



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Imię i nazwisko autora rozprawy: **Tadeusz Miruszewski**
Dyscyplina naukowa: **Fizyka**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych niestechiometrycznych, domieszkowanych związków typu $Sr_x(Ti,Fe)O_{3.5}$**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **Investigation of structural and electrical properties of doped and nonstoichiometric $Sr_x(Ti,Fe)O_{3.5}$ structures**

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
prof. dr hab. inż. Bogusław Kusz, prof. nadzw. PG	dr inż. Jakub Karczewski

Gdańsk, 2016



Magdalenie



Podziękowania

Serdecznie dziękuję w pierwszej kolejności mojemu Promotorowi, **profesorowi Bogusławowi Kuszowi**, za wszelką pomoc merytoryczną, życzliwość i cierpliwość okazywaną mi w trakcie realizacji niniejszej rozprawy.

Pragnę serdecznie podziękować mojemu promotorowi pomocniczemu, panu **dr. inż. Jakubowi Karczewskiemu** za wspólną pracę w laboratorium oraz za cenną pomoc merytoryczną i wsparcie w czasie pracy nad tą rozprawą.

Dziękuję również **profesorowi Piotrowi Jasińskiemu** za umożliwienie mi pracy w swoim laboratorium oraz za niezwykle wartościowe rady i pomoc.

Podziękowania kieruję również do całego zespołu zajmującego się badaniem materiałów ceramicznych w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Wydziału FTiMS oraz Katedrze Inżynierii Biomedycznej Wydziału ETI, ze szczególnym uwzględnieniem pani **dr inż. Beaty Bochentyn**, pani **profesor Marii Gazdy**, pana **mgr. inż. Pawła Gdańca**, pani **dr inż. Aleksandry Mielewczyk-Gryń**, pana **mgr. inż. Sebastiana Wachowskiego**, pana **mgr. inż. Krzysztofa Zagórskiego**, pana **inż. Aleksego Działaka**, pana **inż. Sebastiana Ciechorskiego**. Dziękuję również wszystkim osobom, które kiedykolwiek pomogły mi w pracy badawczej lub udzieliły mi cennych rad.

Pragnę podziękować również całej mojej Rodzinie, w szczególności **żonie Magdalenie oraz Rodzicom**, którzy mnie wspierali w całej karierze naukowej podczas realizacji studiów magisterskich i doktoranckich.



Spis treści

Wykaz skrótów i symboli	5
Streszczenie rozprawy	7
1. Wprowadzenie.....	15
2. Cel i tezy rozprawy doktorskiej.....	19
3. Część teoretyczna rozprawy	25
3.1. Związki o strukturze perowskitu.....	27
3.1.1. Wiadomości ogólne. Zastosowanie	27
3.1.2. Przegląd wybranych metod wytwarzania perowskitów	34
3.2. Tytaniań strontu $\text{SrTiO}_{3-\delta}$.....	39
3.2.1. Podstawowe właściwości. Budowa krystaliczna.....	39
3.2.2. Struktura elektronowa tytaniań strontu	41
3.2.3. Opis chemii defektów tytaniań strontu.....	43
3.2.4. Przegląd dostępnych w literaturze modeli chemii defektów w tytaniań strontu	52
3.3. Żelazian strontu $\text{SrFeO}_{3-\delta}$	59
3.3.1. Podstawowe właściwości. Budowa krystaliczna.....	59
3.3.2. Struktura elektronowa. Właściwości elektryczne.....	63
3.4. Transport ładunku elektrycznego w związkach perowskitowych.....	71
3.4.1. Ogólne założenia	71
3.4.2. Transport w obecności pola elektrycznego	73
3.4.3. Transport bez obecności zewnętrznego pola elektrycznego	75
3.4.4. Dyfuzja w SrTiO_3	78
3.5. Mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe.....	81
4. Preparatyka materiałów, charakterystyka metod badawczych	85
4.1. Preparatyka materiałów.....	87
4.1.1. Metoda syntezy w fazie stałej.....	87
4.1.2. Metoda Pechiniego	88

4.1.3. Modyfikowana metoda niskotemperaturowa syntezy z prekursorów polimerowych (NMPP).....	90
4.2. Zastosowane metody badań strukturalnych.....	93
4.2.1. Dyfraktometria rentgenowska.....	93
4.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską.....	94
4.2.3. Metoda hydrostatyczna wyznaczania gęstości i porowatości próbek.....	95
4.2.4. Spektroskopia absorpcyjna w bliskiej podczerwieni z analizą Fouriera.....	96
4.2.5. Analiza termiczna.....	96
4.3. Metody badań elektrycznych.....	99
4.3.1 Stałoprądowa metoda czteropunktowa pomiaru przewodności elektrycznej.....	99
4.3.2. Spektroskopia impedancyjna.....	100
4.3.3. Metoda relaksacji przewodnictwa elektrycznego.....	102
4.3.4. Modyfikowana metoda Hebba-Wagnera wyznaczania przewodności jonowej.....	105
5. Wyniki badań.....	109
5.1. Badania weryfikujące poprawność działania modyfikowanej metody Hebba-Wagnera.....	111
5.2. Wpływ domieszkowania podsieci tytanu na właściwości strukturalne i elektryczne tytanianu strontu.....	127
5.2.1. Badania wpływu domieszkowania tytanianu strontu na jego strukturę.....	127
5.2.2. Badania wpływu domieszkowania tytanianu strontu na jego właściwości elektryczne.....	139
5.2.3. Podsumowanie i wnioski.....	158
5.3. Wpływ odstępstwa od stechiometrii w podsieci strontu na właściwości strukturalne i elektryczne tytanianu strontu.....	161
5.3.1. Wpływ niestechiometrii w podsieci strontu na strukturę badanych związków.....	161
5.3.2. Badanie wpływu niestechiometrii w podsieci strontu na właściwości elektryczne SrTiO ₃	169
5.3.3. Podsumowanie i wnioski.....	173
5.4. Badanie wpływu metody wytwarzania na właściwości strukturalne i elektryczne tytanianu strontu.....	175
5.4.1. Wyniki badania strukturalnych materiałów Y _{0,07} Sr _{0,93} TiO _{3-δ} i Y _{0,07} Sr _{0,93} Ti _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ} wytworzonych opracowaną metodą NMPP.....	175
5.4.2. Wpływ procesu wytwarzania na właściwości strukturalne związku Y _{0,07} Sr _{0,93} Ti _{0,8} Fe _{0,2} O _{3-δ}	184

5.4.3. Badanie wpływu metody wytwarzania związku $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ na jego własności elektryczne	189
5.4.4. Podsumowanie i wnioski	192
Podsumowanie rozprawy doktorskiej.....	195
Spis tabel i rysunków	201
Załącznik 1 - dorobek naukowy autora rozprawy.....	207
Bibliografia	211

Wykaz skrótów i symboli

- $\tilde{\mu}_{el}$ – potencjał elektrochemiczny elektronów.
 E_g – szerokość pasma wzbronionego materiału.
 R_{el}^{SE} – rezystancja elektronowa elektrody blokującej.
 R_{ion}^{MIEC} – rezystancja jonowa badanego mieszanego przewodnika.
 μ_i – potencjał chemiczny danego czynnika.
 μ_i^0 – potencjał chemiczny standardowy danego czynnika.
 μ_O – potencjał chemiczny tlenu.
 σ_0 – czynnik przedeskononencjalny.
 σ_{el} – przewodność elektronowa.
 σ_{ion} – przewodność jonowa.
 σ_n – przewodność elektronowa typu n.
 σ_p – przewodność elektronowa typu p (dziurową).
4W – metoda czteropunktowa.
a – parametr komórki elementarnej.
 a_i – aktywność danego czynnika.
CHP – układ skojarzony z odzyskiwaniem ciepła odpadowego.
 c_o – koncentracja tlenu.
CVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej.
 D_{chem} – współczynnik dyfuzji chemicznej.
 D_o – współczynnik dyfuzji własnej.
DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa.
 d_{SEM} – średni rozmiar ziaren wyznaczony metodą SEM.
 D_{Sr} – współczynnik dyfuzji kationów strontu.
DTG – pierwsza pochodna sygnału TG.
 D_v – współczynnik dyfuzji wakancji tlenowej.
 d_{XRD} – średni rozmiar krystalitów.
 E_a – energia aktywacji procesu przewodnictwa.
ECR – metoda pomiaru relaksacji przewodnictwa.
EDS – mikroanaliza rentgenowska.
EIS – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.
EMF – siła elektromotoryczna.
FT-IR – spektroskopia absorpcyjna w bliskiej podczerwieni z analizą Fouriera.
GOF – współczynnik jakości dopasowania przy analizie Rietvelda.
h – stała Plancka.
HOMO – najwyższy zajęty przez elektron stan energetyczny, inaczej wierzchołek pasma walencyjnego.
HT-XRD – wysokotemperaturowe pomiary dyfraktometrii rentgenowskiej.
HW – metoda Hebba-Wagnera.
 j_i – natężenie prądu na jednostkę powierzchni.
 J_i – strumień przepływu danego nośnika.
k – stała Boltzmann.
 K_{chem} – współczynnik wymiany powierzchniowej.
LSM30 – domieszkowany strontem manganian lantanu $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3\pm\delta}$.
LUMO – najniższy nieobsadzony przez elektron stan, inaczej dno pasma przewodnictwa.

MALT - program komputerowy, skrót od: Materials-oriented Little Thermodynamic Database.

MBE – technika epitaksji z wiązek molekularnych.

MIEC – mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe.

MR – metoda pomiaru relaksacji masy.

p_{O_2} – ciśnienie parcjalne tlenu.

PTC – pozytor, rodzaj termistora, w którym obserwuje się wzrost rezystancji pod wpływem wzrostu temperatury.

r_A – promień jonowy kationu z podsieci A.

r_B – promień jonowy kationu z podsieci B.

r_c – promień krytyczny przewodnictwa jonowego jonów tlenu.

RP – faza Ruddlesdena-Poppera.

SE – elektroda blokująca.

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa.

SOEC – tlenkowy elektrolizer.

SOFC – tlenkowe ogniwa paliwowe.

TEC – współczynnik rozszerzalności temperaturowej.

t_{el} – liczba przenoszenia dla elektronów.

TG – analiza termogravimetryczna.

t_{ion} – liczba przenoszenia dla jonów.

TPB – granica styku trzech faz.

u – ruchliwość nośników ładunku.

VESTA – oprogramowanie komputerowe pozwalające na analizę i symulację danych krystalograficznych.

X_j – siła termodynamiczna.

XRD – dyfraktometria rentgenowska.

YSZ – tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru.

α – znormalizowany czynnik relaksacyjny.

γ – współczynnik Wagnera (czynnik termodynamiczny).

σ – przewodność właściwa.

ϕ – potencjał elektryczny.

Streszczenie rozprawy

Interesującą z punktu widzenia zastosowania w urządzeniach elektrochemicznych grupą materiałów są ceramiki wykazujące mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe. Istotne parametry charakteryzujące właściwości transportowe tych związków, i co za tym idzie ich przydatność w urządzeniach to m.in. przewodność jonowa i elektronowa. Wielkości te w związkach cechujących się mieszanym przewodnictwem elektrycznym nie różnią się bardziej niż o dwa rzędy wielkości. Dzięki temu tego typu struktury znajdują zastosowanie w urządzeniach takich jak ogniwa paliwowe, czujniki gazów, baterie czy w zaawansowanych urządzeniach elektronicznych. Jednak, aby dobrze poznać mechanizmy transportu ładunku elektrycznego w mieszanych przewodnikach jonowo-elektronowych konieczne jest scharakteryzowanie takich wielkości jak przewodności parcjalne, liczby przenoszenia czy współczynniki dyfuzji i wymiany powierzchniowej.

Niniejsza rozprawa doktorska zatytułowana: „Zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych niestechiometrycznych, domieszkowanych związków typu $Sr_x(Ti,Fe)O_{3-\delta}$ ” przedstawia wyniki badań właściwości fizykochemicznych domieszkowanego tytanianu strontu wykazującego mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe, w celu poszerzenia o nim wiedzy i określenia jego przydatności w urządzeniach elektrochemicznych. Przebadano szereg związków $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ dla koncentracji domieszek żelaza w zakresie od 0 do 80% mol. Pomiary dotyczyły wpływu domieszkowania na strukturę krystaliczną badanych związków oraz ich właściwości elektryczne (przewodnictwo elektryczne całkowite, przewodnictwo jonowe, współczynniki dyfuzji i wymiany powierzchniowej oraz liczby przenoszenia).

W związkach $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ dla koncentracji domieszek żelaza od 0 do 80% mol. wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej wykazano znaczący wpływ domieszkowania żelazem na właściwości materiału. Do badań parametrów transportu ładunku wykorzystano szereg metod stałoprądowych takich jak metoda relaksacji przewodnictwa, ale również opracowana w ramach niniejszej rozprawy modyfikowana metoda Hebba-Wagnera. Ta stałoprądowa metoda pozwala na wyznaczenie przewodności jonowej w materiałach cechujących się bardzo szerokim zakresem liczby przenoszenia dla jonów tlenu t_{ion} . Zastosowanie tej metody dla związków na bazie

SrTiO₃ jest innowacyjne w stosunku do działań podejmowanych przez inne grupe badawcze. W przypadku próbek cechujących się bardzo wysoką składową elektronową przewodnictwa elektrycznego autor rozprawy zaproponował model obliczeniowy bazujący na rozkładzie Boltzmann'a i polegający na pomiarze prądu dyfuzyjnego jonów tlenu – prądu ograniczenia w układzie. Funkcjonalność metody potwierdzono dodatkowo badając dobrze zdefiniowany materiał (La,Sr)MnO₃ i opublikowano w czasopiśmie z listy JCR. Badania właściwości transportowych w domieszkowanym tytanianie strontu wykazały dla niektórych składów istnienie mieszanego przewodnictwa z liczbami przenoszenia dla jonów tlenu na poziomie 0,1 i stosunkowo wysokimi współczynnikami dyfuzji i wymiany powierzchniowej.

W ramach niniejszej pracy zbadano również wpływ niestechiometrii w podsieci strontu w związkach: Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-δ} oraz (Y_{0,07}Sr_{0,93})_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} na otrzymaną strukturę, mikrostrukturę oraz własności elektryczne. Wykazano, iż istotny wpływ na właściwości strukturalne i elektryczne ma zarówno nadmiar jak i niedobór strontu w sieci oraz atmosfera syntezy materiału.

W pracy doktorskiej opracowano ponadto niskotemperaturową metodę syntezy z prekursorów polimerowych (NMPP) wytwarzania domieszkowanego tytanianu strontu o budowie nanokrystalicznej. Przeprowadzono szereg badań właściwości strukturalnych takimi technikami jak proszkowa dyfraktometria rentgenowska (XRD) z analizą Rietvelde, skaningowa mikroskopia elektronowa połączona z mikroanalizą rentgenowską oraz spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera. Wykonano badania, które wykazały możliwość otrzymania struktur nanometrycznych o rozmiarach ziaren nieprzekraczających 60 nm w temperaturze poniżej 500°C. Podjęto też problem badawczy mający na celu porównanie właściwości fizykochemicznych materiału Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} spieczonego w jednakowej temperaturze 1400°C i wytworzonego trzema metodami: metodą syntezy w fazie stałej, metodą Pechiniego oraz opracowaną na potrzeby niniejszej pracy metodą niskotemperaturową. Wyniki potwierdziły, iż wybór metody wytwarzania ma znaczący wpływ zarówno na właściwości strukturalne jak i elektryczne w materiałach na bazie Sr(Ti,Fe)O₃. Badania struktury i mikrostruktury pokazały, iż związki wytworzone mokrymi metodami chemicznymi nie są jednofazowe. Ponadto, ich stechiometria po procesie spiekania różni się od zamierzonej oraz cechują się one różniącą się mikrostrukturą (rozmiar ziaren, porowatość). Wyniki badań właściwości elektrycznych materiałów

wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej, metodą Pechiniego oraz metodą NMPP, wykazały wyraźny wpływ metody wytwarzania na zarówno wartości przewodności elektrycznych jak i energii aktywacji procesu przewodnictwa. Zaobserwowano niższe wartości elektrycznych przewodności właściwych w materiałach wytworzonych metodami mokrymi w stosunku do próbki wytworzonej metodą konwencjonalną, co powiązane jest z wykazaną w pracy obecnością obcych faz.

Abstract

Mixed ionic-electronic conducting materials are a very interesting group of ceramic materials. Interesting electrical properties of these structures make them promising electrode materials in electrochemical devices such as fuel cells, gas sensors, batteries. In order to determine the mechanisms of charge carriers transport in these structures, the several parameters such as partial conductivities, the electronic/ionic or transfer numbers or diffusion coefficients must be measured. Doped strontium titanate exhibits a mixed ionic-electronic conductivity (MIEC).

The studied compounds $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ where $x = 0-0.8$ were prepared via conventional solid state reaction synthesis route. It was shown that there is a significant effect of yttrium and iron dopants on the material properties. The studies of transport properties have also demonstrated the mixed ionic-electronic conductivity in the $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ and $Y_{0.07}Sr_{0.93}TiO_{3-\delta}$ compositions with oxygen ionic transport numbers close to 0.1. In order to measure the transport properties in these materials, electrochemical DC methods such as electrical conductivity relaxation (ECR) and modified Hebb-Wagner polarization method (HW) were used. The second method allows determining an ionic conductivity in materials which are characterized by a very wide range of ionic transport numbers. The usage of this method for compounds based on doped-SrTiO₃ is an innovation in relation to other literature reports. In samples with a very high electronic conductivity, measurements of limiting diffusion current in the Hebb-Wagner system were suggested. Moreover, the author suggested a model of ionic conductivity calculation based on the Boltzmann distribution. The functionality of this method was confirmed for (La,Sr)MnO₃ perovskite material.

In presented work, the Sr-site nonstoichiometry in $Y_{0.07}Sr_{0.93-x}TiO_{3-\delta}$ and $(Y_{0.07}Sr_{0.93})_xTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ structures was investigated. It was proven that there is a strong influence of Sr-site nonstoichiometry and oxygen partial pressure on the structural, microstructural and electrical properties.

This dissertation presents also a novel, low-temperature synthesis method (called NMPP) allowing to obtain nanocrystalline $Y_{0.07}Sr_{0.93}TiO_{3-\delta}$ and $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. A several studies of structural properties, such as X-ray diffraction (XRD) technique with the Rietveld analysis, scanning electron microscopy combined with energy



dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) and infrared spectroscopy with a Fourier transform (FTIR) were done. Presented results have shown that it is possible to obtain the $Y_{0.07}Sr_{0.93}TiO_{3-\delta}$ and $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ structures with nanometer-sized grains (non-exceeding 60 nm) at temperatures below 500°C. Moreover, in this section of the dissertation, the comparison of structural and electrical properties of $Y_{0.07}Sr_{0.93}Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ material sintered at relatively high 1400°C temperature by three different methods: solid state synthesis method, Pechini method, and the mentioned low-temperature NMPP method was performed. The obtained results confirmed that the method of fabrication has a significant influence on the structural and electrical properties of investigated material. The conventional solid-state synthesis method allows obtaining a single phase material with large grains, whereas the samples produced by wet chemical methods are not a single phase and exhibit a different microstructure (grain size and porosity). The electrical properties of analyzed sample are also significantly different. The differences in electrical conductivity and activation energies were observed. The values of electrical conductivity were lower in the case of materials produced by wet chemical methods, which is probably related to the demonstrated presence of additional phases.

Rozdział 1

Wprowadzenie

Wprowadzenie

Intensywny rozwój inżynierii materiałowej sprawił, że materiały ceramiczne, czyli związki metali z niemetalami głównie tlenem, azotem, fosforem, węglem czy siarką znajdują coraz szersze zastosowanie w technice, energetyce oraz w życiu codziennym. W ostatnich latach pojawiły się nowe możliwości syntezy materiałów i modyfikacji własności fizycznych materiałów już znanych. Materiały ceramiczne wykorzystywane są głównie ze względu na ich właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne.

Pod względem właściwości elektrycznych materiały ceramiczne mogą być dielektrykami, półprzewodnikami lub wykazywać właściwości metaliczne (metale). Z tego powodu wiele monokrystalicznych, polikrystalicznych, kompozytowych czy nanostrukturalnych materiałów ceramicznych znajduje szerokie zastosowanie w technologii wytwarzania zarówno prostych jak i zaawansowanych urządzeń elektrotechnicznych i elektronicznych. Postęp w zastosowaniu materiałów ceramicznych, w których przewodnictwo elektryczne odgrywa kluczową rolę, wymaga lepszego zrozumienia zagadnienia transportu ładunku elektrycznego w tych materiałach. Przewodność elektryczną zwykle można obliczyć jako iloczyn ładunku elektrycznego ruchliwego nośnika, jego ruchliwości oraz koncentracji. Przyjmując ładunek nośnika jako niezmienny, modyfikacji przewodności właściwej ceramiki dokonać można na skutek zmiany ruchliwości lub koncentracji nośników ładunku. W zależności od rodzaju nośników ładunków w materiałach ceramicznych wyróżnia się następujące mechanizmy przewodnictwa elektrycznego:

- elektronowy, gdzie nośnikami są zdelokalizowane elektrony w paśmie przewodnictwa lub zlokalizowane elektrony z możliwością hoppingu,
- dziurowy, w których nośnikami są dziury, czyli puste stany elektronowe w paśmie walencyjnym,
- jonowy, gdzie nośnikami są ruchliwe jony migrujące w materiale z wykorzystaniem mechanizmu hoppingowego,

- mieszany (MIEC¹), w którym nośnikami ruchliwymi w układzie są zarówno jony jak i elektrony bądź dziury.

Zmiana mikro- lub nanostruktury badanego materiału poprzez dobór metody wytwarzania oraz modyfikacja składu chemicznego na skutek doboru rodzaju i ilości domieszek prowadzić mogą do znaczącego zwiększenia zarówno ruchliwości jak i koncentracji nośników ładunku a w konsekwencji przewodności właściwej. Nanokrystaliczne materiały ceramiczne, bardzo popularne wśród grup badawczych w ciągu ostatniego dziesięciolecia, znalazły szerokie zastosowanie ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne. Nanometryczne rozmiary ziaren, duża gęstość powierzchniowa niskoenergetycznych defektów powierzchniowych oraz duża ilość granic międzyziarnowych pozwalają na uzyskanie znacznie sprawniejszego transportu ładunku elektrycznego niż w przypadku materiałów mikrokrystalicznych o dużych ziarnach. Ciągłe ulepszanie materiałów, z których zbudowane są elementy składowe urządzeń, nie tylko zwiększa ich skuteczność i sprawność, ale też może pozwolić przekroczyć pewne minimalne wymagania danych parametrów, dzięki którym urządzenie uzyska nowe zastosowanie. Jednym z bardziej dynamicznych kierunków badawczych jest praca nad polepszeniem własności istniejących i poszukiwanie nowych materiałów ceramicznych możliwych do zastosowania w energetyce odnawialnej.

Analiza aktualnego etapu rozwoju energetyki w skali światowej pozwala dostrzec wyraźny rozwój energetyki odnawialnej. Kończące się zasoby paliw kopalnych oraz konieczność ograniczenia emisji węgla i gazów cieplarnianych zmuszają naukowców do poszukiwania nowszych i bardziej wydajnych źródeł energii elektrycznej. Niestety stopień pokrycia zapotrzebowania na energię przez odnawialne źródła energii jest wciąż niewystarczający i konieczne jest dalsze stosowanie konwencjonalnych źródeł energii. W grupie bardzo efektywnych generatorów prądu zasilanych pośrednio lub bezpośrednio paliwami kopalnymi są ogniwa paliwowe. Podstawową zaletą ogniw paliwowych jest możliwość produkcji energii elektrycznej ze sprawnością nawet do 90%, w tzw. układzie skojarzonym z odzyskiwaniem ciepła odpadowego (CHP²). Obecnie stosowane elektrownie węglowe pracujące w cyklu Clausiusa-Rankine'a najczęściej w cyklu woda- gorąca para-woda, osiągają sprawności procesów termodynamicznych nieprzekraczające 60%. Dodatkowo,

¹ MIEC – z ang. *Mixed Ionic-Electronic Conductors* – mieszany przewodnik jonowo-elektronowy.

² CHP – z ang. *Combined Heat and Power* – układ skojarzony z odzyskiwaniem ciepła odpadowego.



produktem reakcji zachodzących w ogniwach zasilanych czystym wodorem jest woda, więc urządzenia te są znacząco mniej szkodliwe dla środowiska. Dlatego też ogniwa paliwowe stanowią obecnie obiekt badań wielu ośrodków naukowych oraz pozostają w kręgu zainteresowań licznych placówek przemysłowych. Spośród bardzo dużej grupy ogniw paliwowych bardzo wysoką sprawnością i gęstością mocy cechują się wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe ze stałym elektrolitem tlenkowym (SOFC³). Wiele ośrodków naukowych i placówek rozwojowych prowadzi intensywne badania, ponieważ ogniwa SOFC wymagają wielu usprawnień, a jedną z podstawowych kwestii jest zwiększenie sprawności i trwałości oraz zmniejszenie kosztów budowy ogniw poprzez poszukiwanie coraz to nowszych i lepszych materiałów. Z roku na rok obserwuje się zwiększanie ilości doniesień literaturowych dotyczących badań materiałowych zarówno do ogniw SOFC również do elektrolizerów stałych z tlenkowym elektrolitem (SOEC)⁴.

Ogniwa paliwowe typu SOFC i elektrolizery SOEC są urządzeniami, gdzie zastosowanie znajdują materiały ceramiczne o szerokim spectrum właściwości elektrycznych. W zależności od pełnionej funkcji są to zarówno ceramiczne dielektryki, półprzewodniki, ceramiki o wysokim przewodnictwie elektronowym, ale również i mieszane przewodniki jonowo-elektronowe. Dielektryki znajdują swoje zastosowanie przy uszczelnieniu ogniw oraz w elementach konstrukcyjnych stosów ogniw i całego urządzenia. Przewodniki jonowe, cechujące się niską składową elektronową to głównie materiały elektrolitowe. Muszą cechować się one również niską porowatością. Do najczęściej stosowanych elektrolitów należą te na bazie stabilizowanego tlenku cyrkonu. Niezwykle ważnym elementem ogniw są również tzw. interkonektory, za pomocą których możliwe jest połączenie wielu ogniw w stosy w celu podniesienia gęstości mocy całego urządzenia. Cechować się one powinny wysoką składową elektronową i dopasowanym do materiałów elektrodowych i elektrolitowych współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Do najpopularniejszych materiałów na interkonektory należą głównie chromiany o budowie perowskitu. Sprawność całego ogniwa zdeterminowana jest głównie przez procesy redoksove na elektrodach, stąd też materiały anodowe i katodowe stanowią jego niezwykle ważny, a być może najważniejszy element. Dobry materiał elektrodowy wykazywać powinien mieszane

³ SOFC - z ang. *Solid Oxide Fuel Cells* – tlenkowe ogniwo paliwowe.

⁴ SOEC – z ang. *Solid Oxide Electrolyser Cell* – tlenkowy elektrolizer.

przewodnictwo jonowo elektronowe, posiadać budowę nanokrystaliczną w celu usprawnienia dyfuzji tlenu, cechować się porowatością rzędu 20-30% oraz posiadać wysoką stabilność chemiczną w bardzo szerokim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu. Aby materiał ceramiczny mógł spełnić wszystkie powyższe wymagania, potrzebny jest szereg prac badawczych zarówno od strony poszukiwania coraz to nowszych metod jego wytwarzania i modyfikacji struktury, ale również od strony analizy jego mechanizmów transportu ładunku.

Jak już wspomniano, ważną z punktu widzenia zastosowania w urządzeniach grupą materiałów ceramicznych są mieszane przewodniki jonowo-elektronowe, w których wartości przewodnictwa jonowego, elektronowego czy dziurowego są porównywalne. Dzięki tym właściwościom elektrycznym materiały te znajdują zastosowanie m.in. w ogniwach paliwowych, czujnikach gazów, bateriach czy zaawansowanych urządzeniach elektronicznych. W celu dobrego poznania mechanizmów transportu ładunku elektrycznego w materiałach typu MIEC należy dokładnie scharakteryzować takie parametry jak przewodności parcjalne, liczby przenoszenia czy współczynniki dyfuzji. Istnieje szereg metod elektrochemicznych, zarówno stało- jak i zmiennoprądowych pozwalających wyznaczyć te wielkości. Problemy z ich wyznaczaniem pojawiają się w sytuacji, gdy w badanym materiale przewodnictwo elektronowe jest znacząco większe od jonowego. W takim przypadku istnieje potrzeba modyfikacji znanych obecnie metod badawczych w celu dokonania poprawnego pomiaru lub znalezienia zupełnie nowej metody pomiarowej.

Rozdział 2

Cel i tezy rozprawy doktorskiej

Tematem pracy jest zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych niestechiometrycznych, domieszkowanych związków tytanianu strontu ($\text{SrTiO}_{3-\delta}$) oraz żelazianu strontu ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$).

Niemodyfikowany tytanian strontu (STO) jest dielektrykiem, co ogranicza jego zastosowanie w elektrochemicznych urządzeniach. Jednakże po wprowadzeniu domieszek w postaci jonów takich jak Y^{3+} , Fe^{3+} czy Nb^{5+} SrTiO_3 wykazuje różniące się właściwości strukturalne i elektryczne. W celu poprawy przewodności elektrycznej, oprócz procesu domieszkowania stosuje się również modyfikacje związane z wymuszonym odstępstwem od stechiometrii. Na podstawie wcześniejszych doniesień literaturowych wywnioskowano, iż wprowadzenie niestechiometrii w podsięci kationowej badanych układów pozwala na uzyskanie materiału o pożądanej mikrostrukturze oraz na znaczne zwiększenie przewodności elektrycznej. Ponadto, bardzo interesującym zagadnieniem jest możliwość kontroli parametrów mikrostruktury modyfikowanych ceramiek SrTiO_3 oraz SrFeO_3 poprzez dobór metod ich wytwarzania. W bazach czasopism naukowych znaleźć można liczne prace pokazujące wyniki badań właściwości strukturalnych i elektrycznych materiałów wytworzonych metodami syntezy w fazie stałej oraz metodami mokrymi, takimi jak metoda sol-gel, metoda Pechiniego czy modyfikowane metody oparte o dekompozycję prekursorów polimerowych [1-7]. Brakuje jednak badań porównujących strukturę i właściwości transportowe w zależności od metody wytwarzania zarówno dla SrTiO_3 jak i SrFeO_3 . Dla pierwszego z nich pojawiły się nieliczne prace prezentujące dość powierzchownie właściwości transportowe i ograniczające się do analizy parcjalnych przewodności jonowo-elektronowych w oparciu o chemię defektów. Brakuje jednak jednoznacznego powiązania wyników zarówno z chemią defektów, jak i z charakterem otrzymanej mikrostruktury. W przypadku drugiego z analizowanych materiałów, publikacji tego typu jest znacznie mniej, a te, które się pojawiły odnoszą się w większej mierze do materiałów wytworzonych metodami konwencjonalnymi, takimi jak metoda syntezy w fazie stałej.

Obecnie stosowane metody wyznaczania parametrów transportowych w związkach wykazujących mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe są mocno zróżnicowane, a zakres ich stosowalności zależy od właściwości elektrycznych materiału badanego. Parametrem cechującym przewodniki mieszane jest liczba przenoszenia. Liczba przenoszenia przyjmuje wartości od 0 do 1 i określa się ją jako



stosunek przewodności cząstkowej (jonowej lub elektronowej/dziurowej) do przewodności całkowitej. Dla przewodników jonowych z wysoką liczbą przenoszenia dla jonów ($t_{ion} \approx 1$) do badań przewodnictwa elektrycznego głównie stosuje się zmiennoprądową metodę spektroskopii impedancyjnej lub stałoprądową metodę wykorzystującą ogniwo stężeniowe. Ta ostatnia to metoda Wagnera pomiaru siły elektromotorycznej (EMF⁵) powstającej pod wpływem gradientu potencjałów chemicznych tlenu. W badaniach materiałów cechujących się przewodnością elektronową znacznie wyższą niż jonową, czyli gdy $t_{el} \approx 1$, dominują metody stałoprądowe polegające na wyznaczaniu współczynników dyfuzji chemicznej lub własnej i pośrednio z użyciem relacji Nernsta-Einsteina na określenie wartości przewodności jonowej. Popularne są również metody oparte na zastosowaniu elektrod blokujących. Większość z nich polega na blokowaniu jonów i wyznaczeniu przewodności jonowej jako różnicy przewodności całkowitej i zmierzonej przewodności elektronowej. Publikacji dotyczących pomiaru przewodności jonowej w materiałach o t_{el} bliskich 1 przy użyciu metody z elektrodą blokującą dla elektronów jest zaledwie kilka i ukazane w nich interpretacje wyników są często niejasne i niespójne.

Po przeprowadzeniu przeglądu literaturowego i analizie dostępnych danych dotyczących tytanianu strontu i żelazianu strontu postawiono sobie następujące cele. **Celem niniejszej pracy doktorskiej** jest otrzymanie i scharakteryzowanie materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym na bazie domieszkowanego tytanianu strontu oraz żelazianu strontu. Poprzez mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe rozumie się materiał, w którym wartości parcjalnych składowych przewodności: elektronowej (σ_{el}) i jonowej (σ_{ion}) nie różnią się od siebie więcej niż o dwa rzędy wielkości. W trakcie prowadzonych badań będących realizacją głównego celu konieczne stało się określenie i realizacja celów dodatkowych, jakimi są:

- opracowanie zmodyfikowanej metody syntezy nanostrukturalnych ceramiek perowskitowych pozwalającej na prowadzenie procesu syntezy w niskich temperaturach;
- opracowanie metody pomiaru mieszanego przewodnictwa w przypadku, gdy $\sigma_{el} \gg \sigma_{ion}$.

⁵ EMF – z ang. *Electromotive Force* - siła elektromotoryczna.

W oparciu o tak postawione cele rozprawy doktorskiej, na etapie wstępnym realizacji pracy sformułowano cztery tezy badawcze.

TEZA 1: modyfikacja $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ poprzez odpowiednie domieszkowanie itrem lub/i żelazem i ekspozycja w czasie procesu syntezy na różne warunki termodynamiczne (ciśnienie $p\text{O}_2$, temperatura) może znacząco wpłynąć na właściwości strukturalne i elektryczne oraz pozwolić na uzyskanie materiału wykazującego mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe (MIEC), w którym parcjalne przewodności nie różnią się więcej niż o dwa rzędy wielkości.

TEZA 2: odstępstwo od stechiometrii w podsieci strontu w domieszkowanym SrTiO_3 wpływa w sposób znaczący na właściwości strukturalne i elektryczne.

TEZA 3: istnieje wpływ zastosowanej metody wytwarzania domieszkowanego itrem i/lub żelazem SrTiO_3 na otrzymaną mikrostrukturę i co za tym idzie na właściwości elektryczne i transportowe.

TEZA 4: opracowanie nowej, prostej do przeprowadzenia metody syntezy chemicznej może pozwolić na uzyskanie jednofazowych materiałów $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ o budowie nanokrystalicznej już w bardzo niskiej temperaturze spiekania.

TEZA DODATKOWA: zbadanie zjawiska przewodnictwa jonowego w otrzymanych, domieszkowanych materiałach perowskitowych posiadających wysoką liczbę t_{el} wymaga opracowania nowej, pośredniej metody pozwalającej na ilościowe określenie przewodności jonowej.

W ramach realizacji niniejszej rozprawy przeprowadzono szereg prac badawczych mających na celu próbę udowodnienia założonych tez pracy. W tym celu wykonano:

- analizę doniesień literaturowych i zaproponowano szereg składów chemicznych różniących się zarówno rodzajem jak i ilością stosowanych domieszek, w celu wyłonienia materiału cechującego się w najwyższym stopniu mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym;
- syntezę kilkoma różnymi metodami domieszkowanych perowskitów $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ o różnej mikrostrukturze, co umożliwi badania wpływu metody wytwarzania na właściwości strukturalne i elektryczne;
- badania szeregu właściwości fizyko-chemicznych otrzymanych związków, ich właściwości strukturalnych, elektrycznych i, w niektórych przypadkach, również właściwości transportowych związanych dyfuzją jonów tlenu;

- opracowanie i weryfikację funkcjonalności nowej metody pomiarowej przewodnictwa jonowego.

Opis metod syntezy i zastosowanych metod badawczych, wykorzystanych przy weryfikacji wyżej wymienionych tez pracy, przedstawiono w rozdziale 4. Wyniki badań wraz z dyskusją wyników przedstawiono w rozdziale 5. Część pracy zawierająca wyniki badań złożona jest z następujących podrozdziałów:

- **rozdział 5.1**, przedstawiający wyniki potwierdzające poprawność opracowanej metody pomiaru przewodności jonowej w MIEC o wysokiej liczbie t_{el} ;
- **rozdział 5.2**, który ukazuje szereg wyników badań zarówno właściwości strukturalnych jak i elektrycznych w domieszkowanych $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ wytworzonych metodą konwencjonalną reakcji w fazie stałej, dla różnego stopnia domieszkowania oraz atmosfery pracy;
- w **rozdziale 5.3** przedstawiono analizę wpływu odstępstwa od stechiometrii na właściwości strukturalne i elektryczne w domieszkowanym $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$;
- w **rozdziale 5.4** pokazano rezultaty dotyczące wpływu metod syntezy na właściwości w domieszkowanym $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$, wytworzonym różnymi metodami: metodą konwencjonalną w fazie stałej, metodą Pechiniego oraz zaproponowaną modyfikowaną niskotemperaturową metodą moką.

Ostatni rozdział 6 przedstawia podsumowanie całej pracy i wyznaczenie kierunków badawczych na przyszłość.

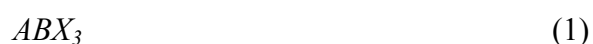
Rozdział 3

Część teoretyczna rozprawy

3.1. Związki o strukturze perowskitu

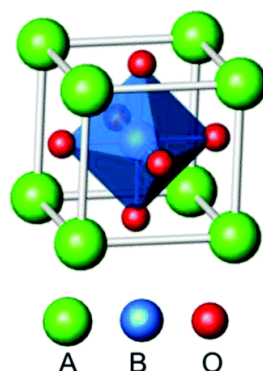
3.1.1. Wiadomości ogólne. Zastosowanie

Perowskitami nazywa się szeroką grupę związków nieorganicznych. Nazwę „perowskit” na cześć słynnego mineraloga L.A.Perowskiego (ur.1792 r. - zm.1856 r.) nadał G.Rose mineralowi CaTiO_3 odkrytemu przez niego w 1839 r. w górach Ural [8]. Związki te posiadają wzór ogólny:



gdzie A i B są kationami metali o różnej walencyjności, natomiast X reprezentuje jon tlenu lub fluoru. W stechiometrycznej formie suma walencyjności jonów A i B w perowskitach musi wynosić sześć, przy czym występujące kombinacje to 1+5, 2+4 oraz 3+3. Jednakże obserwuje się również inne, bardziej złożone kombinacje walencyjności jonów, jak np. w związkach typu $\text{Pb}(\text{B}'_{0,5}\text{B}''_{0,5})\text{O}_3$, gdzie $\text{B}'=\text{Sc,Fe}$ oraz kation B'' to Nb,Ta. Podobna sytuacja dotyczy związku $\text{La}(\text{B}'_{0,5}\text{B}''_{0,5})\text{O}_3$, gdzie kation B' to Ni lub Mg i kation B'' oznacza Ru(IV) lub Ir(IV) [9-11].

Typowa struktura perowskitu zawiera w podsieci A kation o liczbie koordynacyjnej 12 i dużym promieniu jonowym oraz w podsieci B kation o mniejszym promieniu jonowym i liczbie koordynacyjnej 6. Materiały o strukturze perowskitów opisuje się jako sieć regularną o grupie przestrzennej $Pm-3m$. Komórkę elementarną perowskitu przedstawiono na rysunku 1. Kationy B w środku sześcianu (niebieskie) mają w swoim sąsiedztwie 6 jonów tlenu i tworzą oktaedr BO_6 . Większe kationy A (kolor zielony na rys.1) umieszczone są w narożach komórki elementarnej.



Rys.1. Regularna struktura perowskitu ABO_3 z zaznaczonym oktaedrem BO_6 pokazana jako sieć gęsto upakowana ccp. Sporządzono w programie VESTA⁶.

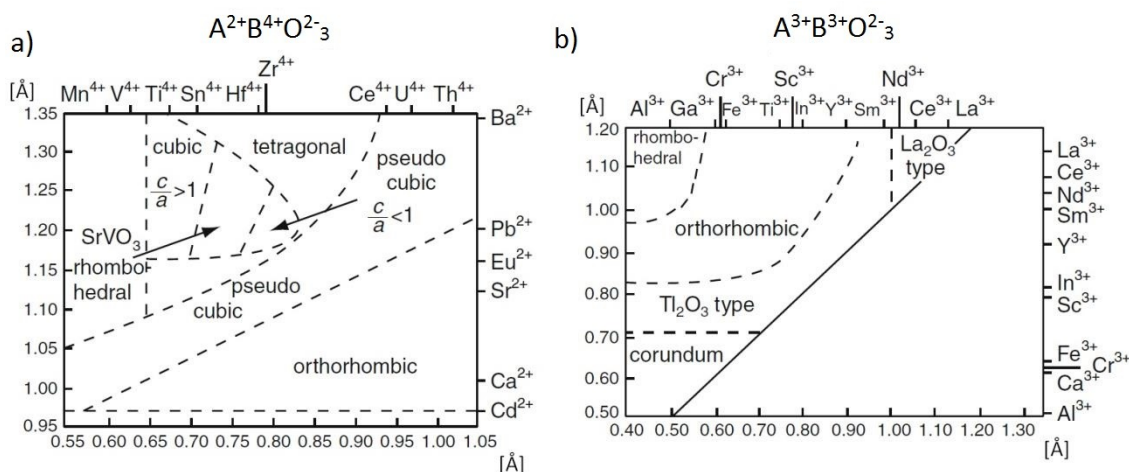
⁶ VESTA – oprogramowanie komputerowe pozwalające na analizę i symulację danych krystalograficznych.

Przedstawiona na rysunku 1 struktura jest regularna i w tej formie uznawana jest za idealną. W rzeczywistości istnieje tylko kilka przykładów perowskitów, które w szerokim zakresie temperatur posiadają tak dużą symetrię komórki. Na skutek niedopasowania promieni jonowych sieć ulega deformacji obniżając symetrię układu.

Niedopasowanie promieni jonowych, mające wpływ na zmianę symetrii układu, można zdefiniować jako tzw. czynnik niedopasowania t , nazywany też czynnikiem Goldschmidta'a (z ang. *tolerance factor*). W celu dobrego zrozumienia tego pojęcia należy wyobrazić sobie perowskit jako czysty kryształ jonowy o strukturze regularnej z jonami A, B oraz O (rys.1). Z geometrii komórki elementarnej wynika relacja 2:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2)$$

gdzie r_A to promień kationu A, r_B to promień kationu B oraz r_O to promień jonu tlenu. Występujący w równaniu (2) parametr t dla idealnej struktury regularnej równy jest jedności ($t=1$). W perowskitach czynnik t zawiera się jednak w przedziale między 0,8 a 1,1. Przyjmuje się, że dla struktury regularnej wartość parametru t przyjmuje wartości w przedziale między 0,89 a 1 [12; 13]. Na rysunku 2 przedstawiono wykresy fazowe w zależności od promieni jonowych kationów A oraz B dla dwóch typów perowskitów o różnej kombinacji walencyjności, tj. $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ (rys.2a) oraz $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ (rys.2b).



Rys 2. Struktura w zależności od promieni kationów w podsięci A i B perowskitów o różnej kombinacji walencyjności: $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ (a) oraz $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ (b). Sporządzono na podstawie [12].

Struktura regularna w związkach $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ obserwowana jest jedynie w wąskim paśmie odpowiednio dobranych promieni jonowych kationów A i B [12], natomiast nie obserwuje się struktury regularnej w związkach typu $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$. Wykresy fazowe pokazują, że zmiana składu danego związku prowadzić może do zmiany symetrii

komórki regularnej w układ o symetrii tetragonalnej, rombowej lub heksagonalnej [9-11].

W tabeli 1 przedstawiono różne przykłady perowskitów w zależności od ich struktury krystalograficznej. Jak widać, istnieje wiele związków wykazujących odstępstwo od idealnej symetrii sieciowej, np. BaTiO₃ jest przykładem materiału o strukturze tetragonalnej, a LaAlO₃ to przykład materiału o strukturze romboedrycznej. Stopień i rodzaj odstępstwa od symetrii układu ma znaczny wpływ na właściwości materiału.

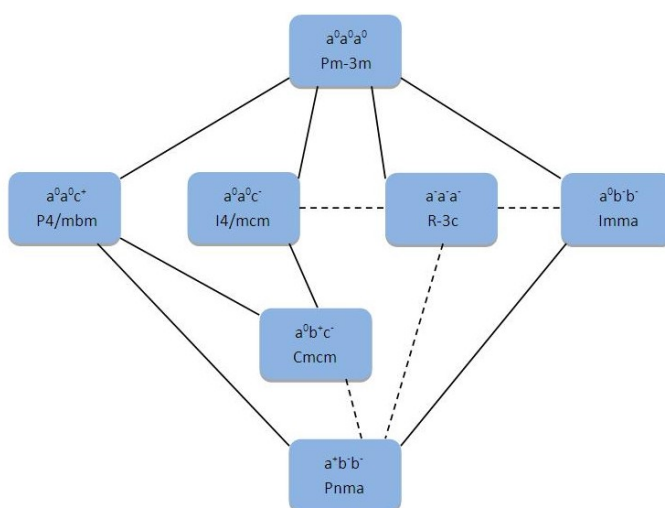
Skład chemiczny	Parametr komórki elementarnej [Å]		
	a	b	c
<i>Struktura regularna</i>			
BaMnO ₃	4,040		
BaZrO ₃	4,193		
KFeF ₃	4,121		
KMnF ₃	4,189		
KTaO ₃	3,989		
NaNbO ₃	3,949		
NaTaO ₃	3,929		
SrFeO ₃	3,851		
SrTiO ₃	3,904		
<i>Struktura tetragonalna</i>			
BaTiO ₃	3,994		4,038
BiAlO ₃	7,61		7,94
PbSnO ₃	7,86		8,13
PdTiO ₃	3,899		4,153
<i>Struktura romboedryczna</i>			
BiFeO ₃	5,632	$\alpha=60^{\circ}06'$	
KNbO ₃	4,016	$\alpha=60^{\circ}06'$	
LaAlO ₃	5,357	$\alpha=60^{\circ}06'$	
LaNiO ₃	5,461	$\alpha=60^{\circ}05'$	
<i>Struktura rombowa</i>			
CaTiO ₃	5,381	5,443	7,645
GdFeO ₃	5,346	5,616	7,668
NaMgF ₃	5,363	5,503	7,676
NdGaO ₃	5,426	5,502	7,706
YFeO ₃	5,283	5,592	7,603

Tab. 1. Przykłady perowskitów o różnych strukturach krystalograficznych i różnych parametrach sieciowych. Sporządzono na podstawie [11].

Warto wspomnieć, iż obserwowana często w perowskitach niestechiometria w podsieciach kationowych lub podsieci tlenu może mieć wpływ na strukturę materiału.

