których nie wykryto w nanomateriałach typu szkło-ceramika.

Stabilność termiczna materiałów z fazą typu δ została określona poprzez analizę danych XRD w funkcji temperatury. Z uzyskanych danych wynika, że w próbkach kompozytowych temperatura początku procesu rekrytalizacji wynosi 550 – 575°C, natomiast całkowitego rozpadu fazy typu δ zawierały się w zakresie 675 – 700°C, tzn. 25 – 50°C wyżej w porównaniu z materiałami ceramicznymi (B05, BAS). Pokazano w ten sposób, że obecność małych ziaren w matrycy szklistej rozszerza zakres stabilności temperaturowej fazy typu δ -Bi₂O₃.

Na podstawie wyników badań elektrycznych metodą spektroskopii impedancyjnej stwierdzono, że w uzyskanych materiałach ze stabilną fazą typu δ wytworzonych w tyglach ceramicznych, niezależnie od ich mikrostruktury, przewodność jonów tlenu w temperaturze ok. 500°C była średnio o dwa rzędy wielkości mniejsza ($\approx 10^{-2}$ S/cm) od przewodności klasycznej fazy δ -Bi₂O₃ w temperaturze 730°C. W przypadku materiałów wytworzonych w tyglach PtIr, posiadających pierwotne zanieczyszczenia pochodzące od innych faz krystalicznych, wartości te były niższe, niż w pierwszej z wymienionych grup ($\approx 10^{-4}$ S/cm). Wyznaczone energie aktywacji zawierały się w zakresie 0,89 – 1,12 eV, co jest typowym przedziałem wartości dla przewodników jonów tlenu.

Słowa kluczowe: nanomateriały, nanokompozyty szkło-ceramika, faza typu δ -Bi₂O₃, szybkie chłodzenie z fazy ciekłej, swobodne chłodzenie, przewodnictwo jonowe

Abstract

The primary objective of this study was to achieve room-temperature stabilization of δ - Bi_2O_3 type phase by obtaining two types of materials and investigating their structural and electrical properties of the produced samples. The first type was nanomaterials, in which crystalline grains are trapped within a glassy matrix, while the second type was polycrystalline materials. Initially, the materials were produced by the cooling of melts made in ceramic crucibles, utilizing rapid cooling of the liquid phase via twin-rollers and slow cooling via free cooling techniques.

The basic analysis of XRD data allowed to determine that the samples were only nanomaterials in the form of nanocomposites when twin-rollers at frequencies of equal to 800 and 1000 RPM were used (series B02 and B03). Samples cooled using this technique at frequency equal to 400 RPM and free cooling (series B04 and B05) were classical polycrystalline materials. Detailed diffraction patterns analysis showed that the δ - Bi_2O_3 type phase was stabilized in all produced materials, with lattice parameters in the range of 5.52(8) – 5.53(9) [Å]. SEM images analysis confirmed the initial microstructural observations and allowed for the determination of an average grain sizes within the range of 28 – 50 nm for materials B02 and B03, and 717 – 790 nm for B04 and B05. EDX analysis revealed the presence of unintentional Si and Al dopands in the range of 8.87 – 9.87 at. % and 4.42 – 5.55 at. %, respectively.

An additional objective was to ascertain the function of the identified impurities in the process of stabilizing the δ -type phase. To achieve this, further groups of materials were melted in a PtIr crucible while controlling the levels of dopands in oxide systems of Bi_2O_3 (pure) (B06), Bi_2O_3 - Al_2O_3 (BA), Bi_2O_3 - SiO_2 (BS), and Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 (BAS). For cooling the melts, the twin-rollers technique were used once again.

Based on the XRD data analysis, it was determined that in none of the materials from the B06, BA, and BS series a nanocomposite material or stabilization of the desired crystalline phase were achievable. Stable δ - Bi_2O_3 phase was obtained in all materials of the BAS family, while they were not nanomaterials, but polycrystalline materials. By applying the Rietveld refinement procedure, the lattice constant was determined to be in the range of 5.54(4) – 5.54(9) [Å]. The analysis of SEM images allowed to extend the conclusions from XRD analysis results, showing that BAS samples are characterized by micrometer-sized grains and the absence of a glassy

matrix. In order to identify other differences, beyond microstructure, between samples derived from ceramic crucibles and PtIr, a Raman spectroscopy study was conducted. The results revealed that polycrystalline materials also contained trace amounts of structural impurities in the form of β and/or γ phases, which were not detected in glass-ceramic nanocomposites.

The thermal stability of the materials containing δ -Bi₂O₃ phase was determined by XRD analysis as a function of temperature. The obtained results indicated that in composite samples, the onset temperature of the recrystallization process is 550–575°C, while the complete degradation of the δ phase occurs at 675–700°C. These temperatures are higher by 25–50°C than those observed for the investigated ceramic materials (B05, BAS). Thus, it was demonstrated that the confine of small grains in the glassy matrix expands the temperature stability range of the δ -Bi₂O₃ phase.

Based on the results from electrical measurements by impedance spectroscopy, it has been ascertained that materials synthesized in ceramic crucibles, irrespective of their microstructure, exhibited an average conductivity of oxygen ions that was two orders of magnitude lower (approximately 10⁻² S/cm) at a temperature of around 500°C compared to the classical δ -Bi₂O₃ phase at the temperature of 730°C. In the case of materials produced in PtIr crucibles, which have primary impurities originating from other crystalline phases, these values were lower than those of the first group mentioned (approximately 10⁻⁴ S/cm). The determined activation energies fell within the range of 0.89 to 1.12 eV, which is a typical range of values for oxygen ion conductors.

Keywords: nanomaterials, glass-ceramics nanocomposites, δ -Bi₂O₃ type phase, rapid cooling from liquide phase, ionic conductivity

Spis treści

Streszczenie	5
Abstract	7
Rozdział 1. Motywacja	11
Rozdział 2. Wprowadzenie do badań	15
2.1. Struktura makroskopowa materiałów	15
2.1.1. Materiały nano- oraz polikrystaliczne	16
2.1.2. Materiały szkliste	18
2.1.3. Nanomateriały i materiały kompozytowe	19
2.2. Przewodnictwo jonowe ciał stałych	22
2.2.1. Podstawy teoretyczne	22
2.2.2. Ogólna charakterystyka materiałów przewodzących jonowo	25
2.2.3. Odmiany polimorficzne tlenku bizmutu Bi_2O_3	27
2.3. Zagadnienie stabilizacji faz w materiałach	31
2.3.1. Stabilizacja faz przez modyfikację mikrostruktury	31
2.3.2. Stabilizacja faz przez domieszkowanie	35
2.3.3. Problematyka stabilizacji fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	39
2.4. Cel pracy	41
Rozdział 3. Metody charakteryzowania właściwości strukturalnych i elektrycznych badanych materiałów	43
3.1. Dyfraktometria rentgenowska	43
3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)	49
3.3. Spektroskopia Ramana	51
3.4. Spektroskopia impedancyjna	53
Rozdział 4. Synteza i identyfikacja nanomateriałów z fazą typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	57
Rozdział 5. Możliwość uzyskania nanomateriałów z fazą typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w innych układach tlenkowych	79
Rozdział 6. Stabilność termiczna fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w otrzymanych materiałach	95

Rozdział 7. Właściwości elektryczne materiałów zawierających fazę typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$	109
Rozdział 8. Podsumowanie i wnioski końcowe	115
8.1. Podsumowanie pracy	115
8.2. Wnioski końcowe	120
Bibliografia	123
Spis rysunków	131
Spis tabel	135
Podziękowania	139
Życiorys naukowy	141

Rozdział 1

Motywacja

Zgodnie z najnowszym raportem *World Energy Outlook* z 2021 roku, opublikowanym przez *International Energy Agency*, rynki światowe wykazują rosnące zainteresowanie pozyskiwaniem energii elektrycznej w bardziej efektywny i ekologiczny sposób, wykorzystując różnego typu odnawialne źródła energii (OZE). Związane jest to zarówno ze spadającym kosztem instalacji takich systemów, jak również podpisanym w czasie *26th Conference of the Parties (COP26)*, przez ponad 50 krajów oraz całą Unię Europejską porozumieniem o m. in. ograniczeniu emisji gazów cieplarnianych oraz rozwoju technologii OZE. Możliwe roczne zyski dla producentów turbin wiatrowych, paneli fotowoltaicznych, baterii litowo-jonowych, elektrolizatorów czy ogniw paliwowych są szacowane przez Autorów tego raportu na ponad 1 bln USD. Sprawia to, że obszary związane z rozwojem technologii służącej do pozyskiwania energii ze źródeł innych niż paliwa kopalne oraz jej magazynowania są bardzo atrakcyjnym i rozwojowym obszarem, zarówno pod kątem badawczym, jak i wdrożeniowym. [2]

W tym samym raporcie Autorzy zwracają szczególną uwagę na fakt, że gałęziami gospodarki, w których najtrudniej będzie ograniczyć emisję gazów cieplarnianych, szczególnie CO₂, na skalę światową, są przemysł oraz transport [2]. Szczególnie drugi z wymienionych obszarów może budzić pewnie zdziwienie, jeśli weźmie się pod uwagę rosnącą ofertę oraz sprzedaż aut elektrycznych [3,4], uznawanych powszechnie za bez emisyjne, jak też kierujący się w tę samą stronę rozwój miejskiego transportu publicznego [5]. Należy jednak zwrócić uwagę, że pojazdy elektryczne, niezależnie od gabarytów, są w większości zasilane przez baterie litowo-jonowe. Ich użytkowanie jest bez emisyjne w trakcie podróży, jednak proces „tankowania”, czyli ładowania ogniw – już niekoniecznie. Tego typu samochody cechują się bowiem znacznym zapotrzebowaniem na energię elektryczną, zużywaną na przemieszczanie się oraz poprawę komfortu jazdy, a co za tym idzie konieczność częstego i długotrwałego ładowania z sieci [6], w której energia elektryczna pochodzi z OZE w niewielkim stopniu (średnio w Europie jej udział wynosi 34 % w całości produkowanej energii elektrycznej [7]). Dodatkowymi wyzwaniem technologicznymi i ekonomicznymi są w tym przypadku m.in. konieczność zapewnienia odpowiednich warunków do bezpiecznego recyklingu i utylizacji ogniw (ich elementy są toksyczne lub ła-

twopalne), degradacja środowiska spowodowana wydobywaniem litu oraz jego rosnąca cena, związana z rosnącym zapotrzebowaniem wielu gałęzi gospodarki na baterie [6, 8].

Być może nie jest to widoczne na pierwszy rzut oka, ale opisana sytuacja stwarza również sposobność do rozwoju ogniw paliwowych, zarówno jako przyjmującej się coraz powszechniej samodzielnej technologii generowania energii elektrycznej, jak też jako elementu, który generując energię, wspomaga działanie systemów ją magazynujących. Systemy magazynowania energii z systemem wsparcia bazującym na technologii ogniw paliwowych mają liczne zalety, ale przede wszystkim umożliwiają rozdzielenie funkcji konwersji energii od jej magazynowania i optymalizacji pod kątem wydajności i kosztów każdego z elementów. Co więcej, są też łatwo skalowalne ze względu na zapotrzebowanie na energię elektryczną w danej instalacji [9, 10].

Wymienione zalety, w połączeniu z wysoką sprawnością, mocą lub gęstością energii, sprawiły, że ogniwa paliwowe stały się naturalnym kandydatem nie tylko do ww. zastosowania, ale również jako element systemu konwersji i magazynowania energii w samochodach bez emisyjnych. Takie zastosowanie pozwala na ograniczenie zapotrzebowania na lit przy produkcji pojazdów elektrycznych, a także ogranicza całkowitą emisję gazów cieplarnianych z sektora transportu przez produkcję czystej energii elektrycznej wewnątrz układu pojazdu (bez konieczności ładowania baterii z sieci energetycznej) [11]. Jednak, ze względu na ogólną charakterystykę pracy ogniw paliwowych, rozszerzenie ich zastosowań stawia nowe wyzwania technologiczne, z których głównym pozostaje strategia zarządzania energią w taki sposób, aby przedstawione pojazdy hybrydowe były wydajne energetycznie i ekonomicznie oraz bezpieczne [12].

Aby ogniwa paliwowe mogły sprostać oczekiwaniom rynku, potrzebne są nie tylko bezpieczne i wydajne systemy zarządzania energią [12], ale również nowe materiały do ich produkcji – bezpieczne w użytkowaniu, ekonomiczne i ekologiczne [13]. Obecne rozwiązania technologiczne często bazują na tlenkowych ogniwach paliwowych z elektrolitem stałym SOFC [ang. *Solid Oxide Fuel Cell*], które wykorzystują jako elektrolit m. in. tlenek cyrkonu stabilizowany takimi pierwiastkami jak itr, gadolin czy wapń [14–16]. Ogniwa tego typu posiadają jednak pewną wadę, muszą pracować w wysokiej temperaturze, rzędu 850–1000°C. Zakrojone na szeroką skalę badania nad jej obniżeniem nie przyniosły zadowalających rezultatów, co sprawia że są one trudno stosowalne w opisanych wyżej sektorach. Poszukiwane są zatem materiały, które pozwolą obniżyć temperaturę pracy tlenkowych ogniw paliwowych przynajmniej do zakresu tzw. średnich temperatur 500–700°C.

Obiecującym alternatywnym materiałem w tym przypadku wydaje się być tlenek bizmutu, będący podobnie jak tlenek cyrkonu przewodnikiem jonów tlenu. Bieżącym wyzwaniem technologicznym, w zakresie wykorzystania materiałów zawierających Bi_2O_3 w ww. sektorze, jest ograniczenie ich degradacji (redukcji jonów bizmutu) w kontakcie z paliwem wodorowym [17–19]. Obecnie materiały te mogą być jednak z powodzeniem wykorzystywane w czujnikach tlenu i pompach tlenowych [20, 21]. Wysoką przewodność jonową, rzędu 1 Scm^{-1} ,

porównywalną co do wartości z przewodnością tlenku cyrkonu w ok. 1000°C, wykazuje on już w temperaturze ok. 800°C. Taką wartość przewodności obserwuje się dla tego związku jedynie w fazie δ -Bi₂O₃, która jest stabilna w bardzo wąskim zakresie temperatur 730°–824°C [22]. Wyjątkowo wysoka wartość przewodności jonowej omawianej fazy wynika z jej specyficznej budowy krystalicznej. Faza ta, podobnie jak ZrO₂, wykazuje strukturę regularną typu fluorytu. Jednak, jej podsić tlenowa (anionowa) jest bardzo silnie zdefektowana – 25% położeń dostępnych dla jonów tlenu pozostaje nieobsadzona. Ze wspomnianych wyżej powodów, prowadzone są liczne prace mające na celu ustabilizowanie fazy typu δ -Bi₂O₃, np. poprzez otrzymywanie roztworów stałych lub derywatów (Rozdział 2.3) tlenku bizmutu z innymi tlenkami lub preparatykę cienkich warstw. Efekty tych prac zostały bardziej szczegółowo omówione w Podrozdziale 2.2.3 niniejszej pracy.

Jednocześnie, liczne badania wskazują, że budowa makroskopowa materiałów, rozumiana jako stopień ich uziarnienia, czy porowatość struktury, ale także średnia wielkość uzyskanych ziaren, czyli mikrostruktura materiałów, może mieć znaczny wpływ na szereg jego właściwości strukturalnych i elektrycznych. W szczególności zaś, możliwa jest stabilizacja faz krystalicznych, które w klasycznej polikrystalicznej formie są stabilne jedynie w wysokich temperaturach, do niższych jej wartości, włącznie z temperaturą pokojową, co zostało szerzej przedstawione w podrozdziałach 2.1 oraz 2.3.

Powyższe rozważania doprowadziły do sformułowania celu pracy, podanego w Podrozdziale 2.4. Ponadto, w Rozdziale 2 znalazł się opis zagadnień teoretycznych związanych z analizą procesu wytwarzania materiałów oraz danych eksperymentalnych, jak również wnioskowaniem zaprezentowanym w pracy.

Rozdział 2

Wprowadzenie do badań

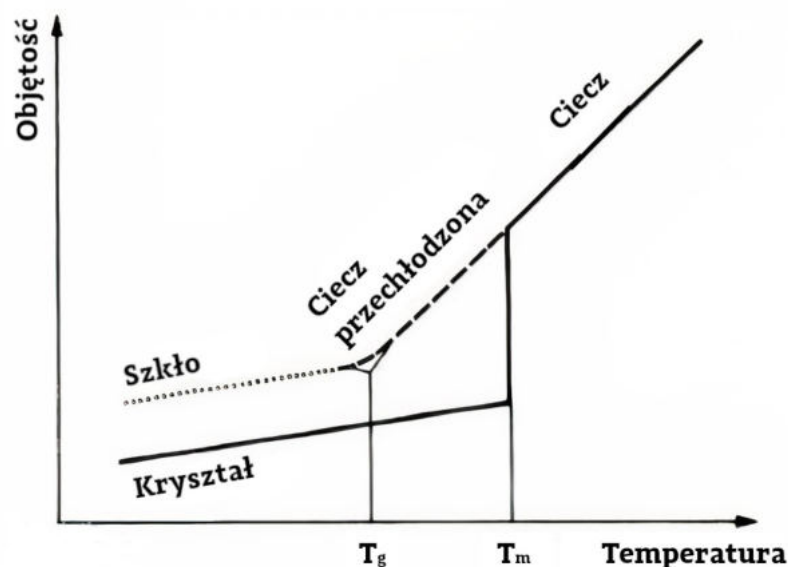
Niniejszy rozdział rozpoczyna informacje o klasyfikacji materiałów pod kątem ich budowy makroskopowej oraz zarys teorii przewodnictwa jonowego ciał stałych. Dalej przedstawiono zagadnienie stabilizacji faz oraz rozszerzania zakresu stabilności faz właściwych dla tlenku bizmutu (III), obecnych jedynie w specyficznym zakresie temperatury. Zagadnienie rozważane jest zarówno w kontekście zmiany mikrostruktury próbek (wytwarzanie kompozytów typu szkło-ceramika), jak też składu chemicznego (procedury domieszkowania). W szczególności sposób przedstawiono obecny stan badań naukowych poświęconych stabilizacji fazy typu δ -Bi₂O₃ do niższych temperatur. Rozdział zakończony jest sformułowaniem celów pracy.

2.1. Struktura makroskopowa materiałów

Biorąc pod uwagę uporządkowanie atomów, wyróżnia się dwie podstawowe grupy ciał stałych: krystaliczne (w tym: monokrystaliczne, polikrystaliczne, nanokrystaliczne i kwazikrystaliczne) oraz amorficzne (w tym szkła). Historycznie, terminy szkło oraz ciało amorficzne były rozróżniane – „szkłami” nazywano materiały amorficzne uzyskane na drodze szybkiego chłodzenia cieczy. Termin „ciała amorficzne” był natomiast szerszy i określano za jego pomocą dużą grupę materiałów bezpostaciowych, niezależnie od sposobu ich otrzymania (np. krzem amorficzny). Obecnie, w wielu monografiach, oba określenia są używane synonimicznie [23].

Ze względu na sposoby otrzymywania badanych materiałów (opisane w rozdziale 2.3) oraz związany z tym cel pracy, punktem wyjścia do opisu podobieństw oraz różnic strukturalnych pomiędzy materiałami krystalicznymi i amorficznymi, jest analiza wykresu zależności objętości materiału od temperatury (Rys. 2.1). Proces przejścia materii ze stanu ciekłego w stały może być procesem ciągłym (gładkim) lub nieciągłym (skokowym), co prowadzi do otrzymania dwóch ze wspomnianych wyżej typów ciał stałych: materiałów szklistych (jeśli obserwowany proces jest ciągły) lub krystalicznych (jeśli jest nieciągły) [24].

Poza opisem termodynamicznym, użyteczne będą również dwa inne – pierwszym z nich jest opis geometryczny, dotyczący ogólnego zagadnienia wewnętrznej symetrii lokalnej lub dalekiego zasięgu kryształów i ciał amorficznych. Drugim, nie mniej ważnym, jest opis mikrostruktury



Rysunek 2.1: Wykres zależności objętości od temperatury podczas zmiany stanu skupienia materii z ciekłego na stały, wykres na podstawie: [24].

badanych materiałów, rozumianej jako charakteryzacja makroskopowych właściwości strukturalnych – określenie udziału fazy szklistej i krystalicznej, oszacowanie wielkości ziaren i jednorodności rozmiaru. Charakterystyka badanych materiałów, powstająca z połączenia informacji wynikających z analizy dwóch wymienionych wyżej aspektów, tj. opisu komórki elementarnej oraz mikrostruktury próbek, określana jest w niniejszej pracy jako opis struktury, lub po prostu – struktura materiału.

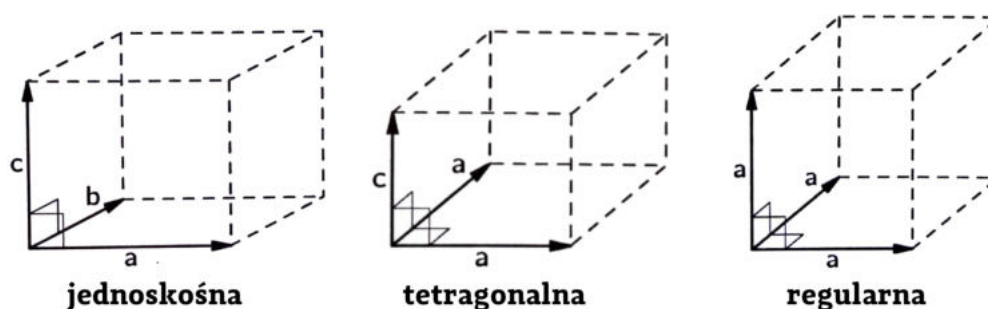
2.1.1. Materiały nano- oraz polikrystaliczne

Opisując termodynamikę procesu powstawania krystalicznego ciała stałego w procesie chłodzenia cieczy na podstawie wykresu $V(T)$ na rys. 2.1 dobrze jest jego analizę prowadzić od wysokich do niskich temperatur (od prawej do lewej strony). Objętość chłodzonego materiału w stanie ciekłym spada w sposób ciągły, wraz ze spadkiem temperatury, aż do momentu, kiedy osiągnie temperaturę topnienia T_m – wtedy jej spadek następuje w sposób nieciągły, a materiał ulega przemianom z cieczy w ciało stałe o uporządkowanej strukturze – zachodzi krystalizacja. Proces, w którym objętość zmienia się w pewnej temperaturze w opisany wyżej sposób, a dodatkowo materiał przechodzi z jednego stanu stabilnego (tutaj: cieczy) w inny (tutaj: ciało stałe) nazywa się przemianą fazową pierwszego rodzaju [23, 24]. Wraz z dalszym spadkiem temperatury objętość materiału ulega dalszemu zmniejszeniu, jednak zachodzi to już w sposób ciągły.

Proces krystalizacji jest egzoenergetyczny – oznacza to, że atomy znajdując swoje położenie w ciele stałym zmniejszają swoją energię. Co więcej, szukają takiej konfiguracji, aby ich energia była możliwie najmniejsza. Warunkuje to powstanie w takim ciele stałym powtarzającej się struktury – periodycznej i nazywanej siecią krystaliczną. Periodyczność jest podstawową cechą charakterystyczną kryształów [25]. Z warunku periodyczności wynikają następujące właściwości kryształów idealnych:

1. stała liczba koordynacyjna – każdy atom jest otoczony przez taką samą liczbę innych atomów,
2. kąty pomiędzy wiązaniami poszczególnych atomów są stałe,
3. odległości pomiędzy poszczególnymi atomami mają stałe wartości – parametr ten jest nazywany stałą sieci [23].

Sieć krystaliczna przybiera różne postaci geometryczne, które można opisać za pomocą mniejszych jednostek – komórek elementarnych – w taki sposób, że konstrukcja taka jest najmniejszym możliwym obszarem w materiale, uwzględniającym wszystkie niezbędne atomy, a także odległości między nimi, czy kąty pomiędzy wiązaniami, z której poprzez odpowiednie operacje translacji można utworzyć cały kryształ. Prowadząc tego typu rozważania dla rzeczywistej przestrzeni trójwymiarowej dokonuje się klasyfikacji komórek elementarnych, zaliczając każdą z nich do jednego z siedmiu układów krystalograficznych [26]. Na potrzeby niniejszej pracy, ze względu na budowę badanych materiałów (opisaną w podrozdziale 2.2.3), zasadnym jest skupić się na trzech z tych układów (Rys. 2.2).



Rysunek 2.2: Komórki proste układów krystalograficznych badanych w pracy struktur, schematy na podstawie: [27].

Z punktu widzenia budowy makroskopowej ciał krystalicznych, wyróżnia się: monokryształy oraz polikryształy, których szczególną odmianę stanowią nanokryształy.

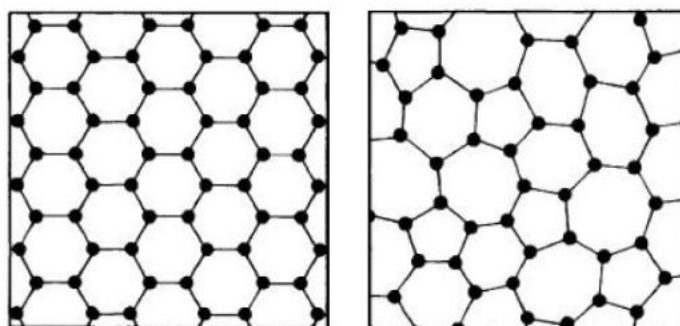
Monokryształem nazywa się materiał, którego sieć krystaliczna jest ciągła i pozbawiona defektów aż do powierzchni próbki. Struktury takie są niezwykle rzadko spotykane w przyrodzie, mogą jednak być w pewnym przybliżeniu otrzymywane w laboratoriach wyposażonych w *clean roomy*. Istnienie defektów, takich jak zanieczyszczenia, odkształcenia, czy defekty krystalograficzne w ciałach stałych jest korzystniejsze, biorąc pod uwagę kryterium minimalizacji energii całego układu. Dokładnym przeciwieństwem materiału monokrystalicznego jest ciało szkliste, którego charakterystykę przedstawiono w kolejnym podrozdziale. Materiały polikrystaliczne składają się natomiast z mniejszych monokryształów o różnych rozmiarach i przypadkowej (na ogół) orientacji przestrzennej, nazywanych krystalitami [25,28]. Interfejsy pomiędzy krystalitami różniącymi się orientacją noszą nazwę granic ziaren. Zwykle są to obszary o grubości rzędu kilku nanometrów, w których znajdują się zanieczyszczenia, atomy przesunięte ze swoich pierwotnych położeń w sieci krystalicznej, czy dyslokacje. Granice ziaren odznaczają się wysokim stopniem nieuporządkowania, stąd często charakteryzuje się je jako obszar bezpostaciowy [29].

2.1.2. Materiały szkliste

Analogicznie do przedstawienia termodynamiki procesu krystalizacji poprzez analizę wykresu przedstawionego na Rys. 2.1, możemy opisać również proces powstawania szkła – wtedy mamy do czynienia z sytuacją, kiedy w temperaturze T_m (temperaturze topnienia) nie zachodzi proces krystalizacji, materiał pozostaje w stanie ciekłym, ale jego objętość dalej spada, aż do momentu osiągnięcia przez niego temperatury T_g (temperatury przejścia szklistego). Ciecz znajdującą się w temperaturze z zakresu od T_m do T_g określa się terminem cieczy przechłodzonej. W temperaturze przejścia szklistego następuje gładka zmiana nachylenia krzywej $V(T)$, materiał ulega przekształceniu w szkło, a jego objętość ulega dalszemu zmniejszaniu się, wraz ze spadkiem temperatury. Powodem, dla którego ten proces zachodzi w opisany wyżej sposób, jest wzrost lepkości podczas chłodzenia cieczy. Po osiągnięciu temperatury T_g , wartość lepkości jest na tyle duża, że osiągnięcie stanu równowagi poprzez uporządkowanie położenia cząsteczek w procesie krystalizacji nie jest już możliwe. Jednak, ciecz przechłodzona zamienia się w metastabilne ciało stałe, którego lepkość szacuje się na ok. 10^{12} Pa · s [24, 27]. Jeśli weźmiemy pod uwagę bliski porządek, zauważalne są pewne podobieństwa pomiędzy szklami, a kryształami, takie jak jednakowa liczba koordynacyjna, czy brak zerwanych wiązań w obu omawianych przypadkach.

Jeśli jednak weźmiemy pod uwagę daleki porządek, zauważymy cechy wyraźnie odróżniające szkła od kryształów (por. Rys. 2.3 powyżej):

1. brak symetrii translacyjnej,
2. liczba atomów w poszczególnych pierścieniach jest różna (w kryształach jest ona taka sama dla każdego pierścienia),
3. kąty pomiędzy wiązaniami mogą się różnić dla poszczególnych grup atomów (nie są to jednak wartości znacząco odbiegające od odpowiadających im wartości w kryształach),
4. odległości pomiędzy atomami różnią się od siebie, a także od stałej sieci dla odpowiadającego szkła kryształu [23, 30].



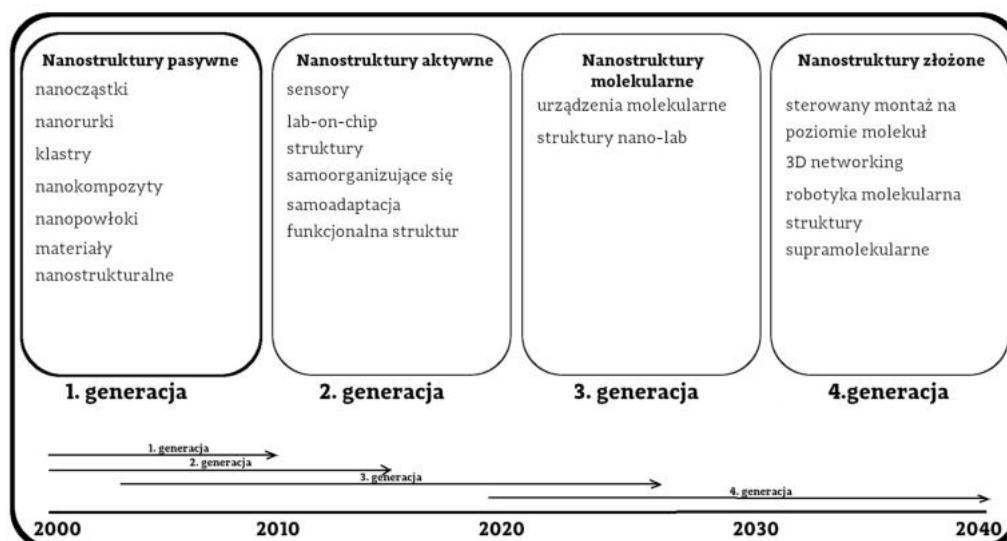
Rysunek 2.3: Schematyczna reprezentacja 2D sieci uporządkowanej krystalicznej (po lewej) i ciągłej sieci przypadkowej w szkło (po prawej) [23].

2.1.3. Nanomateriały i materiały kompozytowe

Jako materiał kompozytowy (często skrótowo nazywany po prostu kompozytem) określa się taki, którego struktura jest niejednorodna i składa się z przynajmniej dwóch składników o odmiennych właściwościach. Od roztworów stałych oraz mieszanin materiały kompozytowe odróżnia fakt, że jego składniki w finalnym materiale są dobrze oddzielone i łatwo rozróżnialne [31]. Elementy kompozytu określa się na ogół mianem faz, natomiast o samych materiałach mówi się, iż są wielofazowe. Ze względu na szczególne właściwości fizyczne, a także stosunkowo niski koszt produkcji, w porównaniu z innymi klasami materiałów, kompozyty stosuje się szeroko w wielu dziedzinach przemysłu, techniki i medycyny, takich jak np. konstrukcje budynków i mostów, samochodów wyścigowych, łodzi czy stomatologii [32, 33]. Materiały kompozytowe znalazły też swoje miejsce w bardziej wyrafinowanych obszarach, jak konstrukcje samolotów, czy elementów statków kosmicznych [34].

Materiały kompozytowe podlegają różnym klasyfikacjom, ze względu na charakterystykę obecnych w nich faz, preparatykę, właściwości, zastosowania itp. i chociaż każda z tych podgrup jest na swój sposób interesująca, ze względu na charakter materiałów badanych i opisanych w ramach niniejszej rozprawy, skupiono się na grupie kompozytów typu szkło-ceramika.

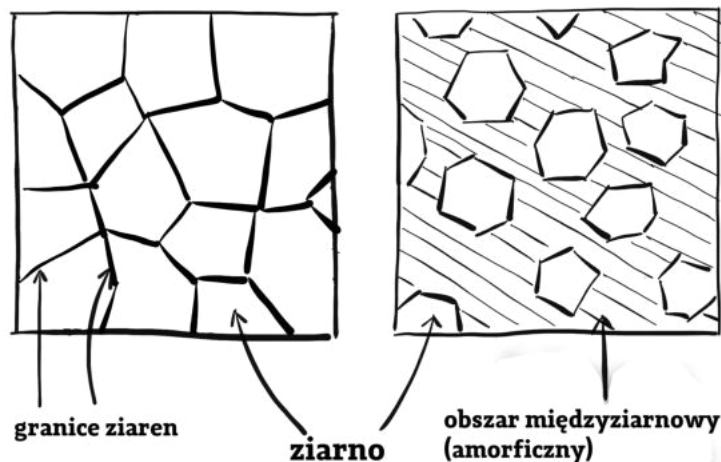
Materiały kompozytowe tego typu składają się z fazy amorficznej (nazywanej często matrycą) oraz jednej lub więcej faz krystalicznych [31]. Przez swoją budowę uwspólniają one szereg właściwości fizycznych i chemicznych, zarówno ze szkłami, jak też klasyczną ceramiką, co daje możliwość uzyskania materiałów funkcjonalnych o szczególnych właściwościach, m. in. takich jak zerowa porowatość [35], przezroczystość (lub jej brak) [36], dobra wytrzymałość/stabilność w wysokich temperaturach [35, 37], duża odporność chemiczna, czy dobre przewodnictwo jonowe [38, 39]. Na ogół są wytwarzane dwuetapowo. Najpierw formowane jest szkło na drodze szybkiego chłodzenia fazy ciekłej. Następnie jest ono z powrotem podgrzewane w taki sposób, aby wywołać częściową jego krystalizację. Właściwościami fizycznymi i chemicznymi kompozytów można sterować poprzez precyzyjną kontrolę warunków krystalizacji oraz dobór składu bazowego materiału amorficznego [32, 35].



Rysunek 2.4: Schematyczny podział na cztery generacje nanotechnologii [40].

W kontekście obecnego i prognozowanego kierunku rozwoju projektowania oraz wytwarzania tego typu materiałów funkcjonalnych, należy wspomnieć o nanokompozytach, będących specyficzną grupą nanomateriałów, w których faza krystaliczna uwięziona w matrycy szklistej jest rozmiarów nanometrycznych (mniejszych od 100 nm) przynajmniej w jednym kierunku [30, 41]. W sektorze dotyczącym magazynowania i przetwarzania energii są one wykorzystywane m. in. w kondensatorach nanocząsteczkowych o szybkiej charakterystyce ładowania i rozładowywania czy ekonomicznych bateriach słonecznych o wysokiej wydajności. Jeśli jednak wziąć pod uwagę stopień zaawansowania technologicznego, materiały kompozytowe mieszczą się dopiero w tzw. pierwszej generacji nanotechnologii z czterech opisywanych (Rys. 2.4) [40], co oznacza, że są one istotne nie tylko z punktu widzenia bieżących potrzeb przemysłu, ale

również otwierają pole dla wielu interesujących i ważnych badań naukowych w nadchodzącej przyszłości.



Rysunek 2.5: Schemat ilustrujący udział granic ziaren w materiałach polikrystalicznych (po lewej) oraz matrycy szklistej w nanokompozytach (po prawej). Praca własna.

Porównując budowę i właściwości klasycznych materiałów polikrystalicznych oraz nanokompozytów typu szkło-ceramika należy również omówić wpływ odpowiednio granic ziaren oraz matrycy szklistej, jako fazy nieuporządkowanej. W przypadku typowych materiałów polikrystalicznych, o mikrometrycznych ziarnach, wielokrotnie mniejsze (cieńsze) granice stanowią niewielki ułamek całej objętości materiału. Jeśli uwzględni się w tym rozważaniu geometrię budowy krystalitów, można powiedzieć, że stosunek atomów powierzchniowych do objętościowych pojedynczego monokryształu dąży do niewielkich wartości (Rys. 2.5 – po lewej), a co za tym idzie energia powierzchniowa oraz napięcie powierzchniowe mają mniejszy wpływ na strukturę materiału. Jeśli jednak opisujemy nanokompozyt, udział matrycy szklistej w objętości całego materiału jest tym większy, im mniejsze są krystality. Z geometrycznego punktu widzenia, wraz ze zmniejszaniem się ziaren, rośnie stosunek atomów powierzchniowych, do objętościowych (Rys. 2.5 – po prawej), co w konsekwencji sprawia, że energia powierzchniowa i związane z nią napięcie powierzchniowe mogą silnie wpływać na mikro- i makroskopową strukturę materiałów [42].

2.2. Przewodnictwo jonowe ciał stałych

2.2.1. Podstawy teoretyczne

Przewodnictwo elektryczne o charakterze jonowym, występujące w klasycznych kryształach jonowych, (np. NaCl), może być opisane zależnością typu Arrheniusa:

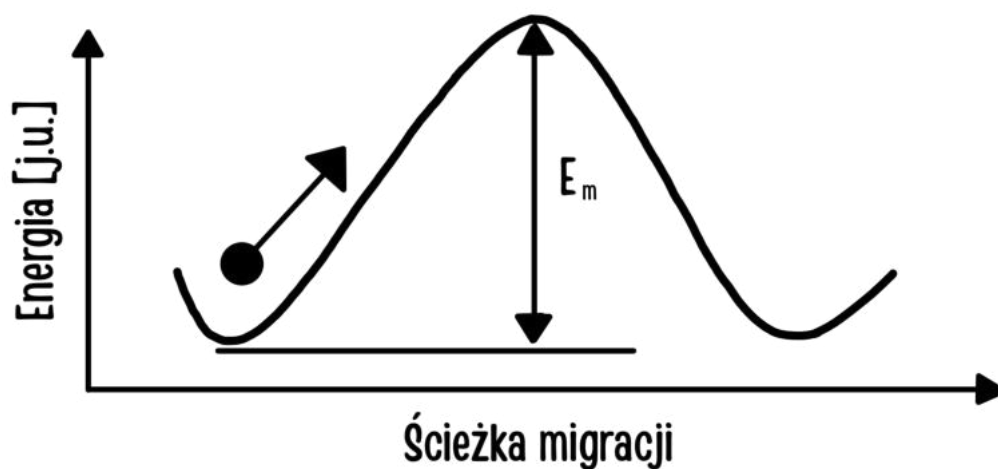
$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (2.1)$$

gdzie: σ – wartość przewodności elektrycznej, σ_0 – stała, E_a – energia aktywacji przewodnictwa w materiale (może być sumą energii potrzebnej na wytworzenie defektu i energii migracji E_m), k – stała Boltzmanna, T – temperatura w skali bezwzględnej Kelvina.

Według tego wzoru, jonowe przewodnictwo elektryczne jest procesem aktywowanym termicznie, z określoną energią aktywacji (E_a). Aby wyjaśnić zasadność wykorzystania takiej zależności do opisu jonowego przewodnictwa elektrycznego, przyjmuje się określony mikroskopowy model przewodnictwa i dyfuzji. Według tego modelu spełnione są następujące założenia:

- jony w materiale przeskakują między dozwolonymi i wolnymi położeniami sieciowymi;
- jony oscylują wokół dozwolonego położenia sieciowego, w którym ich energia potencjalna jest minimalna, a częstotliwość ich drgań (nazywana częstotliwością prób przeskoku) zawiera się w pasmie podczerwieni ($10^{12} - 10^{14}$ Hz).

Z pewnym prawdopodobieństwem opisany w taki sposób jon może zmienić położenie, o ile w jego otoczeniu znajdują się inne wolne i dozwolone położenie, oddzielone od wyjściowego barierą potencjału o wysokości E_m [43].



Rysunek 2.6: Schematyczna reprezentacja migracji jonu przez barierę potencjału o wysokości E_m . Rysunek na podstawie [43].

Prawdopodobieństwo wykonania, w jednostce czasu, przeskoku przez dany jon jest zależne od prawdopodobieństwa istnienia wolnego i dozwolonego położenia w otoczeniu jonu oraz posiadania przez niego energii co najmniej równej E_m w temperaturze T (Rys. 2.6), a także częstotliwości prób przejścia tego jonu przez barierę potencjału. Prawdopodobieństwo to ma wymiar 1/s i sens częstotliwości przeskoku.

Przewodność elektryczna σ jest zależna od ruchliwości nośników (μ) oraz ich koncentracji (n) i opisuje się ją zależnością:

$$\sigma = nq\mu \quad (2.2)$$

Według założeń początkowych, ruch jonów w sieci krystalicznej odbywa się za pomocą przeskoków, ma więc charakter dyfuzyjny. Ruchliwość jonów może zatem być opisana poprzez relację Nernsta-Einsteina:

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{kT} \quad (2.3)$$

gdzie: D – współczynnik samodyfuzji.

Należy jednak mieć świadomość, że ze względu na występowanie efektów krzyżowych w procesach transportu, relacja Nernsta-Einsteina jest przybliżona, a jej zastosowanie w tym wyprowadzeniu opiera się na założeniu, że mechanizmy dyfuzji i przewodnictwa elektrycznego są takie same.

Dyfuzja jest procesem aktywowanym termicznie. Ze względu na warunki, w jakich zwykle prowadzi się pomiary elektryczne (3.4) można powiedzieć, że proces dyfuzji w określonej chwili czasu jest w przybliżeniu izotermiczny i izobaryczny. Stąd, należy uwzględnić również zmiany funkcji Gibbsa (entalpii swobodnej).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (2.4)$$

gdzie ΔG_m jest zmianą energii wewnętrznej kryształu, opisaną wzorem:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.5)$$

gdzie ΔH_m jest entalpią migracji (jest to niezwykle ważny parametr ze względu na jego dominujący charakter w temperaturowej zależności jonowej przewodności elektrycznej), natomiast ΔS_m – entropią migracji. Zatem, ruchliwość jonów może być wyrażona zależnością [44]:

$$\mu = \frac{q}{kT} \frac{z}{6} f \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) (1-c) a_0^2 v_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Jeśli wprowadzony zostanie parametr γ , wyrażony w następujący sposób:

$$\gamma = \frac{z}{6} f \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \quad (2.7)$$

oraz zwróci się uwagę na fakt, że entalpia migracji ΔH_m ma w tym przypadku wymiar wspomnianej wcześniej energii E_m , wzór 2.6 przyjmuje postać:

$$\mu = \frac{q}{kT} \gamma (1-c) a_0^2 v_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (2.8)$$

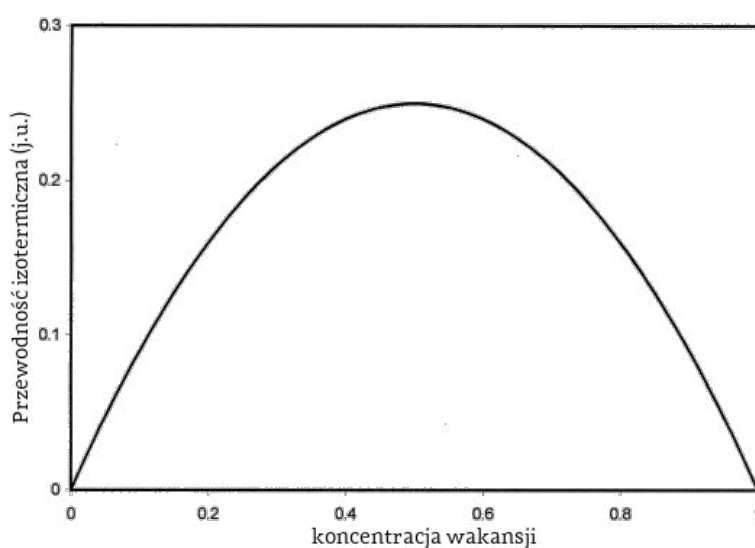
Jeśli w sieci krystalicznej dostępne jest N dozwolonych położeń dla jonów ruchliwych (n) i pewna liczba tych położeń jest nieobsadzona (n_v), względną koncentrację nowych położeń można opisać przez zależność:

$$c_v = \frac{n_v}{N} = 1 - \frac{n}{N} = 1 - c \quad (2.9)$$

W materiałach przewodzących jonowo, o dużej koncentracji nośników, przewodność jonową (2.2) można opisać wzorem:

$$\sigma = nq\mu = Nc q \mu = \frac{N}{2kT} q^2 a^2 c(1-c) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (2.10)$$

gdzie parametr a oznacza odległość przeskoku jonu między dwoma dozwolonymi połozeniami. Jeżeli w opisywanym materiale koncentracja nośników jest duża i nie zależy od temperatury, powyższe wyrażenie przybiera postać zależności typu Arrheniusa (2.1).



Rysunek 2.7: Jonowa przewodność elektryczna w funkcji koncentracji dostępnych położeń dla jonów ruchliwych, wykres na podstawie: [44]

Czynnik $c(1 - c)$ występujący w zależności (2.10) opisuje fakt, że wartość przewodności jonowej jest proporcjonalna do koncentracji jonów ruchliwych oraz dostępnych w sieci krystalicznej luk. Zatem należy zauważyć, że maksymalną wartość przewodności otrzymuje się kiedy funkcja $c(1 - c)$ osiągnie maksimum, co dzieje się dla wartości $c = \frac{1}{2}$ (Rys. 2.7), czyli wtedy, kiedy koncentracja jonów ruchliwych równa jest koncentracji luk. Wartość przewodności będzie tym mniejsza, im mniej będzie ruchliwych nośników, jak też nieobsadzonych dozwolonych położeń w sieci [43, 44].

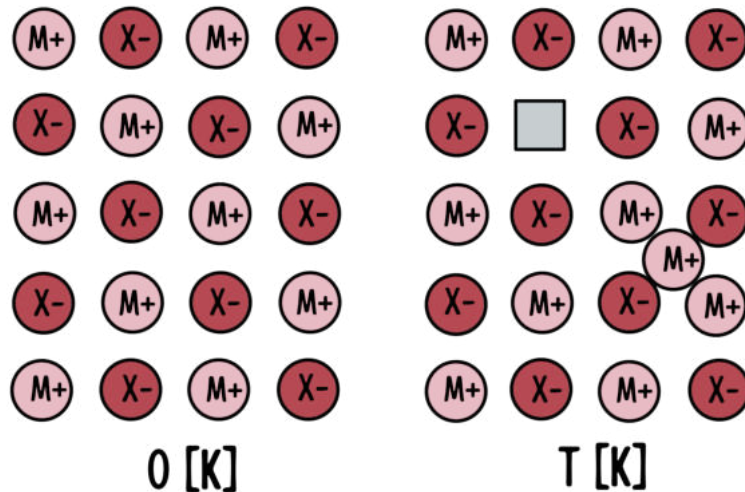
2.2.2. Ogólna charakterystyka materiałów przewodzących jonowo

Ciała stałe, w których koncentracja nośników jest duża i nie zależy od temperatury nazywa się przewodnikami szybkich jonów lub przewodnikami superjonowymi. Wartość elektrycznej przewodności jonowej takich materiałów jest znacznie wyższa niż umownie przyjęta wartość 1 Scm^{-1} [45–48]. Przewodniki superjonowe charakteryzują się również dużą ruchliwością nośników prądu [45].

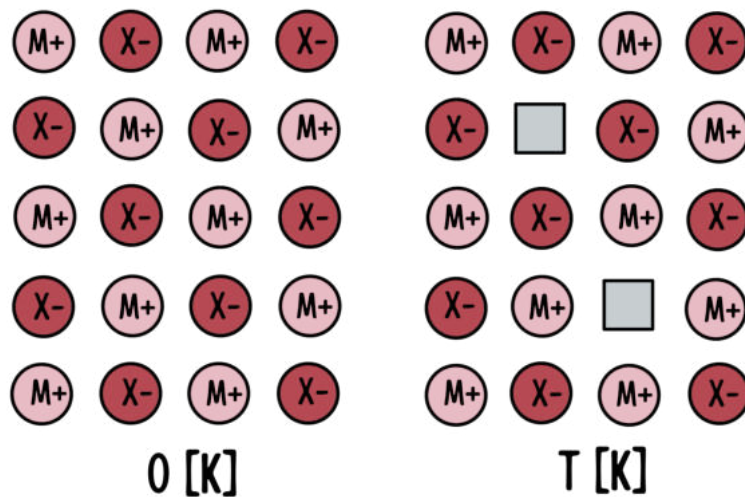
Elektryczne przewodnictwo jonowe w kryształach zachodzi poprzez migracje defektów sieci w wyniku przyłożonego pola elektrycznego. Kryształy idealne, czyli takie, w których każdy jon znajduje się w odpowiednim położeniu w sieci i wszystkie dozwolone położenia są obsadzone (skład takich kryształów jest idealnie stechiometryczny), nie mogą przewodzić prądu poprzez mechanizm migracji. Jednakże, tego typu struktury istniałyby jedynie w warunkach równowagi termodynamicznej, przy temperaturze zera absolutnego (warunkuje to zerową entropię). W typowych, rzeczywistych warunkach termodynamicznych, kryształy wykazują odstępstwa od idealnej struktury. Większość właściwości rzeczywistych kryształów wynika właśnie z tego odstępstwa. Do tej grupy zalicza się również przewodność jonowa, na którą wpływ mają przede wszystkim dwa typy defektów:

- obecność luk w sieci krystalicznej i atomów lub jonów w położeniach międzywęzłowych,
- obecność atomów domieszek (lub zanieczyszczeń) w położeniach międzywęzłowych lub podstawionych w położenia jonów macierzystego kryształu.

