

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było poznanie relacji pomiędzy przewodnictwem elektrycznym, a strukturą krystaliczną poczwórnie domieszkowanego BIMEVOX-u (oznaczonego również jako „HE-BIMEVOX”). Wprowadzenie wieloskładnikowego (wysokoentropowego) domieszkowania było umotywowane zwiększeniem nieporządku w podsieci kationowej, dzięki czemu można by spodziewać się wysokiego przewodnictwa jonowego. Otrzymano związki o wzorze $\text{Bi}_2(\text{MgCuNiZn})_{x/4}\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-\delta}$, których strukturę krystaliczną zbadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji neutronów oraz metodą absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Przewodnictwo elektryczne zostało scharakteryzowane metodą spektroskopii impedancyjnej oraz zmodyfikowaną metodą pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa stężeniowego z zewnętrznym źródłem napięciowym. Właściwości strukturalne i elektryczne badano zarówno w funkcji składu (parametru x) jak i w funkcji temperatury. Większość otrzymanych wyników porównano z właściwościami BIMEVOX-ów domieszkowanych pojedynczą domieszką (Mg, Cu, Ni lub Zn).

Charakterystyczną cechą BIMEVOX-ów jest ich warstwowa struktura typu Aurivilliusa, która występuje w temperaturze pokojowej w różnych odmianach polimorficznych w zależności od parametru x . Mechanizm przewodnictwa w BIMEVOX-ach polega na przemieszczaniu się luk tlenowych w warstwie „wanadowej”, które częściowo występują w BIMEVOX-ach naturalnie, a częściowo są wprowadzane poprzez domieszkowanie. Najwyższą przewodność jonową obserwuje się dla BIMEVOX-ów w tetragonalnej fazie γ , która występuje dla wszystkich badanych BIMEVOX-ów w temperaturze powyżej 500 °C. Dla BIMEVOX-ów o $x \geq 0.10$ w niskich temperaturach obserwowana jest faza γ' ściśle powiązana z fazą γ , która wyróżnia się uporządkowaniem w podsieci anionowej w stosunku do wysokotemperaturowej nieuporządkowanej fazy γ . Wpływa to na obniżenie przewodności i zwiększenie energii aktywacji przewodnictwa. Wprowadzenie poczwórnego domieszkowania HE-BIMEVOX-ów miało na celu zwiększenie nieporządku w podsieci kationowej, co mogłoby się przełożyć na większy nieporządek w podsieci anionowej.

Analiza lokalnej struktury HE-BIMEVOX-u sugeruje, że zachodzi niewielka deformacja warstwy „wanadowej” w porównaniu do klasycznych BIMEVOX-ów. Ponadto HE-BIMEVOX-y charakteryzują się stosunkowo wysoką przewodnością całkowitą, choć nie udało się jednak znacząco zwiększyć tego parametru. W pracy przeprowadzono w szczególności pomiary liczb przenoszenia. Po rozseparowaniu składowych przewodności

całkowitej stwierdzono, że HE-BIMEVOX wykazuje dominujący jonowy charakter przewodnictwa z niewielkim udziałem składowej elektronowej wzrastającym nieznacznie w wysokich temperaturach.

Wybrane składy HE-BIMEVOX-u zostały poddane badaniom stabilnościowym w trakcie długoterminowego wygrzewania w temperaturze 450 °C. Potwierdziły one, że związki te wyróżniają się zwiększoną stabilnością w porównaniu do innych BIMEVOX-ów.

Słowa kluczowe:

Przewodniki jonów tlenu, związki wysokoentropowe, związki wieloskładnikowe, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia impedancyjna