Zmiany strukturalne perowskitów wywołane zmianami składu (promieni jonowych kationów A i B) można opisać jako odchylenia oktaedru BO₆ w komórce elementarnej. Opis tego typu, czyli kombinacje obrotów oraz ich podział

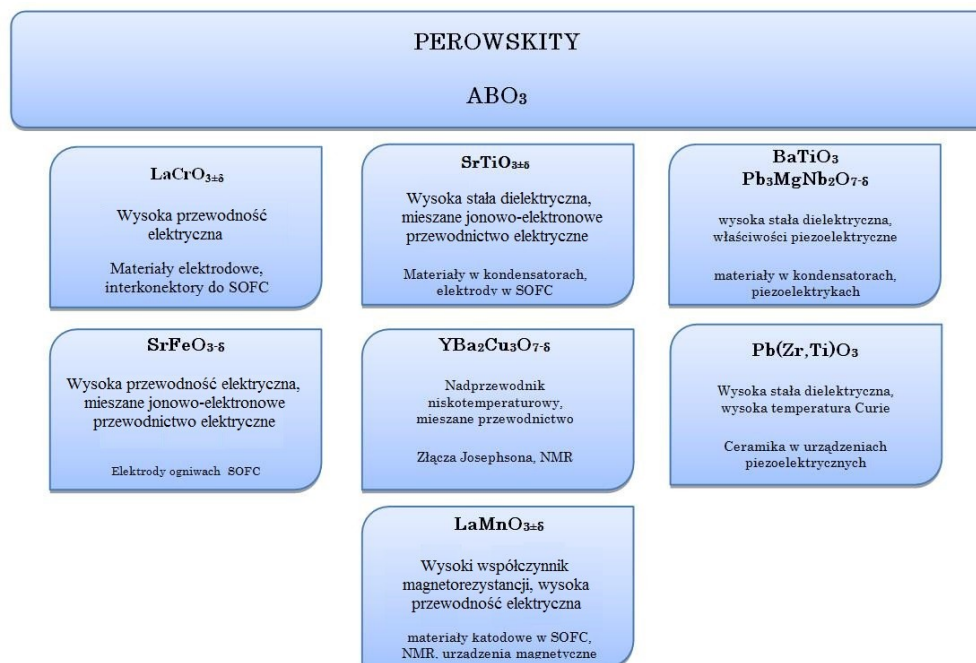
zaproponowany został pierwszy raz przez Glaziera i współpracowników [13]. Obroty opisywane są przez następującą notację: $a^{\#}b^{\#}c^{\#}$, gdzie a, b oraz c oznaczają obrót odpowiednio wokół kierunków krystalograficznych [100], [010] oraz [001]. Indeks # może przyjmować wartość „+”, „-”, lub „0”, przy czym indeks 0 oznacza brak obrotu wokół danego kierunku, natomiast znak + oraz – opisuje obrót odpowiednio w tym samym i w przeciwnym kierunku. Na podstawie notacji Glaziera [13] istnieje możliwość sklasyfikowania szerokiej grupy perowskitów. Na rysunku 3 przedstawiono wybrane możliwości grup przestrzennych w zależności od typów obrotów. Linią ciągłą zaznaczono przejścia fazowe ciągłe, natomiast linią przerywaną przejścia pierwszego rodzaju (nieciągłe).



Rys.3. Wybrane możliwości powstania struktur w zależności od typów obrotów w związkach perowskitowych typu ABO_3 . Rysunek sporządzono na podstawie [14].

W zależności od rodzaju i kierunku obrotu, idealna struktura regularna o grupie przestrzennej $Pm-3m$ ($a^0a^0a^0$) przyjąć może na skutek ciągłej przemiany fazowej cztery różne grupy przestrzenne. Obrót oktaedru w płaszczyźnie [001] w kierunku „+” przekształca komórkę regularną w tetragonalną. Bardziej skomplikowana sytuacja następuje przy obrocie oktaedru wokół wszystkich trzech kierunków krystalograficznych, w tym samym kierunku. Komórka regularna ulega wówczas przemianie w komórkę o strukturze trygonalnej, gdzie jeden z kątów krystalograficznych ulega zmianie z 90° na 120° [14]. Opisane przemiany zachodzą w temperaturach charakterystycznych dla danego materiału, w niektórych przypadkach dzieje się to w temperaturach Curie.

Materiały o strukturze perowskitu, dzięki bardzo szerokiemu spektrum właściwości fizykochemicznych znajdują wiele zastosowań [15]. Przykłady aplikacji perowskitów w zależności od ich składu chemicznego przedstawiono na rysunku 4.



Rys.4. Przykłady zastosowania perowskitów w zależności od rodzaju kationów A i B.

Widoczne na rysunku 4 różne rodziny związków perowskitowych w tym tytanian baru BaTiO₃ czy niemodyfikowany tytanian strontu SrTiO₃, znajdują zastosowanie m.in. w kondensatorach lub termistorach typu PTC⁷. Ponadto, ze względu na swoje ferroelektryczne właściwości, tytanian baru znajduje zastosowanie do budowy układów scalonych i pamięci operacyjnych w komputerach osobistych. Jednakże z powodu problemów z przejściem fazowym w przypadku zmniejszenia rozmiarów krystalitów, BaTiO₃ nie znajduje obecnie zastosowania w urządzeniach o bardzo dużej skali integracji i dlatego poszukuje się coraz to nowszych materiałów spełniających tę rolę [16].

Wyróżnić można również grupę perowskitów znajdujących zastosowanie w urządzeniach telekomunikacyjnych, takich jak urządzenia mikrofalowe z możliwością regulacji ich częstotliwości pracy [15]. Materiały te to głównie tytaniany, takie jak tytanian strontu SrTiO₃, tytanian wapnia CaTiO₃ czy też domieszkowany tytanian

⁷ PTC – z ang. *Positive Temperature Coefficient* – pozytor, rodzaj termistora, w którym obserwuje się wzrost rezystancji pod wpływem wzrostu temperatury.

ołowiu (Pb,Sr)TiO₃. Ponadto tytanian ołowiu PbTiO₃ znajduje zastosowanie w detektorach piroelektrycznych, systemach alarmowych czy czujnikach na podczerwień [15]. Mówiąc o czujnikach piroelektrycznych, warto wspomnieć również o możliwości wykorzystania w tych urządzeniach tantalanu litu LiTaO₃.

Trwają obecnie prace nad wdrożeniem materiałów perowskitowych do zastosowania w urządzeniach elektrochemicznych, takich jak czujniki gazów, ogniwa paliwowe SOFC czy elektrolizery SOEC [11; 17; 18]. Odpowiednio wysokie jonowe przewodnictwo elektryczne, nieodzowne w przypadku tego typu urządzeń osiągnąć jest w materiałach perowskitowych w temperaturach z zakresu 700-1000°C. Stąd też wynika konieczność pracy tlenkowych ogniw paliwowych czy czujników tlenowych zbudowanych na bazie perowskitów w tak wysokich temperaturach. Zastosowanie perowskitów w czujnikach gazów opisali przeglądowo w swojej pracy Fergus i współpracownicy [18]. W pracy tej pokazano, że ze względu na mieszane przewodnictwo oraz wysoką liczbę przenoszenia dla jonów tlenowych w temperaturze 800°C, modyfikowany tytanian strontu SrTiO₃ można zastosować w wysokotemperaturowych czujnikach gazów (szczególnie tlenu) oraz w czujnikach CO/CO₂ i innych gazów. W czujnikach gazów swoje zastosowania znajdują też inne perowskitowe tytaniany, takie jak tytanian wapnia (CaTiO₃) czy tytanian baru (BaTiO₃). Obecnie prowadzone są na szeroką skalę prace nad uzyskaniem czujników gazów z zastosowaniem nanokrystalicznych perowskitów na bazie LnFeO₃ (Ln=La, Nd lub Sm) czy LaMO₃, gdzie M oznacza Co lub Al [19; 20].

Materiały perowskitowe ze względu na swoje odpowiednie własności elektryczne i mechaniczne znalazły zastosowanie w ogniwach paliwowych typu SOFC i elektrolizerach SOEC, co opisano m.in. w pracach Andersona i współpracowników [17], Karczewskiego i współpracowników [21], Richtera i współpracowników [22] czy Ishihary [11]. Ze względu na przeznaczenie, materiały perowskitowe w układach ogniw SOFC i SOEC podzielić można na trzy podgrupy: materiały anodowe, katodowe i elektrolitowe. Jako materiały na elektrody w ogniwach paliwowych typu SOFC oraz SOEC używane są głównie materiały cechujące się wspomnianym już mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym [23] charakteryzujące się wysoką przewodnością zarówno elektronową jak i jonów tlenu (materiały typu MIEC). Porowate materiały elektrodowe typu MIEC mogą mieć bardzo dużą powierzchnię

właściwą, co pozwala na uzyskanie dużej długości tzw. granicy trzech faz (TPB⁸) i w konsekwencji umożliwia zwiększenie wydajności urządzeń. Do najpopularniejszych materiałów anodowych posiadających takie właściwości zalicza się te z rodziny $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$, gdzie M oznacza kation Mn, Fe, Co lub Ni. Ważną rodzinę materiałów typu MIEC tworzy domieszkowany tytanian strontu - materiał, który bez modyfikacji jest dielektrykiem o przerwie energetycznej około 3,2 eV. Przykładem dość dobrze zbadanych materiałów na bazie SrTiO_3 i wykazujących oczekiwane przewodnictwo mieszane jonowo-elektronowe, są związki $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$, $\text{Y}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ czy $\text{SrTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ (M=Fe,Nb,Al,Co) [11; 23-25]. Również związek $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, używany wcześniej jako interkonektor w ogniwach SOFC, po podstawieniu chromu innymi metalami przejściowymi takimi jak Mn, Fe, Co, Ni wykazuje dobre własności i może być stosowany do budowy anody [23].

Wśród materiałów katodowych tlenkowych ogniw paliwowych większość obecnie wykorzystywanych komercyjnie związków posiada strukturę perowskitu. Najpowszechniej stosowany materiał to domieszkowany strontem manganian lantanu $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ (LSM) [26]. Materiał ten posiada wysoką przewodność elektryczną, jednakże przewodność jonowa LSM prawie w całym możliwym zakresie koncentracji domieszek jest niska, niekiedy o 5-6 rzędów wielkości niższa od elektronowego. W konsekwencji stosowanie (LSM) jako elektrody tlenowej (katody) może ograniczać sprawność procesu elektrodowego prowadząc do obniżenia wydajności całego ogniwa. Wśród materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym lepsze właściwości pod kątem zastosowania jako materiały katodowe, posiadają związki $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ [27] oraz $\text{La}(\text{Ni,Fe})\text{O}_3$ [28]. Ten pierwszy charakteryzuje się wysokimi wartościami przewodności zarówno elektronowej i jonowej, jednak nie wykazuje on dostatecznej stabilności chemicznej co prowadzi do reakcji z materiałem elektrolitowym w wysokich temperaturach. $\text{La}(\text{Ni,Fe})\text{O}_3$ z kolei cechuje się przewodnictwem czysto elektronowym, co silnie obniża sprawność procesu redukcji tlenu na katodzie. Zaletą tego materiału jest to, iż nie ulega on zatrutowaniu chromem i z tego powodu może znaleźć szersze zastosowanie [28].

Pomimo, iż większość materiałów perowskitowych znajduje swoje zastosowanie jako materiały elektrodowe, istnieją również doniesienia o wykorzystaniu perowskitów jako elektrolitu ogniwa SOFC. Materiał elektrolitowy powinien cechować się znikomą

⁸ TPB- z ang. *Triple phase boundary* – granica styku trzech faz

porowatością, wysokimi wartościami przewodności jonowej i bardzo niskim poziomem przewodności elektronowej. Wszystkie te cechy spełnia domieszkowany galan lantanu LaGaO_3 , który to uzyskuje optymalne właściwości po domieszkowaniu strontem i magnezem $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$ [23; 29]. Syntetyczne podsumowanie możliwych zastosowań perowskitów w ogniwach SOFC przedstawiono w tabeli 2. W przypadku elektrolitów w nawiasach okrągłych oznaczono rodzaj ruchliwego w elektrolicie jonu. Przykładowo, materiał SrZrO_3 cechuje przewodnictwo protonowe, z ruchliwym kationem wodorowym H^+ .

Typowe materiały stosowane w ogniwach paliwowych	
Anoda	
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (M=Mn,Fe,Co,Ni), $(\text{Y,Sr})(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$	
Elektrolit	
$\text{BaCeO}_3(\text{H}^+)$, $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5(\text{O}^{2-})$, $\text{BaZrO}_3(\text{H}^+)$, $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3(\text{O}^{2-})$, $\text{SrZrO}_3(\text{H}^+)$	
Interkonektor	
$\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$	
Katoda	
$\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$, $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$, $\text{Sr}(\text{Fe,Ti})\text{O}_3$	

Tab.2. Wykaz typów perowskitów stosowanych jako materiały anodowe, katodowe i elektrolitowe w ogniwach paliwowych typu SOFC.

Ceramiczne materiały o strukturze perowskitu znajdują swoje zastosowanie również w reakcji utleniania paliw węglowodorowych do gazu syntezowego, dzięki swojej wysokiej aktywności katalitycznej w reakcjach redoksowych. Z użyciem niektórych perowskitów możliwy jest reforming wewnętrzny paliwa w formie biogazu, co pozwala na zastosowanie tego typu perowskitów w ogniwach paliwowych zasilanych innym paliwem niż czysty wodór. Do materiałów tych zalicza się m.in. domieszkowany itrem i żelazem tytanian strontu $(\text{Y,Sr})(\text{T,Fe})\text{O}_3$ [30].

3.1.2. Przegląd wybranych metod wytwarzania perowskitów

Dobór metod wytwarzania ma bardzo silny wpływ na właściwości finalnego materiału. Do najczęściej stosowanych metod należą:

- synteza w fazie stałej [1],

- metody oparte na chemicznym osadzaniu z fazy gazowej CVD⁹ i epitaksji z wiązek molekularnych MBE¹⁰ [31; 32],
- metoda syntezy hydrotermalnej [33],
- metoda zol-żel [2-4],
- metoda Pechiniego [5-7],
- metoda samospaleniowa [34; 35].

Wymieniona jako pierwsza z metod - metoda syntezy w fazie stałej (ang. *Solid State Reaction*) należy do najczęściej stosowanych. Otrzymane w wyniku syntezy tą metodą związki cechują się wysokim stopniem krystalizacji (udział fazy krystalicznej w produkcie końcowym syntezy jest znacząco duży) i przy zachowaniu odpowiedniej czystości, brakiem zawartości obcych faz. W metodzie syntezy w fazie stałej wykorzystywana jest reakcja chemiczna między substratami, głównie w formie proszkowej tlenków lub węglanów, zachodząca w odpowiednio wysokiej temperaturze. Z praktycznego punktu widzenia, odpowiednio odważone reagenty mieszane są ze sobą, a następnie wypiekane w temperaturze zbliżonej do 2/3 temperatury topnienia. Syntezę w fazie stałej można podzielić na dwa etapy. Pierwszym jest etap dekompozycji substratów w wyniku wygrzewania w odpowiedniej temperaturze. Drugim natomiast jest proces dyfuzji atomów i tworzenia się ziaren oczekiwanego związku [32; 36]. Metoda ta posiada jednak kilka wad. Jedną z nich jest konieczność stosowania wysokich temperatur. Zauważalne są również trudności z kontrolą parametrów strukturalnych w materiałach otrzymanych tą metodą. To z kolei prowadzi do problemów związanych z powtarzalnością przeprowadzanych syntez [33].

Problem braku dostatecznej kontroli nad syntezą może rozwiązać zastosowanie tzw. *mokrych metod chemicznych*. Metody mokre, pozwalają na kontrolę wzrostu ziaren i morfologii otrzymanych materiałów. Materiały otrzymane metodami „mokrymi” cechują się dużą czystością i jednorodnością. Istnieje też możliwość kontroli struktury otrzymanego proszku. Do najczęściej stosowanych metod mokrych należą: metoda hydrotermalna, metoda zol-żel, metoda samo-spaleniowa, czy modyfikowana metoda zol-żel nazywana również metodą Pechiniego. Największą możliwością kontroli właściwości otrzymanego materiału ceramicznego daje metoda zol-żel. Metoda ta związana jest z ciągiem reakcji chemicznych i polega na wytworzeniu się koloidalnego

⁹ CVD (z ang. *Chemical Vapour Deposition*) – chemiczne osadzanie z fazy gazowej

¹⁰ MBE (z ang. *Molecular Beam Epitaxy*) – technika epitaksji z wiązek molekularnych

roztworu odpowiednich składników – zolu. W przypadku hydrozoli poprzez powolne odparowanie wody doprowadza się do powstania substancji o konsystencji „galaretowatej”, noszącej nazwę żelu. Tak otrzymany żel poddaje się obróbce termicznej w celu otrzymania proszku o pożądanych właściwościach. Metoda ta pozwala otrzymać materiały cechujące się wysokim stopniem czystości i krystalizacji, o małych rozmiarach ziaren (nawet rzędu kilkunastu nanometrów) i rozwiniętej powierzchni właściwej, co znacznie zwiększa obszar zastosowań. Zaletą tej metody jest możliwość prowadzenia syntezy w niskich temperaturach – z reguły niższych niż w przypadku syntezy w fazie stałej [2-4].

Kolejną z metod wytwarzania, pozwalającą otrzymać materiały nanostrukturalne, jest metoda *Pechiniego*. Stanowi ona pewną modyfikację opisanej wcześniej metody zol-żel. Nazwa pochodzi od twórcy metody Maggio P. Pechiniego, który w 1967 roku opatentował pracę pt. „*Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*”¹¹ [5]. Autor opisał w swoim zgłoszeniu patentowym, że metoda ta może posłużyć do wytworzenia różnych tlenków nieorganicznych - tytanianów, cyrkonianów ołowiu lub tlenków pierwiastków ziem alkalicznych w dowolnej kombinacji, jednak końcowy produkt silnie zależy od przygotowania początkowego roztworu. Sama metoda jest rodzajem metody chemicznej mokrej, polegającej na tworzeniu sieci jonów metali zawartych w kompleksach związków organicznych, zwanych *chelatami*¹². W początkowym etapie syntezy w układzie α -hydroksykwasów karboksylowych, np. kwasu cytrynowego oraz w obecności alkoholi polihydroksylowych, najczęściej glikolu etylenowego, zachodzi reakcja polimeryzacji prekursorów metaloorganicznych. W kolejnym etapie następuje usuwanie części organicznej próbki w obecności wysokiej temperatury wraz z równoczesną syntezą gotowego produktu. Metoda Pechiniego pozwala na uzyskanie materiałów bardzo jednorodnych, o wysokim stopniu krystalizacji, czystości, i z małymi ziarnami. Dodatkowym atutem tej metody jest brak konieczności stosowania skomplikowanej i drogiej aparatury [6; 7]. Przykładowo, Chang i współpracownicy [6] otrzymali domieszkowany chromem tytanian strontu $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ o nanometrycznych ziarnach (15-25 nm), syntezując prekursor już w 450°C przez 12h. Jest to znacznie niższa temperatura niż stosowana w przypadku

¹¹ U.S. Patent Office. 1967, nr 3330697.

¹² Chelaty – kompleksowe związki organiczne, w których ligandy łączą się z jonami centralnymi związku za pomocą wiązań koordynacyjnych.

metody syntezy w fazie stałej (>1200°C). Innym przykładem jest synteza BaCeO₃ przez zespół Lee i współpracowników [7]. Uzyskali oni jednofazowy jednorodny związek po kalcynacji w 900°C przez 5h o średniej wielkości ziaren około 90-100 nm.

Kolejną z wymienionych metod wytwarzania perowskitów jest synteza hydrotermalna [33]. Metoda ta opiera się na reakcji chemicznej zachodzącej między odpowiednimi substratami (reagentami) w środowisku rozpuszczalnika, którym zazwyczaj jest woda. Reakcja zachodzi w podwyższonej temperaturze (z reguły powyżej 250°C) i wysokim ciśnieniu (powyżej 20 atm.). Wang i współpracownicy [37] pokazali, że aktywność fotokatalityczna czystego SrTiO₃ przygotowanego metodą hydrotermalną, pomimo otrzymania podobnego rozmiaru i kształtu ziaren w przypadku obydwu metod, jest lepsza niż materiału wytworzonego metodą syntezy w fazie stałej.

Jedną z częściej spotykanych metod syntezy perowskitów jest tzw. metoda samospaleniowa (z ang. *self combustion method*) [34; 35]. Reakcja zachodzi w układzie złożonym z paliwa oraz silnego utleniacza. Najczęściej rolę paliwa pełnią łatwopalne związki takie jak kwasy organiczne, mocznik czy niektóre aminokwasy. Azotany metali (będące substratami wytwarzanego materiału) posłużyć mogą jako utleniacz dodatkowy. Stwierdzono, że im reakcja zachodzi szybciej i gwałtowniej, tym stopień krystalizacji powstałych związków jest wyższy. Luo i współpracownicy [34] otrzymali metodą samospaleniową tetragonalną fazę tytanianu baru BaTiO₃ o wielkościach ziaren nieprzekraczających 50 nm, wygrzewając prekursor już w temperaturze 300°C. Z kolei Klaytae i współpracownicy [35] wytworzyli w niskiej temperaturze 500°C nanokrystaliczny tytanian strontu SrTiO₃ z ziarnami o rozmiarach mniejszych niż 10 nm.

Jak widać z powyższego zestawienia, metody chemiczne mokre posiadają znaczną przewagę nad konwencjonalną metodą syntezy w fazie stałej głównie ze względu na niską temperaturę syntezy i możliwość kontroli parametrów otrzymanego materiału.

3.2. Tytanian strontu $\text{SrTiO}_{3-\delta}$

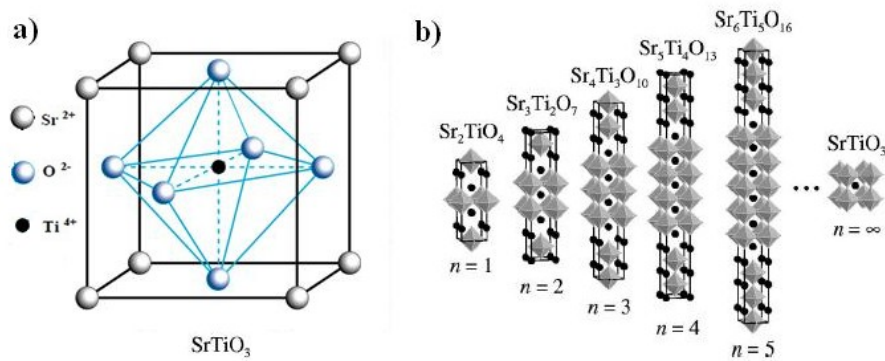
3.2.1. Podstawowe właściwości. Budowa krystaliczna

Tytanian strontu to tlenek o strukturze perowskitu, o wzorze sumarycznym $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ (STO). Ten ważny reprezentant grupy perowskitów odkryty został w 1832 roku na Syberii, nazwano go *tausonitem* na cześć rosyjskiego geochemika Lwa Vladimirovicha Tausona [15]. Idealny tytanian strontu posiada strukturę, dla której parametr Goldschmidta (równanie (2)) przyjmuje wartość $t=1$ (dla $r_{\text{Sr}}=1,44 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}}=0,605 \text{ \AA}$ oraz $r_{\text{O}}=1,40 \text{ \AA}$). Jednakże na skutek zmiany rozmiarów jonu tytanu, np. z powodu zmiany jego walencyjności, parametr t może ulec zmianie. Oktaedr TiO_6 na skutek powiększenia promieni jonów tytanowych obraca się, obniżając symetrię układu. Parametr t osiąga wówczas wartości mniejsze niż 1 i zawiera się zwykle w przedziale między 0,89 a 1. Tytanian strontu posiada szerokie zastosowanie w przemyśle elektronicznym i ceramicznym. Jego podstawowe właściwości fizyczne wymienione zostały w tabeli 3.

Wielkość fizyczna	Wartość
Parametr komórki elementarnej [\AA]	3,905
Gęstość [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	5,12
Stała dielektryczna	300
Przewodnictwo cieplne [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	12
Współczynnik załamania światła	2,31-2,38
Twardość w skali Mohs'a	6
Temperatura topnienia [$^{\circ}\text{C}$]	~2080
Współczynnik rozszerzalności temperaturowej [$\text{\AA}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$]	$9,4\cdot 10^{-6}$

Tab.3. Podstawowe właściwości fizyczne tytanianu strontu.

W temperaturze pokojowej tytanian strontu krystalizuje w strukturze regularnej o grupie przestrzennej $Pm-3m$, parametrze komórki elementarnej $a=3,905 \text{ \AA}$ i gęstości $5,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Tytaniany strontu występują także w innych pod względem struktury układach, na przykład w tzw. szeregu faz Ruddlesdena-Poppera $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$. Struktury krystalograficzne dla tego szeregu, od $n=1$ aż do skrajnego przypadku dla $n=\infty$ (struktura regularna SrTiO_3), przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat a) perowskitowej struktury tytanianu strontu; b) szeregu odmian fazy Ruddlesdena-Poppera $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($1 < n < 5$). Komórka regularna przedstawiona na schemacie a) występuje dla $n = \infty$. Sporządzono na podstawie [12].

Zaznaczone na rysunku 5 duże jony strontowe Sr^{2+} o promieniu jonowym 1,44 Å zlokalizowane są w geometrycznym środku komórki tworząc podsieć A. Jony te otoczone są przez cztery oktaedry TiO_6 , w których to mniejszy jon tytanowy Ti^{4+} o promieniu jonowym 0,605 Å tworzy podsieć B. Każdy jon tytanowy skoordynowany jest przez 6 jonów tlenowych O^{2-} , natomiast jon strontowy z 12 jonami tlenowymi. Hybrydyzacja orbitali elektronowych $O-2p$ tlenu i $Ti-3d$ tytanu prowadzi do występowania w oktaedrach TiO_6 wiązań kowalencyjnych. Długość wiązań między Ti a O wynosi 1,952 Å, natomiast między Sr^{2+} a O^{2-} występują wiązania jonowe o długości 2,761 Å. Dzięki mieszanemu charakterowi wiązań (jonowo-kowalencyjnych) $SrTiO_3$ posiada bardzo złożoną strukturę elektronową i wynikające z niej właściwości elektryczne [38; 39]. W temperaturze pokojowej tytanian strontu o strukturze regularnej jest paraelektrykiem i do temperatury topnienia nie obserwuje się w nim zmian strukturalnych. Jednakże poniżej temperatury pokojowej przechodzi trzy przemiany spowodowane występowaniem takich zjawisk jak: efekt rozmiarowy, odstępstwo od optymalnego składu oraz występujący w kompleksach oktaedrycznych TiO_6 efekt Jahn-Tellera (JT). Pierwsza przemiana, zachodząca w temperaturze ok. 105 K jest to zmiana struktury z regularnej w tetragonalną (rotacja oktaedrów tlenowych) o grupie przestrzennej $I4-mcm$ i parametrach komórki elementarnej: $c=3,920\text{Å}$, $a=b=3,905\text{Å}$. Podczas przemiany zmianie ulegają właściwości elektryczne materiału, obserwuje się przejście ze stanu para- do ferroelektrycznego (w temperaturze Curie – 105K dla STO). W zakresie temperatur ok. 35-55 K materiał przechodzi kolejną przemianę, tym razem ze struktury tetragonalnej na rombowa. Istnieją doniesienia (komputerowe symulacje

struktury) o możliwym istnieniu jeszcze jednego przejścia fazowego w temperaturze 10K – ze struktury rombowej w romboedryczną [40-42].

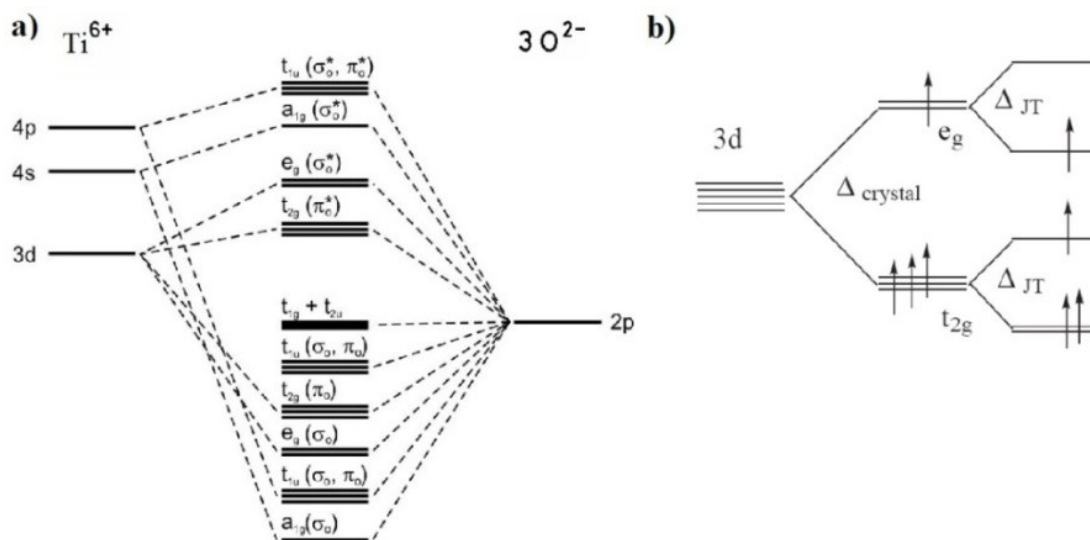
3.2.2. Struktura elektronowa tytanianu strontu

W celu dobrego zrozumienia i poznania właściwości elektrycznych tytanianu strontu konieczny jest dokładny opis jego struktury elektronowej. Dzięki złożonym właściwościom jego budowy krystalograficznej i struktury elektronowej tytanian strontu wykazuje mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe. Zjawiska zachodzące na poziomie elektronowym mają znaczący wpływ na mechanizm transportu ładunku. W perowskitach o budowie ABO_3 właściwości elektryczne i transportowe silnie zależą od właściwości kationu metalu przejściowego w podsieci B [43]. W tytanianie strontu ($B=Ti$) dzieje się tak z powodu hybrydyzacji orbitali elektronowych $2p$ tlenu i $3d$ tytanu. W oktaedrze TiO_6 obserwuje się rozszczepienie w polu krystalicznym pasma $3d-Ti$ na dwa energetyczne poziomy zdegenerowane o różnicy energii ok. 2,4eV: na poziom e_g (σ_0^*) o niższej energii oraz poziom t_{2g} (π_0^*) o energii wyższej. Elektrony na poziomie t_{2g} są całkowicie zlokalizowane, podczas gdy te na poziomie e_g mogą w pewnych warunkach ulec delokalizacji m.in. z powodu częściowego przekrywania się orbitali $3d$ tytanu z $2p$ tlenu czy zmiany warunków termodynamicznych. Stopień obsadzenia poziomów t_{2g} i e_g oraz ich różnica energetyczna silnie determinują właściwości transportu ładunku w $SrTiO_3$.

Na rysunku 6 przedstawiono schemat poziomów energetycznych w idealnie uporządkowanym oktaedrze TiO_6 . Układ znajduje się w konfiguracji d_0 . Zaznaczony grubszą czarną kreską poziom $t_{1g}+t_{2u}$ w paśmie $2p$ tlenu stanowi wierzchołek pasma walencyjnego (HOMO¹³). Dno pasma przewodnictwa (LUMO¹⁴) stanowią natomiast najniżej nieobsadzone stany $3d$ tytanu (w tym przypadku t_{2g} (π_0^*)). Odległość między poziomami HOMO i LUMO w $SrTiO_3$ tworzy pasmo wzbronione i wynosi około 3,2 eV [43-45].

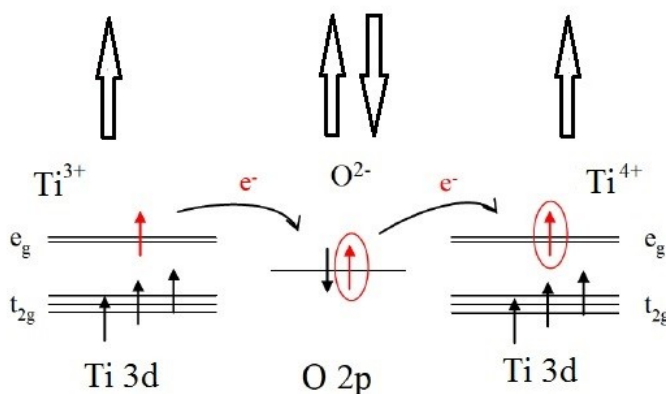
¹³ HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital* – z ang. najwyżej zajęty przez elektron stan energetyczny, inaczej wierzchołek pasma walencyjnego.

¹⁴ LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – z ang. najniższy nieobsadzony przez elektron stan, inaczej dno pasma przewodnictwa.



Rys.6. Diagram ilustrujący a) położenie pasm elektronowych w oktaedrze TiO_6 w konfiguracji d_0 [43]; b) rozszczepienie pasma 3d tytanu pod wpływem pola krystalicznego oraz efektu Jahn–Tellera. Sporządzono na podstawie [43; 44].

Kationy strontowe wykazują niską elektroujemność, stąd grają drugorzędną rolę w mechanizmie przewodnictwa elektrycznego w SrTiO_3 . Przewodnictwo elektronowe związane jest z oddziaływaniem podwójnej wymiany w układzie Ti-O-Ti. Oddziaływanie podwójnej wymiany między sąsiednimi oktaedrami TiO_6 polega na przeskoku elektronu z poziomu energetycznego e_g w jonie Ti^{3+} poprzez stan O-2p do sąsiedniego jonu Ti^{4+} . Taki przeskok jest możliwy tylko w momencie, gdy na jonie Ti^{4+} istnieje puste miejsce na poziomie e_g dla spinu o tym samym kierunku. Taki wysokospinowy stan jest korzystny energetycznie i umożliwia częściową delokalizację elektronów e_g [43; 46; 47]. Schemat tego mechanizmu przedstawiono na rysunku 7.



Rys.7. Ilustracja oddziaływania podwójnej wymiany między sąsiednimi oktaedrami TiO_6 .

Warto tutaj wspomnieć, iż istnienie w $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ niestechiometrii w podsieci tlenowej (tj. gdy $\delta \neq 0$) ma duży wpływ na mechanizm przewodnictwa elektrycznego. Większe odchylenie od stechiometrii powoduje wzrost koncentracji wakancji tlenowych i wzrost koncentracji jonów Ti^{3+} . W takim wypadku wymiana podwójna odbywa się w układzie $\text{Ti}^{3+}\text{-O-Ti}^{4+}$. Wykazano, iż transport elektronów w $\text{Ti}^{3+}\text{-V}_\text{O}^{\bullet\bullet}\text{-Ti}^{4+}$ poprzez poziom związany z wakancją tlenową nie jest możliwy [43; 46; 47].

3.2.3. Opis chemii defektów tytanianu strontu

Niezwykle istotny wpływ na właściwości strukturalne, a przede wszystkim elektryczne ma zdefektowanie struktury SrTiO_3 . To głównie defekty punktowe, ich rodzaj i koncentracja determinują wartości parametrów transportu takich jak np. parcjalne przewodności oraz współczynniki dyfuzji. W niniejszej pracy opis chemii defektów przedstawiono posługując się notacją Krögera-Vinka (K-V). W notacji tej przyjmuje się, że jon w prawidłowym położeniu węzłowym wraz z najbliższym otoczeniem posiada względem sieci efektywny ładunek elektryczny równy zero. Brak anionu lub kationu w węzle sieci odpowiada zatem brakowi w tym miejscu danego ładunku elektrycznego. Wówczas luka kationowa posiada efektywny ładunek ujemny, a luka anionowa dodatni [48]. Symbolikę K-V przedstawić można następująco:

$$A_S^C \quad (3)$$

W powyższym oznaczeniu A jest analizowanym elementem w strukturze. Mogą być to atomy, wakancje lub nośniki ładunku. Wakancję oznacza się poprzez symbol V , elektron jako e' , a dziurę w postaci h^\bullet . Indeks C oznacza efektywny ładunek defektu w stosunku do sieci idealnej, natomiast S to położenie tego defektu. W notacji Krögera-Vinka efektywny ładunek dodatni oznacza się przez „•”, natomiast ujemny przez „'”. Ładunek obojętny oznacza się przez „x” [48]. S w notacji K-V określa, gdzie znajduje się dany defekt, tj. konkretną podsieć lub pozycję międzywęzłową, oznaczaną literką „i”. Przykładowo zapis O''_i oznacza jon tlenowy o ładunku -2 znajdujący się w pozycji międzywęzłowej. Za pomocą notacji Krögera-Vinka istnieje możliwość opisu również równań defektów punktowych, np. klasycznych defektów struktury typu Schottky'ego lub Frenkla lub równań elektroobojętności. Przykładowo, dla perowskitów typu $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}^{2-}_3$ zdefektowanie Schottky'ego można opisać np. jako równanie (4):



a dla defektów Frenkla równania są następujące:

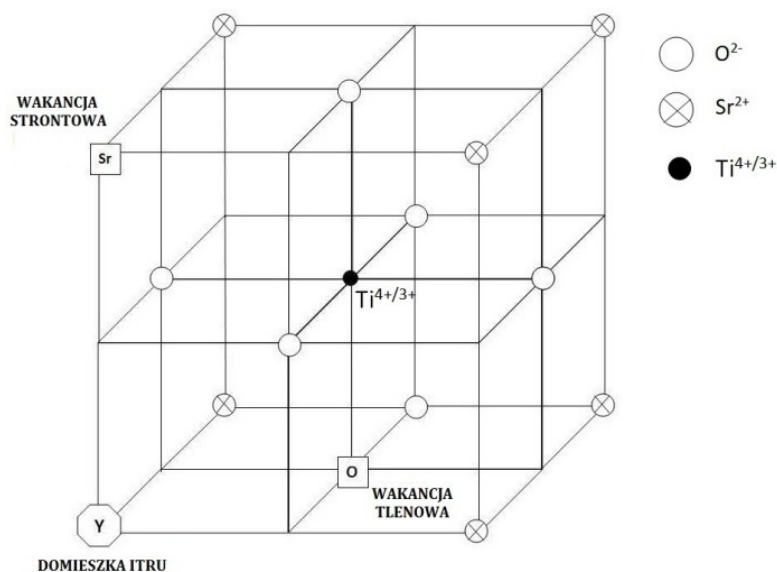


Zestawiony system opisu defektów punktowych w sieciach krystalicznych dla przykładowej struktury perowskitu o budowie $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ przedstawiono w tabeli 4.

Rodzaj defektu	Stosowana notacja
Atom podsieci A w pozycji międzywęzłowej	A_i^x
Atom w podsieci B w pozycji międzywęzłowej	B_i^x
Atom tlenu w podsieci międzywęzłowej	O_i^x
Kation podsieci A w pozycji międzywęzłowej	$A_i^{\bullet\bullet}$
Kation podsieci B w pozycji międzywęzłowej	$B_i^{\bullet\bullet}$
Anion tlenowy w podsieci międzywęzłowej	O_i''
Wakancja kationowa w podsieci A	V_A'''
Wakancja kationowa w podsieci B	V_B'''
Wakancja tlenowa	$V_O^{\bullet\bullet}$
Kation podsieci A w pozycji węzłowej	A_A^x
Kation podsieci B w pozycji węzłowej	B_B^x
Dziura w paśmie walencyjnym	h^{\bullet}
Elektron w paśmie przewodnictwa	e'

Tab.4. Defekty punktowe w notacji K-V w strukturze perowskitów o budowie $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$.

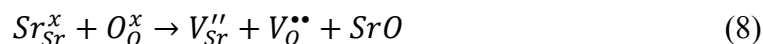
W tytanianie strontu wyróżnia się kilka dominujących defektów punktowych. Schemat komórki z zaznaczeniem rodzaju defektów przedstawiono na rysunku 8. Należą do nich wakancje tlenowe $V_O^{\bullet\bullet}$, wakancje strontowe V_{Sr}'' , wakancje tytanowe w podsieci tytanu $Ti^{4+} - V_{Ti}''''$, wakancje tytanowe w podsieci tytanu $Ti^{3+} - V_{Ti}'''$, elektrony e' i dziury h^{\bullet} [49] lub wprowadzone domieszki. Z powodu różnych energii tworzenia się tych defektów, prawdopodobieństwo ich występowania w strukturze jest dla każdego rodzaju defektu inne. Na przykład energia potrzebna na przeniesienie jonu strontowego z położenia węzłowego do nieskończoności (energia tworzenia się wakancji) to 21 eV, podczas gdy ta sama energia potrzebna do przeniesienia tytanu Ti^{4+} jest około czterokrotnie większa (85 eV) [50; 51].



Rys.8. Schemat komórki $SrTiO_3$ z zaznaczonymi przykładowymi punktowymi defektami struktury.

Tak duża różnica energii tworzenia wakancji pozwala założyć, że koncentracja wakancji tytanowych jest pomijalnie mała w rozważaniach dotyczących chemii defektów tytanianu strontu. Energia tworzenia się wakancji tlenowej wynosi 18 eV i dlatego występowanie tego typu defektów uważa się za najbardziej prawdopodobne.

Proces tworzenia się wakancji strontowych V_{Sr}'' w tytanianie strontu związany jest z bardzo często spotykanym w tych strukturach rodzajem defektów samoistnych, tj. defektem Schottky'ego. Defektami Schottky'ego nazywa się dwie sprzężone wakancje - anionową i kationową. W przypadku $SrTiO_3$ najbardziej prawdopodobne jest wystąpienie pary wakancji strontowych i tlenowych, co może być opisane równaniem (8):



Widoczna w równaniu (8) faza SrO to tzw. faza Ruddlesdena-Poppera i jej istnienie jest charakterystyczne dla tytanianu strontu. Faza ta ulokowana jest w pozycji międzypłaszczyznowej i jest przyczyną występowania wakancji strontowych lub źródłem strontu w układzie, w zależności od warunków termodynamicznych. Uwzględniając, że w notacji umieszczenie danego symbolu defektu w nawiasie kwadratowym [] oznacza koncentrację (stężenie) danego defektu, równanie prawa działania mas dla reakcji (8) zapisuje się następująco:

$$[V_{Sr}''][V_O^{\bullet\bullet}] = K_i^0 e^{\frac{H_s}{kT}} \quad (9)$$

gdzie K_t^0 to stała równowagi chemicznej zachodzenia reakcji (9), natomiast H_s oznacza entalpię tworzenia się defektów Schottky'ego.

Proces kreacji i anihilacji wakancji tlenowych w tytanianie strontu, czyli wbudowania się bądź wybudowania tlenu ze struktury silnie zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu atmosfery otaczającej układ. Przykładowo, gdy próbka wystawiona jest na działanie warunków redukcyjnych - gazu o bardzo niskim ciśnieniu parcjalnemu tlenu ($pO_2 < 10^{-10}$ atm.), wówczas tlen ma tendencję do wybudowania się ze struktury, pozostawiając po sobie wakancję tlenową i dwa elektrony. Tym samym, wakancja tlenowa stanowi sama w sobie poziom donorowy z dwoma elektronami, który umiejscowiony jest w pobliżu dna pasma przewodnictwa. W przypadku, gdy próbka znajdzie się w wysokim ciśnieniu parcjalnemu ($pO_2 \approx 1$ atm.) po wcześniejszej ekspozycji na atmosferę silnie redukcyjną, tlen wbudowuje się w strukturę w miejsce wakancji tlenowej „konsumując” elektrony. Reakcje wbudowania-wybudowania tlenu można opisać równaniem (10):



gdzie $O_{2(g)}$ oznacza tlen molekularny. Dla reakcji wbudowania się tlenu (utlenienie) równanie (10) zachodzi ze strony prawej do lewej, natomiast dla reakcji redukcji, tj. wybudowania się tlenu równanie przebiega od strony lewej do prawej [49]. Prawo działania mas Guldberga-Waage'ego dla reakcji redukcji/utlenienia przedstawia się następująco:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] n^2 pO_2^{1/2} = K_{red/ox}(T) \quad (11)$$

$$K_{red/ox}(T) = K_{red/ox}^0 e^{-\frac{H_{red/ox}}{kT}} \quad (12)$$

gdzie n to koncentracja elektronów, pO_2 oznacza ciśnienie parcjalne tlenu, $K_{red/ox}^0$ to stała równowagi chemicznej podczas reakcji utleniania lub redukcji, a $H_{red/ox}$ to entalpia procesu redukcji/utlenienia. Na tej podstawie, można sformułować zależność koncentracji i ciśnienia parcjalnemu tlenu powstałych w wyniku reakcji (10) wakancji tlenowych:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = K_{red/ox}(T) n^{-2} pO_2^{-1/2} \quad (13)$$

Widać, że koncentracja ta jest odwrotnie proporcjonalna do kwadratu koncentracji elektronów i pierwiastka ciśnienia parcjalnemu tlenu.

Procesem prowadzącym do powstania elektronowych defektów samoistnych struktury w tytanianie strontu jest zjawisko kreacji par elektron-dziura. Koncentracja widocznych w równaniu (14) elektronów n i dziur p zależna jest od szerokości przerwy energetycznej E_g , od temperatury oraz od stałej reakcji K . Zależność między tymi czynnikami opisuje prawo działa mas [50]:

$$n \cdot p = K_i(T) = K e^{-\frac{E_g}{kT}} \quad (14)$$

Kolejnym możliwym rodzajem defektów występujących w SrTiO_3 są defekty wymuszone, jakie mogą powstać poprzez podstawienie innych atomów w podsięci kationowe. W procesie domieszkowania ważne jest, aby atom domieszki miał zbliżony promień jonowy do promienia atomu bazowego. Atomy będące domieszką o wyższej walencyjności niż atom bazowy to tzw. domieszki donorowe (w skrócie donory). Stanowią one źródło swobodnych elektronów e' w paśmie przewodnictwa. Domieszkowaniem donorowym jest np. wprowadzenie jonów Y^{3+} , Al^{3+} czy La^{3+} w podsięć Sr^{2+} lub jonów Nb^{5+} , Ta^{5+} w podsięć tytanu Ti^{4+} . Z kolei atomy domieszki posiadające niższą walencyjność niż atom bazowy sieci to tzw. domieszki akceptorowe (nazywane w skrócie akceptorami). Wprowadzają one do struktury elektronowej pasmo akceptorowe położone w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego. Elektrony w paśmie walencyjnym mogą łatwo przeskoczyć na ten poziom pozostawiając w paśmie walencyjnym „puste miejsca” nazywane potocznie dziurami h' . Przykładem tego typu domieszkowania jest wprowadzenie Co^{3+} lub Fe^{3+} w podsięć Ti^{4+} lub Na^{1+} w podsięć Sr^{2+} [52; 53].

Ze względu na warunek elektroobojętności układu wprowadzenie domieszek donorowych i akceptorowych wymusza powstanie dodatkowych defektów punktowych o przeciwnym ładunku elektrycznym. Dla wszystkich wymienionych powyżej defektów struktury SrTiO_3 warunek ogólny elektroobojętności przedstawiono w równaniu (15):

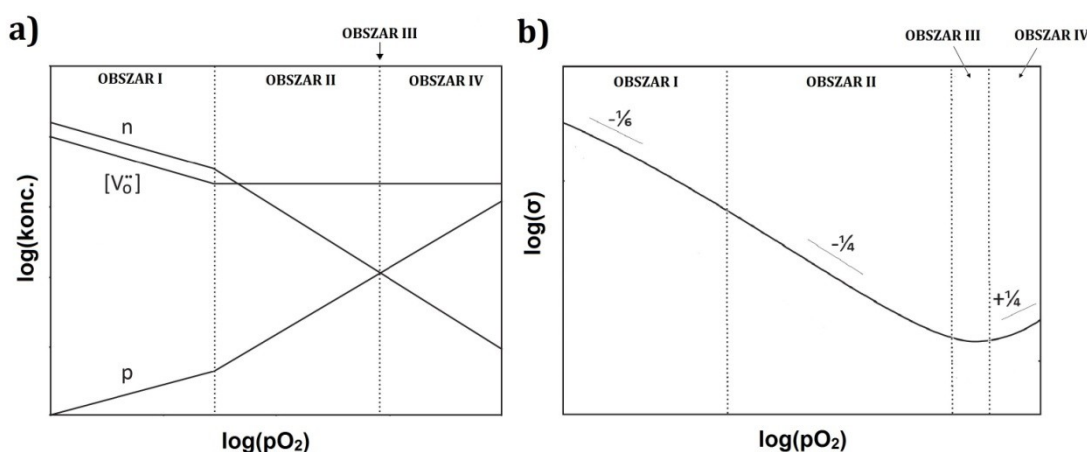
$$p + [D^\bullet] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = n + [A'] + 2[V_{Sr}'''] \quad (15)$$

gdzie $[A']$ to koncentracja akceptorów, a $[D^\bullet]$ oznacza koncentrację donorów. Chemia defektów w tytanianie strontu jest zagadnieniem złożonym, szczególnie w przypadku struktur domieszkowanych. Zagadnienie to zostało dobrze zbadane w przypadku monokrystalicznego i niedomieszkowanego SrTiO_3 przez Waltersa i współpracowników [54]. Chemię defektów w polikrystalicznym SrTiO_3 , na podstawie pomiarów przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu zbadali m.in.