Sposoby generacji defektów w procesie syntezy badanych materiałów zostały opisane w podrozdziale 2.3. Migracja jonów zachodzi dzięki defektom nieodłącznie związanym z termodynamiką kryształów, które występują we wszystkich materiałach w tej fazie (stąd, proces elektrycznego przewodnictwa jonowego jest aktywowany termicznie). Wyróżniamy dwa rodzaje takich defektów: defekty Frenkla i defekty Schottky'ego (odpowiednio Rys. 2.8 i Rys. 2.9 na kolejnej stronie).

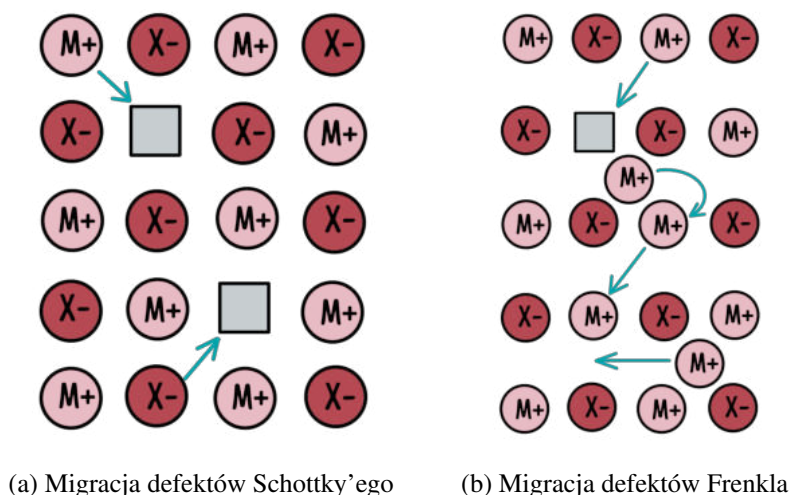


Rysunek 2.8: Powstawanie defektów Frenkla w kryształ jonowym MX. Powyżej temperatury zera absolutnego w położeniach międzywęzłowych sieci znajduje się pewna liczba jonów oraz odpowiadająca im liczba luk w jednej z podsieci. Rysunek na podstawie [49].



Rysunek 2.9: Powstawanie defektów Schottky'ego w kryształ jonowym MX. Powyżej temperatury zera absolutnego powstaje jednakowa liczba luk w podsieci kationów i anionów. Rysunek na podstawie [49].

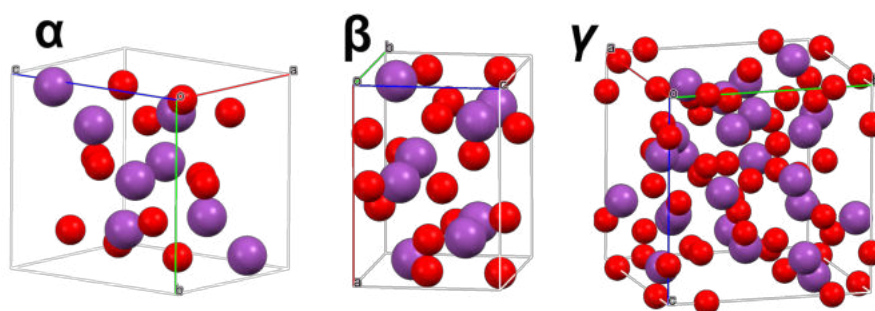
Należy przy tym zauważyć, że w przypadku, jeśli zarówno kationy, jak i aniony biorą udział w transporcie ładunku, świadczy to o obecności defektów Schottky'ego w sieci krystalicznej (Rys.2.10a). Defekty Frenkla (Rys. 2.10b) umożliwiają transport ładunku jedynie poprzez migrację nośników w podsieci jonowej podlegającej zdefektowaniu. Przykładami materiałów przewodzących, które wykorzystują mechanizm oparty na defektach Frenkla są halogenki srebra (migracja kationów) czy materiały o strukturze typu fluorytu (migracja anionów) [49]. Do drugiego typu należą również materiały badane w ramach niniejszej pracy.



Rysunek 2.10: Migracja defektów w sieci krystalicznej. Rysunki na podstawie [49].

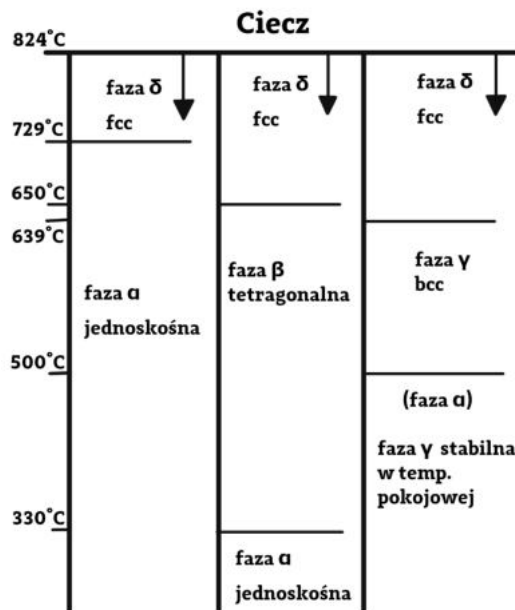
2.2.3. Odmiany polimorficzne tlenku bizmutu Bi_2O_3

Tlenek bizmutu należy do materiałów wykazujących polimorfizm fazowy. W postaci polikrystalicznej występuje on przeważnie w fazach α (jednoskośnej), β (tetragonalnej), γ (kubicznej przestrzennie centrowanej [ang. bcc – *body centered cubic*]) oraz δ (kubicznej ściennie centrowanej [ang. fcc – *face centered cubic*]) [22]. Wizualizacje komórek elementarnych faz α , β i γ przedstawiono na Rys. 2.11, natomiast rozważania na temat komórki elementarnej fazy δ , jako najbardziej interesującej w ramach prowadzonych badań, przeprowadzono bardziej szczegółowo w dalszej części rozdziału.



Rysunek 2.11: Wizualizacje komórek elementarnych odmian polimorficznych tlenku bizmutu α (faza jednoskośna, $P2_1/C$), β (faza tetragonalna, $P\bar{4}2_1c$) oraz γ (faza kubiczna, $I23$) [50]. Kolorem czerwonym oznaczono jony bizmutu, fioletowym – tlenu. Wygenerowano w programie Mercury [51].

Faza δ formuje się w temperaturze 729°C i istnieje aż do punktu topnienia Bi_2O_3 – 824°C . Poniżej 729°C następuje przejście do niskotemperaturowej fazy α . Przejście to może zachodzić poprzez jedną z dwóch metastabilnych faz pośrednich: fazę β , która formuje się w temperaturze 650°C lub fazę γ powstającą w 639°C (Rys. 2.12) [22, 50].



Rysunek 2.12: Występowanie odmian polimorficznych tlenku bizmutu α , β , γ i δ [50].

Właściwości strukturalne faz stabilnych i metastabilnych Bi_2O_3

Faza $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Według powszechnie przyjętego modelu Harwiga, który przez analizę danych z dyfrakcji proszkowej udokładniał prace Sillena i Malmrosa [52,53], faza α jest fazą jednoskośną, o grupie przestrzennej $P2_1/C$. Parametry komórki elementarnej wynoszą odpowiednio $a = 5,8486(5) \text{ \AA}$, $b = 8,166(1) \text{ \AA}$, $c = 7.5097(8) \text{ \AA}$, $\beta = 113,00(1)^\circ$ [22].

Strukturalnie faza $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ składa się ze zniekształconych podwójnych piramid trygonalnych, w których wolna para elektronowa współdzieli pozycję równikową z dwoma krótszymi wiązaniami Bi-O natomiast w pozycjach osiowych znajdują się dwa dłuższe wiązania [54].

Faza $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

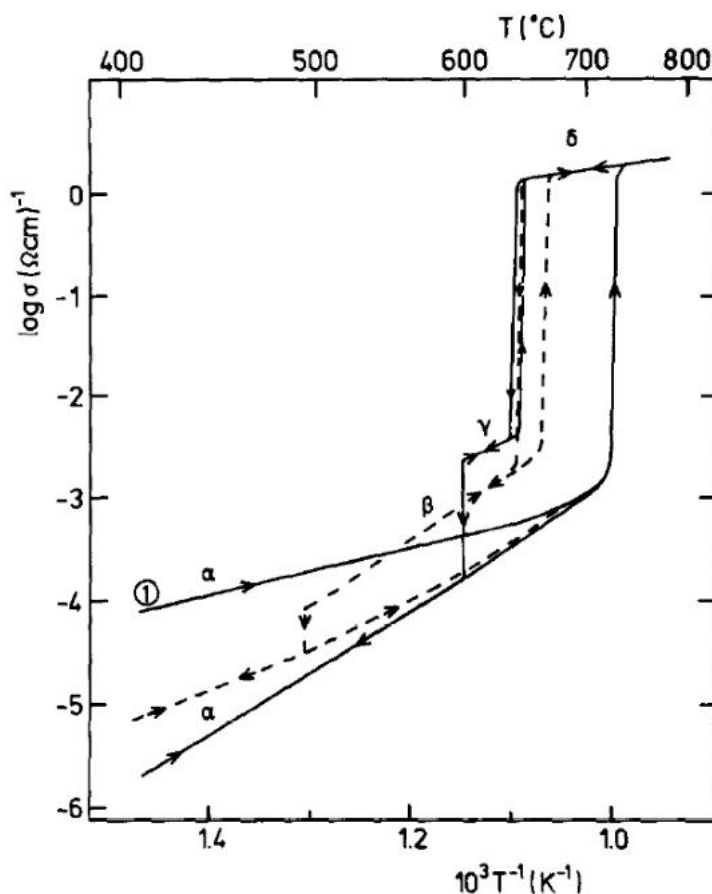
Model tej struktury był dopracowywany w badaniach prowadzonych przez Aurivilliusa i Malmrosa [53, 55], Harwiga i Gerarda [22] oraz Blowera i Greavesa [56]. Faza β jest opisana jako tetragonalna, o grupie symetrii $P\bar{4}2_1c$ i parametrach komórki elementarnej: $a = 7,741(3) \text{ \AA}$, $c = 5,634(2) \text{ \AA}$. Charakterystyczny dla opisywanej struktury jest układ pseudo trygonalnych podwójnych piramid, z wolną parą elektronową zajmującą pozycje równikowe z dwoma krótszymi wiązaniami Bi-O i dwoma dłuższymi wiązaniami w pozycjach osiowych [53, 55].

Faza γ - Bi_2O_3

Faza γ została opisana przez Harwiga jako struktura kubiczna o stałej sieci wynoszącej $a = 10,268(1) \text{ \AA}$ w temperaturze pokojowej [22]. Późniejsze badania wykazały, że posiada grupę przestrzenną $I23$, w której tetraedry BiO_4 występują w położeniach $(0, 0, 0)$ oraz $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, a grupy BiO_3 zachowują symetrię kubiczną komórki [54].

Faza δ - Bi_2O_3

Faza δ - Bi_2O_3 wykazuje najwyższą wartość przewodnictwa w wysokich temperaturach (1 S/cm w 750°C) ze wszystkich znanych przewodników jonów tlenu (Rys. 2.13) [1]. Przyczyna tych wyjątkowych właściwości elektrycznych związana jest przede wszystkim ze specyficzną strukturą, charakteryzującą się dodatkową dużą zawartością luk tlenowych – stanowią one $1/4$ wszystkich dostępnych połączeń. Uważa się, że za wysoką wartość przewodnictwa może też częściowo odpowiadać wysoka polaryzowalność wolnej pary elektronowej $6s^2$ jonów Bi^{3+} [57].



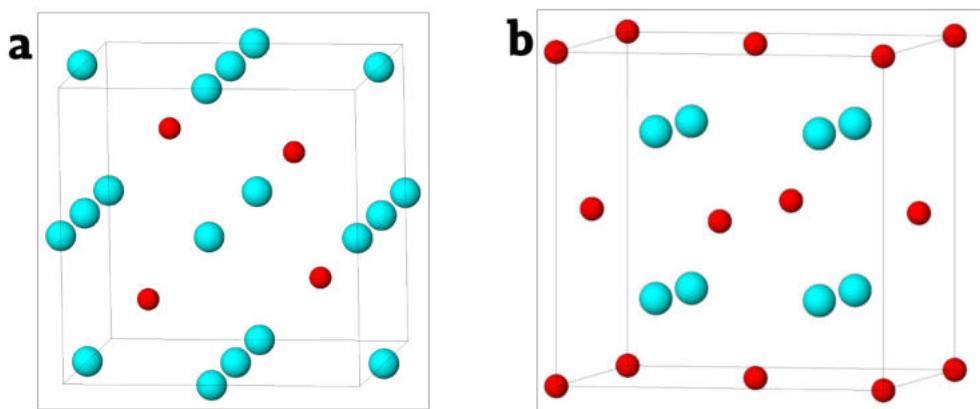
Rysunek 2.13: Wykres typu Arrheniusa logarytmu przewodności σ w funkcji T^{-1} dla faz α , β , γ i δ , zmierzonych w układzie $\text{Pt|Bi}_2\text{O}_3|\text{Pt}$, w powietrzu [1].

Istnieje wiele modeli teoretycznych, opisujących fazę δ - Bi_2O_3 , wyjaśniających jej strukturę i co za tym idzie, wysoką wartość przewodnictwa. Najczęściej używanymi są: model Sillena (1937) [52], Gattowa (1962) [58] i Willisa (1965) [59].

Według modelu Sillena faza δ jest strukturą kubiczną o grupie przestrzennej $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$, zbliżoną do struktury fluorytu, jednak o zdefektowanej podsieci tlenowej. Według tego modelu każdy jon bizmutu (Bi^{3+}) jest otoczony przez sześć jonów tlenu. Luki tlenowe są zaś rozłożone w sposób uporządkowany w kierunku $[1\ 1\ 1]$ – oznacza to, że znajdują się w przeciwległych rogach komórki elementarnej, po przekątnej (Rys. 2.14a).

W modelu zaproponowanym przez Gattowa faza δ została opisana jako kubiczna ściennie centrowana, z grupą symetrii $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, analogiczną do struktury CaF_2 . Według tego modelu jony Bi^{3+} znajdują się w położeniach $4a$, natomiast jony tlenu – $8c$, przy czym średnie obsadzenie dostępnych położeń wynosi 75 %, a jony rozkładają się losowo (Rys. 2.14b). Uznaje się, że wysokie przewodnictwo jonowe fazy δ - Bi_2O_3 jest związane właśnie ze sposobem obsadzenia dostępnych położeń tlenowych.

Ostatnim z opisywanych modeli jest model Willisa, według którego sześć jonów tlenu jest rozmieszczonych losowo wzdłuż czterech kierunków $[1\ 1\ 1]$, od położenia charakterystycznego dla otoczenie tetraedrycznego, w kierunku wolnego położenia $32f$ (układ oktaedryczny). Grupa przestrzenna to $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Mimo wielu prac nad opisem strukturalnym fazy δ , żaden z modeli nie jest w pełni zgodny z otrzymywanymi wynikami doświadczalnymi, co sprawia, że jest to w dalszym ciągu interesujące zagadnienie badawcze.



Rysunek 2.14: Modele strukturalne fazy δ - Bi_2O_3 (od lewej) według Sillena [52] i Gattowa [58]. Kolorem czerwonym oznaczono jony bizmutu, turkusowym – tlenu. Na podstawie [54].

Inne badane fazy Bi_2O_3

Poza klasycznie opisywanymi fazami odkryte i badane były również dodatkowe fazy metastabilne. Zespół N. Cornei *et al.* badał fazę $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$, która została opisana jako bardzo podobna do występującej w temperaturze pokojowej fazy α oraz metastabilnej fazy β poprzez uporządkowanie kolumn $[\text{Bi}_2\text{O}_3]$ uformowanych przez współdzielenie krawędzi tetraedrów OBi_4 . Co więcej, faza ε jest izolatorem jonowym i w temperaturze 400°C przechodzi przemianę nieodwracalną do fazy α [60]. W innym artykule A. F. Gualtieri *et al.* opisują fazę $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$, syntezowaną w temperaturze 800°C jako cienka warstwa na podłożu BeO . Według autorów artykułu faza ω przechodzi w fazę δ w 900°C [61].

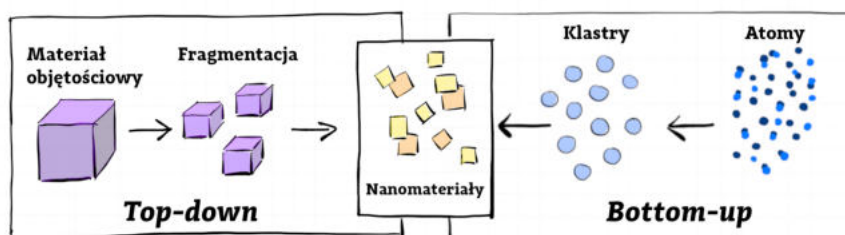
2.3. Zagadnienie stabilizacji faz w materiałach

2.3.1. Stabilizacja faz przez modyfikację mikrostruktury

Ogólnie techniki wytwarzania materiałów o zróżnicowanej mikrostrukturze można podzielić na zgodne z dwoma podejściami (Rys. 2.15): *top-down* („z góry na dół”) oraz *bottom-up* („z dołu do góry”). Pierwsze podejście (*top-down*) polega na tym, że materiał początkowy, będący monolitem lub składający się ze względnie dużych elementów (np. materiał polikrystaliczny o ziarnach wielkości rzędu kilkunastu mikrometrów), poddawany jest działaniu sił zewnętrznych, co ma prowadzić do ich zmniejszenia, aby ostatecznie uzyskać materiał polikrystaliczny o mniejszych ziarnach (aż do skali nano), kompozytowy lub nawet całkowicie amorficzny. Drugie podejście (*bottom-up*) jest dokładnie przeciwne; materiał wsadowy składa się z elementów o rozmiarach atomowych lub molekularnych, które w trakcie procesu łączą się ze sobą samorzutnie (np. w wyniku procesu zarodkowania) lub pod wpływem sterujących procesem dodatkowych czynników zewnętrznych. Również na tej drodze można uzyskać materiały o różnej mikrostrukturze – od całkowicie amorficznych, przez nanomateriały aż do ciał polikrystalicznych o dużych ziarnach, powyżej $1\ \mu\text{m}$ [62].

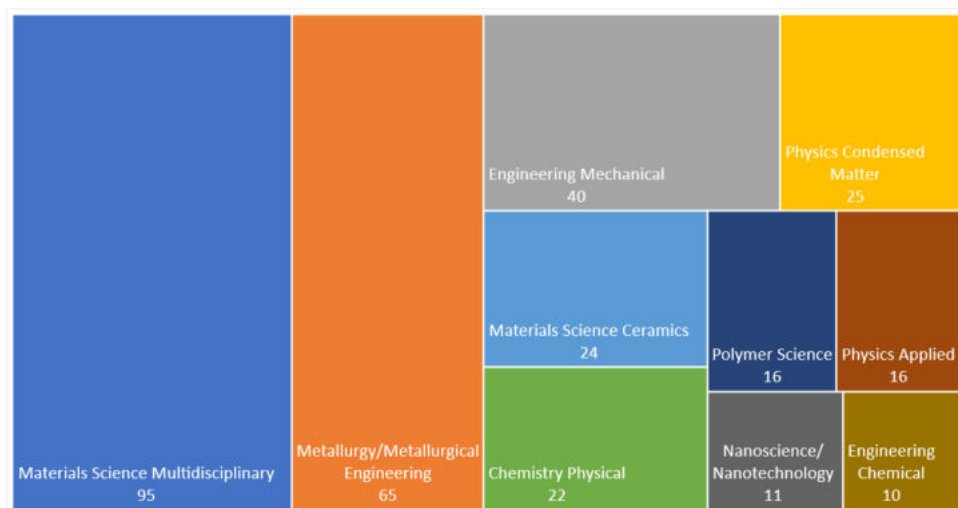
Każdą z wymienionych wyżej strategii otrzymywania nanomateriałów można realizować stosując kilka różnych sposobów. Materiały badane w tej pracy były kompozytami lub nanokompozytami (nanomateriałami). Aby je wytworzyć zastosowano dwie techniki, *twin-rollers* oraz swobodnego chłodzenia z fazy ciekłej, które realizują podejście *bottom-up*. Obie techniki odgrywają znaczącą rolę w technologii ciała stałego oraz inżynierii materiałowej.

Mimo, że technika *twin-rollers*, będąca modyfikacją metody szybkiego chłodzenia *melt spinning* opracowanej w 1908 roku [64], została zaprezentowana przez Chena i Millera już w 1970 roku [65], nadal pozostaje w kręgu zainteresowań naukowych. Z analizy liczby artykułów oraz cytowań dla hasła „*twin-rollers*” (i haseł pokrewnych) w latach 2000–2022, wykonanej



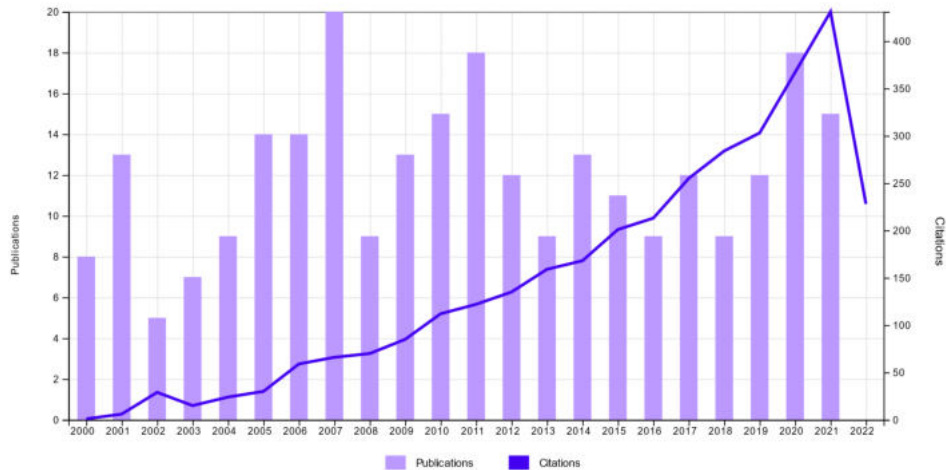
Rysunek 2.15: Schematyczna reprezentacja dwóch podejść do wytwarzania materiałów: *top-down* („z góry na dół”) oraz *bottom-up* („z dołu do góry”). Przygotowano na podstawie [63]. Praca własna.

za pomocą bazy *Web of Science* [66] wynika, że w tym okresie opublikowanych zostało 265 publikacji, cytowanych ponad 3 tys. razy. Szczegółowe dane na temat powszechności tej techniki w różnych obszarach naukowych oraz popularności artykułów w kolejnych latach przedstawiono odpowiednio na wykresach na Rys. 2.16 oraz 2.17. Jeśli wyniki te zestawimy z informacją o dużym rozpowszechnieniu technik tego typu w przemyśle, może to być również sygnał, że jest to pewnego rodzaju nisza w działalności naukowej z potencjałem wdrożeniowym – obszar, w którym wiedzę warto uzupełnić.



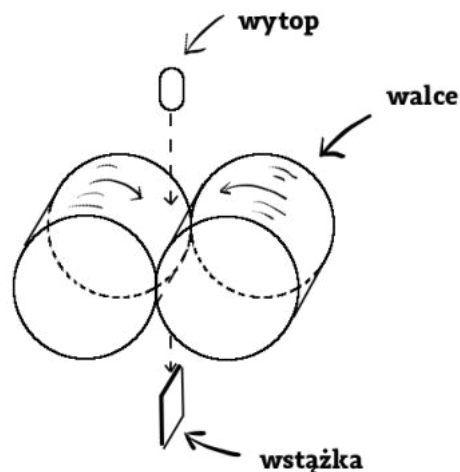
Rysunek 2.16: Wykres prezentujący popularność techniki *twin-rollers* w różnych obszarach nauki na podstawie liczby opublikowanych artykułów w latach 2000–2022 [67].

Technika *twin-rollers* (nazywana niekiedy w języku polskim techniką „wirujących walców”) w ogólności polega na wylewaniu roztopionej mieszaniny na szybko obracającą się powierzchnię o dużej pojemności cieplnej. Prowadzi to do odebrania znacznej ilości ciepła ze stopionego materiału w krótkim czasie i przejścia ze stanu ciekłego w stały [68]. Oryginalnie, wspomniany wcześniej jako technika bazowa *melt spinning* polegał na wylewaniu wytopu na



Rysunek 2.17: Analiza popularności artykułów dotyczących techniki *twin-rollers* oraz liczby cytowań w latach 2000–2022 [67].

pojedynczy obracający się walec [64]. Modyfikacja polega na tym, że roztopiona mieszanina jest wylewana w bardzo wąską szczelinę (ok. 1 mm) pomiędzy dwoma walcami o dużej pojemności cieplnej, obracającymi się w przeciwnych kierunkach (schemat przedstawiono na Rys. 2.18).



Rysunek 2.18: Schemat urządzenia do szybkiego chłodzenia materiałów z fazy ciekłej techniką *twin-rollers*. Praca własna na podstawie [65].

Końcowym produktem procesu jest ciało stałe w postaci cienkich wstążek, na ogół częściowo lub całkowicie amorficzne (zdjęcie poglądowe otrzymanych w ramach pracy materiałów Rys. 2.19). Właściwości tego produktu zależą jednak od warunków termodynamicznych procesu, które są modyfikowane za pomocą odpowiedniego doboru parametrów technologicznych [68, 69].

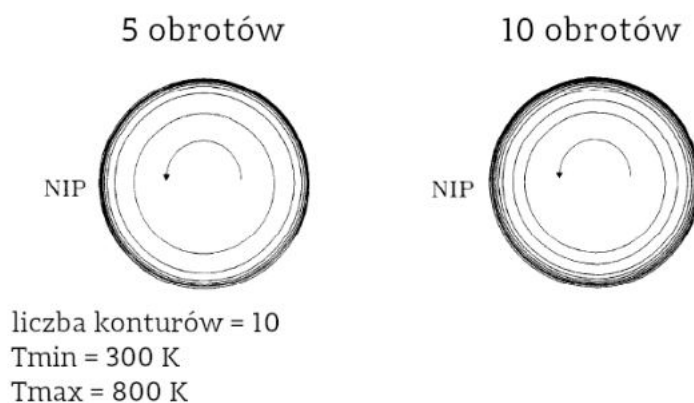


Rysunek 2.19: Wstążki materiału otrzymane techniką *twin-rollers*. Zdjęcia własne.

Na podstawie modelu matematycznego efektów fizycznych zachodzących podczas wytwarzania materiałów techniką *twin-rollers* oraz wykonanych dla niego obliczeń, przedstawionych przez zespół M. Y. Ha *et al.* można podjąć próbę wyjaśnienia wspomnianego wcześniej wpływu. W trakcie etapu chłodzenia, kiedy roztopiony materiał wsadowy jest w kontakcie z walcami, wyróżnia się jego trzy obszary, ze względu na stan skupienia: całkowicie stały, całkowicie ciekły oraz przejściowy, będący mieszaniną dwóch pierwszych i stanowiący rodzaj interfejsu pomiędzy nimi. Ze względu na to, że celem opisywanego w literaturze modelowania, jest ułatwienie stosowania omawianej techniki w celu uzyskania materiałów w fazie stałej, o dobrej jakości, tj. jednorodnych pod kątem mikrostruktury, pozbawionych wybrzuszeń i pęknięć, o możliwie dużej i płaskiej powierzchni, model uwzględniał parametry takie jak: pole powierzchni kontaktu materiału z walcami, rozkład temperatury, zarówno w materiale jak i w walcach chłodzących w funkcji czasu. Brane pod uwagę były również właściwości termiczne walców.

Na podstawie obliczeń wspomniany zespół wnioskował m. in. o istnieniu izoterm w objętości walców chłodzących oraz wyznaczał ich wartość w funkcji liczby obrotów (Rys. 2.20) oraz wyciągnął wniosek, iż jednym z kluczowych parametrów technologicznych jest położenie wstążki w momencie jej całkowitego przejścia do fazy stałej – w najlepiej zoptymalizowanym procesie powinno to zajść, kiedy materiał znajduje się w punkcie oznaczonym jako NIP, pokazanym również na Rys. 2.20. Jeśli materiał znajdujący się w tym miejscu będzie jeszcze mieszaniną fazy ciekłej i stałej, w końcowym produkcie powstają wybrzuszenia, jeśli zaś przejdzie w stan stały wcześniej – może ulec pęknięciom i innym deformacjom ze względu na działanie znacznych sił związanych z obrotem walców [68].

Ze względu na to, należało uznać, iż najważniejszymi parametrami technologicznymi procesu są w tym przypadku: temperatura i czas prowadzenia wytopu oraz prędkość obrotu walców – parametryzacja dla materiałów badanych w pracy podana została w Rozdziałach 4 i 5. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w pracy prezentowanej przez A. A. Shirzadi *et al.*. Dodatkowo, autorzy zwracają również uwagę, że równie ważna jest m. in. szerokość szczeliny pomiędzy



Rysunek 2.20: Izotermy dla walców w funkcji liczby obrotów walca [68].

walcami, jakość ich powierzchni oraz atmosfera prowadzenia procesu, przy czym temperatura wytopu uznawana jest za parametr krytyczny. Szczególną uwagę Autorzy zwracają na możliwość przegrzania wytopu – jest to efekt który ma miejsce w przypadku, kiedy wytop nie jest wylewany na walce od razu po całkowitym przejściu do fazy ciekłej, ale pozostaje dłużej w wysokiej temperaturze. Jednocześnie, zaznaczają że wprowadzenie wytopu w stan przegrzania może mieć wyjątkowo pozytywny wpływ na materiały, w których występuje separacja faz w stanie ciekłym – w takim przypadku umożliwia to uzyskanie dwufazowych materiałów amorficznych lub kompozytów typu szkło-ceramika po szybkim schłodzeniu [69].

Z punktu widzenia stosowania techniki *twin-rollers* do wytwarzania badanych materiałów, obserwacje wspomnianych zespołów są niezwykle cenne, ponieważ pozwalają w łatwy sposób oszacować jakość produktu końcowego oraz wstępnie skorygować parametry procesu. Szczególnie pomocna jest analiza efektu przegrzania wytopu na produkt końcowy, ze względu na zbliżony charakter stosowanych materiałów wsadowych oraz oczekiwanych efektów syntezy. Przy tej okazji nie sposób jednak nie zwrócić uwagi na pewną wadę techniki *twin-rollers* – jakość i charakterystyka końcowego produktu zależą w znacznej mierze od wizualnych spostrzeżeń operatora, co sprawia że trudno jest uzyskać powtarzalność w kolejnych próbach. Mimo to, próba zakończona sukcesem pozwala często uzyskać materiały z różnych względów trudne lub niemożliwe do syntezy w inny sposób [69]. Sprawia to, że prace prowadzące do zrozumienia, optymalizacji i kontroli procesu są w dalszym ciągu niezwykle interesujące.

2.3.2. Stabilizacja faz przez domieszkowanie

Jak zostało wspomniane we wstępie do niniejszego rozdziału, do zagadnienia stabilizacji faz metastabilnych oraz rozszerzania zakresu temperaturowego stabilności faz można podejść nie tylko poprzez modyfikację mikrostruktury. Inną możliwością jest zachowanie pożądanej struktury krystalicznej na drodze domieszkowania materiału podstawowego, czyli wprowadza-

nia obcych atomów lub jonów, nazywanych domieszkami, do struktury krystalicznej materiału podstawowego [26]. W tym sensie jest to podejście w którym obserwuje się jedynie wpływ domieszki na możliwość zachowania pożądanej komórki elementarnej, pomijając potencjalne znaczenie mikrostruktury materiału, a więc dokładnie odwrotne do prezentowanego w poprzednim podrozdziale.

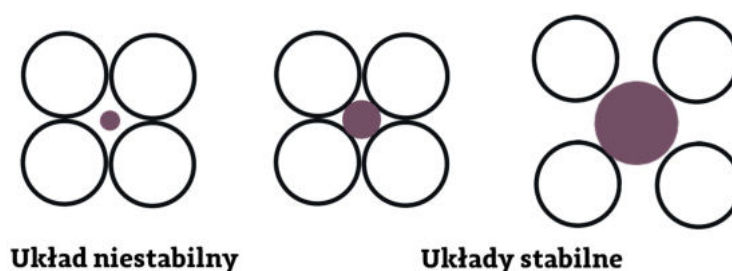
Od stopnia domieszkowania oraz typu domieszki zależy, czy sieć krystaliczna w końcowym materiale zostanie zachowana w niezmiennym geometrycznie kształcie, czy też powstanie jej derywat oraz w jakim stopniu utrzymane będą inne właściwości materiału podstawowego. Istnieją jednakże reguły fizyczne i chemiczne, związane z geometrią i równowagą ładunkową układów krystalicznych, które ułatwiają wybór odpowiedniej domieszki stabilizującej. Aby domieszkowanie prowadziło do stabilizacji struktury krystalicznej należy rozważyć:

1. spełnienie globalnej, a także w miarę możliwości, lokalnej zasady elektrycznej obojętności (reguły Paulinga) [26],
2. dopasowanie geometryczne promienia jonowego domieszki do rozmiarów rodzimych jonów stabilizowanej struktury,
3. termodynamiczne warunki zapewniające minimalizację energii swobodnej kryształu.

Ze względu na to, że materiały charakteryzowane w ramach niniejszych badań są ceramikami, składającymi się z więcej niż jednego typu atomów, przy wyborze domieszki stabilizującej należy zwrócić uwagę na rozmiar wszystkich typów atomów, z których jest zbudowany materiał [49, 70]. Dalsze rozważania stanowią rozwinięcie przedstawionych kryteriów oraz możliwość ich realizacji poprzez sposób ułożenia atomów/jonów konkretnego rodzaju w sieci krystalicznej. Przede wszystkim ładunek elektryczny powinien być zachowany zarówno w obrębie komórki elementarnej, jak i całej struktury krystalicznej, co oznacza, że ładunek każdego jonu musi być zbilansowany przez wypadkowy ładunek lokalnego otoczenia. W oczywisty sposób nakłada to ograniczenia na możliwe położenia kationów i anionów w strukturze [26, 70].

Kolejnym z krytycznych parametrów, które mają wpływ na proces (lub bardziej ogólnie – na możliwość) stabilizacji interesujących związków chemicznych w danej strukturze jest wartość promienia jonowego domieszki, opisująca przestrzeń, jaką konkretny jon zajmuje w strukturze [26]. Jest ona silnie zależna zarówno od charakterystyki danego jonu, jak też lokalnego otoczenia, a także liczby wiązań jonowych i kowalencyjnych w strukturze (parametrami opisującymi te cechy jonu są walencyjność i liczba koordynacyjna). Pośrednio wartość promienia jonowego wpływa również na geometrię ułożenia jonów w strukturze. Większość materiałów ceramicznych o charakterze polikrystalicznym, a poprzez analogię fazę krystaliczną kompozytów typu szkło-ceramika, można opisać jako strukturę składającą się z anionów oraz kationów znajdujących się w położeniach międzywęzłowych. Jeśli przyjąć przybliżony kształt jonu jako

sferę, poprzez promień jonowy można opisać jej wielkość. Na podstawie geometrii ułożenia struktury zaś wyznaczyć pewien zakres wielkości jonów, które mają szansę być stabilne w danym położeniu w tej strukturze. Generalnie, jon o zbyt małym promieniu (mniejszym od wyznaczonej wartości minimalnej) nie będzie stabilny w położeniu międzywęzłowym, ale nieco większy (o promieniu jonowym mieszczącym się w wyznaczonym zakresie już tak). Należy również zwrócić uwagę, że prowadząc domieszkowanie poprzez umieszczenie w położeniu międzywęzłowym kationu o innym promieniu niż jon macierzysty, powoduje się zmniejszenie lub zwiększenie stałych sieci [27, 49, 70]. Efekt został schematycznie pokazany na Rys. 2.21.



Rysunek 2.21: Stabilne i niestabilne wielkości jonów wbudowywanych w strukturę. Na podstawie [70]

Wyżej wymienione rozważania pomagają przewidzieć, jaką fazę krystaliczną można uzyskać z danej kombinacji jonów w ceramicznych materiałach polikrystalicznych. Należy jednak pamiętać, że są to jedynie przybliżone rozważania geometryczne – w rzeczywistości jony nie są sztywnymi sferami, np. aniony o wyższych liczbach atomowych mogą być względnie łatwo deformowane, jeśli znajdują się w otoczeniu kationów o wysokim ładunku elektrycznym. Ponadto, materiały tego typu rzadko kiedy zbudowane są z jonów połączonych za pomocą czystych wiązań jonowych. Zwykle są one częściowo kowalencyjne, co wpływa na liczbę koordynacyjną poszczególnych jonów [70]. Ten typ rozważań nie obejmuje również charakterystyki materiałów kompozytowych typu szkło-ceramika, w których, jak rozważano wcześniej, istnieje możliwość zamrożenia konfiguracyjnego faz metastabilnych [31].

Rozważając zagadnienie stabilizacji faz metastabilnych przez domieszkowanie w ujęciu makroskopowym – kiedy jon domieszki wprowadzany jest do materiału podstawowego – można mówić o roztworach stałych i derywatach [70].

Roztwory stałe

Jak wiadomo, fizykochemiczne właściwości ciał stałych można w znacznym stopniu zmieniać poprzez domieszkowanie. Jest to bardzo widoczne w fizyce półprzewodników, gdzie nawet niewielkie ilości domieszki potrafią znacznie zmienić właściwości elektryczne lub optyczne. W

przypadku, gdy zawartość molowa domieszki przekracza kilkanaście procent, zamiast terminu domieszkowanie używamy terminu roztwór stały.

W roztworach stałych mamy do czynienia co najmniej z dwoma składnikami (np. Bi_2O_3 oraz Y_2O_3) z których jeden pełni rolę rozpuszczalnika a drugi jest rozpuszczany. Biorąc pod uwagę sposób rozmieszczenia atomów ciała rozpuszczanego, wyróżniamy: i) roztwory podstawieniowe oraz ii) roztwory międzywęzłowe. Podstawieniowy roztwór stały powstaje wówczas, gdy za jon w podstawowej strukturze krystalicznej podstawiamy inny jon, charakteryzujący się zbliżoną wartością promienia jonowego (np. Y^{3+} w miejsce Bi^{3+}). Natomiast w roztworach międzywęzłowych rozpuszczane atomy wchodzą do pozycji międzywęzłowych sieci macierzystej (w ten sposób rozpuszczają się np. atomy C w sieci krystalicznej Fe).

W roztworach podstawieniowych, atomy składnika rozpuszczanego rozmieszczone są w sieci rozpuszczalnika na ogół przypadkowo, zaburzając jego symetrię translacyjną. Stopień podstawienia w danej strukturze jest jednak zależny od innych cech, niż wspomniany rozmiar jonu, np. jeśli między jonom podstawowym, a wprowadzanym do struktury występuje znaczna różnica w wartościach ładunków elektrycznych, podstawienie jest możliwe w niewielkim stopniu. Jeśli jednak różnica ta jest minimalna, możliwe jest podstawienie jonu w znacznym stopniu, włącznie z całkowitą wymianą jednego jonu na inny. W pierwszym przypadku mówi się o roztworach stałych ciągłych, w drugim zaś – o roztworach stałych zupełnych [29, 70].

Derywaty

Derywaty to zmodyfikowane struktury, które powstają poprzez zastąpienie jonu (w niektórych przypadkach, kilku jonów) w danym związku chemicznym przez inny jon, dla którego wartość promienia jonowego znacznie odbiega od wartości promienia jonu macierzystego. Fakt ten odróżnia derywaty od roztworów stałych. W tworzeniu derywatów biorą udział różne mechanizmy i z tego względu na ogół wyróżnia się następujące ich rodzaje:

1. derywaty niestechiometryczne – są to materiały zawierające luki w sieci krystalicznej lub nadmiarowe jony w położeniach międzywęzłowych, w odróżnieniu od związków stechiometrycznych – idealnych chemicznie i strukturalnie, tworzonych przez obsadzenie wszystkich połączeń w sieci krystalicznej;
2. derywaty o dodatkowych jonach w strukturze [ang. *stuffed derivative*] – są to związki, w których za jon materiału podstawowego podstawiany jest jon o mniejszej walencyjności; w skutku tego do dostępnego miejsca w strukturze wprowadzany jest dodatkowy jon, aby zbilansować ładunek elektryczny (przykładem może być derywat kwarcu LiAlSiO_4 , w którym Al^{3+} podstawia Si^{4+} zaś Li^+ to „*stuff*” kompensujący ładunek elektryczny);
3. powstałe przez zniekształcenia sieci krystalicznej – są to materiały, w których w wyniku wspomnianej wcześniej różnicy w rozmiarach jonów dochodzi do zniekształcenia struktury;

wynika to z faktu, że rozmiary jednostek elementarnych struktury (tetraedrów i oktaedrów) dla tych jonów są różne; w konsekwencji prowadzi to do powstania struktur o niższej symetrii; dodatkowo, odległości międzyatomowe (anion-kation) są różne dla różnych jonów w wielościanach. Porządkowanie struktury i jej zniekształcenia często są efektami sprzężonymi ze sobą;

4. powstałe przez porządkowanie – w tym przypadku następuje proces układania się jonów domieszki oraz macierzystych w regularny wzór; w skutek tego jony różnią się obsadzeniami atomowymi, co prowadzi do zniekształcenia fazy krystalicznej lub zmian w rozmiarach komórki elementarnej, a w konsekwencji do zmiany właściwości otrzymanego materiału [70].

2.3.3. Problematyka stabilizacji fazy typu δ - Bi_2O_3

Ze względu na różnorodność właściwości wykazywanych przez tlenek bizmutu w poszczególnych fazach, podejmowane są liczne próby ich stabilizowania w szerszym zakresie temperatur. Jednym z najlepiej opisanych sposobów jest stabilizacja faz typu α , β , γ oraz δ poprzez tworzenie roztworów stałych tlenku bizmutu (III) z innymi tlenkami i synteza materiału na drodze reakcji w ciele stałym. W ten sposób fazy typu α , β , γ uzyskiwano poprzez podstawienie jonów pierwiastków takich jak wanad [71] czy prazeodym [72], natomiast fazę typu δ – wolfram i itr [73, 74], erb [74, 75] czy dysproz [76]. Fazy typu α , β i γ próbowano uzyskać również na drodze redukcji chemicznej [77], a także powolnego chłodzenia z fazy ciekłej tlenku bizmutu (III), w układzie z wanadem, miedzią i niklem [78]. Reguły wyboru wprowadzanych jonów i ich wpływ na strukturę zostały omówione w Podrozdziale 2.3.2 niniejszej pracy.

Ze wszystkich polimorficznych odmian Bi_2O_3 najbardziej interesująca pozostaje faza δ , ze względu na swój superjonowy charakter oraz opisane wcześniej w Podrozdziale 2.2.3 wysoką przewodność jonów tlenu i idące za tym potencjalne zastosowania w urządzeniach konwertujących lub magazynujących energię (wspomniane w Rozdziale 1). Próby otrzymywania fazy δ lub typu δ – stabilnej w znacznie niższej temperaturze niż 730°C , podejmowane były od wielu lat. Korzystano przy tym z wielu różnych technik depozycji cienkich warstw, np. wzrost pożądanej struktury uzyskano poprzez zastosowanie chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) na podłożach CaF_2 [79], SrTiO_3 oraz DyScO_3 [80], elektrodepozycję na podłożach ze stali nierdzewnej, złotych, srebrnych i miedzianych [81] czy napyłania reaktywnego na podłoża krzemowe [82]. Sprawdzoną do tego celu metodą jest również sporządzanie roztworów stałych, znane chociażby ze stabilizacji klasycznego przewodnika jonów tlenu, jakim jest ZrO_2 , stabilizowany tlenkami CaO lub Y_2O_3 . Przykłady stabilizacji fazy typu δ lub struktury fluorytowej poprzez otrzymywanie roztworów stałych można znaleźć m. in. w pracach [57, 75, 76].

Druga ze wspomnianych metod stabilizacji była przez wiele lat z dużym powodzeniem rozwijana w Zakładzie Joniki Ciała Stałego Wydziału Fizyki PW. W grupie prof. F. Kroka, przy współpracy z prof. I. Abrahamsem z Queen Mary University (UK), prowadzono szereg badań

zwieńczonych pracami doktorskimi, w których systematycznie zbadano układy tlenkowe takie jak, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Y}_2\text{O}_3$ [47,48,83], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ [73,84], $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$ [85] czy $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE = Er, Yb) [46,86].

Od roku 2017 w Zakładzie Joniki Ciała Stałego rozwijana jest druga, alternatywna ścieżka, prowadząca do otrzymywania stabilnej w temperaturze pokojowej fazy typu δ (J. Garbarczyk, T. Pietrzak, M. Wasiucioneck, P. Kruk-Fura) Opiera się ona na nanokrystalizacji szkielek zawierających tlenek bizmutu (III) otrzymanych w tyglu ceramicznym. Przypadkowo odkryto, że stosując ceramiczny tygiel zawierający m. in. tlenki SiO_2 oraz Al_2O_3 możliwe jest otrzymanie szkła na bazie Bi_2O_3 , który generalnie jest słabym składnikiem szkłotwórczym. W pracach [87–89] wykazano, że przy ogrzewaniu takiego szkła, w temperaturze ok. 440°C pojawia się nanokrystaliczna faza typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ stabilna do około 610°C . Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów wywnioskowano, że powstanie opisywanego szkła było możliwe dzięki szkłotwórczym tlenom krzemu i glinu, które podczas syntezy szkła dyfundowały z materiału tygla do wsadu zawierającego $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Obecnie, prace nad otrzymywaniem fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w postaci nanokrystalicznej rozwijają się w dwóch kierunkach. Jeden z nich to kontynuacja, wspomnianej wyżej, metody dwuetapowej. Drugi został zapoczątkowany eksperymentem, w którym wykazano, że kompozyt szkło-ceramika zawierający fazę typu fluorytu można otrzymać w ramach jednoetapowej syntezy, dzięki zastosowaniu do szybkiego chłodzenia fazy ciekłej metody wirujących walców (*twin-rollers*), której podstawy teoretyczne wyjaśniono szczegółowo w Podrozdziale 2.3.1. Koncepcja ta została rozwinięta w niniejszej pracy doktorskiej.

Opisana powyżej idea uzyskania kompozytów szkło-ceramika wskutek termicznej nanokrystalizacji szkielek była inspiracją do rozwijania nurtu badań przedstawianych w tej rozprawie, w odmienny od pierwotnego, unikalny sposób. Założenia koncepcyjne były następujące:

- przede wszystkim zastosowano metodę jednoetapową, technikę wirujących walców (*twin rollers*), otrzymywania kompozytów szkło-ceramika ze stabilną fazą typu δ , z nadzieją na uproszczenie ich produkcji i lepszą kontrolę procesu,
- zaproponowano dodatkową, również jednoetapową, metodę otrzymywania pożądanego materiału przez swobodne chłodzenie wytopów,
- stosowano możliwie niskie temperatury oraz krótkie czasy topienia wsadów tlenkowych, w celu ograniczenia procesów parowania,
- badania jonowego przewodnictwa elektrycznego przeprowadzono na próbkach, które od początku były w postaci kompozytów szkło-ceramika, a w badaniach tych zwrócono uwagę na interesujący efekt dyfuzji jonów tlenu przez porowatą elektrodę Pt.

Analiza wstępnych wyników badań uzyskanych w ten sposób materiałów, przedstawiona w Rozdziale 4 doprowadziła do sformułowania celów badawczych pracy, przedstawionych w

Podrozdziale 2.4 i rozwoju prac, których wyniki zaprezentowane zostały w kolejnych rozdziałach. Prowadzone prace były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu Preludium-14 pt. *Badanie stabilności termicznej, właściwości elektrycznych i strukturalnych faz Bi_2O_3 otrzymywanych w ciele stałym na drodze szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej*, a ich wyniki zostały opublikowane w czasopiśmie z listy JCR *Applied Sciences* [90].

2.4. Cel pracy

Głównym celem pracy było wytworzenie nanomateriałów w formie kompozytów szkło-ceramika, zawierających stabilną w temperaturze pokojowej fazę typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, uwięzioną w matrycy szklistej oraz zbadanie strukturalnych i elektrycznych właściwości tych materiałów. Założono, że materiały mają zostać wytworzone na drodze dwóch nowych jednoetapowych metod syntezy. Pierwszą z nich jest metoda szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej, przy użyciu techniki wirujących walców. Natomiast drugą, swobodne chłodzenie z fazy ciekłej.

Dodatkowo, sformułowane zostały następujące cele pracy:

- zbadanie wpływu kontrolowanych i niekontrolowanych domieszek na możliwość uzyskania kompozytów szkło-ceramika z uwięzioną stabilną fazą typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$,
- porównanie właściwości strukturalnych, mikrostrukturalnych, elektrycznych oraz stabilności termicznej otrzymanych materiałów, w zależności od stosowanej parametryzacji procesu syntezy,
- zaproponowanie wyjaśnienia mechanizmu stabilizacji fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, uwięzionej w otrzymanych kompozytach.

Rozdział 3

Metody charakteryzowania właściwości strukturalnych i elektrycznych badanych materiałów

W tym rozdziale znalazły się zarówno informacje na temat postaw fizycznych metod eksperymentalnych stosowanych w prezentowanych badaniach, jak też dane techniczne dotyczące używanych układów pomiarowych oraz zakres prowadzonych eksperymentów. Szczególny nacisk położony został na metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz analizę danych metodą Rietvelda, ze względu na fakt, że analiza tych danych jest kluczowa dla realizacji celów stawianych w ramach niniejszej rozprawy.

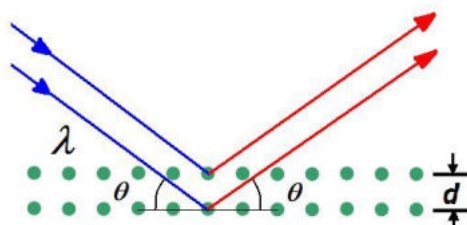
3.1. Dyfraktometria rentgenowska

Informacje podstawowe i metodyka pomiaru

Promieniowanie rentgenowskie jest rodzajem fali elektromagnetycznej o długości rzędu $\sim 1 \text{ \AA}$. W aparaturze używanej do pomiarów metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego – XRD [ang. *X-Ray Diffraction*] jest ono generowane poprzez bombardowanie wiązką wysokoenergetycznych elektronów (zwykle rozpędzanych napięciem rzędu 30 – 35 kV) anody wykonanej z metalu. Przy standardowych pomiarach metodą XRD na ogół jest to miedź. Otrzymuje się widmo rentgenowskie, składające się z dwóch części: widma ciągłego [ang. *white radiation*], powstającego w wyniku zderzeń elektronów z atomami miedzi przez pewnej liczby fal monochromatycznych o określonej długości, powstającej w wyniku przejścia elektronów między powłokami. W technice XRD wykorzystywane jest promieniowanie monochromatyczne.

