

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