Balachandran i współpracownicy [55], Moos i współpracownicy [49] czy Chan i współpracownicy [56]. Na podstawie rezultatów ich pomiarów stworzono liczne modele chemii defektów. Warto modele te podzielić ze względu na rodzaj stosowanej domieszki (akceptorowa bądź donorowa).

a) *Niedomieszkowany lub domieszkowany akceptorowo tytanian strontu $SrTiO_3$.*

W niedomieszkowanym tytanianie strontu w zależności od warunków termodynamicznych obserwuje się występowanie różnych defektów struktury. Jednym z głównych czynników wpływających na charakter zmian koncentracji poszczególnych defektów oraz całkowitej przewodności elektrycznej jest ciśnienie parcjalne tlenu. Zaobserwowano, że nawet niedomieszkowany tytanian strontu może zawierać w sobie pewne samoistne domieszki o charakterze akceptorowym [57], dlatego analiza czystego i domieszkowanego akceptorowo $SrTiO_3$ zostanie przeprowadzona razem. Na rysunku 9 przedstawiono diagramy Brouwera koncentracji defektów (rys.9a) i przewodności (rys.9b) dla czystego lub domieszkowanego akceptorowo $SrTiO_3$ (np. domieszkowanego żelazem) [49]. Na pokazanych krzywych wyróżnia się kilka charakterystycznych obszarów ciśnień pO_2 .



Rys.9. Diagramy Brouwera dla a) zależności koncentracji defektów od $\log(pO_2)$; b) całkowitej przewodności elektrycznej od $\log(pO_2)$ dla niedomieszkowanego lub akceptorowo domieszkowanego $SrTiO_3$. Sporządzono na podstawie [49].

Pierwszy z nich to obszar niskich ciśnień (np. $pO_2 < 10^{-15}$ atm. dla czystego SrTiO₃), gdzie tytanian strontu zachowuje się jak półprzewodnik typu n. W tym przypadku równanie (15) upraszcza się wówczas do postaci:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = n \quad (16)$$

Wakancje tlenowe powstałe na skutek wybudowania się tlenu (reakcja 10 zachodzi od strony lewej do prawej) są całkowicie skompensowane przez quasi-swobodne elektrony w paśmie przewodnictwa. Przewodność elektronowa materiału wzrasta wraz ze spadkiem ciśnienia parcjalnego tlenu. W tym obszarze przewodność materiału nie zależy od koncentracji domieszek akceptorowych. Na podstawie prawa Guldberga–Waage’go pokazać można, iż koncentracja elektronów w tym obszarze związana jest zależnością:

$$[n] = 2^{1/3} pO_2^{-1/6} e^{\frac{\Delta S_f}{3R}} e^{\frac{-\Delta H_f}{3RT}} \quad (17)$$

gdzie ΔS_f to entropia reakcji redukcji, ΔH_f oznacza entalpię reakcji redukcji, a R to stała gazowa. Dla tak określonej koncentracji nośników ładunku wyrażenie na elektryczną przewodność całkowitą przedstawia się w postaci [49; 55; 58]:

$$\sigma = e\mu[n] = e\mu 2^{1/3} pO_2^{-1/6} e^{\frac{\Delta S_f}{3R}} e^{\frac{-\Delta H_f}{3RT}} \quad (18)$$

gdzie μ to ruchliwość elektronów natomiast e oznacza ładunek elementarny. W stałej temperaturze przyjmuje się, że ruchliwość elektronów się nie zmienia, wtedy w obszarze tym nachylenie na wykresie $\log(\sigma) = f(\log(pO_2))$ wynosi -1/6 (obszar I na rys 9b).

W obszarze średnich ciśnień ($10^{-15} < pO_2 < 10^{-8}$ atm. dla STO), oznaczonym jako obszar II na rys.9, następuje spadek koncentracji elektronów i wzrasta znaczenie koncentracji domieszek akceptorowych lub wakancji strontowych. Te z kolei kompensowane są przez wakancje tlenowe. Równanie elektroobojętności (15) można zapisać wówczas jako:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] = [A'] + 2[V_{Sr}'''] \quad (19)$$

Całkowita przewodność elektryczna materiału maleje wraz ze zwiększeniem się ciśnienia parcjalnego tlenu z większą dynamiką niż w przypadku obszaru bardzo niskich ciśnień. Zależność przewodności od pO_2 wyrażona jest za pomocą wzoru (21):

$$\sigma = e\mu[n] = e\mu[A']^{-1/2} 2^{1/2} pO_2^{-1/4} e^{\frac{\Delta S_f}{2R}} e^{\frac{-\Delta H_f}{2RT}} \quad (20)$$

Zależność (20) pokazuje, że przewodność elektryczna zależy od ciśnienia tlenu jak $\sigma \sim pO_2^{-1/4}$. W przypadku dalszego zwiększania ciśnienia parcjalego tlenu obserwuje się minimum przewodności elektrycznej i dominować zaczyna przewodnictwo jonowe jonów tlenu (obszar III na rys.9b) [58]. Wartość przewodności w tym obszarze nie zależy od ciśnienia parcjalego tlenu, obserwuje się tzw. "plateau". Wówczas dodatkowo spełniony jest warunek stałego iloczynu koncentracji i ruchliwości dziur oraz elektronów. Ostatni, czwarty charakterystyczny obszar to ten, w którym w przewodnictwie zaczynają dominować dziury. Akceptory w postaci domieszek np. żelaza $[Fe'_{Ti}]$ lub wakancji strontowych $[V_{Sr}'']$ równoważone są przez dziury w paśmie walencyjnym, podwyższając przewodność materiału. Ponadto tlen wbudowuje się w strukturę zgodnie z równaniem:



Równanie (15) uprościć można wówczas do formy:

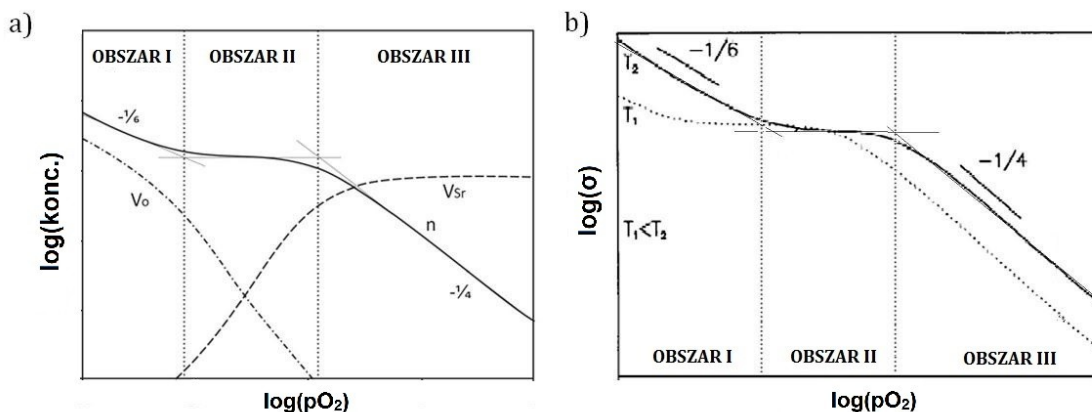
$$[A'] = 2[V_O''] \quad (22)$$

Materiał staje się przewodnikiem typu *p*, a przewodnictwo elektryczne zależy od ciśnienia tlenu jak $\sigma \sim pO_2^{1/4}$ (rys. 9b). Opisana zależność przewodnictwa elektrycznego domieszkowanego akceptorowo $SrTiO_3$ od ciśnienia tlenu jest potwierdzona eksperymentalnie i szeroko opisana w literaturze [52; 54; 59-61].

b) Domieszkowany donorowo tytanian strontu $SrTiO_3$.

W zależności od charakteru domieszki w różnych ciśnieniach parcjalego tlenu w tytanianie strontu dominują różne rodzaje nośników. Jak pokazali Moos i współpracownicy [49] dla tytanianu strontu domieszkowanego donorowo (np. Y^{3+} w podsięć Sr^{2+} lub Nb^{5+} w podsięć Ti^{4+}) zależność $\log(\text{koncentracji})$ nośników od $\log(pO_2)$ przedstawiono na rysunku 10a. Zarówno w przypadku zależności koncentracji i przewodności od ciśnienia parcjalego tlenu można wyróżnić trzy zasadnicze obszary. Podobnie jak w przypadku tytanianu strontu domieszkowanego akceptorowo, są to obszar niskich, średnich oraz wysokich ciśnień parcjalego tlenu. W obszarze bardzo niskich ciśnień parcjalego tlenu (obszar I), gdzie pO_2 jest niższe niż 10^{-11} atm. dominującym defektem są wakancje tlenowe tworzące poziom donorowy dla elektronów. Wakancje te są całkowicie kompensowane przez elektrony. Równanie elektroobojętności (15) można

uprościć wtedy do postaci przedstawionej w równaniu (16).



Rys. 10. Diagramy Brouwera dla a) zależności logarytmu koncentracji defektów od logarytmu pO_2 ; b) logarytmu przewodności całkowitej od $\log(pO_2)$ dla donorowo domieszkowanego $SrTiO_3$. Na rysunku b) zaznaczono dodatkowo wykresy funkcji dla dwóch różnych temperatur. Sporządzono na podstawie [49].

Widać, iż tytanian strontu, niezależnie od rodzaju domieszki, w środowisku redukcyjnym wykazuje charakter przewodnictwa typu n, a przewodność całkowita w tym obszarze zmienia się z ciśnieniem tlenu jak $\sigma \sim (pO_2)^{-1/6}$. Analogicznie jak w przypadku domieszki akceptorowych w obszarze średnich ciśnień parcyjnych tlenu (obszar II), gdy pO_2 zawiera się z przedziału od 10^{-11} do 10^{-4} atm. koncentracja wakancji tlenowych jest dużo mniejsza od koncentracji wprowadzonych do sieci domieszki donorowych. Ponadto, w obszarze II istotnej roli nie odgrywiają wakancje strontowe. Dominującym typem nośników w obszarze średnich ciśnień są natomiast elektrony, których koncentracja zależy praktycznie od wprowadzonych domieszki donorowych. $SrTiO_3$ jest nadal półprzewodnikiem typu n, a równanie elektroobojętności (15) redukuje do postaci:

$$n \approx [D^*] \quad (23)$$

Równanie (23) oznacza, że w II obszarze wykresu rys.10a koncentracja nośników jest niezależna od ciśnienia parcyjnego tlenu [49]. Obszar ten nazywany jest obszarem „plateau”. W zakresie wysokich ciśnień parcyjnych tlenu (obszar III na rys.10) dla $pO_2 > 10^{-4}$ atm., ilość wakancji tlenowych jest bliska zeru a ilość wprowadzonych domieszki donorowych równoważona jest przez wakancje strontowe, nazywane również samoistnymi akceptorami. Koncentracja wakancji strontowych w obszarze III

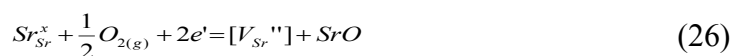
jest w przybliżeniu stała, a koncentracja elektronów w paśmie walencyjnym zmienia się z ciśnieniem tlenu jak $\sim(pO_2)^{-1/4}$. W warunkach równowagi termodynamicznej równanie elektrobojętności dla obszaru wysokich ciśnień przyjmuje postać [19]:

$$2[V_{Sr''}] \approx [D^*] \quad (24)$$

W obszarze III zależność przewodności elektrycznej od ciśnienia parcjalego tlenu jest następująca: $\sigma \sim (pO_2)^{-1/4}$. W obszarze tym maksymalna koncentracja powstałych wakancji strontowych związana jest z wbudowaniem się w strukturę nadmiarowego tlenu O_{exc} . Koncentracja nadmiarowego tlenu w sieci, równa jest koncentracji wakancji strontowych, które to z kolei kompensowane są przez donory. Można to zapisać jako:

$$[V_{Sr''}]_{max} = [O_{exc}] \approx \frac{1}{2}[D^*] \quad (25)$$

Dodatkowym sposobem wprowadzania defektów w strukturę tytanianu strontu w celu modyfikacji jego właściwości elektrycznych i strukturalnych jest odstępstwo od stechiometrii w podsieci strontowej. W atmosferze utleniającej, formowanie się wakancji strontowych związane jest z uwolnieniem się strontu ze struktury i tworzeniem tzw. fazy Ruddlesdena-Poppera SrO (R-P). Reakcja uwolnienia wygląda następująco:

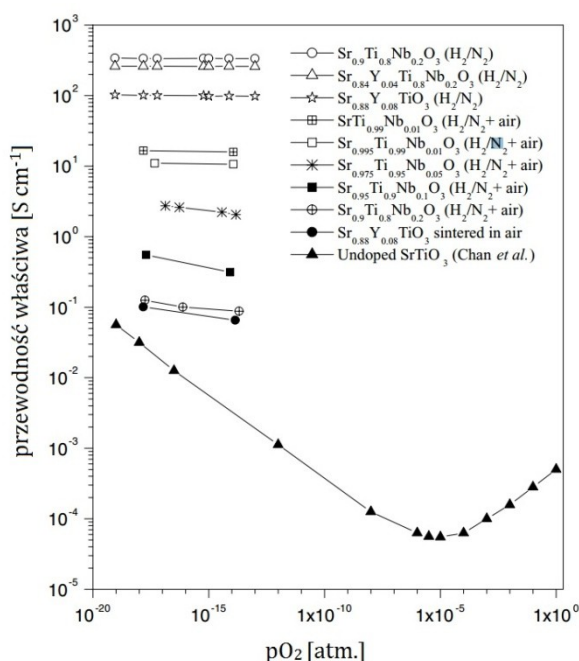


Faza R-P jest charakterystyczna dla donorowo domieszkowanego SrTiO₃ i istnienie jej potwierdzone zostało przez wielu autorów m.in. poprzez pomiary dyfraktometrii rentgenowskiej, pomiary termogravimetryczne czy symulacje komputerowe [62-65]. Istnieją modele pokazujące możliwość tworzenia się fazy R-P bez jednoczesnej kreacji wakancji strontowych.

3.2.4. Przegląd dostępnych w literaturze modeli chemii defektów w tytanianie strontu

W poprzednim podrozdziale pokazano, że całkowita przewodność elektryczna związana jest bardzo silnie z rodzajem oraz ilością punktowych defektów struktury. Bez względu na rodzaj domieszek w tytanianie strontu koncentracja defektów silnie zależy od ciśnienia parcjalego tlenu. Ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości strukturalne i elektryczne jest również niestechiometria zarówno w podsieciach kationowej jak i anionowej. Wykazano [66-70], że domieszkowanie, kontrolowana

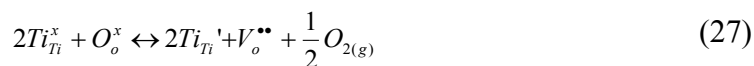
niestechiometria oraz redukcja w niskim ciśnieniu parcjalnym prowadzi do otrzymania materiału o wysokiej przewodności elektrycznej. Doniesień literaturowych opisujących te zagadnienia jest wiele, jednakże wyniki oraz ich interpretacje są często znacząco różniące się od siebie [25; 71-78]. Przykładowe zestawienie wartości przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu dla domieszkowanego donorowo tytanianu strontu o różnym stopniu odstępstwa od stechiometrii przedstawiono na rysunku 11. Zauważyć można, że w porównaniu z niedomieszkowanym SrTiO_3 wszystkie próbki poddane modyfikacji wykazują wyższą przewodność i niższą energię aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego. Widać też, że próbki poddane procesowi obróbki w atmosferze redukcyjnej (np. H_2/N_2) przewodzą lepiej w porównaniu z próbkami syntezowanymi w powietrzu. Obserwowane są zmiany wartości przewodnictwa elektrycznego o ponad trzy rzędy wielkości. Zmiana ta wynika z równania (16), które opisuje proces równoważenia przez elektrony wakancji tlenowych powstałych w wyniku wybudowania się tlenu w atmosferze redukcyjnej. W wyniku tego procesu rośnie przewodność elektronowa. Warto zaznaczyć, że materiał poddany silnie redukującej atmosferze staje się trwale zdefektowany, zachowując właściwości przy ekspozycji na atmosferę utleniającą w temperaturze pokojowej.



Rys.11. Przewodność elektryczna domieszkowanego donorowo tytanianu strontu dla temperatury $800\text{ }^\circ\text{C}$ w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu. Na rysunku pokazano również wykres dla niedomieszkowanego SrTiO_3 [57].

Znalezione w literaturze modele opisujące chemię defektów dotyczące konkretnych domieszek w tytanianie strontu często nie są ze sobą spójne. Pokazują inne wyjaśnienia, propozycje oraz inne podejścia do opisów równań chemii defektów. W niniejszym podrozdziale zaprezentowane zostaną wybrane modele.

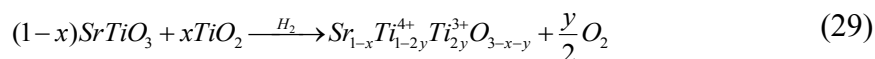
W modelu chemii defektów zaproponowanym przez Blennowa i współpracowników [25; 72], mechanizm przewodności elektrycznej tytanianu strontu tłumaczy się zmianą stopnia utlenienia tytanu w podsieci B. Model ten związany jest bezpośrednio z opisanym w podrozdziale 3.2.2. mechanizmem podwójnej wymiany między Ti^{4+} a Ti^{3+} . Według tego zespołu badawczego równanie (10) można zapisać w nieco innej postaci:



gdzie Ti_{Ti}^x oznacza zlokalizowany elektron uczestniczący w mechanizmie hoppingowym między tytanami o różnej walencyjności. Reakcja opisana równaniem (27) zachodzić może w dwóch kierunkach w zależności od ciśnienia parcjalego tlenu. Zredukowane jony tytanowe, odpowiedzialne głównie za mechanizm przewodzenia w $SrTiO_3$, co zapisać można jako:

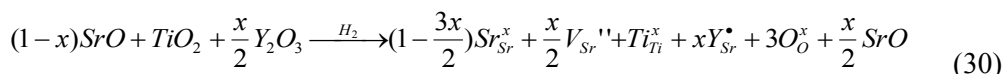
$$n = [Ti_{Ti}'] \quad (28)$$

powstawać mogą nie tylko w wyniku redukcji układu w niskim pO_2 a również przy wprowadzeniu odstępstwa od stechiometrii w podsieci Sr. Blennow w swojej rozprawie doktorskiej [79] pokazuje, że tworzenie się defektów w postaci wakancji strontowych jest jednym z kluczowych mechanizmów kompensacji ładunku. Grupa badawcza Blennow'a i współpracowników [25] przedstawiła model redukcji dla niedomieszkowanego $SrTiO_3$, z którego wynika równanie (29):

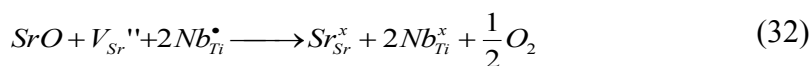
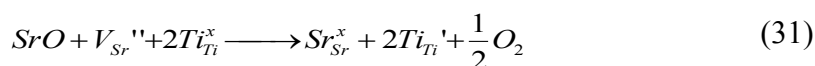


Tworzenie się defektów strontowych na skutek niedoboru Sr w strukturze prowadzi do wzrostu niedoboru tlenu i w konsekwencji do wzrostu koncentracji nośników elektronowych. Sytuacja ta możliwa jest jednak tylko w niskich ciśnieniach parcjalenych tlenu. Należy też wspomnieć, że redukcja tytanu związana jest bezpośrednio z występowaniem w strukturze fazy SrO. Dla $SrTiO_3$

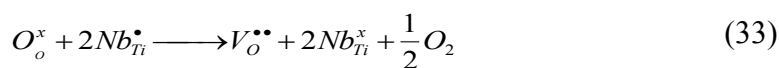
domieszkowanego itrem równanie powstawania fazy SrO na skutek wprowadzonej domieszki Y^{3+} przedstawia równanie (30):



Powstała faza SrO odpowiedzialna jest za powstanie 50% domieszek donorowych wprowadzonych do struktury. Zawartość fazy SrO równa jest wówczas ilości wakancji strontowych, co zgodne jest z równaniem (8). Slater i współpracownicy [80] sugerują natomiast, że wakancje strontowe wraz z fazą SrO odpowiedzialne być mogą za redukcję tytanu lub wprowadzonej domieszki. W rezultacie uzyskuje się domieszkę neutralną. Procesy te można przedstawić zgodnie z równaniami:



Reakcje opisane równaniami (31) oraz (32) są możliwe według grupy badawczej Hashimoto [70] również w atmosferze utleniającej o wysokim pO_2 . Slater [80] sądzi, że opisane w równaniu (32) zjawisko redukcji domieszki w atmosferze redukcyjnej prowadzić może do powstania wakancji tlenowych odpowiedzialnych m.in. za przewodność jonową, zgodnie z reakcją (33):



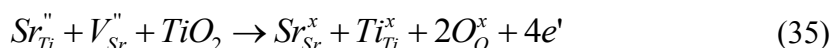
Ponadto sugeruje on, iż redukcja domieszki donorowej w niskich ciśnieniach pO_2 prowadzić może do wzrostu wartości parametrów transportowych tlenu w $SrTiO_3$. Założenie to jest sprzeczne z doniesieniami Blennowa i Moos'a, którzy zakładają całkowite równoważenie się powstałych wakancji tlenowych i elektronów w niskich wartościach pO_2 (równanie (16)) i w efekcie obserwuje się wzrost jedynie przewodnictwa elektronowego.

Zupełnie inny model chemii defektów dla domieszkowanego i niestechiometrycznego tytanianu strontu proponują Horikiri i współpracownicy [73; 74] oraz Bäurer i współpracownicy [75]. Zespół Horikiriego w swoich rozważaniach przyjmuje dwa podstawowe założenia: istnienie wakancji kationowych w podsieci tytanu Ti^{4+} , oznaczonych jako V_{Ti}'''' oraz założenie, że stront, oprócz położenia w swojej podsieci może zajmować miejsce również w podsieci tytanu. Ich rozważania dotyczą też stwierdzenia, że z racji, iż tytan skoordynowany jest z sześcioma tlenami, a stront z

dwunastoma, to wakancje tytanowe są mniej stabilne niż strontowe. Położenie strontu w podsieci tytanu tworzy naturalne akceptory według reakcji:

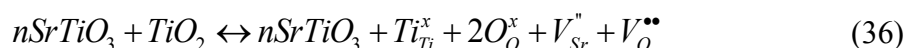


W przypadku układu z niedoborem strontu, tj. gdy $Sr/Ti < 1$, w tytanianie strontu możliwa jest obecność tzw. fazy Magneli'ego - TiO_2 . Wówczas powinien być obserwowany wzrost przewodności całkowitej, z powodu uwolnienia elektronów do pasma przewodnictwa zgodnie z reakcją:



Stront w podsieci tytanu, z racji niestabilności termodynamicznej może zostać przez tytan wypchnięty ze struktury. Dla zachowania elektroobojętności na każdą parę wakancja strontowa - stront w pozycji tytanu uwolnione zostają cztery elektrony, widoczne w równaniu (35). To może tłumaczyć obserwowany wzrost przewodności elektrycznej materiałów z fazą Magneli'ego [73]. Według grupy Horikiriego, defekty akceptorowe $Sr_{Ti}^{''}$ oraz $V_{Sr}^{''}$ poprawiają przewodność granic międzyziarnowych w tytanianie strontu [73; 74].

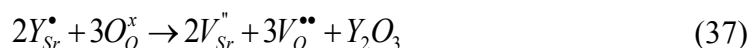
Bäurer i współpracownicy [75] również badali tytanian strontu z niestechiometrią w podsieci A. Zakładają oni, że widoczna eksperymentalnie faza Magneli'ego TiO_2 w układzie z niedomiarem strontu prowadzi do powstania defektów Schottky'ego, tj. pary wakancji strontowej i tlenowej. Proponują oni zapis niniejszego procesu zgodnie z równaniem:



Układ STO z nadmiarem strontu, powinien mieć widoczną fazę Ruddlesdena-Poppera SrO . Według grupy Bäurera [75] faza ta występuje bez obecności wakancji strontowych, odmiennie niż w rozważaniach Moosa i współpracowników [49].

Zespołami naukowymi bardzo intensywnie badającym chemię defektów w domieszkowanym donorowo tytanianie strontu $(Y,Sr)TiO_3$ są również zespoły chińskie: Zhao i współpracowników [76] oraz Gao i współpracowników [77]. Zespół Zhao rozpatruje układ $(Y,Sr)_{1-x}TiO_3$ z niedomiarem w podsieci A. Badacze ci wnioskujeją, że niedomiar strontu powoduje powstawanie wakancji strontowych, które z kolei prowadzą do obniżenia przewodności elektronowej materiału. Według nich, w układzie powinna być także widoczna faza tlenku itru Y_2O_3 . Według tej grupy dzieje się tak, ponieważ zmniejszenie ilości strontu w strukturze prowadzi do obniżenia ilości

domieszki donorowej w tej podsięci (oznaczonej jako Y_{Sr}^{\bullet}). Powstanie fazy tlenku itru zachodzi zgodnie z równaniem (37):

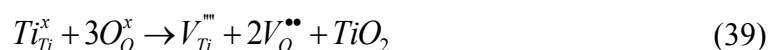


Wzrost koncentracji wakancji strontowych prowadzi do zmniejszenia koncentracji domieszek donorowych. Równanie elektroobojętności układu wygląda wówczas następująco:

$$2[V_{Sr}''] + [Ti_{Ti}'] = [Y_{Sr}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (38)$$

Według równania (38) ładunek nierównowagowy jest kompensowany przez wzrost koncentracji wakancji tlenowych, co prowadzi do obniżenia koncentracji tytanu Ti^{3+} i nośników elektronowych. Próbką z niedomiarem atomów w podsięci A, zgodnie z teorią Zhao i współpracowników [76], powinna mieć niższe przewodnictwo elektronowe, ale wyższe przewodnictwo jonowe. Założenia te są zgodne z ich wynikami uzyskanymi eksperymentalnie.

Dobrym przykładem nieco kontrowersyjnego założenia modelu chemii defektów w $SrTiO_3$ są prace prowadzone przez zespół Gao i współpracowników [77]. Zespół ten przyjmuje możliwe zdefektowanie podsięci tytanu $(Y,Sr)Ti_{1-x}O_3$ i na tej podstawie opiera interpretację wyników eksperymentalnych. Analizowany przez nich niedomiar tytanu w postaci wakancji tytanowych równoważony jest przez wakancje tlenowe, co prowadzi do uwolnienia fazy Magneli'ego TiO_2 . Sytuację tą można zapisać w formie następującego równania:



Powstałe wakancje tytanowe są całkowicie zrównoważone przez wakancje tlenowe, i co za tym idzie, dochodzi do zwiększenia przewodności jonowej.

Zagadnienie niestechiometrii w tytanianie strontu wciąż jest tematem dyskusji wielu zespołów naukowych. Zespoły badawcze rozpatrują niestechiometrię zarówno w podsięci strontu jak i tytanu. Zapisać to można zarówno jako $SrTi_{1\pm x}O_3$ dla niestechiometrii w podsięci tytanu, oraz jako $Sr_{1\pm x}TiO_3$ w przypadku niestechiometrii w podsięci strontu. Warto jednak zauważyć, że jest to tylko różnica w zapisie wzoru sumarycznego. Można pokazać, że unormowanie jednej ze stron do jedności daje zamiast związku z niedomiarem w podsięci tytanu, związek z nadmiarem w podsięci strontu. Tego typu zapis sumaryczny nie powinien mieć żadnego wpływu na chemię defektów tego materiału. Porównując wyniki otrzymane przez Gao i

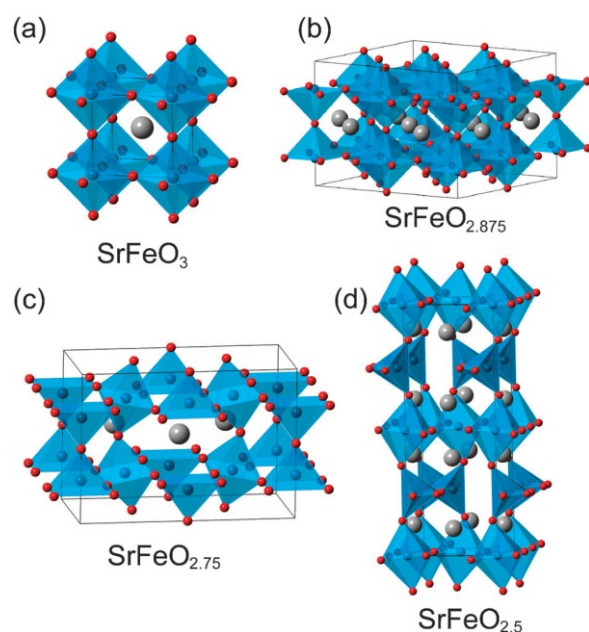


współpracowników [77] dla związku $(Y,Sr)Ti_{1-x}O_3$ z wynikami otrzymanymi przez zespół Ma i współpracowników [78] badający ten sam związek z nadmiarem strontu, widać wyraźną korelację między rezultatami obu zespołów. Nasuwa to wniosek, że istota zagadnienia leży w odpowiednim zapisie wzoru sumarycznego, a nie w rozpatrywaniu zdefektowania podsieci tytanu w $SrTiO_3$. Dodatkowo, jak wspomniano w rozdziale 3.2.3 energia aktywacji tworzenia się wakancji tytanowych jest znacznie wyższa niż innych defektów punktowych w $SrTiO_3$. Prawdopodobieństwo utworzenia wakansów tytanowych jest więc znacznie mniejsze niż prawdopodobieństwo utworzenia wakansów strontowych. Wydaje się więc, że wakancje w podsieci tytanu nie powinny być brane pod uwagę w rozważaniach chemii defektów dla tytanianu strontu. Fakt ten skłania do wniosku, że większą wiarygodność mają rozważania chemii defektów w związkach zawierających silnie zdefektowaną podsieć strontową [78; 81], niż rezultaty i modele przedstawione przez Gao i współpracowników [77] lub Horikiriego i współpracowników [73; 74].

3.3. Żelazian strontu $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

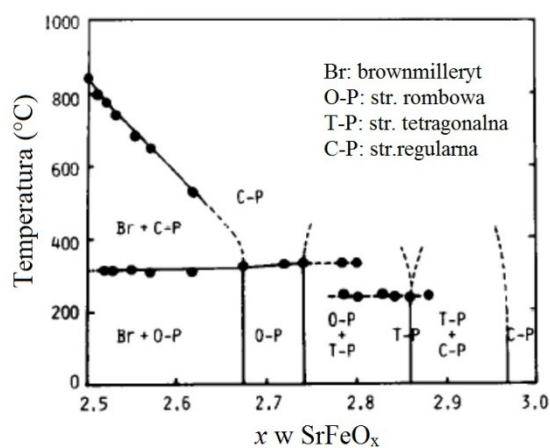
3.3.1. Podstawowe właściwości. Budowa krystaliczna

Żelazian strontu o wzorze $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ (SFO), gdzie $0 \leq \delta \leq 0,5$ to ważny reprezentant opisywanej wcześniej grupy perowskitów. SFO jest materiałem, w którym podobnie do STO, poziom niestechiometrii tlenowej ma ogromny wpływ zarówno na jego strukturę, stabilność chemiczną jak i właściwości elektryczne. Dzięki mieszanej walencyjności żelaza $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$, powodującej wysokie mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe oraz sprawną wymianę powierzchniową tlenu, materiał ten znajduje szerokie zastosowanie m.in. w ogniwach paliwowych typu SOFC jako materiał elektrodowy, w czujnikach gazów czy membranach tlenowych [82-91]. $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ istnieje w różnych odmianach polimorficznych, w zależności od stopnia wypełnienia podsieci tlenowej. Dla $\delta=0$ żelazian strontu krystalizuje w strukturze perowskitu o grupie przestrzennej $Pm-3m$ i parametrze komórki elementarnej $a=3,850 \text{ \AA}$ [90]. Komórkę elementarną SrFeO_3 , w której w pozycji centralnej znajduje się jon strontowy otoczony ośmioma oktaedrami FeO_6 przedstawiono na rysunku 12a. W układzie z maksymalnym (z termodynamicznego punktu widzenia) niedoborem tlenu ($\delta=0,5$) żelazian strontu ma strukturę *brownmillerytu* o wzorze $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (lub $\text{SrFeO}_{2,5}$) i grupie przestrzennej $Ibm2$. Komórkę elementarną $\text{SrFeO}_{2,5}$ z widocznymi oktaedrami FeO_6 oraz tetraedrami FeO_4 przedstawiono na rysunku 12d. Niedobór tlenu na poziomie $\delta=0,25$ powoduje powstanie fazy rombowej $\text{Sr}_4\text{Fe}_4\text{O}_{11}$ ($\text{SrFeO}_{2,75}$) o grupie przestrzennej $Cmmm$ (rys 12c). Natomiast przy niedoborze tlenu $\delta=0,125$ powstaje faza $\text{Sr}_8\text{Fe}_8\text{O}_{23}$ ($\text{SrFeO}_{2,875}$) o strukturze tetragonalnej i grupie przestrzennej $I4-mmm$ zaprezentowanej na rysunku 12b [92-94].



Rys.12. Ilustracja komórki elementarnej żelazianu strontu $SrFeO_{3-\delta}$ w zależności od poziomu niestechiometrii tlenowej dla a) $\delta=0$; b) $\delta=0,125$; c) $\delta=0,25$ oraz d) $\delta=0,5$ [95].

Zagadnienie tworzenia się form krystalograficznych żelazianu strontu w zależności od stopnia wypełnienia podsieci tlenowej badali intensywnie Takeda i współpracownicy [96]. Zestawienie rezultatów ich badań w formie diagramu fazowego przedstawiono na rysunku 13.

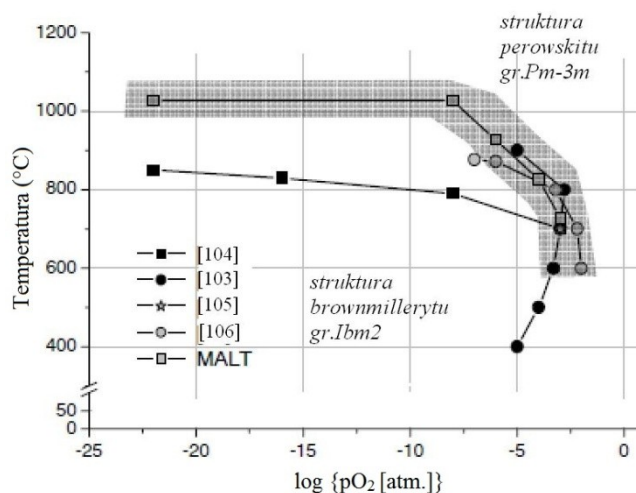


Rys.13. Diagram fazowy $SrFeO_{3-\delta}$. Sporządzono na podstawie [96].

Struktura regularna (oznaczona na rysunku 13 jako C-P) powstaje w szerokim zakresie temperatur. Przejście ze struktury *brownmillerytowej* ($x=2,5$) do regularnej obserwuje się

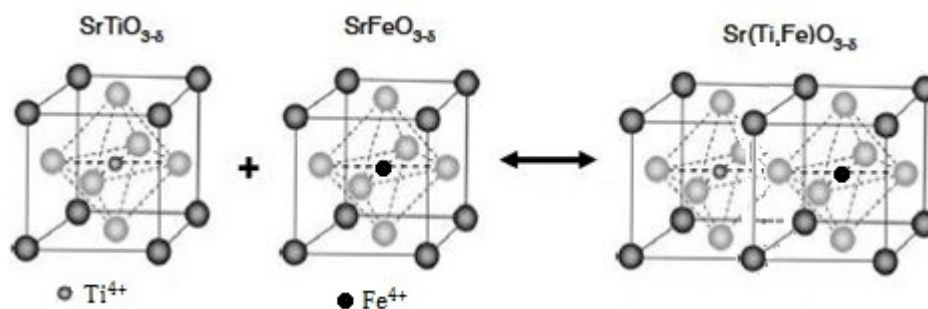
dopiero dla temperatur powyżej 800°C, z powodu wysokiej energii przejścia z mniej uporządkowanej struktury *brownmillerytu* do struktury regularnej [96].

Przemiany fazowe oraz właściwości strukturalne i elektryczne w funkcji różnych domieszek w podsieć żelaza (m.in. Ti, Cr, V, Mo, Nb, Zr) żelazianu strontu wytworzonego w różnych temperaturach kalcynacji (400-1200°C) i ciśnienia parcjalnego tlenu (10^{-25} - 10^0 atm. pO_2) badane były przez wiele grup badawczych [94-102]. Wykazano, że na ostateczną strukturę żelazianu strontu znaczący wpływ ma zarówno temperatura jak i ciśnienie pO_2 podczas syntezy. Pokazano również, że dla osiągnięcia optymalnych właściwości elektrycznych najbardziej predysponowana jest struktura regularna, czyli $SrFeO_3$. W tym wypadku podsieć żelaza wypełniona jest całkowicie jonami Fe^{4+} . Strukturę taką można osiągnąć poprzez syntezę żelazianu w atmosferze utleniającej. W SFO o strukturze rombowej *brownmillerytu*, gdzie podsieć żelaza w układzie jest całkowicie wypełniona przez kationy Fe^{3+} , zaobserwowano znaczny spadek przewodności jonowej tlenu oraz ruchliwości i koncentracji dziur, co prowadzi do obniżenia przewodności elektrycznej zarówno jonowej jak i elektronowej. Strukturę *brownmillerytu* osiąga się spiekając materiał w niższych ciśnieniach parcjalnych tlenu ($<10^{-5}$ atm. pO_2) i w niższych temperaturach, zwykle poniżej 1000°C. Diagram fazowy sporządzony na podstawie badań strukturalnych badaczy z grup Mizusakiego i współpracowników [97], Greniera i współpracowników [98], Kozhevnikova i współpracowników [99] oraz Schmidta [100] przedstawiono na rysunku 14. Zauważyć można, że w celu uzyskania materiału o pożądanej strukturze regularnej konieczne jest stosowanie spiekania materiału w stosunkowo wysokich temperaturach. W pracy Fernandez-Ropero i współpracowników [102] pokazano wyniki badań wpływu domieszkowania żelazianu strontu różnymi metalami, m.in. tytanem Ti^{4+} w podsieć Fe^{3+}/Fe^{4+} na właściwości strukturalne i elektryczne. Materiał $Sr(Ti,Fe)O_3$, popularnie znany jako STF, badany był już od ponad dekady pod kątem zastosowania jako materiał katodowy w ogniwach SOFC i czujnikach gazowych. Badania wykazały, że niedomieszkowany $SrFeO_{3-\delta}$ wykazuje strukturę rombową, podczas, gdy domieszka tytanem w ilości 25% molowych stabilizuje strukturę, dając układ o budowie regularnej (o parametrze komórki $a=3,886 \text{ \AA}$) [102].



Rys.14. Diagram fazowy przy zmiennej temperaturze i ciśnieniu parcyjnym tlenu dla $SrFeO_{3-\delta}$. Na szaro zaznaczono obszar granicy przejścia fazowego ze struktury perowskitu do struktury brownmillerytu. Kwadratami zaznaczono wyniki symulacji komputerowych w programie MALT¹⁵ [101] (rysunek sporządzono na podstawie [101]).

Autorzy sądzą, że tą strukturalną zmianę wywołuje zastąpienie jonów żelaza w oktaedrze FeO_6 (Fe^{4+}) i tetraedrze FeO_4 (Fe^{3+}) przez domieszkowane jony Ti^{4+} . Warto również wspomnieć, że mieszanina materiałów $SrFeO_3$ i $SrTiO_3$ (SFO-STO) tworzy ze sobą stabilny termodynamicznie roztwór stały, wykazując izomorfizm krystalograficzny (rysunek 15).

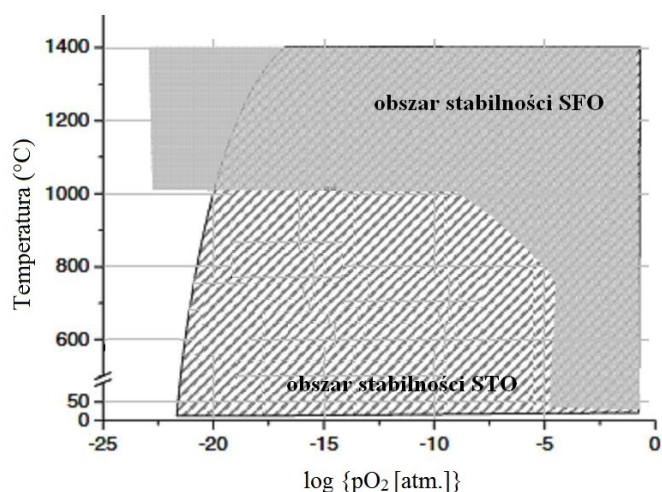


Rys.15. Ilustracja izomorfizmu krystalograficznego między tytanianem strontu a żelazianem strontu. Najmniejsze kule oznaczają jon Ti^{4+} lub Fe^{4+} , jasne kule to jony tlenowe O^{2-} , natomiast kule w narożach sześcienniej komórki to jony strontowe Sr^{2+} [101].

Zakresy stabilności układu STO-SFO przedstawiono na rysunku 16. Liniami ukośnymi na białym tle zaznaczono temperaturowy zakres stabilności regularnej struktury

¹⁵ MALT, program komputerowy, skrót od: Materials-oriented Little Thermodynamic Database, <http://www.kagaku.com/malt/product.html>

tytanianu strontu SrTiO_3 , natomiast ciągłym szarym polem zakres stabilności SrFeO_3 o komórce regularnej.



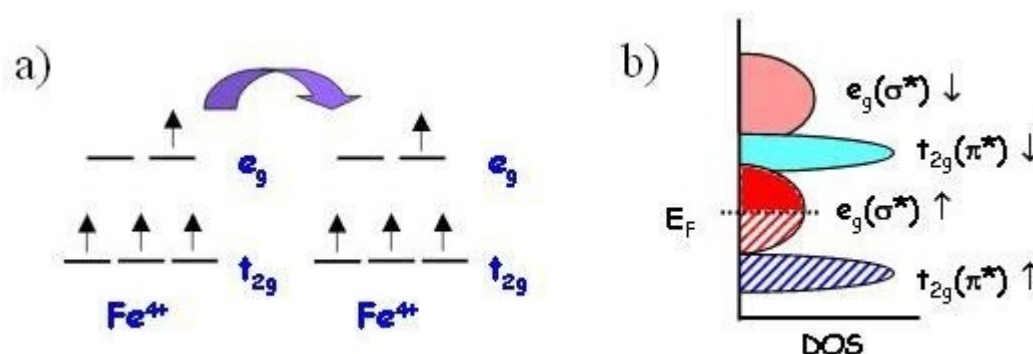
Rys.16. Obszary stabilności regularnej struktury żelazianu i tytanianu strontu na wykresie temperatury od ciśnienia parcjalnego tlenu. Sporządzono na podstawie [101].

Obszar przekrycia obu pól to zakres, w którym istnieje stabilny termodynamicznie roztwór stały STO-SFO. Jak widać zakres ten jest dość szeroki i obejmuje wysokie temperatury ($>1000^\circ\text{C}$) i atmosfery utleniające. Widać dodatkowo, że zakres stabilności fazy regularnej STO jest znacznie szerszy niż materiału SFO, ponieważ SFO wykazuje niestabilność poniżej 1000°C dla niższych ciśnień parcjalnych tlenu.

3.3.2. Struktura elektronowa. Właściwości elektryczne

Żelazian strontu $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ należy do grupy związków charakteryzujących się wysokim parcjalnym przewodnictwem elektrycznym (elektronowym i dziurowym) i mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym. Zjawisko przewodnictwa elektrycznego w żelazianie strontu z podsiecią żelazową całkowicie wypełnioną jonami Fe^{4+} ($\text{Sr}^{2+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_3^{-2}$) związane jest głównie ze zjawiskiem hybrydyzacji elektronowej orbitali $3d\text{-Fe}$ i $2p\text{-O}$. Mechanizm transportu ładunku opiera się na transporcie elektronu w układzie $\text{Fe}^{4+}\text{-Fe}^{4+}$. Przewodnictwo elektryczne ma charakter metaliczny w szerokim zakresie temperatur, a wartość przewodności całkowitej sięga nawet $1000\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Mechanizm przeskoaku zdelokalizowanego elektronu na poziomie e_g przedstawiono na

rysunku 17a. Badania udowodniły, że dla niższych gęstości ładunku dominuje mechanizm hoppingowy małych polaronów w $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ [103; 104].

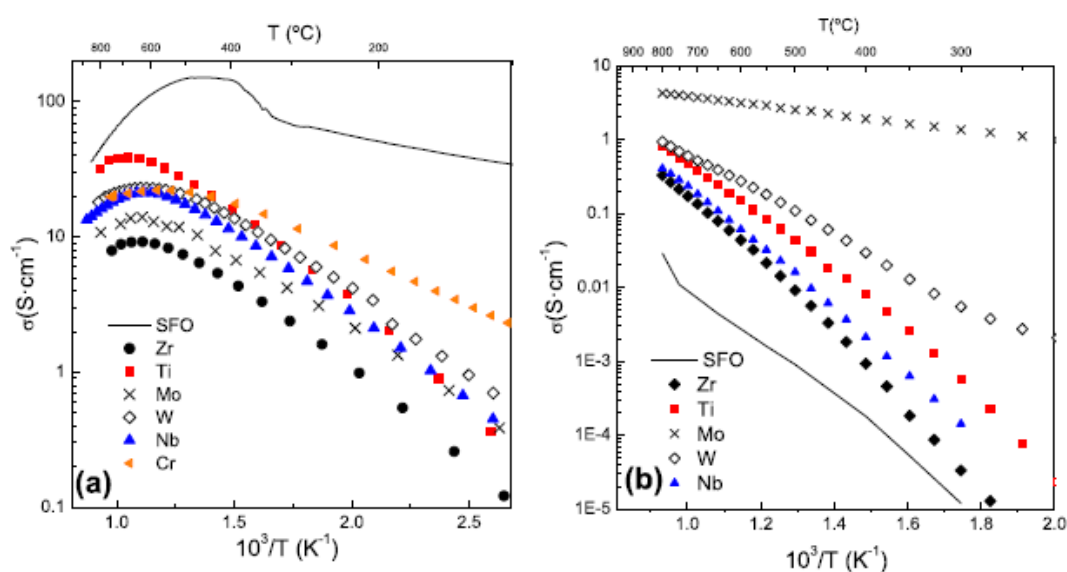


Rys.17. a) Mechanizm wymiany między jonami Fe^{4+} w żelazianie strontu. b) struktura pasmowa SrFeO_3 . Rysunek sporządzono na podstawie [103; 104].