Powstaje ono, kiedy elektron z powłoki 2p lub 3p schodzi na powłokę 1s, na której zapełnia lukę powstałą w wyniku jonizacji elektronu Cu 1s przez wiązkę elektronów. Elektrony spadające z powłok 2p i 3p wytwarzają odpowiednio fale określane jako Cu K_{α} ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) oraz Cu K_{β} ($\lambda = 1,3922 \text{ \AA}$). Linia Cu K_{α} , jako bardziej intensywna, jest wykorzystywana eksperymentalnie. Ze względu na to, że elektrony na powłoce 2p mieć dwa spiny, przy przejściu 2p \rightarrow 1s wysypują dwie nieco inne energie, a co za tym idzie, dwie długości emitowanej fali. Określa się to jako dublet Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) i Cu $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1,5443 \text{ \AA}$). Linia Cu $K_{\alpha 1}$ charakteryzuje się większą intensywnością niż Cu $K_{\alpha 2}$, jest więc wybierana do realizacji pomiarów przy użyciu monochromatora.

Kiedy wybrana linia promieniowania rentgenowskiego pada na próbkę, ulega częściowemu tłumieniu, absorpcji lub rozproszeniu. Rozproszenie na atomach materiałów o regularnej budowie skutkuje konstruktywną interferencją pod określonymi kątami. Zjawisko to opisuje się prawem Bragga, jako dyfrakcję i interferencję promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalicznych. Podstawą opisu jest różnica dróg optycznych pomiędzy promieniami odbitymi od dwóch sąsiednich płaszczyzn (Rys. 3.1) [91, 92].



Rysunek 3.1: Schematyczna reprezentacja prawa Bragga w przestrzeni 2D. Praca własna.

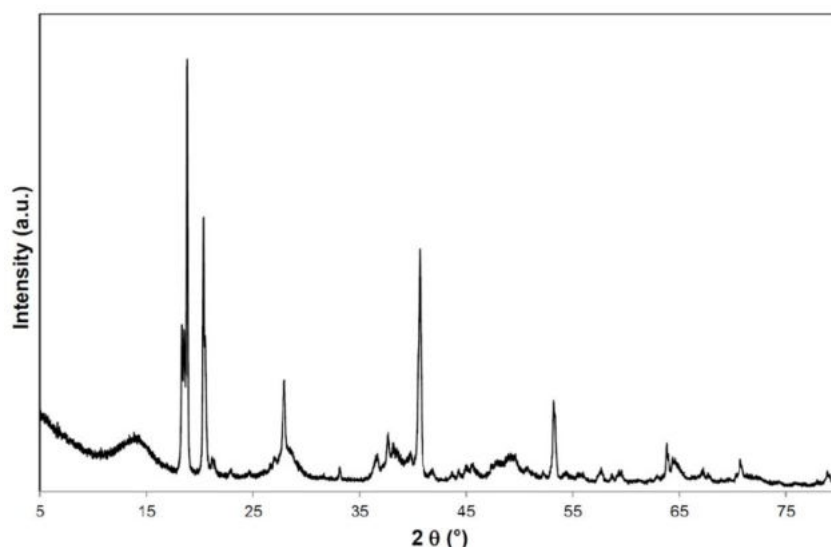
Konstruktywna interferencja zachodzi, gdy jest ona równa całkowitej wielokrotności długości fali λ :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

gdzie:

- d_{hkl} – odległość wielopłaszczyznowa (hkl – współczynniki Millera),
- θ – kąt Bragga,
- 2θ – kąt pomiędzy wiązką podstawową i odbitą,
- n – „rzęd” interferencji (liczba naturalna, której maksymalna wartość jest największą liczbą całkowitą mniejszą od $2d_{hkl}/\lambda$),
- λ – długość fali.

Na dyfraktogramie konstruktywna interferencja objawia się refleksami o znacznej intensywności (Rys. 3.2 prezentuje przykładowy wynik pomiaru). Jednakże, prawo Bragga pozwala jedynie na określenie położenia kątowych maksimumów. Ich intensywność zależy głównie od czynników strukturalnych próbki (liczby elektronów w atomach, pozycji atomów w komórce elementarnej, a także ilości materiału i jego współczynnika absorpcji).



Rysunek 3.2: Przykładowy dyfraktogram materiału polikrystalicznego [92].

W ogólności, na podstawie poszczególnych elementów dyfraktogramów można uzyskać następujące informacje:

Tabela 3.1: Tabela z informacjami możliwymi do uzyskania na podstawie analizy poszczególnych obszarów dyfraktogramu [92].

Obszar dyfraktogramu	Struktura krystaliczna	Właściwości materiału	Parametry układu pomiarowego
Pozycja refleksów	Parametry komórki elementarnej	Absorpcja, porowatość	Długość fali, pozycja próbki względem urządzenia
Intensywność refleksów	Parametry atomowe	Preferowana orientacja, absorpcja, porowatość	Geometria i konfiguracja układu
Kształt refleksów	Stopień krystaliczności, nieuporządkowania i zdefektowania struktury	Średni rozmiar ziaren, naprężenia	Geometria układu, informacje o wiązce

Pomiary metodą XRD, których wyniki przedstawiono w pracy, wykonano w pracowni rentgenowskiej na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, wykorzystując dwa dyfraktometry rentgenowskie. Urządzenie Philips X’Pert Pro z detektorem paskowym X’Celerator, wyposażone dodatkowo w piec Anton Paar HTK-1200, posłużyło do przeprowadzenia pomiarów w funkcji temperatury. Pomiary w temperaturze pokojowej wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim PANalytical Empyrean Series 2. Oba urządzenia pracują w geometrii Bragga-Brentano, w której lampa i detektor obracają się na ramionach goniometru wokół ustawionej horyzontalnie próbki. Przesunięcie następuje odpowiednio o kąty $-\theta$ i θ , przez co pomiędzy lampą i detektorem jest stale utrzymywany kąt 2θ . W przypadku obu urządzeń pomiary były wykonywane z napięciem przyspieszającym wynoszącym 40 kV i prądem elektronowym 35 mA, źródłem zaś były lampy Cu, dające linię $\text{Cu K}\alpha_2$ ($\lambda=1,5443 \text{ \AA}$).

W przypadku pomiarów w temperaturze pokojowej, prowadzone były one w szerokim zakresie kątowym 2θ 10–120°. Uzyskane w ten sposób dyfraktogramy posłużyły do identyfikacji typu otrzymanej fazy krystalicznej oraz udokładniania struktury metodą Rietvelda. Badania w funkcji temperatury prowadzone były na ogół w zakresie kątowym 2θ 10–90°, dla temperatur z przedziału 25 – 800°C, z krokiem pomiarowym 25°C lub 50°C. Ten typ dyfraktogramów posłużył do określenia zakresu stabilności fazy typu δ -Bi₂O₃ w badanych materiałach.

Analiza Rietvelda

Metoda Rietvelda została zastosowana po raz pierwszy 1967 roku i opublikowana w roku 1969 przez Hugo Rietvelda jako „metoda udokładniania struktury [...] na podstawie intensywności profili uzyskanych w pomiarach [...]” [93]. Obecnie jest powszechnie stosowana do charakteryzowania struktury materiałów krystalicznych. W oryginalnej, cytowanej wcześniej pracy Rietvelda, metodę zastosowano do danych pochodzących z dyfrakcji neutronów, jednak może ona być z powodzeniem używana również do danych pochodzących z dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na próbkach proszkowych, co ma miejsce w niniejszej pracy.

W metodzie Rietvelda udokładnia się parametry, które w tym przypadku można podzielić na dwie kategorie: związane ze strukturą próbek (są to m. in. parametry komórki elementarnej, przesunięcie atomów w strukturze, preferowana orientacja kryształu czy wkład mikrostruktury próbki w kształt refleksu) oraz ze specyfiką stosowanego układu pomiarowego (błąd określenia wysokości na jakiej znajduje się próbka lub błąd wyznaczenia położenia zerowego, wpływ sposobu działania układu pomiarowego na kształt refleksu) [54,91]. Parametry te wpływają w określony sposób na kształt uzyskiwanych dyfraktogramów (Tab. 3.1) i tym samym na dalszą analizę danych. Procedura polega na obliczeniu teoretycznego dyfraktogramu dla wybranej struktury i porównaniu go z danymi eksperymentalnymi. Następnie, wykorzystując metodę najmniejszych kwadratów, dostosowuje się parametry zaproponowanej struktury w taki sposób, aby zminimalizować różnice pomiędzy doświadczalnymi i obliczonymi wartościami intensywności. Celem stosowania takiego algorytmu jest uzyskanie jak najlepiej pasującego modelu poprzez udokładnienie zaproponowanej struktury.

Dyfraktogram badanego materiału jest traktowany w metodzie Rietvelda jako funkcja, przypisująca wartość intensywności (y_i) dla każdego z jednakowych kroków (i) do braggowskiego kąta rozpraszania 2θ (w przypadku danych dyfrakcyjnych uzyskanych za pomocą techniki XRD). Wartość S_y , którą minimalizuje się metodą najmniejszych kwadratów, opisuje się zależnością wyrażającą sumę po całym zbiorze danych:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.2)$$

gdzie:

- y_i – intensywność obserwowana dla i -tego kroku,
- y_{ci} – intensywność obliczona dla i -tego kroku,
- $w_i = 1/y_i$.

Za najlepsze dopasowanie uznaje się takie, które za pomocą metody najmniejszych kwadratów jest najlepiej dopasowane do każdej intensywności doświadczalnej y_i jednocześnie [54].

Jakość dopasowania może być kontrolowana przez obserwację zgodności wartości parametrów R_{wp} lub R_{Bragg} lub dobroci dopasowania χ^2 (porównującego wartość R_{wp} do statystycznej wartości oczekiwanej R_{exp}). Zależności opisujące wymienione parametry są następujące:

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$$R_{exp} = \left\{ \frac{(n - p)}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

$$\chi^2 = \left\{ \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right\}^2 \quad (3.5)$$

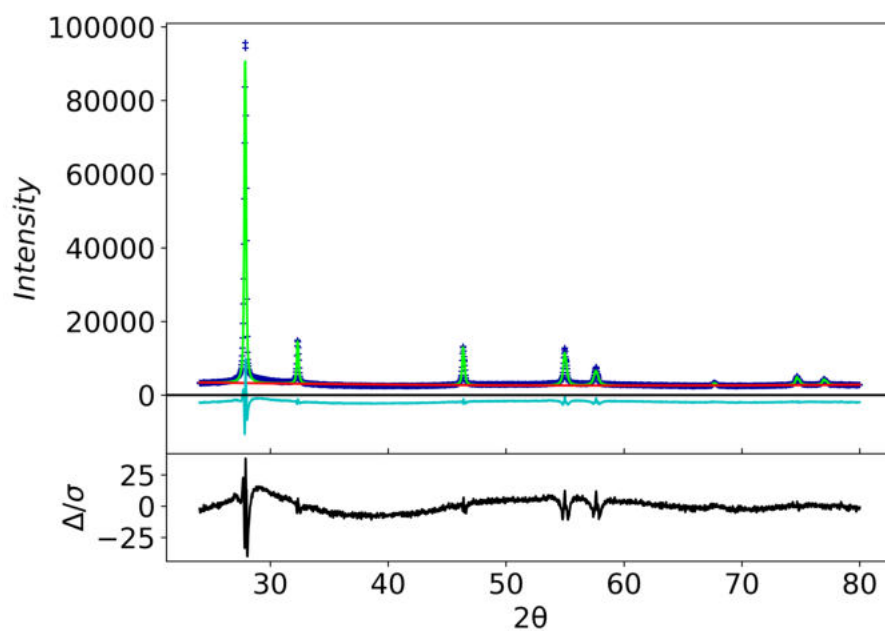
$$R_{Bragg} = \frac{\sum_{hkl} |I_{hkl}('obs') - I_{hkl}(calc)|}{\sum_{hkl} I_{hkl}('obs')} \quad (3.6)$$

gdzie:

- y_i, y_{ci} i $w_i = 1/y_i$ – odpowiadają oznaczeniom w równaniu 3.2,
- n – liczba obserwacji,
- p – liczba parametrów,
- I_{hkl} – intensywności związane ze wskaźnikami Millera.

Wykorzystywanie parametru R_{wp} do kontroli jakości dopasowanie ma tę zaletę, że reprezentuje on wprost wartość, która podlega minimalizacji w metodzie najmniejszych kwadratów. Jednakże, profil, a w szczególności wysoka jego intensywność tła, mogą doprowadzić do uzyskania niskiej wartości parametru R_{wp} , mimo słabego dopasowania. Z kolei parametr R_{Bragg} jest najbliższy współczynnikom R dla monokryształów, ale może faworyzować niektóre rozwiązania, poprzez dobór modelu strukturalnego używanego do oddzielenia intensywności przekrywających się refleksów w celu obliczenia wartości $I_{hkl}('obs')$. Pomimo, że opisywane parametry są niezwykle cenne ze statystycznego punktu widzenia, bardzo często najlepszą metodą oceny jakości dopasowania jest wizualna kontrola zgodności dopasowania intensywności pomiędzy dyfraktogramami, obliczonym i doświadczalnym oraz obserwacja wykresu Δ/σ opisyującego unormowaną różnicę pomiędzy oboma dyfraktogramami (Rys. 3.3) [91,94]. W ramach

niniejszej rozprawy doktorskiej wszystkie procedury udokładniania struktury metodą Rietvelda zostały wykonane w programie GSAS-II (*General Structure Analysis System*) [95].



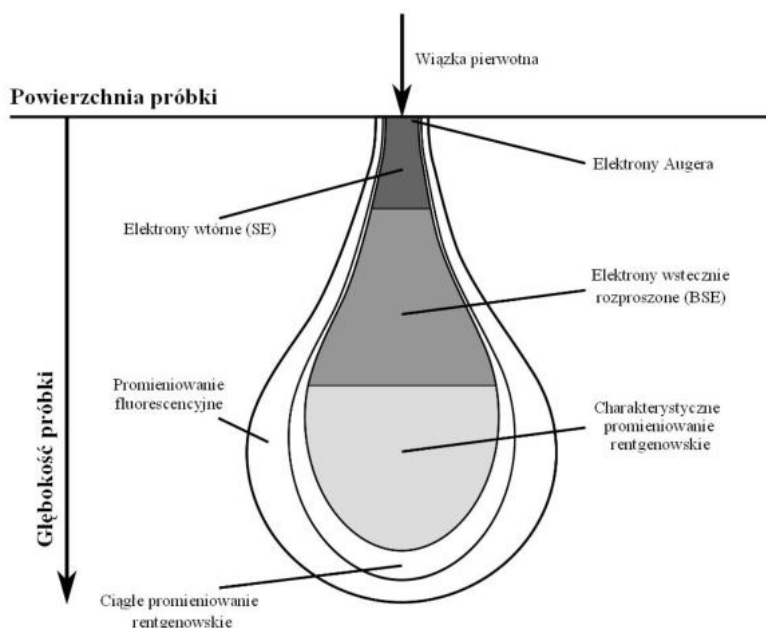
Rysunek 3.3: Przykładowy wykres wynikowy udokładniania struktury metodą Rietvelda dla jednego z materiałów opisywanych w pracy. Zastosowane kolory: niebieski – dyfraktogram eksperymentalny, zielony – dyfraktogram teoretyczny, czerwony – funkcja profilu tła, turkusowy – różnica w dopasowanych intensywnościach między dyfraktogramami, czarny – unormowana różnica pomiędzy oboma dyfraktogramami ($[\text{obserwowany}-\text{obliczony}]/\sigma$).

3.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Metodyka pomiaru SEM z mikroanalizą EDX

Skaningowa mikroskopia elektronowa [ang. *Scanning Electron Microscopy*] jest techniką badawczą, pozwalającą zobrazować topografię powierzchni próbki poprzez rejestrację elektronów wtórnych lub wstecznie rozproszonych, które powstają w trakcie oddziaływania elektron-próbka. Ze względu na znacznie mniejszą długość fali elektronów poruszających się w skaningowym mikroskopie elektronowym, (ok. 10^5 raza) w porównaniu z długością fali światła widzialnego, możliwe jest uzyskanie wyższych powiększeń przy wyższej rozdzielności, niż w mikroskopii świetlnej. Aby ruch elektronów w wiązce omiatającej próbkę i wybitych z materiału nie był zakłócany, technika wymaga zachowania próżni na poziomie min. 10^4 Pa.

Jak wspomniano, podstawą działania SEM jest oddziaływanie elektron-próbka. Wiązka elektronów padających na próbkę wnika w nią, co prowadzi do szeregu oddziaływań pomiędzy elektronami, a próbką. Strefa oddziaływań ma kształt „gruszki” i jest definiowana jako objętość materiału, w której 95% elektronów uległo rozproszeniu [96]. Schematycznie zostało to przedstawione na Rysunku 3.4.



Rysunek 3.4: Schemat oddziaływania elektron-próbka [97].

Na rysunku oznaczono obszary, z których rejestrowane są (przez odpowiednio przystosowane detektory) dwa podstawowe rodzaje elektronów, umożliwiające obrazowanie materiału, elektrony wtórne (SE) [ang. *secondary electron*] oraz elektrony wstecznie rozproszone (BSE) [ang. *backscattered electron*]. Pierwsze z wymienionych, SE, są elektronami o niskiej energii (umownie przyjmuje się, że jest to energia kinetyczna mniejsza niż 50 eV), wybitymi z po-

wierzchni materiału lub pochodzącymi z wiązki pierwotnej, i których większość energii uległa rozproszeniu. Wyróżnia się dwa ich rodzaje: wyemitowane ze względu na oddziaływanie wiązki pierwotnej na elektrony badanego materiału (SE I) oraz w wyniku oddziaływania elektronów z próbki z elektronami wstecznie rozproszonymi (SE II). Liczba SE jest znacznie większa niż BSE, natomiast wydajność emisji zależy od wartości napięcia przyspieszającego. BSE są z kolei elektronami o wysokiej energii (umowie powyżej 50 eV), które wydostają się z materiału (przyjmuje się że z głębokości powyżej 50 nm) przy pomijaniu małych stratach energii kinetycznej.

Poza SE i BSE można wykrywać, przy zastosowaniu specjalnego detektora, również trzeci typ elektronów – elektrony Augera. Są to elektrony niskoenergetyczne, których emisja zachodzi w wyniku bezpromienistego przeskoaku elektronu na niższą powłokę i jest zjawiskiem konkurencyjnym do emisji charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Natomiast mikroanaliza rentgenowska tego promieniowania poprzez spektrometr EDS pozwala na określenie składu pierwiastkowego materiału, w określonych przypadkach z uwzględnieniem poszczególnych elementów mikrostruktury (o ile liczba atomowa pierwiastków składowych jest większa od 3) [96].

Obrazowanie SEM i pomiary EDX, prezentowane w pracy, zostały wykonane we współpracy z mgr. inż. Adamem Preszem, na urządzeniu Zeiss Ultra Plus z przystawką do mikroanalizy pierwiastkowej EDX Bruker Quantax 400, znajdującym się w Instytucie Wysokich Ciśnień Polskiej Akademii Nauk.

Metoda wyznaczania dystrybucji wielkości ziaren

Na podstawie fotografii SEM została wykonana analiza pod kątem dystrybucji wielkości ziaren w badanych materiałach. Do tego celu posłużono się skryptem w środowisku MATLAB, rozwiniętego i udostępnianego na licencji *Open Source* przez zespół A. Rabbaniego *et al.*. Algorytm pozwala na wykrycie z pewną dokładnością, granic ziaren zlokalizowanych na obrazach SEM i otrzymać informacje na temat rozmiarów ziaren oraz ich liczby.

Do procesowania obrazów wykorzystano metodę WS [ang. *Watershed segmentation*], która swoją nawiązuje do geograficznego pojęcia wododziału. Algorytm traktuje obraz jak mapę topograficzną obszaru, i zakładając że jasność poszczególnych pixeli odpowiada ich wysokości, znajduje linie biegnące wzdłuż „grzbietów” obszaru. W związku z wykorzystaniem jasności pikseli jako parametr, metoda daje najlepsze efekty dla obrazów gradientowych lub w skali szarości. Z punktu widzenia użyteczności dla analizy obrazów SEM, algorytm pozwala efektywnie odseparować od siebie obiekty widoczne na fotografii, nawet w przypadku ich przekrywania się i/lub aglomeracji. Po procesie separacji uzyskuje się binarny obraz krawędzi obiektów (np. ziaren) na danym zdjęciu, który następnie pozwala algorytmowi na obliczenie wielkości ziaren i podanie ich liczby, a także określenie niepewności standardowej wykonanej analizy

statystycznej. Jako dane wejściowe algorytm przyjmuje zdjęcie SEM (zbinaryzowane lub w skali szarości) oraz rozdzielczość obrazu ($\mu\text{m}/\text{pixele}$). Warunkiem jego użyteczności jest jednak posiadanie dobrej jakości zdjęć SEM, ponieważ jest to metoda wrażliwa na zaszumienie obrazu [98].

3.3. Spektroskopia Ramana

Spektroskopie Ramana jest techniką bazującą na nieelastycznym rozpraszaniu fotonów. Analiza wiązki rozproszonej może dostarczyć cennych informacji o drganiach atomowych, których częstość jest cechą charakterystyczną specyficznych grup atomowych. Fakt ten może pomóc w identyfikacji tych grup w badanym materiale. W ten sposób możliwe jest m. in. stwierdzenie obecności niektórych molekuł lub niewielkich ilości faz krystalicznych, niewykrywalnych metodami XRD. Przy badaniu wykorzystuje się wiązkę monochromatyczną promieniowania elektromagnetycznego o znacznej intensywności (najczęściej jest to laser), który skupia się na niewielkiej powierzchni badanego materiału – wykonuje się pomiar intensywności promieniowania rozproszonego na materiale w funkcji długości fali.

Jako wynik otrzymuje się widmo Ramana, nazywane również widmem ramanowskim, które na ogół jest przedstawiane jako zależność intensywności od liczby falowej Ramana (ω), wyrażonej w cm^{-1} (Rys. 3.5). Parametr ω opisuje różnicę w wartościach częstotliwości pomiędzy promieniowaniem rozproszonym, a pobudzającym:

$$\omega = \bar{\nu}_m - \bar{\nu}_0 = \frac{\nu_m}{c} - \frac{\nu_0}{c} \quad (3.7)$$

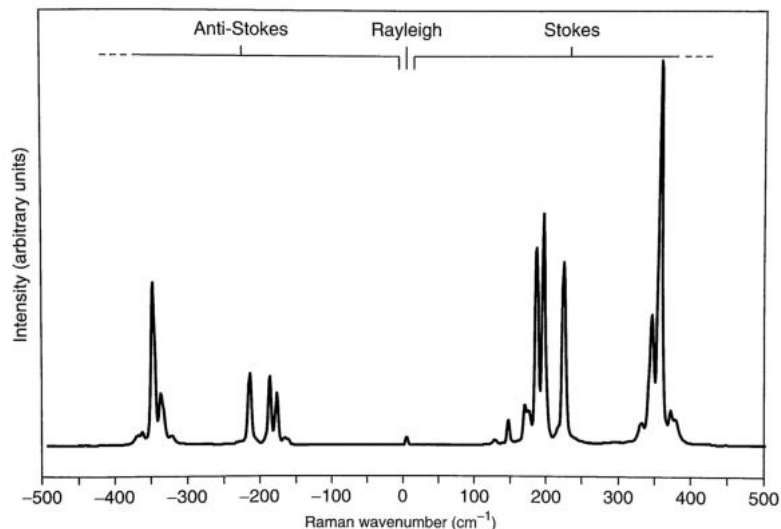
gdzie:

- ν_m – zmieniona wartość częstotliwości promieniowania rozproszonego,
- ν_0 – częstotliwość wiązki pobudzającej,
- c – prędkość światła.

O tym, które drgania można zauważyć w widmie ramanowskim decyduje reguła wyboru, które zakłada, że obserwowane są te drgania, w których polaryzowalność $\alpha_n u$ zmienia się w taki sposób, że nie ma ona ekstremum w położeniu równowagi, co matematycznie można wyrazić przez zależność następującej pochodnej:

$$\alpha_n u' = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_v} \right)_0 \neq 0 \quad (3.8)$$

Istotnym parametrem z punktu widzenia interpretacji wyników jest również intensywność Ramana. Wpływ na nią ma szereg czynników, które ogólnie można podzielić na dwie grupy: parametry związane ze strukturą próbki i z układem pomiarowym [99].



Rysunek 3.5: Przykładowe widmo Ramana (tutaj dla związku As₄S₄) wykonane w pasmach anti-Stokesa, Rayleigha i Stokesa [99].

Na przykładowym wykresie na Rys. 3.5 zaznaczono występowanie charakterystycznych pasm obserwowanych w widmie ramanowskim:

- pasmo Rayleigha – jest związane z klasycznym efektem rozproszenia Rayleigha, które jest elastyczne i ma miejsce, gdy cząsteczka powraca na wyjściowy poziom energetyczny po oddziaływaniu z wiązką pobudzającą,
- pasmo Stokesa (lub pasmo stokesowskie) – obserwowane jest w wyniku tego, że cząsteczka po oddziaływaniu z wiązką pobudzającą przenosi się na wyższy poziom energetyczny- foton w promieniowaniu rozproszonym ma energię $h\nu$ mniejszą o różnicę energii obu poziomów,
- pasmo anti-Stokesa (lub pasmo any-stokesowskie) – obserwowane jest w wyniku przeniesienia cząsteczki ze stanu wzbudzonego, w jakim znajdowała się przed oddziaływaniem z wiązką pobudzającą, na poziom podstawowy; w tym przypadku energia fotonu rozproszonego jest większa o różnicę energii tych poziomów.

Pomiary metodą spektroskopii Ramana, których wyniki zaprezentowano w rozprawie, zostały wykonane na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej, we współpracy z dr. inż. Cezariuszem Jastrzębskim. Badania przeprowadzono na próbkach proszkowych, przy wykorzystaniu spektroskopu Ramana InVia Reflex firmy Renishaw, sprzężonego z mikroskopem optycznym klasy badawczej. Źródłem monochromatycznej wiązki pobudzającej był laser o długości fali $\lambda=633$ nm.

3.4. Spektroskopia impedancyjna

Spektroskopia impedancyjna jest techniką zmiennoprądową, która polega na pomiarze impedancji zadanego układu. Jej stosowanie pozwala uniknąć problemów z poprawnym określeniem właściwości elektrycznych materiałów, obecnych przy pomiarach stałoprądowych. Są one związane z różnymi przejawami efektów polaryzacyjnych, powstających zarówno przez zastosowanie określonego typu elektrod, jak też mikrostrukturę materiału. Na ogół skutkiem tych efektów jest zawyżona mierzona wartość rezystancji lub brak możliwości zbadania właściwości elektrycznych materiału. W przypadku wykorzystania elektrod blokujących, przy pomiarach z niskim napięciem, przepływ prądu jest blokowany – wtedy na styku elektroda-próbka tworzy się warstwa podwójna, zachowująca się jak kondensator połączony szeregowo z próbką. Ze względu na mikrostrukturę efekty polaryzacyjne pojawiają się w materiałach polikrystalicznych na granicach ziaren lub w materiałach niejednorodnych, np. takich jak materiały kompozytowe, na granicach faz (polaryzacje objętościowa). Wyniki pomiarów stałoprądowych pozwalają w przypadku tych klas materiałów na wyznaczenie jedynie sumy wszystkich procesów zachodzących w układzie, w przeciwieństwie do spektroskopii impedancyjnej, które umożliwia, pod pewnymi warunkami, na wyznaczenie poszczególnych procesów składowych.

Pomiar impedancji wykonywany jest dla szeregu konkretnych częstości w szerokim zakresie – na ogół od ok. 10^{-3} Hz do kilkuset kHz, chociaż wykonywane są również pomiary do kilku GHz. Należy przy tym zauważyć, iż impedancja jest cechą układu liniowego, który charakteryzuje się tym, że jeśli zostanie pobudzony sygnałem sinusoidalnym $x(t) = A \sin(\omega t) = Ae^{j\omega t}$, odpowiedź od układu będzie również sinusoidalna $y(t) = A \sin(\omega t + \phi) = Be^{j(\omega t + \phi)}$, gdzie ϕ to przesunięcie fazowe. Jeśli spełniony będzie warunek, że amplituda sygnału pobudzającego jest stała i niezależna od ω , to parametry β i ϕ będą spełniać specyficzną dla badanego materiału zależność od częstości. Aby opisać impedancję układu, definiuje się funkcję przenoszenia układu. Przy założeniu, że układ pobudzany jest sygnałem prądowym:

$$i = i_0 e^{j\omega t} \quad (3.9)$$

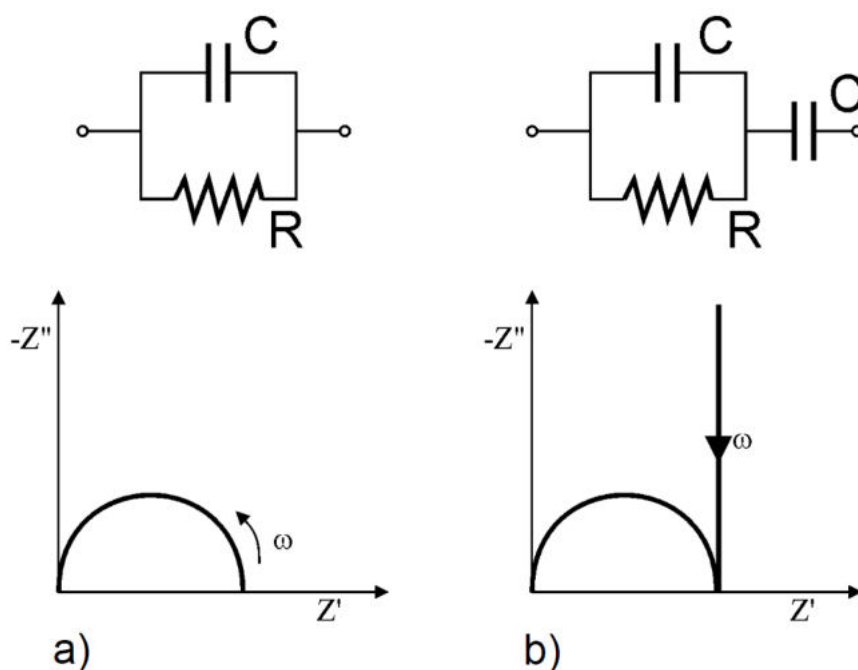
i daje odpowiedź w postaci napięcia:

$$u = u_0 e^{j(\omega t + \phi)} \quad (3.10)$$

to funkcja przenoszenia układu jest impedancją Z , wyrażoną następująco:

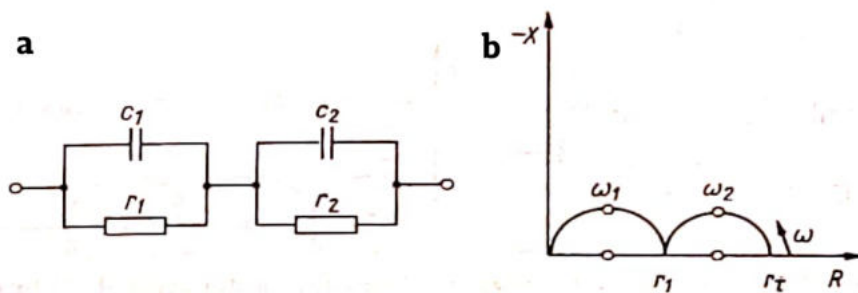
$$Z = \frac{u_0}{i_0} e^{-j\phi} = Z_0 e^{-j\phi} = Z' - jZ'' \quad (3.11)$$

Impedancja ma składową rzeczywistą $R = Z' = Z_0 \cos(\phi)$, nazywaną rezystancją oraz urojoną $X = Z'' = Z_0 \sin(\phi)$, nazywaną reaktancją. Jeśli wykreśli się zależność składowej urojonej i rzeczywistej, otrzymuje się wykres w płaszczyźnie zespolonej, nazywany najczęściej figurą impedancyjną lub reprezentacją Nyquista. Na Rys. 3.6 zaprezentowane zostały modelowe figury impedancyjne, wraz z odpowiednimi dla nich obwodami zastępczymi. Rys. 3.6(a) przedstawia najprostszy obwód równoległy RC, który na ogół dobrze opisuje materiały przewodzące wyłącznie elektronowo. Jeśli do takiego układu dołączony zostanie szeregowo kondensator, uzyskuje się reprezentację Nyquista oraz obwód przedstawiony na Rys. 3.6(b), który może być wykorzystywany do opisu materiałów przewodzących jonowo z elektrodą blokującą. Jest to model właściwy dla blokowania się jonów na elektrodzie, co w sensie fizycznym świadczy o malejącym prądzie jonowym.



Rysunek 3.6: Przykładowe figury impedancyjne oraz odpowiadające im obwody zastępcze dla jednorodnego przewodnika [100].

Jeśli do pomiaru próbek przewodzących jonowo wykorzystane zostaną elektrody półprzepuszczalne, zamiast blokujących, układ może być opisany za pomocą obwodu składającego się z dwóch ogniw RC, przedstawionych na Rys. 3.6(a) połączonych ze sobą szeregowo. Otrzymuje się w takim przypadku figurę impedancyjną składającą się z dwóch półokręgów. Omawiany obwód oraz wykres zostały kolejno przedstawione na Rys. 3.7(a) i (b). Interpretacja fizyczna takiego układu przedstawiałaby się w ten sposób, że opornik r_2 opisywałby opór przeniesienia ładunku, natomiast pozostałe składowe obwodu odnosiłyby się odpowiednio do: pojemności elektrodowej warstwy podwójnej (c_2), oporności materiału r_1 i jego pojemności geometrycznej c_1 [43].



Rysunek 3.7: Obwód i modelowa figura impedancyjna dla próbki przewodzącej jonowo z elektrodą półprzepuszczalną [43].

W realnych elektrycznych obwodach zastępczych kondensatory powinny być zastąpione kondensatorami uogólnionymi, noszącymi nazwę elementów stałofazowych CPE [ang. *constant phase elements*], ponieważ ich fazy nie zależą od częstotliwości. Impedancja tego typu elementów jest opisana wzorem:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_{CPE}} = \frac{1}{Q_0 \omega^n} \exp^{-\frac{\pi}{2}nj} \quad (3.12)$$

gdzie $Y_{CPE} = Q_0 (\omega j)^n$ i parametry Q_0 oraz n są niezależne od częstotliwości.

Stała faza zawsze wynosi $-(90^\circ \cdot n)$, dla parametru n przyjmującego wartości od 0 do 1. Jeśli n jest równe 1, opisuje to przypadek idealnego kondensatora, natomiast jeśli wynosi 0 – idealnego rezystora. Stosowanie tych elementów jest uzasadnione w przypadku, gdy stosujemy numeryczne dopasowania obwodów zastępczych, z uwzględnieniem wszystkich procesów relaksacyjnych zachodzących w badanym materiale. Jeżeli interesuje nas jedynie przewodność elektryczna, którą wyznaczamy z ekstrapolacji diagramu impedancyjnego do niskich częstotliwości, możemy założyć, że elementy CPE mają sens zwykłych kondensatorów [101].

Materiały opisywane w niniejszej pracy mają jednak często bardziej złożoną mikrostrukturę – ziarna krystaliczne mają rozmiary poniżej 100 nm i są otoczone matrycą szklaną. Powoduje to, że analiza wyników spektroskopii impedancyjnej, pozwalająca opisać właściwości elektryczne badanych próbek, staje się utrudniona. Może wystąpić nie tylko większa liczba półokręgów, z których każdy opisuje rezystancję i pojemność kolejnego elementu struktury (np. ziaren i matrycy), co może nakładać się na opisane wcześniej efekty związane z wykorzystaniem elektrod półprzepuszczalnych. Co więcej, poszczególne elementy mikrostruktury jako całość, mogą wymagać łączenia modelujących je oporności zarówno szeregowo, jak i równoległe, co prowadzi często do dość skomplikowanych układów [102].

Przygotowanie materiałów do pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej

Ze względu na formę otrzymywanych materiałów (cienkie i kruche wstążki, prezentowane w Podrozdziale 2.3.1) konieczne było ich przygotowanie do pomiarów w postaci pastylek o odpowiedniej twardości, z naniesionymi elektrodami platynowymi. W tym celu materiał został poddany homogenizacji, a następnie korzystając z prasy osiowej wytworzono pastylki. Aby uzyskać odpowiednią ich twardość oraz jakość powierzchni, która zapewni dobry kontakt materiału z elektrodami po szlifowaniu i zapobiegnie ich łuszczeniu się, przed ich naniesieniem pastylki wygrzewano w temp. 150°C przez 12 godzin w piecu komorowym. W kolejnym kroku powierzchnie pastylek zostały oszlifowane i napyłono na nie po obu stronach kontakty platynowe. Na końcu z pastylek wycięto próbki (Rys. 3.8), na których przeprowadzono pomiary.



Rysunek 3.8: Przykładowe próbki przygotowane do pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej przez wycięcie fragmentów pastylek z naniesionymi elektrodami platynowymi.

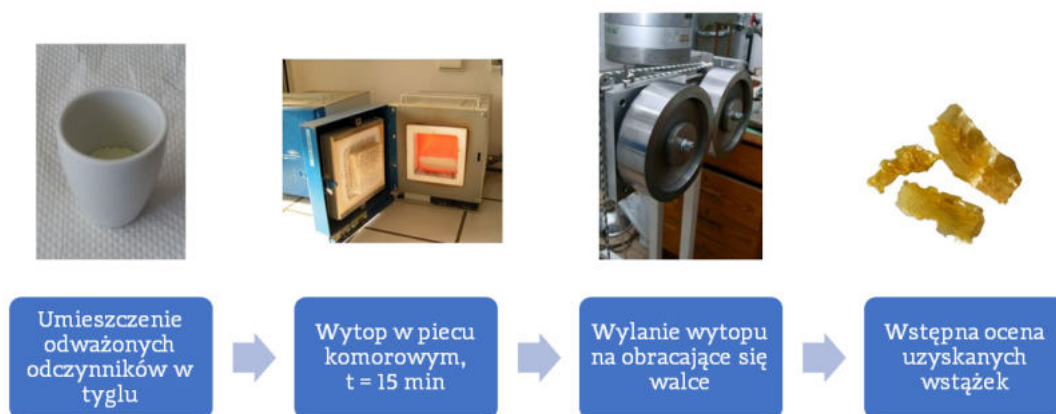
Pomiary, których wyniki zaprezentowano w pracy, wykonano używając dwóch analizatorów odpowiedzi częstotliwościowej: Solartron 1260 i Novocontrol Alpha. Pomiary prowadzono w zakresie częstotliwości od 10 mHz do 10 MHz oraz w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do maksymalnie 600°C. Górny zakres temperatury był zdeterminowany stabilnością temperaturową fazy typu δ -Bi₂O₃, wyznaczoną dla poszczególnych materiałów w badaniu XRD w funkcji temperatury. Szczegółowo zostało to opisane w Rozdziale 6.

Rozdział 4

Synteza i identyfikacja nanomateriałów z fazą typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Synteza materiałów

W tym eksperymencie materiały zostały wytworzone przez zastosowanie procedury polegającej na ochłodzeniu roztopionego tlenku bizmutu (III) (Sigma Aldrich, 99,96%) techniką szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej *twin-rollers*. Wszystkie materiały były topione w warunkach izotermicznych przez 15 minut, tj. proszek w tyglu ceramicznym był umieszczany w piecu rozgrzanym wstępnie do pożądanej temperatury, natomiast czas wytopu mierzono od chwili ponownego ustabilizowania się temperatury w komorze pieca, po włożeniu próbki. Schemat prowadzenia kolejnych etapów syntezy przedstawiono na Rys. 4.1.



Rysunek 4.1: Schemat kolejnych etapów syntezy badanych materiałów. Fot. pieca wysokotemperaturowego oraz walców wykonane przez T. Pietrzaka [103]. Fot. próbek i przygotowanie schematu – własne.

Ze względu na jeden z celów, jakim było uzyskanie kompozytów typu szkło-ceramika, uwzględniając charakter stosowanej metody, opisany szczegółowo w Podrozdziale 2.3.1, pracowano przede wszystkim nad parametryzacją procesu ze względu na temperaturę prowadzenia wytopu oraz tempo chłodzenia. Drugi z parametrów jest związany z szybkością obrotu walców, oznaczaną jako RPM [ang. *Rotation Per Minute*]. Symbole wytopów używane w opisie

wyników i właściwe dla nich parametry procesów w pierwszych dwóch seriach wywarzania materiałów (B02 i B03) zaprezentowano w Tabeli 4.1.

Tabela 4.1: Tabela oznaczeń materiałów wytwarzanych metodą chłodzenia z fazy ciekłej po wytopie w tyglach ceramicznych, w zależności od temperatury wytopu i tempa obrotu walców, cz. 1.

Oznaczenie serii	RPM	Temperatura wytopu [°C]	Oznaczenie temperatury
B02	1000	1100	a
		1050	b
		1000	c
		950	d
		900	e
B03	800	1100	a
		1050	b
		1000	c
		950	d
		900	e

W eksperymencie zastosowano wysokie temperatury wytopu, w stosunku do temperatury topnienia Bi_2O_3 , ze względu na możliwość wprowadzenia wytopu w stan przegrzania w celu ułatwienia uzyskania materiału dwufazowego, z fazą szklistą i ceramiczną. Szybsze i wolniejsze tempo obrotu walców, przekładające się na czas kontaktu materiału z urządzeniem testowano w celu znalezienia optymalnego położenia wstążki w chwili jej całkowitego przejścia w stan stały.

Kontrola efektywności dobieranych parametrów była możliwa już na etapie wizualnej oceny stopionego materiału i otrzymanych wstążek. W pierwszej kolejności zauważono, że najwyższe z testowanych temperatur (1100°C i 1050°C) skutkowały degradacją tygli ceramicznych w stopniu uniemożliwiającym, dla wyższej temperatury, lub znacznie utrudniającym, dla niższej z wymienionych, wylanie stopionego materiału na obracające się walce. Po drugie, wszystkie próbki z serii B02 charakteryzowały się licznymi deformacjami i wybrzuszeniami, właściwymi dla materiałów które znalazły się w punkcie NIP (Rys. 2.20), kiedy były jeszcze mieszaniną stanu ciekłego i stałego. Co więcej, po odpadnięciu od powierzchni walców do pojemnika na materiał wszystkie próbki nadal były dość gorące – potencjalnie więc mogły w nich zachodzić dodatkowe procesy porządkowania struktury, niezwiązane z wykorzystywaniem techniki *twin-rollers*. Obserwacje te wskazują na to, że tempo obrotu walców 1000 RPM sprawia, że czas kontaktu próbki z ich powierzchnią jest zbyt krótki, aby uzyskać dobre jakościowo materiały.

Stąd w ramach tej części eksperymentalnej postanowiono zawęzić zakres temperatur i zrezygnować z wytopów a i b. Wprowadzono również wolniejsze tempo obrotu walców (400

RPM), aby zwiększyć szansę na znalezienie optymalnego czasu kontaktu próbki z powierzchnią walców oraz podjąć próbę zaobserwowania wpływu tego parametru na strukturę i mikrostrukturę otrzymywanych materiałów. Na tym etapie wprowadzono również drugą z metod syntezy – swobodne chłodzenie (seria B05), w której materiały były wytwarzane bez wykorzystania techniki *twin-rollers* (stąd oznaczenie 0 w kolumnie RPM). Materiały z tej serii podlegały procedurze wytopu opisanej powyżej, jednak próbki były chłodzone razem z komorą pieca, w średnim tempie ok. 10°C – można zatem uznać, że były to próbki wolno chłodzone. Symbole wytopów używane w opisie wyników i właściwe dla nich parametry procesów w modyfikowanych seriach wywarzania materiałów (B04 i B05) zaprezentowano w Tabeli 4.2.

Tabela 4.2: Tabela oznaczeń materiałów wytwarzanych metodą chłodzenia z fazy ciekłej po wytopie w tyglach ceramicznych, w zależności od temperatury wytopu i tempa obrotu walców, cz. 2.

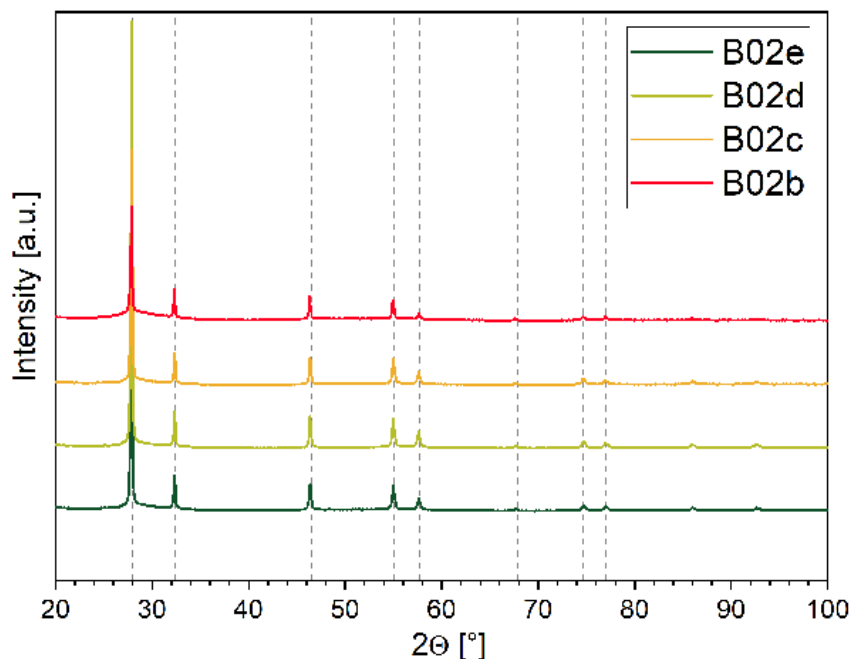
Oznaczenie serii	RPM	Temperatura wytopu [°C]	Oznaczenie temperatury
B04	400	1000	c
		950	d
		900	e
B05	0	1000	c
		950	d
		900	e

Wstępna charakteryzacja struktury materiałów – wyniki XRD w temperaturze pokojowej

Materiały uzyskane w seriach B02–B05 zostały poddane badaniu metodą XRD w temperaturze pokojowej, w celu wstępnego scharakteryzowania ich struktury. Wyniki dla każdej serii zostały zaprezentowane na wykresach zamieszczonych na Rys. 4.2 – 4.6. Na dyfraktogramach wszystkich próbek z serii B02 oraz B03 (Rys. 4.2 i 4.3) zaobserwowano refleksy typowe dla fazy typu fluorytu (COD ID: 153-73-28) oraz tzw. „halo” amorficzne w niższych kątach 2θ – dla ułatwienia obserwacji na Rys. 4.4 zaprezentowano typowy dyfraktogram dla jednego z uzyskanych materiałów w odpowiednim powiększeniu.

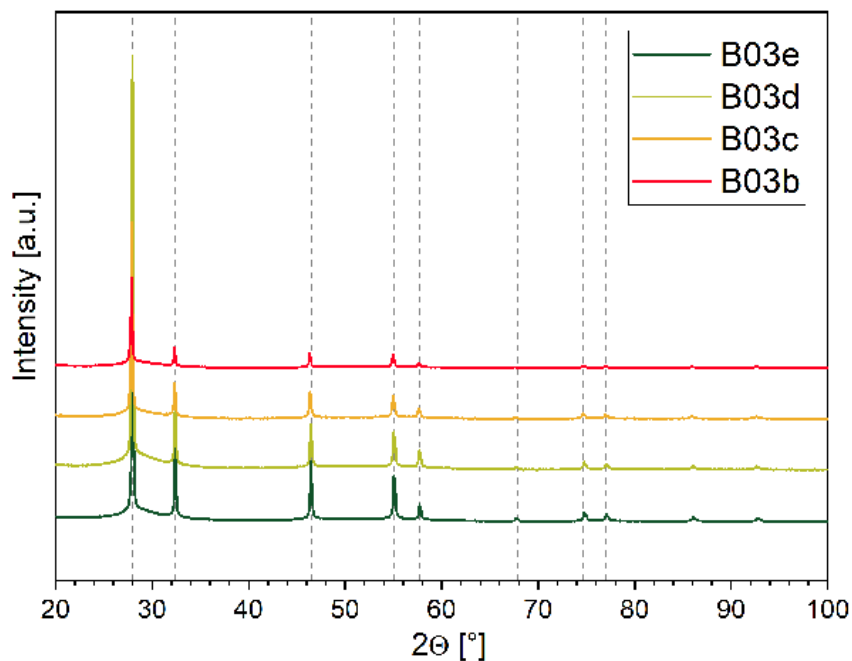
W tym miejscu należy wyjaśnić terminologię wprowadzaną do opisu fazy krystalicznej obserwowanej w materiałach i obowiązującą w całości pracy. Zamiast klasycznego sformułowania „faza δ -Bi₂O₃”, bądź „struktura fluorytu”, używane są pojęcia „faza typu δ -Bi₂O₃”, „struktura typu fluorytu” itp. Rozróżnienie takie wynika z faktu, że klasyczna faza δ , istniejąca w wysokich temperaturach, charakteryzuje się również nieuporządkowaniem w podsieci jonów tlenu. Natomiast faza krystaliczna opisywana w niniejszej pracy, istnieje w niskich temperaturach, w których luki tlenowe mogą się porządkować. Efekt ten jest praktycznie niemożliwy do zaobserwowania w wynikach XRD. Stąd, pomimo iż „szkielet” widoczny na dyfraktogramach wygląda

niemal identycznie jak dla fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, zasadne wydało się wprowadzenie dodatkowego rozróżnienia terminologicznego.