Strukturę pasmową żelazianu strontu przedstawiono na rysunku 17b. W ujęciu teorii pola krystalicznego, w oktaedrze FeO_6 znajdują się cztery elektrony w paśmie $3d$ żelaza. Mogą one przyjąć wysokospinową konfigurację $t_{2g}^3 e_g$ (rys. 17a) lub nisko-spinową, gdzie wszystkie elektrony umieszczone są w paśmie t_{2g} (t_{2g}^4). Elektron w paśmie e_g w stanie wysokospinowym jest całkowicie zdelokalizowany, podczas gdy pozostałe trzy elektrony znajdują się w stanie zlokalizowanym w stanie t_{2g} . Bocquet i współpracownicy [105] donoszą, że zdelokalizowane elektrony e_g znajdują się na orbitalu σ^* uformowanym między pasmem metalicznym e_g a pasmem walencyjnym $O-2p$ tlenu (rysunek 17b). Między innymi dzięki takiej strukturze elektronowej przewodnictwo elektryczne $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ wykazuje charakter metaliczny [105-107]. Interesujący jest również fakt, iż w odróżnieniu od niektórych perowskitów takich jak SrTiO_3 czy LaMnO_3 nie obserwuje się w SrFeO_3 efektu odkształcenia Jahn-Tellera (JT) w oktaedrze FeO_6 , charakterystycznego dla układów z całkowicie zlokalizowanymi nośnikami w paśmie t_{2g} . Bocquet i współpracownicy [105] tłumaczą owe zachowanie dużą koncentracją zdelokalizowanych nośników na poziomie e_g .

Temperaturową zależność przewodności całkowitej i przewodności parcjalnych (elektronowej i jonowej) czystego żelazianu strontu w różnych odmianach polimorficznych, jak i domieszkowanego SrFeO_3 , zbadał m.in. zespół Fernandez-Ropero [102] oraz zespół Petrakev'a [94]. Przewodnictwo elektryczne niedomieszkowanego SrFeO_3 powyżej 10^{-5} atm. $p\text{O}_2$ jest typu p. Natomiast w niskich ciśnieniach parcjalnych, $p\text{O}_2$ poniżej 10^{-15} atm., w związku ze wzrostem koncentracji

wakancji tlenowych obserwuje się przewodnictwo elektronowe (typu n). W zakresie pO_2 między 10^{-5} a 10^{-15} atm. zachodzi równowaga termodynamiczna nośników elektron-dziura i dominuje przewodnictwo jonowe. Poziom całkowitej przewodności $SrFeO_3$ w całym zakresie ciśnień parcjalnych tlenu jest stosunkowo wysoki, bo przekraczający $\sim 80 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, co czyni ten materiał atrakcyjnym pod kątem zastosowania go zarówno jako elektrodę w ogniwach paliwowych jak i w membranach tlenowych. Temperaturową zależność przewodności całkowitej niedomieszkowanego i domieszkowanego różnymi pierwiastkami $SrFeO_3$, mierzona w atmosferze utleniającej oraz redukcyjnej przedstawiono na rysunku 18.



Rys.18. Przewodność całkowita w funkcji odwrotności temperatury materiału $SrFeO_3$ (SFO) oraz $SrFeO_3$ domieszkowanego Zr, Ti, Mo, W, Nb oraz Cr mierzona a) w atmosferze utleniającej ($pO_2 \approx 0,21 \text{ atm.}$) oraz b) w atmosferze redukcyjnej ($pO_2 \approx 10^{-15} \text{ atm.}$) [102].

Na rysunku 18a ciągłą krzywą zaznaczono wykres $\sigma=f(1000\cdot T^{-1})$ dla niedomieszkowanego SFO mierzony w powietrzu. Widać, że dla temperatur niższych niż 400°C obserwuje się spadek przewodności wraz z temperaturą, charakterystyczny dla hoppingu małych polaronów. Mechanizm ten zaobserwowano dla wszystkich badanych domieszek w podsię żelaza [102]. Powyżej temperatury 400°C , Fernandez-Ropero i współpracownicy [102] obserwowali nasycenie poziomu przewodności i przejście zależności $\sigma(T)$ do charakteru metalicznego. Według autorów przejście to związane jest z osiągnięciem pewnej progowej koncentracji zdelokalizowanych elektronów na poziomie e_g . Z badań wynika jednoznacznie, że domieszkowanie $SrFeO_3$ w podsię żelaza dla próbek mierzonych w atmosferze powietrza spowodowało spadek

przewodności w stosunku do czystego materiału. Przyczyną tego zjawiska jest zmiana koncentracji jonów Fe^{4+} w wyniku domieszkowania. Na przykład, w wyniku domieszkowania tytanem Ti^{4+} zgodnie z równaniem (40) spada koncentracja jonów Fe^{4+} odpowiedzialnych za przewodnictwo:



Defekty Ti_{Fe}^x w równaniu (40) są defektami nieruchomymi i neutralnymi, niebiorącymi udziału w mechanizmie przewodnictwa. Generalny wniosek jest taki, że czysty SFO w atmosferze tlenowej jest materiałem o przewodności właściwej na poziomie $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Biorąc pod uwagę optymalny zakres temperatury pracy ogniw IT-SOFC i elektrolizerów SOEC, tj. $600\text{-}800^\circ\text{C}$ niedomieszkowany żelazian strontu spełnia wymogi stawiane materiałom katodowym w tychże urządzeniach.

Badania przewodności elektrycznej SFO przeprowadzano również w atmosferze silnie redukcyjnej. Inspiracją badań była m.in. potencjalna możliwość zastosowania go jako materiału anodowego w ogniwach typu SOFC. Jak widać na rysunku 18b, redukcja SFO prowadzi do znacznego spadku wartości całkowitej przewodności elektrycznej w całym zakresie temperaturowym, od wartości $5\cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C aż do $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze 320°C . Pogorszenie właściwości elektrycznych materiału w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu związane jest z wybudowaniem się tlenu z sieci i co za tym idzie, z przemianą fazową ze struktury regularnej do struktury *brownmillerytu* $Sr_2Fe_2O_5$ o niższym stopniu symetrii. W odmianie tej w podsieci żelaza dominują kationy Fe^{3+} , a spadek koncentracji kationów Fe^{4+} w warunkach redukcyjnych powoduje spadek wartości przewodności elektrycznej. Domieszkowanie SFO innymi pierwiastkami poprawia jego przewodność elektryczną mierzoną w atmosferze redukującej. Dzieje się tak z powodu większej stabilności próbek domieszkowanych w stosunku do niedomieszkowanych. Najwyższe wartości przewodności elektrycznej członkowie grupy Fernandez-Ropero [102] otrzymali dla próbek z domieszką o stosunkowo wysokiej walencyjności i jednocześnie niskiej energii ich przejścia do stanu o niższej walencyjności, np. Mo^{6+} czy W^{5+} . Ponadto, zastosowanie domieszki z mieszaną walencyjnością (np. Mo^{6+}/Mo^{5+}) może poprawić właściwości elektryczne materiału dzięki dodatkowemu transportowi hoppingowemu elektronów.

Ważnym parametrem cechującym materiały elektrodowe w elektrochemicznych źródłach prądu jest sprawność procesu dyfuzji sieciowej tlenu. Główne parametry opisujące transport tlenu w strukturze to przewodność jonowa, współczynnik dyfuzji

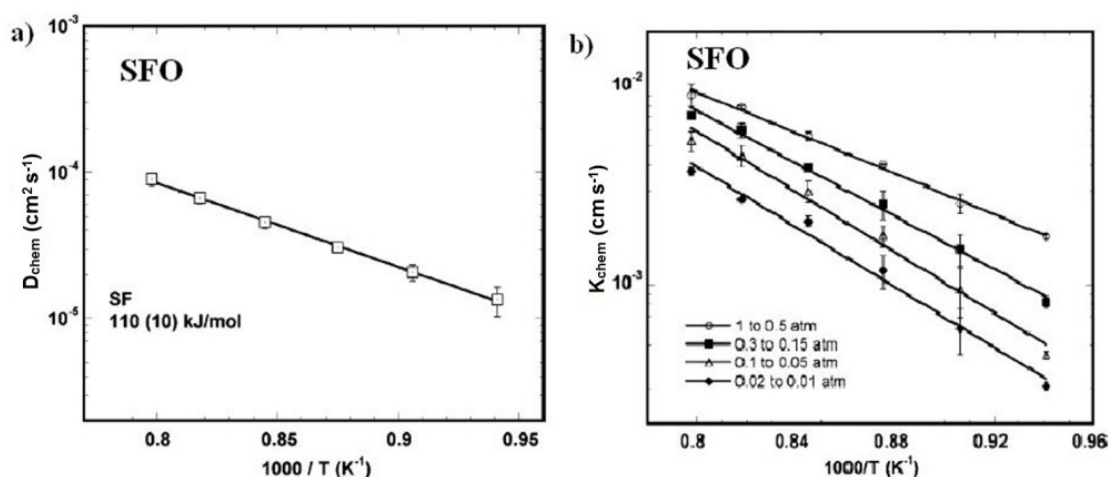
chemicznej oraz współczynnik wymiany powierzchniowej. Za wysokie wartości uznaje się przewodność jonową wyższą niż $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a dla współczynnika dyfuzji chemicznej i wymiany powierzchniowej wartości wyższe niż $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ i 10^{-4} cm/s . Wartości parcjalnych przewodności elektronowych, dziurowych i jonowych zbadane zostały przez Petrakeev'a i współpracowników [94] dla różnych pod względem struktury i form żelazianów strontu. Wyniki ich badań dla trzech różnych odmian Ruddlesdena-Poppera związku SrFeO_3 zestawiono w tabeli 5, przy czym warto wspomnieć, że autorzy definiują przewodność elektryczną zależną od ciśnienia jako $\sigma^\circ = \sigma \cdot (p\text{O}_2)^{\pm 1/4}$.

Faza	T [°C]	σ_n° [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1/4}$]	σ_p° [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Pa}^{1/4}$]	σ_i [$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$]
$\text{SrFeO}_{2,5+\delta}$	750	$6,74\cdot 10^{-6}$	16,7	$4,05\cdot 10^{-2}$
	800	$1,15\cdot 10^{-5}$	36,1	0,143
	850	$3,45\cdot 10^{-5}$	25,4	0,209
$\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13+\delta}$	900	$2,06\cdot 10^{-2}$	1,29	-
	950	$3,70\cdot 10^{-2}$	1,33	-
	1000	$5,92\cdot 10^{-2}$	1,42	-
$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$	750	$3,62\cdot 10^{-7}$	26,2	$2,34\cdot 10^{-3}$
	800	$1,40\cdot 10^{-6}$	22,8	$4,86\cdot 10^{-3}$
	850	$4,98\cdot 10^{-6}$	21,7	$8,01\cdot 10^{-3}$

Tab. 5. Zestawione wartości parcjalnych przewodności elektronowych i dziurowych zależnych od ciśnienia parcjalnego tlenu oraz przewodności jonowych dla różnych typów $\text{SrFeO}_{3-\delta}$. Sporządzono na podstawie [94].

Wysokie wartości przewodności dziurowej ($\sim 36 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 800°C) oraz jonowej ($0,14 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 800°C) wskazują na dobre właściwości transportowe związku $\text{SrFeO}_{2,5+\delta}$. W związkach $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ oraz $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$ obserwuje się zmniejszenie przewodności parcjalnych, w związku ze wzrostem stopnia nieuporządkowania układu.

Ze względu na potencjalne zastosowanie żelazianu strontu jako materiału elektrodowego, zespół Yoo i współpracowników [82] zbadał kinetykę transportu tlenu w materiałach niedomieszkowanych i domieszkowanych. Stosując metodę relaksacji przewodnictwa wyznaczyli oni współczynnik dyfuzji chemicznej (D_{chem}) oraz wymiany powierzchniowej (K_{chem}). Zależności temperaturowe tych parametrów przedstawiono na rysunku 19.



Rys.19. Zależności temperaturowe D_{chem} oraz K_{chem} dla czystego, niedomieszkowanego żelazianu strontu. Sporządzono na podstawie [82].

Badania pokazały, że w SFO transport tlenu charakteryzuje się dużymi wartościami zarówno współczynnika dyfuzji chemicznej ($1,03-1,64 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ w 800°C) jak i współczynnika wymiany powierzchniowej ($5-9 \cdot 10^{-3} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ w 800°C) [82]. Zbadano również domieszkowany lantanem i chromem SrFeO_3 . Otrzymano wyniki D_{chem} : $2,19-3,42 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ w 950°C dla $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$ (LSF) oraz $1,62-3,10 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ w 950°C dla $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCrF) [82]. Ze względu na wysokie mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe materiał LSCF jest popularnie stosowanym materiałem katodowym w ogniwach SOFC. W tabeli 6 przedstawiono wartości współczynnika dyfuzji chemicznej i współczynnika wymiany powierzchniowej dla transportu tlenu w domieszkowanych perowskitów z rodziny $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$.

Skład chemiczny	D_{CHEM} [cm^2/s]	K_{CHEM} [cm/s]	T [$^\circ\text{C}$]
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	$1,0-1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	950
$\text{SrTiO}_{3-\delta}$	$5-6 \cdot 10^{-6}$	$3-4 \cdot 10^{-5}$	800
$\text{Sr}_2\text{Fe}_{0,5}\text{CoMo}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	750
$\text{Sr}_2\text{FeCo}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	750
$\text{Sr}_2\text{TiNi}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{O}_{6-\delta}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	800
$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	788
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	800
$\text{GdBa}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{1,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$	600

Tab. 6. Wartości parametrów kinetyki transportu tlenu w wybranych perowskitach. Sporządzono na podstawie [82].

Jak widać w tabeli 6, wartości współczynnika dyfuzji chemicznej D_{chem} w temperaturach powyżej 750°C zarówno dla SrTiO_3 (pozycja 2 w tab.6) jak i czystego i

domieszkowanego SrFeO_3 (pozycja 6, 7 w tab.2) są rzędu $10^{-6} - 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Podobny poziom wartości D_{chem} obserwuje się w perowskitach o tzw. budowie podwójnej, z dwoma różnymi kationami w podsieci B. Dla wszystkich tych materiałów zauważyć można wysokie wartości współczynnika wymiany powierzchniowej, co świadczy o sprawnej wymianie powierzchniowej tlenu. Jest to ważna cecha determinująca m.in. kinetykę reakcji elektrodowych. Z tegoż powodu materiały przedstawione w tabeli 6 pełnią często funkcję elektrod w elektrochemicznych czujnikach czy elektrochemicznych źródłach prądu.

3.4. Transport ładunku elektrycznego w związkach perowskitowych

3.4.1. Ogólne założenia

Zagadnienie transportu ładunku elektrycznego w materiałach tlenkowych (m.in. w perowskitach) badane jest i opisywane przez naukowców od kilkudziesięciu lat. Zjawisko przewodnictwa elektrycznego polega na przenoszeniu pod wpływem pola elektrycznego ładunków elektrycznych przez ruchliwe nośniki, którym są elektrony, dziury lub jony (aniony lub kationy). Przewodność elektryczną definiuje się jako iloczyn ładunku nośnika q , ruchliwości nośnika u , oraz koncentracji nośników c . Można to zapisać w formie równania (41):

$$\sigma_i = quc \quad (41)$$

Całkowitą przewodność elektryczną materiału, w którym ruchliwe są jony, elektrony i dziury zdefiniować można jako:

$$\sigma_{cal} = \sigma_{ion} + \sigma_n + \sigma_p \quad (42)$$

gdzie σ_{ion} oznacza przewodność jonową materiału (sumę przewodności kationowej i anionowej), σ_n to przewodność elektronowa, a jako σ_p oznacza się przewodność elektronową typu p (dziurową). Dla materiałów posiadających znikomo małe przewodnictwo jonowe i dominujące elektronowo-dziurowe, równanie (42) można zredukować do postaci:

$$\sigma_{cal} = \sigma_{el} = \sigma_n + \sigma_p \quad (43)$$

W półprzewodnikach samoistnych o niskim przewodnictwie jonowym mechanizm przewodzenia to aktywowany termicznie ruch elektronów i dziur, a wyrażenie na przewodność elektronową σ_{el} jest funkcją wielu czynników, m.in. gęstości stanów elektronowych dziur N_v i elektronów N_c czy szerokości przerwy energetycznej E_g . Przewodnictwo elektryczne półprzewodników samoistnych wyrazić można jako :

$$\sigma_{el} = (u_n + u_p)e(N_v N_c)^{1/2} e^{\frac{-E_g}{2kT}} = \sigma_{el,0} e^{\frac{-E_g}{2kT}} \quad (44)$$

Czynnik $\sigma_{el,0}$ nosi nazwę czynnika przedeskonencjalnego i zależy od własności materiału. Przewodnictwo samoistne materiałów tlenkowych opisane równaniem (44) nie zależy od ciśnienia parcjalego tlenu [9; 108; 109]. Domieszkowanie materiału, zarówno o charakterze donorowym i akceptorowym powoduje znaczną zmianę wartości

przewodnictwa elektrycznego, wpływa na zależność przewodności od temperatury, przy czym wartość przewodnictwa zależy również od ciśnienia parcjalnego tlenu (patrz rozdział 3.2.3). Transport ładunku w materiałach tlenkowych zdeterminowany jest m.in. przez poziom niestechiometrii w podsieci tlenowej. W domieszkowanym materiale półprzewodnikowym, z niestechiometrią w podsieci tlenowej, całkowita przewodność zdefiniowana jest przez koncentrację dziur/elektronów oraz koncentrację wakancji tlenowych [10; 110].

W niektórych materiałach tlenkowych o strukturze perowskitu występuje tzw. polaronowy mechanizm przewodnictwa. W mechanizmie tym mowa jest o kwazicząstkach zwanych *polaronami*, powstających na skutek oddziaływania ruchliwego elektronu bądź dziury z siecią krystaliczną prowadzącego do jej lokalnego odkształcenia. W materiałach, które charakteryzują się silnym oddziaływaniem elektronów bądź dziur z siecią dominuje mechanizm tzw. małych polaronów [111]. Dla mechanizmu tego typu równanie (44) ma postać znaną jako zależność Arrheniusa :

$$\sigma_{el}T = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (45)$$

gdzie σ_0 to tzw. czynnik przedeskonponcjalny, a E_a to energia aktywacji procesu przewodnictwa polaronowego.

Gdy w materiale dominuje aktywowany termicznie mechanizm przewodnictwa elektrycznego (tak jak ma to miejsce przykładowo w półprzewodnikach samoistnych) widoczna w równaniu (44) energia aktywacji stanowi w przybliżeniu połowę przerwy energetycznej:

$$E_g \approx 2 E_a \quad (46)$$

gdzie E_g to szerokość pasma wzbronionego materiału. Jednak w przypadku mechanizmu polaronowego (zarówno małych jak i dużych polaronów) równanie (46) nie powinno być stosowane w celu obliczania przerwy energetycznej badanego materiału.

Przewodnictwo jonowe w materiałach krystalicznych opisuje się poprzez model dyfuzji sieciowej, polegającej na przeskokach jonów pomiędzy ich położeniami w sieci krystalicznej [112]. Proces ten jest silnie aktywowany termicznie i zależy od bariery potencjału przeskoku między sąsiednimi położeniami. Przewodność jonowa w przypadku, gdy ruchliwym nośnikiem ładunku jest jon tlenu O^{2-} , w materiałach tlenkowych opisać można relacją:

$$\sigma_{ion} = 2eu_{ion}c_{ion} \quad (47)$$

Widoczna w równaniu (47) wartość c_{ion} zależy od wielu czynników, głównie od rodzaju i koncentracji defektów danego związku. Dla materiałów niestechiometrycznych w podsieci tlenu, koncentracja jonów tlenu c_{ion} zależy od poziomu odstępstwa od stechiometrii w podsieci tlenu (δ) oraz od temperatury. Zależność temperaturową przewodności jonowej przedstawia równanie (48), nazywane też relacją Arrheniusa:

$$\sigma_{ion}T = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{kT}} \quad (48)$$

gdzie σ_0 to czynnik predeksponencjalny, zależny m.in. od koncentracji tlenu i stałej sieciowej [10; 108; 109; 112; 113]. Można łatwo zauważyć, że postacie równań (45) oraz (48) są podobne. Spowodowane jest to podobieństwem procesu hoppingu elektronu bądź dziury w stanie pułapkowym związanym z atomem sieci krystalicznej do procesu dyfuzji jonów poprzez mechanizm wakancyjny, w którym to ruchliwość jonów zależy od temperatury jak $u \sim T^{-1}$.

3.4.2. Transport w obecności pola elektrycznego

Teorię transportu ładunku w ciałach stałych opisuje uniwersalne równanie Onsagera. Przedstawia ono zależność pomiędzy strumieniem przepływu a termodynamiczną siłą wymuszającą przepływ:

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} \vec{X}_j \quad (49)$$

gdzie L_{ij} oznacza współczynnik transportowy Onsagera, zależny od temperatury i ciśnienia, a X_j to siła termodynamiczna. Równanie (49) jest równaniem empirycznym, które sprawdza się w bardzo wielu zjawiskach transportu masy i ładunku. Siła termodynamiczna widoczna w równaniu (49) w elektrochemii to gradient potencjałów elektrochemicznych $\tilde{\mu}_i$ ruchomego nośnika. Potencjał elektrochemiczny nazywany jest również poziomem Fermiego i jest sumą potencjału chemicznego i członu związanego z lokalnym potencjałem elektrycznym:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + ze\varphi \quad (50)$$

gdzie μ_i to potencjał chemiczny, φ oznacza potencjał elektryczny, natomiast e to ładunek elementarny elektronu. Warto zaznaczyć, iż z w równaniu (50) oznacza rzeczywistą walencyjność analizowanego nośnika (przykładowo dla elektronu z



przyjmuje wartość -1). Widoczny w równaniu (50) składnik μ_i definiuje się za pomocą temperatury i aktywności termodynamicznej:

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \ln(a_i) \quad (51)$$

gdzie k to stała Boltzmanna, a_i to aktywność, natomiast μ_i^0 to standardowy potencjał chemiczny. W obecności zewnętrznego pola elektrycznego w materiałach tlenkowych przy braku gradientu pO_2 , różnica potencjałów chemicznych przyjmuje wartość 0:

$$\Delta\mu_i = 0 \quad (52)$$

Wówczas równanie (50) można zapisać w postaci:

$$\widetilde{\Delta\mu}_i = ze\Delta\varphi = zeU \quad (53)$$

Różnica potencjałów $\Delta\varphi$ równa jest mierzonemu napięciu elektrycznemu U tylko w momencie, gdy układ jest całkowicie symetryczny, czyli gdy elektrody pomiarowe są zbudowane z tego samego materiału [114-116]. Jak już wspomniano, zewnętrzne pole elektryczne skutkuje występowaniem różnicy potencjałów elektrycznych, która jest siłą wymuszającą w układzie przepływ ładunku elektrycznego. Gęstość takiego prądu określa się jako:

$$\vec{j}_i = z_i e \vec{J}_i \quad (54)$$

gdzie j_i to natężenie prądu na jednostkę powierzchni a J_i to strumień przepływu nośnika definiowany za pomocą równania (49). W rozważaniach tych istotne są następujące założenia:

- istnieje lokalna równowaga termodynamiczna między ruchomym nośnikiem a układem;
- efekty pasożytnicze spowodowane zmianami gęstości, objętości czy naprężeniami wewnętrznymi są pomijalne;
- pomija się efekty transportu krzyżowego, tj. gdy tzw. krzyżowe współczynniki Onsagera L_{ij} dla $i \neq j$ wynoszą zero.

Przy tych założeniach, przy spełnieniu równania (52) oraz dla siły termodynamicznej zdefiniowanej jako:

$$\vec{X}_i = z_i e \nabla\varphi \quad (55)$$

składową jednowymiarową gęstość prądu wyrazić można, jako funkcję:

$$j_i = \sigma_i \frac{\partial\varphi}{\partial x} \quad (56)$$

gdzie σ_i to elektryczna przewodność właściwa materiału. Przewodność ta może być również wyrażona za pomocą współczynników transportowych Onsager'a. Relację tą przedstawia równanie (57):

$$\sigma_i = -L_{ii}z_i^2e^2 \quad (57)$$

Równanie (56) można jeszcze inaczej przekształcić, podstawiając do niego definicję potencjału elektrycznego φ . W efekcie otrzymuje się często stosowane w elektrochemii ciała stałego wyrażenie na gęstość prądu w funkcji gradientu potencjału elektrochemicznego analizowanego nośnika:

$$\vec{J}_i = \frac{\sigma_i}{z_iF} \nabla \tilde{\mu}_i \quad (58)$$

W przypadku, gdy w układzie ruchomych jest więcej niż jeden nośnik ładunku, całkowita gęstość prądu jest sumą gęstości prądu poszczególnych nośników ładunku [108; 109; 114; 115; 117].

3.4.3. Transport bez obecności zewnętrznego pola elektrycznego

Transport ładunku w materiałach ceramicznych może odbywać się nie tylko z powodu istniejącego gradientu potencjału spowodowanego przyłożonym zewnętrznym polem elektrycznym (równanie (58)) ale również na skutek lokalnego gradientu aktywności termodynamicznej ruchomego składnika. W przypadku, gdy w układzie występuje gradient aktywności i co za tym idzie gradient koncentracji ∇c_i nośników ładunku strumień przepływu w przypadku jednowymiarowym (np. dla kierunku x) przedstawia równanie:

$$J_i = -c_i b_i \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial x} \quad (59)$$

gdzie b_i to tzw. uogólniona ruchliwość. Definiuje się ją jako stosunek prędkości unoszenia v_i nośnika do siły wymuszającej ten przepływ X_i :

$$b_i = \frac{v_i}{X_i} \quad (60)$$

Wstawiając do równania (59) definicję potencjału elektrochemicznego i różniczkując po x otrzymuje się zależność:

$$J_i = -b_i kT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i e c_i}{kT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (61)$$

Dodatkowo, w przypadku gdy zewnętrzne pole elektryczne wynosi 0, spełniony jest warunek:

$$\nabla \phi = 0 \quad (62)$$

Równanie (61) zapisać można wówczas jako:

$$J_i = -b_i kT \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (63)$$

Człon $-b_i kT$ nosi nazwę tzw. współczynnika dyfuzji własnej D_o , nazywanego również współczynnikiem dyfuzji ruchomego komponentu:

$$D_{oi} = -b_i kT \quad (64)$$

Współczynnik dyfuzji własnej jest niezwykle istotny w opisie transportu ładunku. Nawet, gdy nie istnieje żaden gradient napędzający dyfuzję, współczynnik D_o opisuje ruch chaotyczny jonów wynikający z ich drgań termicznych, inaczej mówiąc dla losowego ruchu tychże jonów [114,115]. Pomiar współczynnika D_o jest trudny i wymaga odróżnienia odpowiedzi dyfuzyjnej od różnych rodzajów atomów. Widać, że w równaniu (63) oprócz gradientu koncentracji obecny jest człon związany ze zmianą aktywności termodynamicznej w funkcji zmiany jego koncentracji. Wielkość ta nazywana współczynnikiem Wagnera (inaczej czynnikiem termodynamicznym), jest bezjednostkowym parametrem transportowym:

$$\gamma = \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \quad (65)$$

Dla materiałów perowskitowych wykazujących mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe czynnik termodynamiczny Wagnera definiuje się jako [114,115]:

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{\partial \ln p_o}{\partial \ln c_i} \quad (66)$$

W przypadku materiałów perowskitowych czynnik γ posiada duży rozrzut wartości, od 10 aż do 1000. Jest on funkcją zarówno temperatury, jak i ciśnienia parcjalnego tlenu. Dla materiału typu $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ osiąga przykładowo wartości od 100 (dla $p_{\text{O}_2} > 10^{-5}$ atm.) do ~ 1000 (poniżej 10^{-13} atm.) [118].

Inną wielkością transportową, wspomnianą już wcześniej w rozdziale 3.3.2 jest współczynnik dyfuzji chemicznej D_{chem} , nazywany często współczynnikiem dyfuzji wzajemnej. Definiuje się go jako iloczyn współczynnika dyfuzji własnej oraz czynnika Wagnera:

$$D_{chem} = D_{oi} \gamma \quad (67)$$

O dyfuzji wzajemnej mowa jest w momencie, gdy rozpatrywany nośnik rozchodzi się w układzie utworzonym przez inne ruchliwe nośniki. Innymi słowy, jest to pewien wypadkowy współczynnik dyfuzji układu z wieloma ruchliwymi czynnikiem. Przykładem mogą być materiały typu MIEC. Do odseparowania owych procesów służą techniki pomiarowe pozwalające na wyznaczenie czynnika Wagnera (równanie (66))

takie jak m.in. analiza termograwimetryczna. Wstawiając równanie (64), (66) i (67) do równania (59) otrzymuje się fundamentalne prawo wiążące strumień przepływu z gradientem jego koncentracji:

$$J_i = -D_{chem} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (68)$$

Równanie to nosi nazwę pierwszego prawa Ficka [109; 114; 117-119; 120]. Jest to uniwersalne prawo spełnione dla wszystkich układów z ruchliwymi czynnikami. Widoczny w równaniu (68) współczynnik dyfuzji chemicznej z reguły przyjmuje dla perowskitów wartości wyższe niż współczynnik dyfuzji własnej D_o . Istnieją jednak materiały, m.in. na bazie domieszkowanego LaMnO_3 , w których w pewnych zakresach ciśnień $p\text{O}_2$ współczynnik γ osiąga wartości bliskie jedności [121; 122]. W takim wypadku zachodzi równość:

$$D_{chem} = D_{oi} \quad (69)$$

Za pomocą współczynnika dyfuzji własnej lub chemicznej można wyrazić przewodność jonową. Transport jonów mimo braku pola elektrycznego jest dyfuzyjny i zachodzi głównie poprzez defekty punktowe - wakancje tlenowe lub poprzez defekty powierzchniowe, znajdujące się najczęściej na granicach międzyziarnowych. W materiałach polikrystalicznych może występować zarówno jeden jak i drugi mechanizm. W celu poprawy właściwości transportowych często projektuje się materiały o strukturze posiadającej jak największą ilość granic międzyziarnowych [123]. Współczynnik dyfuzji własnej związany jest z temperaturą i ruchliwością tzw. relacją Nernsta-Einsteina:

$$\frac{u}{D_o} = \frac{z_i e}{kT} \quad (70)$$

gdzie u oznacza ruchliwość nośników ładunku, a iloczyn $z_i e$ to ładunek poruszającego się jonu. Na podstawie tej zależności oraz równania (47) można powiązać przewodność jonową ze współczynnikiem dyfuzji własnej lub chemicznej:

$$\sigma_{ion} = z_i e u c_i = \frac{c_i z_i^2 e^2 D_o}{kT} = \frac{c_i z_i^2 e^2 D_{chem}}{\gamma kT} \quad (71)$$

Bezpośrednie pomiary przewodności jonowej w materiałach perowskitowych, wymagają zastosowania zarówno stało- jak i zmiennoprądowych metod, w zależności od mechanizmu dominującego. Metody zmiennoprądowe, takie jak spektroskopia impedancyjna (IS), pozwalają na pomiary przewodnictwa jonowego w materiałach o dużej liczbie przenoszenia dla jonów (tj. w przypadku gdy $\sigma_{ion} > \sigma_{el}$ lub $\sigma_{ion} \approx \sigma_{el}$ dla ceramik o stosunkowo niskiej przewodności elektronowej). W przypadku próbek o



wysokiej liczbie przenoszenia dla elektronów, tj. gdy $\sigma_{ion} < \sigma_{el}$ zagadnienie pomiaru jest znacznie trudniejsze do wykonania i wymaga stosowania metod stałoprądowych lub metod pośrednich. Z metod pośrednich najczęściej stosuje się te pozwalające na wyznaczenie σ_{ion} poprzez pomiary współczynnika dyfuzji wzajemnej i czynnika Wagnera. Do metod tych należy metoda pomiaru relaksacji masy (MR) lub relaksacji przewodnictwa elektrycznego (ECR) wraz z analizą termogravimetryczną (TG) [124-126]. Niektóre z tych metod zostaną opisane szerzej w dalszych rozdziałach niniejszej rozprawy doktorskiej.

3.4.4. Dyfuzja w SrTiO₃

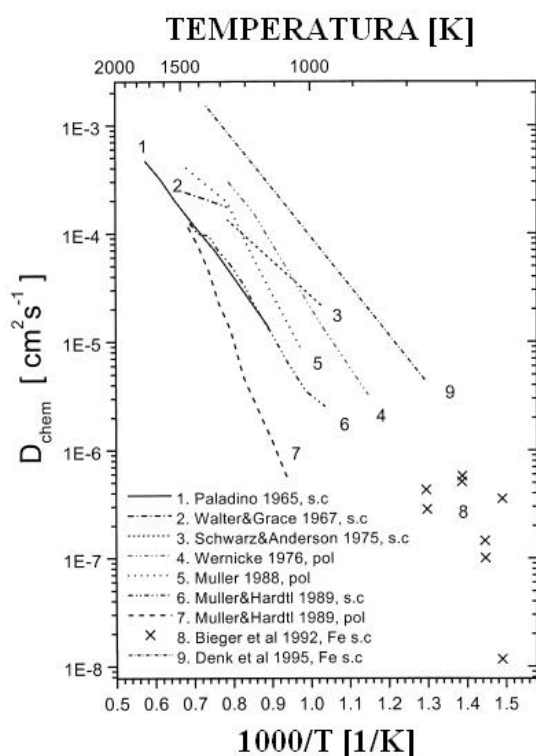
W tytanianie strontu dyfuzja jonów tlenu zachodzi poprzez mechanizm wakancyjny (po ziarnach lub granicach międzyziarnowych, w zależności od pO₂). Wartości współczynników dyfuzji otrzymanych przez różne grupy badawcze są bardzo zróżnicowane. Parametry te w mono- i polikrystalicznym tytanianie strontu SrTiO₃ badane były przez wiele grup badawczych [54; 127-138]. Zestawienie wartości D_{chem} , D_o , D_v (dyfuzja wakancji tlenowej) i D_{Sr} (dyfuzja kationowa Sr) dla mono- i polikrystalicznego SrTiO₃ dla temperatury 1300K przedstawiono w tabeli 7. Wartości wahają się od wartości 10⁻¹⁸ cm²/s dla dyfuzji kationowej w monokrystalicznym materiale aż do 10⁻⁴ cm²/s dla dyfuzji chemicznej w monokrystalicznym SrTiO₃.

T≈1000 °C	Material monokrystaliczny	Material polikrystaliczny	Źródło
wsp.dyfuzji chemicznej D_{chem} [cm ² /s]	~1,5-2 · 10 ⁻⁴	~4-5 · 10 ⁻⁵	[130; 135]
wsp.dyfuzji własnej D_o [cm ² /s]	~1,5-2 · 10 ⁻¹⁰	~10 ⁻⁹	[54; 127; 128]
wsp.dyfuzji wakancji tlenowej D_v [cm ² /s]	~3-4 · 10 ⁻⁶	~10 ⁻⁸	[54; 135]
wsp. dyfuzji kationów strontowych D_{Sr} [cm ² /s]	<10 ⁻¹⁸	brak danych	[129]

Tab.7. Wybrane wartości współczynników dyfuzji dla SrTiO₃ w zależności od rodzaju dyfuzji i rodzaju próbki.

Jak można zauważyć na podstawie tabeli 7, dyfuzja własna jonów tlenowych jest szybsza dla próbki polikrystalicznej. Z kolei w przypadku dyfuzji chemicznej, sprawniejszy proces zaobserwowano w materiałach monokrystalicznych SrTiO₃. Granice międzyziarnowe w materiale polikrystalicznym, mimo, iż usprawniają znacznie

dyfuzję jonów tlenowych, stanowią dodatkową barierę potencjału dla elektronów bądź dziur, stąd dyfuzja chemiczna, jako proces opisujący wypadkowy ruch jonów i elektronów/dziur, może wówczas okazać się wolniejsza. Grupa badawcza Pasierba [133] zestawiała porównanie współczynnika dyfuzji chemicznej dla mono- i polikrystalicznego tytanianu strontu w funkcji temperatury (rysunek 20).



Rys. 20. Zależności temperaturowe współczynnika dyfuzji chemicznej w zależności od rodzaju materiału. s.c. oznacza próbkę monokrystaliczną a pol- materiał polikrystaliczny. Zmodyfikowano na podstawie [133].

Otrzymane rezultaty różnią się w zależności od grupy badawczej. Przykładowo dla temperatury $\sim 1000^\circ\text{C}$ obserwuje się wyższe wartości w przypadku próbek polikrystalicznych, w których to dyfuzja po granicach międzyziarnowych jest procesem szybszym i dominującym. Należy sądzić, że dla monokrystalicznych materiałów dominuje wolniejszy, wakancyjny mechanizm dyfuzji tlenu, co rzutuje na niższe obserwowane wartości współczynnika D_{chem} . Obserwacje te nie zgadzają się z wynikami uzyskanymi przez Denka i współpracowników [131], którzy najwyższą wartość uzyskali dla monokrystalicznego SrTiO_3 . Ruchliwość elektronów lub dziur w próbkach monokrystalicznych może okazać się znacznie wyższa niż ruchliwość jonów tlenowych, co może głównie zdeterminować wartość D_{chem} .

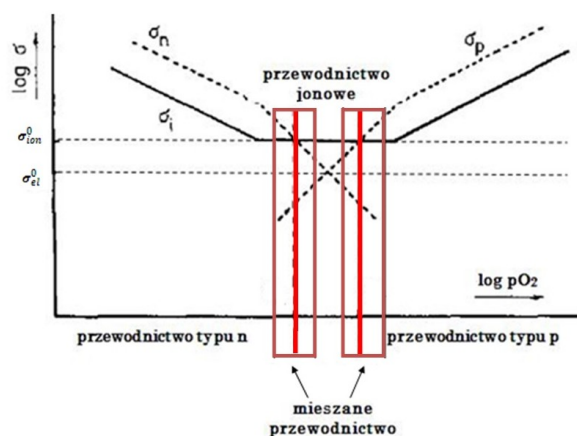
3.5. Mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe

Materiały wykazujące mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe znajdują szerokie zastosowanie w takich urządzeniach jak baterie, czujniki chemiczne, elektrochemiczne źródła prądu czy układy do separacji gazów. Zjawisko mieszanego przewodnictwa występuje zarówno w układach jednoskładnikowych (tzw. mieszany przewodnik homogeniczny), jak i w układach wieloskładnikowych (mieszany przewodnik heterogeniczny). Do grupy tych pierwszych zaliczają się głównie tlenki o strukturze perowskitu, brownmillerytu czy fluorytu, w których to cecha przewodnictwa mieszanego jest konsekwencją budowy krystalicznej i struktury elektronowej. Do grupy materiałów o budowie heterogenicznej należą głównie materiały kompozytowe, w których to jedną z faz stanowi dobry przewodnik elektronowy bądź dziurowy, a druga faza wykazuje wysokie przewodnictwo jonowe.

Materiały cechujące się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym przewodzą jednocześnie więcej niż jeden nośnik ładunku elektrycznego. Są to zwykle elektrony i/lub dziury oraz jony (aniony lub kationy). Zdefiniowanie konkretnych wymogów, które spełniać powinny mieszane przewodniki, opisał w swoich pracach Riess i współpracownicy [139]. Określenie „*mieszane przewodniki jonowo-elektronowe*” jest stosowane, jeśli wartości parcjalej składowej elektronowej przewodnictwa (σ_{el}) i składowej jonowej (σ_{ion}) przewodnictwa nie różnią się od siebie więcej niż o dwa rzędy wielkości. Dodatkowo, pojęcie MIEC odnosi się do materiałów, w których parcjale składowe przewodnictwa osiągają wartości wyższe niż $10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [139; 140]. Jednakże popularność terminu MIEC spowodowała, że pojawiły się liczne doniesienia, w których używa się go również do materiałów, w których jedna ze składowych przewodnictwa jest dużo, nawet o 6 rzędów wielkości, niższa od wskazanych wartości. Przykładem takiego opisu jest stosowanie terminu MIEC dla materiału $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$, w którym wartość σ_{el} to około $2\cdot 10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, z kolei przewodność jonowa jest niska i osiąga wartości około $6\cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [122; 141].

Przewodnictwo elektronowe bądź dziurowe w mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym odbywa się przez zlokalizowane stany energetyczne za pomocą aktywowanego termicznie mechanizmu hoppingowego (polaronowego) albo przez stany zdelokalizowane w paśmie przewodnictwa lub paśmie walencyjnym. Na składową elektronową znaczny wpływ ma termiczne wzbudzenie elektronów,

odstępstwo od stechiometrii czy odpowiednie domieszkowanie pierwiastkami o innym stopniu utlenienia niż materiał domieszkowany (np. generacja elektronów lub dziur, jako następstwo zachowania warunku elektroobojętności układu). Natomiast w tego typu materiałach transport jonów odbywa się tak, jak opisano to w rozdziale 3.4.3., poprzez pozycje międzywęzłowe lub wakancje. Mogą one zostać utworzone przez wzbudzenie termiczne jonów, wprowadzenie wymuszonej niestechiometrii czy wprowadzenie do struktury domieszek powodujących utworzenie odpowiednich defektów [108; 109; 140]. Duży wpływ na występowanie mieszanego przewodnictwa ma ciśnienie parcjalne tlenu. Regiony, w których dany materiał wykazuje cechę mieszanego przewodnika można zobrazować na wykresie zależności logarytmu całkowitej przewodności od logarytmu ciśnienia pO_2 . Obszary te pokazano dla przykładowego materiału tlenkowego MO na rysunku 21, gdzie M oznacza dowolny kation metalu a O to anion tlenowy. Punkty maksymalnego mieszanego przewodnictwa, tj. gdy spełniony jest warunek $t_{ion} \approx t_{el} \approx 0,5$ zaznaczono pionowymi czerwonymi prostokątami. Rzeczywiste obszary, gdy materiał wykazuje mieszane przewodnictwo, tj. gdy krzywa σ_n i σ_p zbliża się do krzywej σ_i , są znacznie szersze i zaznaczone zostały w czerwonych prostokątach.



Rys. 21. Diagram $\log \sigma - \log pO_2$ dla struktury MO. Czarne linie przerywane reprezentują przebiegi przewodnictwa elektronowego, natomiast linia ciągła pokazuje przewodnictwo jonowe. Schemat zmodyfikowano na podstawie [140].

Zakresy ciśnień parcjalnych tlenu, w których materiał wykazuje mieszane przewodnictwo są zróżnicowane i zależą one od budowy materiału i jego struktury elektronowej.

Materiały o mieszanym przewodnictwie można podzielić na trzy podgrupy. Pierwsza z nich, do której zalicza się większość mieszanych przewodników, cechuje się tym, że liczba przenoszenia dla elektronów jest wysoka, bliska jednośc $t_{el} \approx 1$. Oznacza to, że przewodność elektronowa jest znacznie wyższa niż jonowa. Przykładem takich materiałów są domieszkowane perowskity typu $La_{1-x}M_xFeO_3$ ($M=Cr,Sr$), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ czy domieszkowane $SrTiO_3$ i $SrFeO_3$. Drugą grupą są materiały, w których przewodności parcjalne przyjmują ten sam rząd wielkości, a liczby przenoszenia są w przybliżeniu sobie równe i bliskie 0,5:

$$t_{ion} \approx t_{el} \approx 0,5 \quad (72)$$

Cechę tą wykazuje m.in. $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{1,2-x}$ dla ciśnień pO_2 niższych niż 10^{-19} atm. Trzecim typem struktur są materiały z bliską jednośc liczbą przenoszenia dla jonów $t_{ion} \approx 1$. Należą do nich głównie elektrolity stałe na bazie perowskitów, fluorytów, czy szelitów [140], takie jak niedomieszkowany CeO_2 czy przewodniki protonowe na bazie $BaZrO_3$ czy $LaNbO_4$ [9; 10; 108-112; 114; 115; 139-141].

Zestawione parametry transportowych takie jak t_{ion} , t_{el} , σ_{ion} , σ_{el} dla wybranych mieszanych przewodników jonowo-elektronowych pokazano w tabeli 8 [49; 99; 102; 141-148]. Wartości przedstawiono dla temperatury $800^\circ C$. Można dostrzec, że liczby przenoszenia dla jonów tlenowych osiągają najbardziej zbliżone wartości do 0,5 w przypadku niektórych domieszkowanych lub modyfikowanych $SrTiO_3$ czy $SrFeO_3$.

Skład chemiczny	σ_{el} [S·cm ⁻¹]	σ_{ion} [S·cm ⁻¹]	t_{el}	t_{ion}	pO_2 [atm.]	Źródło
$SrTiO_{3-\delta}$	$\sim 10^{-3}$	$< 10^{-7}$	~ 1	$< 10^{-4}$	0,21	[49; 142]
$SrTiO_{3-\delta}$	~ 100	$< 10^{-7}$	~ 1	$< 10^{-9}$	$< 10^{-23}$	[49; 142]
$Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-5}$	~ 1	10^{-2}	0,21	[149; 142]
$Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	$\sim 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$\sim 0,5$	$\sim 0,5$	0,21	[146]
$Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O_{3-\delta}$	$\sim 6 \cdot 10^{-2}$	$\sim 2 \cdot 10^{-2}$	$\sim 0,7$	$\sim 0,3$	0,21	[146]
$SrFeO_3$	~ 10	$\sim 10^{-2}$	~ 1	$\sim 10^{-3}$	0,21	[99; 102]
$SrFeO_{2,5}$	$\sim 10^{-2}$	$\sim 2 \cdot 10^{-1}$	$\sim 0,9$	$\sim 0,1$	$< 10^{-23}$	[99; 102]
$LaMnO_{3\pm\delta}$	~ 80	$\sim 10^{-7}$	~ 1	$\sim 10^{-8}$	0,21	[147]
$La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3\pm\delta}$	~ 180	$\sim 6 \cdot 10^{-4}$	~ 1	$\sim 10^{-6}$	0,21	[141; 144]
$La_{0,8}Sr_{0,2}MnO_{3\pm\delta}$	~ 200	$\sim 6 \cdot 10^{-6}$	~ 1	$\sim 10^{-8}$	0,21	[143; 145]
$La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$	~ 200	$\sim 6 \cdot 10^{-2}$	~ 1	$\sim 10^{-4}$	0,21	[82]
$La_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$	$\sim 7 \cdot 10^{-1}$	$\sim 3 \cdot 10^{-1}$	$\sim 0,7$	$\sim 0,3$	10^{-15} - 10^{-11}	[82]
$Pr_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$	~ 45	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	~ 1	$\sim 10^{-3}$	0,21	[148]
$Pr_{0,5}Sr_{0,5}FeO_{3-\delta}$	$\sim 3 \cdot 4 \cdot 10^{-1}$	$\sim 10^{-1}$	$\sim 0,8$	$\sim 0,2$	10^{-15} - 10^{-11}	[148]

Tab. 8. Wybrane parametry transportowe w związkach typu MIEC dla temperatury $800^\circ C$.

Rozdział 4

Preparatyka materiałów, charakterystyka metod badawczych

4.1. Preparatyka materiałów

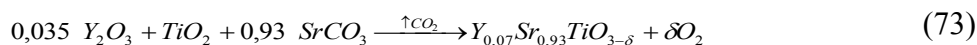
4.1.1. Metoda syntezy w fazie stałej

Podstawową metodą wytwarzania materiałów do badań wpływu domieszkowania na właściwości $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ w trakcie realizacji niniejszej pracy była konwencjonalna metoda syntezy w fazie stałej. Zestawienie wytworzonych składów w zależności od rodzaju i koncentracji domieszek przedstawiono w tabeli 9.

Zamierzony skład chemiczny	Zakres badanych składów
$\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$	$x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$
$\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93-y}\text{O}_{3-\delta}$	$y= -0,05; 0; 0,05$
$(\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93})_z\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$	$z=0,94; 1,00; 1,06$

Tab.9. Składy chemiczne materiałów badanych w niniejszej rozprawie.

Reagenty proszkowe w odpowiednich stosunkach molowych: Y_2O_3 (Sigma Aldrich, czystość powyżej 99,9%), TiO_2 (Sigma Aldrich, czystość powyżej 99%), SrCO_3 (Sigma Aldrich, czystość 98%) oraz tlenek żelaza Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, czystość powyżej 99%) mielono w młynie kulowym z użyciem modelu Fritsch 7 Pulverisette przez 12h, pracującym z szybkością wirowania 300 obr./min. Do mielenia zastosowano kulki z tlenku cyrkonu o średnicy 3 mm i czysty etanol jako medium. Otrzymany materiał uformowano w matrycy i sprasowano w prasie hydraulicznej pod ciśnieniem około 250 MPa. Następnie poddawano go syntezie w różnych atmosferach i temperaturach. W pierwszym etapie syntezy następowała dekompozycja węglanów, po czym tworzyły się pierwsze krystality oczekiwanej fazy. Przykładowo dla składu $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{TiO}_{3-\delta}$ oczekiwana dekompozycja i reakcja w fazie stałej między reagentami wygląda następująco:



W zależności od składu, stosowano różne parametry wygrzewania. Zestawione warunki wygrzewania badanych związków przedstawiono w tabeli 10.

Synteżowany związek	I etap syntezy	II etap syntezy
$Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ $x=0,1 - 0,8$	1000°C /12h/powietrze	1400 °C/24h/powietrze
$Y_{0,07}Sr_{0,93-y}O_{3-\delta}$ $y= -0,05 - 0,05$	1200°C /12h/powietrze	1400 °C/12h/powietrze
$(Y_{0,07}Sr_{0,93})_{1-z}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ $z=0,94 - 1,06$	1000°C/12h/powietrze	1400 °C/24h/powietrze

Tab.10. Warunki zastosowane podczas I i II etapu syntezy dla badanych związków ceramicznych. Pokazano odpowiednio: temperaturę, czas i atmosferę wygrzewania.

Po I etapie syntezy próbkę mielono w moździerzu agatowym i prasowano ponownie pod ciśnieniem około 450 MPa. Tak przygotowaną próbkę poddano ponownemu spiekaniu w II etapie syntezy w temperaturach przedstawionych w tabeli 10. Każdorazowo stosowano szybkość grzania/chłodzenia 5°C/min. Niektóre materiały otrzymane w procesie syntezy w atmosferze powietrza poddano redukcji w atmosferze czystego wodoru (czystość powyżej 99%) w temperaturze odpowiednio 800, 1000, 1200 czy 1400°C przez 12h, w celu zbadania wpływu zmiany pO_2 na ich właściwości.

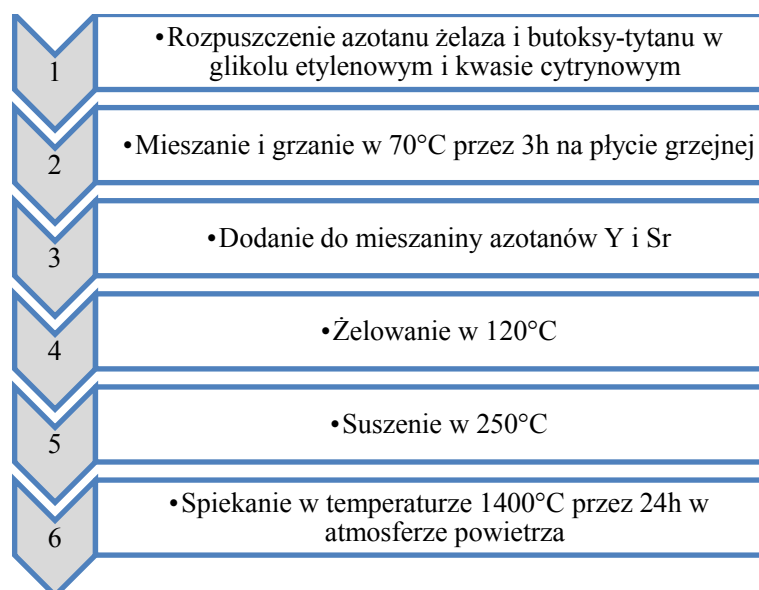
Próbkę referencyjną mieszanego przewodnika jonowo-elektronowego do walidacji metody Hebba-Wagnera, o wyjściowym składzie chemicznym $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3\pm\delta}$ (LSM30) wytworzono w podobny sposób, metodą syntezy w fazie stałej. Wykorzystano następujące substraty: La_2O_3 (Acros Organics, czystość 99%) po ówczesnym suszeniu w 600°C przez 5h, MnO (Sigma Aldrich, czystość 99%) oraz $SrCO_3$ (Sigma Aldrich, czystość 98%). Podczas I etapu proszek poddano syntezie w temperaturze 1000°C przez 12h natomiast II etap spiekania materiału trwał przez 24h w docelowej temperaturze 1400°C.

4.1.2. Metoda Pechiniego

Spośród metod wytwarzania perowskitów, opisanych w literaturze i rozdziale 2.1.2 rozprawy, metody chemiczne „mokre” charakteryzują się tym, że pozwalają otrzymać związki o mniejszych ziarnach i, co za tym idzie, dużej powierzchni właściwej. W celu porównania właściwości materiałów z grupy $Sr(Ti,Fe)O_{3-\delta}$ w

zależności od ich mikrostruktury, oprócz metody syntezy w fazie stałej wybrano dwie metody mokre. Jedna z nich - metoda Pechiniego jest powszechnie znana i została zastosowana zgodnie z doniesieniami literaturowymi. Druga metoda – modyfikowana metoda spieku z prekursorów polimerowych jest mało znana, a opracowanie jej dla domieszkowanych $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$ stanowi znaną nowość w niniejszej rozprawie doktorskiej.

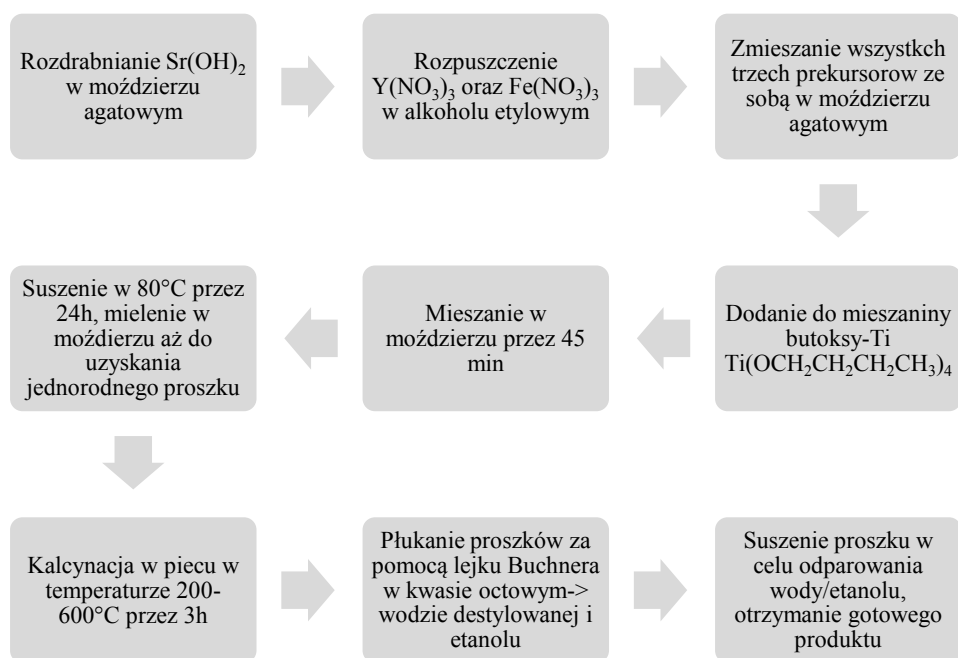
W celu przygotowania próbek metodą Pechiniego odpowiednie prekursory, w tym $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën, czystość 99%), $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ (Sigma Aldrich, czystość 97%) zmieszane zostały z kwasem cytrynowym oraz glikolem etylenowym w stosunku molowym 1:2:8 i wygrzewane w temperaturze 70°C przez 3h na płycie grzejnej połączonej z mieszadłem magnetycznym. Po upływie tego czasu kolejne substraty, w postaci $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros Organics, czystość 99,9%) oraz $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Ventron, czystość 99%) dodane zostały do przygotowanego wcześniej roztworu, po czym całość mieszana była w temperaturze 120°C w celu zapoczątkowania procesu żelowania. Otrzymany w ten sposób żel poddany został wygrzewaniu w temperaturze 250°C przez 5h. W wyniku wygrzewania próbki uzyskano proszek, który zmielono w moździerzu agatowym, po czym sprasowano w matrycy cylindrycznej pod ciśnieniem 450 MPa. Następnie, próbki (o średnicy około 10 mm i wysokości 1 mm) wygrzewano w temperaturze 1400°C przez 24h. Schemat blokowy opisujący przebieg metody Pechiniego przedstawiono na rysunku 22.



Rys.22. Schemat przebiegu procesu syntezy metodą Pechiniego.

4.1.3. Modyfikowana metoda niskotemperaturowa syntezy z prekursorów polimerowych (NMPP)

Inspirację do zastosowania niskotemperaturowej metody syntezy z prekursora polimerowego celem otrzymania domieszkowanych tytanianów strontu zaciągnięto z doniesień literaturowych dotyczących wytwarzania nanocząstek SrTiO_3 i BaTiO_3 [150; 151]. Założeniem było, by podobnie jak w metodzie Pechiniego, otrzymać materiał o homogenicznie rozłożonych ziarnach rozmiarów manometrycznych. W niniejszej metodzie, popularnie stosowany np. w metodzie Pechiniego prekursor strontu w postaci azotanu strontu zastąpiono znacznie bardziej reaktywnym w niskich temperaturach wodorotlenkiem strontu: $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, czystość 99%). Modyfikacja ta pozwoliła na znaczne obniżenie temperatury potrzebnej do otrzymania materiału jednofazowego. W trakcie opracowywania metody zastosowano kilka ścieżek pozwalających na otrzymanie końcowego, jednofazowego materiału. Przystępując do procedury syntezy, w pierwszej kolejności rozdrobniono $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mieszając go w moździerzu agatowym przez 30 min. Następnie rozpuszczono azotany żelaza i itru w odpowiednich dla założonego składu chemicznego proporcjach w bezwodnym alkoholu etylowym. Do otrzymanego roztworu dodano rozdrobniony wodorotlenek strontu. Kolejnym krokiem było dodanie prekursora tytanu, tj. butoksy (IV) tytanu. Substrat ten ma postać gęstego żelu, stąd też dodawano go powoli kontrolując w ciągły sposób jego masę. Otrzymaną mieszaninę ucierano w moździerzu aż do uzyskania jednorodnej substancji, po czym suszono przez 24h w temperaturze 80°C w celu odparowania rozpuszczalników. Tak otrzymany proszek wygrzewano w temperaturach z zakresu $200\text{-}600^\circ\text{C}$ w czasie 3h, wkładając i wyjmując materiał do nagrzanego wcześniej pieca (z ang. *fast quenching/heating process*). Badania wykazały, że po wygrzewaniu, niezależnie od zastosowanej temperatury w otrzymanych materiałach występuje zanieczyszczenie w postaci węglanu strontu. W celu jego usunięcia proszek po wygrzewaniu płukano w lejku Büchnera z użyciem kwasu octowego o stężeniu 3 M. Proszek przepłukiwano również wodą destylowaną oraz alkoholem etylowym - czynność tę powtarzano 10 razy. Po procesie oczyszczania badania XRD potwierdziły, że otrzymany związek jest jednofazowy. Podsumowanie uogólnionej procedury syntezy w formie schematu blokowego przedstawiono na rysunku 23.



Rys.23. Schemat przebiegu procesu syntezy metodą NMPP.

Istotnym parametrem syntezy jest dobór stosunku molowego strontu do tytanu Sr/Ti. Zhu i współpracownicy [150] wprowadzili nadmiar strontu mieszając reagenty w stosunku molowym Sr/Ti=1,2. Miało to na celu zapewnienie oczekiwanej stechiometrii otrzymanego proszku, szczególnie w podsieci kationowej. Wykonane próbki w postaci proszków po wstępnej kalcynacji w 600°C przez 3 h sprasowano w prasie hydraulicznej używając matrycy cylindrycznej o średnicy 12 mm, pod ciśnieniem około 450 MPa. Uformowane próbki poddano wysokotemperaturowemu spiekaniu w temperaturze 1400°C przez 24h w atmosferze powietrza. Dla porównania, jedną z próbek wytworzono po wstępnym płukaniu w celu usunięcia nadmiaru węglanu strontu, natomiast drugą wykonano z proszku niepłukanego. Rezultaty porównawcze badań strukturalnych i własności elektrycznych otrzymanych perowskitów przedstawione zostaną w rozdziale z wynikami badań niniejszej rozprawy.

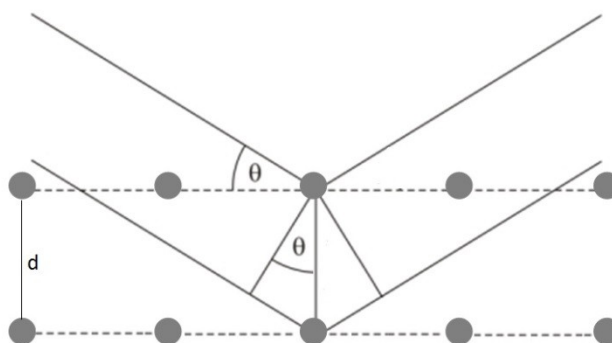
4.2. Zastosowane metody badań strukturalnych

4.2.1. Dyfraktometria rentgenowska

Dyfraktometria rentgenowska (XRD¹⁶) jest jedną z metod dyfrakcyjnych pozwalającą na badania struktury krystalicznej związków chemicznych. Działanie metody opiera się o prawo Braggów-Wulfa. Prawo to mówi, że promieniowanie odbite od poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych (płaszczyzny łączące węzły w kryształach) ulega wzmocnieniu interferencyjnemu w momencie, gdy różnica dróg optycznych promieni odbitych od płaszczyzn równoległych wynosi $n\lambda$. Prawo to można zapisać w formie równania:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (74)$$

gdzie $n=1,2,3\dots$ i oznacza rząd refleksu dyfrakcyjnego, λ to długość fali promieniowania rentgenowskiego, d jest odległością międzypłaszczyznową, natomiast θ jest kątem padania promieni na płaszczyznę. Schemat ugięcia promieni rentgenowskich na poszczególnych płaszczyznach krystalograficznych przedstawiono na rysunku 24.



Rys.24. Zobrazowanie dyfrakcji promieni rentgenowskich na płaszczyznach atomowych z zaznaczonym kątem θ padania wiązki.

W celu przeprowadzenia analizy dyfrakcyjnej badanych próbek użyto dyfraktometru X'Pert Pro MPD firmy Philips wykorzystującego lampę rentgenowską emitującą promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ o długości fali 1,5405 Å. Dyfraktometr zawierał goniometr Θ - Θ PW3050/60 oraz detektor proporcjonalny promieniowania odbitego PM3011/20. Jako wynik analizy otrzymywano dyfraktogramy, które w dalszej kolejności analizowane

¹⁶ XRD – z ang. *X-Ray Diffraction* – dyfraktometria rentgenowska.

były w programie *HighScore Plus* © *PANalytical 2011 B.V.* zawierającym bazę krystalograficzną *ICDD PDF-2 Database*, wydanie 1998, ISSN 1084-3116. Aby uzyskać informację o parametrze komórki elementarnej badanych związków przeprowadzono analizę Rietvelda, również w programie *HighScore Plus* © *PANalytical 2011 B.V.* z wbudowaną funkcją kształtu refleksów Pseudo-Voigta. Średni rozmiar krystalitów uzyskano korzystając ze wzoru Scherrer'a.

4.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa z mikroanalizą rentgenowską

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM¹⁷) jest techniką pomiarową pozwalającą obrazować powierzchnię czy też przekroje materiałów z rozdzielczością aż do kilku nanometrów. Działanie mikroskopu SEM opiera się na oddziaływaniu wąskiej wiązki wysokoenergetycznych elektronów (średnica 2-10 nm, energia 10-30 keV) z powierzchnią badanej próbki. W wyniku zderzeń elektronów wiązki z elektronami lub jądrami atomów próbki następuje m. in. emisja elektronów wtórnych lub wstecznie rozproszonych. Natężenie tych elektronów zależy od kształtu powierzchni, składu atomowego i przewodnictwa elektrycznego powierzchni. Możliwość skanowania wiązką elektronów oraz możliwość precyzyjnej detekcji sygnałów pozwala odtworzyć z wysoką rozdzielczością kształt/morfologię powierzchni próbki. Zderzenie elektronów wiązki z powierzchnią próbki może także skutkować emisją charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego z atomów próbki. Detekcja tego promieniowania pozwala na identyfikację atomów, co oznacza, że możliwe jest badanie składu atomowego powierzchni (technika EDS).

Analizę SEM związków badanych w pracy doktorskiej przeprowadzono z użyciem mikroskopu Phenom G2 Pro oraz mikroskopu FEI Quanta FEG 250 z detektorem elektronów wstecznie rozproszonych pracującym przy napięciu przyspieszającym 10 kV. W przypadku próbek, które cechowały się niższymi wartościami przewodności właściwych, w celu zapewnienia jak najlepszej jakości zdjęć naporowano próżniowo cienką (ok.15 nm) warstwę złota. W celu przeanalizowania składu chemicznego, rzeczywistej stechiometrii związku oraz rozkładu atomów

¹⁷ SEM- z ang. *Scanning Electron Microscopy* ; skaningowa mikroskopia elektronowa

przeprowadzono również mikroanalizę rentgenowską z dyspersją energii (EDS¹⁸), używając specjalnej przystawki do mikroskopu SEM - model EDAX Genesis APEX2i ze spektrometrem ApolloX SDD. Analiza przeprowadzana była w kilku punktach, a końcowym wynikiem była średnia koncentracja stanów.

4.2.3. Metoda hydrostatyczna wyznaczania gęstości i porowatości próbek

Przeprowadzono pomiar gęstości i porowatości wszystkich badanych próbek metodą hydrostatyczną, inaczej zwaną metodą Archimedesesa. Do badań wykorzystano wagę Radwag (czułość 0,001 g) wyposażoną w specjalną nakładkę do pomiaru gęstości. Procedura wyznaczenia gęstości badanych próbek polegała na pomiarze ich mas w różnych warunkach z wykorzystaniem nafty technicznej o gęstości $\rho_n=0,8271 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ jako medium. Standardowo wykonywano pomiar trzech mas: masy próbki suchej w powietrzu m_1 , masy próbki nasączonej naftą (nasączenie naftą odbywało się z wykorzystaniem układu próżniowego) w powietrzu m_2 oraz masę nasączonej próbki zanurzonej w nafcie m_3 . Gęstość ρ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] badanych materiałów wyznaczono na podstawie równania:

$$\rho = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \rho_n \quad (75)$$

Wykonane pomiary umożliwiały również wyznaczenie porowatości otwartej, zamkniętej oraz całkowitej. Porowatość całkowitą P_c [%] wyznaczono na podstawie wzoru:

$$P_c = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_t}\right) 100\% \quad (76)$$

gdzie ρ_t oznacza teoretyczną gęstość materiału. Porowatość otwartą [%] natomiast obliczono na podstawie wzoru:

$$P_o = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} 100\% \quad (77)$$

Porowatość zamknięta P_z jest różnicą porowatości całkowitej i otwartej [152]:

$$P_z = P_c - P_o \quad (78)$$

¹⁸ EDS – z ang. *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*– mikroanaliza rentgenowska z dyspersją energii

4.2.4. Spektroskopia absorpcyjna w bliskiej podczerwieni z analizą Fouriera

Spektroskopia FT-IR¹⁹ jest techniką analityczną, za pomocą której dokonać można analizy struktury związków poprzez detekcję energii wiązań między atomami. Najczęściej stosuje się metodę polegającą na jednoczesnym oświetlaniu badanej próbki wiązką promieniowania z całego badanego zakresu podczerwieni. Doprowadza się do interferencji wiązki, która przeszła przez próbkę z wiązką z tego samego źródła, która przez nią nie przeszła. Dane otrzymuje się stosując transformację Fouriera mierzonego widma interferencyjnego [153]. Przygotowanie próbek do badań FT-IR polegało na wymieszaniu badanego proszku z bromkiem potasu i uformowaniu za pomocą matrycy cylindrycznej odpowiedniej pastylki. Wybór bromku potasu jako nośnika podyktowany jest niskim współczynnikiem absorpcji w badanym zakresie liczb falowych. Pomiar widm przeprowadzono w temperaturze pokojowej w zakresie liczb falowych 400-4000 cm⁻¹ z użyciem spektrometru Perkin-Elmer, model Frontier FTIR FIR/MIR. Otrzymane wyniki poddano korekcji polegającej na odjęciu tła pochodzącego od bromku potasu oraz na normalizacji widma względem refleksu pochodzącego od wody.

W przypadku analizowania proszków domieszkowanego tytanianu strontu, zastosowana technika miała na celu identyfikację odpowiednich modów pochodzących od wiązań w tytanianie strontu oraz wykrycie obecności innych grup funkcyjnych pochodzących od reszt organicznych, zanieczyszczeń lub wody.

4.2.5. Analiza termiczna

Właściwości termiczne wytworzonych w ramach pracy związków zbadano z wykorzystaniem metod termogravimetrii (TG) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC²⁰). Techniki te pozwalają na zbadanie termicznej degradacji materiałów, przemian fazowych i innych efektów termicznych. W niniejszej pracy użyto analizatora termicznego STA 449F1 Jupiter ® firmy Netzsch. System pozwala na jednoczesny pomiar sygnału TG i DSC. Charakteryzuje się on czułością wagi 0,025 µg, a jego dryft termiczny wynosi <2 µg/h. W celu usunięcia tzw. efektu unoszenia wagi (z

¹⁹ FT-IR – z ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera.

²⁰ DSC – z ang. *Differential Scanning Calorimetry* – skaningowa kalorymetria różnicowa

ang. *buoyancy effect*) przed każdym pomiarem przeprowadzono pomiar korekcyjny sygnału TG dla pustego tygla.

Badania próbek prowadzone metodami TG i DSC miały dwa podstawowe cele. Pierwszym było zbadanie zjawisk termicznych zachodzących podczas wysokotemperaturowej syntezy związków wytworzonych modyfikowaną, niskotemperaturową metodą syntezy (rozdział 4.1.3), w zakresie temperatur od 40 do 700°C. W tym przypadku, 5 mg próbki materiałów w postaci wysuszonego w temperaturze 80°C przez 24h proszku umieszczano w tyglu platynowo – rodowym Pt/Rh (obj. max 85 µl). Badania TG i DSC wykonywane były przy szybkości grzania równej 15°C/min w atmosferze syntetycznego powietrza.

Drugim zadaniem był pomiar koncentracji wakancji tlenowych oraz wyznaczenie współczynnika Wagnera (równanie (66)) w próbkach domieszkowanych itrem i żelazem. Aby zmierzony ubytek masy można było przeliczyć bezpośrednio na koncentrację wakancji tlenowych, każdorazowo przez pomiarem próbka wygrzewana była w atmosferze powietrza przez 12h w temperaturze 1200°C, w celu całkowitego wypełnienia podsieci tlenu. W procesie tym zastosowano powolne chłodzenie 0,8°C/min w celu wyeliminowania zjawiska mrożenia się wakancji tlenowych (z ang. *vacancy freezing effect*), które negatywnie wpływa na pomiar rzeczywistej koncentracji. Masę 500 mg tak przygotowanego materiału umieszczono w tyglu alundowym typu *large baker* (obj.max. 5 ml). Odpowiednio dużą masę proszku dobrano po to, aby zmierzony ubytek tlenu był większy niż możliwy dryft termiczny urządzenia. Przebieg pomiaru polegał na rejestracji sygnału TG w dwóch różnych ciśnieniach parcjalnych tlenu: $p_{O_2}=0,18$ atm. i 10^{-4} atm. oraz w zakresie temperatur 40–850°C. W celu wyeliminowania gradientu temperatury w próbce, po szybkim ogrzewaniu (10°C/min) do temperatury 500°C utrzymywano stałą temperaturę przez 30 minut. Powyżej 500°C, aż do 850°C stosowano mniejsze tempo grzania równe 3°C/min. Masę tlenu wybudowanego ze struktury przeliczono bezpośrednio na niestechiometrię tlenu $\delta(T)$ i następnie na koncentrację wakancji tlenowych na podstawie równania:

$$[V_{O^{\bullet\bullet}}] = \frac{\delta(T)}{V_{el}} = \frac{m_s \Delta m(T)}{V_{el} m_o m_{tot}} \quad (79)$$

gdzie $\delta(T)$ to poziom niestechiometrii w podsieci tlenu, zależny od masy wybudowanego tlenu, V_{el} oznacza objętość komórki elementarnej. Natomiast m_s to masa molowa związku, $\Delta m(T)$ to zarejestrowany ubytek masy w danej temperaturze, m_o to masa molowa tlenu a m_{tot} oznacza masę próbki mierzonej.

4.3. Metody badań elektrycznych

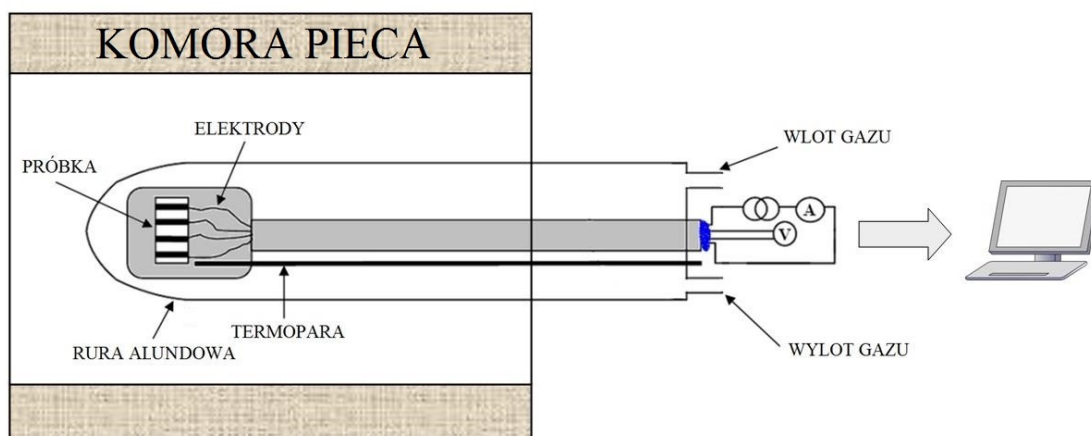
4.3.1 Stałoprądowa metoda czteropunktowa pomiaru przewodności elektrycznej

Metodą służącą do pomiaru całkowitej elektrycznej przewodności właściwej jest metoda czteropunktowa (4W²¹), z ang. *Four wire method* lub inaczej *Kelvin method*. Metoda ta pozwala na rejestrację wartości rezystancji próbki z pominięciem oporów przewodów i kontaktów oraz umożliwia kompensację wpływu powstałych pasożytniczych napięć kontaktowych. Dzięki tej metodzie możliwy jest dokładny pomiar właściwości elektrycznych próbek o wysokich przewodnościach właściwych. Pomiar metodą czteropunktową polega na przyłączeniu do próbki dwóch par elektrod: prądowych, przez które przepływa prąd elektryczny o znanym natężeniu oraz napięciowych, na których to następuje pomiar różnicy potencjałów. Znając prąd i napięcie możliwe jest obliczenie rezystancji R próbki na podstawie prawa Ohma. Przewodność właściwa σ wyznaczana jest z równania (80):

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (80)$$

gdzie L to odległość między elektrodami napięciowymi, a S to przekrój poprzeczny próbki. W celu wykonania potrzebnych badań zbudowano celkę pomiarową pracującą w układzie przedstawionym na rysunku 25. Próbki do badań przygotowano formując je na kształt prostopadłościanu o wymiarach ok. $1 \times 1 \times 10 \text{ mm}^3$, na który napyłano cztery złote paskowe elektrody. Wyprowadzenia platynowych przewodów prądowych i napięciowych z celki pomiarowej mocowano do naporowanych elektrod z użyciem pasty ze srebra koloidalnego (DuPont 4922). Pomiar rezystancji odbywał się z jednoczesnym pomiarem temperatury za pomocą termopary typu K wbudowanej w celkę. Do pomiarów użyto multimetru firmy Keysight, model 3490A posiadającego system akwizycji danych. Do układu podłączony był komputer z oprogramowaniem *BenchLink Data Logger Pro*.

²¹ 4W - z ang. *Four wire method* – metoda czteropunktowa pomiaru przewodności właściwej



Rys.25. Ilustracja schematu ideowego celki pomiarowej. Niebieskim kolorem zaznaczono miejsce uszczelnienia dla gazów.

Pomiary prowadzono w zakresie temperatur 25 - 820°C z tempem grzania/chłodzenia 3°C/min w atmosferze powietrza lub czystego wodoru ($pO_2 \approx 10^{-23}$ atm.). Zgodnie z wcześniejszymi doświadczeniami zespołu [154; 155] oraz badaniami próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_3$ wykazano, iż nie ma znaczącej różnicy w wynikach pomiarów otrzymanych w trybie równowagowym (pomiar w stanie równowagi termodynamicznej uzyskany poprzez utrzymywanie układu przez 20 min w każdej z temperatur) i w trybie dynamicznym (z tempem grzania 3°C/min, pomiar zbierany co 15 s). W związku z powyższym wszystkie pomiary przedstawione w niniejszej pracy wykonano w trybie dynamicznym.

4.3.2. Spektroskopia impedancyjna

Procesy elektryczne i elektrochemiczne związane z ruchem ładunku cechują się różnymi stałymi czasowymi. Oznacza to, że zjawiska odpowiedzialne za transport ładunku zachodzą z różną szybkością, przez co odpowiedź elektryczna układu silnie zależy od częstotliwości pobudzenia. Metoda pozwalająca na rozróżnienie własności elektrycznych takich elementów jak: granic międzyziarnowych, wnętrza krystalitów czy wpływu zjawisk elektrodowych to spektroskopia impedancyjna (EIS²²). Teorię dotyczącą zastosowania spektroskopii impedancyjnej w ciałach stałych opisano szeroko

²² EIS- z ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* – spektroskopia impedancyjna .

w literaturze, m.in. w pracach Kroka i współpracowników [112], Macdonalda i współpracowników [156-158] czy Boukampa i współpracowników [159]. Metoda ta w ogólności pozwala na opis zarówno ilościowy jak i jakościowy zjawiska transportu ładunku w materiałach. Polega ona na pobudzeniu układu zmiennym w czasie sygnałem napięciowym o zadanej amplitudzie oraz otrzymaniu sygnału w funkcji częstotliwości. Pozwala to na zmierzenie części rzeczywistej i urojonej impedancji oraz jej fazy.

W niniejszej pracy zbadano właściwości elektryczne badanych ceramiek o składzie $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ w zależności od ich mikrostruktury (m.in. rozmiaru ziaren i ilości granic międzyziarnowych). Pomiar przeprowadzono we współpracy z prof. Piotrem Jasińskim na Katedrze Inżynierii Biomedycznej na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej. Zbadano widma impedancyjne gęstych próbek (>93% gęstości teoretycznej) o kształcie walcowych pastylek o grubości około 0,3 mm i średnicy 12 mm, za pomocą analizatora częstotliwościowego Solartron 1260. Elektrody pomiarowe o średnicy 7 mm wykonano z pasty platynowej (ESL 5512), a połączenia elektryczne zapewniały druty platynowe. Po wygrzaniu układu elektrod w temperaturze 900°C przez 30 minut próbkę umieszczano w dwuprzewodowej komorze pomiarowej. Pomiar widm EIS przeprowadzono w atmosferze powietrza syntetycznego, przy amplitudzie napięcia zmiennego 100 mV i w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 10 MHz. Zakres analizowanych temperatur to 550 do 850°C, ze skokiem temperatury 50°C. W każdej z temperatur próbkę trzymano około 45 min w celu osiągnięcia równowagi termodynamicznej.

Za pomocą metody EIS wyznaczono również diagramy Brouwer'a, czyli wykresy logarytmu przewodności od logarytmu ciśnienia parcjalego tlenu dla analizowanych próbek. W tym celu w dwóch temperaturach, 800 i 700°C mierzono widma impedancyjne w sześciu punktach pracy ciśnienia parcjalego tlenu: 0,21; 10^{-2} ; 10^{-3} ; 10^{-4} ; 10^{-5} oraz 10^{-6} atm. pO_2 . Zmianę gazu przeprowadzano każdorazowo w temperaturze 800°C w celu szybszego osiągnięcia równowagi termodynamicznej dla danego ciśnienia pO_2 .

4.3.3. Metoda relaksacji przewodnictwa elektrycznego

W celu wyznaczenia współczynnika D_{chem} i K_{chem} w badanych próbkach zastosowano metodę relaksacji przewodnictwa (ECR²³). Istotą metody jest bardzo szybka, skokowa zmiana potencjału chemicznego tlenu ośrodka otaczającego próbkę. Po pewnym czasie, na skutek dyfuzyjnego wybudowania czy wbudowania się tlenu w strukturze w próbce ustanawia się nowa równowaga termodynamiczna. Wówczas potencjał chemiczny gazu otaczającego materiał równy jest potencjałowi chemicznemu tlenu w próbce. Eksperymentalnie skokową zmianę potencjału chemicznego tlenu uzyskuje się przez nagłą zmianę ciśnienia parcjalego tlenu na skutek szybkiej wymiany gazu w komorze z próbką, po czym następuje pomiar przewodności próbki w funkcji czasu.

Jak opisano w rozdziale 3.4.3, transport tlenu w materiałach perowskitowych odbywa się głównie poprzez mechanizm wakancyjny, a ruch ten opisują dwa uniwersalne prawa Ficka. W przypadku jednowymiarowym, tj. gdy dyfuzja w dwóch pozostałych kierunkach jest pomijalna, strumień przepływu opisuje równanie (68). Równanie to opisuje sytuację równowagową, tj. gdy koncentracja tlenu nie ulega zmianie w funkcji czasu. W przypadku nierównowagowym koncentracja wakancji tlenowych jest funkcją czasu:

$$[V_o^{**}] = f(t) \quad (81)$$

Sytuację tą opisuje II prawo Ficka, które w przypadku jednowymiarowym przyjmuje postać:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{chem} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (82)$$

gdzie C to w tym przypadku koncentracja tlenu. W równaniu (82) zakłada się, że współczynnik dyfuzji chemicznej nie zmienia się wraz z koncentracją tlenu, dlatego też pomiary metodą relaksacji przewodnictwa powinno się przeprowadzać w zakresie ciśnień parcjalnych tlenu, w których ten warunek jest spełniony. W przypadku badanych materiałów na bazie STO skok pO_2 nie powinien następować do ciśnienia niższego niż 10^{-3} atm. Analityczne rozwiązane równania dyfuzji opisał w swojej pracy J. Crank [160]. Zakładając dyfuzję tlenu w próbce prostopadłościennej o niewielkiej

²³ ECR – z ang. *Electrical Conductivity Relaxation* – relaksacja przewodnictwa elektrycznego.

grubości $2l$, przy następujących warunkach początkowych i brzegowych (równania (83-85)):

$$C(x, t) = C_0 \text{ dla } x \in < 0; l > \text{ oraz } t = 0 \quad (83)$$

$$C(x, t) = C_\infty \text{ dla } x > l \text{ oraz } t \geq 0 \quad (84)$$

$$C(x, t) = C_\infty \text{ dla } x \geq 0 \text{ oraz } t = \infty \quad (85)$$

oraz gdy profil koncentracji to:

$$C(x, 0) = C_0 \text{ dla } -l \leq x \leq l \quad (86)$$

wówczas równanie (82) ma rozwiązanie analityczne postaci:

$$\frac{C(x,t)-C_0}{C_\infty-C_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2+L^2+L)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 D_{chem} t}{l^2}\right) \quad (87)$$

Występujące w równaniu (87) oznaczenie l jest połową grubości badanej próbki, a β_n i L to dodatnie bezwymiarowe współczynniki powiązane ze sobą funkcją:

$$\beta_n \tan \beta_n = L \quad (88)$$

Współczynniki β_n są to dodatnie miejsca zerowe funkcji. Wielkość L z kolei nazywa się tzw. parametrem bezwymiarowym (z ang. *dimensionless parameter*), który wiąże geometrię próbki, współczynnik wymiany powierzchniowej i współczynnik dyfuzji chemicznej:

$$\beta_n \tan \beta_n = L = \frac{l K_{chem}}{D_{chem}} \quad (89)$$

Gdy zależność między koncentracją tlenu a przewodnością jest liniowa równanie (87) zapisać można jako:

$$\frac{\sigma(x,t)-\sigma_0}{\sigma_\infty-\sigma_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2}{\beta_n^2(\beta_n^2+L^2+L)} \exp\left(-\frac{\beta_n^2 D_{chem} t}{l^2}\right) \quad (90)$$

gdzie $\sigma(x, t)$ to funkcja przewodności próbki od położenia i czasu, σ_0 to początkowa przewodność dla $t=0$, natomiast σ_∞ to przewodność próbki po osiągnięciu równowagi termodynamicznej dla $t=\infty$. W ramach przedstawionej postaci równania dyfuzji postuluje się następujące założenia:

- zależność przewodności od koncentracji tlenu jest liniowa;
- współczynnik dyfuzji nie zależy od koncentracji tlenu;
- próbka ma odpowiednią geometrię stosowną dla przybliżenia jednowymiarowego równania Ficka – długość i szerokość próbki są dużo większe (co najmniej 15-20 razy) niż analizowana grubość próbki $2l$;
- zmiana warunków termodynamicznych ośrodka w celu uzyskania nowej równowagi jest stosunkowo szybka.



Transport w gęstych próbkach perowskitowych może być ograniczony przez dwa procesy:

- a) przez wymianę powierzchniową na skutek ograniczonej i skończonej sprawności reakcji redoksowych spowodowanej samoistną aktywnością katalityczną;
- b) poprzez zjawisko dyfuzji sieciowej wewnątrz próbki zachodzące poprzez mechanizm wakancyjny.

Równanie (90) może być zredukowane do równania (91):

$$\frac{\sigma(x,t)-\sigma_0}{\sigma_\infty-\sigma_0} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2\pi^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2 D_{chem} t}{4l^2}\right) \quad (91)$$

w przypadku, gdy parametr wymiarowy L przyjmuje wartości większe niż 30. Wówczas proces transportu tlenu ograniczony jest przez dyfuzję wewnątrz próbki, a wyrażenie $\beta_n \tan \beta_n$ dąży do nieskończoności. Przybliżenie to stosuje się głównie w przypadku próbek o większych grubościach. Problem ten opisano m.in. w pracy Yasudy i współpracowników [121] czy Pasierba i współpracowników [133]. Graniczna wartość grubości próbki zależy od szybkości dyfuzji tlenu w analizowanym materiale.

Sytuacja wygląda odmiennie, gdy proces ograniczony jest przez wymianę powierzchniową tlenu, głównie w próbkach o niewielkich grubościach, gdzie parametr L osiąga wartości dużo mniejsze niż 0,03. Wówczas wyrażenie $\beta_n \tan \beta_n$ także jest bliskie zero, więc wyrażenie $\tan \beta_n$ może zostać rozwinięte w szereg Taylora, którego pierwszym wyrażeniem jest β_n . Równanie (90) przyjmuje wtedy postać:

$$\frac{\sigma(x,t)-\sigma_0}{\sigma_\infty-\sigma_0} = 1 - \exp\left(-\frac{K_{chem} t}{l}\right) \quad (92)$$

Równanie (92) stosować należy do próbek bardzo cienkich, o kształcie zarówno prostopadłościennym jak i walcowym [161; 162].

Trzecim zakresem wartości parametru wymiarowego L jest ten, w którym możliwe jest jednoczesne wyznaczenie współczynnika wymiany powierzchniowej K_{chem} oraz współczynnika dyfuzji chemicznej D_{chem} . W tym momencie parametr L zawiera się w przedziale między 0,03 a 30. Sytuację tą opisali w swojej pracy m.in. van der Otter i współpracownicy [163].

W praktyce, aby móc wyznaczyć parametr L , należy do otrzymanych wyników pomiarów $\sigma(t)$ dopasować krzywą reprezentującą rozwiązanie równań: (91) oraz (92). Znając wówczas otrzymane wartości D_{chem} i K_{chem} oraz połowę grubości próbki l możliwe jest wyznaczenie parametru L . Jeżeli wielkość ta mieści się między 0,03 a 30, interpretacja obydwu współczynników jednocześnie jest poprawna. Często zdarza się

jednak, że pomiar relaksacji przewodnictwa z powodów znacznego ograniczenia procesem wymiany powierzchniowej lub dyfuzji, nie pozwala na wyznaczenie dwóch analizowanych parametrów transportowych jednocześnie. Wówczas rozwiązaniem problemu jest zmiana geometrii badanej próbki.

Do pomiaru przewodności zastosowano metodę czteropunktową oraz komorę pomiarową opisaną w rozdziale 4.3.1. Zbadano współczynniki dyfuzji tlenu i współczynniki wymiany powierzchniowej dla materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego metodą syntezy w fazie stałej. Ponadto przeanalizowano wpływ domieszkowania żelazem na parametry dyfuzji w tym materiale. Gęste pastylki (>93% gęstości teoretycznej) uformowano na kształt prostopadłościanu o dwóch różnych wymiarach: $\alpha \times 7 \times 11 \text{ mm}^3$, gdzie $\alpha = 0,2 \text{ mm}$ oraz $1,1 \text{ mm}$. Tak otrzymane próbki badano dla zmian ciśnienia parcjalnego tlenu w zakresie $0,21 - 0,01 \text{ atm. pO}_2$, w którym to zakłada się, że wartość współczynnika dyfuzji chemicznej nie ulega zmianie. Pomiary wykonano zarówno przy zamianie atmosfery z utleniającej na redukującą ($0,21 - 0,01 \text{ atm. pO}_2$) jak i z redukującej na utleniającą ($0,01 - 0,21 \text{ atm. pO}_2$). Krzywe stanowiące rozwiązanie równań (91) lub (92) dopasowano w programie *Wavemetrics IgorPro 7.0* [164] z zaaplikowanym algorytmem Levenberga-Marquardta do otrzymanych charakterystyk $\sigma(t)$.

4.3.4. Modyfikowana metoda Hebba-Wagnera wyznaczenia przewodności jonowej

Badania parcjalnych przewodności w mieszanych przewodnikach jonowo-elektronowych prowadzone są od kilkadziesiąt lat [108; 165-167]. Jednakże wciąż zauważalne są problemy z pomiarem próbek o wysokiej liczbie przenoszenia dla elektronów t_{el} . Metoda EIS, z powodu wysokich składowych elektronowych w takich próbkach, nie pozwala na poprawną interpretację wyników i jednoznaczne otrzymanie przewodności jonowej. Oprócz stałoprądowej metody relaksacji przewodnictwa pozwalającej na wyznaczenie współczynnika D_{chem} i dopiero w sposób pośredni przewodności jonowej, do metod DC zalicza się metoda obwodów krótkich (ang. *Short Circuit Method*) oraz metoda elektrod blokujących (ang. *Separate Electrode Method*). Ta druga zaproponowana została przez Wagnera [168] oraz Hebba [169]. Celem

zastosowania elektrody blokującej jest zatrzymanie przepływu jednego z ruchliwych nośników ładunku w mieszanym przewodniku. Przykładowo, chcąc zatrzymać transport jonów, do badanej próbki dokłada się szeregowo elektrodę blokującą dla jonów. Może być to m.in. gęsta warstwa grafitu, platyny czy złota. W przypadku elektrody blokującej dla elektronów stosuje się natomiast materiał będący dobrym izolatorem a zarazem dobrym przewodnikiem jonowym dla jonów ruchliwych w badanym materiale. Jako elektrodę blokującą w przypadku materiałów z ruchliwymi jonami tlenu stosuje się tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru, znany pod akronimem YSZ²⁴. Pomiaru stałoprądowe w układzie Hebba-Wagnera (HW) z wykorzystaniem tej elektrody wykorzystywali w swoich pracach m.in. Riess i współpracownicy [170-176], Yoo i współpracownicy [177-179] Guo i współpracownicy [180], Maier i współpracownicy [181] czy Litzelman i współpracownicy [182]. Riess w swoich pracach wyraźnie zaznacza ograniczenia i możliwe błędy w interpretacji wyników otrzymanych metodą HW z elektrodą blokującą dla elektronów w postaci gęstego YSZ. Według niego, otrzymana z tych pomiarów wartość przewodności jonowej jest z reguły jedynie średnią wartością w badanym mieszanym przewodniku, oszacowaną w bliskiej odległości styku mieszanego przewodnika i elektrody blokującej. Stąd też konieczność modyfikacji metody i opracowanie jej nowej formy pozwalającej na dokładniejsze, pośrednie wyznaczenie nie tylko przewodności jonowej, ale również innych parametrów transportowych, takich jak współczynnik dyfuzji własnej D_o .

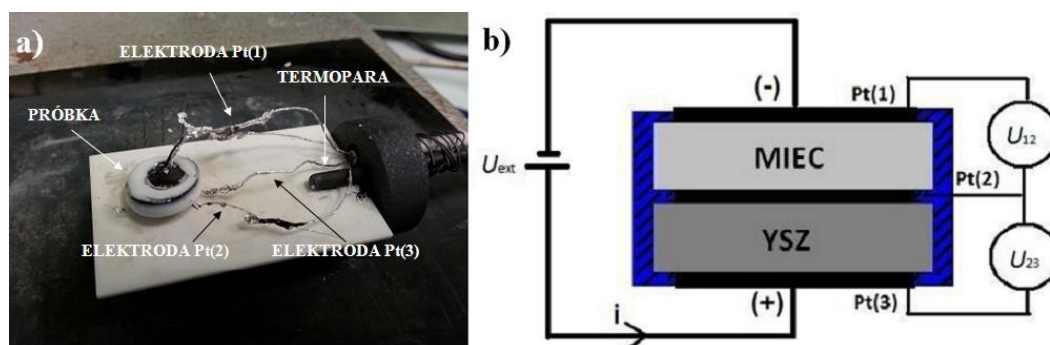
W niniejszej rozprawie doktorskiej walidację modyfikowanej metody Hebba-Wagnera z elektrodą blokującą dla elektronów w postaci YSZ przeprowadzono na próbce mieszanego przewodnika o wysokiej liczbie t_{ej} : $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ [183]. Eksperyment ten stanowi szerszą część niniejszej rozprawy, dlatego też szczegóły dotyczące interpretacji wyników na próbce LSM30 przedstawione zostaną w osobnym rozdziale 5.1. W celu przygotowania warstwowego układu do pomiarów HW, litą (>95% gęstości teoretycznej) próbkę LSM30 wytworzono konwencjonalną metodą syntezy w fazie stałej. Gęstość próbki, zbliżona do teoretycznej, konieczna jest do prawidłowej interpretacji otrzymanych wyników. Preparatyka tego materiału opisana została dokładnie w rozdziale 4.1.1. Pastyłkę przeznaczoną do pomiarów uformowano w kształcie cienkiego walca o średnicy 10 mm i grubości około 0,5 mm i dokładnie

²⁴ YSZ – z ang. *Yttria stabilized Zirconia* – tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru:
 $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$



przeszlifowano. Elektrode blokującą wytworzono z komercyjnie dostępnego proszku 8YSZ firmy TOSOH ($(\text{ZrO}_2)_{0,92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}$). Materiał sprasowano w prasie cylindrycznej o średnicy 12 mm stosując ciśnienie około 450 MPa i poddano wysokotemperaturowemu spiekaniu w temperaturze 1400°C przez 4h w atmosferze powietrza. Następnie z tak otrzymanego spieku wycięto pastylkę o grubości około 1,1 mm i dokładnie przeszlifowano. Kolejnym krokiem było połączenie szeregowo badanej próbki LSM30 z elektrodą blokującą. W celach porównawczych postanowiono wykonać dwa układy. W pierwszym z nich próbki LSM30 oraz YSZ połączono za pomocą elektrody pośredniej - cienkiej warstwy platyny naniesionej w formie pasty (ESL 5512) i wygrzanej w temperaturze 900°C przez 30 min. Elektroda ta miała na celu zarówno zmniejszenie rezystancji kontaktowej między dwoma ceramicznymi materiałami, ale również umożliwienie badania spadków napięć na poszczególnych elementach układów w trakcie zewnętrznej polaryzacji układu. W drugim z wykonanych układów HW nie zastosowano elektrody pośredniej, a próbki LSM30 i YSZ połączono bezpośrednio. Układ ten wytworzono poprzez zetknięcie ze sobą LSM30 i YSZ po wcześniejszym wyszlifowaniu i wypolerowaniu ich powierzchni oraz zalanie powierzchni bocznej uszczelniaczem. Następnie okrągłe kontakty prądowe o średnicy 7 mm w formie elektrod platynowych z wyprowadzonymi drutami Pt, naniesiono na zewnętrzną część zarówno jednego jak i drugiego układu. Powierzchnię boczną układu uszczelniono za pomocą dielektrycznego uszczelniacza (ESL Code -129-C), w celu niedopuszczenia do przecieku tlenu w obszar elektrody pośredniej. Pastę tą wygrzewano *in-situ* w trakcie grzania układu w temperaturze 900°C przez 15 min. Ilustrację układu HW podłączonego do celki pomiarowej z naniesionym szkłem pokazano na rysunku 26. Na tym samym rysunku przedstawiono schemat ideowy badanego układu. Charakterystyki prądowo-napięciowe I-U wykonano za pomocą sterowanego źródła napięciowego Keithley 2401 w zakresie napięć od 0 do 1,3 V. W pomiarach nie przekraczano wartości napięcia 1,3 V w celu zapobiegnięcia dekompozycji elektrody blokującej. Dane pomiarowe rejestrowano za pomocą oprogramowania stworzonego w środowisku programistycznym *LabView* sprzężonego ze źródłem napięciowym. Każdy punkt pracy mierzony był po czasie około 30 s, po którym nie obserwowano już znaczących zmian prądu w funkcji czasu.