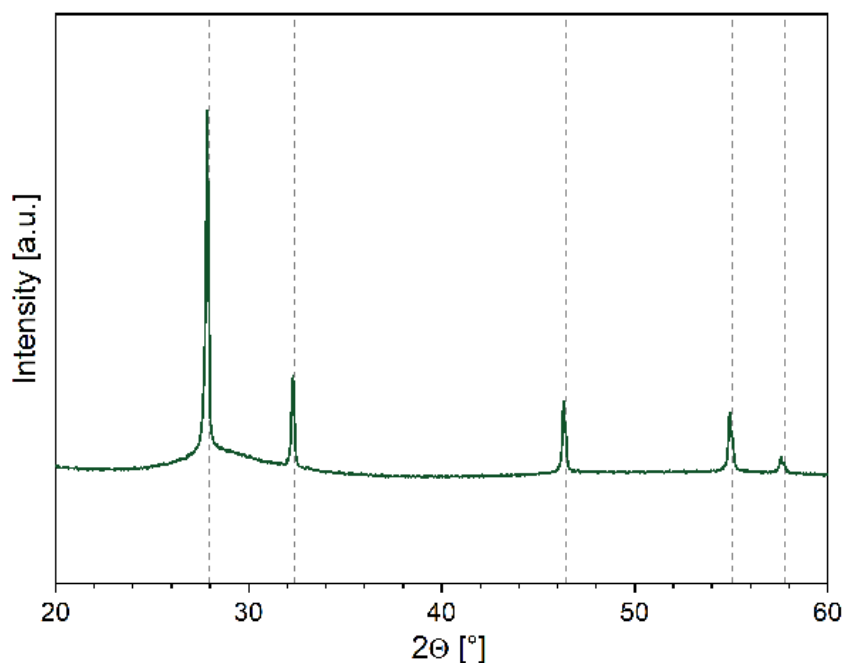


Rysunek 4.2: Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B02 – chłodzonych techniką *twin-rollers* z parametrem RPM 1000. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ widocznych w danym zakresie kątów 2θ .

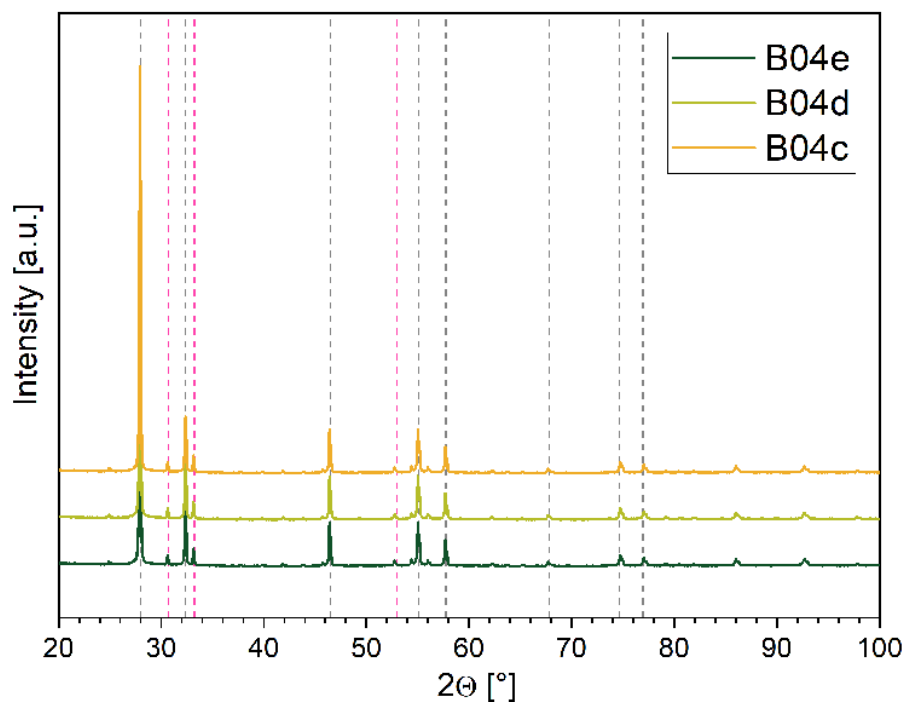
Biorąc pod uwagę intensywność refleksów otrzymane wyniki można podzielić na dwie grupy – dyfraktogramy materiałów wytapianych w najwyższej temperaturze (b – 1050°C) cechują się niższą intensywnością refleksów niż wszystkie pozostałe, między którymi nie ma już istotnych różnic. Co więcej, obserwowane refleksy są lekko poszerzone, co może świadczyć o uzyskaniu ziaren niewielkich rozmiarów. Nie stwierdzono również istotnej różnicy we wkładzie od części amorficznej do dyfraktogramów, w zależności od temperatury wytopu, ani tempa obrotu walców. Na podstawie wstępnej oceny dyfraktogramów można powiedzieć, iż ich kształt jest typowy dla nanokompozytów typu szkło-ceramika.



Rysunek 4.3: Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B02 – chłodzonych techniką *twin-rollers* z parametrem RPM 800. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu δ - Bi_2O_3 widocznych w danym zakresie kątów 2θ .

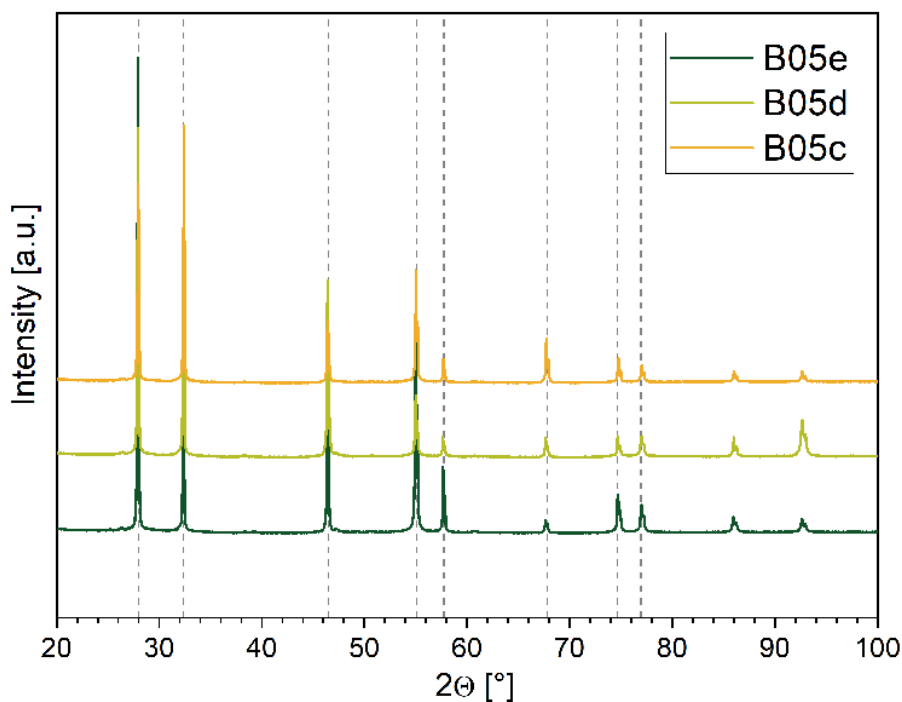


Rysunek 4.4: Dyfraktogram materiału z próby B02b – prezentacja w zakresie 2θ 20-60°C ułatwiająca analizę wkładu od części amorficznej. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu δ - Bi_2O_3 widocznych w danym zakresie kątów 2θ .



Rysunek 4.5: Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B02 – chłodzonych techniką *twin-rollers* z parametrem RPM 400. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu δ - Bi_2O_3 , różowymi – dla fazy dodatkowej.

Dyfraktogramy materiałów z serii B04 (Rys. 4.5) w istotny sposób różnią się od prezentowanych wcześniej. Po pierwsze, kształt przebiegów odbiega od typowego dla nanokompozytów typu szkło-ceramika – widoczne są refleksy o znacznej intensywności, pozbawione poszerzenia właściwego dla ziaren o niewielkich rozmiarach, brak jest również wkładu od części amorficznej w niższych kątach 2θ . Wstępna identyfikacja fazy krystalicznej w uzyskanych materiałach ujawniła, że jest to w przeważającej większości faza typu fluorytu, jednak w odróżnieniu od próbek z serii B02 i B03, widoczne są jej wyraźne zanieczyszczenia inną fazą. Na podstawie późniejszych wyników w funkcji temperatury, prezentowanych w Rozdziale 6, stwierdzono, że prawdopodobnie jest to faza typu γ - Bi_2O_3 , jednakże na tym etapie jednoznaczna identyfikacja nie jest możliwa. Można zatem przypuszczać, że tempo obrotu walców w technice *twin-rollers* wynoszące 400 RPM nie gwarantuje dostatecznie szybkiego chłodzenia, aby możliwe było uzyskanie kompozytu z monofazową składową krystaliczną.

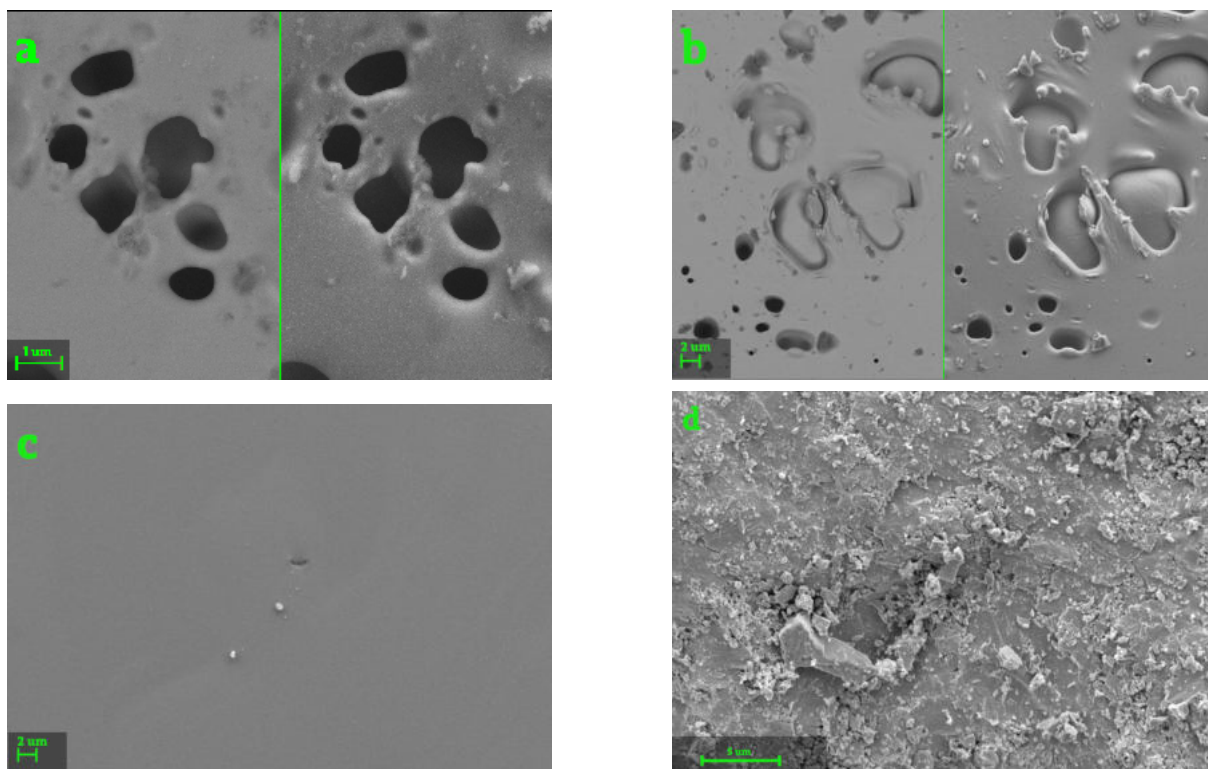


Rysunek 4.6: Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B05 – chłodzonych swobodnie. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu δ - Bi_2O_3 .

Dyfraktogramy materiałów w serii kontrolnej B05 również różnią się wizualnie od typowych przebiegów dla nanokompozytów typu szkło-ceramika. Brak jest obserwowalnego wkładu od części amorficznej, natomiast refleksy krystaliczne charakteryzują się dużą intensywnością i wąskim profilem, właściwym dla dobrze wykrystalizowanych materiałów. We wszystkich próbkach zidentyfikowano obecność fazy typu fluorytu, przy czym nieco zaskakującą obserwacją było, iż w odróżnieniu od materiałów z serii B04, jest ona pozbawiona zanieczyszczeń, przez co w tym aspekcie podobna do serii B02 i B03.

Opis mikrostruktury i składu materiałów – skaningowa mikroskopia elektronowa i mikroanaliza pierwiastkowa

Na wybranych materiałach z każdej serii wykonano obrazowanie topografii powierzchni próbki metodą SEM. W związku z widocznym procesem degradacji tygli ceramicznych, w których wykonywane były wytopy tlenku bizmutu (III), wykonana została również analiza ich składu pierwiastkowego.

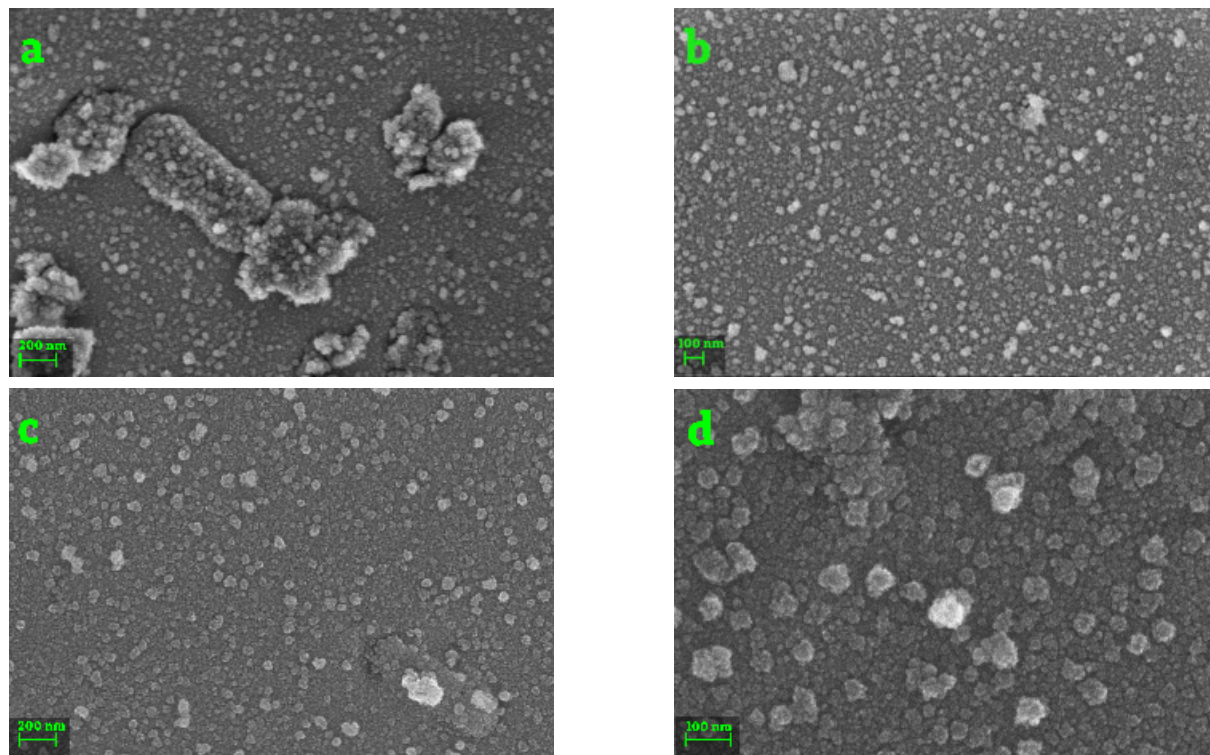


Rysunek 4.7: Zdjęcia SEM powierzchni wybranych materiałów z serii B02 – B05: (a) próbka B02b, (b) B02c, (c) B03c, (d) B05e.

Powierzchnie wszystkich zbadanych próbek charakteryzują się pewną niejednorodnością, jest ona jednak najbardziej zauważalna dla materiałów z serii B02, która była chłodzona z najwyższą wartością parametru RPM. Sfotografowane fragmenty powierzchni próbek są poszarpane, z dużą liczbą otworów i nieregularnych wytrąceń. Wynik ten jest zgodny z opisanymi wcześniej obserwacjami otrzymanych w serii B02 materiałów. Powierzchnie pozostałych uzyskanych techniką *twin-rollers* próbek są gładkie, ze zdecydowanie mniejszą liczbą nieregularnych wytrąceń. Dla porównania na Rys. 4.7 (d) zamieszczono również fotografię SEM powierzchni próbki chłodzonej swobodnie. W odróżnieniu od pozostałych prezentowanych materiałów, powierzchnia próbki B05c jest wyraźnie chropowata, z licznymi wytrąceniami o ostrych krawędziach, rozmiarów rzędu kilku mikrometrów.

Znacznie ciekawsze są zdjęcia SEM materiałów, wykonane na powierzchni bocznej, powstałej po przełamaniu badanego materiału. Uzyskane w ten sposób zdjęcia SEM ukazują wnętrze próbki i pozwalają na opisanie jej mikrostruktury. Dla tych mikrofotografii przeprowadzono również statystyczną analizę dystrybucji wielkości ziaren. Materiały z serii B02 i B03 (Rys. 4.8 (a–d)) charakteryzują się zwartą, pozbawioną porów mikrostrukturą, z dużą liczbą niewielkich, regularnych ziaren, ułożonych ciasno w objętości próbki. Udział matrycy szklistej na prezentowanych mikrofotografiach nie jest wyraźny, co jest wynikiem zbieżnym z uzyskanymi dla materiałów wynikami XRD, w których intensywność wkładu od części amorficznej do dyfraktogramu również nie była duża. Na podstawie prezentowanych zdjęć SEM widać, że

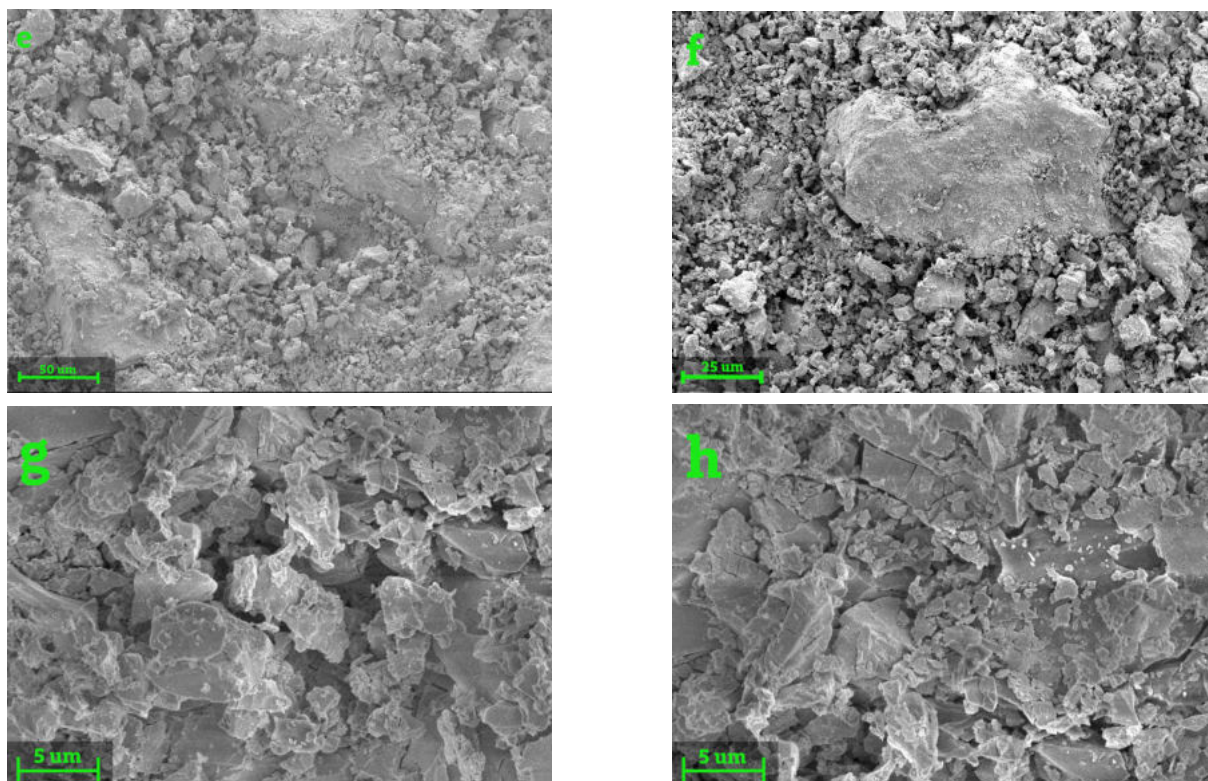
w uzyskanych materiałach występuje efekt aglomeracji mniejszych ziaren w klastry mikrometrycznych rozmiarów – struktury te są nieregularne, a ich orientacja jest przypadkowa (Rys. 4.8(a)).



Rysunek 4.8: Zdjęcia SEM powierzchni bocznej próbek z serii B02 i B03 po ich przełamaniu: (a) i (b) B02c, (c) i (d) B03c

Inaczej prezentują się wyniki dla próbek B04e i B05e. Na prezentowanych na Rys. 4.9 (e, f) fotografiach pierwszej próbki widać dwie frakcje ziaren – pierwszą są monolity w większości rozmiarów ok. $1\ \mu\text{m}$, chociaż zdarzają się również artefakty o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów, jak na fotografii (f). Duże ziarna mają ostre, dobrze zarysowane krawędzie. Natomiast drugą stanowią gęste, liczne skupiska wytrąceń, o nieregularnych, mniej wyraźnych krawędziach i niejednorodnych rozmiarach. Na uzyskanych fotografiach nie jest również możliwe zaobserwowanie śladów obecności matrycy szklistej, co wydaje się zgodne z wnioskami wyciągniętymi na podstawie dyfraktogramu dla tego materiału. Zdjęcia SEM próbki B05e wskazują, że mikrostruktura materiału swobodnie chłodzonego różni się znacznie od materiałów serii B02 i B03, jest natomiast bardziej zbliżona do próbki B04e. Widoczne są duże ziarna, o wielkości rzędu kilku mikrometrów, których kształt jest nieregularny, a krawędzie ostre. Na zdjęciu prezentowanym na Rys. 4.9 (g) widać, że struktura miejscami jest porowata. Na powierzchni dużych ziaren obecne są również nieregularne skupiska nanometrycznych wytrąceń, chociaż jest ich zdecydowanie mniej, a ich kształty są lepiej zarysowane, niż w przypadku materiału B04e.

Próbki są pozbawione matrycy amorficznej, co jest również zgodne z obserwacją wykonanych dla nich dyfraktogramów.

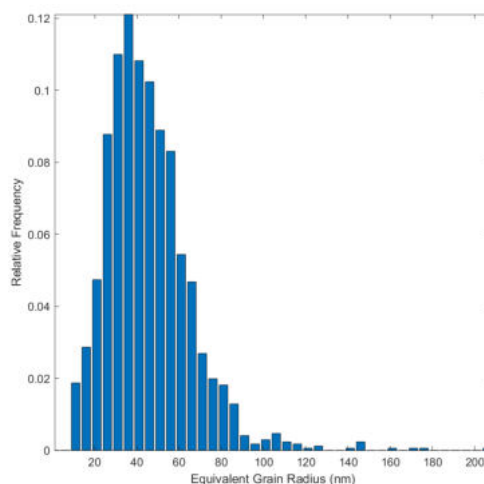
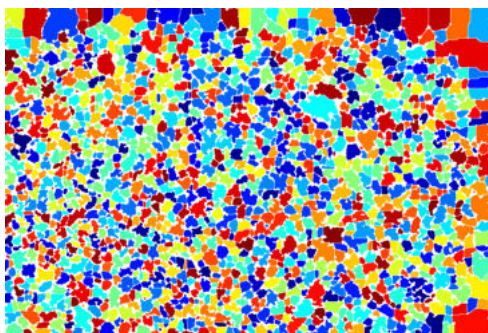


Rysunek 4.9: Zdjęcia SEM powierzchni bocznej próbek z serii B04 i B05 po ich przełamaniu: (e) i (f) B04e, (g) i (h) B05e

Dla każdej z przedstawionych na Rys. 4.8 fotografii SEM fragmentu wnętrza próbki wyznaczono dystrybucję wielkości ziaren. Przykładowa identyfikacja granic ziaren wykonana przez algorytm, wraz z obliczonym na jej podstawie histogramem, reprezentującym liczbę ziaren o wielkości mieszczącej się w określonym przedziale została zamieszczona na Rys. 4.10. Histogramy wykonane na podstawie pozostałych fotografii znajdują się na Rys. 4.11 i 4.12 .

W ramach tej analizy obliczono również średni rozmiar ziarna, wraz z odchyleniem standardowym od wartości średniej. Dane zaprezentowano w tabeli na kolejnej stronie (Tab. 4.3).

Próbki otrzymane na drodze szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej (B02 i B03) charakteryzują się średnimi rozmiarami ziaren z zakresu 28 – 50 nm, przy czym nie występuje żaden trend wielkości ziaren i tempa chłodzenia materiałów. Jednakże, w zestawieniu z obserwacjami dyfraktogramów pozwala to stwierdzić, że próba wytworzenia kompozytów typu szkło-ceramika z ziarnami nanometrycznymi powiodła się. Odchylenie standardowe od wyznaczonych wartości średniej wielkości ziaren dla opisywanych materiałów mieści się w przedziale 19 – 26 nm, co oznacza, że próbki posiadają dość jednorodną mikrostrukturę.

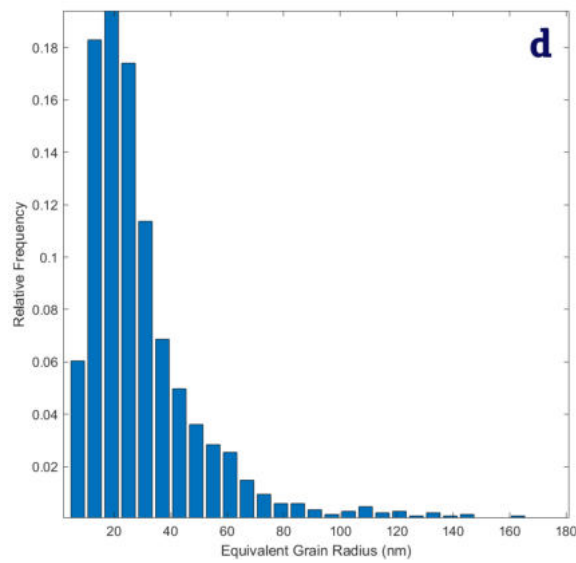
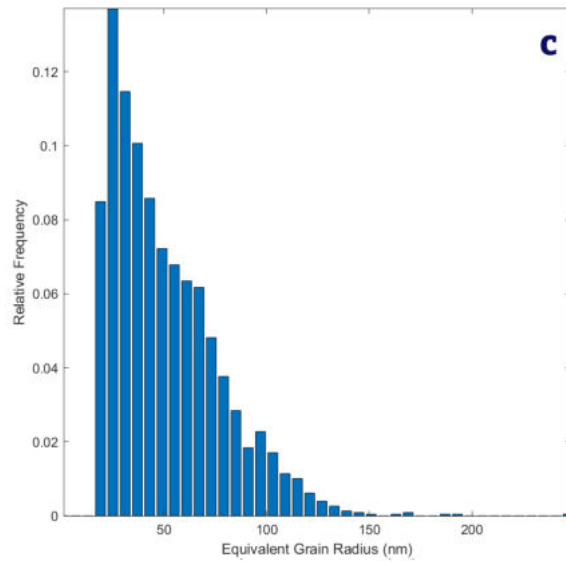
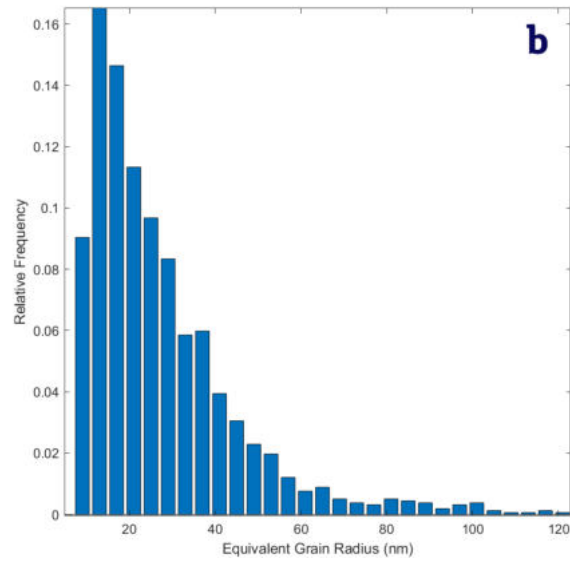


Rysunek 4.10: Przykładowy schemat identyfikacji granic ziaren oraz uzyskany na jego podstawie histogram, opisujący dystrybucję wielkości ziaren w badanej próbce. Analiza wykonana dla zdjęcia SEM materiału B02c, prezentowanego na Rys. 4.8 (b).

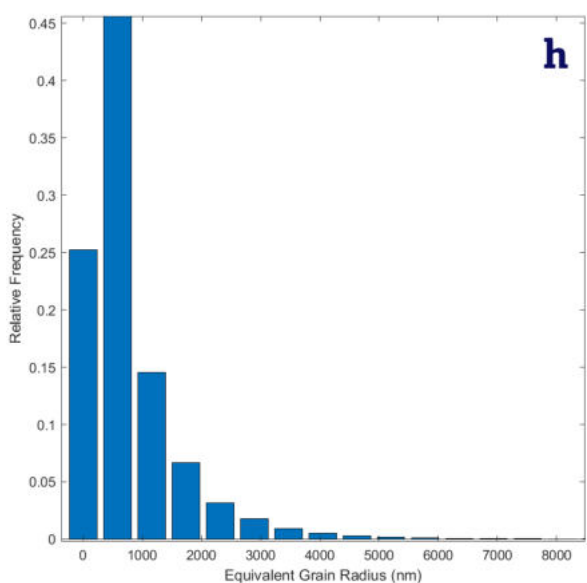
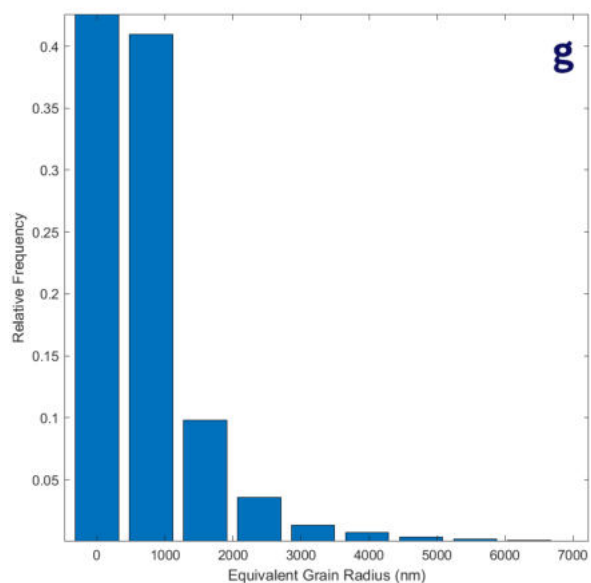
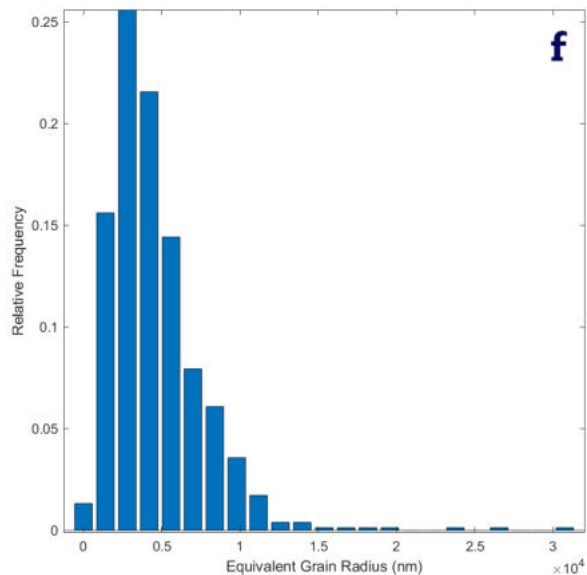
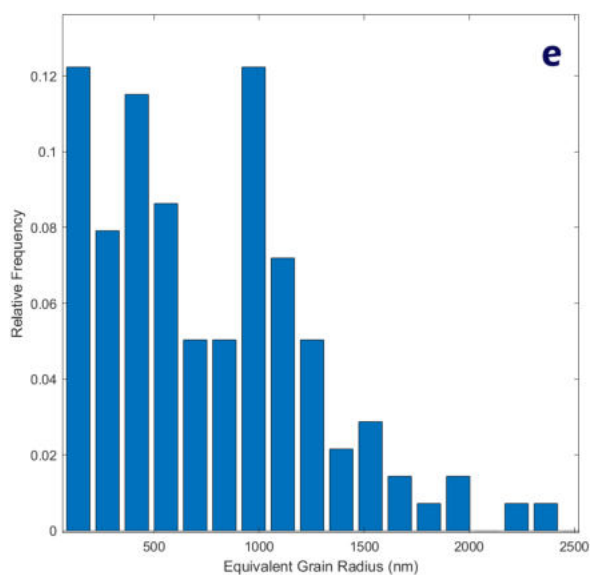
Tabela 4.3: Obliczone średnie wielkości ziaren w materiałach badanych metodą SEM, wraz z odchyleniem standardowym od wielkości średniej dla wyznaczonego parametru.

Ozn. próbki	Referencja SEM	Średni rozmiar ziaren [nm]	σ [nm]
B02c	Rys. 4.8(a)	28	19
B02c	Rys. 4.8(b)	45	20
B03c	Rys. 4.8(c)	50	26
B03c	Rys. 4.8(d)	30	22
B04e	Rys. 4.8(e)	717	728
B04e	Rys. 4.8(f)	4 681	3 859
B05e	Rys. 4.8(g)	745	700
B05e	Rys. 4.8(h)	790	827

Uwagę może zwrócić pewien udział w histogramach (a–d) wartości przekraczających 100 nm, sugerujących obecność dużych, monolitycznych ziaren w próbkach. Fakt ten może być przypisany nieidealnemu działaniu algorytmu na etapie identyfikowania granic ziaren. Na Rys. 4.10 po lewej stronie zaprezentowano typowy efekt tej operacji – przy górnej i prawej krawędzi widać wyraźnie zaznaczone duże obszary, co oznacza, że algorytm identyfikuje tam obecność dużych ziaren. Jednak, po przyjrzeniu się zdjęciu, które podlegało analizie, można zauważyć, że mniej wyraźne granice mniejszych ziaren zostały pominięte. Tego typu błędy są związane z zaszumieniem zdjęć, co zostało wyjaśnione w Podrozdziale 3.2. Co ważne, udział wspomnianego typu wyników w całości jest znikomy, w związku z czym można uznać, że wyniki uzyskane przy zastosowaniu metody są z dużym przybliżeniem poprawne.



Rysunek 4.11: Histogramy opisujące dystrybucję wielkości ziaren dla wybranych materiałów: (b) B02c, (c) i (d) B03c. Analiza wykonana na podstawie zdjęć SEM prezentowanych na Rys. 4.8. Część 1.



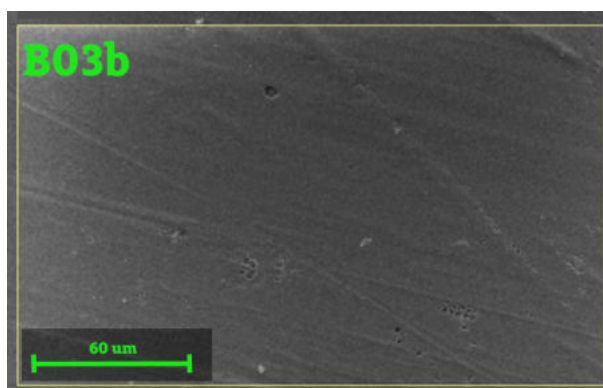
Rysunek 4.12: Histogramy opisujące dystrybucję wielkości ziaren dla wybranych materiałów: (e) i (f) B04e, (g) i (h) B05e. Analiza wykonana na podstawie zdjęć SEM prezentowanych na Rys. 4.8. Część 2.

W przypadku swobodnie chłodzonego materiału B05e uzyskano wartości średnich rozmiarów ziaren wynoszące 745 i 790 nm, z odchyleniem standardowym odpowiednio 700 nm oraz 827 nm. Otrzymane wyniki są co do wartości zbliżone do zdjęcia (e) materiału B04e. Należy zauważyć, że wyniki są zbieżne ze sobą – na podstawie obu fotografii możliwa była identyfikacja zarówno dużych ziaren, jak i mniejszych wytrąceń, co potwierdza obserwację o wyraźniejszym charakterze obu frakcji, w porównaniu z materiałem B04e. Wysoka wartość odchylenia standardowego świadczy natomiast, podobnie jak w przypadku poprzedniego opisywanego materiału, o niejednorodnej mikrostrukturze próbki. Dodatkowo, na obu histogramach występuje znaczny udział słupka o wartości 0 – może on być przypisany zidentyfikowanej za pomocą algorytmu obecności porów w próbce. Wartość ta jest większa dla histogramu na Rys. 4.12 (g) (0,45) niż 4.12 (h) (0,25). Jest to zgodne z wizualną oceną obu odpowiadających im fotografii SEM.

Za pomocą mikroanalizy EDX zbadano skład pierwiastkowy próbek materiałów B03b i B03c. Wybrane zostały próbki, które zidentyfikowano jako kompozyty typu szkło-ceramika, ponieważ uzyskanie i charakteryzacja materiałów tej klasy jest głównym celem niniejszej pracy. Wyselekcjonowano również materiały wytapiane w wysokich temperaturach ze względu na fakt, że ich stosowanie, zgodnie z informacjami prezentowanymi w 2.3.1 może być potencjalnie korzystne dla właściwości otrzymywanych kompozytów, niezbędne jest więc poznanie składu wytwarzanych w ten sposób materiałów. Prezentowane wyniki dla każdej z próbek składają się z fotografii SEM obszaru, na którym wykonywana była analiza oraz tabeli z informacjami o procentowej zawartości poszczególnych pierwiastków w danej próbce.

Tabela 4.4: Wyniki analizy EDX dla kompozytu B03b.

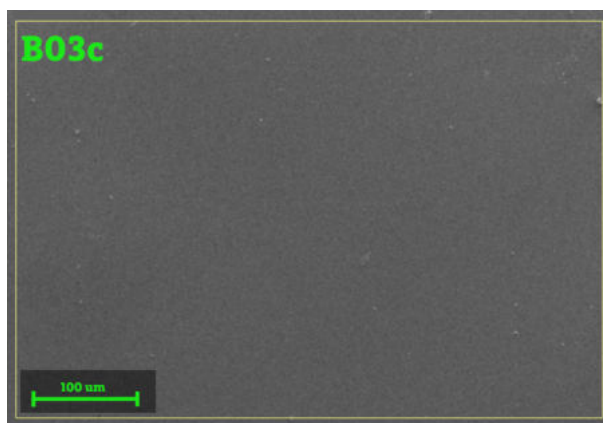
Pierwiastek	% at.	Błąd [%]
Bizmut	36,29	±7,59
Tlen	49,39	±3,20
Krzem	8,78	±0,38
Glin	5,55	±0,29



Rysunek 4.13: Obszar próbki materiału B03b wybrany do przeprowadzenia mikroanalizy pierwiastkowej.

Tabela 4.5: Wyniki analizy EDX dla kompozytu B03c.

Pierwiastek	% at.	Błąd [%]
Bizmut	35,55	$\pm 7,65$
Tlen	50,15	$\pm 3,36$
Krzem	9,87	$\pm 0,42$
Glin	4,42	$\pm 0,27$



Rysunek 4.14: Obszar próbki materiału B03c wybrany do przeprowadzenia mikroanalizy pierwiastkowej.

Najważniejszą informacją uzyskaną z wyników mikroanalizy jest to, że badane próbki z serii B03 zawierają od 8,87 do 9,87 at.% Si oraz od 4,42 do 5,55 at.% Al. Uzyskano zatem mierzalne potwierdzenie, że obserwowana degradacja tygli ceramicznych w procesie wytopów ma istotny wpływ na skład chemiczny otrzymywanych materiałów. Zatem, niewykluczone jest, że ma również wpływ na możliwość uzyskania w ten sposób zarówno samej klasy kompozytów typu szkło-ceramika, jak też stabilnej w temperaturze pokojowej fazy typu δ - Bi_2O_3 w ich składowej krystalicznej i jest dodatkową przesłanką za stosowaniem określenia „faza typu δ ”, którego wprowadzenie wyjaśniano wcześniej. Co więcej, uwzględniając wartość błędu systematycznego wyznaczenia zawartości określonych pierwiastków w materiałach, która znajduje się w zakresie 0,14–0,38 at.% można zaryzykować stwierdzenie, że poziom zanieczyszczenia nie zależy w istotny sposób od stosowanych temperatur wytopu, w badanym ich zakresie.

Udokładnianie struktury metodą Rietvelda

Dla każdego z prezentowanych dyfraktogramów materiałów z serii B02 – B05 wykonano udokładnienie struktury metodą Rietvelda. W celu uzyskania możliwie odzwierciedlających rzeczywistość i stabilnych rezultatów testowano trzy, opisywane w części teoretycznej, w Podrozdziale 2.2.3, modele struktury δ -Bi₂O₃: Sillena, Gattowa i Willisa. Porównując parametry statystyczne oraz wizualną zgodność dyfraktogramów rzeczywistych i teoretycznych, uznano że dla opisywanych w pracy materiałów najlepiej sprawdza się model Gattowa. Typowy wykres uzyskiwany w ramach tej części badań przedstawiono w Podrozdziale 3.1.

Ze względu na informacje uzyskane z mikroanalizy składu pierwiastkowego, podjęto próbę zmodyfikowania modelu teoretycznego struktury, umieszczając w nim jony Al oraz Si w pozycji jonów Bi (podstawienie). Wyniki spełniające normy jakościowe uzyskano jedynie dla wariantu, w którym do modelu teoretycznego włączone zostały wyłącznie jony Si. Wyniki, tj. stałą sieci, parametry R_{wp} , U_{iso} , a także, wyznaczony na podstawie dopasowania średni rozmiar ziaren, dla dyfraktogramów próbek z poszczególnych serii zaprezentowano w Tabelach 4.6 – 4.9 i Tabelach 4.6 – 4.9, odpowiednio dla modelu oryginalnego oraz modyfikowanego przez dodanie jonów Si. W przypadku drugiej serii wyników wyznaczono i zaprezentowano dodatkowy parametr – ΔR_{wp} , opisujący różnicę pomiędzy wartościami tych współczynników w obu modelach ($\Delta R_{wp} = R_{wp}[\text{model podstawowy}] - R_{wp}[\text{model modyfikowany Si}]$). Zatem, wyniki mniejsze od zera oznaczają, że mniejszą wartość miał parametr statystyczny przy modelu podstawowym, natomiast większe od zera – modyfikowanym.

Tabela 4.6: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B02 z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ .

Próbka	a [Å]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [Å ²]	R_{wp}
B02b	5,52(9)	80	(Bi) 0,041(3)	5,24%
		130	(O) 0,0053(5)	
B02c	5,53(2)	14	(Bi) 0,127(9)	9,86%
		29	(O) 0,027(3)	
B02d	5,53(1)	17	(Bi) 0,125(9)	6,62%
		53	(O) 0,011(4)	
B02e	5,52(9)	19	(Bi) 0,121(6)	8,54%
		29	(O) 0,072(6)	

Tabela 4.7: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B03 z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ .

Próbka	a [\AA]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [\AA^2]	R_{wp}
B03b	5,53(3)	29	(Bi) 0,023(5)	6,99%
		96	(O) 0,012(1)	
B03c	5,53(6)	43	(Bi) 0,034(4)	8,61%
		124	(O) 0,076(8)	
B03d	5,53(4)	21	(Bi) 0,149(4)	9,32%
		35	(O) 0,076(6)	
B03e	5,53(6)	1 000	(Bi) 0,128(9)	9,18%
		201	(O) 0,02(9)	

Tabela 4.8: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B04 z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ .

Próbka	a [\AA]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [\AA^2]	R_{wp}
B04c	5,53(4)	140	(Bi) 0,032(4)	14,99%
		420	(O) 0,159(4)	
B04d	5,53(4)	128	(Bi) 0,046(7)	13,84%
		343	(O) 0,136(0)	
B04e	5,53(4)	67	(Bi) 0,058(8)	13,35%
		148	(O) 0,154(8)	

Tabela 4.9: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B05 z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ .

Próbka	a [\AA]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [\AA^2]	R_{wp}
B05c	bd	bd	bd	bd
B05d	5,53(6)	1 356	(Bi) 0,060(7)	10,25%
		676	(O) 0,094(3)	
B05e	5,53(6)	876	(Bi) 0,090(5)	11,95%
		1 648	(O) 0,023(8)	

Tabela 4.10: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B02 z zastosowaniem modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez dodanie jonów Si w pozycji jonów Bi.

Próbka	a [\AA]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [\AA^2]	R_{wp}	ΔR_{wp}
B02b	5,53(4)	76 124	(Bi) 0,074(1) (Si) 0,517(6) (O) 0,052(7)	5,78%	-0,54%
B02c	5,53(2)	42 99	(Bi) 0,070(3) (Si) 0,149(3) (O) 0,077(4)	10,0%	-0,14%
B02d	5,53(4)	22 78	(Bi) 0,090(3) (Si) 0,163(5) (O) 0,012(2)	5,21%	1,41%
B02e	5,52(8)	27 105	(Bi) 0,081(9) (Si) 0,473(6) (O) 0,044(5)	8,94%	-0,4%

Tabela 4.11: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B03 z zastosowaniem modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez dodanie jonów Si w pozycji jonów Bi.

Próbka	a [\AA]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [\AA^2]	R_{wp}	ΔR_{wp}
B03b	5,53(3)	40 99	(Bi) 0,098(7) (Si) 0,135(9) (O) 0,047(6)	5,87%	1,12%
B03c	5,53(6)	28 67	(Bi) 0,078(4) (Si) 0,481(3) (O) 0,058(4)	6,91%	1,7%
B03d	5,53(5)	37 75	(Bi) 0,102(4) (Si) 0,518(5) (O) 0,020(6)	10,91%	-1,59%
B03e	5,53(4)	186 688	(Bi) 0,105(7) (Si) 0,073(4) (O) 0,037(2)	6,72%	2,46%

Tabela 4.12: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B04 z zastosowaniem modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez dodanie jonów Si w pozycji jonów Bi.

Próbka	a [Å]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [Å ²]	R_{wp}	ΔR_{wp}
B04c	5,53(5)	158 345	(Bi) 0,044(7) (Si) 0,125(7) (O) 0,045(3)	13,21%	1,78%
B04d	5,53(8)	120 425	(Bi) 0,107(7) (Si) 0,416(3) (O) 0,032(6)	14,26%	-0,42%
B04e	5,53(4)	87 193	(Bi) 0,112(4) (Si) 0,083(4) (O) 0,045(1)	12,87%	0,48%

Tabela 4.13: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B05 z zastosowaniem modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez dodanie jonów Si w pozycji jonów Bi.

Próbka	a [Å]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [Å ²]	R_{wp}	ΔR_{wp}
B05c	bd	bd	bd	bd	bd
B05d	5,53(5)	1 126 789	(Bi) 0,011(4) (Si) 0,045(7) (O) 0,031(2)	9,81%	0,44%
B05e	5,53(5)	726 1 524	(Bi) 0,009(4) (Si) 0,047(2) (O) 0,025(6)	10,15%	1,8%

Generalnie, trudności w wykonaniu procedury Rietvelda dla badanych materiałów, skutkujące pogorszeniem jakości dopasowania, co objawia się m. in. zawyżonym parametrem R_{wp} , wynikają z ich kompozytowego charakteru. Obecność tzw. „halo” amorficznego znacznie komplikuje wybór odpowiedniej funkcji tła, natomiast poszerzenie i asymetria refleksów, związane z niewielkim rozmiarem ziaren stwarza liczne problemy z poprawnym wyznaczeniem funkcji ich profilu.

Mimo to, dla większości danych uzyskanych na podstawie obu modeli wartości R_{wp} oscylują przedziale 5,24% – 10% (górną z podanych wartości jest niejednokrotnie uznawana za granicę rozsądnego dopasowania, z punktu widzenia statystycznego). Ocena tego parametru

pozwała w tych przypadkach stwierdzić, że uzyskano dobre jakościowo dopasowania. Dla niektórych materiałów, np. B05d, B05e (Tab. 4.9), czy B03d (Tab. 4.11) wartość R_{wp} wynosiła nieco powyżej 10%. Jednakże, po skrupulatnej ocenie wizualnej zbieżności danych doświadczalnych uznano, że pomimo tego, dopasowanie można uznać za dostatecznie dobre. Wyższe wartości tego parametru (12,87% – 14,26%), statystycznie świadczące o mniejszej dokładności dopasowania, uzyskano dla materiałów z serii B04, co jest zrozumiałe, biorąc pod uwagę, że w dyfraktogramach obecne są refleksy pochodzące od niezidentyfikowanej fazy krystalicznej, innej niż faza typu fluorytu. Również w tym przypadku wykonano ocenę wizualną dopasowania refleksów pochodzących od fazy typu δ , widocznych w danych doświadczalnych, do modelu i uznano, że w tym zakresie analiza daje zadowalające rezultaty. W serii danych istnieje również artefakt w postaci próbki B05c, dla której niemożliwe było uzyskanie stabilnych danych strukturalnych, zarówno wykorzystując model podstawowy, jak i modyfikowany. Otrzymane wartości parametrów U_{iso} mieszczą się w przedziale $0,023(5) [\text{\AA}^2] < U_{iso} < 0,149(4) [\text{\AA}^2]$ dla jonów bizmutu, $0,0053(5) [\text{\AA}^2] < U_{iso} < 0,154(8) [\text{\AA}^2]$ dla jonów tlenu i $0,045(7) [\text{\AA}^2] < U_{iso} < 0,518(5) [\text{\AA}^2]$ dla jonów krzemu. Wyniki te można uznać za rozsądne, biorąc pod uwagę temperaturę prowadzenia pomiaru (ok. $25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$) a także fakt, że faza typu δ jest fazą metastabilną, w tym przypadku zamrożoną konfiguracyjnie w temperaturze pokojowej, w otoczeniu matrycy amorficznej.