Rys.26. Ilustracja a) rzeczywistego układu HW z próbką LSM30 podłączonego do celki pomiarowej oraz b) schematu ideowego badanego układu [183].

Pomiar charakterystyk przeprowadzono w atmosferze powietrza ($pO_2 \approx 0,21$ atm.) w zakresie temperatur $650-800^\circ\text{C}$ ze skokiem 50°C . W każdej z badanych temperatur pomiar rozpoczynano po czasie 45 min w celu osiągnięcia równowagi termodynamicznej w próbce.

Pomiary charakterystyk I-U przeprowadzono w podobny sposób również dla próbki domieszkowanego $\text{SrTiO}_3: \text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_{10,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ wytworzonego metodą syntezy w fazie stałej. W tym celu, z użyciem gęstych pastylek o średnicy około 10 mm i grubości 0,5 mm wykonano układy HW według wyżej opisanej procedury. Zróżnicowany okazał się czas osiągnięcia stanu ustalonego podczas badań w różnych temperaturach, był on więc dobierany indywidualnie do każdej z próbek na podstawie obserwacji zmian prądu w funkcji czasu.

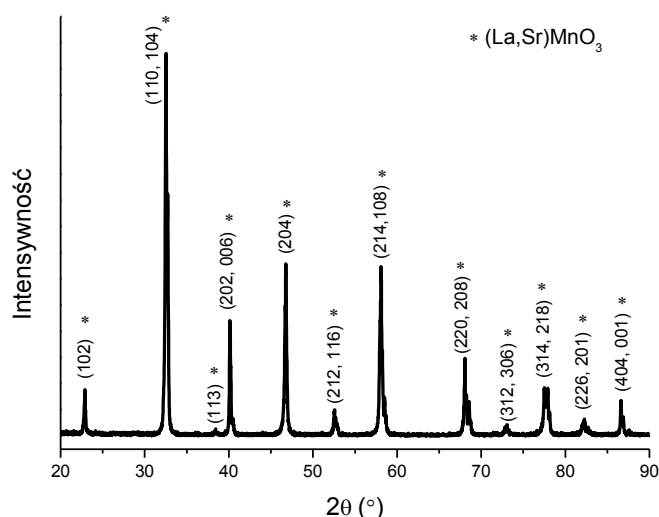
Rozdział 5

Wyniki badań

5.1. Badania weryfikujące poprawność działania modyfikowanej metody Hebba-Wagnera

W niniejszym rozdziale rozprawy doktorskiej przedstawione zostały wyniki badań mające na celu weryfikację przyjętych założeń dotyczących modyfikacji metody Hebba-Wagnera do pomiaru składowej jonowej przewodnictwa elektrycznego. Jako próbkę wzorcową wybrano materiał perowskitowy – domieszkowany strontem manganian lantanu: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSM30). Materiał ten charakteryzuje się wysoką składową elektronową przewodnictwa oraz znacznie niższą składową jonową, spełniając wymagania założone w opracowanej metodzie. Oprócz tego materiał ten jest dobrze scharakteryzowany w literaturze, co umożliwia weryfikację otrzymanych wyników.

W celu określenia podstawowych właściwości materiału LSM30 przeprowadzono badania jego struktury i określono parametry przewodnictwa elektrycznego. Analizę składu fazowego i struktury związku wykonano za pomocą dyfraktometrii rentgenowskiej. Na rysunku 27 przedstawiono dyfraktogram otrzymanej próbki (przygotowanie próbki opisano w rozdziale 4.1.1). Wszystkie otrzymane refleksy przyporządkowano do perowskitowej fazy LSM30 [184-186], co oznacza, że wytworzona próbka jest jednofazowa.



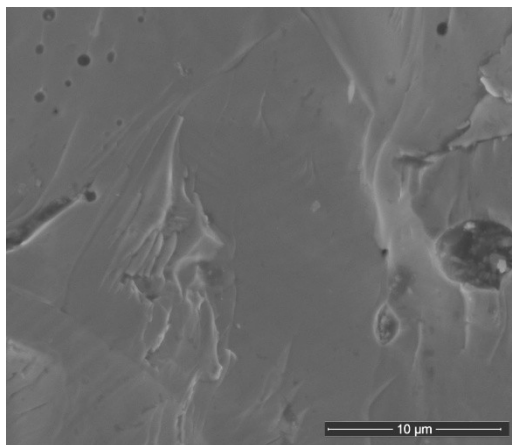
Rys.27. Dyfraktogram próbki LSM30 spiekanej w temperaturze 1350°C przez 24h [183].

Metodą Rietvelda określono parametry komórki elementarnej i grupę przestrzenną badanego materiału. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli 11. Analiza wykazała, że LSM30 ma strukturę trygonalną o grupie przestrzennej $R\bar{3}c$. Wynik zgadza się z pracami Zhenga i współpracowników [185] oraz Shirai i współpracowników [186] dla materiału o takiej samej stechiometrii. Wyznaczona metodą XRD objętość komórki elementarnej (tab.11) jest parametrem potrzebnym do obliczenia przewodności jonowej modyfikowaną metodą Hebba-Wagnera, co zostało opisane w dalszych etapach niniejszego podrozdziału.

Parametr	$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$
a [Å]	5,5064(2)
b [Å]	5,5064(2)
c [Å]	13,3570(3)
V [Å ³]	404,990 (1)
grupa przestrzenna	$R\bar{3}c$
GOF (jakość dopasowania)	2,63

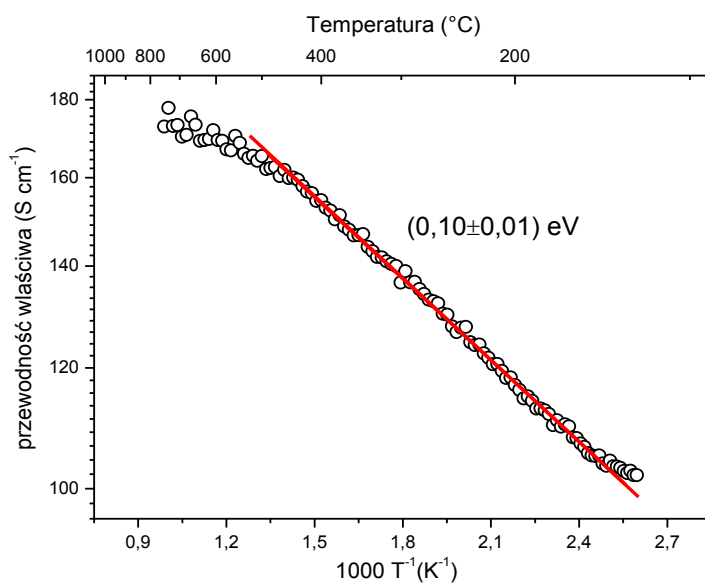
Tab.11. Wyniki analizy Rietvelda dla próbki LSM30.

Jak wspomniano w rozdziale 4.3.4 próbka, którą można zmierzyć modyfikowaną metodą HW cechować się powinna bardzo niską porowatością, aby zapobiec zjawisku dyfuzji tlenu molekularnego przez pory w czasie pomiaru. Wykonane pomiary gęstości i porowatości próbki LSM30 metodą hydrostatyczną potwierdziły, że próbka ma gęstość ($6,33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zbliżoną do teoretycznej i porowatość poniżej 2%. Badania mikrostruktury LSM30 za pomocą mikroskopu SEM (rys.28) potwierdzają niską porowatość układu. Całkowitą przewodność elektryczną próbki LSM30 zbadano stałoprądową metodą czteropunktową. Na rysunku 29 pokazano zależność elektrycznej przewodności właściwej od temperatury, przy czym jest to wykres $\log(\sigma)=f(1000T^{-1})$. Jak widać, wartość przewodności w temperaturze 800°C wynosi około $170 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ponadto, do temperatury ok. 500°C punkty pomiarowe układają się w linię prostą co daje możliwość obliczenia energii aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego z wykresu $\log(\sigma T)=f(1000T^{-1})$.



Rys.28. Obrazy SEM prezentujące przełom badanej próbki LSM30 spieczonej w temperaturze 1350°C przez 24h.

Otrzymany wynik na poziomie $(0,10 \pm 0,01)$ eV potwierdza, że mamy do czynienia z aktywacyjnym transportem elektronów. Powyżej 500°C widoczne jest zmniejszenie dynamiki wzrostu przewodnictwa elektrycznego.



Rys.29. Zależność temperaturowa Arrheniusa materiału LSM30.

Powyższe badania całkowitej przewodności elektrycznej potwierdziły, że wytworzona próbka LSM30 cechuje się wysoką przewodnością elektryczną zdominowaną przez składową elektronową. Zmierzona przewodność elektryczna i energia aktywacji procesu



transportu elektronów są zgodne z otrzymanymi przez Godoi i współpracowników [141] dla próbki o składzie $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$.

Zagadnienie badania przewodnictwa jonowego z gęstą elektrodą blokującą dla elektronów metodą Hebba-Wagnera opisywano wcześniej w literaturze [183; 142; 170]. Procedura badań polega na pomiarach charakterystyk prądowo-napięciowych w odpowiednio dobranych zakresach napięciowych i analizie rezultatów w odniesieniu do przyjętego modelu. Przed przystąpieniem do badań charakterystyk prądowo-napięciowych sprawdzono, czy w układzie o geometrii zastosowanej w niniejszej pracy spełniony jest warunek Hebba-Wagnera dotyczący blokowania elektronów. Warunek ten przedstawił w swojej pracy m.in. Riess [170]:

$$R_{ion}^{LSM30} \ll R_{el}^{YSZ} \quad (93)$$

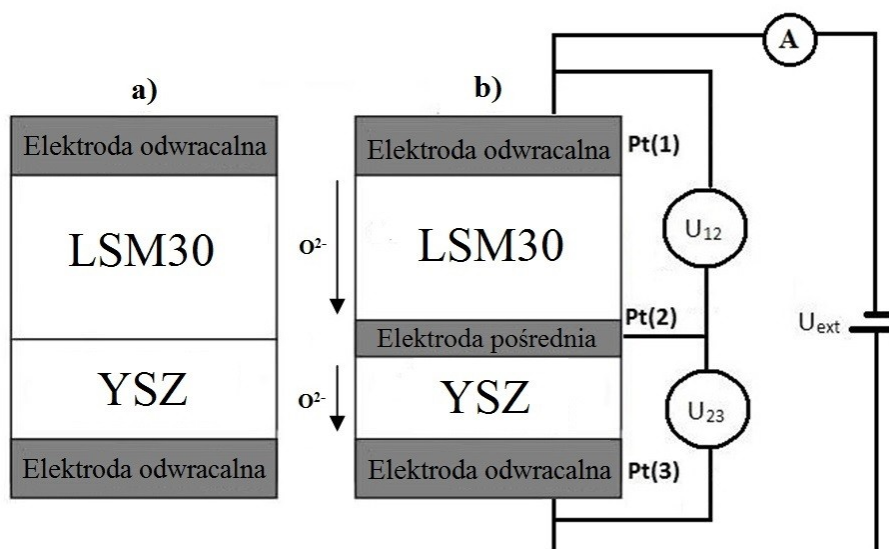
gdzie R_{ion}^{LSM30} oznacza rezystancję jonową badanego mieszanego przewodnika, a R_{el}^{YSZ} jest to natomiast rezystancja elektronowa elektrody blokującej. Jak widać, by układ pracował prawidłowo R_{el}^{SE} musi być znacznie wyższy niż opór jonowy badanego związku MIEC. Korzystając z definicji rezystancji, równanie (93) można zapisać w postaci:

$$\rho_i^{LSM30} L^{LSM30} S^{LSM30-1} \ll \rho_{el}^{YSZ} L^{YSZ} S^{YSZ-1} \quad (94)$$

gdzie ρ_i^{LSM30} , ρ_{el}^{YSZ} , $L^{LSM30/YSZ}$ i $S^{LSM30/YSZ}$ stanowią odpowiednio rezystywności, długość i pole przekroju poprzecznego próbki LSM30 lub YSZ. Korzystając z informacji dotyczącej oporności właściwej próbki LSM30 i YSZ w temperaturze 800°C [141; 187] oszacowano rezystancję jonową LSM30 oraz elektronową elektrody blokującej. Otrzymano wyniki: ~230 Ω i ~2 MΩ odpowiednio dla rezystancji jonowej LSM30 i elektronowej YSZ. Widać więc, że spełniony został warunek (93) i YSZ faktycznie pracuje w układzie jako elektroda blokująca dla elektronów.

W niniejszej rozprawie badany za pomocą metody HW układ składa się z metalicznych elektrod platynowych i próbki mieszanego przewodnika LSM30, umieszczonej w układzie szeregowym z elektrodą blokującą (SE) w formie gęstego materiału o wysokim przewodnictwie jonowym (YSZ). Na rysunku 30 przedstawiono dwie możliwe konfiguracje układu pomiarowego. W pierwszej konfiguracji (rys.30a) próbka badanego mieszanego przewodnika znajduje się w bezpośrednim kontakcie z elektrodą blokującą: (-)Pt | LSM30 | YSZ | Pt(+). Natomiast na rysunku 30b przedstawiono drugie rozwiązanie - układ z elektrodą pośrednią Pt(2), czyli (-)Pt | LSM30 | Pt | YSZ | Pt(+). W obydwu przypadkach zastosowano elektrody

odwracalne metalowe w postaci warstwy platyny o porowatości umożliwiającej przepływ tlenu molekularnego.



Rys.30. Schemat ogólny budowy układu Hebb-Wagnera z elektrodą blokującą dla elektronów a) bez pośredniej elektrody platynowej; b) z pośrednią elektrodą platynową. Sporządzono na podstawie [183].

Aby potwierdzić zasadność stosowania metody w układzie pomiarowym z użyciem platynowej elektrody pośredniej wykonano pomiary natężenia prądu płynącego przez układ w temperaturze 800°C, przy przyłożonym napięciu $U=300$ mV dla obu konfiguracji z rysunku 30a i 30b. Pomiary przeprowadzono po czasie około 20 min od chwili osiągnięcia założonej temperatury w celu termodynamicznego ustabilizowania się układu (w stanie stacjonarnym). W tabeli 12 pokazano wartości prądu i rezystancje interfejsów LSM30/YSZ oraz LSM30/Pt/YSZ oszacowane na podstawie wzoru:

$$R_{int} = R_{zmierzone} - R_{LSM} - R_{YSZ} \quad (95)$$

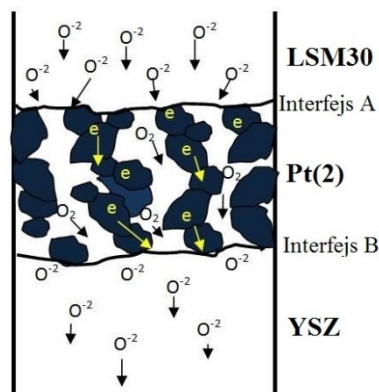
gdzie R_{int} to rezystancja interfejsu, $R_{zmierzone}$ to rezystancja mierzona obliczona z relacji $R = \frac{U}{I}$, R_{YSZ} to rezystancja jonowa elektrody blokującej w 800°C (przewodność YSZ w temperaturze 800°C: $\sigma_{ion}=3,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [187]; wymiary próbki w postaci pastylki: $l=0,5$ mm; $S=0,37 \text{ cm}^2$) a R_{LSM} to rezystancja LSM30. Można zauważyć, że oszacowane wartości R_{int} znacznie się od siebie różnią w zależności od budowy układu. Pomijalnie niska wartość rezystancji interfejsu ($<0,1 \Omega$) w układzie z rysunku 32b w porównaniu do tej obliczonej dla układu bez elektrody pośredniej ($\sim 170 \text{ k}\Omega$) wskazuje na konieczność jej zastosowania przy pomiarze charakterystyk I-U materiałów typu MIEC.

	(-)Pt LSM30 YSZ Pt(+)	(-)Pt LSM30 Pt YSZ Pt(+)
$R_{int} [\Omega]$	$1,7 \cdot 10^5$	$<0,1$

Tab.12. Wyniki pomiarów rezystancji interfejsu LSM30 | YSZ oraz LSM30 | Pt | YSZ.

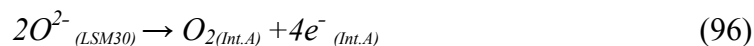
Dodatkowo, jak wspomniano w rozdziale 4.3.4 elektroda platynowa Pt(2) służyć będzie jako elektroda pozwalająca na monitorowanie spadków napięć na poszczególnych elementach układu HW.

W stanie ustalonym, przy tak spolaryzowanym układzie (rys.30b) obserwuje się prąd jonowy płynący przez materiał LSM30 i YSZ. Proponowaną interpretację procesu przepływu tlenu przez elektrodę pośrednią przedstawiono na rysunku 31.



Rys.31. Ilustracja procesu przejścia tlenu przez interfejs LSM30/Pt/YSZ [183].

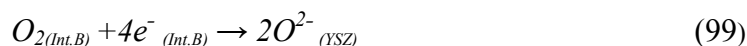
Na rysunku tym pokazano jak jon tlenu dyfunduje z głębi próbki LSM30 w bliski obszar kontaktu z pośrednią elektrodą platynową (oznaczony jako Interfejs A). Dzięki wysokiej aktywności katalitycznej platyny dla reakcji redukcji i utleniania tlenu jony tlenu przechodzą w stan molekularny zgodnie z reakcją utlenienia:



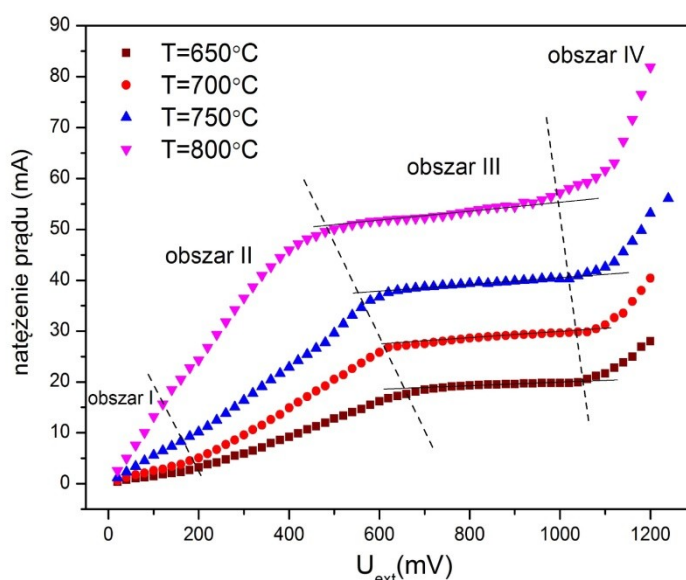
Powstały w tym procesie tlen molekularny dyfunduje przez pory w porowatym materiale elektrody pośredniej od interfejsu A do B, a równocześnie elektrony są transportowane przez platynę do interfejsu B:



Tlen molekularny znajdujący się przy interfejsie B ulega następie reakcji redukcji do postaci tlenu jonowego z udziałem czterech elektronów w platynie, zgodnie z reakcją:



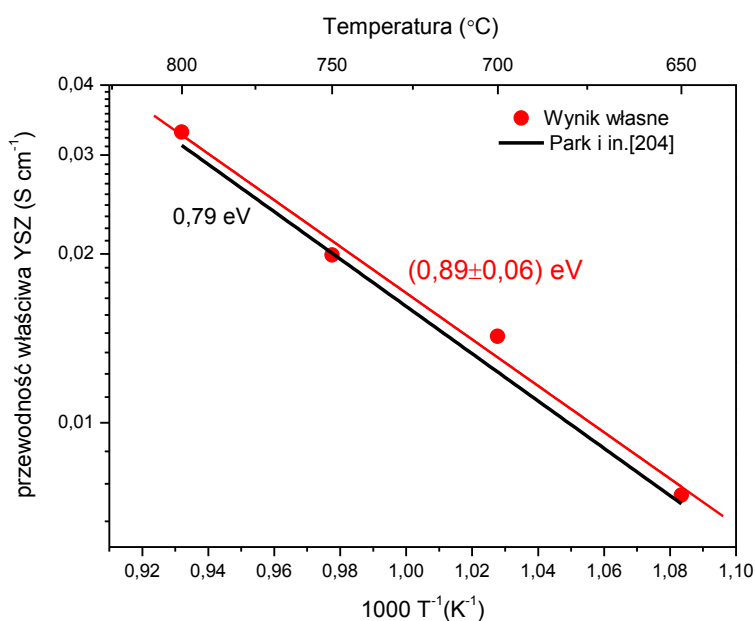
W celu wyznaczenia przewodności jonowej wzorcowej próbki LSM30, wykonano badania charakterystyk prądowo-napięciowych w układzie z pośrednią elektrodą platynową (rys. 30b) w zakresie napięć od 0 do ~1,3 V. Na rysunku 32 przedstawiono charakterystyki prądowo – napięciowe badanego układu HW. Jak można zauważyć zawierają one cztery charakterystyczne obszary. Pierwszy z nich, dla napięć do 200 mV, oznaczony jako obszar I, związany jest najprawdopodobniej z reakcjami wymiany ładunku Butlera-Volmera na elektrodach odwracalnych. W obszarze tym natężenie prądu rosło wraz ze wzrostem temperatury oraz ponadto zaobserwowano nieliniowy wzrost natężenia prądu w funkcji napięcia przyłożonego U_{ext} .



Rys.32. Odpowiedź prądowa w funkcji przyłożonego napięcia zewnętrznego U_{ext} [183].

Kolejnym widocznym na rysunku 32 regionem (II) jest obszar wzrostu prądu w funkcji napięcia. Zmiany prądu są w tym obszarze w przybliżeniu liniowe, co wskazuje na omowy charakter zmian. Założono w niniejszej pracy, iż w zakresie 200-600 mV może być to odpowiedź prądowa od elektrody blokującej. Aby potwierdzić tą hipotezę, w tym zakresie charakterystyki wyznaczono rezystancję dynamiczną $\frac{1}{R} = \frac{\partial I}{\partial U}$ i znając wymiary geometryczne próbki YSZ wyznaczono jej całkowitą przewodność elektryczną. Wykres zmian temperaturowych obliczonych przewodności YSZ wraz z literaturowymi

wynikami badań próbki YSZ wykonanymi przez Parka i współpracowników [187] przedstawiono na rysunku 33. Przewodność materiału silnie rosła wraz z temperaturą a zmiany przewodności na wykresie Arrheniusa okazały się liniowe, co świadczy o aktywacyjnym charakterze procesu. Otrzymano wynik przewodności: $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C i energią aktywacji na proces przewodnictwa jonowego $(0,89 \pm 0,06) \text{ eV}$. Energia aktywacji wyznaczona została z wykresu $\log(\sigma T) - 1000 T^{-1}$.

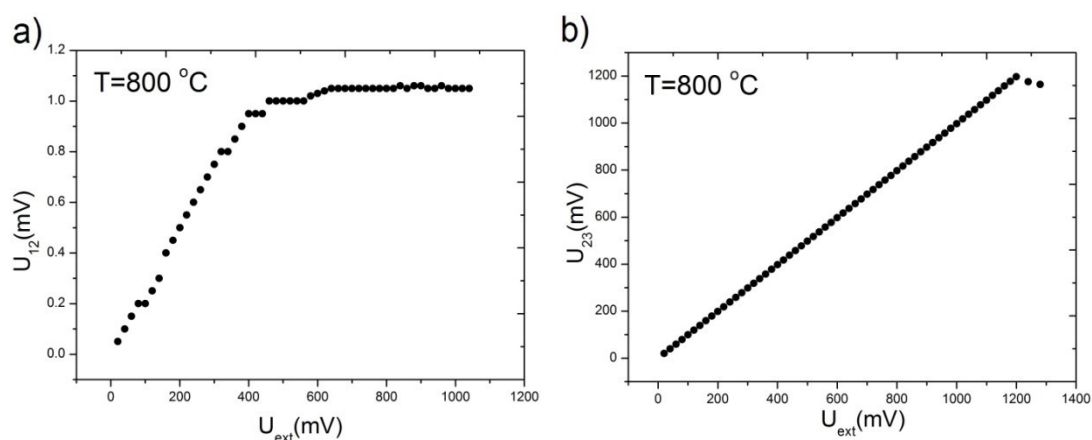


Rys.33. Zależność temperaturowa przewodności właściwej YSZ wyznaczonej z obszaru II zmierzonej w układzie HW charakterystyki prądowo-napięciowej [183].

Powyższe wyniki pomiarów użytej w badaniach elektrody blokującej YSZ bliskie są rezultatom otrzymanym przez Parka i współpracowników [187] dla gęstej próbki YSZ ($3,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w 800°C i energia aktywacji $0,79 \text{ eV}$). Przeprowadzone badania potwierdzają, iż obszar II charakterystyki I-U na rysunku 32 związany jest z odpowiedzią od elektrody blokującej. Podobny obszar na charakterystykach prądowo-napięciowych zauważyli Garzon i współpracownicy [188] w swoich pracach nad czujnikami amperometrycznymi z gęstą barierą dyfuzyjną w postaci materiału typu MIEC na bazie domieszkowanego LaMnO_3 .

Najbardziej charakterystycznym obszarem na krzywej I-U jest III obszar, nazwany „plateau”, gdzie obserwuje się bardzo małe zmiany prądu w funkcji napięcia. W obszarze tym, zakładając bardzo szybką dyfuzję tlenu jonowego przez YSZ,

jedynym ograniczeniem będzie prąd wywołany przez najwolniejszy proces w układzie, czyli ruch jonów tlenu przez LSM30. Średnią wartość natężenia prądu w zakresie „plateau” nazwano „prądem ograniczenia”. W obszarze tym następuje ruch dyfuzyjny jonów tlenowych pod wpływem gradientu ich koncentracji, a natężenie prądu nie ulega znaczącym zmianom w funkcji przyłożonego napięcia. Aby móc prawidłowo opisać przyczynę ruchu jonów tlenowych w próbce LSM30 w obszarze III, zbadano zależność wartości napięć U_{12} oraz U_{23} od napięcia zewnętrznego dla temperatury 800°C. Wyniki pomiarów napięć przedstawiono na rysunku 34.



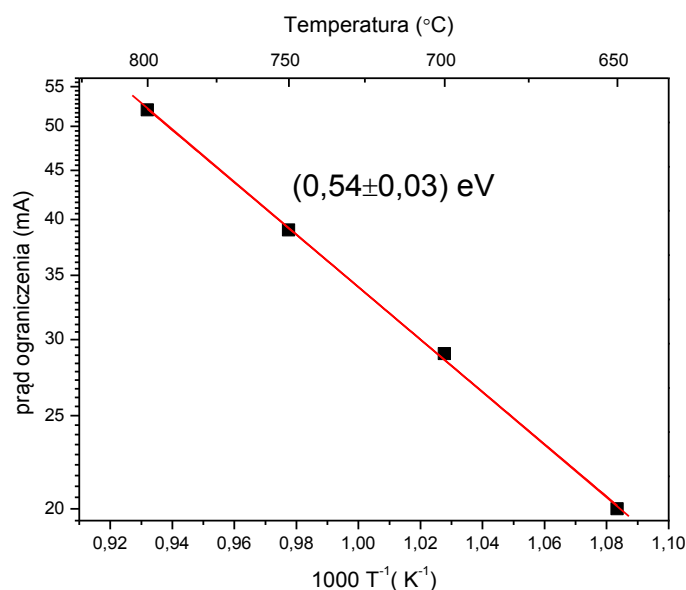
Rys.34. Zależności spadków napięć na elementach układu HW od przyłożonego napięcia zewnętrznego U_{ext} [183].

Pomiary napięć przeprowadzono dla temperatury 800°C po czasie wystarczającym do ustabilizowania się wartości natężenia prądu (badania w stanie stacjonarnym). Należy pamiętać, że w układzie może mieć miejsce również stan nieustalony wówczas, gdy badana próbka MIEC przewodzi w sposób mieszany, a dryf elektronów pod wpływem pola elektrycznego nie został całkowicie wygaszony. Na wykresach łatwo zauważyć, że wartości spadku napięcia na LSM30 są niewielkie, nieprzekraczające 1,1 mV. Związane mogą być one prawdopodobnie z obecnością niewielkich napięć kontaktowych w układzie, bądź napięć wynikających z oporu rzeczywistego porowatych elektrod Pt(1) i Pt(2). Widać też, że napięcie U_{12} osiąga nasycenie dla U_{ext} wynoszącego około 500 mV. Ciekawym jest fakt, że dla tegoż samego napięcia obserwuje się początek występowania poziomego „plateau” prądowego na rysunku 32. Zważywszy na pomijalnie małe w stosunku do YSZ spadki napięć na LSM30 można założyć, że natężenie pola elektrycznego wewnątrz LSM30 jest na równe zero, a ruch jonów tlenu w LSM30

odbywa się jedynie poprzez zjawisko dyfuzji po wakancjach tlenowych, które jest wywołane gradientem koncentracji tlenu na elektrodach Pt(1) oraz Pt(2). W stanie ustalonym prąd ograniczenia jest więc prądem dyfuzyjnym w LSM30, opisywanym m.in. przez współczynnik dyfuzji własnej D_o . Zjawisko transportu tlenu w perowskitach bez obecności pola elektrycznego opisano dokładniej w rozdziale 3.4.3. Badania napięcia U_{23} (rys. 34b) wykazały, że zgodnie z II prawem Kirchhoffa wartości spadku napięcia na YSZ są duże i równe napięciu zewnętrznemu U_{ext} . Otrzymany rezultat wynika z bardzo niskiej składowej elektronowej przewodności elektrycznej w YSZ, nawet w temperaturze 800°C.

Podobne charakterystyki prądowo-napięciowe I-U wykonano dla czterech różnych temperatur. Dla wszystkich z nich badania wykazały występowanie obszaru prądu ograniczenia. Zauważono, że napięcie progowe, przy którym zaczyna się *plateau* na wykresie I(U), zależy od temperatury. Dla temperatury 650°C wynosi 650 mV, natomiast dla temperatury 800°C napięcie to spada do wartości około 500 mV. Tego typu zależność napięcia progowego od temperatury jest spójna z zaproponowanym wyjaśnieniem występowania *plateau* w charakterystykach I-U. Trzeba pamiętać, że energia aktywacji ruchu jonów w YSZ wynosi około 0,90 eV i jest to wartość wyższa niż w LSM30 (0,60 eV). Gdy temperatura rośnie, obserwuje się wolniejszy wzrost temperaturowy przewodności jonowej i prądu ograniczenia w LSM30 w stosunku do wzrostu przewodności w YSZ. Z tegoż powodu należy się spodziewać odwrotnie proporcjonalnej zależności napięcia progowego od temperatury.

Uśrednione wartości natężenia prądu wyznaczonego z obszaru prądu ograniczenia w funkcji odwrotności temperatury przedstawiono na rysunku 35. Otrzymany typowy wykres Arrheniusa na rys. 35 potwierdza hipotezę, że wartości prądu ograniczenia odzwierciedlającego poziom dyfuzji jonów tlenu w LSM30 bez udziału pola elektrycznego zależy silnie od temperatury i ma charakter aktywacyjny. Jest to zachowanie oczekiwane, gdyż wspomniany mechanizm dyfuzji jonów tlenu przez LSM30, dominujący w obszarze III, podlega rozkładowi Boltzmann, silnie zależnemu od temperatury. Obliczona na podstawie zależności prądu ograniczenia od temperatury energia aktywacji wynosi $(0,54 \pm 0,03)$ eV. Wartość energii aktywacji tego procesu jest ponad pięciokrotnie wyższa niż energia aktywacji na przewodnictwo elektronowe (rys.29).



Rys.35. Wykres uśrednionych wartości natężenia prądu w obszarze III od odwrotności temperatury [183].

Podkreślić należy, że wyznaczona energia ma wartość zbliżoną do wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa jonowego, wyznaczonej metodą Hebba-Wagnera dla próbki LSM30 przez grupę Godoi i współpracowników ($E_a=0,50$ eV) [141]. Widać więc, że proces aktywacyjny związany z formowaniem się prądu ograniczenia skorelowany jest silnie ze zjawiskiem przewodnictwa jonowego w badanym materiale. Powyższe badania i analizy potwierdzają, że pomiary w układzie z dodatkową elektrodą Pt(2) pozwalają na wyznaczenie energii aktywacji procesu przewodnictwa jonowego w badanych materiałach typu MIEC poprzez analizę obszaru III charakterystyki I-U. Wyznaczona w ten sposób wartość E_a posłuży do obliczeń wartości przewodności jonowej według założonego modelu, który przedstawiony zostanie w dalszej części tego rozdziału.

W ostatnim obszarze IV na krzywej I-U (rys.32), dla napięć powyżej $\sim 1,1$ V obserwowalny jest gwałtowny wzrost natężenia prądu w funkcji U_{ext} . Ta znacząca zmiana spowodowana jest prawdopodobnie częściową redukcją elektrody blokującej. Przyjmując napięcie 1,1 V oraz ciśnienie tlenu na elektrodzie Pt(3) wynoszące 0,21 atm. na podstawie równania Nernsta oszacować można ciśnienie parcjalne tlenu panujące na elektrodzie Pt(2). Wynik $p_{O_2}=10^{-22}$ atm. świadczy o silnie redukcyjnej atmosferze panującej w szczelnym obszarze Pt(2). Ekspozycja elektrody blokującej na taką atmosferę powoduje jej częściową redukcję i w konsekwencji wzrost składowej elektronowej, co prowadzi do nagłego wzrostu natężenia prądu i spadku napięcia U_{23} .

Podobny obszar dekompozycji w swoich charakterystykach zauważyli też Garzon i współpracownicy [188] w odniesieniu do pracy czujnika amperometrycznego z gęstą barierą w formie materiału typu MIEC.

Opis zjawiska przewodnictwa jonowego w ceramikach perowskitowych zamieszczono w rozdziale 3.4.1 i 3.4.3. Mechanizm hoppingu jonów tlenowych polega na przeskoku jonu do sąsiedniej, nieobsadzonej wakancji tlenowej poprzez barierę energetyczną. Prawdopodobieństwo tego przejścia opisane może być m.in. przez rozkład Boltzmanna i zależy od średniej częstotliwości przeskoków ν . Od tej częstotliwości zależy również współczynnik dyfuzji własnej D_o , opisujący mechanizm dyfuzji jonów tlenu w stanie ustalonym (m.in. w układzie Hebba-Wagnera). Równanie (68) można przekształcić do postaci, w której wartość D_o zależy od parametru stałej sieciowej, średniej częstotliwości przeskoku oraz ilości nieobsadzonych sąsiadujących wakancji tlenowych:

$$D_o = \alpha a^2 \nu N_d \quad (100)$$

gdzie α oznacza współczynnik zależny od struktury krystalograficznej (np. 1/6 dla struktury regularnej, w której dyfuzja odbywa się w trzech kierunkach), a to parametr komórki elementarnej wyznaczony na podstawie pomiarów XRD, ν opisuje średnią częstotliwość przeskoków jonów, natomiast N_d to koncentracja nieobsadzonych, sąsiednich wakancji tlenowych [189]. Średnia częstotliwość przeskoków ν podlega rozkładowi Boltzmanna i wyraża się wzorem:

$$\nu = \nu_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} = \frac{kT}{h} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (101)$$

gdzie ν_0 to częstotliwość własna (z ang. *attemp frequency*) zależna od drgań termicznych atomów (zależy liniowo od temperatury), h to stała Plancka, a E_a to energia aktywacji [149]. W niniejszej rozprawie zaproponowano podejście wyznaczenia przewodności jonowej na podstawie równania:

$$\sigma_{ion} = \frac{4\alpha a^2 e^2 C_o N_d}{h} e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (102)$$

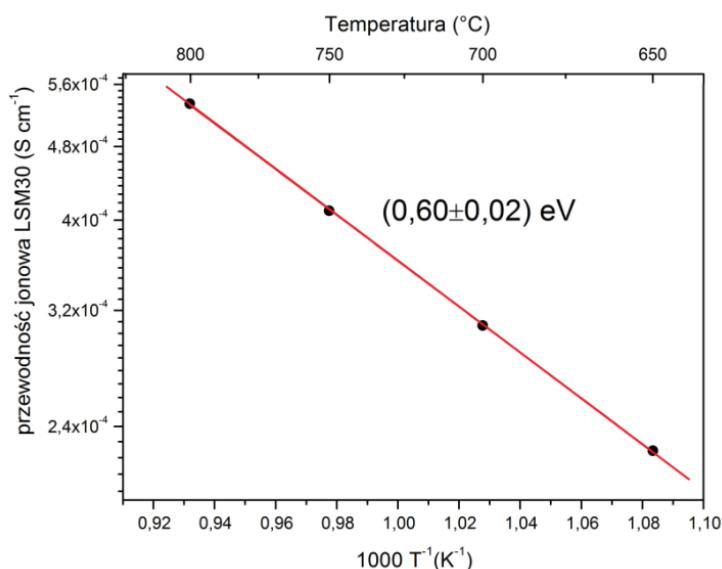
Otrzymano je wstawiając równanie (101) do równania (100), a to z kolei do równania (71). Do obliczeń użyto energii aktywacji E_a wyliczonej z temperaturowej zależności prądu ograniczenia, przedstawionej na rysunku 35. Parametr C_o (koncentracja wakancji tlenowych) zaczerpnięto z doniesień literaturowych [149]. Należy tutaj wspomnieć, iż aby móc zastosować poprawnie opisany model, mierzony materiał typu MIEC wykazywać powinien bardzo wysokie przewodnictwo elektronowe, by spełniony mógł

być warunek $\Delta\tilde{\mu}_{el} \rightarrow 0$ i ruch jonów był dyfuzyjny, odbywający się jedynie z powodu gradientu koncentracji jonów tlenowych. Wówczas spełniony powinien być też warunek: $\Delta\tilde{\mu}_{el} \ll \Delta\mu_O$.

W celu obliczenia przewodności jonowej badanej próbki mieszanego przewodnika LSM30 wyznaczono koncentrację wakancji tlenowych na podstawie pracy Mizusakiego i współpracowników [149]. Autorzy korzystali z relacji między koncentracją domieszek x (w tej pracy $x=0,3$), niestechiometrią tlenu d oraz ciśnieniem parcjalnym tlenu pO_2 :

$$p(O_2) = 12 \cdot (2K_{ox})^{-2/3} \cdot \left(\frac{2d}{3+d}\right)^6 \left(\frac{3-17d-9x+xd}{3+d}\right)^{-2/3} \quad (103)$$

gdzie K_{ox} to stała równowagi reakcji utleniania. Przewodność jonową badanej próbki LSM30 dla czterech badanych temperatur obliczono korzystając ze wzorów (102), (103) oraz z wyznaczonej energii aktywacji formowania się prądu ograniczenia (rys.35). Wyniki te przedstawiono na rysunku 36. Jak można zauważyć, przewodność jonowa badanego materiału rośnie ze wzrostem temperatury zgodnie z zależnością Arrheniusa (równanie (48)). Świadczy to o aktywacyjnym procesie przewodnictwa jonowego. Dla temperatury 800°C otrzymano wynik $\sigma_{ion} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, który jest bliski wartości otrzymanej przez Godoi i współpracowników [141] wynoszącej $6,3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.



Rys.36. Temperaturowa zależność przewodności jonowej wyznaczonej za pomocą modyfikowanej metody Hebba-Wagnera dla próbki $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3\pm\delta}$ [183].

Wyznaczona z wykresu $\log(\sigma T) = f(1000/T)$ (rys.36) wartość energii aktywacji na proces przewodnictwa jonowego wynosi $(0,60 \pm 0,02) \text{ eV}$ i jest większa o niecałe 20%

od wartości 0,50 eV podanej przez autorów [141]. Różnica ta może wynikać prawdopodobnie z niewielkiej różnicy w mikrostrukturze próbki (porowatość, rozmiar ziaren) bądź z zastosowania nieco różniącej się konfiguracji pomiarowej. W przypadku niniejszej pracy wykorzystano konfiguracja dwupunktową HW, natomiast w pracy Godoi i współpracowników przedstawiono wyniki otrzymane w wyniku pomiarów z użyciem konfiguracji czteropunktowej [141]. Łatwo też zauważyć, iż energia aktywacji otrzymana z temperaturowej zależności prądu ograniczenia różni się od tej obliczonej z rysunku 36. Różnica ta jest wynikiem dodatkowej temperaturowej zależności koncentracji wakancji tlenowych, występujących we wzorze (102) w czynniku przedeksponencjalnym.

W niniejszym podrozdziale rozprawy doktorskiej przedstawiono wyniki pozwalające na potwierdzenie funkcjonalności modyfikowanej metody Hebba-Wagnera do pomiaru przewodności jonowej materiałów typu MIEC [168; 169]. Zaproponowana i zaprezentowana metoda pomiaru prądu dyfuzyjnego w stanie ustalonym w próbce mieszanego przewodnika jonowo-elektronowego pozwala na wyznaczenie energii aktywacji procesu formowania się tego prądu, która to może być wykorzystana w zaproponowanym modelu obliczeniowym przewodności jonowej bazującym na rozkładzie Boltzmanna. Wykazano też, że dodatkowa elektroda pośrednia użyta w tej pracy między badaną próbką a elektrodą blokującą pozwala nie tylko zniwelować dużą rezystancję kontaktową między badaną próbką MIEC a elektrodą blokującą, ale dzięki niej możliwa jest również dokładna rejestracja spadków napięć na poszczególnych elementach układu. Dzięki pomiarowi spadku napięcia na badanej próbce MIEC możliwe jest stwierdzenie, czy ruch jonów odbywa się jedynie w obecności gradientu potencjałów chemicznych tlenu, czy również w obecności dodatkowego pola elektrycznego. Znając zależność temperaturową koncentracji wakancji tlenowych (np. na podstawie pomiarów TG) za pomocą niniejszej metody możliwe jest wyznaczenie wartości przewodności jonowej. Na podstawie pomiarów układu z gęstą próbką LSM30, obliczono przewodność jonową próbki wzorcowej posiadającej wysoką liczbę t_{el} . Otrzymano wynik $\sigma_{ion} = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C i energię aktywacji $(0,60 \pm 0,02) \text{ eV}$. Rezultaty te okazały się zgodne z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi przewodności jonowej materiału $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3 \pm \delta}$ [141]. Za pomocą zaprezentowanych wyników można stwierdzić, że metoda jest funkcjonalna i pozwala na wyznaczenie przewodności jonowej materiałów typu MIEC z wysoką liczbą

przenoszenia dla elektronów. Na podstawie pracy Reiss'a [170] i obserwacji własnych można sformułować warunki, które muszą być spełnione, aby pomiar zmodyfikowaną metodą Hebba –Wagnera był prawidłowy:

- badany materiał powinien spełniać warunek: $R_{ion}^{MIEC} \ll R_{el}^{SE}$;
- współczynnik temperaturowej rozszerzalności liniowej badanego materiału powinien być zbliżony do współczynnika materiału elektrody blokującej;
- badany materiał powinien posiadać zbliżoną gęstość do gęstości teoretycznej, aby zapobiec dyfuzji tlenu molekularnego przez pory;
- materiał uszczelniający układ, zwłaszcza w okolicach interfejsu MIEC/Pt(2)/YSZ, posiadać powinien współczynnik temperaturowej rozszerzalności liniowej zbliżony do pozostałych elementów układu.

5.2. Wpływ domieszkowania podsieci tytanu na właściwości strukturalne i elektryczne tytanianu strontu

W rozdziale tym zaprezentowane zostaną wyniki badań strukturalnych i właściwości elektrycznych domieszkowanego itrem i żelazem tytanianu strontu. Na podstawie doniesień literaturowych i wcześniejszych badań własnych wybrano domieszkę podsieci strontu itrem w stałej ilości 7% molowych [149; 190]. Parametrem zmiennym jest domieszka żelaza w zakresie od 0 do 80 % molowych. W pracy przyjęto następujące notacje badanych próbek: YSTO dla próbki niedomieszkowanej oraz YSTFx, gdzie x oznacza procent molowy domieszki żelaza w podsieć tytanu (np. YSTF20 to $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$). Część przedstawionych w niniejszym podrozdziale wyników opublikowana została w czasopiśmie *Central European Journal of Physics* [149]. Dalsza część jest obecnie przygotowywana do publikacji.

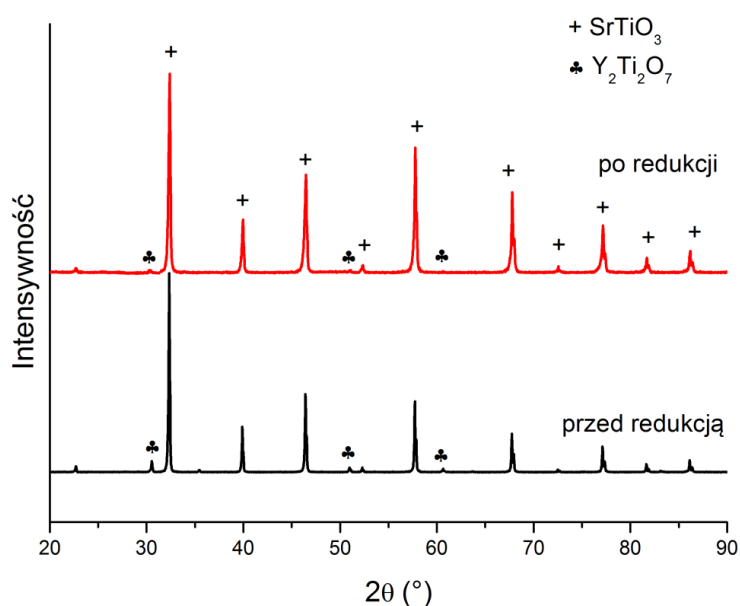
5.2.1. Badania wpływu domieszkowania tytanianu strontu na jego strukturę

a) *Badania wpływu redukcji na właściwości strukturalne materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$.*

W celu zbadania właściwości wytworzonego materiału YSTO poddano go dodatkowemu procesowi redukcji poprzez wygrzewanie go w atmosferze wodoru i w wysokiej temperaturze 1400°C przez 12h. Jak opisano w rozdziale 3.2.3 redukcja w atmosferze o niskim ciśnieniu parcjalnemu tlenu powoduje wybudowanie się tlenu ze struktury, a w konsekwencji zmianę nie tylko przewodności materiału, ale również jego mikrostruktury.