Uzyskane wartości stałej sieci dla modelu podstawowego znajdują się w zakresie $5,52(9) [\text{\AA}] < a < 5,53(6) [\text{\AA}]$, natomiast dla wersji modyfikowanej krzemem – $5,52(8) [\text{\AA}] < a < 5,53(8) [\text{\AA}]$. Jest to wartość mniejsza niż w oryginalnym modelu Gattowa, gdzie $a = 5,665 \text{ \AA}$. Przyczyną istnienia tej różnicy może być zarówno efekt rozszerzalności temperaturowej, jak też naprężenie struktury przez obecność matrycy szklistej i niewielki rozmiar ziaren lub wbudowanie się w nią jonu o mniejszym promieniu. Przy czym należy zauważyć, że nie występują istotne z fizycznego punktu widzenia różnice pomiędzy uzyskanymi wartościami, względem testowanych parametrów syntezy (tj. temperatury wytopu, szybkości obrotu walców i tempa chłodzenia). Co za tym idzie, nie zaobserwowano również żadnego trendu w zmianie stałej sieci względem tych parametrów. Podsumowując tą część analizy zastosowanych modeli, nie zaobserwowano istotnego pogorszenia lub polepszenia jakości dopasowania, a co za tym idzie drastycznych zmian co do wartości parametrów struktury po zastosowaniu modelu modyfikowanego przez częściowe podstawienie w strukturze jonów krzemu. Na tej podstawie wyciągnięto wniosek, że badane podstawienie jest w teorii możliwe, ale uzyskane wyniki stanowią jedynie poszlakę i nie mogą być uznane za jednoznaczny dowód na potwierdzenie tej hipotezy.

Wspomniane wcześniej asymetrie i poszerzenie refleksów krystalicznych w dyfraktogramach badanych materiałów to nie jedyne specyficzne charakteryzujące je aspekty. Prowadząc procedurę udokładniania struktury spostrzeżono, że niektóre refleksy krystaliczne mają nietypowy stosunek intensywności względem siebie. Powodowało to nieprawidłowe wyznaczenie war-

tości tego parametru w modelu teoretycznym i przez to uzyskanie mało wiarygodnych danych strukturalnych. Na podstawie teorii dotyczącej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz techniki Rietvelda [91, 104] postulowano, że opis kształtu ziaren i/lub naprężeń w materiale nie mogą być realizowane za pomocą podstawowego modelu izotropowego, ponieważ wykazują właściwości anizotropowe. Objawem tego jest specyficzna zmiana poszerzenia refleksów Braggowskich i/lub ich intensywności, zależna od wartości współczynników $(h k l)$. Według prac autorów J. F. Nye'a i R. B. Linsday [105] oraz E. Talebian i M. Talebian [106] kryształy o symetrii kubicznej również mogą wykazywać opisane wyżej właściwości. Idea ta była rozważana, zarówno na gruncie matematycznym, jak i w zastosowaniu do praktycznej analizy danych przez A. Leinewebera [104] oraz zespół T. Ungara *et al.* [107] – autorzy prac wskazują, że w przypadku kryształów o symetrii kubicznej najsilniejsze właściwości anizotropowe są obserwowalne dla kierunków $[h 0 0]$ oraz $[h h h]$.

W programie GSAS-II istnieje możliwość wprowadzenia poprawki ze względu na właściwości anizotropowe, przez modyfikację opcji *Domain size model* (wpływa na charakterystykę kształtu ziaren) oraz *Mustrain model* (zmienia opis naprężeń w materiale). Po wprowadzeniu założenia o modelu anizotropowym możliwe jest wskazanie konkretnych współczynników $(h k l)$. Dzięki temu przetestowano model anizotropowy kształtu ziaren oraz naprężeń wg opisanych założeń, zarówno dla podstawowego, jak też modyfikowanego wzorca fazy δ , co doprowadziło do ustabilizowania modeli i poprawy jakości dopasowań. Ostatecznie, parametry strukturalne, prezentowane w Tabelach 4.6 – 4.13 uzyskano identyfikując właściwości anizotropowe dla współczynników $(h k l)$ równych $(1 1 1)$ w przypadku materiałów z serii B02 – B04 oraz $(h k l)$ równych $(1 0 0)$ w przypadku serii B05.

Zastosowane poprawki do modeli teoretycznych są niezwykle istotne dla prowadzonych badań, nie tylko przez poprawienie jakości dopasowań, ale również ze względu na wpływ na sposób podania informacji o średniej wielkości ziaren, kluczowego w tym przypadku parametru opisującego mikrostrukturę badanych materiałów. Przy założeniu istnienia efektów anizotropowych dla dyfraktogramu każdego materiału otrzymano dwie wartości tego parametru – pierwsza z nich została obliczona w kierunku równikowym [ang. *equatorial size*], druga zaś – osiowym [ang. *axial size*]. Otrzymane wyniki obliczeń zestawiono w Tabeli 4.14 z danymi uzyskanymi na podstawie fotografii SEM, w przypadku próbek dla których badanie to zostało wykonane. Wyłączając materiał B04e, którego problematyczność była opisywana wcześniej, stwierdzono, że zgodność wyników pochodzących z obu metod jest dobra, w granicach ich niepewności. Stąd można przypuszczać, że modele teoretyczne z pewnym przybliżeniem poprawnie odzwierciedlają dane rzeczywiste.

Tabela 4.14: Zestawienie wartości średnich rozmiarów ziaren dla materiałów serii B02 – B05, wynikających z analizy zdjęć SEM oraz udokładniania struktury metodą Rietvelda. Oznaczenia: (eq) – kierunek równikowy, (a) – kierunek osiowy. Rozmiar ziaren podany w nanometrach.

B02c		B03c		B04e		B05e	
a	b	c	d	e	f	g	h
28 (19)	45 (20)	50 (26)	30 (22)	717 (728)	4 681 (3 859)	745 (700)	790 (827)
Wyniki uzyskane z procedury Rietvelda dla modelu podstawowego							
(eq) 14		(eq) 43		(eq) 67		(eq) 876	
(a) 29		(a) 124		(a) 148		(a) 1 648	
Wyniki uzyskane z procedury Rietvelda dla modelu modyfikowanego							
(eq) 42		(eq) 28		(eq) 87		(eq) 726	
(a) 99		(a) 67		(a) 193		(a) 1 524	

Naturalnie, również w przypadku wyznaczania wartości średniej wielkości ziaren nie obyło się bez artefaktów w postaci wyników, które wydają się nie mieć pokrycia w rzeczywistości, np. rozmiar ziaren w kierunku osiowym dla próbki B03e, uzyskany dla obu testowanych modeli, prezentowany w Tabelach 4.7 i 4.11. Jednakże, w ujęciu ogólnym zasadny wydaje się wniosek, iż ze względu na naprężenia obecne w materiale, których charakter może być skomplikowany ze względu na klasę nanomateriałów, jakimi są nanokompozyty typu szkło-ceramika, uzyskanie ziarna, w których ustabilizowano fazę typu δ -Bi₂O₃ nie są sferyczne, a ich ułożenie w objętości próbki jest przypadkowe.

Niemniej, odkrycie obecności krzemu i glinu w próbkach otrzymanych kompozytów pozwoliło na postawienie kolejnych zagadnień badawczych, adresowanych w rozprawie. Należało podjąć próbę zbadania, czy i jeśli tak, które z domieszek są niezbędne do ustabilizowania w temperaturze pokojowej fazy typu δ -Bi₂O₃ w formie materiału kompozytowego (uzyskane wyniki opisano w Rozdziale 5) oraz jaka jest ich funkcja (są czynnikiem wspomagającym tworzenie się matrycy szklistej, czy wbudowują się w strukturę krystaliczną materiału).

Rozdział 5

Możliwość uzyskania nanomateriałów z fazą typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w innych układach tlenkowych

Synteza materiałów

Na podstawie wyników eksperymentalnych, zaprezentowanych w poprzednim rozdziale, potwierdzono możliwość wytworzenia kompozytów typu szkło-ceramika ze stabilną w temperaturze pokojowej fazą typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Jednakże, analiza składu pierwiastkowego wykazała, iż na etapie syntezy do materiału dostały się zanieczyszczenia w postaci tlenków glinu i krzemu. Stąd też kolejnym etapem badań było przeprowadzenie eksperymentu mającego na celu sprawdzenie, jak obecność zidentyfikowanych dodatkowych tlenków wpływa na możliwość uzyskania nanomateriałów w formie nanokompozytów typu szkło-ceramika oraz stabilizację fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ w materiałach tej klasy.

Etapy syntezy w tej części eksperymentu są identyczne, jak zaprezentowane w Rozdziale 4. Jednakże, ze względu na postawiony cel, poszczególne aspekty technologiczne uległy dalszym modyfikacjom. Po pierwsze, konieczne było wprowadzenie możliwie ścisłej kontroli nad ilością domieszek wprowadzanych do materiału na etapie wytopu, stąd tygle ceramiczne zostały zastąpione przez platynowo-irydowe (95% Pt, 5% Ir). Wobec braku mierzalnych różnic w dyfraktogramach dla poszczególnych materiałów w zależności od temperatury wytopu zdecydowano o prowadzeniu syntez w 900°C i/lub 1000°C (ozn. e i c z Rozdziału 4, utrzymane również w ramach możliwości w tej części pracy). Pozostawiono tempa obrotu walców wynoszące 400 RPM oraz 800 RPM, jako dające na tyle różny czas kontaktu materiału z powierzchnią walców, że możliwe będzie zaobserwowanie ewentualnego wpływu tempa chłodzenia na strukturę i mikrostrukturę otrzymywanych materiałów.

Pod kątem składu tlenkowego zdecydowano o wytworzeniu 4 grup materiałów:

- Bi_2O_3 – oznaczenie serii B;
- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ – oznaczenie serii BA;
- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ – oznaczenie serii BS;
- $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ – oznaczenie serii BAS.

Serie B, BA oraz BS w tym eksperymencie miały charakter czysto kontrolny. Próby polegające na wytopieniu czystego tlenku bizmutu (III) w tyglu PtIr miały pozwolić sprawdzić, czy jakakolwiek domieszka jest niezbędna do uzyskania materiału z fazą typu δ - Bi_2O_3 przy zastosowaniu techniki szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej. Kolejne dwie serie – BA i BS – czy możliwe jest uzyskanie materiałów z tą fazą, stosując pojedyncze domieszkowanie. Wreszcie synteza próbek z ostatniej serii – BAS – miała na celu sprawdzenie, czy możliwe jest odtworzenie procedury, kontrolując poziom domieszkowania i uzyskanie wyniku zbliżonego do prezentowanych w poprzednim rozdziale. W przypadku powodzenia pozwoliłoby to na uzyskanie większej powtarzalności procesu syntezy.

Jako punkt wyjścia do ustalenia konkretnych składów nominalnych mieszanin wsadowych posłużyły wyniki badań składu pierwiastkowego materiałów uzyskanych z wytopów w tyglach ceramicznych. Dane na temat parametryzacji procesu technologicznego i konkretnych składów grup kontrolnych (B, BA i BS) przygotowywanych materiałów zawarto w Tabeli 5.1, natomiast dla próby dalszej optymalizacji procesu w seriach BAS – w Tabeli 5.2. W tym przypadku zdecydowano również o pozostawieniu serii kontrolnej chłodzonej bez wykorzystania techniki *twin-rollers* (analogicznie do poprzedniego rozdziału próbki zostały oznaczone parametrem 0 RPM).

Tabela 5.1: Oznaczenia materiałów kontrolnych, wytworzonych metodą chłodzenia z fazy ciekłej w tyglach PtIr, w zależności od temperatury wytopu, tempa obrotu walców i składu mieszanin wsadowych.

Ozn. serii	RPM	Temp. wytopu [°C]	Ozn. próbki	Skład nominalny
B06	400	900	B06-400	Bi_2O_3
	800		B06-800	
	1000		B06-1000	
BA1	400	1000	BA1c	95% Bi_2O_3 + 5% Al_2O_3
		900	BA1e	
BA2	800	1000	BA2c	
		900	BA2e	
BS1	400	1000	BS1-400	90% Bi_2O_3 + 10% SiO_2
	800		BS1-800	
BS2	400	1000	BS2-400	85% Bi_2O_3 + 15% SiO_2
	800		BS2-800	

Poziom domieszkowania ustalano w ten sposób, że usuwano jedną domieszkę, pozostawiając drugą na poziomie identycznym, jak oszacowany na podstawie badań składu pierwiastkowego (serie BA1 i BS1) lub zastępując usuwaną domieszkę taką samą zawartością procentową pozostającej w składzie materiału (seria BS2). W powyższej tabeli zauważalne jest jednak pew-

ne odstępstwo od reguły poziomu domieszkowania – nie została w niej uwzględniona seria BA2, natomiast materiały dla materiałów w seriach BS1 i BS2 deklarowana jest jedynie temperatura wytopu wynosząca 1000°C. Naturalnie, podejmowano próby wytworzenia, zarówno materiałów z 15-procentową zawartością Al₂O₃, jak i próbek systemu Bi₂O₃-SiO₂ w temperaturze 900°C. Niestety, w żadnym w wymienionych przypadków nie udało się stopić mieszanin, w związku z czym niemożliwe było uzyskanie kompozytów typu szkło-ceramika, będących głównym przedmiotem zainteresowania w niniejszej rozprawie.

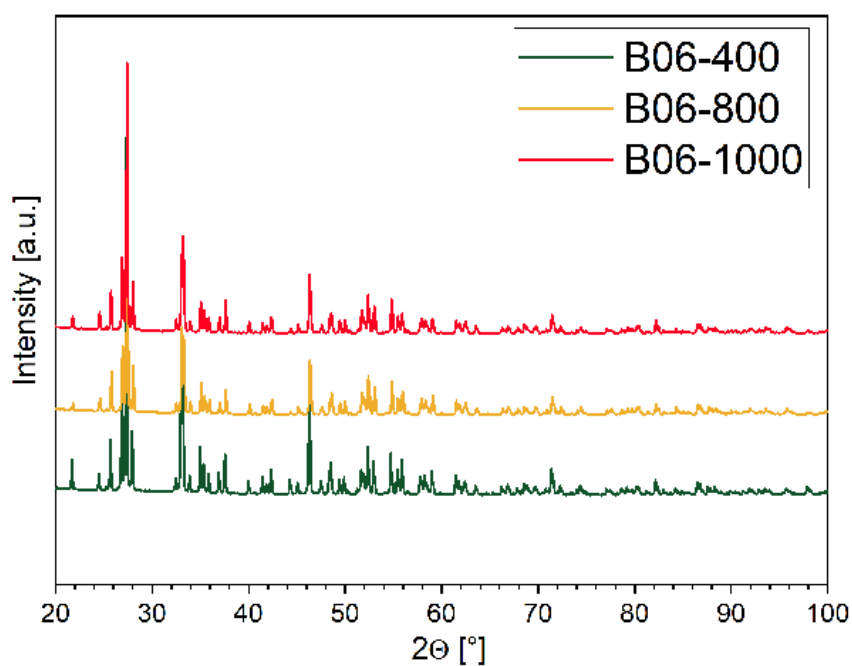
Tabela 5.2: Oznaczenia materiałów odwzorowujących skład kompozytów z oryginalnego eksperymentu, uzyskanych metodą chłodzenia z fazy ciekłej w tyglach PtIr, w zależności od temperatury wytopu i tempa obrotu walców.

Ozn. serii	RPM	Temp. wytopu [C]	Ozn. próbki	Skład nominalny
BAS1	800	1000	BAS1c	85% Bi ₂ O ₃ + 10% SiO ₂ + 5% Al ₂ O ₃
		900	BAS1e	
BAS2	400	1000	BAS2c	
		900	BAS2e	
BAS3	0	1000	BAS3c	
		900	BAS3e	

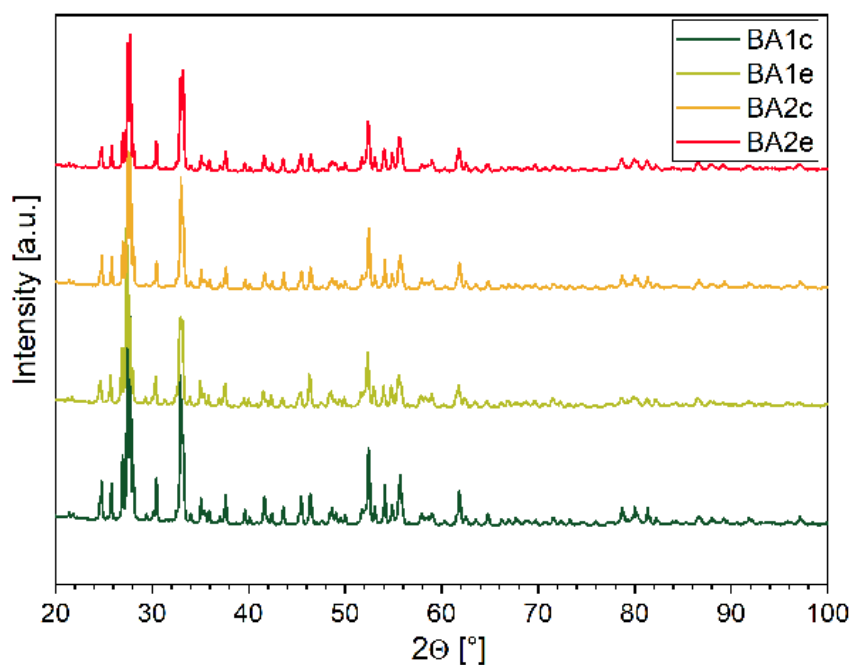
Wstępna charakteryzacja struktury i mikrostruktury materiałów

Podobnie jak w poprzednim eksperymencie, próbki materiałów uzyskanych w seriach wymienionych w Tabelach 5.1 i 5.2 zostały poddane badaniu metodą XRD w temperaturze pokojowej, w celu wstępnego scharakteryzowania struktury i mikrostruktury otrzymanych materiałów. Wyniki dla każdej serii zostały zaprezentowane w formie wykresów na Rys. 5.1 – 5.4.

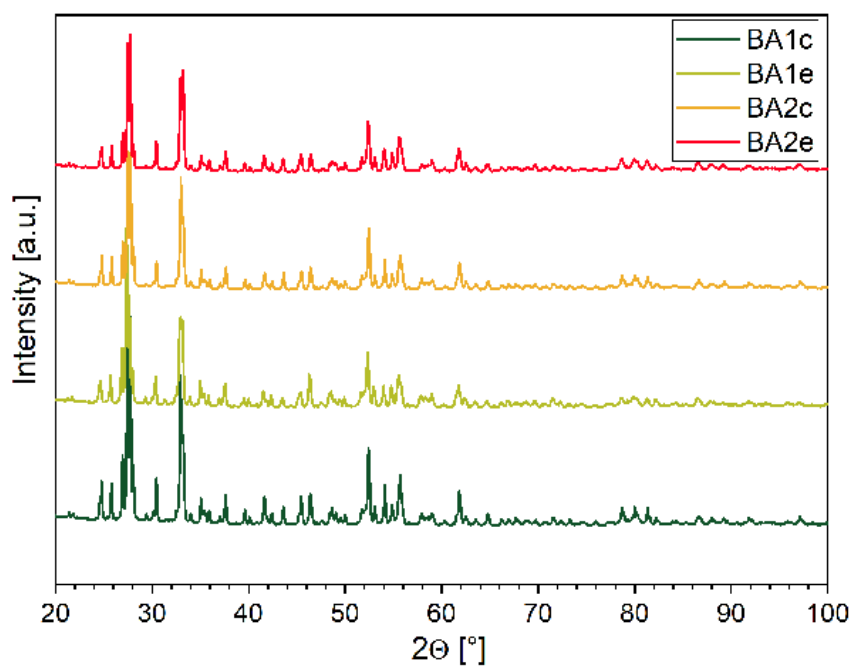
W żadnej z serii kontrolnych (B06, BA i BS) nie udało się ustabilizować w temperaturze pokojowej fazy typu δ -Bi₂O₃, niezależnie od zastosowanych parametrów syntezy. Dla wszystkich próbek zidentyfikowano jako przeważającą stabilną standardowo w tych warunkach fazę typu α -Bi₂O₃, o różnym poziomie zanieczyszczenia innymi fazami krystalicznymi, w zależności od składu nominalnego (zgodnie z oczekiwaniami materiały z serii B06 były najczystsze fazowo). Dodatkowo, na podstawie żadnego z dyfraktogramów nie stwierdzono udziału matrycy szklistej w wytworzonych materiałach, pomimo wykorzystania techniki *twin-rollers*.



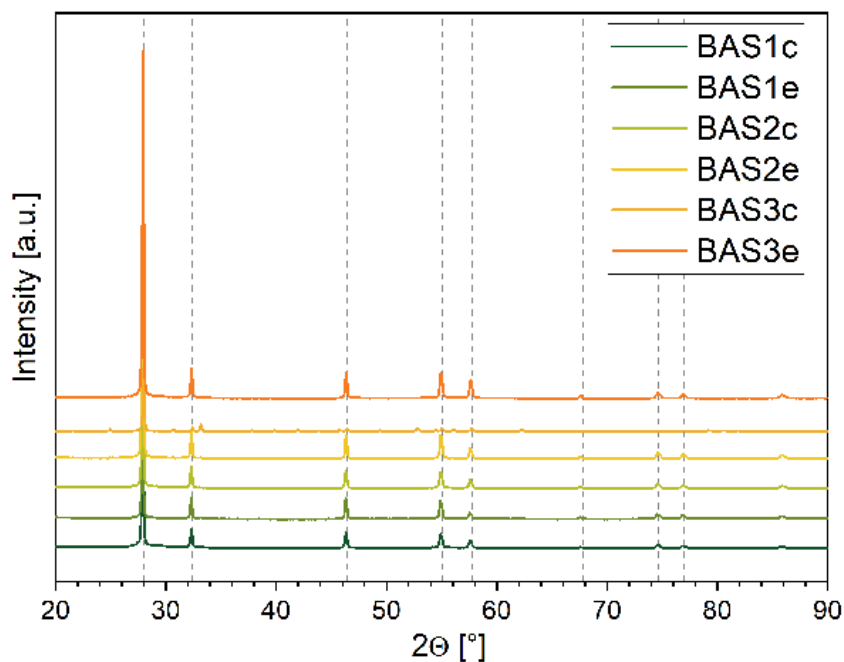
Rysunek 5.1: Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B06 – chłodzonych techniką *twin-rollers* z parametrami RPM 400, 800 i 1000.



Rysunek 5.2: Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii BA1 i BA2 – chłodzonych techniką *twin-rollers* z parametrami RPM 400 i 800.



Rysunek 5.3: Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii BS1 i BS2 – chłodzonych techniką *twin-rollers* z parametrami RPM 400 i 800.



Rysunek 5.4: Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii BAS1, BAS2 i BAS3 – chłodzonych techniką *twin-rollers*. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ widocznych w danym zakresie kątów 2θ .

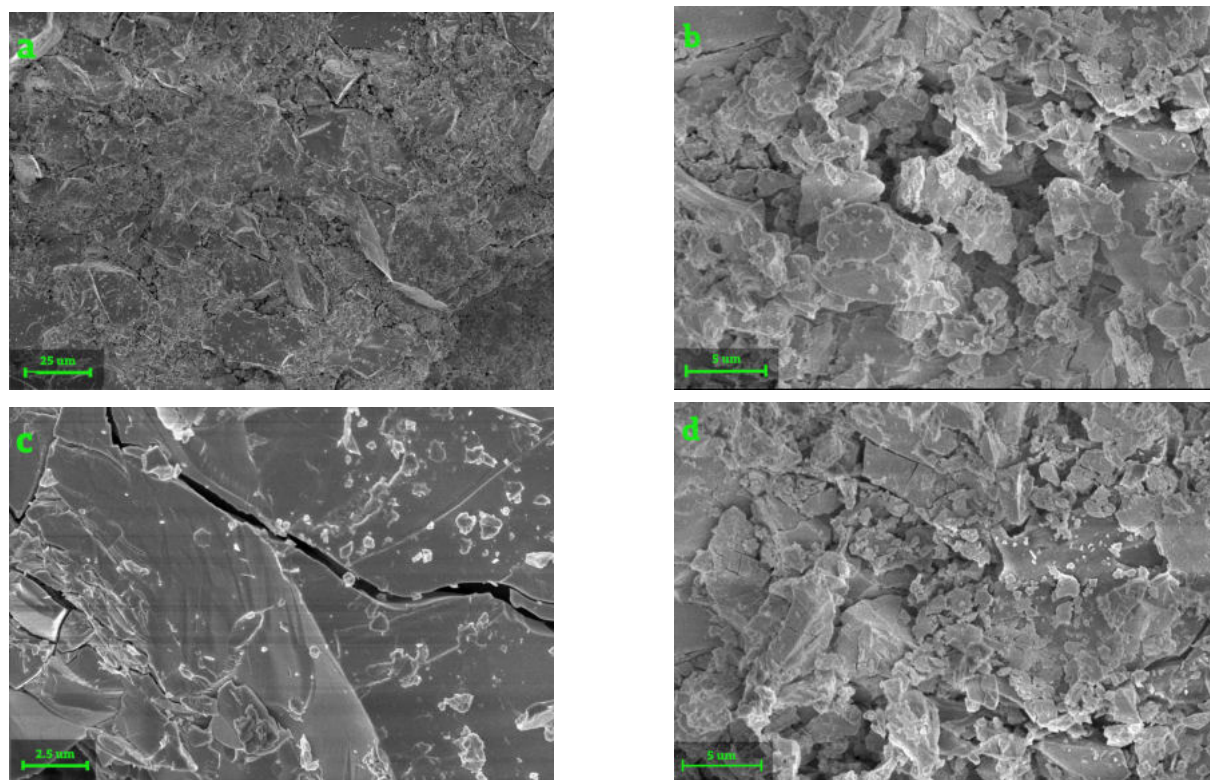
W przeciwieństwie do dyfraktogramów materiałów kontrolnych, wstępna analiza wyników XRD dla wszystkich próbek serii BAS1, BAS2 i BAS3 pozwala zidentyfikować fazę typu δ - Bi_2O_3 . Na wykresie dla materiału BAS3c wyraźnie widoczne są dodatkowe refleksy, znajdujące się w położeniach właściwych dla fazy typu γ - Bi_2O_3 , o intensywności na tyle niskiej, że nie pozwala na jednoznaczną identyfikację. Na pierwszy rzut oka wynik ten stwarza pozory znalezienia punktu granicznego stabilizacji pożądanej fazy. Jednak, biorąc pod uwagę, że efekt ten nie jest zauważalny dla próbki BAS3e, wytwarzanej w podobnych warunkach, można zaryzykować stwierdzenie, iż jest to raczej efekt związany z błędem operatora urządzeń.

Otrzymane w tych próbach materiały wydają się jednak różnić od swoich odpowiedników wytopionych w tyglach ceramicznych – w dyfraktogramach nie ma wyraźnego udziału pochodzącego od fazy amorficznej, w związku z tym, nie można wnioskować, by były to kompozyty typu szkło-ceramika. Co więcej, refleksy krystaliczne są wąskie i mają znaczną intensywność, co charakteryzuje zwykle materiały ceramiczne o dużych ziarnach. Dokonane na podstawie wyników prezentowanych w rozdziałach 4 oraz 5 obserwacje są w znacznej części zgodne z rozważaniami innych grup, zajmujących się podobnymi składami. Zespół O. Sanza *et al.* składy zawierające tlenki bizmutu i krzemu – $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ oraz $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, pod kątem możliwości uzyskania szkła na drodze szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej. Do wytopów używano w tej pracy różnego rodzaju tygli, m. in. platynowych i porcelanowych. Co ważne z punktu widzenia niniejszej pracy, w badaniach nie stwierdzono możliwości uzyskania szkła lub materiałów częściowo szklistych, jeśli wytopy prowadzone były w tyglach platynowych. Niestety, autorzy nie wykonują szczegółowej analizy uzyskanych materiałów krystalicznych, tym samym nie ma w tej materii danych porównania. Według artykułu możliwe było natomiast uzyskanie próbek szklistych dla wytopów w tyglach porcelanowych, w zbliżonych do wykorzystywanych w tej pracy temperaturach wytopu (890°C – 1300°C), jednakże przy znacznie większej zawartości SiO_2 [108]. Jest zatem prawdopodobne, że zwiększając udział procentowy SiO_2 w badanych materiałach, przy zachowaniu pozostałych parametrów syntezy, możliwe byłoby zwiększenie udziału matrycy szklistej. Podobne wnioski można wyciągnąć analizując inne prace, np. zespołu B. Bochentyn *et al.*, który uzyskał szkła stosując technikę szybkiego chłodzenia *melt quenching*, dla składów $40\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 60SiO_2 oraz $27\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 73SiO_2 [109]. Podobne, zespół J. Dinga *et al.* testował szkła powstałe ze skomplikowanych układów wielu tlenków, jednak mające w podstawie tlenki bizmutu i krzemu w stosunku 65SiO_2 - $20\text{Bi}_2\text{O}_3$ [110].

Dalsza część pracy jest poświęcona w przeważającej części materiałom, w których stabilizacja fazy typu δ zakończyła się sukcesem. W celu uszczegółowienia wstępnych obserwacji, dla dyfraktogramów materiałów serii BAS1, BAS2 i BAS3 wykonano procedurę udokładnienia struktury metodą Rietvelda. Dodatkowo, wybrane materiały scharakteryzowano za pomocą spektroskopii Ramana oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Uzyskane w ten sposób dane są prezentowane i omawiane w kolejnych sekcjach.

Opis mikrostruktury materiałów – skaningowa mikroskopia elektronowa

Na wybranych materiałach z serii BAS wykonano obrazowanie topografii powierzchni oraz przełomu próbki metodą SEM. Podobnie jak w przypadku próbek wytapianych w tyglach ceramicznych, dla mikrofotografii z widoczną mikrostrukturą wnętrza próbki przeprowadzono statystyczną analizę dystrybucji wielkości ziaren i wyznaczono wartość ich średniego rozmiaru, wraz z odchyleniem standardowym od wielkości średniej.



Rysunek 5.5: Zdjęcia SEM powierzchni i przełomów materiałów BAS1e i BAS2e: (a) powierzchnia BAS1e, (b) przełom BAS1e, (c) powierzchnia BAS2e, (d) przełom BAS2e.

Powierzchnia próbki BAS1e, prezentowana na zdjęciu Rys. 5.5(a) jest nierówna i chropowata – składa się z mniejszych płaskich fragmentów o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu μ , posiadających ostre krawędzie, ułożonych względem siebie w przypadkowy sposób. Są również widoczne liczne wytrącenia o nieregularnych kształtach i znacznie mniejszych rozmiarach. Powierzchnia próbki BAS2e, którą widać na Rys. 5.5 (c) różni się od pierwszej opisywanej próbki – jest monolitem, o gładkiej powierzchni i niewielkiej liczbie wytrąceń na niej. Jednak widać również, że próbka jest krucha. W środkowej części fotografii obecne jest duże pęknięcie, natomiast w lewym dolnym rogu można zaobserwować "łuszczenie się" materiału – serię w przybliżeniu równoległych do siebie pęknięć i "płatki" odpadające od głównego fragmentu próbki.

Fotografie przełomów próbek zostały pokazane na Rys. 5.5 (b) i (d), odpowiednio dla materiału BAS1e oraz BAS2e. W tym aspekcie oba materiały nie różnią się znacząco od siebie

– charakteryzują się dużymi ziarnami (na ogół rzędu kilku $\mu\text{ m}$) o nieregularnych kształtach i ostrych krawędziach. Wyraźnie widać również pory. Generalnie, biorąc pod uwagę mikrostrukturę otrzymanych materiałów, są one podobne do próbki B05e, mimo że była ona wytworzona bez udziału techniki *twin-rollers*.

Również w tym przypadku, dla przedstawionych fotografii SEM wewnątrz próbki podjęto próbę wyznaczenia dystrybucji wielkości ziaren. Niestety, zdjęcia charakteryzowały się zbyt dużą intensywnością szumu, co nie pozwoliło na uzyskanie wiarygodnego wyniku.

Udokładnianie struktury metodą Rietvelda

Dla każdego z prezentowanych dyfraktogramów serii BAS1 – BAS3 wykonano udokładnienie struktury metodą Rietvelda. Ponownie, ze względu na uzyskane parametry statystyczne oraz wizualną zgodność dyfraktogramów rzeczywistych i teoretycznych, uznano że najlepiej sprawdza się model Gattowa. Również w przypadku tych materiałów, podjęto próbę udokładnienia struktury za pomocą modelu podstawowego oraz modeli modyfikowanych przez umieszczenie w nich jonów Al i Si. Wyniki dobre jakościowo uzyskano dla modelu podstawowego i modyfikowanego przez włączenie do struktury jonów Si. Wartości stałej sieci, parametrów R_{wp} , U_{iso} oraz wyznaczony na podstawie dopasowania średni rozmiar ziaren dla dyfraktogramów poszczególnych próbek zaprezentowano w Tabelach 5.3 i 5.4, odpowiednio dla modelu podstawowego oraz modyfikowanego przez częściowe podstawienie w strukturze jonów krzemu za jony bizmutu. Dodatkowo, podobnie jak dla materiałów wytapianych w tyglach ceramicznych, dla struktury modyfikowanej obliczono również parametr ΔR_{wp} , opisujący różnicę pomiędzy wartościami tych współczynników w obu modelach. Wyniki mniejsze od zera oznaczają, że mniejszą wartość miał parametr statystyczny przy modelu podstawowym, natomiast większe od zera – modyfikowanym.

Dla danych uzyskanych na podstawie modelu podstawowego, wartości współczynnika R_{wp} oscylują w przedziale 5,98% – 9,81%. Podobnie jak w przypadku próbek uzyskanych z wytopów w tyglach ceramicznych, również dla materiałów BAS opis kształtu ziaren i naprężeń w materiale nie mogły być realizowane za pomocą modelu izotropowego. Poprawkę ze względu na właściwości anizotropowe wprowadzono poprzez zastosowanie modelu osiowego. Dla próbek BAS1c i BAS1c przyjęte współczynniki $(h k l)$ równe $(2 0 0)$, natomiast w przypadku pozostałych materiałów najlepszy rezultat uzyskano stosując wartości $(h k l)$ wynoszące $(1 0 0)$. Mimo wprowadzenia poprawki pozwalającej ustabilizować i poprawić jakość dopasowań, dla materiałów BAS2c i BAS2e wartość współczynnika R_{wp} , w tej procedurze, wynosiła kolejno 11,19% oraz 11,84%. Oczywistą przyczyną w przypadku drugiej z wymienionych próbek jest obecność szcążkowo wykryształizowanej innej fazy niż typu δ . Jednak, zaobserwowano też bardziej subtelny problem – uwzględnienie właściwości anizotropowych materiału w postaci modelu jednoosiowego nie wyczerpało dostatecznie ich opisu. W dalszym ciągu zauważalne było cha-

rakterystyczne dla nieuwzględnionych naprężeń niedopasowanie profilu niektórych refleksów braggowskich. Otrzymane wartości parametrów U_{iso} mieszczą się w przedziale $0,026(8) [\text{Å}^2] < U_{iso} < 0,192(2) [\text{Å}^2]$ dla jonów bizmutu, $0,032(1) [\text{Å}^2] < U_{iso} < 0,354(7) [\text{Å}^2]$ dla jonów tlenu i $0,045(0) [\text{Å}^2] < U_{iso} < 0,362(9) [\text{Å}^2]$ dla jonów krzemu. Podobnie jak w przypadku serii B02 – B05, wyniki można uznać za rozsądne, biorąc pod uwagę temperaturę prowadzenia pomiaru (ok. $25^\circ\text{C} = 298,15 \text{ K}$) a także fakt, że faza typu δ jest fazą metastabilną.

Tabela 5.3: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów serii BAS1 – BAS3, z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ . Oznaczenia związane ze średnim rozmiarem ziaren: (eq) – kierunek równikowy, (a) – kierunek osiowy.

Próbka	a [Å]	Rozmiar ziaren [nm]	U _{iso} [Å ²]	R _{wp}
BAS1c	5,54(5)	(eq) 3 389 (a) 672	(Bi) 0,028(6) (O) 0,125(1)	5,98%
BAS1e	5,54(4)	(eq) 1 059 (a) 427	(Bi) 0,026(8) (O) 0,078(5)	7,05%
BAS2c	5,54(6)	(eq) 618 (a) 384	(Bi) 0,105(1) (O) 0,075(7)	11,19%
BAS2e	5,54(9)	(eq) 609 (a) 191	(Bi) 0,073(6) (O) 0,109(9)	11,84%
BAS3c	5,54(4)	(eq) 271 (a) 137	(Bi) 0,131(7) (O) 0,081(6)	7,77%
BAS3e	5,54(7)	(eq) 289 (a) 142	(Bi) 0,107(2) (O) 0,078(4)	9,81%

Na podstawie wyników uzyskanych dla modyfikowanego modelu Gattowa można stwierdzić, że zadziałał on poprawnie dla materiałów serii BAS1 i BAS2, dając wartości parametru R_{wp} z zakresu 6,25% – 11,8% i zakres parametrów U_{iso} $0,028 [\text{Å}^2] < U_{iso} < 0,362(9) [\text{Å}^2]$. Zaskakujące wyniki uzyskano dla próbek z serii BAS3 – w tym przypadku zastosowanie drugiego modelu znacząco pogorszyło jakość dopasowania, pomimo zastosowania również tutaj poprawki związanej z wykazywanymi właściwościami anizotropowymi. Biorąc pod uwagę dotychczasową statystykę wyników otrzymywanych z procedury udokładniania struktury za pomocą tego wariantu modelu teoretycznego, trudno jest podać uzasadnienie takiego stanu rzeczy.

Uzyskane wartości stałej sieci, zarówno dla modelu podstawowego, jak i modyfikowanego, znajdują się w zakresie $5,54(4) [\text{Å}] < a < 5,54(9) [\text{Å}]$. Jest to wartość mniejsza niż w oryginalnym modelu Gattowa, ale większa niż w przypadku próbek pochodzących z tygli ceramicznych, niezależnie od tego czy były to próbki o wyraźnym charakterze kompozytowym (serie B02, B03), czy ceramiki o większych ziarnach (serie B04 i B05).

Obliczone średnie rozmiary ziaren wydają się potwierdzać obserwacje dokonane w ramach analizy zdjęć SEM – próbki charakteryzują się ziarnami mikrometrycznych rozmiarów. Duża dysproporcja pomiędzy uzyskanymi wielkościami równikowymi i osiowymi może być powiązana z zaobserwowanym wcześniej płaskim kształtem ziaren oraz pośrednio stanowić dodatkową wskazówkę, świadczącą za specyficznym, nieco innym niż w przypadku próbek wytapianych w tyglach ceramicznych, charakterem naprężeń w otrzymanych materiałach. Biorąc pod uwagę wskazane wcześniej niedostatki w zakresie uwzględnienia anizotropowych właściwości próbek, należy stwierdzić, iż w przyszłości należałoby przetestować bardziej złożony model eliptyczny w celu poprawy opisu struktury tych materiałów.

Tabela 5.4: Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów serii BAS1 – BAS3, z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy, modyfikowanego przez częściowe podstawienie jonów Bi jonami Si. Oznaczenia związane ze średnim rozmiarem ziaren: (eq) – kierunek równikowy, (a) – kierunek osiowy.

Próbka	a [Å]	Rozmiar ziaren [nm]	U_{iso} [Å ²]	R_{wp}	ΔR_{wp}
BAS1c	5,54(6)	(eq) 749 (a) 800	(Bi) 0,192(2) (Si) 0,045(0) (O) 0,032(1)	8,59%	-2,6%
BAS1e	5,54(4)	(eq) 2 245 (a) 357	(Bi) 0,028(2) (Si) 0,362(9) (O) 0,057(7)	6,25%	0,8%
BAS2c	5,54(9)	(eq) 2 904 (a) 740	(Bi) 0,062(9) (Si) 0,281(7) (O) 0,099(4)	10,2%	0,99%
BAS2e	5,54(5)	(eq) 825 (a) 345	(Bi) 0,058(6) (Si) 0,351(5) (O) 0,087(6)	11,8%	-0,05%
BAS3c	5,54(6)	(eq) 745 (a) 1 056	(Bi) 0,182(3) (Si) 0,162(8) (O) 0,016(1)	13,03%	-5,26%
BAS3e	5,54(7)	(eq) [bd] (a) [bd]	(Bi) 0,089(9) (Si) 0,071(9) (O) 0,354(7)	14,78%	-4,97%

Na podstawie danych zaprezentowanych w tym oraz poprzednim rozdziale można przypuszczać, że większy rozmiar komórki elementarnej wynika z faktu, że otrzymane w tyglach PtIr materiały w których uzyskano stabilną w temperaturze pokojowej fazę typu δ -Bi₂O₃, nie

są kompozytami, ale charakteryzują się dużymi ziarnami i porowatą strukturą. Jednakże, biorąc pod uwagę dane strukturalne serii B05, wytapianej w tyglach ceramicznych i chłodzonej swobodnie, której mikrostruktura jest zbliżona do próbek z serii BAS, przy mniejszej stałej sieci, należałoby zakładać, że nie jest to jedyny powód.

Szczegółowa analiza wyników XRD poprzez zastosowanie metody Rietvela oraz zestawienie otrzymanych danych z opracowaniem wykonanym na podstawie zdjęć SEM pozwoliły na stwierdzenie, że oprócz wyraźnych różnic w mikrostrukturze próbek (np. pomiędzy kompozytami z serii B02 i B03, a ceramiką serii B04 i B05), w badanych materiałach mogą istnieć bardziej subtelne, trudne do zauważenia. Przykładowo, pozornie podobne do siebie wizualnie na dyfraktogramach i zdjęciach SEM materiały serii B05 i BAS charakteryzują się nieco innymi parametrami strukturalnymi.

Różnice w otrzymywanej fazie typu δ – spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana, ze względu na bardziej lokalny niż XRD charakter pomiaru, jest szczególnie użyteczną techniką, jeśli chodzi o identyfikację śladowych ilości szkła lub innej fazy krystalicznej w badanym materiale podstawowym. W przypadku analizowanych próbek z serii BAS i B05 jest to szczególnie istotne, ponieważ może pozwolić na lepsze opisanie różnic pomiędzy poszczególnymi materiałami, w których z sukcesem ustabilizowano fazę typu δ .

Według zgromadzonej na ten temat literatury, najlepiej opisane i najbardziej charakterystyczne jest widmo dla fazy α - Bi_2O_3 , składające się z wielu pików ramanowskich [111, 112]. Charakterystyczne dla fazy β piki występują dla wartości przesunięć ok. 125, 314, 376 i 470 cm^{-1} , natomiast dla fazy γ – ok. 144, 278, 384, 475 i 550 cm^{-1} [113]. Typowe dla fazy δ - Bi_2O_3 widmo Ramana posiada tylko jeden aktywny ramanowski fonon o symetrii T_{g2} i z tego powodu w tym przypadku obserwuje się jedynie szeroki pik dla przesunięcia 630 cm^{-1} [114–116]. Niestety, często w widmach opisanych faz tlenku bizmutu występują dodatkowe piki o niższych intensywnościach, których interpretacja w literaturze nie jest jednoznaczna.

W przypadku próbek zawierających w składzie Bi_2O_3 posiadających fazę szklistą, np. badanych w niniejszej pracy kompozytach, obserwuje się znaczne poszerzenie występujących pików ramanowskich, a otrzymane widmo można podzielić na dwa zasadnicze zakresy. Dla niskich częstotliwości, poniżej wartości 200 cm^{-1} występują piki związane z drganiami jonów bizmutu, natomiast piki powyżej tej wartości powstają na skutek drgań jonów tlenu w otoczeniu jonów bizmutu, powodując wydłużenie wiązania pary Bi–O lub symetryczne rozciąganie wiązań Bi–O–Bi.

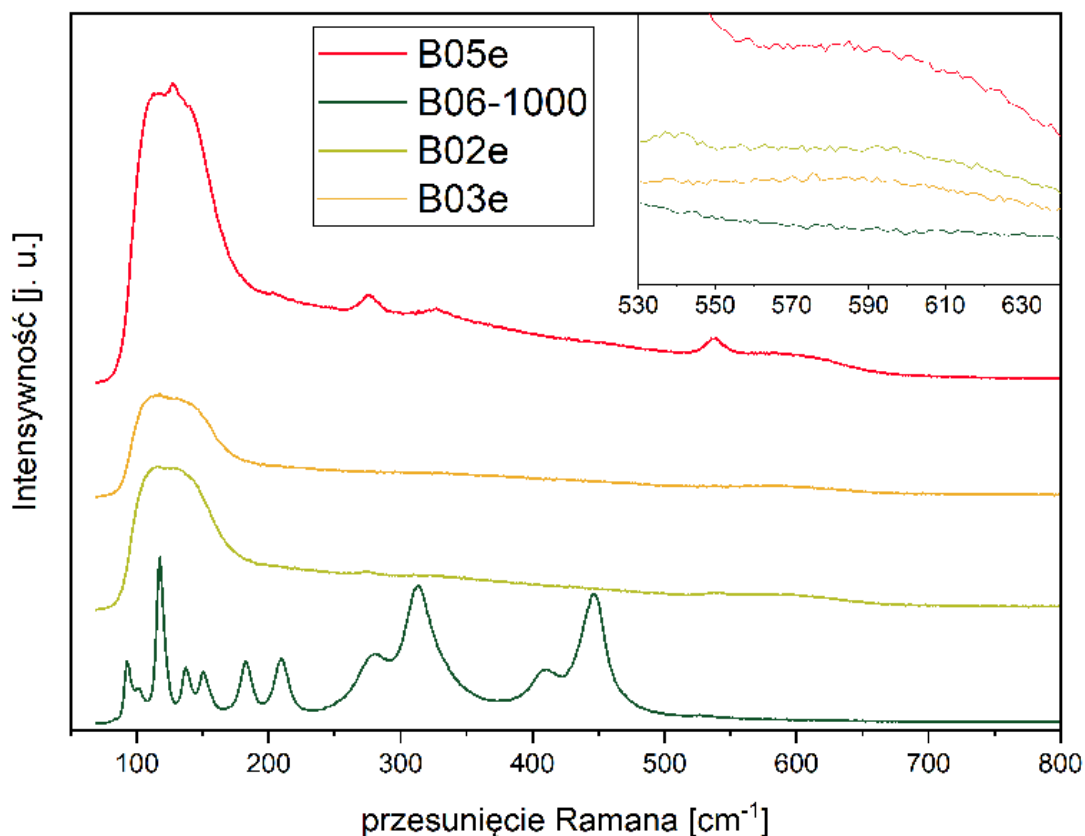
Do tej części badań zdecydowano się przeznaczyć wybrane materiały z tygli ceramicznych oraz domieszkowanych w kontrolowany sposób jednocześnie tlenkami glinu oraz krzemu. Wykonano również pomiar kontrolny na próbce niedomieszkowanej wytopionej w tyglu PtIr.

Tabela 5.5: Podstawowe informacje nt. struktury i mikrostruktury próbek poddanych badaniu metodą spektroskopii Ramana. Wartość stałej sieci podana w nawiasie kwadratowym obliczona z modelu modyfikowanego.

Próbka	Param. wytopu	Typ tygla	a [Å]	Struktura i mikrostruktura
B02e	900°C 1000 RPM	ceramiczny	5,52(9) [5,52(8)]	faza typu δ kompozyt szkło-ceramika
B03e	900°C 1000 RPM		5,53(6) [5,53(4)]	
B05e	900°C 0 RPM		5,53(6) [5,53(5)]	faza typu δ ceramika
BAS1c	1000°C 800 RPM	PtIr	5,54(5) [5,54(6)]	faza typu δ ceramika
BAS1e	900°C 800 RPM		5,54(4) [5,54(4)]	
BAS3e	1000°C 0 RPM		5,54(4) [5,54(6)]	
BAS3c	900°C 0 RPM		5,54(7) [5,54(7)]	faza typu δ , zanieczyszczona ceramika
B06-1000	900°C 1000 RPM		nd	faza α ceramika

Podstawowe informacje strukturalne badanych próbek, istotne z punktu widzenia tej analizy, zebrano w Tabeli 5.5, natomiast wyniki zaprezentowano na Rys. 5.6, 5.7 i 5.8.

Na Rys. 5.6 przedstawiono wykresy dla materiałów wytapianych w tyglu ceramicznym, wraz z widmem kontrolnym, zmierzonym dla próbki B06-1000. Próbka kontrolna posiada refleksy charakterystyczne dla fazy α - Bi_2O_3 , co jest zgodne z dotychczasowymi obserwacjami tych materiałów. W widmach dla próbek B02e i B03e widoczny jest przede wszystkim szeroki pik dla wartości przesunięcia ok. 120 cm^{-1} , który może świadczyć zarówno o braku uporządkowania, jak również dużej liczbie niewysyconych wiązań w badanym materiale. Według V. G. Keramidasa i W. B. White'a [117] możliwą interpretacją jest powiązanie efektu poszerzenia tego piksu z obecnością zdefektowanej struktury fluorytowej, a więc w tym przypadku, typu δ - Bi_2O_3 . Drugim obserwowanym dla tych materiałów elementem widm jest poszerzony i rozmyty pik ok. 600 cm^{-1} , który może być przypisany fazie typu δ . Dla wygody obserwacji tego efektu powiększono fragment rysunku, w zakresie przesunięć $530 - 640\text{ cm}^{-1}$ (prawy górny róg Rys. 5.6). Według danych literaturowych pik dla tej fazy, występuje w 630 cm^{-1} , jednakże tego typu przesunięcie jest efektem spodziewanym dla próbek zawierających fazę szklistą.



Rysunek 5.6: Widma ramanowskie próbek B02e, B03e, B05e oraz B06-1000 (próbka kontrolna). Powiększenie w zakresie przesunięć 530 – 640 cm^{-1} .

Inaczej prezentuje się widmo dla próbki B05e – w tym przypadku, poza opisanymi w poprzednim akapicie refleksami, charakterystycznymi dla fazy δ , obserwowalne są również dodatkowe. Jednoznaczna interpretacja jest utrudniona ze względu na ich rozmycie, zestawione z bliskim sąsiedztwem wartości przesunięć, przy których obserwuje się piki dla różnych faz Bi_2O_3 . Z dość dobrym przypuszczeniem, można jednak powiedzieć, że pochodzą od śladowych ilości fazy γ (ok. 278 i 550 cm^{-1}) lub β (ok. 314, 470 cm^{-1}). Najprawdopodobniej w badanej próbce obserwowalne są wytrącenia obu faz tego typu. Co więcej, ok. 120 cm^{-1} widoczny jest osobny pik o niskiej intensywności, co świadczy o porządkowaniu się struktury i wysycaniu wiązań zawierających bizmut [115].

Widma zebrane dla próbek z rodzin BAS1 i BAS3 zaprezentowano na następnej stronie, kolejno na Rys. 5.7 i 5.8, ponownie wraz z widmami kontrolnymi, zmierzonymi dla próbki B06-1000. Ze względu na znaczne rozbieżności w uzyskiwanych wynikach, w zależności od wybranego na próbce miejsca w przypadku materiałów z dodatkami tlenków glinu i krzemu, dla każdej z czterech próbek wybrano po dwa charakterystyczne, powtarzające się przebiegi. Zarówno dla próbek BAS1c i BAS1e, jak również BAS3c oraz BAS3e zaobserwowano dwa typy widm. W pierwszym z nich obserwowalny jest pojedynczy pik ok. 630 cm^{-1} związany z

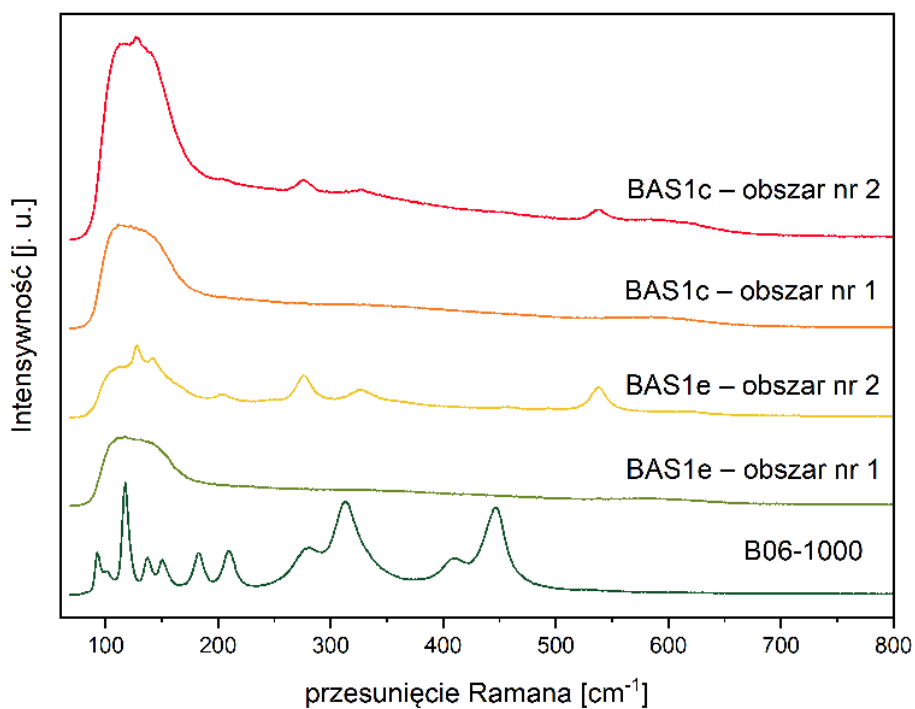
fazą typu δ . Jest to wynik podobny do uzyskanego dla materiałów B02e i B03e. W widmach drugiego typu wyraźnie widoczne są piki pochodzące, podobnie jak w materiale B05e, od faz typu γ i β - Bi_2O_3 . Identyfikację poszczególnych faz krystalicznych w zbadanych materiałach zaprezentowano w Tabeli 5.6 poniżej.

Tabela 5.6: Porównanie zidentyfikowanych faz obecnych w materiałach na podstawie danych XRD oraz spektroskopii Ramana.

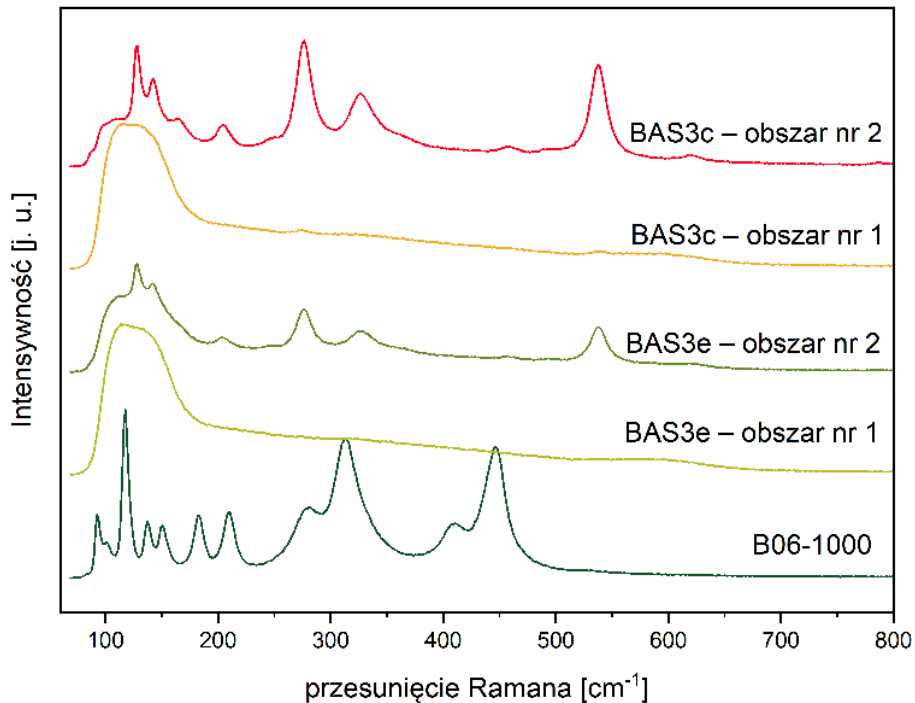
Próbka	Faza – XRD	Faza – Raman	Próbka	Faza – XRD	Faza – Raman
B02e	δ	δ	BAS1e	δ	δ γ i/lub β
B03e	δ	δ	BAS3e	δ	δ γ i/lub β
B05e	δ + inna faza	δ γ i/lub β	BAS3c	δ + inna faza	δ γ i/lub β
BAS1c	δ	δ γ i/lub β	B06–1000	α	α

Należy podkreślić, że w tym przypadku identyfikacja obecności faz typu β i γ odbyła się w głównej mierze na podstawie analizy widm zebranych z obszarów oznaczonych numerem 2. Dla próbek BAS1 intensywność dodatkowych pików była podobna do obserwowanych dla próbki B05e. Natomiast, w przypadku materiałów BAS3, szczególnie próbki BAS3c, piki zidentyfikowane jako związane z fazami β i/lub γ charakteryzują się wyższą intensywnością. Jest to częściowo zbieżne z obserwacjami dokonanymi na podstawie wyników XRD, w których dla próbki BAS3c widoczne są refleksy od innych faz, niż typu δ .

W widmach dla materiałów BAS1e, BAS3c i BAS3e, w zakresie poniżej 120 cm^{-1} obserwowalna jest większa, niż w przypadku próbki B05e, liczba pików. Charakteryzują się one również większą intensywnością i węższym profilem, co świadczyć może o większym stopniu uporządkowana struktury i/lub wysyceniu zerwanych wiązań, niż w przypadku któregośkolwiek materiału wytworzonego w tyglu ceramicznym.



Rysunek 5.7: Widma ramanowskie materiałów BAS1c, BAS1e zebrane z różnych obszarów próbek oraz B06-1000 (próbka kontrolna).



Rysunek 5.8: Widma ramanowskie materiałów BAS3c, BAS3e zebrane z różnych obszarów próbek oraz B06-1000 (próbka kontrolna).

Na podstawie wyników zaprezentowanych w niniejszym rozdziale można stwierdzić, że próba odtworzenia eksperymentu, którego wyniki omówiono w Rozdziale 4 w ściśle kontrolowany sposób, tj. przy celowym wprowadzaniu zadanego (na podstawie analizy EDX) poziomu dodatków Al_2O_3 i SiO_2 i prowadzenie wytopów w tyglach PtIr, zachowując pozostałe parametry syntezy, nie pozwoliła na uzyskanie wyniku identycznego z eksperymentem bazowym. Otrzymane zostały materiały, w których większościowy udział ma faza typu δ , obecne są jednak zanieczyszczenia w formie innych faz krystalicznych – typu β i γ , nie obserwowane w próbkach pochodzących z tygli ceramicznych. Co więcej, próbki serii BAS1–BAS3 nie wykazują budowy nanokompozytowej (typu szkło-ceramika).

Powyższe obserwacje zmuszają do zastanowienia się, jak różnice w strukturze i mikrostrukturze wpływają na inne właściwości otrzymywanych materiałów, takie jak stabilność termiczna czy przewodnictwo elektryczne. Są to zagadnienia adresowane w Rozdziałach 6 oraz 7 niniejszej pracy.

Rozdział 6

Stabilność termiczna fazy typu δ - Bi_2O_3 w otrzymanych materiałach

Wybrane próbki spośród materiałów kompozytowych i ceramicznych, które zostały zaprezentowane w Rozdziałach 4 i 5 podano dalszym badaniom metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w funkcji temperatury. Metodyka badań prowadzonych w tej części została przedstawiona w Rozdziale 3.1. Celem było scharakteryzowanie stabilności termicznej otrzymanej fazy typu δ . W Tabelach 6.1 i 6.2 zebrane zostały podstawowe informacje na temat struktury i syntezy materiałów, dla których wyniki są prezentowane w niniejszym rozdziale.

Tabela 6.1: Podsumowanie podstawowych informacji strukturalnych dla próbek z tygli ceramicznych poddanych badaniu XRD w funkcji temperatury. Średni rozmiar ziaren wyznaczony za pomocą procedury Rietvelde. Oznaczenia: (eq) – kierunek równikowy, (a) – kierunek osiowy. Wartości wielkości ziaren i stałej sieci podane w nawiasach kwadratowych uzyskane przy wykorzystaniu modyfikowanego modelu struktury δ .

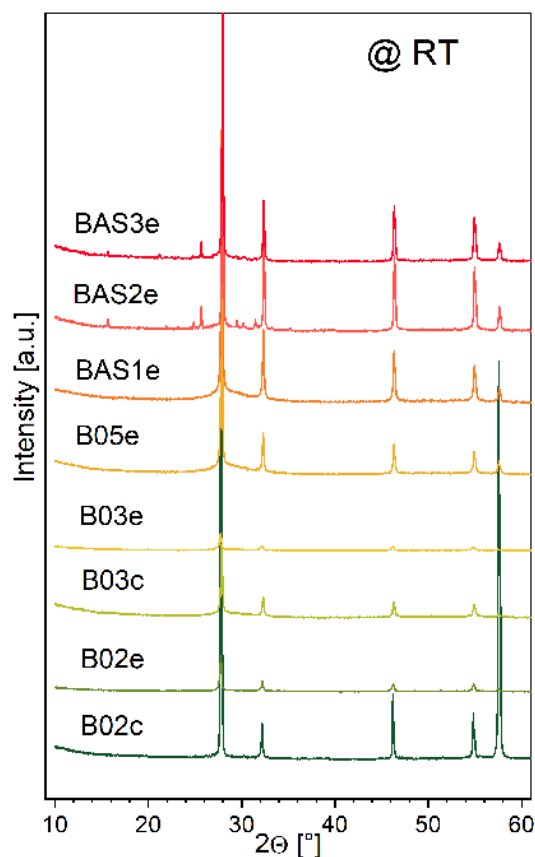
Próbka	Param. syntezy	Rozmiar ziaren [nm]	a [Å]
B02c	1000°C 1000 RPM	(eq) 14 [42] (a) 29 [99]	5,53(2) [5,53(2)]
B02e	900°C 1000 RPM	(eq) 19 [27] (a) 29 [105]	5,52(9) [5,52(8)]
B03c	1000°C 800 RPM	(eq) 43 [28] (a) 124 [67]	5,53(6) [5,53(6)]
B03e	900°C 800 RPM	(eq) 1 000 [186] (a) 201 [688]	5,53(6) [5,53(4)]
B05e	1000°C 0 RPM	(eq) 876 [726] (a) 1 648 [1 524]	5,53(6) [5,53(5)]

Tabela 6.2: Podsumowanie podstawowych informacji strukturalnych dla próbek z tygli PtIr poddanych badaniu XRD w funkcji temperatury. Średni rozmiar ziaren wyznaczony za pomocą procedury Rietvela.

Oznaczenia analogiczne jak w Tab. 6.1

Próbka	Param. wytopu	Rozmiar ziaren [nm]	a [Å]
BAS1e	900°C 800 RPM	(eq) 1 509 [2 245] (a) 427 [357]	5,54(4) [5,54(4)]
BAS2e	900°C 400 RPM	(eq) 609 [825] (a) 191 [345]	5,54(9) [5,54(5)]
BAS3e	900°C 0 RPM	289 [bd] 142 [bd]	5,54(7) [5,54(7)]

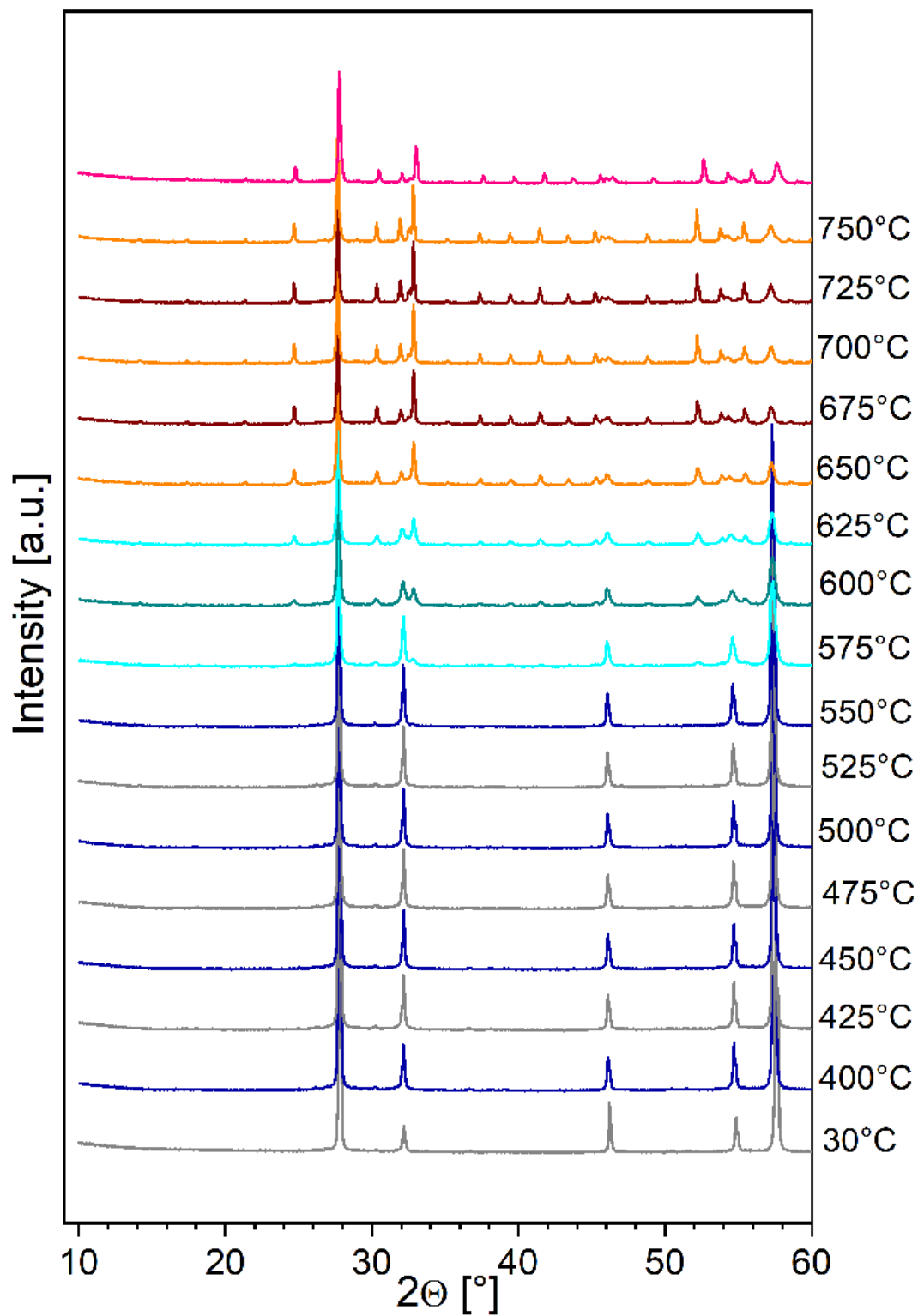
W celu ułatwienia analizy typu zmian struktury i mikrostruktury poszczególnych próbek oraz potencjalnych różnic w sposobie ich zachodzenia w zależności od wyjściowego stanu materiału, na Rys. 6.1 zaprezentowano dyfraktogramy początkowe próbki w każdym z eksperymentów, zebrane w temperaturze pokojowej.



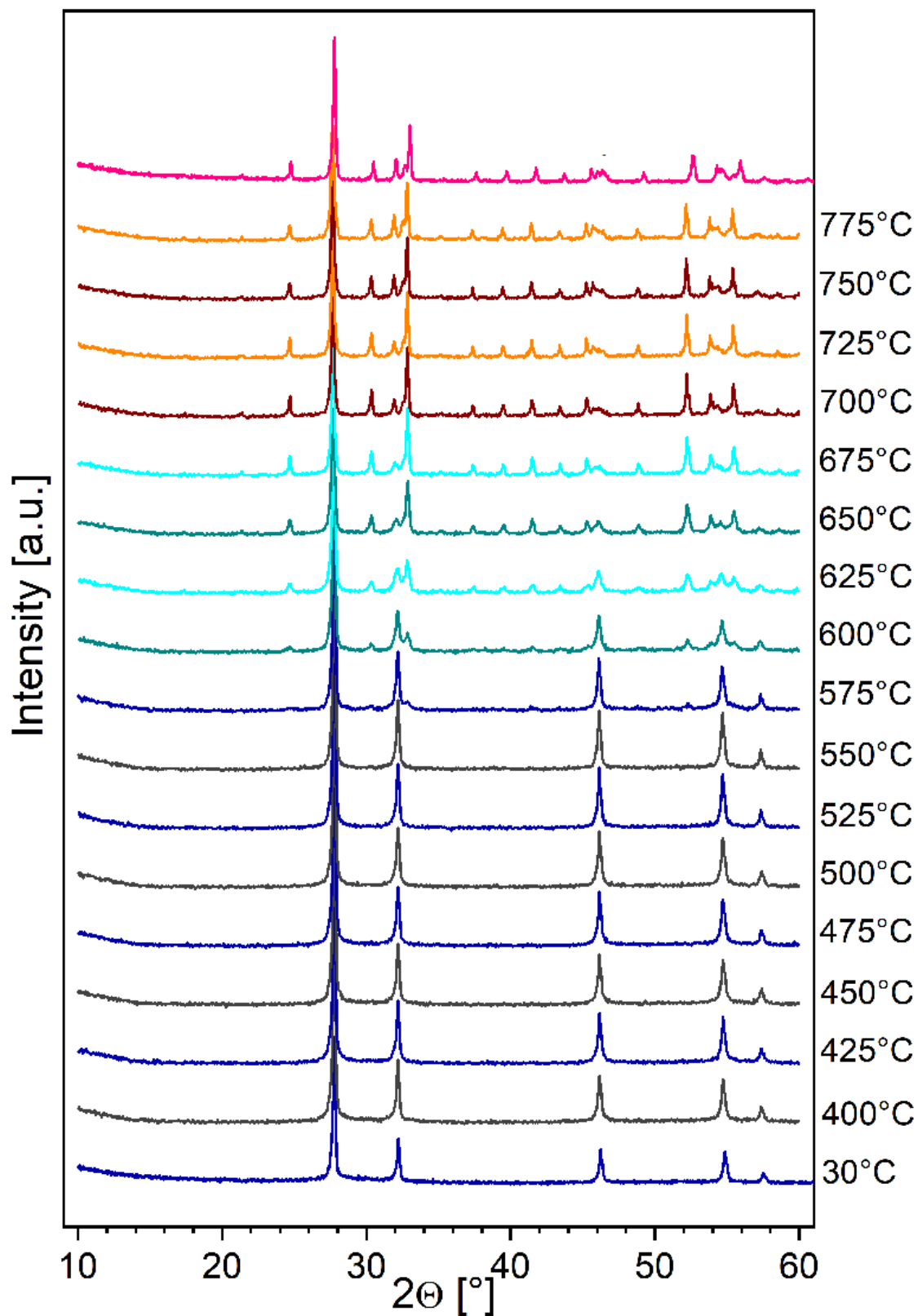
Rysunek 6.1: Dyfraktogramy zebrane w temperaturze pokojowej, na początku pomiarów XRD w funkcji temperatury, dla każdej z próbek wyszczególnionych w Tabelach 6.1 i 6.2.

Większość wykresów nie różni się znacząco od dyfraktogramów prezentowanych w Rozdziałach 4 i 5, na podstawie których wykonano identyfikację fazy oraz analizę metodą Rietvel-da. Jednakże, wyjątek stanowią przebiegi dyfrakcyjne dla próbek BAS2e oraz BAS3e – w tych przypadkach na wykresie powyżej widoczne są dodatkowe refleksy od faz krystalicznych innych niż faza typu δ , które nie były obecne na Rys. 5.4. Obserwacja ta potwierdza wcześniejsze wnioski o znacznej niejednorodności strukturalnej materiałów otrzymanych w wyniku syntez prowadzonych w tyglach PtIr w ich objętości. Jest również zbieżna z wynikami analizy widm ramanowskich materiału BAS3e. Tym bardziej, poddanie akurat tej objętości próbek BAS2e i BAS3e badaniu XRD w funkcji temperatury, może dostarczyć cennych informacji na temat zakresu stabilności fazy typu δ w zależności od czystości strukturalnej i mikrostruktury.

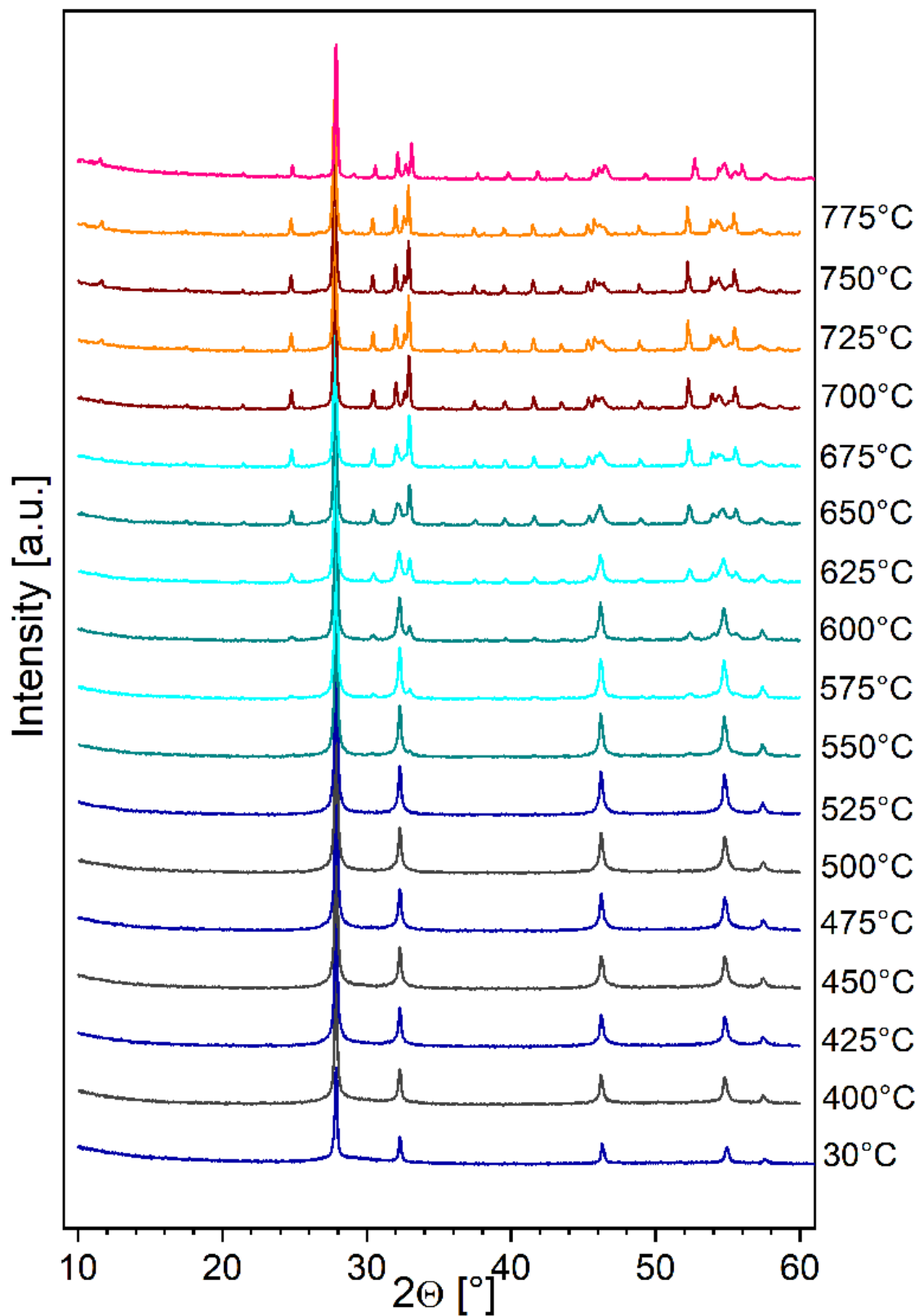
Przebiegi dyfrakcyjne w funkcji temperatury dla poszczególnych próbek zaprezentowano na Rys. 6.2 – 6.9, rozpoczynając od kolejnej strony. Stosowano następujące oznaczenia kolorystyczne. W przypadku materiałów, w których punktem wyjściowym jest dyfraktogram wskazujący na czystą fazę typu δ , naprzemiennie kolorami granatowym i szarym oznaczono temperaturowy zakres stabilności tej fazy, turkusowym i cyjanem – zakres przejściowy pomiędzy fazami, a kolorami bordowym i pomarańczowym obszar, w którym faza typu δ całkowicie zanikła. Kolorem różowym oznaczono dyfraktogram próbki po ponownym jej schłodzeniu do temperatury pokojowej. Jeśli wykres początkowy zawierał zanieczyszczenia od faz krystalicznych innych niż faza typu δ , zaniechano powyższego schematu.



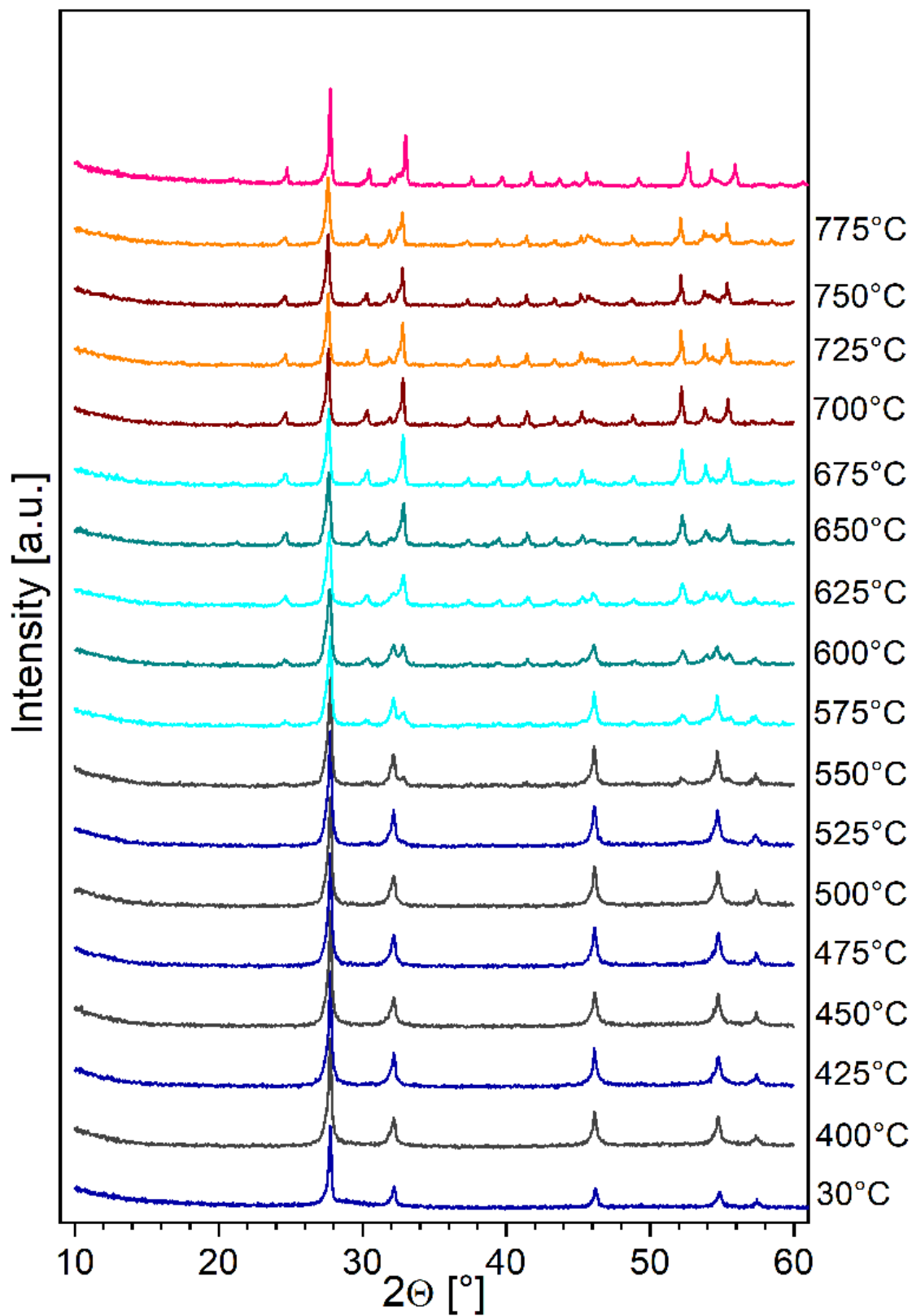
Rysunek 6.2: Dyfraktogramy materiału B02c w zakresie temperatur 30 – 775°C.



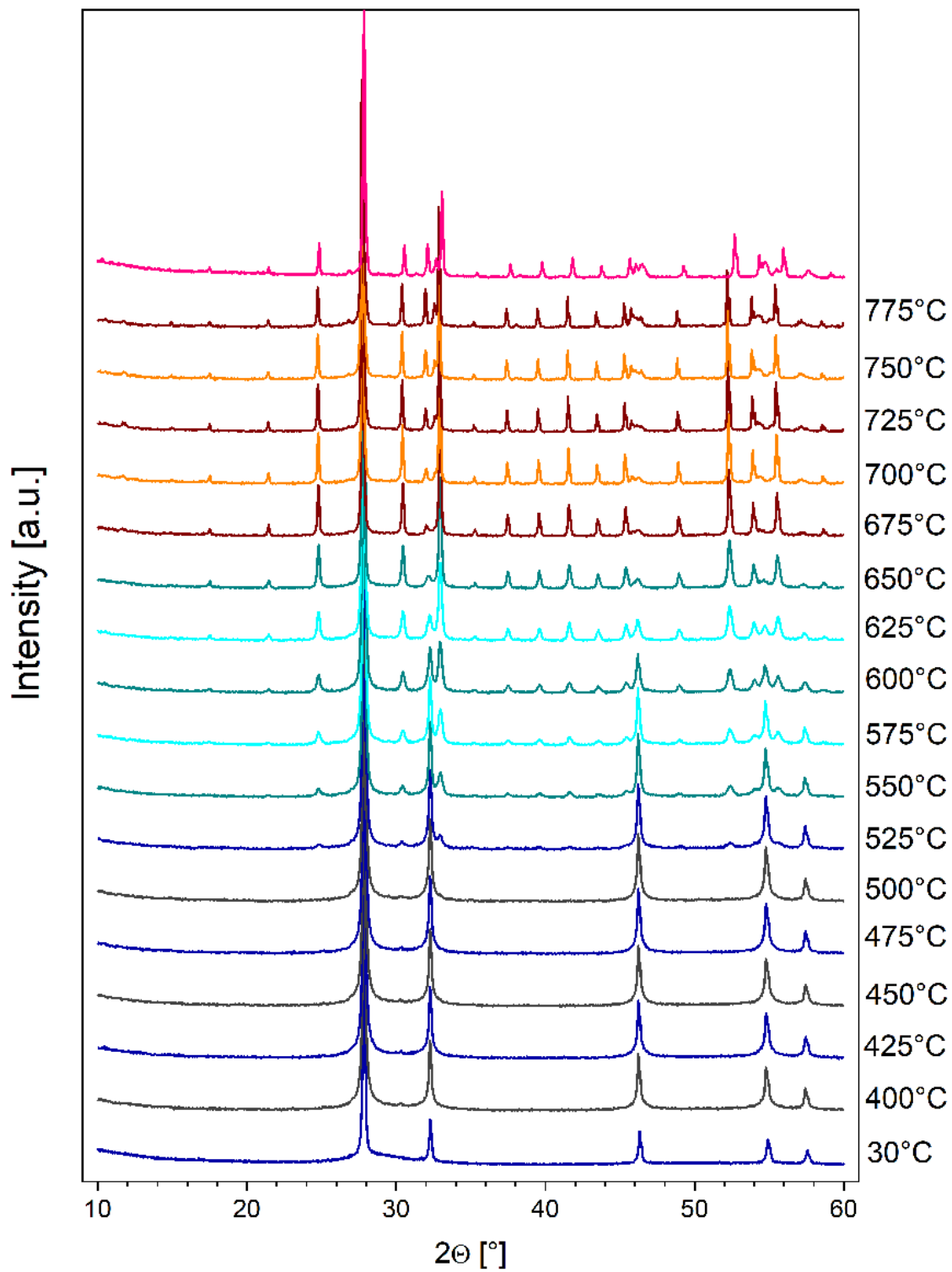
Rysunek 6.3: Dyfraktogramy materiału B02e w zakresie temperatur 30 – 775°C.



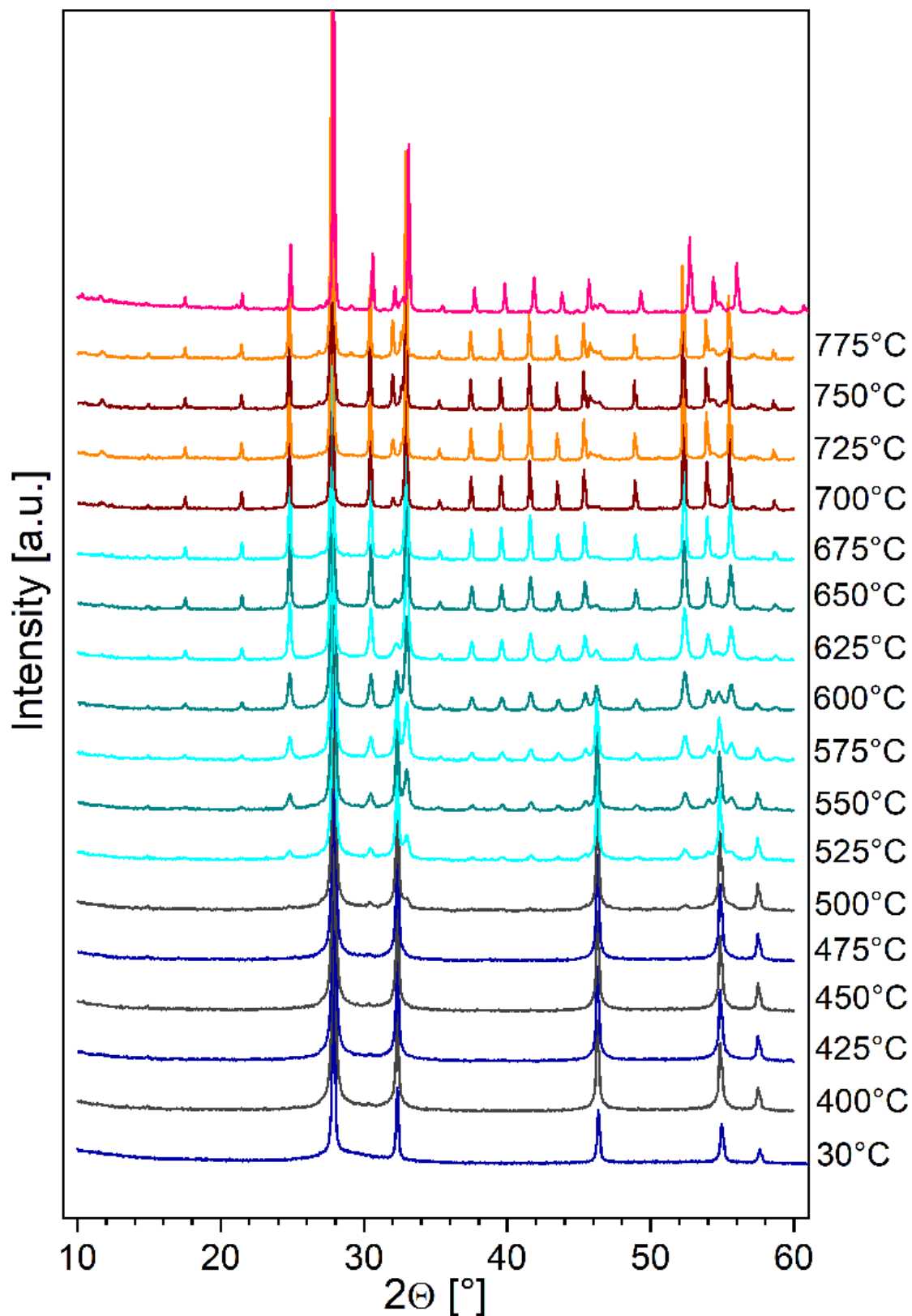
Rysunek 6.4: Dyfraktogramy materiału B03c w zakresie temperatur 30 – 775°C.



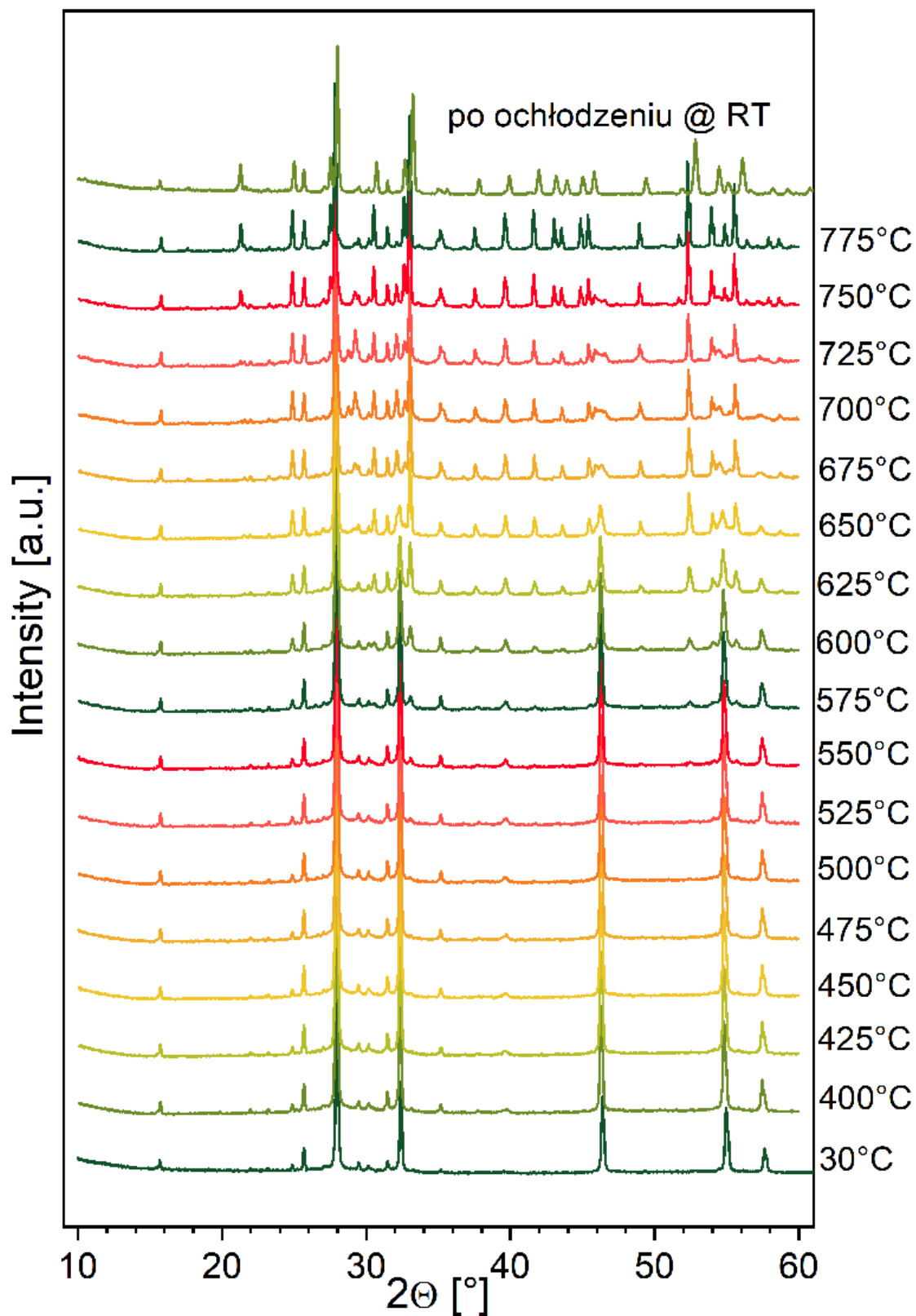
Rysunek 6.5: Dyfraktogramy materiału B03e w zakresie temperatur 30 – 775°C.



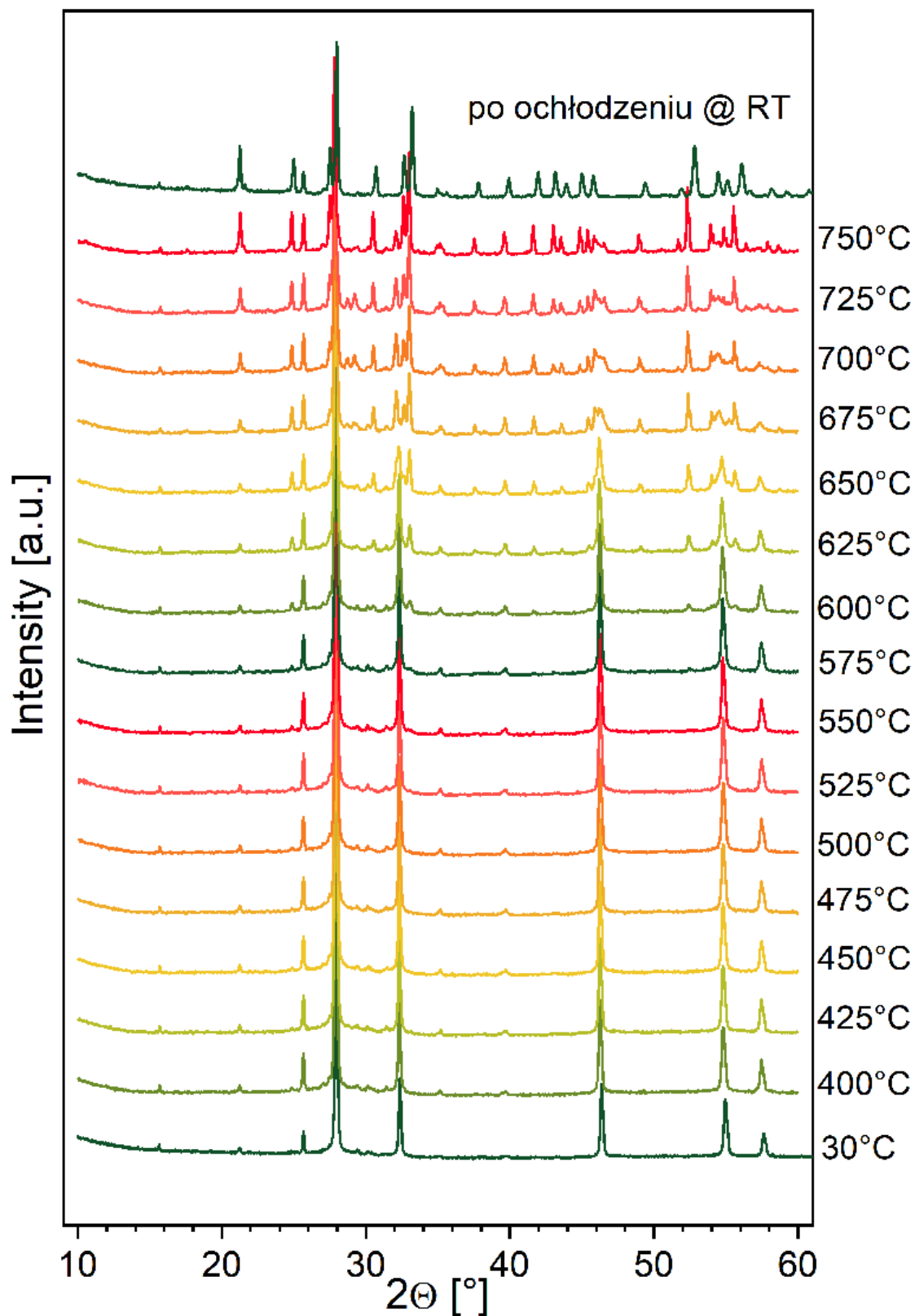
Rysunek 6.6: Dyfraktogramy materiału B05e w zakresie temperatur 30 – 775°C.



Rysunek 6.7: Dyfraktogramy materiału BAS1e w zakresie temperatur 30 – 775°C.



Rysunek 6.8: Dyfraktogramy materiału BAS2e w zakresie temperatur 30 – 775°C.

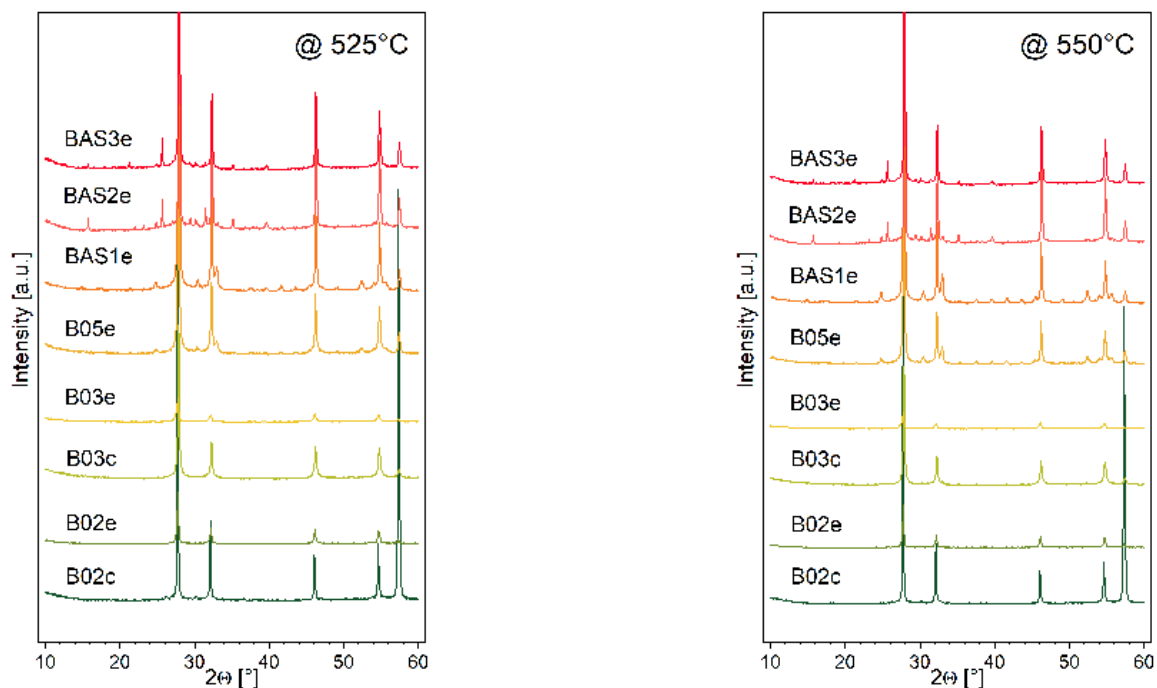


Rysunek 6.9: Dyfraktogramy materiału BAS3e w zakresie temperatur 30 – 775°C.