Na potrzeby badań wytworzono związek domieszkowanego itrem tytanianu strontu o składzie $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ przy użyciu dwuetapowej metody syntezy w fazie stałej. Strukturę otrzymanego materiału zbadano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej, natomiast skład chemiczny próbki zweryfikowano metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Przeanalizowano skład fazowy otrzymanego materiału przed i po procesie redukcji w atmosferze wodorowej. Zastosowano metodę Rietvelda do przeprowadzenia analizy ilościowej składu fazowego i obliczono podstawowe parametry komórki

elementarnej. Na rysunku 37 przedstawiono wyniki w postaci dyfraktogramów rentgenowskich materiału przed i po redukcji w temperaturze 1400°C przez 10h. Na dyfraktogramie widoczne są głównie refleksy pochodzące od tytanianu strontu (komórka regularna o grupie przestrzennej $Pm-3m$). Zarówno przed jak i po redukcji w atmosferze wodoru w wynikach XRD widać refleksy pochodzące również od obcej fazy zwanej fazą pirochlorową $Y_2Ti_2O_7$. Faza ta zwykle występuje w ilościach śladowych w domieszkowanym itrem tytanianie strontu dla koncentracji itru wyższych niż 8% [52].



Rys.37. Dyfraktogramy rentgenowskie próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ wytworzonej a) metodą syntezy w fazie stałej w 1400°C przez 12h; b) poddanej dodatkowo redukcji w atmosferze czystego wodoru w 1400°C przez 12h.

W niniejszej pracy wytrącenia w formie $Y_2Ti_2O_7$ zauważono jednak dla nieco niższej koncentracji domieszki itru w podsięć strontu (7%). Podobny efekt dla tego samego składu zauważyli Huang i współpracownicy [67]. Po procesie redukcji w atmosferze wodoru struktura perowskitu $Pm-3m$ została zachowana (rys.38). Jednakże intensywność refleksu pochodzącego od fazy pirochlorowej uległa zmniejszeniu co wskazuje na jej rozkład podczas procesu redukcji. Itr pochodzący z rozkładu $Y_2Ti_2O_7$ może wbudowywać się w wakancje strontowe V_{Sr}'' powstające obok wakancji tlenowych w procesie redukcji [149]. Metodą Rietvelda przeprowadzono analizę pozwalającą na wyznaczenie ilościowego udziału faz $SrTiO_3$ oraz $Y_2Ti_2O_7$ w układzie oraz parametru komórki elementarnej a . Rezultaty analizy przedstawiono w tabeli 13. Dodatkowo w tabeli tej przedstawiono wyniki pomiarów gęstości i porowatości próbek zmierzonych

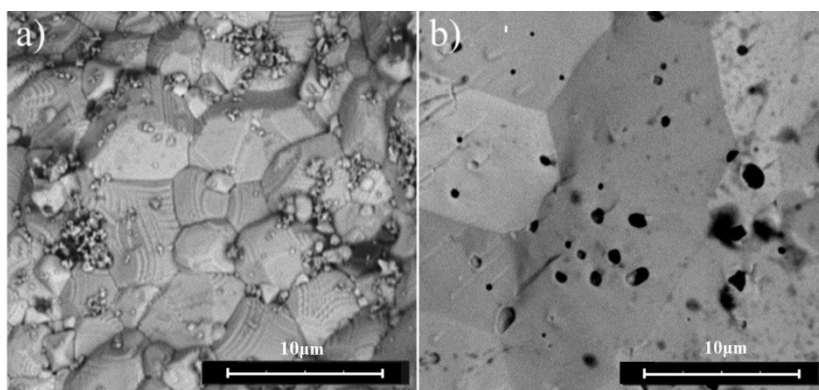
metodą hydrostatyczną. Pokazane wartości parametru komórki elementarnej a różnią się w zależności od warunków wygrzewania. Komórka elementarna próbki przed redukcją w atmosferze wodoru okazała się mniejsza $a=3,9053(1)$ Å niż po procesie redukcji $a=3,9064(1)$ Å. Wyższa wartość a dla próbki zredukowanej spowodowana jest prawdopodobnie wzrostem koncentracji jonów Ti^{3+} w układzie, posiadających większy promień jonowy (0,670 Å) w stosunku do jonów Ti^{4+} (0,605 Å) [190].

Parametr	Przed redukcja	Po redukcji
a [Å]	3,9053(1)	3,9064(1)
V [Å ³]	59,5611(1)	59,6115(1)
Grupa przestrzenna	$Pm-3m$	$Pm-3m$
GOF	2,21	2,44
% SrTiO ₃	94	98
% Y ₂ Ti ₂ O ₇	6	2
Gęstość teoretyczna [gcm ⁻³]	5,015	5,015
Gęstość zmierzona [gcm ⁻³]	4,890	4,910
Porowatość [%]	~3	~2

Tab.13. Wyniki analizy Rietvelda dla próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ przed i po procesie redukcji w atmosferze wodoru.

Przeprowadzana za pomocą metody Rietvelda analiza ilościowa pokazała obecność dwóch faz, ze znaczącym udziałem fazy SrTiO₃ – 94% dla próbki przed redukcją i 98% dla próbki po redukcji.

Mikrostrukturę materiałów $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ przed i po procesie redukcji zobrazowano za pomocą mikroskopu SEM i pokazano na rysunku 38. Na podstawie obrazu SEM przedstawiającego próbkę niepoddaną procesowi redukcji (rys.38a), zauważyć można średni rozmiar ziaren przekraczający 3 µm i niską porowatość (rzędu 3% zmierzoną metodą Archimedes). Ponadto widoczne liczne wytrącenia, najprawdopodobniej związane są z widoczną na XRD fazą Y₂Ti₂O₇. Po procesie redukcji natomiast (rys.38b) zaobserwowano rozrost ziaren do poziomu 10 µm i zmniejszenie się ilości wtrąceń obcej fazy pirochlorowej.



Rys.38. Obrazy SEM przelomów próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ a) przed procesem redukcji; b) po procesie redukcji w H_2 [149].

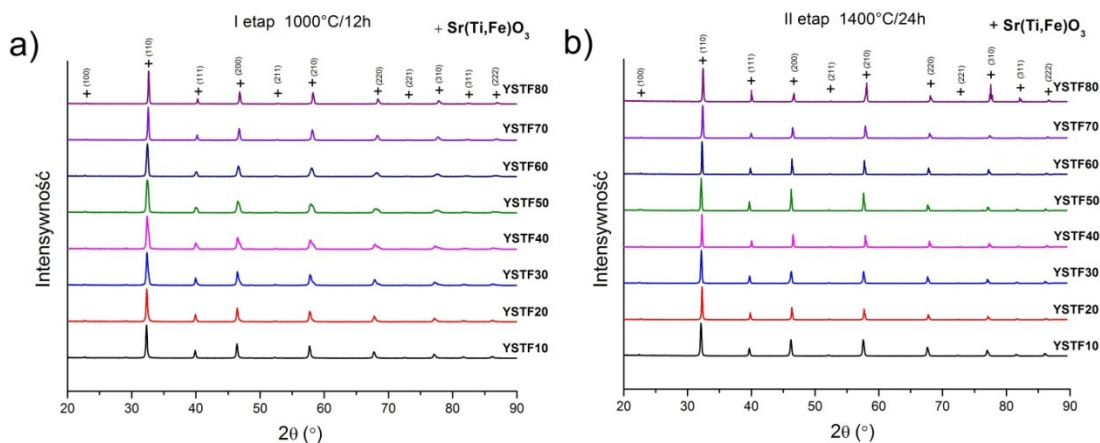
Podobne zjawisko wzrostu ziaren po redukcji YSTO w bardzo niskich pO_2 obserwował Huang i współpracownicy oraz Li i współpracownicy [67; 191] dla $SrTiO_3$. Efekt powiększenia się rozmiaru ziaren po redukcji w H_2 może być spowodowany przez dodatkową ekspozycję na wysoką temperaturę przez 12h. Gęstość próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ po procesie redukcji wyniosła ($4,910 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

b) Badanie wpływu domieszkowania żelazem na parametry struktury.

Jedną z tez niniejszej rozprawy zakłada wykazanie wpływu domieszkowania tytanianu strontu pierwiastkami takimi jak itr czy żelazo na właściwości strukturalne i elektryczne pod kątem osiągnięcia mieszanego przewodnictwa jonowo-elektronowego i możliwości zastosowania tych materiałów w urządzeniach elektrochemicznych. Badania wykonano dla składów $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$, gdzie x wynosił 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 oraz 0,8. Oczywistym jest, że proces domieszkowania dla koncentracji domieszek w zakresie od 10 do 50 % mol. jest domieszkowaniem tytanianu strontu żelazem w podsić tytanu. Z kolei powyżej 50% mol. proces domieszkowania można rozważać jako proces domieszkowania struktury $SrFeO_3$ poprzez czterowartościowy tytan Ti^{4+} . W niniejszej pracy zinterpretowane zostaną rezultaty badań struktury i właściwości elektrycznych badanych ceramiek.

Uformowane pod ciśnieniem 250 MPa pastylki materiału po I etapie syntezy charakteryzowały się niską gęstością i słabą wytrzymałością mechaniczną. Dlatego w celu przygotowania ich do badań elektrycznych spieczono całą serię badanych materiałów podczas II etapu syntezy, czyli w temperaturze 1400°C przez 24h w atmosferze powietrza. Dyfraktogramy dla serii próbek przygotowanych metodą syntezy

w fazie stałej w atmosferze powietrza po I etapie syntezy (1000°C przez 12h) przedstawia rysunek 39a, natomiast rezultaty dla tej samej serii materiałów po procesie spiekania 1400°C przez 24h w temperaturze pokazano na rysunku 39b.



Rys.39. Dyfraktogramy rentgenowskie serii próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ dla całego zakresu domieszek, wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej a) w 1000°C przez 12h; b) spieczonych dodatkowo w 1400°C przez 24h w powietrzu.

Dyfraktogramy pokazują, że jednofazowy materiał otrzymano już po I etapie syntezy w 1000°C przez 12h w powietrzu. Wszystkie wyróżnione symbolem „+” maksima dyfrakcyjne odpowiadają w badanych składach fazie $Sr(Ti,Fe)O_3$. Wynik wskazuje, że w badanych składach poddanych jedynie pierwszemu etapowi syntezy nie zaobserwowano obcych faz. Warto przypomnieć, że w próbce niedomieszkowanej $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ wytwarzanej w tych samych warunkach obserwuje się obcą fazę $Y_2Ti_2O_7$ (rys.37). Analiza dyfraktogramów pokazuje, że wyższy stopień domieszkowania prowadzi do przesunięcia wykresu XRD w kierunku wyższych kątów, co spowodowane jest nieco mniejszym rozmiarem komórki elementarnej żelazianu strontu w stosunku do tytanianu strontu. Wyniki XRD dla otrzymanych ceramiek przedstawiono na rysunku 39b. Wyróżnione refleksy na widocznym dyfraktogramie odpowiadają dokładnie fazie $Sr(Ti,Fe)O_3$ o grupie przestrzennej $Pm-3m$. Widać, że po II etapie syntezy wraz ze wzrostem koncentracji żelaza obserwuje się przesunięcie wykresu w kierunku wyższych kątów. Wyniki pokazują zatem, że metodą syntezy w fazie stałej możliwe jest otrzymanie materiałów wolnych od obcych faz i zanieczyszczeń w szerokim zakresie koncentracji domieszek. Warto też zauważyć, że mimo podobnej temperatury spiekania materiału $SrTiO_3$ domieszkowanego w szerokim zakresie żelazem, na dyfraktogramach nie zauważono obecności fazy pirochlorowej

$Y_2Ti_2O_7$. Fakt ten świadczyć może o większej stabilności struktury perowskitu z żelazem w podsieci B i o rozszerzeniu granicy rozpuszczalności itru w strukturze. Analiza dyfraktogramów ceramiki odpowiednio po I i II etapie syntezy potwierdziła, że szerokość połówkowa największego refleksu ($\sim 32,2^\circ$) zmniejszyła się po II etapie syntezy, co świadczy o wzroście średnich rozmiarów kryształitów w próbkach poddanych wyższej temperaturze spiekania, tj. 1400°C .

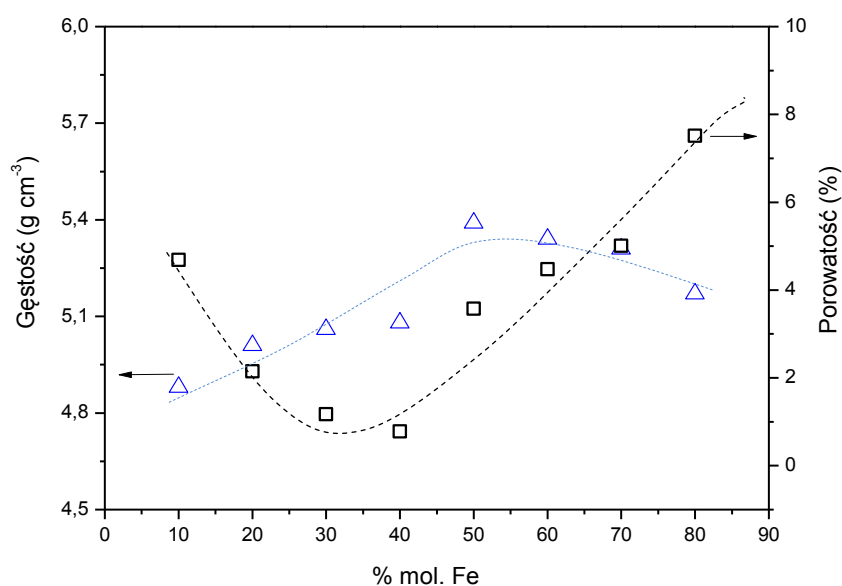
Dyfraktogramy rentgenowskie reprezentatywnych próbek YSTF20 i YSTF80 poddano analizie Rietvelda w celu określenia parametru komórki elementarnej oraz grupy przestrzennej. Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 14.

Parametr	$Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$	$Y_{0,07}Sr_{0,93}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$
a [Å]	3,9095(1)	3,8786(1)
V [Å ³]	59,7535(2)	58,348(2)
Grupa przestrzenna	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>
GOF	2,79	1,74

Tab.14. Wyniki porównawcze analizy Rietvelda dla próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ oraz $Y_{0,07}Sr_{0,93}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonych dwuetapowo metodą syntezy w fazie stałej.

Wyniki pokazują, że oba związki to materiały o strukturze regularnej, o grupie przestrzennej *Pm-3m* z parametrem komórki elementarnej odpowiednio wynoszącym 3,9095(1) Å dla $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ oraz 3,8786(1) Å dla $Y_{0,07}Sr_{0,93}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$. Zarówno dla jednego, jak i drugiego z analizowanych składów obserwuje się zmianę rozmiaru *a* na skutek domieszkowania. Zmniejszenie parametru komórki *a* ze wzrostem koncentracji domieszki żelaza od 10 do 80 % mol. spowodowane jest różnicą w promieniu jonowym bazowych kationów podsieci A i B oraz domieszki wprowadzonych do struktury analizowanych materiałów. Większy promień jonowy posiada kation Ti^{4+} (0,605 Å dla liczby koordynacyjnej 6) w stosunku do kationu Fe^{4+} (0,585 Å) występującego w materiale YSTFO [190].

Zbadano gęstość i porowatość wytworzonych materiałów. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 40.

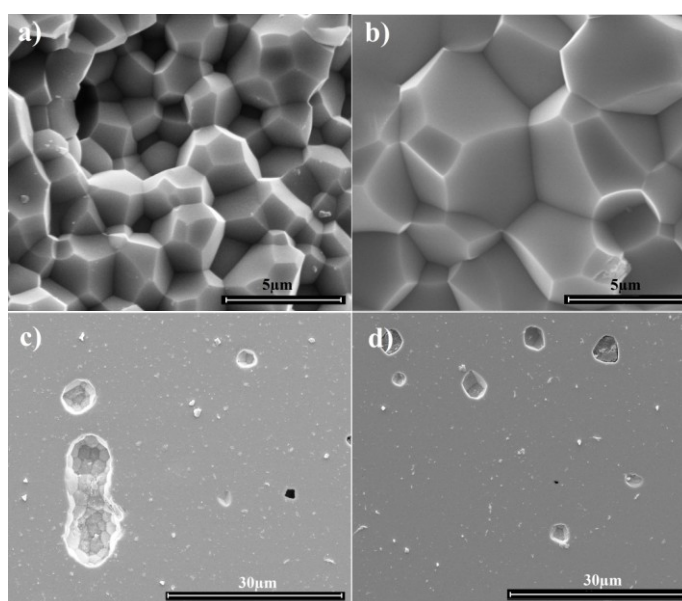


Rys.40. Rezultaty pomiarów gęstości i porowatości ceramiek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ metodą Archimedesą. Linia na wykresie stanowi jedynie linię pomocniczą dla oka.

Jak można zaobserwować na rys.40, w całym zakresie składów badane ceramiki posiadały gęstość zbliżoną do teoretycznej o wartości nie mniejszej niż 93% gęstości teoretycznej, która wynosi $5,59 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ dla $SrFeO_3$ oraz $5,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ dla $SrTiO_3$ [100]. Minimum porowatości zaobserwowano dla domieszkowanego żelaza w $SrTiO_3$ w ilości odpowiednio 20-40%. Powyżej 40% mol. wraz ze wzrostem koncentracji domieszki porowatość ceramiek systematycznie wzrastała.

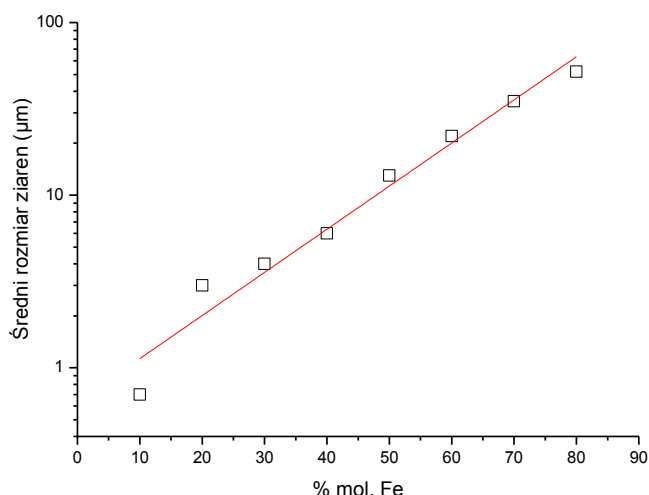
Wpływ koncentracji domieszki żelaza na mikrostrukturę związków $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ zbadano również metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Zobrazowano zarówno polerowane powierzchnie, w celu jakościowego określenia porowatości próbek i weryfikacji ich składu chemicznego metodą EDS oraz przełomy ceramiek w celu wyznaczenia ich średnich rozmiarów ziaren. Rysunek 41 ilustruje typowe przykłady powierzchni wypolerowanych oraz przełomów dwóch wybranych składów charakteryzujących się różną koncentracją domieszki żelaza (30 i 40% mol.). Jak widać na pokazanych rysunkach, otrzymane ceramiki cechują się dużą gęstością i równomierną dystrybucją ziaren o rozmiarach $\sim 4 \mu\text{m}$ dla próbki YSTF30 oraz $\sim 6 \mu\text{m}$ dla YSTF40 (rys.41a i 41b). Analiza wykazała, że średni rozmiar ziaren rośnie wraz ze wzrostem koncentracji domieszki żelaza. Podobną tendencję zauważyć można u Shana i współpracowników w ich pracy nad materiałem $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ wytworzonym metodą zol-żel [146] oraz w pracy Yoon'a i współpracowników [192], w

której badano ten sam materiał, lecz wytworzony metodą syntezy w fazie stałej. Jak opisano w rozdziale 3.2.3. domieszka o charakterze akceptorowym w podsić Ti^{4+} tytanianu strontu może doprowadzić do wzrostu koncentracji wakancji tlenowych i w konsekwencji usprawnić znacząco transport masy pozwalającej na większy rozrost ziaren.



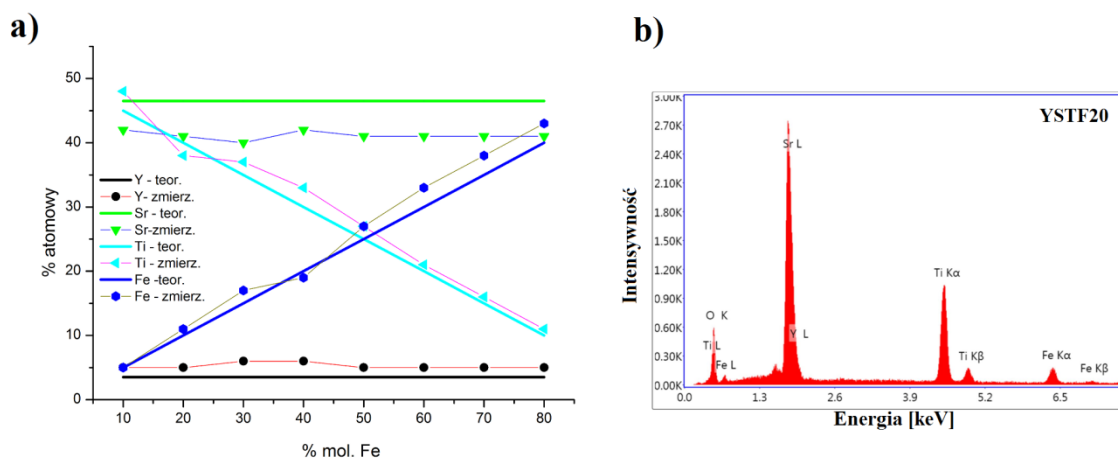
Rys.41. Obrazy SEM przelomu a) próbki YSTF30; b) próbki YSTF40 (powiększenie 10000x) oraz wypolerowanych powierzchni próbek c) YSTF30 oraz d) YSTF40 (powiększenie 2500x).

Zestawione rezultaty oszacowanych rozmiarów ziaren $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ dla domieszek żelaza z zakresu 10-80 % mol. przedstawiono na rysunku 42. Widać, iż wielkość ziaren rośnie wraz z koncentracją żelaza, aż do wartości ok. 50 μm dla YSTF80. Wszystkie badane próbki po wypolerowaniu zbadano mikroskopem SEM z wykorzystaniem analizy EDS celem weryfikacji składu chemicznego i określenia rzeczywistej koncentracji pierwiastków w materiale. Wyniki pomiaru rzeczywistego składu molowego wraz z teoretycznym przedstawiono na rysunku 43a. Na rysunku 43b pokazano również przykładowe widmo EDS dla próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Wyniki badań XRD i SEM z EDS pokazują, że metoda syntezy w fazie stałej pozwala więc na uzyskanie próbek jednofazowych, o dobrze zdefiniowanych koncentracjach domieszek.



Rys.42. Średnie rozmiary ziaren oszacowane na podstawie zdjęć SEM w funkcji koncentracji domieszki żelaza.

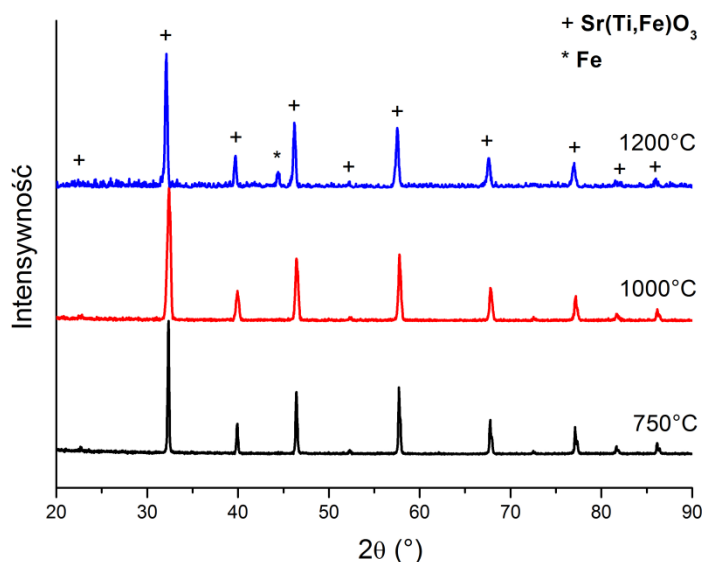
Widoczna na rysunku 43 systematyczna rozbieżność zmierzonych wartości koncentracji strontu i koncentracji teoretycznych dla wszystkich składów spowodowana jest prawdopodobnie częściowym przekrywaniem się refleksów pochodzących od itru i strontu (rys.43b), co prowadzić może do częściowego zaniżenia ilości strontu w uzyskanym wyniku analizy ilościowej.



Rys.43. Atomowy procent danych pierwiastków w serii próbek a) $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ otrzymany na podstawie analizy EDS; b) przykładowe widmo EDS próbki YSTF20.

Po weryfikacji składu i określeniu struktury próbek domieszkowanego tytanianu strontu przeprowadzono badania własności elektrycznych, w tym przewodności elektronowej i jonowej. W tym celu badaną serię próbek poddano procesowi redukcji w atmosferze czystego wodoru (czystość >99,9%). W celu zbadania wpływu temperatury

ekspozycji na strukturę, na podstawie analizy literatury i badań własnych wybrano do redukcji, w temperaturach odpowiednio 750, 1000 oraz 1200°C przez 12h, próbki YSTF20. Dyfraktogramy rentgenowskie przedstawiające wyniki badań XRD próbek poddanych redukcji w różnych temperaturach pokazano na rysunku 44.

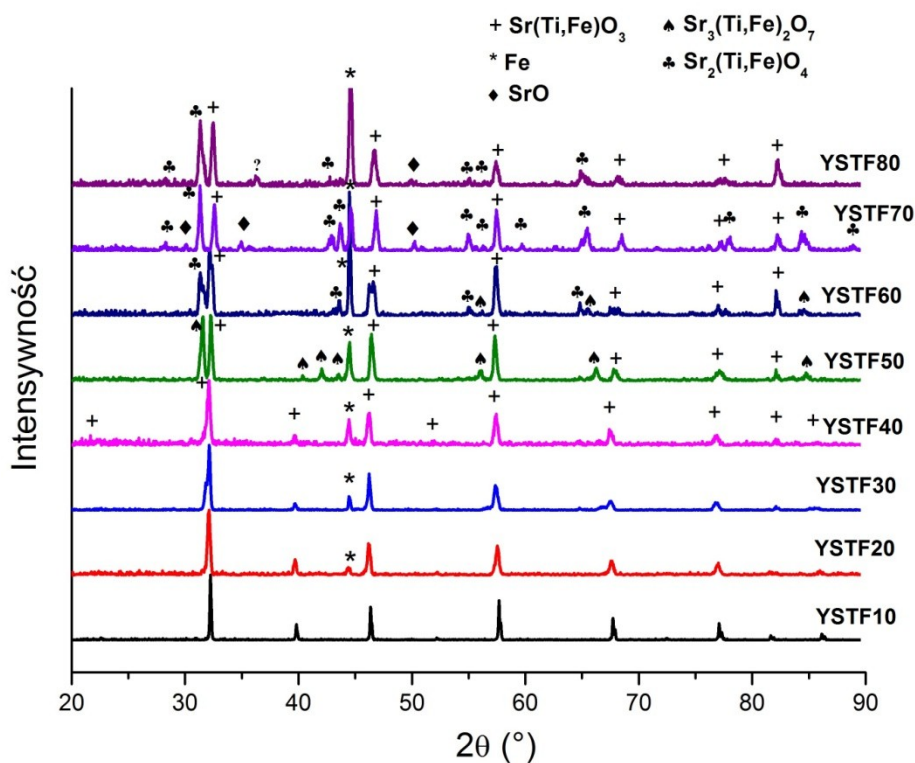


Rys.44. Wyniki pomiarów XRD materiału YSTF20 poddanego redukcji w atmosferze czystego wodoru przez 12h w temperaturze 750,1000 i 1200°C.

Badania wykazały, że materiał po redukcji w atmosferze wodoru w temperaturach 750 i 1000°C pozostał jednofazowy. Jednakże w dyfraktogramie próbki redukowanej w temperaturze 1200°C zauważono w próbce wyraźny refleks pochodzący od metalicznego żelaza. Wynik wskazuje na to, że oprócz tworzenia się wakancji tlenowych w wyniku wygrzewania w bardzo niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu może nastąpić redukcja domieszki żelaza do niższych stopni. Warto dodać, że w konsekwencji tego procesu może mieć miejsce również utrata założonej stechiometrii związku (dokładniej koncentracji domieszki żelaza). Obecność żelaza w próbce YSTF20 poddanej wygrzewaniu w atmosferze 5% H₂ w Ar i w temperaturze 800°C zauważyli badający te materiały Yoon i współpracownicy [192]. Niższa temperatura redukcji jonów żelaza do postaci metalicznej w powyższej pracy (w stosunku do wyników badań z rys. 44) spowodowana jest prawdopodobnie większą ilością tlenku żelaza w redukowanym materiale. Fagg i współpracownicy [193] donoszą, iż domieszka donorowa lantanu w podsięć strontu stabilizuje strukturę Sr(Ti,Fe)O₃ w atmosferach redukcyjnych. Wyniki otrzymane w niniejszej pracy potwierdzają, że podobnie do lantanu domieszkowanie itrem powoduje stabilizację struktury

$\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$. Obecność metalicznego żelaza w strukturze może mieć znaczący wpływ na materiał, czyniąc go wielofazowym. Jednak rozważając jakość materiału pod kątem właściwości elektrycznych obecność żelaza metalicznego w strukturze może istotnie wpłynąć na właściwości elektryczne i spowodować wzrost elektronowej składowej przewodności. Warunki pracy ogniw SOFC to obecnie maksymalnie 900°C , więc stabilność materiału $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ aż do temperatury 1000°C w atmosferze redukcyjnej może czynić go potencjalnym kandydatem na materiał anodowy.

W celu sprawdzenia jak wysoka temperatura redukcji wpływa na strukturę, wszystkie domieszkowane próbki poddano redukcji w temperaturze 1200°C . Wyniki badań XRD próbek po redukcji przedstawia rysunek 45. Dla wszystkich koncentracji domieszek żelaza można zaobserwować obecność fazy metalicznej żelaza. Ponadto intensywność refleksu pochodzącego od żelaza metalicznego rośnie wraz ze wzrostem parametru koncentracji domieszki. Ciekawym jest fakt, iż mimo wybudowania się żelaza ze struktury nie jest widoczna dla składów z zakresu 10-40 % mol. nadmiarowa faza TiO_2 . Jednak warto pamiętać, iż z użyciem dyfraktometrii rentgenowskiej nie jest możliwe wykrycie śladowych ilości faz - zwykle granicą mierzalności jest 2%. Faza TiO_2 wykazuje silną tendencję do łączenia się z fazą SrO , tworząc w atmosferach redukcyjnych szereg struktur Ruddlesdena-Poppera o składzie $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{SrO}^*(\text{SrTiO}_3)_n$). Zjawisko takie zauważyli w swoich badaniach również Yoon i współpracownicy [192] oraz Fagg i współpracownicy [193]. Analizując dyfraktogramy składów powyżej 50% mol. domieszki żelaza zauważono refleksy odpowiadające głównie za fazy Ruddlesdena-Poppera dla $n=1$ i 2 oraz metaliczne żelazo. Jak widać na rys.46, po redukcji próbka $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$ stała się materiałem wielofazowym, zawierającym regularną strukturę $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ o grupie przestrzennej $Pm-3m$, tetragonalną fazę $\text{Sr}_3(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_7$ (faza RP dla $n=2$) o grupie przestrzennej $I4/mmm$ oraz stosunkowo dużą ilość metalicznego żelaza. Zidentyfikowana faza RP powstała prawdopodobnie na skutek połączenia się nadmiarowego TiO_2 występującego zwykle w atmosferach redukcyjnych z fazą SrO [194; 195].

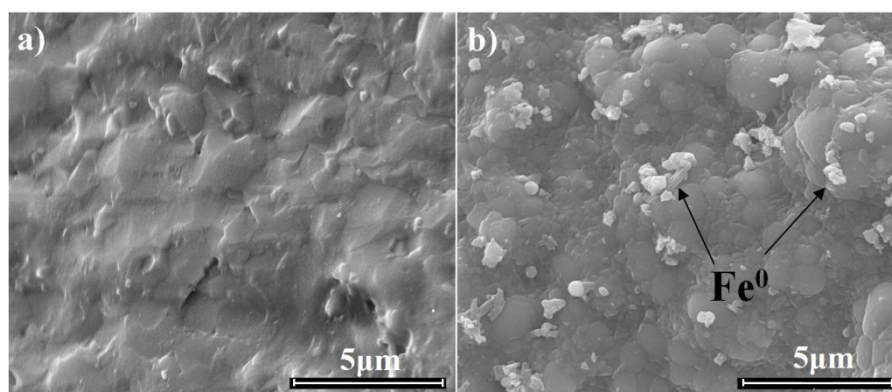


Rys.45. Dyfraktogramy serii próbek poddanych redukcji w atmosferze czystego wodoru w temperaturze 1200°C przez 12h.

Wyniki dla materiału zawierającego żelazo w ilości 60% mol. pokazują obecność tetragonalnej fazy RP dla $n=1$ ($\text{Sr}_2(\text{Ti,Fe})\text{O}_4$) i $n=2$ ($\text{Sr}_3(\text{Fe,Ti})\text{O}_7$) spowodowaną podobnym procesem co w próbce YSTF50. Ponadto w strukturze YSTF60 zaobserwowano fazę regularną perowskitu oraz metaliczne żelazo. Na dyfraktogramach próbek YSTF60 i YSTF80 widoczne są śladowe ilości tlenku strontu SrO będącego prawdopodobnie pozostałością po powstaniu faz RP dla $n=1$ ($\text{Sr}_2(\text{Fe,Ti})\text{O}_4$). Maksyma dyfrakcyjne od żelaza metalicznego osiągają w próbkach YSTF70 i YSTF80 największe intensywności spośród wszystkich mierzonych składów.

Patrząc na szereg uzyskanych dyfraktogramów należy stwierdzić, iż poddanie próbek redukcji w atmosferze wodorowej w bardzo wysokiej temperaturze 1200°C, dla większości składów prowadzi do rozkładu struktury w wyniku częściowej redukcji żelaza i powstaniu układu wielofazowego będącego mieszaniną kilku charakterystycznych struktur. Stabilność układu maleje wraz ze wzrostem koncentracji domieszki (rys.45).

Mikrostrukturę przykładowego materiału YSTF20 przed i po procesie redukcji w wodorze w temperaturze 1200°C przez 12h pokazano na rysunku 46.



Rys.46. Obrazy SEM przełomu próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ przed (a) i po (b) procesie redukcji w atmosferze wodorowej. Na rysunku b) zaznaczono wytrącenia metalicznego żelaza (powiększenie 10000x).

Założyć można, iż próbki są lite (o znikomej ilości porów) o gęstości $5,02 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, zbliżonej do gęstości teoretycznej. Na rysunku 46b zaznaczono liczne wytrącenia będące fazą metalicznego żelaza (wynik potwierdzony pomiarami EDS). Podsumowując analizę zdjęć SEM przed i po procesie redukcji stwierdzić można znaczący wpływ ekspozycji materiału na atmosferę wodorową na jego skład fazowy oraz mikrostrukturę.

5.2.2. Badania wpływu domieszkowania tytanianu strontu na jego właściwości elektryczne

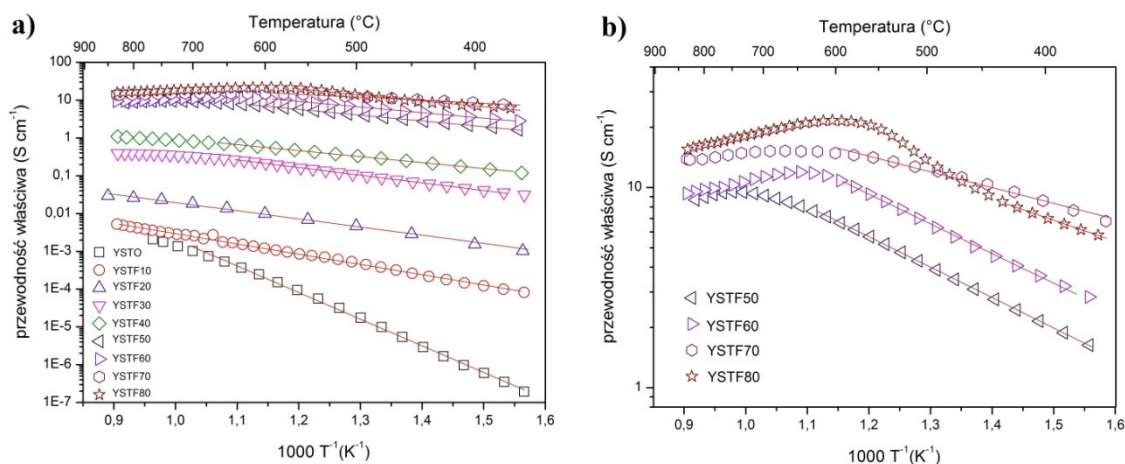
Zbadano wpływ domieszkowania żelaza oraz procesu redukcji w atmosferze wodorowej na właściwości elektryczne badanych związków o składach YSTF_x, w zakresie koncentracji domieszki żelaza od 0 do 80 % mol. W tym celu wykonano serię pomiarów stałoprądową metodą czteropunktową oraz zmiennoprądowe pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej. Dodatkowym badaniom właściwości transportu tlenu poddano skład YSTF20, cechujący się bardzo wysoką gęstością i według doniesień grupy Shana i współpracowników [146] również najwyższą liczbą przenoszenia dla jonów t_{ion} . Analizę wyników uzupełniono poprzez porównanie rezultatów z wynikami otrzymanymi dla próbki niedomieszkowanej akceptorowo YSTO.

a) Wpływ procesu redukcji na właściwości elektryczne badanych związków.

Na rysunku 47 przedstawiono temperaturową zależność całkowitej przewodności elektrycznej dla próbek z całego analizowanego zakresu domieszkowania żelazem. Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od 350°C do 850°C w atmosferze powietrza. Warto podkreślić, że przedstawione wyniki przewodności (obliczone na podstawie równania (45)) uwzględniają poprawkę na porowatość wyrażoną przez równanie Bruggeman'a:

$$\sigma_{mat} = \sigma_{zm} \left(1 - \frac{p}{100}\right)^{-3/2} \quad (104)$$

gdzie σ_{mat} oznacza przewodność właściwą materiału całkowicie gęstego, σ_{zm} to zmierzona przewodność badanej próbki, natomiast p oznacza jej porowatość [196].



Rys.47. Wykresy Arrheniusa całkowitej przewodności elektrycznej zmierzonej w atmosferze powietrza dla serii próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ z zakresu 0 – 80 % mol. domieszek oraz b) próbek YSTF50-80.

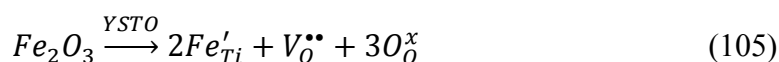
Przedstawione na rysunku 47 zależności wskazują na aktywacyjny charakter przewodnictwa elektrycznego w szerokim zakresie temperatur, charakterystyczny dla materiałów półprzewodnikowych, przy czym dla próbek o większej zawartości żelaza (>50% mol.) zauważyć można w wyższych temperaturach przejście typu półprzewodnik-metal. Zjawisko to wyjaśnić można w odniesieniu do teorii Motta [197]. Zgodnie z tą teorią po przekroczeniu pewnej granicznej koncentracji elektronów w układzie materiały tlenkowe wykazują przejście półprzewodnik-metal. Na wykresach zależności przewodności właściwej od temperatury zauważono tego typu zachowanie dla domieszek powyżej 50% mol. Badania wykazały również, że temperatura przejścia (zmiany charakteru półprzewodnikowego zależności $\sigma(T)$ na metaliczny) przesuwają się

w stronę niższych temperatur wraz ze wzrostem ilości żelaza w strukturze. Interesującym jest też fakt, iż w próbkach o zawartościach żelaza wyższych niż 20% mol. zaobserwowano w wyższych temperaturach zmniejszenie się dynamiki wzrostu wartości przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury. Podobny efekt obserwowali w swoich pracach Yoon i współpracownicy [192], tłumacząc zaobserwowane nasycenie spadkiem koncentracji dziur z powodu jednoczesnego wzrostu koncentracji wakancji tlenowych w wyższych temperaturach na skutek kompensacji jonowej. Innym wyjaśnieniem owego zachowania sugerowanym przez Stevensona i współpracowników [198], może być spadek ruchliwości dziur na skutek rozpraszania się ich na wakancjach tlenowych w wyższych temperaturach, w których to koncentracja wakancji silnie rośnie. Dla próbek o mniejszej zawartości żelaza (<30 % mol.) zmniejszenie dynamiki wzrostu przewodności elektrycznej nie występuje, co sugerować może nieco niższą koncentrację wakancji tlenowych i dominującą kompensację elektronową.

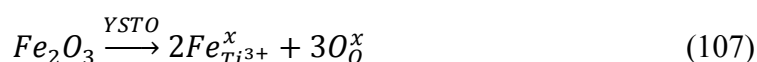
Warto zwrócić uwagę na wpływ domieszkowania żelazem na otrzymane wartości przewodności elektrycznej. Poziomy przewodności właściwej w temperaturze 750°C wahają się w szerokim zakresie, począwszy od $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla próbki niedomieszkowanej (YSTO) aż do $17,5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla próbki z największą zawartością żelaza (80% mol.). Wprowadzenie domieszki akceptorowej w ilości 10% mol. powoduje w przypadku wysokich temperatur jedynie niewielki wzrost przewodności całkowitej w stosunku do próbki niedomieszkowanej. W niższych temperaturach rozbieżność wartości przewodności tych materiałów okazuje się znacznie większa, co wiąże się z różnicą w energii aktywacji. Próbka domieszkowana itrem i żelazem w ilości 10% mol. cechuje się parametrem energii aktywacji procesu przewodnictwa o wartości $(0,63 \pm 0,02) \text{ eV}$ podczas, gdy SrTiO_3 domieszkowany jedynie donorowo itrem w podsięć strontu posiada znacznie wyższą energię aktywacji, wynoszącą $(1,44 \pm 0,04) \text{ eV}$. Dla domieszki żelaza z zakresu 10-50% mol. obserwuje się wzrost wartości przewodności elektrycznej prawie o rząd wielkości na każdy 10% mol. domieszki. Taki charakter zmian związany jest z generacją zarówno dziur jak i wakancji tlenowych w procesie akceptorowego domieszkowania (równania (105-106)). Widoczna jest duża dynamika zmian wartości przewodności, bo aż o trzy rzędy wielkości: od $\sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla YSTF10 do prawie $1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla próbki jednakowo wypełnionej w podsięci B żelazem i tytanem (50%/50% mol.). Materiał ten spełnia już wymogi stawiane

materiałom elektrodowym w przypadku większości urządzeń elektrochemicznych ($\sigma \geq 0,1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Z powodu obecności domieszki donorowej itru w podsieci strontu, w układzie YSTO tytan obecny jest na dwóch różnych stopniach utlenienia $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$. W takim przypadku wprowadzenie żelaza do materiału YSTO może mieć miejsce zarówno w podsieć Ti^{4+} jak i Ti^{3+} . W przypadku, gdy domieszki żelaza wprowadzone zostaną jedynie w podsieć Ti^{4+} , zapisać to można jako $\text{Y}_{0,07}^{3+}\text{Sr}_{0,93}^{2+}\text{Ti}_{0,93-2\delta-y}^{4+}\text{Ti}_{0,07+2\delta}^{3+}\text{Fe}_y^{3+}\text{O}_{3-(\delta+\frac{y}{2})}$. Równania równowagi defektów zapisać można z kolei w formie równań proponowanych przez Shana i współpracowników [146]:



Z powyższych równań wynika, że na skutek domieszkowania żelazem przewodność elektronowa jak i jonowa materiału powinna wzrosnąć, ponieważ zwiększeniu ulega ilość dziur i wakancji tlenowych. Jest to zgodne z wynikami prezentowanymi w niniejszej pracy. Dokładniejsza analiza wpływu domieszkowania na parcjalne przewodności elektryczne opisana zostanie w dalszej części tego podrozdziału. Innym zaproponowanym modelem może być wprowadzenie trójwartościowego żelaza jedynie w podsieć zredukowanego tytanu Ti^{3+} . Wówczas powstały materiał można opisać jako $\text{Y}_{0,07}^{3+}\text{Sr}_{0,93}^{2+}\text{Ti}_{0,93-2\delta}^{4+}\text{Ti}_{0,07+2\delta-y}^{3+}\text{Fe}_y^{3+}\text{O}_{3-\delta}$. Jak widać, jony żelazowe zastępują odpowiedzialne za przewodnictwo elektryczne jony Ti^{3+} , co prowadzi powinno do spadku przewodności materiału, zgodnie z reakcją:



Warto podkreślić, że wprowadzenie żelaza w miejsce Ti^{3+} (defekt $\text{Fe}^x_{\text{Ti}^{3+}}$) powinno obniżyć wartości przewodności [146]. Jednakże w wynikach uzyskanych w tej pracy (rys. 47) zauważono wzrost przewodności wraz ze wzrostem koncentracji żelaza, więc mechanizm podstawienia żelaza w miejsce Ti^{3+} najwyraźniej nie występuje.

Należy sądzić, że najbardziej prawdopodobnym z termodynamicznego punktu widzenia efektem domieszkowania żelazem, szczególnie dla wyższych koncentracji domieszek (powyżej 40% molowych), jest wbudowanie się jonu domieszki żelazowej zarówno w podsieć Ti^{3+} jak i Ti^{4+} . Sumaryczny zapis związku przy takim wbudowaniu jonów żelaza proponuje się jako: $\text{Y}_{0,07}^{3+}\text{Sr}_{0,93}^{2+}\text{Ti}_{0,93-2\delta-y_1}^{4+}\text{Ti}_{0,07+2\delta-y_2}^{3+}\text{Fe}_y^{3+}\text{O}_{3-(\delta+\frac{y_1}{2})}$, gdzie $y_1+y_2=y$ oraz $\delta_{\text{całk}} = \delta + y_1/2$. Parametr δ to ubytek tlenu, który można ocenić za pomocą

pomiarów termo grawimetrycznych, zaś δ_{calc} to całkowita, molowa ilość wakancji tlenowych w układzie. Należy sądzić, że podstawienie żelaza w miejsce Ti^{3+}/Ti^{4+} powinno spowodować wzrost przewodności jonowej dla $y_1 > y_2$, lecz również spadek przewodności elektronowej (podstawienie jonów Ti^{3+} w ilości y_2). Aby jednoznacznie ocenić stopień podstawienia tytanu przez żelazo konieczne jest przeprowadzenie badań zależności przewodności parcjalnych, co znajduje się w dalszej części podrozdziału.

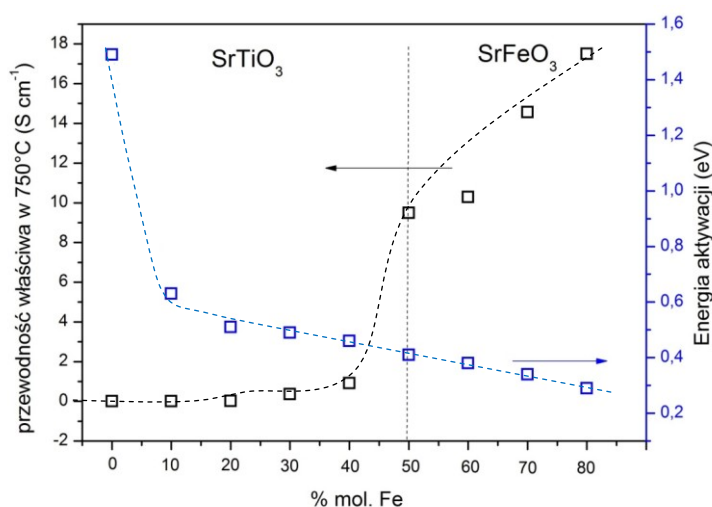
Powyższe badania (rys.47) wykazały, że wartości przewodności dla próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ rosną wraz ze wzrostem koncentracji żelaza. Warto jednak zaznaczyć, że w domieszkowanym tytanianie strontu żelazo wprowadzone do struktury znajduje się na stopniu 3+, generując dziury i wakancje tlenowe. Jednak przy większej koncentracji żelaza (>50% mol.) w warunkach utleniających pojawiają się jony żelaza o walencyjności +4 (Fe^{4+}). Te właśnie jony odpowiedzialne są za zwiększenie wartości przewodnictwa elektrycznego (rozdział 3.3.2 rozprawy), co zapisać można jako:

$$p = [Fe^{4+}] \quad (108)$$

Zauważalne zmiany przewodności dla próbek YSTF50-80 nie są jednak równie gwałtowne jak dla składów z domieszką żelaza z zakresu 10-40% mol. W tym zakresie domieszkowania materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ mechanizm wbudowania się żelaza i kompensacji ładunku może być bardziej złożony, stąd inny charakter zmian na rysunku 47a.