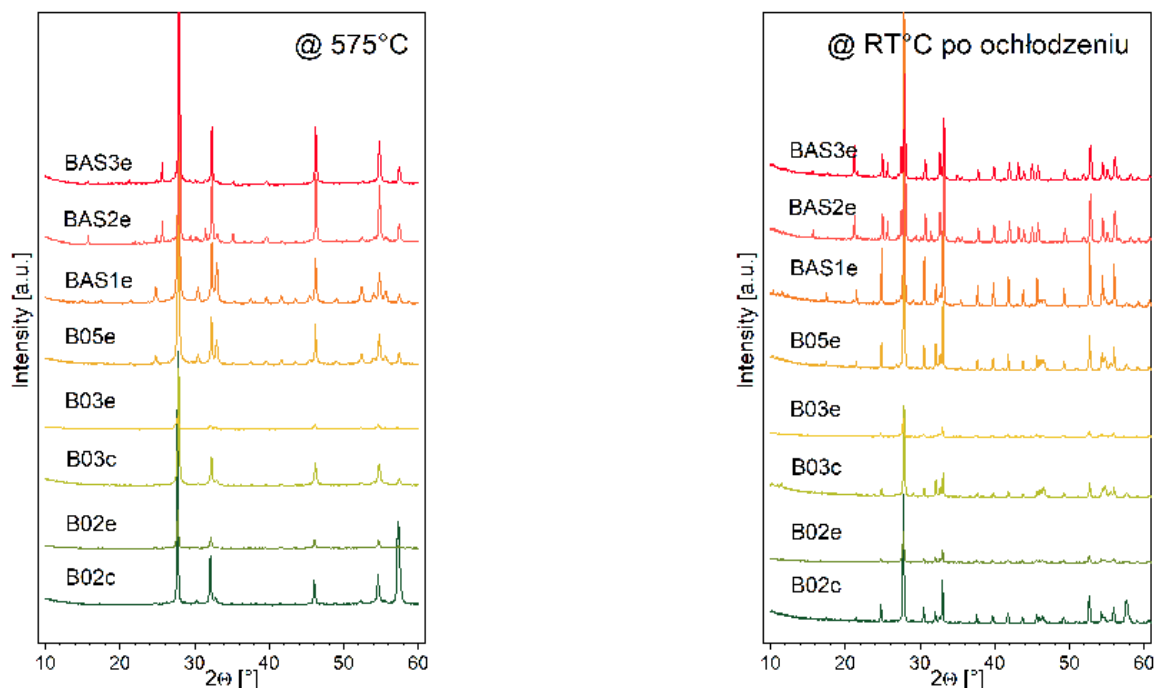
Ponownie, w celu ułatwienia analizy typu zmian struktury i mikrostruktury, na Rys. 6.10 – 6.11 zaprezentowano dyfraktogramy dla każdej z próbek w temperaturach oscylujących wokół początku procesu rekrytalizacji, tj. kolejno 525°C, 550°C i 575°C oraz w temperaturze pokojowej po zakończeniu chłodzenia. Zaś w poniższej Tabeli 6.3 zebrano temperatury początku procesu rekrytalizacji, zaniku fazy typu δ oraz szerokości okien temperaturowych stabilności pożądanej fazy oraz jej zaniku. Przy czym w przypadku próbek zanieczyszczonych wejściowo innymi fazami krystalicznymi, BAS2e i BAS3e, jako jej wartość przyjęto tę, dla której zaobserwowano wzrost kolejnych dodatkowych refleksów.

Tabela 6.3: Temperatury początku procesu rekrytalizacji, zaniku fazy typu δ oraz szerokości okien temperaturowych stabilności pożądanej fazy oraz jej zaniku wyznaczone na podstawie analizy wyników XRD w funkcji temperatury.

Próbka	Początek rekrytalizacji [°C]	Zanik fazy δ [°C]	Okno stabilności fazy δ [°C]	Okno zaniku fazy δ [°C]
B02c	575	650	495	150
B02e	575	700	545	125
B03c	550	700	520	150
B03e	550	700	520	150
B05e	525	675	545	75
BAS1e	500	650	470	150
BAS2e	525	625	495	100
BAS3e	525	650	495	125



Rysunek 6.10: Dyfraktogramy zebrane dla każdej z próbek wyszczególnionych w Tabelach 6.1 i 6.2 (a) w temperaturze 525°C, (b) w temperaturze 550°C.



Rysunek 6.11: Dyfraktogramy zebrane dla każdej z próbek wyszczególnionych w Tabelach 6.1 i 6.2 (a) w temperaturze 575°C, (b) w temperaturze 550°C, (b) w temperaturze pokojowej, na końcu pomiarów XRD w funkcji temperatury.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników można zauważyć, że na ogół próbki pochodzące z wytopów w tyglach ceramicznych charakteryzują się wyższą o ok. 25–50°C temperaturą początkową rekrytalizacji, niż materiały wytworzone w tyglach platynowo-irydowych. Wyjątkiem jest próbka B05e, dla której temperatura ta wynosi 525°C i jest zbliżona do wartości uzyskiwanych dla wytopów BAS(1–3)e. Zanik fazy typu δ w materiałach B02–B05 następuje w temperaturze ok. 650–700°C, natomiast w BAS1–BAS3 – 625 – 650°C. Proces rekrytalizacji wszystkich zbadanych materiałów jest nieodwracalny i, pomijając wskazane powyżej różnice temperaturowe, przebiega na dwa charakterystyczne sposoby. W przypadku próbek B02–B05 w pierwszej kolejności zauważalne jest zwężenie profili refleksów krystalicznych, przy czym efekt ten jest nieco słabiej widoczny dla próbki B05e. Następnie, po osiągnięciu temperatur wskazanych w Tabeli 6.3 jako początek procesu rekrytalizacji, dołącza się do tego wzrost dodatkowych refleksów i w pewnym zakresie temperatur oba opisane efekty występują jednocześnie. W końcowej fazie obserwowalny jest jedynie wzrost intensywności już istniejących refleksów. W dyfraktogramach materiałów BAS(1–3)e nie zaobserwowano efektu zwężania się profili, a jedynie wzrost nowych refleksów i zwiększanie intensywności już istniejących. Warty odnotowania jest fakt, że po ochłodzeniu próbek do temperatury pokojowej, we wszystkich zbadanych materiałach stabilne strukturalnie są dwie fazy – typu β i γ . Jest to efekt oczekiwany, jeśli rozważy się wyniki analizy kształtu widm ramanowskich, które ujawniły obecność śladowych ilości tych właśnie faz w niektórych próbkach.

Biorąc pod uwagę dane na temat struktury i mikrostruktury badanych próbek, można powiedzieć, że większy zakres stabilności fazy typu δ -Bi₂O₃ uzyskano w materiałach charakteryzujących się:

- mniejszą wartością stałej sieci a [Å],
- mniejszymi średnimi rozmiarami ziaren,
- mniejszymi wartościami odchylenia od średniego rozmiaru ziaren,
- brakiem stwierdzonej obecności innych faz krystalicznych, niż typu δ w temperaturze pokojowej.

W praktyce oznacza to, że w przypadku badanego układu tlenkowego najskuteczniej faza typu δ stabilizuje się w materiałach wykazujących mikrostrukturę nanokompozytu typu szkło–ceramika, o najbardziej jednorodnych pod względem wielkości ziarnach.

Rozdział 7

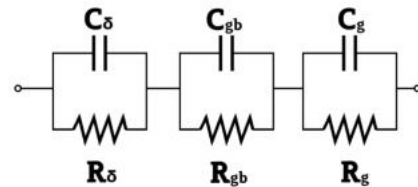
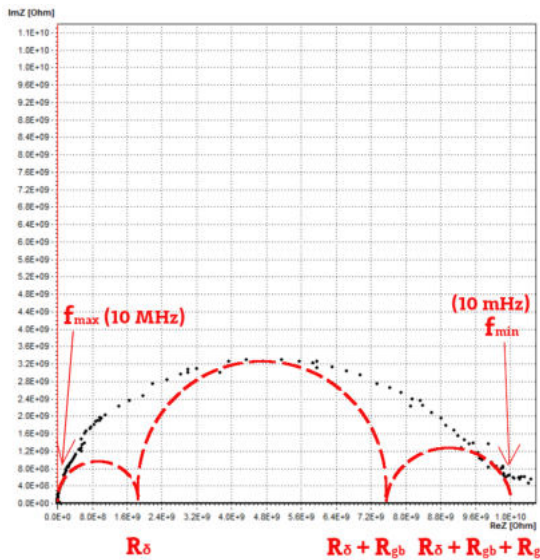
Właściwości elektryczne materiałów zawierających fazę typu δ - Bi_2O_3

Finalnym zagadnieniem poruszonym w niniejszej pracy jest to, w jaki sposób struktura i mikrostruktura opisywanych materiałów wpływa na ich właściwości elektryczne, w tym mechanizm oraz wartość przewodnictwa. W tym celu próbki materiałów nanokompozytowych z serii B02 – B04 (wytopy z tygli ceramicznych) oraz polikrystalicznych B05 i BAS1 – BAS3 (wytopy w tyglach ceramicznym w przypadku serii B05 i PtIr w pozostałych) poddano badaniu metodą spektroskopii impedancyjnej. Opis metody, warunków pomiaru oraz przygotowania próbek do pomiarów został przedstawiony w Podrozdziale 3.4. Natomiast, w poniższej Tabeli 7.1 zostały zebrane informacje o strukturze i mikrostrukturze wybranych badanych materiałów, istotne z punktu widzenia analizy ich właściwości elektrycznych.

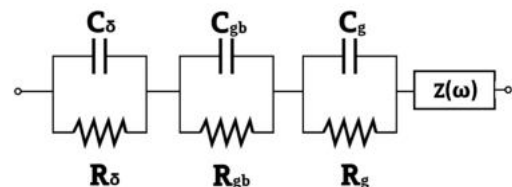
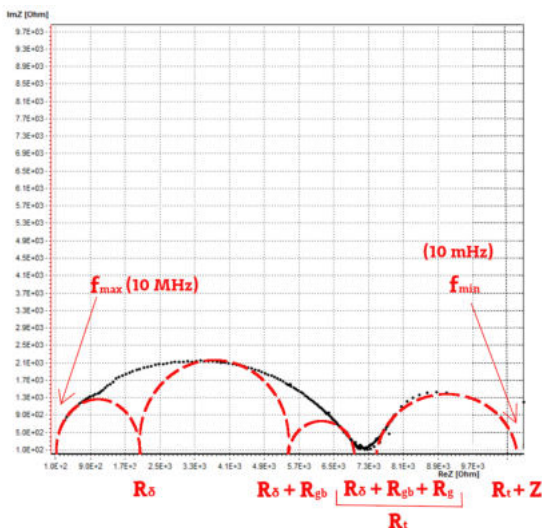
Tabela 7.1: Informacje o strukturze (uwzględniające wyniki spektroskopii Ramana) i mikrostrukturze wybranych próbek poddanych badaniu metodą IS. Oznaczenia średnich rozmiarów ziaren jak dotychczas. Stała sieci dla modelu modyfikowanego przez udział krzemu podana w nawiasie [].

Próbka	Struktura	Mikrostruktura
B03e	δ	nanokompozyt
B03c	δ	szkło-ceramika
B05c	$\delta + \gamma$ i/lub β	materiał polikrystaliczny
BAS1e	$\delta + \gamma$ i/lub β	materiał polikrystaliczny
BAS2e	$\delta + \gamma$ i/lub β	

Szczególnie interesujące figury impedancyjne, pod kątem analizy procesów fizycznych zachodzących w materiałach otrzymano dla nanokompozytów. Typowe reprezentacje Nyquista, uzyskane w różnych temperaturach dla tych materiałów, wraz z propozycją obwodu zastępczego reprezentującego poszczególne ich elementy zaprezentowano na Rys. 7.1 i 7.2.



Rysunek 7.1: Diagram impedancyjny (lub wykres Nyquista) próbki B03e w temperaturze ok. 180°C podczas ogrzewania: a) diagram z jakościową interpretacją, b) proponowany elektryczny obwód zastępczy.



Rysunek 7.2: Wykres Nyquista próbki B03e w temperaturze ok. 420°C podczas chłodzenia: diagram z jakościową interpretacją, b) proponowany elektryczny obwód zastępczy.

Wykres Nyquista przedstawiony na Rys. 7.1(a) jest nieco bardziej skomplikowany niż diagram zamieszczony na Rys. 3.7 w Podrozdziale 3.4. Numeryczna analiza tego wykresu byłaby dosyć trudna, ale biorąc pod uwagę przeprowadzone w tej pracy badania SEM, XRD oraz inne prace wykonywane w Zakładzie Joniki Ciała Stałego WF PW, można zaproponować obwód zastępczy przedstawiony na Rys. 7.1 (b).

Składa się on z trzech „półokręgów” – trzech procesów relaksacyjnych RC, które mają miejsce w badanej próbce. Pierwszy proces $R_{\delta}C_{\delta}$, zachodzący przy najwyższych częstotliwościach jest związany z przewodnictwem jonów tlenu w ziarnach fazy typu δ . Drugi proces – $R_{gb}C_{gb}$

uwzględnia opór związany z granicami ziaren [ang. *grain boundaries*]. Trzeci proces, przy niskich częstotliwościach, wynika z oporu cienkiej warstwy szklistej [ang. *glass*], która oddziela ziarna fazy typu δ . Kondensatory C_δ , C_{gb} oraz C_g opisują odpowiednio wypadkową pojemność geometryczną ziaren krystalicznych, gromadzenie się jonów na granicach ziaren oraz pojemność geometryczną wysokooporowej warstwy szklistej. Całkowity opór próbki jest sumą szeregowo połączonych oporów:

$$R_t = R_\delta + R_{gb} + R_g \quad (7.1)$$

Opór ten można wyznaczyć metodą ekstrapolacji, tak aby diagram złożony z trzech „półokręgów” zetknął się przy niskich częstotliwościach z osią ReZ. Wartości R_t są wysokie ze względu na znaczny udział sumy składników $R_{gb}+R_g$. Należy zauważyć, że jeżeli weźmie się po uwagę jedynie składową materiałową R_δ , odnoszącą się do fazy typu δ , to wartość oporu zmniejsza się co najmniej o rząd wielkości. Oszacowana na tej podstawie przykładowa przewodność elektryczna σ w temperaturze ok. 500°C wynosi $3 \cdot 10^{-2}$ S/cm. Typowy w tych badaniach charakter wykresów Nyquista (Rys. 7.1(a)) wskazuje potencjalną dalszą drogę badań, których celem byłoby podwyższenie całkowitej przewodności elektrycznej (obniżenie oporności) próbek. Jak widać z przytoczonej analizy, należałoby zmniejszyć udział granic ziaren R_{gb} oraz w miarę możliwości zminimalizować udział fazy szklistej R_g . Drogą zabiegów technologicznych należałoby zatem otrzymywać próbki o większych ziarnach (co zmniejszyłoby udział granic ziaren) oraz zminimalizować, na tyle na ile to możliwe, obecność obszarów amorficznych.

Wykonując pomiary w wysokich temperaturach i przy najniższych z możliwych częstotliwościach zaobserwowano jeszcze jeden – czwarty proces relaksacyjny (Rys. 7.2(a)). W odróżnieniu od trzech wcześniej opisanych procesów jest on bardzo dobrze wyodrębniony i nie zlewa się z nachodzącymi na siebie procesami objętościowymi. Zważywszy na to i biorąc również pod uwagę fakt, że proces ten zachodzi przy bardzo małych częstotliwościach (jest zatem znacznie wolniejszy niż pozostałe), należy uznać, iż opisuje on zjawiska elektrodowe. Warto przy tym zauważyć, że czwarty element wykresu Nyquista nie jest „półokręgiem” lecz zawiera na początku fragment prostoliniowy – typowy dla procesów dyfuzji (szczególnym przypadkiem takiego procesu jest dyfuzja warburgowska, dla której kąt nachylenia odcinka prostoliniowego wynosi 45°). Tego typu diagram impedancyjny, odpowiadający procesom elektrodowym, jest raczej nieczęsto spotykany w literaturze [118, 119], ponieważ aby go uzyskać wymagane są bardzo małe częstotliwości (długotrwałe pomiary w stabilnej temperaturze). Impedancja związana z odpowiednim elementem obwodu zastępczego tego procesu zdefiniowana jest wzorem [119]:

$$Z = Z_0 \frac{\tanh \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{f}{f_0}} (1 + j) \right]}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{f}{f_0}} (1 + j)} \quad (7.2)$$

gdzie:

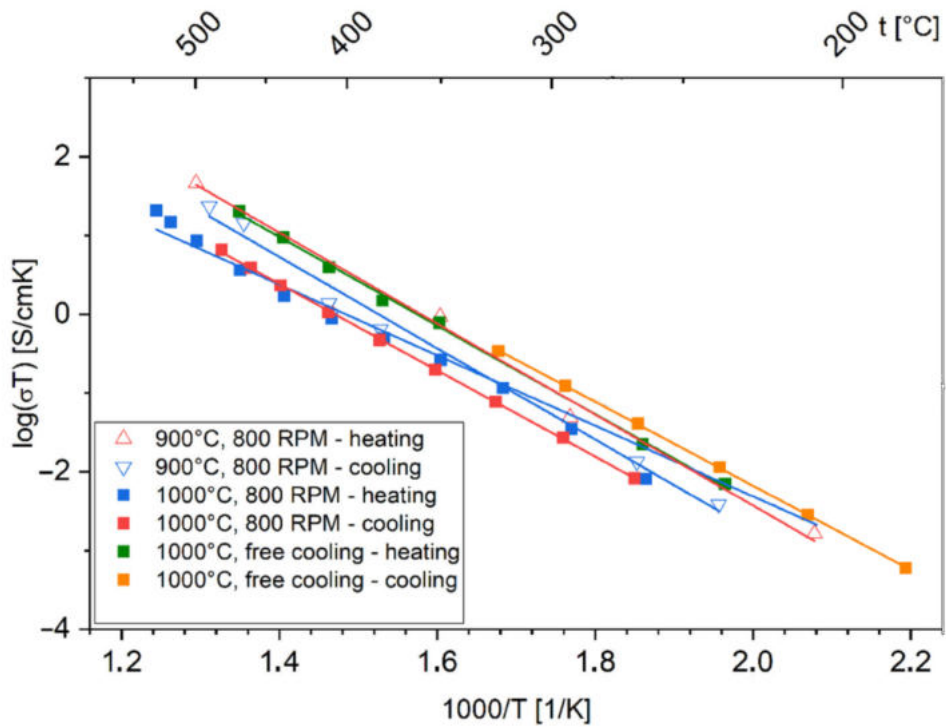
- j – jednostka urojona,
- Z_0 – „średnica” zniekształconego łuku,
- f_0 – wartość częstotliwości w „najwyższym” punkcie (maksimum) łuku.

W przypadku opisywanych tutaj materiałów, interpretacja wspomnianych procesów dyfuzyjnych może być dwojaka. Obserwowany fragment diagramu może być związany z dyfuzją elektronów przez warstwę elektrody platynowej. Badane próbki są przewodnikami jonowymi, ale niewykluczona jest bardzo mała składowa elektronowa całkowitego przewodnictwa elektrycznego. Bardziej prawdopodobne wydaje się być inne wyjaśnienie. Opiera się ono na obserwacjach innych autorów, że w napyłonej katodowo platynowej elektrodzie, która jest z natury porowata, dochodzi do dyfuzji jonów tlenu [120–122]. W warunkach w przybliżeniu stałoprądowych jony tlenu docierają na powierzchnię próbki, ponieważ elektroda jest dla nich półprzepuszczalna.

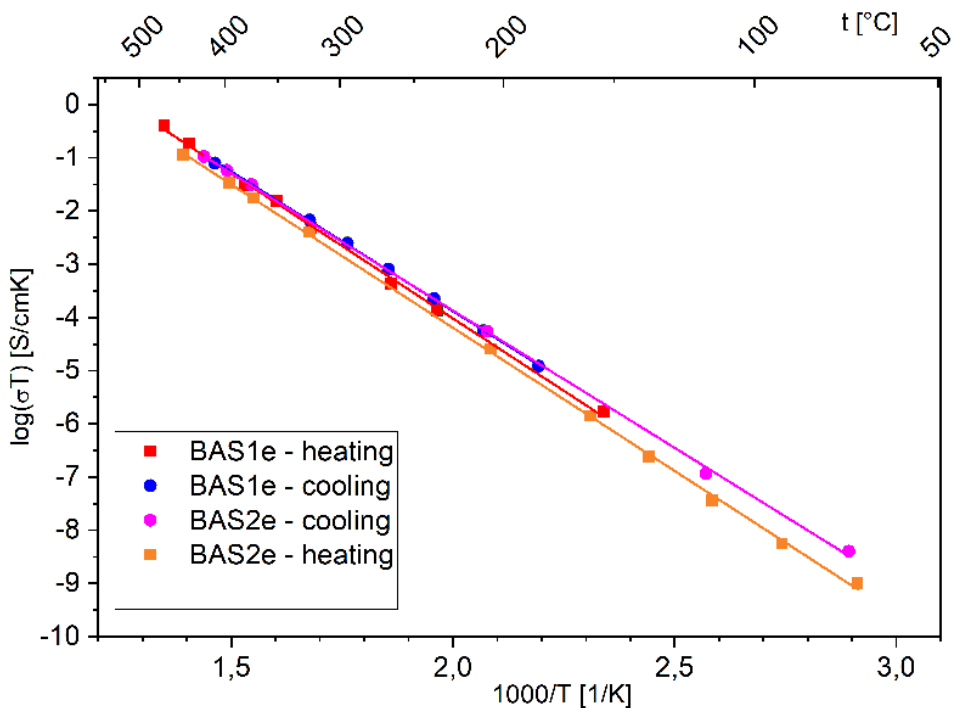
Zebrane serie danych dla ogrzewania i chłodzenia poszczególnych materiałów spełniają zależność typu Arrheniusa z jedną wartością energii aktywacji. Wykresy dla próbek wytwarzanych w tyglach ceramicznych zaprezentowano na Rys. 7.3, natomiast dla materiałów z tygli platynowo-irydowych, na Rys. 7.4. W Tabelach 7.2 i 7.3 zawarte zostały informacje o oznaczeniach poszczególnych materiałów na wykresach, energii aktywacji i całkowitej wartości przewodności w temperaturze ok. 500°C.

Tabela 7.2: Wartości energii aktywacji i przewodności całkowitej w temperaturze 500°C dla materiałów wytwarzanych w tyglach ceramicznych oraz wyjaśnienie oznaczeń na Wykresie

Próbka	Rampa	Symbol	E_a [eV]	Przewodność całkowita w 500°C [S/cm]
B03e	Grzanie	Trójkąt (czerwony)	1,12(0,01)	$3 \cdot 10^{-2}$
	Chłodzenie	Trójkąt (niebieski)	1,12(0,06)	
B03c	Grzanie	Kwadrat (niebieski)	0,89(0,06)	$1 \cdot 10^{-2}$
	Chłodzenie	Kwadrat (czerwony)	1,09(0,01)	
B05c	Grzanie	Kwadrat (zielony)	1,12(0,02)	$3 \cdot 10^{-2}$
	Chłodzenie	Kwadrat (pomarańczowy)	1,06(0,01)	



Rysunek 7.3: Zależności Arrheniusa podczas grzania i chłodzenia (oznaczenia na legendzie wykresu) dla materiałów wytapianych w tyglach ceramicznych, chłodzonych technikami *twin-rollers* lub swobodnego chłodzenia.



Rysunek 7.4: Zależności Arrheniusa podczas grzania i chłodzenia (oznaczenia na legendzie wykresu) dla materiałów wytapianych w tyglach platynowo-irydowych, chłodzonych techniką *twin-rollers*.

Tabela 7.3: Wartości energii aktywacji i przewodności całkowitej ekstrapolowane w temperaturze 500°C dla materiałów wytwarzanych w tyglach platynowo-irydowych oraz wyjaśnienie oznaczeń na Wykresie

Próbka	Rampa	Symbol	E_a [eV]	Przewodność całkowita w 500°C [S/cm]
BAS1e	Grzanie	Kwadrat (czerwony)	1,08(0,02)	$8,77 \cdot 10^{-4}$
	Chłodzenie	Koło (niebieskie)	1,04(0,09)	
BAS3e	Grzanie	Kwadrat (pomarańczowy)	1,07(0,01)	$5,53 \cdot 10^{-4}$
	Chłodzenie	Koło (różowe)	1,02(0,01)	

Na podstawie uzyskanych wyników, stwierdzono, że w przypadku próbek pochodzących z tygla ceramicznego, całkowite przewodnictwo próbek ze stabilną fazą typu δ -Bi₂O₃, niezależnie od mikrostruktury i co za tym idzie metody chłodzenia, wyznaczane w temperaturze ok. 500°C, jest około dwóch rzędów wielkości niższe, niż w przypadku klasycznej fazy δ -Bi₂O₃ [1]. Wartości przewodności w tej temperaturze dla próbek BAS są rzędu 10⁻⁴ S/cm, przy czym należy zauważyć, iż zostały ekstrapolowane, aby możliwe było ich porównanie z pierwszą grupą. Niższa wartość przewodności w tym przypadku jest zrozumiała, biorąc pod uwagę, iż badane próbki posiadały zanieczyszczenia od innych faz krystalicznych, charakteryzujących się niższymi wartościami przewodności, niż faza δ , a ich zawartość w całej objętości próbki zwiększała się wraz z rosnącą temperaturą.

Otrzymane energie aktywacji dla materiałów obu grup wynoszą około 1 eV, co jest typową wartością dla przewodników jonów tlenu [123–126]. Należy jednak mieć na uwadze, że jest to efektywna energia aktywacji, obejmująca zarówno transport wewnątrz ziarnowego, jak też między ziarnowy oraz migrację jonów w obszarze amorficznym. W takich przypadkach za wartość doświadczalną tego parametru powinno się uważać najwyższą z energii aktywacji (dla najtrudniej wywoływanego procesu).

Umiarkowane wartości przewodnictwa jonowego w porównaniu z klasyczną polikrystaliczną fazą δ -Bi₂O₃ są zrozumiałe, zważywszy na fakt, że w tym przypadku mierzone jest przewodnictwo całkowite. W takiej sytuacji, zgodnie z przedstawioną wcześniej analizą reprezentacji Nyquista, poza rezystancją wewnętrzną ziaren należy wziąć pod uwagę rezystancję granic międzyziarnowych oraz, w przypadku nanokompozytów szkło-ceramika, rezystancję matrycy szklistej. Należy podkreślić, że szczególnie w tych próbkach, wpływ interfejsów i fazy szklistej na całkowitą wartość oporu, a tym samym przewodnictwo, może być znaczący.

Rozdział 8

Podsumowanie i wnioski końcowe

8.1. Podsumowanie pracy

W cyklu badań opisywanych w niniejszej rozprawie przeanalizowano właściwości strukturalne, mikrostrukturalne i elektryczne nanomateriałów w formie materiałów nanokompozytowych (szkło-ceramika) oraz ceramicznych (polikrystalicznych) układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, ze stabilną w temperaturze pokojowej fazą typu δ . Badane próbki wytwarzane były przy wykorzystaniu dwóch technik jednoetapowej syntezy materiałów: techniki szybkiego chłodzenia z fary ciekłej *twin-rollers* oraz swobodnego chłodzenia. Domieszki Al_2O_3 i SiO_2 były wprowadzane do materiałów zarówno w sposób przypadkowy, przez prowadzenie wykopów w tyglach ceramicznych, jak też kontrolowany wskutek topienia precyzyjne obliczonej mieszaniny tlenków w tyglach platynowo-irydowych. W ten sposób powstały dwie główne grupy materiałów opisywane w pracy, zbliżone do siebie ze względu na skład chemiczny, jednakże odrębne biorąc pod uwagę historię wytworzenia. Takie podejście umożliwiło bardziej szczegółową analizę właściwości materiałów badanego układu. Co więcej, pozwoliło również na realizację celów pracy – opisanie wpływu typu syntezy, jej parametryzacji oraz funkcji domieszek na otrzymywaną klasę materiałów, a co za tym idzie – mechanizmu stabilizacji fazy typu δ w temperaturze pokojowej, w badanych materiałach. Dla wygody odbioru, w niniejszym podrozdziale podsumowano osobno charakterystykę obu głównych grup materiałów (z wyłączeniem opisu właściwości elektrycznych, który jest wspólny dla całości), kończąc dyskusją ograniczeń badawczych pracy.

Próbki wytwarzane w tyglach ceramicznych

Analiza kształtu dyfraktogramów rentgenowskich materiałów wytapianych w typach ceramicznych ujawniła, że można je podzielić na dwie podgrupy, jeśli chodzi o ich mikrostrukturę. Dyfraktogramy materiałów serii B02 i B03, chłodzonych techniką *twin-rollers*, z tempem obrotu walców 1000 i 800 RPM, składały się z dwóch elementów: refleksów krystalicznych o położeniach właściwych dla fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, oraz przyczynku do tła o wzmożonej inten-

sywności w niskich kątach (tzw. „halo” amorficznego), świadczącego o częściowej szklistości badanych próbek. Co więcej, obserwowane refleksy cechowały się znacznym poszerzeniem i asymetrią. Takie przebiegi są charakterystyczne dla nanokompozytów typu szkło-ceramika. W odróżnieniu od nich, wyniki XRD dla serii B04 i B05, chłodzonych odpowiednio techniką *twin-rollers*, z tempem obrotu 400 RPM oraz swobodnie, składały się jedynie z wąskich refleksów właściwym dla fazy typu fluorytu – jest to wynik charakterystyczny dla materiałów ceramicznych o dużych ziarnach. Dodatkowo, w dyfraktogramach serii B04 zaobserwowano refleksy o niskiej intensywności, pochodzące od niezidentyfikowanej fazy krystalicznej.

Analiza obrazów SEM dla wybranych próbek potwierdziła wstępne wnioski wyciągnięte z badań XRD. Pozwoliła również na wyznaczenie średniej wielkości ziaren, jej odchylenia standardowego oraz dystrybucji rozmiaru ziaren w próbkach. Ich średnia wielkość (z odchyleniem σ) mieściła się w zakresach: 28(19) – 50 (26) nm dla materiałów B02c i B03c, 717 (728) – 790 (827) nm dla materiałów B04e i B05e. Otrzymane wyniki świadczą dodatkowo o dużej niejednorodności mikrostrukturalnej próbek ceramicznych. Analiza składu pierwiastkowego EDX ujawniła obecność nieintencjonalnych domieszek glinu (od 4,42 do 5,55 at. %) oraz krzemu (od 8,87 do 9,87 at. %) w otrzymanych materiałach.

Dla wszystkich dyfraktogramów uzyskanych w temperaturze pokojowej przeprowadzono analizę Rietvelda, jako model teoretyczny stosując model Gattowa fazy δ -Bi₂O₃ oraz modyfikując go poprzez podstawienie części kationów bizmutu kationami glinu i krzemu. Dobre wyniki (współczynnik R_{wp} do 10%) otrzymano jedynie w dwóch przypadkach: dla modelu podstawowego oraz modyfikowanego przez obecność jonów krzemu. Dodatkowo, w celu uzyskania lepszej jakości dopasowań, wprowadzono poprawkę ze względu na anizotropowy charakter naprężeń i/lub kształtu ziaren w materiałach. Zaproponowano jednoosiowy model efektów anizotropowych, w którym kierunek osi określane jest przez zestaw współczynników ($h k l$), typując ostatecznie kierunki [1 1 1] dla serii B02–B04 i [1 0 0] dla serii B05, co jest zgodne z teorią opartą na tensorowej reprezentacji naprężeń dla kryształów o symetrii kubicznej. Ostatecznie, wyniki potwierdziły obecność fazy typu δ w badanych materiałach, a wyznaczony rozmiar komórki elementarnej mieścił się w zakresie 5,52(9) – 5,53(6) [Å] dla modelu podstawowego i 5,52(8) – 5,53(8) [Å] dla modelu modyfikowanego, przy parametrach U_{iso} z przedziału 0,009 – 0,5 [Å²]. Na podstawie tej analizy wyznaczono również średnią wielkość ziaren, przy czym ze względu na zastosowany model efektów anizotropowych uzyskując dwie wartości – w kierunku równikowym i osiowym. W większości przypadków osiągnięto dobrą zgodność z wynikami analizy obrazów SEM. Badanie XRD w funkcji temperatury pozwoliło na ustalenie zakresu stabilności fazy typu δ – temperatura graniczna istnienia czystej fazy wynosiła maksymalnie 575°C, natomiast jej całkowitego zaniku – 700°, jeśli chodzi o nanokompozyty i odpowiednio 550°C oraz 650°C w przypadku ceramiki o dużych ziarnach.

Próbki wytwarzane w tyglach PtIr

W tym przypadku, opisywane próbki również można podzielić na dwie zasadnicze podgrupy. Pierwsza z nich jest kontrolną, w ramach której badano materiały układów Bi_2O_3 (czyste) (B06), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (BA1, BA2) i $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BS1, BS2) oraz drugą, którą stanowiły materiały układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (BAS1, BAS2, BAS3). Jej wytworzenie miało na celu uzyskanie próbek zbliżonych na poziomie właściwości strukturalnych do wytapianych w tyglach ceramicznych, w warunkach kontrolowanego wprowadzania tlenków glinu i krzemu, z zachowaniem zoptymalizowanej w pierwszym eksperymencie parametryzacji syntezy.

Wstępna analiza kształtu wykresów XRD pozwoliła wyciągnąć dwa zasadnicze wnioski. Po pierwsze, dla żadnej z grup kontrolnych, przy zadanym poziomie wprowadzania jonów glinu i krzemu, niemożliwe było uzyskanie, zarówno materiału klasy kompozytu szkło-ceramika, jak też stabilnej w temperaturze pokojowej fazy typu fluorytu. Po drugie zaś, iż fazę tę udało się uzyskać we wszystkich materiałach BAS, jednakże, uzyskane przebiegi są charakterystyczne dla ceramik o dużych ziarnach, zbliżone do serii B04 i B05, niezależnie od zastosowanej techniki chłodzenia. Dodatkowo, w wyniku dla materiału BAS3c (1000°C, swobodne chłodzenie) stwierdzono obecność refleksów krystalicznych o znikomej częstotliwości, pochodzących od innej fazy krystalicznej.

Analiza obrazów SEM dla wybranych próbek potwierdziła wstępne wnioski wyciągnięte na podstawie danych z dyfrakcji rentgenowskiej oraz pozwoliła na bardziej szczegółowe opisanie mikrostruktury materiałów – charakteryzują się one dużymi ziarnami (o rozmiarach rzędu kilku μm) o ostrych krawędziach, na których widoczne są liczne, nieregularne wytrącenia o znacznie mniejszych – nanometrycznych – rozmiarach. W tym aspekcie otrzymane próbki z rodziny BAS również wydają się podobne do materiałów z serii B04 i B05.

Dla dyfraktogramów próbek, w których zidentyfikowana została faza typu δ w temperaturze pokojowej, przeprowadzono analizę Rietvelda. Ponownie, jako podstawowy model teoretyczny zastosowano model Gattowa fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ i zmodyfikowano go w sposób analogiczny do opisanego wcześniej. W większości przypadków udało się uzyskać dobre jakościowo wyniki, chociaż wartości parametru R_{wp} generalnie są wyższe niż uzyskane dla próbek z tygli ceramicznych, pomimo zastosowania z sukcesem poprawki uwzględniającej anizotropowy model naprężeń i/lub kształtu ziaren. W tym przypadku dla próbek BAS1 kierunek osi określany jest przez zestaw współczynników (2 0 0), natomiast dla pozostałych – (1 0 0), co również jest zgodne z teorią dla kryształów o symetrii kubicznej. Wyznaczono stałą sieci, która znajduje się w przedziale 5,54(4) – 5,54(9) [Å], zarówno dla modelu podstawowego, jak i modyfikowanego. Zakres wartości parametru U_{iso} wynosił w tym przypadku 0,028(2) – 0,362(9) [Å²].

Uzyskanie gorszych jakościowo wyników analizy Rietvelda stworzyło podejrzenie, że po pierwsze, być może strukturalnie materiały z serii BAS są bardziej złożone, niż zakładano na

podstawie wyników XRD, a po drugie – różnią się w istotny, aczkolwiek niezauważalny na podstawie tych danych, sposób od materiałów serii B04 i B05, do których wykazują największe podobieństwo strukturalne i mikrostrukturalne. Stąd wybrane materiały poddano badaniu metodą spektroskopii Ramana. W widmach próbek pochodzących z tygli ceramicznych zaobserwowano jedynie dwa szerokie piki, pierwszy poniżej wartości 200 cm^{-1} – charakterystyczny dla obecności szkła zawierającego bizmut, i drugi, ok. 630 cm^{-1} – związany z występowaniem fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. W przeciwieństwie do nich, w widmach próbek z rodziny BAS występowały piki charakterystyczne dla występowania faz typu β i γ , przy czym niska intensywność świadczyła o szczątkowej ich zawartości w materiałach. Niemniej, w ten sposób zidentyfikowano różnicę strukturalną, polegającą na zanieczyszczeniu próbek wytapianych w tyglach PtIr innymi fazami krystalicznymi już w temperaturze pokojowej, co może mieć wpływ m. in. na opis naprężeń w materiale (pośrednio na wyniki analizy Rietvelda) czy zakres stabilności termicznej fazy typu fluorytu.

Badanie XRD w funkcji temperatury pozwoliło na ustalenie zakresu stabilności fazy typu δ w materiałach z rodziny BAS. Temperatura, w której faza ta utrzymywała się w przeważający sposób mieściła się w zakresie $500 - 525^\circ\text{C}$, natomiast zanikała w temperaturach ok. 600°C .

Właściwości elektryczne zbadanych materiałów

W wyniku wykonanej analizy kształtu figur impedancyjnych zidentyfikowano procesy zachodzące w badanych materiałach kompozytowych jako trzy procesy relaksacyjne, z których pierwszy wynika z przewodnictwa jonów tlenu w ziarnach fazy typu δ , drugi uwzględnia opór związany z granicami ziaren i trzeci, wynikający z oporu cienkiej warstwy szklistej oddzielającej ziarna fazy typu δ . Dodatkowo, w wysokich temperaturach, w niskich częstotliwościach zaobserwowano czwarty proces relaksacyjny, związany prawdopodobnie z dyfuzją jonów tlenu przez porowatą elektrodę platynową. Co więcej, w uzyskanych w tyglach ceramicznych materiałach ze stabilną fazą typu δ , niezależnie od ich mikrostruktury, przewodność w temperaturze ok. 500°C była średnio o dwa rzędy wielkości mniejsza ($\approx 10^{-2}\text{ S/cm}$), niż klasycznej fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [1]. Dla materiałów ze stabilną fazą typu δ wytworzonych w tyglach PtIr, wartości wyznaczone na podstawie ekstrapolacji danych do 500°C oscylowały w okolicach 10^{-4} S/cm . Uzyskane wyniki pozwalają przypuszczać, że czystość fazowa materiałów jest w tym przypadku krytycznym czynnikiem dla uzyskania względnie dobrych wartości przewodności. Wyznaczone energie aktywacji dla obu grup materiałów znajdowały się w zakresie $0,89 - 1,12\text{ eV}$, co jest typową wartością dla przewodników jonów tlenu.

Zagadnienia otwarte

Niniejsza praca opisuje fragment zagadnienia, jakim jest stabilizacja fazy typu δ - Bi_2O_3 w materiałach układu Bi_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 oraz zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych badanych materiałów. Z całą pewnością nie wyczerpuje ona całkowicie tego tematu pod wieloma względami, takimi jak chociażby metody preparatyki, poziom stosowanych dodatków w postaci tlenków glinu i krzemu, czy opis naprężeń w otrzymanych w ramach pracy materiałach lub charakterystyka ich właściwości elektrycznych.

Potencjalnie interesującymi ścieżkami badawczymi byłyby, np. manipulowanie procentową zawartością Al_2O_3 i SiO_2 w szerszym niż w prezentowanych badaniach zakresie, próba opisanie korelacji między tym, a strukturą i mikrostrukturą takich próbek i/lub stworzenie w jakimś zakresie diagramu fazowego badanego układu. Biorąc pod uwagę niespodziewany efekt, jakim jest ustabilizowanie fazy typu δ w materiałach polikrystalicznych, ciekawym badawczo zagadnieniem byłoby również zastosowanie innych warunków syntezy materiałów, jak wykorzystanie tygli z innych surowców (np. Au, SiC), prowadzenie wytopów w innym czasie, atmosferze lub wykorzystanie całkowicie innych technik syntezy, nawet realizujących wspomniane w części teoretycznej podejście „z góry na dół”, jak np. mechanosynteza.

Również wykonaną w pracy charakterystykę struktury można by rozszerzyć o dodatkowe elementy. Po pierwsze, zastosowany jednoosiowy model naprężeń, który pozwolił częściowo uwzględnić anizotropowe właściwości badanych materiałów, mógłby zostać zastąpiony bardziej ogólnym modelem eliptycznym, o wyższym poziomie złożoności. Uszczegółowienie tej analizy w temperaturze pokojowej mogłoby być wstępem do przeprowadzenia z sukcesem procedury udokładnienia struktury metodą Rietvelda w funkcji temperatury.

Równie ciekawe pytania kryją się w otrzymanych wynikach pomiarów elektrycznych. Osobnym zagadnieniem badawczym, wartym zrealizowania w tym zakresie, byłaby chociażby próba numerycznego dopasowania obwodów zastępczych do otrzymanych figur impedancyjnych i scharakteryzowanie w ten sposób efektów fizycznych zachodzących w próbce. Interesującym zjawiskiem jest także zaobserwowana w prowadzonych badaniach dyfuzja jonów tlenu przez porowatą elektrodę platynową. W celu lepszego opisanie tego procesu, można byłoby zaprojektować eksperyment z wykorzystaniem innych elektrod (np. złotych) i uzyskać dane doświadczalne do porównania.

Materiały typu zbliżonego do otrzymanych w niniejszej pracy często są również badane pod kątem aplikacyjnym, do zastosowania np. w ogniwach paliwowych czy czujnikach gazów. Stąd, potencjalnie interesującym zagadnieniem byłoby zbadanie wpływu atmosfery redukującej (zawierającej wodór) na strukturę, mikrostrukturę i w konsekwencji właściwości elektryczne materiałów opisywanych w tej pracy.

Podsumowując, w ramach badań przedstawionych w tej rozprawie doktorskiej wyciągnięto wiele ważnych wniosków (zaprezentowanych w kolejnym podrozdziale) odnośnie możliwości stabilizowania fazy typu δ w materiałach zawierających tlenki krzemu i glinu. Wnioski te otwierają drogę do całej gamy potencjalnie interesujących zagadnień badawczych, które mogą zostać zrealizowane w przyszłości.

8.2. Wnioski końcowe

Najważniejsze wyniki niniejszej rozprawy i płynące z nich wnioski można podsumować następująco:

1. Zaproponowano nową metodę stabilizacji fazy typu δ - Bi_2O_3 w nanomateriałach w formie nanokompozytów szklisto-ceramicznych układu Bi_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 :
 - a) polega ona na szybkim chłodzeniu, przy użyciu techniki wirujących walców, stopionego w tyglu ceramicznym tlenku α - Bi_2O_3 ,
 - b) eksperymentalnie stwierdzono, że metoda ta jest skuteczna jedynie wówczas, gdy podczas preparatyki użyte zostaną tygle ceramiczne, które w swoim składzie chemicznym zawierają tlenki SiO_2 oraz Al_2O_3 .
2. Ponadto, zaproponowano dwie nowe metody stabilizacji fazy typu δ - Bi_2O_3 w materiałach polikrystalicznych układu Bi_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 :
 - a) pierwsza z metod jest analogiczna do opisanej w punkcie 1, jednak próbki wytwarzane były w tyglu PtIr z materiałem wsadowym będącym mieszaniną: α - Bi_2O_3 , SiO_2 oraz Al_2O_3 ,
 - b) druga metoda, polegała na swobodnym chłodzeniu stopionego w tyglu ceramicznym α - Bi_2O_3 .
3. W nanokompozytach wymienionych w punkcie pierwszym, faza δ - Bi_2O_3 występuje w postaci nanoziaren, których rozmiary wyznaczano za pomocą analizy zdjęć SEM oraz w ramach procedury udokładniania struktury metodą Rietvelda.
 - a) Na podstawie zdjęć SEM uznano, że średnia wielkość ziaren znajduje się w przedziale 28 – 50 nm, z odchyleniem standardowym od wielkości średniej z zakresu 19 – 26 nm.
 - b) Analiza Rietvelda, po uwzględnieniu anizotropowych właściwości próbek (naprężeń) pozwoliła na wyznaczenie średniej wielkości ziaren w kierunkach osiowym i równikowym. Wielkości te mieściły się odpowiednio w zakresie 14 – 87 nm i 29 – 193 nm.
 - c) W próbkach polikrystalicznych, o których mowa w punkcie drugim, stwierdzono obecność większych ziaren fazy typu δ , o rozmiarach dochodzących do około 3 μm . Jest to wielkość wyznaczona na podstawie analizy Rietvelda.
4. Ważnym rezultatem niniejszej pracy jest eksperymentalne wykazanie, że możliwa jest stabilizacja fazy δ - Bi_2O_3 w temperaturze pokojowej, a zatem dużo niższej od temperatury z

zakresu 730-825°C, określającego stabilność tej fazy w zwykłej postaci polikrystalicznej. Istotne znaczenie ma tu najprawdopodobniej uwięzienie ziaren o rozmiarach nanometrycznych w matrycy szklistej wytworzonej dzięki szkłotwórczym właściwościom tlenków SiO₂ i Al₂O₃.

5. Przeprowadzono systematyczną analizę Rietvelda otrzymanych nanokompozytów szklisto-ceramicznych oraz materiałów polikrystalicznych:
 - a) zaproponowano dwa równoważne jakościowo modele struktury typu δ , bazujące na klasycznym modelu fazy δ wg Gattowa,
 - b) w celu uzyskania bardziej zbliżonych do rzeczywistych wyników udokładniania struktury, założono opis kształtu ziaren i/lub naprężeń w materiale za pomocą modelu jednoosiowego (zamiast podstawowego izotropowego),
 - c) oba postulowane modele zastosowano do wszystkich wytworzonych materiałów i na tej podstawie wyznaczono wielkości stałej sieci a [Å], U_{iso} , R_{wp} oraz średnie wielkości ziaren, z uwzględnieniem kierunków: osiowego i równikowego.
6. Wykonano pomiary dyfraktometrii rentgenowskiej w funkcji temperatury, pozwalające na zbadanie ewolucji struktury ziaren otrzymanych materiałów oraz na określenie górnej granicy stabilności termicznej fazy typu δ -Bi₂O₃:
 - a) Zaobserwowano, że faza typu δ w otrzymanych nanokompozytach jest stabilna termicznie do 575°C, natomiast w materiałach polikrystalicznych maksymalnie do 525°C.
 - b) Wywnioskowano, że istnieje korelacja pomiędzy wielkością ziaren krystalicznych badanych kompozytów, a górną temperaturą ich stabilności termicznej. Mianowicie, faza typu δ jest stabilna do wyższej temperatury w materiałach kompozytowych szkło-ceramika, o nanometrycznych ziarnach i możliwie jednorodnym rozkładzie ich wielkości.
7. Zaproponowano wyjaśnienie zależności pomiędzy mikrostrukturą, obecnością domieszek i fazą krystaliczną otrzymanych materiałów, w szczególności mechanizmu stabilizacji fazy typu δ :
 - a) założono, że domieszki Al₂O₃ i SiO₂ wspomagają powstawanie matrycy szklistej, w której uwięzione zostają nanometryczne ziarna fazy typu δ -Bi₂O₃. Specyficzna mikrostruktura takiego nanokompozytu, w którym nanoziarna odizolowane są od otoczenia, wspomaga utrzymanie tej fazy w temperaturze pokojowej.
 - b) Dopuszcza się możliwość, że szczególna geometria cienkich wstążek wytworzonych techniką wirujących walców sprawia, że w materiałach obecne są dodatkowe naprężenia, które wspomagają ustabilizowanie się fazy typu δ w temperaturze pokojowej.
 - c) Na podstawie systematycznej analizy Rietvelda wzięto również pod uwagę możliwość, że jony krzemu wbudowują się w strukturę krystaliczną otrzymanych materiałów, stabilizując fazę typu δ do niższych temperatur. Ze względu na mały promień atomowy jonu

krzemu w porównaniu z jonem bizmutu, nie byłby to oczywisty, w sensie fizycznym i chemicznym, mechanizm.

8. Stosując metodę spektroskopii impedancyjnej zbadano właściwości elektryczne otrzymanych nanokompozytów i materiałów polikrystalicznych. Wyznaczone wartości przewodności jonów tlenu w temperaturze 500°C wynoszą maksymalnie $3 \cdot 10^{-2}$ S/cm dla nanomateriałów i próbek polikrystalicznych pochodzących z tygli ceramicznych oraz $8,77 \cdot 10^{-4}$ S/cm dla materiałów polikrystalicznych wytworzonych w tyglu PtIr. Temperaturowe przebiegi przewodności spełniają zależność Arrheniusa z jedną efektywną energią aktywacji, zawierającą się w przedziale 0,89 – 1,12 eV w zależności od próbki.
9. Zaproponowano interpretację fizyczną wpływu domieszek Al_2O_3 i SiO_2 oraz mikrostruktury badanych materiałów na ich przewodność elektryczną. Mikrostruktura uzyskanych materiałów sprawia, że pojawiają się w nich dodatkowe procesy relaksacyjne, związane z granicami ziaren oraz cienką warstwą szklaną, stąd efektywnie całkowita wartość przewodności jonowej jest niższa, a energia aktywacji wyższa, w porównaniu z ekstrapolowanymi do niższych temperatur parametrami fazy $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (występującej w zakresie 730-825°C).
10. Zaproponowano interpretację fizyczną wpływu domieszek Al_2O_3 i SiO_2 oraz mikrostruktury badanych materiałów na ich stabilność termiczną. Stwierdzono, że w nanomateriałach uzyskanych w formie nanokompozytów szkło- ceramika, w wyniku efektu uwięzienia małych ziaren w matrycy szklistej możliwe jest przesunięcie górnej granicy stabilności termicznej fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ do wyższych temperatur, niż w przypadku materiałów polikrystalicznych. Efekt ten jest najprawdopodobniej powiązany z dwoma czynnikami.
 - a) Po pierwsze, w nanomateriałach udział energii atomów powierzchniowych ziarna jest znacznie wyższy niż w materiale polikrystalicznym, stąd łatwiej jest „uwięzić” fazę metastabilną wewnątrz ziarna.
 - b) Po drugie, nanomateriały wykazywały wyższą czystość fazową, niż materiały krystaliczne, więc na wczesnym etapie wygrzewania istniała mniejsza liczba zarodków wspomagających proces rekrytalizacji do innych faz.
11. Analizując przebiegi impedancyjne przy bardzo niskich częstotliwościach, zaobserwowano interesujące efekty związane z dyfuzją jonów tlenu przez porowatą elektrodę platynową.

Bibliografia

- [1] H.A. Harwig, A.G. Gerards. Electrical Properties of the α , β , γ , and δ Phases of Bismuth Sesquioxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 26:265–274, 1978.
- [2] World Energy Outlook 2021. Dostępny online pod adresem <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>. Dostęp: 18.02.2022 r.
- [3] Best-selling plug-in electric vehicle models worldwide in 2021. Dostępny online pod adresem <https://www.statista.com/statistics/960121/sales-of-all-electric-vehicles-worldwide-by-model/>. Dostęp: 18.02.2022 r.
- [4] Global electric car sales by key markets, 2010-2020. Dostępny online pod adresem <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-electric-car-sales-by-key-markets-2015-2020>. Dostęp: 21.02.2022 r.
- [5] Electric bus, main fleets and projects around the world. Dostępny online pod adresem <https://www.sustainable-bus.com/electric-bus/electric-bus-public-transport-main-fleets-projects-around-world/>. Dostęp: 21.02.2022 r.
- [6] S. Manzetii, F. Mariasiu. Electric vehicle battery technologies: From present state to future systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51:1004–1012, 2015.
- [7] Electricity is only one part of total energy – decarbonizing electricity is only one step towards a low-carbon energy system. Dostępny online pod adresem <https://ourworldindata.org/electricity-mix>. Dostęp: 23.02.2022 r.
- [8] L. Yao, B. Yang, H. Cui et al. Challenges and progresses of energy storage technology and its application in power systems. *J. Mod. Power Syst. Clean Energy*, 4:519–528, 2016.
- [9] W. Smith. The role of fuel cells in energy storage. *Journal of Power Sources*, 86:74–83, 2000.
- [10] J. Van Mierlo, G. Maggetto. Fuel Cell or Battery: Electric Cars are the Future. *Fuel Cells*, 2:165–173, 2007.
- [11] Fuel Cell Vehicles. Dostępny online pod adresem <https://fueleconomy.gov/feg/fuelcell.shtml>. Dostęp: 23.02.2022 r.
- [12] H. F. Garibeh, A. S. Yazdankhah, M. R. Azizian. Energy management of fuel cell electric vehicles based on working condition identification of energy storage systems, vehicle driving performance, and dynamic power factor. *Journal of Energy Storage*, 31:101760, 2020.
- [13] T. Wilberforce, Z. El-Hassan, F. N. Khatib et al. Developments of electric cars and fuel cell hydrogen electric cars. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42:25695–25734, 2017.

- [14] Fuel Cell Materials. Dostępny online pod adresem <https://www.americanelements.com/fuel-cell-materials.html>. Dostęp: 23.02.2022 r.
- [15] S. M. Haile. Materials for fuel cells. *Materials Today*, 6:24–29, 2003.
- [16] B. C. H. Steele, A. Heinzl. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414:345–352, 2001.
- [17] Zhiyi Jiang, Lei Zhang, Kai Feng, Changrong Xia. Nanoscale bismuth oxide impregnated (La,Sr)MnO₃ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 185:40–48, 2008.
- [18] Doh Won Jung, Juan C. Nino, Keith L. Duncan, Sean R. Bishop, Eric D. Wachsman. Enhanced long-term stability of bismuth oxide-based electrolytes for operation at 500 °C. *Ionics*, 16:97–103, 2010.
- [19] J. S. Ahn, M. A. Camaratta, D. Pergolesi, K. T. Lee, H. Yoon, B. W. Lee, D. W. Jung, E. Traversa, E. D. Wachsman. Development of High Performance Ceria/Bismuth Oxide Bilayered Electrolyte SOFCs for Lower Temperature Operation. *Journal of The Electrochemical Society*, 157:376–382, 2010.
- [20] Y. Zeng, Y.S. Lin. Oxidative Coupling of Methane on Improved Bismuth Oxide Membrane Reactors. *AIChE Journal*, 47:436–444, 2004.
- [21] C.S. Chen, H. Kruidhof, H. J. M. Bouwmeester, H. Verweij, A.J. Buggraaf. Thickness dependence of oxygen permeation through erbiastabilized bismuth oxide-silver composites. *Solid State Ionics*, 99:216–219, 1997.
- [22] H. A. Harwig, A. G. Gerards. The polymorphism of bismuth sesquioxide. *Thermochimica Acta*, 28:121–131, 1979.
- [23] R. Zallen. *Fizyka ciał amorficznych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1994.
- [24] H. Scholze. *Glass. Nature, Structure and Properties*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KgaA, Weinheim, 2004.
- [25] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands. *Feynmana wykłady z fizyki, cz. 2.2 Elektrodynamika, Fizyka ośrodków ciągłych*. PWN, Warszawa, 2014.
- [26] P. Atkins, J. de Paula. *Chemia fizyczna*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2016.
- [27] C. Kittel. *Wstęp do fizyki ciała stałego*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012.
- [28] L. Bragg, J. F. Nye. A Dynamical Model of a Crystal Structure. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 190:474–481, 1947.
- [29] S. M. Allen, E. L. Thomas. *The Structure of Materials*. John Wiley Sons, Inc., New York, 1999.
- [30] P. K. Gupta. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195:158–164, 1996.
- [31] A. Boczkowska, G. Krzesiński. *Kompozyty i techniki ich wytwarzania*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2016.
- [32] What are composites. Dostępny online pod adresem <https://discovercomposites.com/what-are-composites/#>. Dostęp: 09.04.2022 r.
- [33] Where can composite materials be used? Dostępny online pod adresem <https://compositesuk.co.uk/composite-materials/applications>. Dostęp: 09.04.2022 r.

- [34] M. Fazeli, M. Keley, E. Biazar. Preparation and characterization of starch-based composite films reinforced by cellulose nanofibers. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116:272–280, 2018.
- [35] L. R. Pinckney. Glass-ceramics. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 12:626–644, 2002.
- [36] B. Karmakar. Functional Glasses and Glass-Ceramics: Processing, Properties and Applications. *MRS Bulletin*, 43:801–802, 2018.
- [37] F.A. Humel. Thermal Expansion Properties of Some Synthetic Lithia Minerals. *Journal of the American Ceramic Society*, 34:235–239, 1951.
- [38] M. M. I. Khalil. Mixed polaronic-ionic conduction in lithium borate glasses and glass-ceramics containing copper oxide. *Applied Physics A*, 86:505–514, 2007.
- [39] M. Illbeigi, et al. Ionic conduction and crystal structure of aluminum doped NASICON-type $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramic crystallized at different times and temperatures. *Journal of Electroceramics*, 40:180–189, 2018.
- [40] R. Wawrzyński, W. Karsznia. *Zastosowania nanotechnologii w: Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju.* red. A. Mazurkiewicz. Wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, 2007.
- [41] J. Dobrodziej, A. Mazurkiewicz. *Obszary badawcze nanonauki i nanotechnologii w: Nanonauki i nanotechnologie. Stan i perspektywy rozwoju.* red. A. Mazurkiewicz. Wyd. Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, 2007.
- [42] G. Yang, S. Park. Deformation of Single Crystals, Polycrystalline Materials, and Thin Films: A Review. *Materials*, 12:2003, 2019.
- [43] W. Bogusz, F. Krok. *Elektrolity stałe. Właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru.* WNT, Warszawa, 1995.
- [44] J.A. Kilner. Fast oxygen transport in acceptor doped oxides. *Solid State Ionics*, 129:13–23, 2000.
- [45] W. Jakubowski. *Przewodniki superjonowe. Właściwości fizyczne i zastosowania.* WNT, Warszawa, 1988.
- [46] M. Leszczyńska, M. Hołdyński, F. Krok, I. Abrahams, X. Liu, W. Wróbel. Structural and electrical properties of $\text{Bi}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{7-x}$. *Solid State Ionics*, 181:796, 2010.
- [47] I. Abrahams, A. Kozanecka-Szmigiel, F. Krok, W. Wróbel, S.C.M. Chan, J.R. Dygas. Correlation of defect structure and ionic conductivity in δ -phase solid solutions in the Bi_3NbO_7 - Bi_3YO_6 system. *Solid State Ionics*, 177:1761, 2006.
- [48] A. Borowska-Centkowska, A. Kario, F. Krok, I. Abrahams, S.C.M. Chan, X. Liu, W. Wróbel, M. Małys, S. Hull, J.R. Dygas. Defect structure and electrical conductivity in the $\text{Bi}_{3+x}\text{Nb}_{0.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_{7.1+3x/2}$ system. *Solid State Ionics*, 181:1750, 2010.
- [49] N. N. Greenwood. *Ionic Crystals Lattice Defects and Nonstoichiometry.* Butterworths, Londyn, 1968.
- [50] P. Shuk, H.-D. Wiemhöfer, U. Guth, W. Göpel, M. Greenblatt. Oxide ion conducting solid electrolytes based on Bi_2O_3 . *Solid State Ionics*, 89:179–196, 1996.

- [51] CSD data and CCDC software – Mercury. Dostępny online pod adresem <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>. Dostęp: 19.01.2023 r.
- [52] L. G. Silen. . *Ark. Kemi. Mineral. Geol.*, 12A:1, 1937.
- [53] G. Malmros. The Crystal Structure of α -Bi₂O₃. *Acta Chemica Scandinavica*, 24:384–396, 1970.
- [54] M. Thompson. *Synthesis and characterisation of δ -Bi₂O₃ related materials stabilised by substitutions of Ca, Ga, Nb and Re*. University of Birmingham, Birmingham, 2010.
- [55] B. Aurivillius. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices. 1. The Structure Type of CaNb₂Bi₂O₉. *Arkiv for Kemi*, 1:463–480, 1949.
- [56] C. Greaves, S. K. Blower. Structural relationships between Bi₂O₂CO₃ and β -Bi₂O₃. *Materials Research Bulletin*, 23:1001–1008, 1988.
- [57] D.S. Aidhy, S. B. Sinnott, E. D. Wachsman, S. R. Phillpot. Effect of ionic polarizability on oxygen diffusion in δ -Bi₂O₃ from atomistic simulation. *Ionics*, 16:297–303, 2010.
- [58] G. Gattow, H. Schroder. The crystal structure of the high-temperature modification of bismuth (III) oxide (δ -Bi₂)O₃. *Journal of Inorganic and General Chemistry*, 318:176–189, 1962.
- [59] B. T. M. Willis. The Anomalous Behaviour of the Neutron Reflexions of Fluorite. *Acta Crystallographica*, 18:75, 1965.
- [60] N. Cornei, N. Tancret, F. Abraham, O. Mentre. New ϵ -Bi₂O₃ Metastable Polymorph. *Inorganic Chemistry Communication*, 45:4886–4888, 2006.
- [61] A. F. Gualtieri, S. Immovilli, M. Prudenziati. Powder X-ray diffraction data for the new polymorphic compound ω -Bi₂O₃. *Powder Diffraction*, 12(2):90–92, 1997.
- [62] V. M. Arole, S. V. Munde. Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches – an overview. *JAAST: Material science*, 1:89–93, 2014.
- [63] R.S. Rawat. Dense Plasma Focus – From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology. *Journal of Physics: Conference Series*, 591:012021, 2015.
- [64] A.A. Shirzadi, T. Kozieł, G. Cios, P. Bała. Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons. *Journal of Materials Processing Tech.*, 264:377–381, 2019.
- [65] H. S. Chen, C. E. Miller. A Rapid Quenching Technique for the Preparation of Thin Uniform Films of Amorphous Solids. *Review of Scientific Instruments*, 41:1237, 1970.
- [66] Web of Science Search. Dostępny online pod adresem <https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search>. Dostęp: 15.09.2022 r.
- [67] Web of Science Mechanosynthesis Search. Dostępny online pod adresem <https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary/69d0f925-f85e-4c96-b069-b57a3e939290-4f42bc14/relevance/1>. Dostęp: 15.09.2022 r.
- [68] M. Y. Ha, K. Kim, K. C. Kim, S. W. Lee. Transient analysis of thermo-fluid phenomena in twin-roll continuous casting. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37:2059–2068, 1994.
- [69] P. H. Steen, C. Karcher. Fluid mechanics of spin casting of metals. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 29:373–397, 1997.

- [70] D. W. Richardson. *Modern Ceramic Engineering. Properties, Processing, and Use in Design*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
- [71] G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier, M. Anne, C. Pirovano, G. Nowogrocki. Crystal structure determination of α , β and γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part I: γ and β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. *Solid State Sciences*, 5:851–859, 2003.
- [72] J. Jamroz, M. Małys, F. Krok, J. Maier, A. Kyriacou, S.J. Ahmed, I. Abrahams, W. Wróbel. The influence of defect structure changes at phase transition on electrical properties in the $\text{Bi}_{0.75}\text{Pr}_{0.25}\text{O}_{1.5}$ oxide ion conductor. *Solid State Ionics*, 348:115284, 2020.
- [73] A. Borowska-Centkowska, M. Leszczyńska, W. Wróbel, M. Małys, M. Kryński, S. Hull, F. Krok, I. Abrahams. Structure and conductivity in tungsten doped δ - Bi_3YO_6 . *Solid State Ionics*, 308:61–67, 2017.
- [74] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger. Bismuth Based Oxide Electrolytes – Structure and Ionic Conductivity. *Journal of the European Ceramic Society*, 19:1801–1826, 1999.
- [75] A. Watanabe, M. Sekita. Stabilized δ - Bi_2O_3 phase in the system Bi_2O_3 - Er_2O_3 - WO_3 and its oxide-ion conduction. *Solid State Ionics*, 176:2429–2433, 2005.
- [76] D. W. Jung, J. C. Nino, K. L. Duncan, S. R. Bishop, E. D. Wachsman. Enhanced long-term stability of bismuth oxide-based electrolytes for operation at 500 °C. *Ionics*, 16:97–103, 2010.
- [77] A. J. Salazar-Pérez, M. A. Camacho-López, R. A. Morales-Luckie, V. Sánchez-Mendieta, F. Ureña-Núñez, J. Arenas-Alatorre. Structural evolution of Bi_2O_3 prepared by thermal oxidation of bismuth nano-particles. *Superficies y Vacío*, 18:4–8, 2005.
- [78] E. Pernot, M. Anne, M. Bacmann, P. Strobel, J. Fouletier, R.N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham, G. Nowogrocki. Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ compounds. *Solid State Ionics*, 70:259–263, 1994.
- [79] D. W. Jung, J. C. Nino, K. L. Duncan, S. R. Bishop, E. D. Wachsman. Heteroepitaxial growth of δ - Bi_2O_3 thin films on CaF_2 (1 1 1) by chemical vapour deposition under atmospheric pressure. *Materials Research Bulletin*, 41:1690–1694, 2006.
- [80] D. L. Proffit, G.-R. Bai, D. D. Fong, T. T. Fister, S. O. Hruszkewycz, M. J. Highland, P. M. Baldo, P. H. Fuoss, T. O. Mason, J. A. Eastman. Phase stabilization of δ - Bi_2O_3 nanostructures by epitaxial growth onto single crystal SrTiO_3 or DyScO_3 substrates. *Applied Physics Letters*, 96:021905, 2010.
- [81] K. Laurent, G.Y. Wang, S. Tusseau-Nenez, Y. Leprince-Wang. Structure and conductivity studies of electrodeposited δ - Bi_2O_3 . *Solid State Ionics*, 178:1735–1739, 2008.
- [82] H. T. Fan, S. S. Pan, X. M. Teng, C. Ye, G. H. Li. Structure and thermal stability of δ - Bi_2O_3 thin films deposited by reactive sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39:1939–1943, 2006.
- [83] M. Hołdyński. *Struktura krystaliczna i przewodnictwo elektryczne tlenków bizmutowo-niobowych domieszkowanych itrem*. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2010.
- [84] A. Borowska-Centkowska. *Struktura krystaliczna i właściwości elektryczne związków układu Bi_2O_3 - WO_3 - La_2O_3* . Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2013.

- [85] M. Struzik. *Właściwości strukturalne i elektryczne związków układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5$* . Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2012.
- [86] M. Leszczyńska-Redek. *Właściwości strukturalne i elektryczne związków układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Er}, \text{Yb}$)*. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2014.
- [87] T.K. Pietrzak, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucioneck. Stabilization of the delta- Bi_2O_3 -like structure down to room temperature by thermal nanocrystallization of bismuth oxide-based glasses. *Solid State Ionics*, 323:78–84, 2018.
- [88] T.K. Pietrzak, A. Jarocka, C. Jastrzębski, T. Płociński, M. Wasiucioneck, J.E. Garbarczyk. Facile and reproducible method of stabilizing Bi_2O_3 phases confined in nanocrystallites embedded in amorphous matrix. *Scientific Reports*, 11:19145, 2021.
- [89] T.K. Pietrzak, M. Wasiucioneck, J.E. Garbarczyk. Towards Higher Electric Conductivity and Wider Phase Stability Range via Nanostructured Glass-Ceramics Processing. *Nanomaterials*, 11:1321, 2021.
- [90] P. Kruk-Fura, J. E. Garbarczyk. Studies on $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Based Nanocrystalline Glass-Ceramics Stabilized at Room Temperature by Novel Methods. *Applied Sciences*, 12:7885, 2022.
- [91] A. J. Blake, W. Clegg, J. M. Cole, J. S. O. Evans, P. Main, S. Parsons, D. J. Watkin, W. Clegg. *Crystal Structure Analysis. Principles and Practise*. Oxford University Press, New York, 2009.
- [92] M. Ermrich, D. Opper. *XRD for the analyst. Getting acquainted with the principles*. PANalytical B. V., Almelo, 2013.
- [93] H. M. Rietveld. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71, 1969.
- [94] B. H. Toby. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Journal of Applied Crystallography*, 21:67–70, 2006.
- [95] B. H. Toby, R. B. Von Dreele. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46:544–549, 2013.
- [96] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan. *Nanotechnologie*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2008.
- [97] Schemat oddziaływania elektron-próbka. Dostępny online pod adresem https://pl.wikipedia.org/wiki/Skaningowy_mikroskop_elektronowy#/media/Plik:Oddzia%C5%82ywanie_elektron-pr%C3%B3bka_w_SEM.JPG. Dostęp: 22.03.2023 r.
- [98] A. Rabbani, S. Ayatollahi. Comparing three image processing algorithms to estimate the grain-size distribution of porous rocks from binary 2D images and sensitivity analysis of the grain overlapping degree. *Porous Media*, 6:71–89, 2015.
- [99] P. Vandenabeele. *Practical Raman Spectroscopy. An Introduction*. John Wiley and Sons, Ltd., United Kingdom, 2014.
- [100] Materiały dydaktyczne dr. hab. inż. Michała Marzantowicza. Dostępny online pod adresem <http://adam.mech.pw.edu.pl/marzan/impedancja4c.pdf>. Dostęp: 20.09.2022 r.
- [101] S. Kochowski, K. Nitsch. Description of the frequency behaviour of metal- SiO_2 -GaAs structure characteristics by electrical equivalent circuit with constant phase element. *Thin Solid Films*, 415:133–137, 2002.

- [102] R. Bouchet, P. Knauth, J.-M. Laugier. Theoretical Analysis of IS of Polycrystalline Materials with Blocking or Conducting Grain Boundaries: From Microcrystals to Nanocrystals. *Journal of The Electrochemical Society*, 150:E348–E354, 2003.
- [103] T. Pietrzak. *Nowe nanomateriały oparte na szklach wanadanowo-fosforanowych i żelazowo-fosforanowych*. Oficyna Wyd. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2012.
- [104] A. Leineweber. Understanding anisotropic microstrain broadening in Rietveld refinement. *Zeitschrift für Kristallographie*, 226:905–923, 2011.
- [105] J. F. Nye, R. B. Lindsay. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford Univeristy Press, New York, USA, 1957.
- [106] E. Talebian, M. Talebian. Crystal's anisotropic properties and tensor representation: a discussion. *The European Physical Journal Plus*, 126:128–142, 2011.
- [107] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, A. Borbely. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice. *Journal of Applied Crystallography*, 32:992 – 1002, 1999.
- [108] O. Sanz, E. Haro-Poniatowski, J. Gonzalo, J.M. Fernandez Navarro. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:761–768, 2006.
- [109] B. Bochentyn, A. Warych, N. Szreder, A. Mielewczyk-Gryń, J. Karczewski, M. Przeźniak-Welenc, M. Gazda, B. Kusz. Characterization of structural, thermal and mechanical properties of bismuth silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 439:51–56, 2016.
- [110] J. Ding, G. Zhao, Y. Tian, W. Chen, L. Hua. Bismuth silicate glass: A new choice for 2 μm fiber lasers. *Optical Materials*, 35:85–88, 2012.
- [111] M. Todea, S. Simon. Vibrational spectroscopic study on iron doped silicabismuthate glasses and glass ceramics. *Journal of electronics and advanced materials*, 9(3):621–624, 2007.
- [112] V. N. Denisov, A. N. Ivlev, A. S. Lipin, B. N. Mavrin, V. G. Orlov. Raman spectra and lattice dynamics of single-crystal $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$. *Journal of electronics and advanced materials*, 9(3):621–624, 2007.
- [113] J. A. Steele, R. A. Lewis. In situ micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ microislands. *Optical materials express*, 4(10):2133 – 2142, 2014.
- [114] J. Jiang, D. G. Lim, K. Ramadoss, S. Ramanathan. Ionic conduction and unipolar resistance switching in δ -phase Bi_2O_3 thin films. *Solid State Electronics*, 146:13–20, 2018.
- [115] C. Diaz-Guerra, P. Almodovar, M. Camacho-Lopez, S. Camacho-Lopez, J. Piqueras. Formation of $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ during laser irradiation of Bi films studied in-situ by spatially resolved Raman spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*, 723:520–526, 2017.
- [116] H. T. Fan, S. S. Pan, X. M. Teng, C. Ye, G. H. Li. Structure and thermal stability of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ thin films deposited by reactive sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39:1939–1943, 2006.
- [117] V. G. Keramidas, W. B. White. Raman spectra of oxides with the fluorite structure. *The Journal of chemical physics*, 50:1561, 1973.

- [118] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and Applications. Second Edition*. JohnWiley and Sons, Inc., New York, 2005.
- [119] P. Machowski, J. E. Garbarczyk, M. Wasiucione. Impedance spectra of mixed conductive silver vanadate-phosphate glasses. *Solid State Ionics*, 157:281–285, 2003.
- [120] A. F. Zurhelle, W. Stehling, R. Waser, R. A. De Souza, S. Menzel. Oxygen Diffusion in Platinum Electrodes: A Molecular Dynamics Study of the Role of Extended Defects. *Advanced Materials Interfaces*, 9:2101257, 2021.
- [121] N. Schmitt, M. Schmidt, G. Hubner, B. J.M. Etzold. Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts in gas diffusion electrode half-cells: Influence of electrode preparation, measurement protocols and common pitfalls. *Journal of Power Sources*, 539:231530, 2022.
- [122] H. Kudo, K. Yashiro, S. Hashimoto, K. Amezawa, T. Kawada. Simulation of oxygen diffusion process on electrical conductivity relaxation. *Solid State Ionics*, 262:696–700, 2014.
- [123] P. Singh, R. Pandey, T. Miruszewski, K. Dzierzgowski, A. Mielewczyk-Gryn, P. Singh. Signature of Oxide-Ion Conduction in Alkaline-Earth-Metal-Doped Y_3GaO_6 . *ACS Omega*, 5(47):30395–30404, 2020.
- [124] S. Anirban, A. Dutta. Structure, ionic transport properties and ion dynamics of $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ oxygen ion conductor: Understanding the impact of sintering temperature. *Journal of Solid State Chemistry*, 303:122451, 2021.
- [125] J. S. Lim, H. Nahm, M. Campanini, J. Lee, Y. Kim, H. Park, J. Suh, J. Jung, Y. Yang, T. Y. Koo, M. D. Rossell, Y. Kim, Ch. Yang. Critical ionic transport across an oxygen-vacancy ordering transition. *Nature Communications*, 13:5130, 2022.
- [126] S. J. Skinner, J.A. Kilner. Oxygen ion conductors. *Materials Today*, 6:30–37, 2003.

Spis rysunków

2.1	Wykres zależności objętości od temperatury podczas zmiany stanu skupienia materii z ciekłego na stały, wykres na podstawie: [24].	16
2.2	Komórki proste układów krystalograficznych badanych w pracy struktur, schematy na podstawie: [27].	17
2.3	Schematyczna reprezentacja 2D sieci uporządkowanej krystalicznej (po lewej) i ciągłej sieci przypadkowej w szkle (po prawej) [23].	19
2.4	Schematyczny podział na cztery generacje nanotechnologii [40].	20
2.5	Schemat ilustrujący udział granic ziaren w materiałach polikrystalicznych (po lewej) oraz matrycy szkilistej w nanokompozytach (po prawej). Praca własna.	21
2.6	Schematyczna reprezentacja migracji jonu przez barierę potencjału o wysokości E_m . Rysunek na podstawie [43].	22
2.7	Jonowa przewodność elektryczna w funkcji koncentracji dostępnych położeń dla jonów ruchliwych, wykres na podstawie: [44]	24
2.8	Powstawanie defektów Frenkla w kryształach jonowych MX. Powyżej temperatury zera absolutnego w położeniach międzywęzłowych sieci znajduje się pewna liczba jonów oraz odpowiadająca im liczba luk w jednej z podsieci. Rysunek na podstawie [49].	26
2.9	Powstawanie defektów Schottky'ego w kryształach jonowych MX. Powyżej temperatury zera absolutnego powstaje jednakowa liczba luk w podsieci kationów i anionów. Rysunek na podstawie [49].	26
2.10	Migracja defektów w sieci krystalicznej. Rysunki na podstawie [49].	27
2.11	Wizualizacje komórek elementarnych odmian polimorficznych tlenku bizmutu α (faza jednoskośna, $P2_1/C$), β (faza tetragonalna, $P4_2/c$) oraz γ (faza kubiczna, $I23$) [50]. Kolorem czerwonym oznaczono jony bizmutu, fioletowym – tlenu. Wygenerowano w programie Mercury [51].	27
2.12	Występowanie odmian polimorficznych tlenku bizmutu α , β , γ i δ [50].	28
2.13	Wykres typu Arrheniusa logarytmu przewodności σ w funkcji T^{-1} dla faz α , β , γ i δ , zmierzonych w układzie PtBi ₂ O ₃ Pt, w powietrzu [1].	29
2.14	Modele strukturalne fazy δ -Bi ₂ O ₃ (od lewej) według Sillena [52] i Gattowa [58]. Kolorem czerwonym oznaczono jony bizmutu, turkusowym – tlenu. Na podstawie [54].	30

2.15	Schematyczna reprezentacja dwóch podejść do wytwarzania materiałów: <i>top-down</i> („z góry na dół”) oraz <i>bottom-up</i> („z dołu do góry”). Przygotowano na podstawie [63]. Praca własna.	32
2.16	Wykres prezentujący popularność techniki <i>twin-rollers</i> w różnych obszarach nauki na podstawie liczby opublikowanych artykułów w latach 2000–2022 [67].	32
2.17	Analiza popularności artykułów dotyczących techniki <i>twin-rollers</i> oraz liczby cytowań w latach 2000–2022 [67].	33
2.18	Schemat urządzenia do szybkiego chłodzenia materiałów z fazy ciekłej techniką <i>twin-rollers</i> . Praca własna na podstawie [65].	33
2.19	Wstążki materiału otrzymane techniką <i>twin-rollers</i> . Zdjęcia własne.	34
2.20	Izotermy dla walców w funkcji liczby obrotów walca [68].	35
2.21	Stabilne i niestabilne wielkości jonów wbudowywanych w strukturę. Na podstawie [70] . . .	37
3.1	Schematyczna reprezentacja prawa Bragga w przestrzeni 2D. Praca własna.	44
3.2	Przykładowy dyfraktogram materiału polikrystalicznego [92].	45
3.3	Przykładowy wykres wynikowy udokładniania struktury metodą Rietvelda dla jednego z materiałów opisywanych w pracy. Zastosowane kolory: niebieski – dyfraktogram eksperymentalny, zielony – dyfraktogram teoretyczny, czerwony – funkcja profilu tła, turkusowy – różnica w dopasowanych intensywnościach między dyfraktogramami, czarny – unormowana różnica pomiędzy oboma dyfraktogramami ($[\text{obserwowany-obliczony}]/\sigma$). . .	48
3.4	Schemat oddziaływania elektron-próbka [97].	49
3.5	Przykładowe widmo Ramana (tutaj dla związku As_4S_4) wykonane w pasmach anty-Stokesa, Rayleigha i Stokesa [99].	52
3.6	Przykładowe figury impedancyjne oraz odpowiadające im obwody zastępcze dla jednorodnego przewodnika [100].	54
3.7	Obwód i modelowa figura impedancyjna dla próbki przewodzącej jonowo z elektrodą półprzepuszczalną [43].	55
3.8	Przykładowe próbki przygotowane do pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej przez wycięcie fragmentów pastylek z naniesionymi elektrodami platynowymi.	56
4.1	Schemat kolejnych etapów syntezy badanych materiałów. Fot. pieca wysokotemperaturowego oraz walców wykonane przez T. Pietrzaka [103]. Fot. próbek i przygotowanie schematu – własne.	57
4.2	Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B02 – chłodzonych techniką <i>twin-rollers</i> z parametrem RPM 1000. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ widocznych w danym zakresie kątów 2θ	60
4.3	Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B02 – chłodzonych techniką <i>twin-rollers</i> z parametrem RPM 800. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ widocznych w danym zakresie kątów 2θ	61

4.4	Dyfraktogram materiału z próby B02b – prezentacja w zakresie 2θ 20-60°C ułatwiająca analizę wkładu od części amorficznej. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu δ -Bi ₂ O ₃ widocznych w danym zakresie kątów 2θ	61
4.5	Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B02 – chłodzonych techniką <i>twin-rollers</i> z parametrem RPM 400. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu δ -Bi ₂ O ₃ , różowymi – dla fazy dodatkowej.	62
4.6	Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B05 – chłodzonych swobodnie. Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu δ -Bi ₂ O ₃	63
4.7	Zdjęcia SEM powierzchni wybranych materiałów z serii B02 – B05: (a) próbka B02b, (b) B02c, (c) B03c, (d) B05e.	64
4.8	Zdjęcia SEM powierzchni bocznej próbek z serii B02 i B03 po ich przełamaniu: (a) i (b) B02c, (c) i (d) B03c	65
4.9	Zdjęcia SEM powierzchni bocznej próbek z serii B04 i B05 po ich przełamaniu: (e) i (f) B04e, (g) i (h) B05e	66
4.10	Przykładowy schemat identyfikacji granic ziaren oraz uzyskany na jego podstawie histogram, opisujący dystrybucję wielkości ziaren w badanej próbce. Analiza wykonana dla zdjęcia SEM materiału B02c, prezentowanego na Rys. 4.8 (b).	67
4.11	Histogramy opisujące dystrybucję wielkości ziaren dla wybranych materiałów: (b) B02c, (c) i (d) B03c. Analiza wykonana na podstawie zdjęć SEM prezentowanych na Rys. 4.8. Część 1.	68
4.12	Histogramy opisujące dystrybucję wielkości ziaren dla wybranych materiałów: (e) i (f) B04e, (g) i (h) B05e. Analiza wykonana na podstawie zdjęć SEM prezentowanych na Rys. 4.8. Część 2.	69
4.13	Obszar próbki materiału B03b wybrany do przeprowadzenia mikroanalizy pierwiastkowej. .	70
4.14	Obszar próbki materiału B03c wybrany do przeprowadzenia mikroanalizy pierwiastkowej. .	71
5.1	Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii B06 – chłodzonych techniką <i>twin-rollers</i> z parametrami RPM 400, 800 i 1000.	82
5.2	Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii BA1 i BA2 – chłodzonych techniką <i>twin-rollers</i> z parametrami RPM 400 i 800.	82
5.3	Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii BS1 i BS2 – chłodzonych techniką <i>twin-rollers</i> z parametrami RPM 400 i 800.	83
5.4	Dyfraktogramy wykonane w temperaturze pokojowej dla materiałów serii BAS1, BAS2 i BAS3 – chłodzonych techniką <i>twin-rollers</i> . Szarymi przerywanymi liniami oznaczono położenia głównych refleksów charakterystycznych dla fazy typu δ -Bi ₂ O ₃ widocznych w danym zakresie kątów 2θ	83

5.5	Zdjęcia SEM powierzchni i przełomów materiałów BAS1e i BAS2e: (a) powierzchnia BAS1e, (b) przełom BAS1e, (c) powierzchnia BAS2e, (d) przełom BAS2e.	85
5.6	Widma ramanowskie próbek B02e, B03e, B05e oraz B06-1000 (próbka kontrolna). Powiększenie w zakresie przesunięć $530 - 640 \text{ cm}^{-1}$	91
5.7	Widma ramanowskie materiałów BAS1c, BAS1e zebrane z różnych obszarów próbek oraz B06-1000 (próbka kontrolna).	93
5.8	Widma ramanowskie materiałów BAS3c, BAS3e zebrane z różnych obszarów próbek oraz B06-1000 (próbka kontrolna).	93
6.1	Dyfraktogramy zebrane w temperaturze pokojowej, na początku pomiarów XRD w funkcji temperatury, dla każdej z próbek wyszczególnionych w Tabelach 6.1 i 6.2.	96
6.2	Dyfraktogramy materiału B02c w zakresie temperatur $30 - 775^\circ\text{C}$	98
6.3	Dyfraktogramy materiału B02e w zakresie temperatur $30 - 775^\circ\text{C}$	99
6.4	Dyfraktogramy materiału B03c w zakresie temperatur $30 - 775^\circ\text{C}$	100
6.5	Dyfraktogramy materiału B03e w zakresie temperatur $30 - 775^\circ\text{C}$	101
6.6	Dyfraktogramy materiału B05e w zakresie temperatur $30 - 775^\circ\text{C}$	102
6.7	Dyfraktogramy materiału BAS1e w zakresie temperatur $30 - 775^\circ\text{C}$	103
6.8	Dyfraktogramy materiału BAS2e w zakresie temperatur $30 - 775^\circ\text{C}$	104
6.9	Dyfraktogramy materiału BAS3e w zakresie temperatur $30 - 775^\circ\text{C}$	105
6.10	Dyfraktogramy zebrane dla każdej z próbek wyszczególnionych w Tabelach 6.1 i 6.2 (a) w temperaturze 525°C , (b) w temperaturze 550°C	107
6.11	Dyfraktogramy zebrane dla każdej z próbek wyszczególnionych w Tabelach 6.1 i 6.2 (a) w temperaturze 575°C , (b) w temperaturze 550°C , (b) w temperaturze pokojowej, na końcu pomiarów XRD w funkcji temperatury.	107
7.1	Diagram impedancyjny (lub wykres Nyquista) próbki B03e w temperaturze ok. 180°C podczas ogrzewania: a) diagram z jakościową interpretacją, b) proponowany elektryczny obwód zastępczy.	110
7.2	Wykres Nyquista próbki B03e w temperaturze ok. 420°C podczas chłodzenia: diagram z jakościową interpretacją, b) proponowany elektryczny obwód zastępczy.	110
7.3	Zależności Arrheniusa podczas grzania i chłodzenia (oznaczenia na legendzie wykresu) dla materiałów wytapianych w tyglach ceramicznych, chłodzonych technikami <i>twin-rollers</i> lub swobodnego chłodzenia.	113
7.4	Zależności Arrheniusa podczas grzania i chłodzenia (oznaczenia na legendzie wykresu) dla materiałów wytapianych w tyglach platynowo-irydowych, chłodzonych techniką <i>twin-rollers</i>	113

Spis tabel

3.1	Tabela z informacjami możliwymi do uzyskania na podstawie analizy poszczególnych obszarów dyfraktogramu [92].	45
4.1	Tabela oznaczeń materiałów wytwarzanych metodą chłodzenia z fazy ciekłej po wytopie w tyglach ceramicznych, w zależności od temperatury wytopu i tempa obrotu walców, cz. 1.	58
4.2	Tabela oznaczeń materiałów wytwarzanych metodą chłodzenia z fazy ciekłej po wytopie w tyglach ceramicznych, w zależności od temperatury wytopu i tempa obrotu walców, cz. 2.	59
4.3	Obliczone średnie wielkości ziaren w materiałach badanych metodą SEM, wraz z odchyleniem standardowym od wielkości średniej dla wyznaczonego parametru.	67
4.4	Wyniki analizy EDX dla kompozytu B03b.	70
4.5	Wyniki analizy EDX dla kompozytu B03c.	71
4.6	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B02 z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ	72
4.7	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B03 z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ	73
4.8	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B04 z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ	73
4.9	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B05 z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ	73
4.10	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B02 z zastosowaniem modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez dodanie jonów Si w pozycji jonów Bi.	74
4.11	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B03 z zastosowaniem modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez dodanie jonów Si w pozycji jonów Bi.	74
4.12	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B04 z zastosowaniem modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez dodanie jonów Si w pozycji jonów Bi.	75

4.13	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów kompozytowych serii B05 z zastosowaniem modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez dodanie jonów Si w pozycji jonów Bi.	75
4.14	Zestawienie wartości średnich rozmiarów ziaren dla materiałów serii B02 – B05, wynikających z analizy zdjęć SEM oraz udokładniania struktury metodą Rietvelda. Oznaczenia: (eq) – kierunek równikowy, (a) – kierunek osiowy. Rozmiar ziaren podany w nanometrach.	78
5.1	Oznaczenia materiałów kontrolnych, wytworzonych metodą chłodzenia z fazy ciekłej w tyglach PtIr, w zależności od temperatury wytopu, tempa obrotu walców i składu mieszanin wsadowych.	80
5.2	Oznaczenia materiałów odwzorowujących skład kompozytów z oryginalnego eksperymentu, uzyskanych metodą chłodzenia z fazy ciekłej w tyglach PtIr, w zależności od temperatury wytopu i tempa obrotu walców.	81
5.3	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów serii BAS1 – BAS3, z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ . Oznaczenia związane ze średnim rozmiarem ziaren: (eq) – kierunek równikowy, (a) – kierunek osiowy.	87
5.4	Wyniki udokładniania struktury metodą Rietvelda dla materiałów serii BAS1 – BAS3, z zastosowaniem podstawowego modelu Gattowa fazy δ , modyfikowanego przez częściowe podstawienie jonów Bi jonami Si. Oznaczenia związane ze średnim rozmiarem ziaren: (eq) – kierunek równikowy, (a) – kierunek osiowy.	88
5.5	Podstawowe informacje nt. struktury i mikrostruktury próbek poddanych badaniu metodą spektroskopii Ramana. Wartość stałej sieci podana w nawiasie kwadratowym obliczona z modelu modyfikowanego.	90
5.6	Porównanie zidentyfikowanych faz obecnych w materiałach na podstawie danych XRD oraz spektroskopii Ramana.	92
6.1	Podsumowanie podstawowych informacji strukturalnych dla próbek z tygli ceramicznych poddanych badaniu XRD w funkcji temperatury. Średni rozmiar ziaren wyznaczony za pomocą procedury Rietvelda. Oznaczenia: (eq) – kierunek równikowy, (a) – kierunek osiowy. Wartości wielkości ziaren i stałej sieci podane w nawiasach kwadratowych uzyskane przy wykorzystaniu modyfikowanego modelu struktury δ	95
6.2	Podsumowanie podstawowych informacji strukturalnych dla próbek z tygli PtIr poddanych badaniu XRD w funkcji temperatury. Średni rozmiar ziaren wyznaczony za pomocą procedury Rietvelda. Oznaczenia analogiczne jak w Tab. 6.1	96
6.3	Temperatury początku procesu rekrytalizacji, zaniku fazy typu δ oraz szerokości okien temperaturowych stabilności pożądanej fazy oraz jej zaniku wyznaczone na podstawie analizy wyników XRD w funkcji temperatury.	106

7.1	Informacje o strukturze (uwzględniające wyniki spektroskopii Ramana) i mikrostrukturze wybranych próbek poddanych badaniu metodą IS. Oznaczenia średnich rozmiarów ziaren jak dotychczas. Stała sieci dla modelu modyfikowanego przez udział krzemu podana w nawiasie [].	109
7.2	Wartości energii aktywacji i przewodności całkowitej w temperaturze 500°C dla materiałów wytwarzanych w tyglach ceramicznych oraz wyjaśnienie oznaczeń na Wykresie	112
7.3	Wartości energii aktywacji i przewodności całkowitej ekstrapolowane w temperaturze 500°C dla materiałów wytwarzanych w tyglach platynowo-irydowych oraz wyjaśnienie oznaczeń na Wykresie	114

Podziękowania

Niniejsza rozprawa doktorska finalizuje mój okres działalności badawczej w ramach studiów doktoranckich na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Jest zarazem początkiem kolejnej naukowej przygody, której krętymi drogami można przejść jedynie z pasją, pogodą ducha i wytrwałością. W tym miejscu chciałabym podziękować towarzyszącej tej podróży, i tym, którzy byli ze mną do tej pory, i tym, z którymi wyruszam dalej, współdzieląc radości i trudy pracy naukowej.

Dziękuję mojemu Promotorowi, prof. dr. hab. Jerzemu E. Garbarczykowi za uwagi i opiekę podczas pisania niniejszej rozprawy.

Dziękuję dr. hab. inż. Tomaszowi K. Pietrzakowi za ciekawe pomysły, w szczególności poddanie pod rozwagę pomysłu rozwijanego w badaniach prezentowanych w tej pracy.

Narodowemu Centrum Nauki za sfinansowanie badań, których wyniki składają się na tę rozprawę, w ramach grantu Preludium-14 o numerze 2017/27/N/ST5/01943.

Serdecznie dziękuję również mgr inż. Gabrieli Komorowskiej z Wydziału Inżynierii Materiałowej oraz Panom Adamowi Preszowi i Janowi Mizerackiemu z Instytutu Wysokich Ciśnień PAN za pomoc w przeprowadzeniu badań SEM z mikroanalizą EDX.

Dr inż. Wiolecie Ślubowskiej-Walkusz oraz mgr inż. Aleksandrze Dzięgielewskiej – za pomoc w przeprowadzeniu pomiarów metodą spektroskopii impedancyjnej, a także wskazówki w analizie i interpretacji otrzymanych wyników.

Dr. hab. inż. Cezariuszowi Jastrzębskiemu, za pomoc w przeprowadzeniu badań ramanowskich i analizie wyników.

Panu Prof. dr. hab. Janowi L. Nowińskiemu i Pani dr Barbarze Gambin z Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN za cenne spojrzenie na prace eksperymentalne od strony teoretycznej i matematycznej.

Z całego serca składam podziękowania dr. inż. Michałowi Struzikowi – za możliwość wspólnej pracy badawczej i wdrożeniowej oraz pomoc w rozproszeniu mgły na dalszym kawałku naukowej ścieżki.

Dr. inż. Przemysławowi Michalskiemu – za wspólną pracę, naukę, działalność na rzecz Naszego Wydziału i, być może najważniejsze, za wieloletnią przyjaźń i troskę.

Dr. hab. inż. Wojciechowi Wróblowi, prof. PW – po prostu – dziękuję.

Dziękuję również wspaniałemu zespołowi, z którym miałam (i dalej mam!) szczęście pracować w ostatnich latach: Oli, Klaudii, Kubie, Arkowi, Przemkowi i Michałowi, jak też Koleżankom i Kolegom z Zakładu IV – bez Was być może droga byłaby dwa razy szybsza, ale nieskończenie uboższa.

Wreszcie podziękowania składam mojemu Mężowi – Łukaszowi, Rodzicom – Wandzie i Marianowi, za miłość, wsparcie, a także ogrom poświęconego czasu i wyrzeczeń, których dokonali, by ułatwić mi dojście aż tutaj.

Wszystkim i każdemu z osobna – dziękuję!

Życiorys naukowy

ZAINTERESOWANIA NAUKOWE

Badania w ramach doktoratu związane są z charakteryzacją właściwości strukturalnych oraz elektrycznych nanokompozytów typu szkło-ceramika oraz materiałów ceramicznych układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ ze stabilną fazą typu $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, otrzymywanych za pomocą technik chłodzenia z fazy ciekłej. Właściwości strukturalne oraz stabilność termiczna badane są z wykorzystaniem technik XRD z udokładnianiem struktury metodą Rietvelda i spektroskopii Ramana. Natomiast właściwości elektryczne – spektroskopii impedancyjnej. Celem badań jest zaproponowanie opisu mechanizmu stabilizacji fazy typu δ w temperaturze pokojowej oraz opisanie przewodnictwa w badanych.

Dalszy rozwój naukowy zakłada specjalizację w wytwarzaniu i badaniu materiałów cienkowarstwowych oraz układów wielowarstwowych o potencjale aplikacyjnym, m. in. w bateriach typu *all-solid-state* z wykorzystaniem techniki PLD [ang. *Pulsed Laser Deposition*]. W ramach tej ścieżki w szczególności interesujące jest modelowanie zjawisk fizycznych i chemicznych, zachodzących w wytwarzanej w procesie ablacji, indukowanej laserowo plazmie. Model numeryczny, uwzględniający pracę lasera, geometrię układu oraz fizykę i chemię wykorzystywanych związków, ułatwia charakteryzację wpływu procesu na właściwości strukturalne i elektryczne końcowego produktu. Może być ważnym elementem rozwoju i optymalizacji procesów wytwarzania materiałów, pozostając przy tym interesującym i skomplikowanym zagadnieniem badawczym.

WYKSZTAŁCENIE

- 2017 – obecnie **Studia doktoranckie**
Dyscyplina: Nauki fizyczne
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
- 2017 **magister – Fizyka Techniczna**
Specjalność: Odnawialne źródła energii
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
- 2012 – 2016 **inżynier – Fizyka Techniczna**
Specjalność: Materiały i nanostruktury
Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
- 2009–2012 **edukacja w szkole średniej**
Klasa matematyczno-fizyczna
I LO im. Marii Skłodowskiej-Curie w Sokołowie Podlaskim

PUBLIKACJE

P. Kruk-Fura, J. E. Garbarczyk (2022)

Studies on δ -Bi₂O₃ Based Nanocrystalline Glass-Ceramics Stabilized at Room Temperature by Novel Methods

Applied Sciences

DOI: 10.3390/app12157885

T. Pietrzak, **P. Kruk-Fura**, P. Mikołajczuk, J. E. Garbarczyk (2019)

Syntheses and nanocrystallization of NaF–M₂O₃–P₂O₅ NASICON-like phosphate glasses (M = V, Ti, Fe)

International Journal of Applied Glass Science

DOI: 10.1111/ijag.13643

T.K. Pietrzak, P.P. Michalski, **P. Kruk**, W. Ślubowska, K. Szlachta, P. Duda,

J.L. Nowiński, M. Wasiucioneck, J.E. Garbarczyk (2017)

Nature of electronic conductivity in olivine-like glasses and nanomaterials of Li₂O–FeO–V₂O₅–P₂O₅ system.

Solid State Ionics

DOI: 10.1016/j.ssi.2016.11.031

KONFERENCJE NAUKOWE – WYSTĄPIENIA

Open Readings, Wilno, Litwa, 19–22 marca 2019

Stabilisation of delta Bi_2O_3 in nanocomposites down to room temperature by twin-rollers technique

Referat wyróżniony w kategorii Semiconductor and Condensed Matter Physics

P. Kruk-Fura, M. Jaszek, T. Pietrzak, M. Wasiucioneck, J. E. Garbarczyk

SPSJ XV, Gdańsk, Polska, 26–29 września 2018

Stabilizacja fazy delta Bi_2O_3 do temperatury pokojowej za pomocą szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej metodą twin-rollers

P. Kruk-Fura, P. J. Mikołajczuk, T. Pietrzak, J. E. Garbarczyk

KONFERENCJE NAUKOWE – PLAKATY

ISSFIT-14, Słowenia, on-line, 6–9 lipca 2021

Structural and electrical properties of nanocomposites in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system obtained with fast cooling technique

P. Kruk-Fura, T. K. Pietrzak, J. E. Garbarczyk

SSI-22, PyeongChang, Kora Pd., 16–21 czerwca 2019

Nanocrystallised $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ glasses with NASICON-like structure (M=V, Ti)

P. Kruk-Fura, P. J. Mikołajczuk, T. Pietrzak, J. E. Garbarczyk

SSI-22, PyeongChang, Kora Pd., 16–21 czerwca 2019

Stabilization of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ phase in nanocomposites down to room temperature by twin-rollers technique

P. Kruk-Fura, M. Jaszek, T. K. Pietrzak, M. Wasiucioneck, J. E. Garbarczyk

Open Readings 2019, Wilno, Litwa, 19–22 marca 2019

Nanocrystallised $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ glasses with NASICON-like structure (M=V, Ti)

P. Kruk-Fura, P. J. Mikołajczuk, T. Pietrzak, J. E. Garbarczyk

GRANTY

- EFRR Mazowiecka platforma technologii materiałowych i sensorycznych oraz zastosowań w konwersji i magazynowaniu energii, elektromobilności, lotnictwie oraz systemach autonomicznych
wykonawca grantu: pełny etat – samodzielny fizyk
kierownik projektu: dr hab. inż. W. Wróbel, prof. PW
- NCN OPUS Zmiany koncentracji defektów w obszarze przejścia fazowego w przewodnikach jonów tlenu opartych na tlenku bizmutu
wykonawca grantu – stypendysta
kierownik projektu: dr hab. inż. W. Wróbel, prof. PW
- NCN Preludium Badanie stabilności termicznej, właściwości elektrycznych i strukturalnych faz Bi_2O_3 otrzymywanych w ciele stałym na drodze szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej
kierownik – wykonawca grantu
- NAWA Prom Pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej w zakresie wysokich częstotliwości
Grant wyjazdowy