Domieszkowanie akceptorowe żelazem w podsieć tytanu powoduje oprócz wzrostu przewodności również znaczne zmniejszenie się energii aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego. Energie aktywacji procesu przewodnictwa w funkcji koncentracji domieszki pokazano na rysunku 48. Zaobserwowano gwałtowną zmianę wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego z 1,44 do 0,59 eV już dla 10% mol. koncentracji domieszki. Taka skokowa zmiana energii aktywacji związana może być z powstaniem efektywnego, stosunkowo szerokiego poziomu akceptorowego Fe^{4+}/Fe^{3+} w niedużej odległości od wierzchołka pasma walencyjnego [59]. Na rysunku 48 zauważyć można jak zmienia się wartość przewodności elektrycznej wyróżnionej dla 750°C oraz parametr energii aktywacji wraz ze wzrostem ilości żelaza w strukturze. Obserwacje te okazują się być zgodne z doniesieniami Rotschild'a i współpracowników [59] oraz Everestov'a i współpracowników [199] dla materiału domieszkowanego żelazem, lecz bez domieszki itru w podsieci strontu.





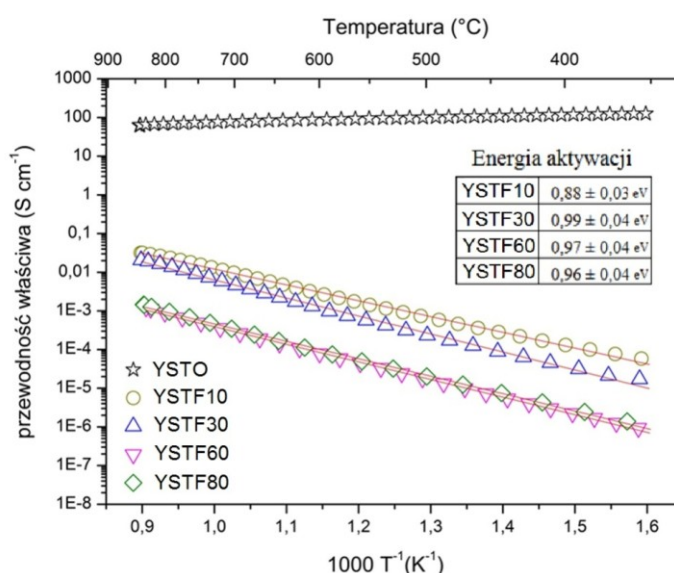
Rys.48. Wykresy wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego oraz przewodności elektrycznej w 750°C w funkcji stopnia domieszkowania układu $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-d}$. Linie pokazują jedynie tendencje zmian.

Na skutek wzrostu domieszkowania żelazem szerokość pasma Fe^{4+}/Fe^{3+} rośnie, a częściowe jego przekrywanie z pasmem walencyjnym powoduje w efekcie zmniejszenie się przerwy energetycznej, zmniejszenie wartości energii aktywacji i przejście w wyższych temperaturach do metalicznego charakteru przewodnictwa.

Badając wpływ domieszkowania można stwierdzić, że materiały z dużą zawartością żelaza (powyżej 40% mol.) charakteryzują się wartościami elektrycznej przewodności właściwej pozwalającymi na aplikację tych materiałów w wielu urządzeniach elektrochemicznych pracujących w wysokich temperaturach w atmosferze utleniającej (np. katody SOFC i anody SOEC). Ponieważ niektóre zastosowania tych materiałów wymagają użycia wysokotemperaturowych warunków redukujących, koniecznym było zbadanie właściwości elektrycznych w zredukowanym układzie YSTFx dla różnych koncentracji żelaza.

W tym celu zmierzone wcześniej w powietrzu próbki wygrzewano przez 12h w temperaturze 1200°C w środowisku czystego wodoru. W takich warunkach domieszkowany $Sr(Ti,Fe)O_3$ powinien być półprzewodnikiem typu n (zagadnienie to zostało szerzej opisane w rozdziale 3.2.3). Rysunek 49 zawiera zestawienie wykresów Arrheniusa dla wybranych składów po procesie redukcji zmierzonych w atmosferze wodorowej. Na rysunek naniesiono również wynik badań próbki niedomieszkowanej, zredukowanej przez 10h w temperaturze 1400°C, również zmierzonej w atmosferze H_2 . Wyniki badań przedstawione na rys.49 pokazują, że wartość przewodności materiałów

dla domieszki żelaza powyżej 10% mol. po procesie redukcji uległa znaczącemu zmniejszeniu. W próbce YSTF30 przewodność właściwa zmalała o dwa rzędy wielkości, a dla YST60 i YSTF80 przewodność jest mniejsza nawet o pięć rzędów wielkości. Wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa są podobne i mieszczą się w przedziale 0,88-0,99 eV. Yoon i współpracownicy [192] wykonali podobne badania i zauważyli nieznaczną różnicę wartości przewodności dla dwóch próbek o składzie YSTF20 i YSTF40. Porównując rezultaty przedstawione na rys.49 z wynikami próbek utlenionych (rys.47), w materiale z domieszką żelaza na poziomie 30% mol. zauważyć można obniżenie wartości przewodności o około rząd wielkości (z $\sim 4 \cdot 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ do $\sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C) podczas, gdy w próbce z mniejszą zawartością domieszki akceptorowej żelaza (10% mol.) przewodność zmieniła się po redukcji bardzo nieznacznie (z $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ do $\sim 3 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C).



Rys.49. Wykresy Arrheniusa całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury, zmierzonych w atmosferze czystego wodoru dla serii próbek YSTF10, YSTF30, YSTF60 i YSTF80 poddanych redukcji w temperaturze 1200°C przez 12h. Na rysunku umieszczono też wyniki dla próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ zredukowanej w 1400°C przez 10h. Dodatkowo w tabeli zaprezentowano wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego wraz z niepewnościami.

Zauważyć można ogólną tendencję, że wraz ze wzrostem koncentracji domieszki żelaza zwiększa się różnica w poziomach przewodności elektrycznej przed i po procesie redukcji. Nie wynika ona tylko z warunków pomiaru i związanych z nimi wartości przewodności na diagramie Brouwera, ale również ze zmian właściwości materiału po procesie redukcji. Obserwacje te są zgodne z wynikami Rotschilda i współpracowników

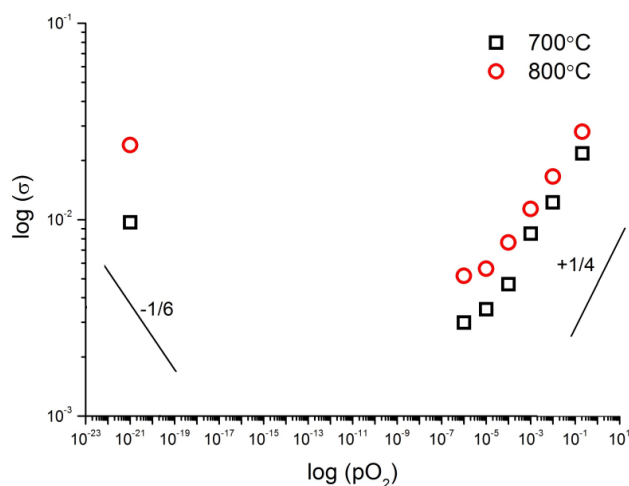
[59]. Zaobserwowany spadek przewodności elektrycznej materiałów YSTF10 i YSTFO30 spowodowany jest prawdopodobnie obecnością metalicznego żelaza i w konsekwencji utratą stabilności układu po procesie redukcji. Badania przewodności elektrycznej zredukowanych materiałów YSTF60 oraz YSTF80 również wykazały wyraźny spadek przewodności elektrycznej i wzrost energii aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego. Pomimo, iż w atmosferze powietrza próbki te charakteryzowały się różniącym się o około 50% poziomem przewodności w temperaturze 800°C na korzyść materiału YSTF80, to po redukcji parametry te okazały się prawie identyczne a energie aktywacji bardzo zbliżone ($\sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 800°C i $E_a \approx 0,97 \pm 0,04 \text{ eV}$). Prawdopodobnym powodem tak znaczącego, bo o około cztery rzędy wielkości spadku przewodności elektrycznej jest częściowa dekompozycja analizowanych materiałów do mieszaniny regularnej struktury $\text{Sr}(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$, tetragonalnych faz Ruddlesdena-Poppera oraz metalicznego żelaza (rys.44). Podobny efekt widoczny jest w pracach Fagga i współpracowników [193], gdzie przedstawiono wyniki analizy materiałów $(\text{La,Sr})(\text{Ti,Fe})\text{O}_3$. Najwyższą przewodność elektryczną spośród wszystkich próbek poddanych redukcji zaobserwowano dla składu $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{TiO}_{3-\delta}$. Przewodność właściwa próbki wynosiła $88 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C, przy czym w całym badanym zakresie temperatur obserwowano niewielki spadek przewodności wraz ze wzrostem temperatury. Taki metaliczny charakter zależności przewodności od temperatury jest charakterystyczny dla domieszkowanego itrem tytanianu strontu poddanego redukcji w wysokich temperaturach (1400°C w tej pracy). Wyjaśnienie tego zjawiska związane jest z wysoką koncentracją zredukowanych jonów Ti^{3+} i co za tym idzie, zdelokalizowanych elektronów na poziomie e_g . Przy odpowiednio dużej koncentracji elektronów w układzie, zgodnie z teorią Mott'a [197], elektrony zachowują się jak w metalu, stąd obserwowany charakter zmian na wykresie $\sigma = f(1000 \text{ T}^{-1})$. Warto zauważyć, że poziom przewodności w badanej próbce (rys.47a) po redukcji wzrósł aż o pięć rzędów wielkości (rys.49). Hui i współpracownicy [52; 200] w swoich pracach, badając wpływ ciśnienia $p\text{O}_2$ na własności materiału $\text{Y}_{0,08}\text{Sr}_{0,88}\text{TiO}_3$ zaobserwowali podobnie wysoki (aż o cztery rzędy wielkości) wzrost przewodności próbki po redukcji.

Na podstawie wyników badań właściwości elektrycznych materiału po procesie domieszkowania zdecydowano się wykonać pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej (IS) mające na celu określenie wpływu układu od ziaren i granic

międzyziarnowych na przewodnictwo elektryczne. Ponadto pomiary IS pozwoliły na wykreślenie diagramu Brouwera przewodności elektrycznej od ciśnienia parcjalego tlenu. Niestety z powodu wysokiej składowej elektronowej przewodności analiza układu założonym z góry modelem „cegłanego muru” relacji ziaren-granic międzyziarnowych [201] nie była możliwa. Jediną informacją możliwą do uzyskania była wartość całkowitej rezystancji próbki, pozwalająca na obliczenie jej elektrycznej przewodności całkowitej. Pomiary przeprowadzono w szerokim zakresie ciśnień pO_2 , jednak nie ujęto tzw. średniego zakresu obejmującego 10^{-7} do 10^{-20} atm. pO_2 . Tego typu pomiary w szerszym zakresie wymagają mieszalnika gazów, który planuje się zbudować w przyszłości. Wykres Brouwera przewodności próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ przedstawiono na rysunku 50. Analizując zmiany przedstawione na wykresie funkcji $\log(\sigma)=f(\log(pO_2))$ widać spadek przewodności materiału wraz ze zmniejszeniem się ciśnienia parcjalego tlenu. Świadczy to o tym, że w tych ciśnieniach materiał badany zachowuje się jak półprzewodnik typu p . Jest to zgodne z założeniami teoretycznymi. Ponadto, zmiany położenia punktów na dyskutowanym wykresie bliskie są zmianom o mocy $+1/4$, wynikającej z chemii defektów w akceptorowo domieszkowanym $SrTiO_3$. Podobne zachowanie zauważyli w $SrTiO_3$ domieszkowanym jedynie żelazem w podsieć tytanu Rotschild i współpracownicy [59].

Badania wykazały, że materiałów YSTFx dla całego zakresu domieszki żelaza nie powinno się stosować do budowy anod w układach SOFC, czy też katod w elektrolizerach SOEC. Ciekawym okazał się z kolei skład $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_3$, nie zawierający domieszki żelaza. Obserwowany bardzo wysoki poziom przewodności elektrycznej w atmosferze wodorowej wskazuje potencjalnie dobre możliwości pracy materiału jako katody w elektrolizerach SOEC czy anody w ogniach typu SOFC, które charakteryzować powinny się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym.

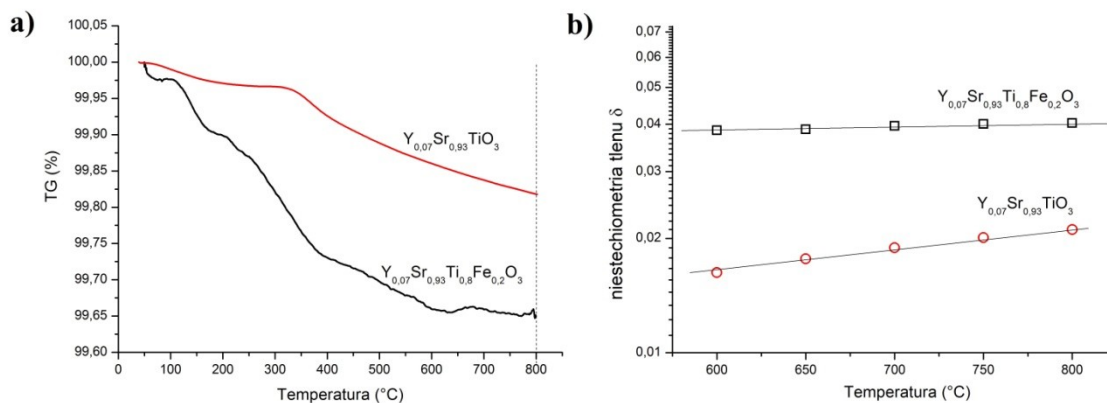
Aby jednak udowodnić istnienie mieszanego przewodnictwa z liczbą przenoszenia $t_{ion}>0,01$ w tym materiale konieczne są badania innych parametrów niż jedynie całkowita przewodność elektryczna.



Rys.50. Wykres Brouwera przedstawiający zależność $\log(\sigma)$ od $\log(pO_2)$ dla próbki domieszkowanej $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Na rysunku zaznaczono prostymi charakterystyczne nachylenia.

W celu określenia składowej jonowej przewodnictwa elektrycznego w badanych związkach wyznaczono współczynniki dyfuzji chemicznej D_{chem} i liczby przenoszenia t_{el} i t_{ion} metodami stałoprądowymi. Do badań wybrano nieredukowane składki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ (YSTO) oraz $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (YSTF20), w celu zbadania wpływu akceptorowego domieszkowania żelazem na wyżej wymienione parametry.

Kinetykę wybudowania się tlenu ze struktury w funkcji temperatury zbadano metodą termogravimetrii (TG) w różnych atmosferach pracy. Każdorazowo przed pomiarem, badane próbki wygrzewano w atmosferze utleniającej w celu całkowitego wypełnienia podsieci tlenowej. Wyniki porównawcze TG dla $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ (YSTO) oraz $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (YSTF20) przedstawiono na rysunku 51a. Dla obydwu badanych składków obserwuje się ubytek masy wraz ze wzrostem temperatury, co ma miejsce na skutek wybudowania się tlenu ze struktury powodując wzrost koncentracji wakancji tlenowych. Pomiar sygnału DSC (niezamieszczony na rysunku) w mierzonych materiałach pokazał, że w zakresie temperatur 20-800°C nie następują żadne przemiany fazowe. Na rysunku 51a zauważyć można, że ilość wybudowanego tlenu różni się w zależności od składu.



Rys.51. Wykresy ilustrujące a) ubytek masy w próbkach YSTO i YSTF20 w czasie procesu grzania w zakresie temperatur 20-800°C podczas pomiaru TG oraz b) niestechiometria tlenu w funkcji temperatury.

Odstępstwo od stechiometrii tlenu (δ) wyznaczono na podstawie równania (109):

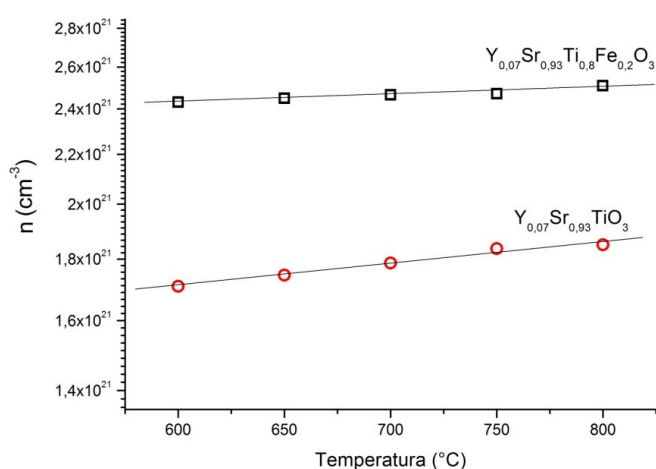
$$\delta(T) = \frac{2 \cdot m_s \Delta m(T)}{m_o m_{tot}} \quad (109)$$

gdzie m_s to masa molowa związku, $\Delta m(T)$ to zarejestrowany ubytek masy w danej temperaturze, m_o to masa molowa cząsteczki tlenu ($32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) a m_{tot} oznacza masę próbki mierzonej. Zależności temperaturowe $\delta(T)$ pokazano na rysunku 51b. Przedstawiona zależność $\log(\delta)=f(T)$ okazała się liniowa. Zauważyć można również większą dynamikę zmian w próbce YSTO. W temperaturze 800°C otrzymano stosunkowo wysokie wartości δ , a wyniki to 0,021 dla próbki YSTO oraz 0,040 dla składu z 20% mol. domieszką żelaza w strukturze. Jak można zauważyć, domieszkowanie akceptorowe powoduje około dwukrotnie wyższy ubytek tlenu w tej samej temperaturze. Patrząc na równanie (105) jest to wynik oczekiwany i tłumaczyć go można wzrostem koncentracji wakancji tlenowych na skutek domieszkowania akceptorowego. Znając poziom domieszkowania itrem oraz odstępstwo od stechiometrii tlenu określono koncentrację nośników ładunku (n) w badanych próbkach. Pozwala to m.in. na określenie ruchliwości elektronów w badanych składach. Koncentracja ta równa jest ilości zredukowanych jonów tytanowych Ti^{3+} w układzie:

$$n = [\text{Ti}'_{\text{Ti}}] = [\text{Y}^*_{\text{Sr}}] + 2[\text{V}^{\bullet\bullet}_{\text{O}}] \quad (110)$$

Wyniki przedstawiono na rysunku 52. Do obliczenia objętości komórki elementarnej w wyższych temperaturach wykorzystano współczynnik rozszerzalności temperaturowej (TEC) podany w literaturze [52; 192; 200]. Widać, że wartości n rosną wraz ze wzrostem temperatury, przy czym tempo wzrostu jest nieco większe dla składu $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{TiO}_{3-\delta}$. Otrzymane poziomy koncentracji elektronów zawierają się w przedziale między $1,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ a $2,6 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, przy czym wyższy poziom n

zauważono dla próbki domieszkowanej żelazem, co jest zgodne z wynikami analizy przewodności elektrycznej. Przeprowadzone pomiary TG pozwoliły nie tylko na oszacowanie koncentracji wakancji tlenowych na podstawie wzoru (109), ale również na wyznaczenie czynnika termodynamicznego (γ) - istotnego parametru potrzebnego m.in. do wyznaczenia parametrów transportu tlenu takich jak przewodność jonowa. W tym celu wyznaczono wartości δ dla dwóch różnych ciśnień parcjalnych. W atmosferze argonowej zaobserwowano znacznie większy ubytek tlenu. Na podstawie równania (68) obliczono wartości czynnika Wagnera γ dla dwóch badanych składów.

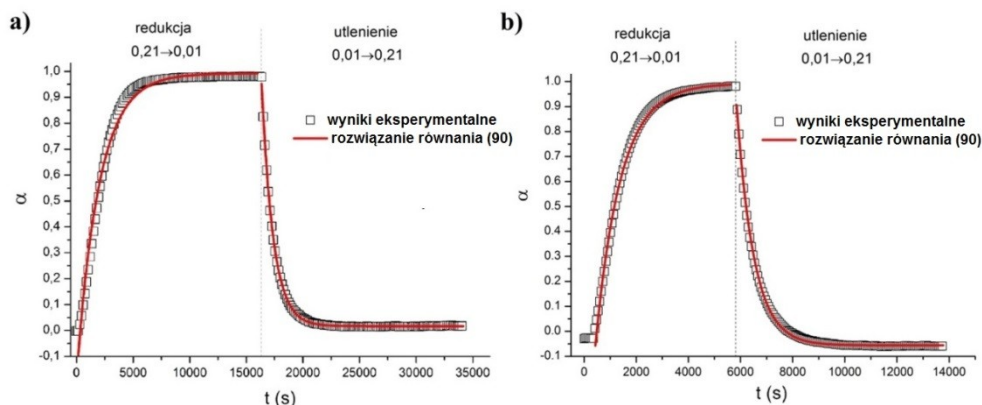


Rys. 52. Koncentracja nośników ładunku w badanych ceramikach w funkcji temperatury.

Aby móc określić dokładniej właściwości transportowe w badanych materiałach i wpływ domieszkowania żelazem wyznaczono współczynnik dyfuzji chemicznej D_{chem} metodą relaksacji przewodnictwa (ECR). Na rysunku 53 przedstawiono przykładowe zmiany znormalizowanego czynnika α w funkcji czasu, zdefiniowanego jako:

$$\alpha = \frac{\sigma(t) - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0} \quad (111)$$

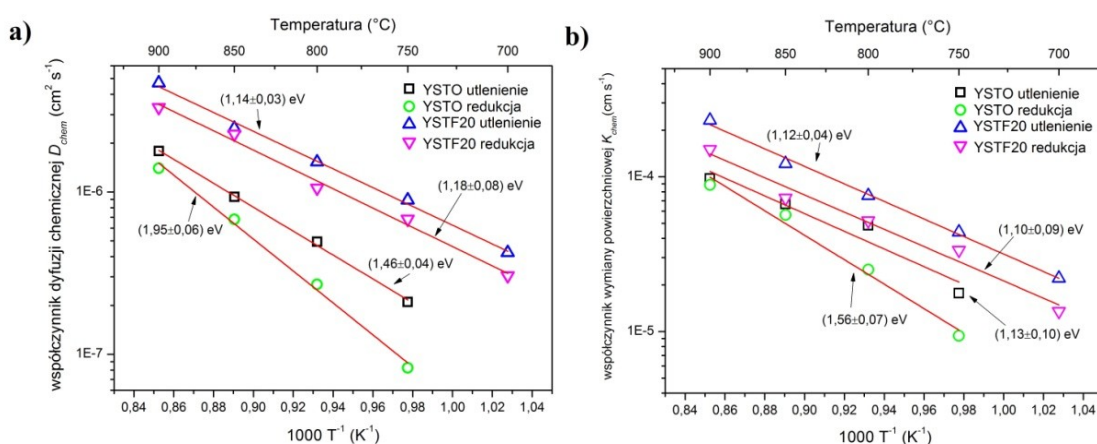
po zmianie ciśnienia z 0,21 do 0,01 atm. (przejście do procesu redukcji) oraz z 0,01 do 0,21 atm. (utlenienie) dla temperatury 800°C. Rysunek zawiera zależności $\alpha(t)$ zarówno dla próbki niedomieszkowanej (rys. 53a) oraz domieszkowanej żelazem (rys. 53b). Zmiany czasowe czynnika α uzyskano dla próbek o grubości wynoszącej około 500 μm , dla których to współczynnik L zawierał się w przedziale między 0,03 a 30 dla obu badanych składów.



Rys.53. Zależności czasowe parametru α próbki a) niedomieszkowanej $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$; b) $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$.

Na podstawie analizy widocznych na rysunku 53 krzywych możliwe było jednocześnie określenie współczynnika dyfuzji chemicznej D_{chem} oraz współczynnika chemicznej wymiany powierzchniowej K_{chem} . Analizując otrzymane wyniki $\alpha(t)$ widać w pierwszej kolejności znaczącą różnicę czasu, po którym układ osiąga równowagę termodynamiczną dla próbki niedomieszkowanej i domieszkowanej żelazem. W przypadku materiału YSTO (rys.53a) po zmianie ciśnienia tlenu z 0,21 atm. do 0,01 atm. stały poziom przewodności elektrycznej układ osiągnął po czasie około 16000 s (stabilizacja $\sim 4,5h$), podczas gdy czas ten dla próbki domieszkowanej żelazem był ponad dwa razy mniejszy. Wynik ten pozwala sądzić, że dyfuzja w tym materiale zachodzi szybciej, a proces domieszkowania akceptorowego żelazem pozytywnie wpływa na transport tlenu. Aby potwierdzić tę hipotezę, obliczono wartości D_{chem} oraz K_{chem} dla różnych temperatur, a otrzymane rezultaty analizy przedstawiono na wykresie Arrheniusa (rys. 54). Liniowa zależność współczynników D_{chem} i K_{chem} na wykresie Arrheniusa potwierdza aktywacyjny charakter zmian obu wartości. Wartości współczynników dyfuzji chemicznej dla próbek YSTO i YSTF20 zmieniają się w zakresie 10^{-7} - 10^{-5} $cm^2 s^{-1}$ i zależą zarówno od obecności domieszki w podsieci tytanu, jak również od warunków prowadzenia pomiaru (skok do atmosfery redukcyjnej bądź utleniającej). Dla temperatury $800^\circ C$ współczynnik dyfuzji chemicznej przyjął w warunkach utleniających (skok z 0,01 do 0,21 atm. pO_2) wartości odpowiednio $4,9 \cdot 10^{-7} cm^2 s^{-1}$ dla próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ oraz $1,5 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ dla materiału domieszkowanego żelazem. Przy przejściu do warunków redukcyjnych wartości te okazały się nieco niższe i wyniosły odpowiednio $2,7 \cdot 10^{-7} cm^2 s^{-1}$ dla YSTO oraz $1,1 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$ dla próbki domieszkowanej YSTF20. Widać więc, że proces domieszkowania akceptorowego

żelazem podwyższa wartość współczynnika dyfuzji chemicznej o ponad 50%, usprawniając proces dyfuzji tlenu. Warto zaznaczyć, że dyfuzja w tym materiale zachodzi głównie poprzez granice międzyziarnowe a wartości otrzymanych współczynników odpowiadają tym wyznaczonym dla różnych form SrTiO_3 (rys.20) [52; 202].



Rys.54. Wykresy Arrheniusa parametrów a) D_{chem} i b) K_{chem} wyznaczone poprzez skokowe zmniejszanie ciśnienia pO_2 (redukcja) i zwiększanie pO_2 (utlenienie), dla dwóch badanych składów YSTO oraz YSTF20.

Na podstawie analizy obliczonych wartości współczynnika dyfuzji chemicznej D_{chem} zauważyć można niesymetryczną odpowiedź przewodnictwa na zmianę ciśnienia pO_2 , co widać zarówno na rysunku 53 jak i na 54a. Nieco wyższe wartości zauważyć można w warunkach przejścia z atmosfery redukującej ($pO_2=0,01$ atm.) do utleniającej ($pO_2=0,21$ atm.), co może świadczyć o sprawniejszym przebiegu procesu wbudowania się tlenu w strukturę niż jego wybudowania w materiale $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Tego typu zachowanie zauważono zarówno dla próbki niedomieszkowanej i domieszkowanej żelazem. Wynik ten jest interesujący, a wyjaśnić go można zakładając, że proces wbudowania się tlenu w strukturę związany jest silnie z ilością aktywnych centr adsorpcyjnych, zależnych od koncentracji wakancji tlenowych. Po osiągnięciu równowagi w atmosferze 0,01 atm. tlenu koncentracja wakancji tlenowych wzrasta, przez co po przejściu do 0,21 atm. pO_2 proces wbudowania się przebiega sprawniej. Hipotezę tą dodatkowo potwierdzają różnice w otrzymanej wartości energii aktywacji dyfuzji chemicznej dla próbki niedomieszkowanej żelazem: $(1,46 \pm 0,04)$ eV w warunkach utleniających, oraz $(1,95 \pm 0,06)$ eV w warunkach redukcyjnych. Podobne niesymetryczne zachowanie układu podczas pomiarów relaksacyjnych zaobserwowali

w swoich badaniach nad domieszkowanym niobem SrTiO₃ Pasierb i współpracownicy [133]. Dla próbki z 20% mol. ilością żelaza w podsieci tytanu różnice w tych energiach są mniejsze, co związane jest prawdopodobnie z wyższym współczynnikiem wymiany powierzchniowej K_{chem} .

Wykresy Arrheniusa (rys. 54b) współczynnika K_{chem} w funkcji temperatury pokazują zmiany tego współczynnika w zależności od domieszkowania oraz w funkcji warunków pomiaru metodą relaksacji przewodnictwa. W badanym składzie Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-δ} otrzymane wyniki K_{chem} zawierają się między 1,8·10⁻⁵ a 9,8·10⁻⁵ cm s⁻¹ w warunkach utleniających oraz między 9,4·10⁻⁶ cm·s⁻¹ a 8,8·10⁻⁵ cm·s⁻¹ w warunkach redukcyjnych. W badanym materiale domieszkowanym żelazem wymiana powierzchniowa okazała się sprawniejsza, na co wskazują wyższe wartości współczynnika K_{chem} oraz niższe wartości energii aktywacji. Rezultaty te są oczekiwane i związane prawdopodobnie z faktem, iż w próbce Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} koncentracja wakancji tlenowych jest wyższa, co wpływa na sprawność procesu wbudowania się i wybudowania tlenu ze struktury. Otrzymane dla próbki YSTF20 wartości D_{chem} i K_{chem} okazały się wysokie i pozwalają stwierdzić, że materiał ten charakteryzuje się dobrymi właściwościami transportowymi jonów tlenu.

W celu określenia wpływu domieszkowania na mieszane przewodnictwo w badanych składach, z wykorzystaniem zmierzonych parametrów γ , D_{chem} oraz c_i wyznaczono przewodność jonową materiałów zgodnie z równaniem:

$$\sigma_{ion} = \frac{c_i z_i^2 e^2 D_{chem}}{\gamma k T} \quad (112)$$

Dodatkowo za pomocą równań:

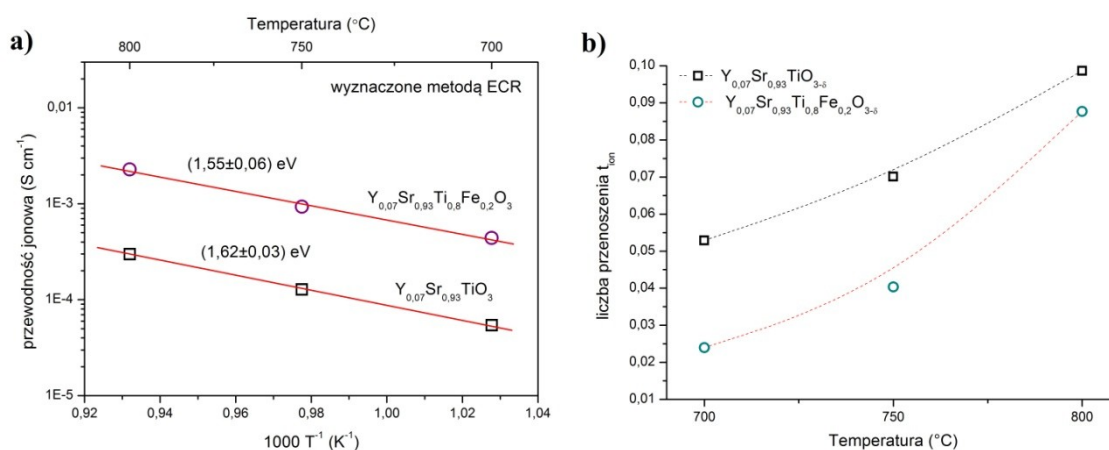
$$\sigma_{cał} = \sigma_{el} + \sigma_{ion} \quad (113)$$

$$t_{el} + t_{ion} = 1 \quad (114)$$

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{cał}} \quad (115)$$

określono parcjalne przewodności i liczby przenoszenia. Wyniki obliczeń przewodności jonowej i liczb przenoszenia dla materiału przed i po procesie domieszkowania pokazano na rysunku 55. Dla próbki YSTO w temperaturze 700°C proces dyfuzji okazał się na tyle wolny, że zdecydowano się ekstrapolować wartość współczynnika dyfuzji chemicznej. Wykresy przewodności jonowej dla próbek YSTO oraz YSTF20

(rys.55) potwierdzają aktywacyjny charakter zmian procesu przewodnictwa jonowego. Poziomy przewodności w temperaturze 800°C to odpowiednio $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla próbki YSTO oraz $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla próbki domieszkowanej żelazem. Shan i współpracownicy [146] zmierzili zmodyfikowaną metodą Hebba-Wagnera, przewodnictwo próbki $\text{Y}_{0,08}\text{Sr}_{0,92}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ wytworzonej metodą zol-żel.



Rys.55. Zależności temperaturowe a) przewodności jonowej badanych składów; b) liczby przenoszenia t_{ion} .

Otrzymany przez nich rezultat $8,8 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ jest zgodny co do rzędu wielkości z rezultatem otrzymanym w niniejszej pracy dla materiału o nieco niższej zawartości itru i wytworzonego metodą syntezy w fazie stałej. Otrzymane wyniki pokazują też, że domieszka żelaza w ilości 20% mol. spowodowała w materiale zwiększenie przewodności jonowej o około rząd wielkości, co potwierdza hipotezę wbudowywania się żelaza w podsieć $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$. W badaniach domieszkowanego akceptorowo $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{TiO}_{3-\delta}$ wzrost przewodności zaobserwowali również Hui i współpracownicy [52; 200]. Podobne wyniki otrzymali Li i współpracownicy [203] dla materiałów domieszkowanych kobaltem, gadolinem czy również żelazem.

Zwiększenie się wartości przewodności jonowej ma miejsce zarówno przez zwiększenie się koncentracji wakancji tlenowych, ale również przez wzrost ruchliwości jonów tlenu. Energie aktywacji procesu przewodnictwa jonowego wyznaczono na podstawie jedynie trzech punktów, stąd też ich wartości nie mogą być uznane za bardzo dokładne. Jednakże te szacunkowe działania pokazały, że wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa jonowego są stosunkowo wysokie i zbliżone do siebie: $(1,62 \pm 0,03) \text{ eV}$ dla próbki YSTO oraz $(1,55 \pm 0,06) \text{ eV}$ dla YSTF20. Ruchliwość jonów tlenu determinowania jest nie tylko przez współczynnik dyfuzji własnej, ale również

przez tzw. promień krytyczny przewodnictwa jonowego r_c . Wiadomym jest, iż tlen dyfunduje w układzie perowskitu przez środek trójkąta uformowanego przez dwa kationy strontu i jeden kation tytanu. Dla większości perowskitów promień krytyczny przyjmuje wartości nieprzekraczające 1 Å, podczas gdy promień jonowy jonów tlenu to 1,4 Å [190; 204; 205]. Stąd energia aktywacji potrzebna do przejścia tlenu przez wyżej wymieniony układ jest wysoka. Oszacowano promienie krytyczne w badanych składach na podstawie relacji (116):

$$r_c = \frac{-r_A^2 + \frac{3}{4}a^2 - \sqrt{2}ar_B + r_B^2}{2r_A + \sqrt{2}a - 2r_B} \quad (116)$$

i otrzymano wartości: 0,904 Å dla próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ oraz 0,917 Å dla próbki domieszkowanej żelazem. Widać więc, że promień krytyczny próbki domieszkowanej jest wyższy, stąd przypuszczać można, że dyfuzja tlenu zachodzi w tym materiale nieco sprawniej. Ten fakt może uzasadnić uzyskanie wyższych wartości D_{chem} i przewodności jonowej dla tej próbki. Jednakże, jak wynika z przeprowadzonej analizy wartości r_c są nadal znacznie niższe od promienia jonowego jonów tlenu w obydwu próbkach, co tłumaczy zaobserwowaną w nich wysoką energię aktywacji na przewodnictwo jonowe.

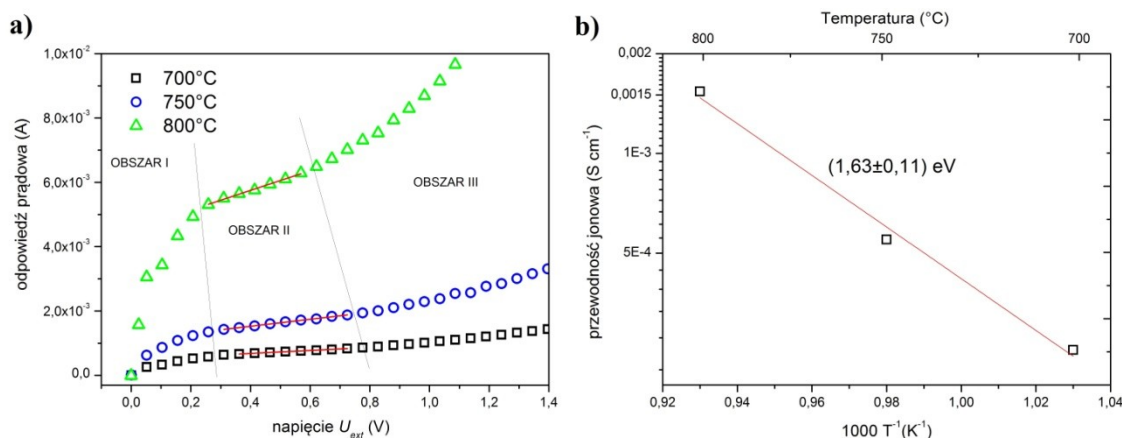
Rysunek 55b pokazuje zależność liczby przenoszenia dla jonów w funkcji temperatury. Jak wspomniano w rozdziale 3.5, mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe w materiałach perowskitowych charakteryzuje liczba przenoszenia dla jonów. Za materiał wykazujący mieszane przewodnictwo-jonowo elektronowe uznaje się taki, który posiada liczbę t_{ion} na poziomie 0,01 bądź wyższym. Analizując liczby przenoszenia otrzymane dla badanych związków widać, że obie próbki należą do grupy materiałów typu MIEC. Dla temperatury 800°C liczba przenoszenia dla jonów wyniosła odpowiednio 0,10 dla próbki YSTO oraz 0,085 dla próbki domieszkowanej żelazem. Jak widać na rysunku 55b, wartości liczby t_{ion} rosną wraz z temperaturą, niezależnie od domieszkowania. Otrzymana wartość t_{ion} w materiale YSTF20 okazała się ponad pięciokrotnie niższa niż ta otrzymana przez Shana i współpracowników [146] dla tego samego materiału ($t_{ion} \approx 0,5$), lecz otrzymanego metodą zol-żel. Autorzy pracy [146] zauważyli podobną tendencję spadku liczby przenoszenia dla jonów wraz ze wzrostem koncentracji domieszki żelaza do tej zaobserwowanej w niniejszej pracy.

Analizując rezultaty pomiarów relaksacji przewodnictwa w formie przewodności parcjalnych oraz liczb przenoszenia stwierdzić można, iż w badanych związkach dominujące jest przewodnictwo elektronowe. Wyższe wartości przewodności jonowej dla próbki YSTF20 wskazują na znaczny wpływ

domieszkowania na właściwości transportu tlenu, co zgodne jest z modelem chemii defektów w tej strukturze. Materiał domieszkowany żelazem w temperaturze 800°C cechuje się liczbą przenoszenia bliską 0,1, co czyni go dobrym mieszanym przewodnikiem jonowo-elektronowym. Warto również zauważyć, że materiał niedomieszkowany również cechuje się podobną wartością t_{ion} , co wskazuje na to, że domieszka akceptorowa wywiera wpływ nie tylko na mechanizm przewodnictwa jonowego, ale również dziurowego. Jest to zgodne z jednym z przyjętych modeli domieszkowania żelazem materiału YSTO.

Aby zweryfikować wartość przewodności jonowej otrzymanej metodą relaksacji przewodnictwa przeprowadzono pomiary dla materiału domieszkowanego $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ za pomocą modyfikowanej metody Hebba-Wagnera. W tym celu przygotowano układ opisany w rozdziale 4.3.4. Przykładowe charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane w temperaturach 700, 750 i 800°C pokazano na rysunku 56a. Jak widać, otrzymane zależności różnią się od tych obserwowanych na rysunku 32 przede wszystkim brakiem mocno wyróżnionego, charakterystycznego obszaru „plateau” prądowego. Jak wspomniano w rozdziale 5.1, warunkiem występowania obszaru „plateau” jest zanik pola elektrycznego w badanym materiale typu MIEC, co prowadzi do warunku $\Delta\tilde{\mu}_{el} \rightarrow 0$. Zarejestrowane wartości spadku napięć U_{I2} na badanej próbce MIEC stanowiły ponad 20% napięcia zewnętrznego U_{ext} , przez co założenie, iż ruch jonów tlenu w badanym materiale istnieje jedynie na skutek gradientu potencjałów chemicznych tlenu jest nieprawidłowe. Zdaniem autora niniejszej rozprawy w takim przypadku interpretacja krzywej I-U z użyciem modelu obliczeniowego przedstawionego w niniejszej pracy i pozycji [183] nie jest możliwa i konieczna jest jej modyfikacja. Warto na wstępie zauważyć, że badana próbka YSTF20 w porównaniu do LSM30 posiada znacznie niższą przewodność elektronową ($\sim 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w 800°C w porównaniu z $\sim 180 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla LSM30 w tej samej temperaturze). Stąd też interpretacja wyników otrzymanych charakterystyk I-U musi być inna. LSM30 posiada też o siedem rzędów wielkości niższą składową jonową przewodności od elektronowej ($\sigma_{ion} \approx 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C), co daje liczbę przenoszenia dla jonów na poziomie 10^{-7} .





Rys.56. a) Charakterystyki prądowo-napięciowe układu HW dla próbki domieszkowanej $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ zmierzone w atmosferze 0,21 atm. pO_2 ; b) wykres Arrheniusa przewodności jonowej badanego materiału YSTF20.

W materiale $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ pole elektryczne istnieje, a ruch odbywa się zarówno poprzez gradient potencjałów elektrochemicznych dla elektronów jak i chemicznych dla jonów tlenu. Stąd też autor proponuje interpretację, w której założeniem jest, iż w obszarze II prąd jonowy rośnie, a siłą napędową ruchu jonów O^{2-} będą równocześnie pole elektryczne oraz gradient koncentracji. Znaczące nachylenie w obszarze II odpowiada za ogół tych procesów, stąd też wyznaczono przewodność jonową próbki YSTF20 z zależności:

$$\sigma_{ion} = \frac{1}{\left(\frac{\partial I}{\partial U}\right)^{-1} - R_{YSZ}(T)} \frac{l}{S} \quad (117)$$

gdzie $\frac{\partial I}{\partial U}$ to współczynnik nachylenia prostej z obszaru II, $R_{YSZ}(T)$ to rezystancja jonowa YSZ w danej temperaturze, a l i S to odpowiednio długość i przekrój poprzeczny próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Obliczone wartości w różnych temperaturach pokazano na rysunku 56b. Widać wyraźnie, że przewodność jonowa badanego mieszanego przewodnika rośnie wraz z temperaturą, a liniowy charakter zmian na wykresie Arrheniusa świadczy o silnie aktywacyjnym procesie. Wyznaczona z wykresu $\log(\sigma T) = f(1000 T^{-1})$ energia aktywacji wynosi $(1,63 \pm 0,11)$ eV i okazuje się ona zbliżona w granicy niepewności pomiarowej do tej wyznaczonej metodą relaksacji przewodnictwa $(1,55 \pm 0,06)$ eV. Ponadto wartość przewodności jonowej, wynosząca $1,5 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$, jest zbliżona co do rzędu wielkości do tej obliczonej metodą relaksacji przewodnictwa elektrycznego. Różnice przewodności jonowej wyznaczone tymi metodami nie różnią się między sobą o więcej niż 40%. Wynik ten pozwala na potwierdzenie rzędu wielkości przewodności jonowej materiału YSTF20. Po za tym,

powyższa analiza wyników pomiarów tej próbki uzyskanych w układzie HW potwierdza funkcjonalność przyjętego modelu obliczania przewodności jonowej metodą HW w momencie, gdy niespełniony jest warunek $\Delta\tilde{\mu}_{el} \rightarrow 0$.

5.2.3. Podsumowanie i wnioski

W niniejszym podrozdziale pracy doktorskiej przedstawiono wyniki szeregu badań strukturalnych i elektrycznych w materiałach $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ dla składów z zakresu domieszek od 0 do 80% mol. Przeprowadzono badania strukturalne próbek zarówno syntezowanych w powietrzu w różnych temperaturach jak i poddanych atmosferze redukującej, w celu odwzorowania warunków pracy urządzeń elektrochemicznych takich jak ogniwa SOFC czy elektrolizery SOEC. Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych potwierdzono znaczny wpływ atmosfery redukcyjnej na strukturę $Sr(Ti,Fe)O_3$. W wyniku redukcji w temperaturze 1200°C następuje częściowa dekompozycja materiału. W próbkach o wysokiej zawartości żelaza pojawiły się mieszaniny faz perowskitu, szeregu faz Ruddlesdena – Poppera i żelaza metalicznego, co świadczy o niestabilności tego materiału w atmosferze wodoru i przez to wyklucza możliwość zastosowania jako anody w ogniwach SOFC lub katody w elektrolizerach SOEC. Stabilność materiału YSTO domieszkowanego mniejszą ilością żelaza w podsić tytanu okazała się znacznie wyższa, co zgodne jest z doniesieniami literaturowymi. Dla wszystkich badanych próbek redukcja spowodowała pojawienie się żelaza metalicznego. Ciekawym okazał się wynik badań mikroskopii SEM, pokazujący znaczący rozrost ziaren wraz ze zwiększeniem się ilości żelaza w strukturze. W próbce $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_3$ nie zawierającej domieszki żelazowej zaobserwowano bardzo wysoki poziom przewodności elektrycznej w atmosferze wodorowej, co wskazuje potencjalnie na dobre możliwości pracy tego materiału jako katody w elektrolizerach SOEC czy anody w ogniwach typu SOFC.

Przeanalizowane zostały związki między strukturą badanych składów a wynikami badań elektrycznych przeprowadzonych metodą czteropunktową. Wartości przewodności elektrycznej badanych składów w zakresie 0 – 80%mol. domieszki żelaza bardzo się od siebie różniły i zwiększały się wraz ze wzrostem koncentracji żelaza w materiale. Najwyższe przewodności elektryczne zaobserwowano dla wysokich zawartości żelaza, powyżej 50% mol., co jest wynikiem oczekiwanym. Jednakże

ekspozycja na atmosferę redukująca związana z dekompozycją materiału znacząco pogorszyła poziom przewodności i podwyższyła energię aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego. W próbkach domieszkowanego żelazem YSTO różnica wartości przewodności przed i po redukcji nie okazała się aż tak duża. Na podstawie opisanych powyżej rezultatów stwierdzić można jednoznacznie, iż materiały z wyższą zawartością żelaza mogą zostać rozpatrzone jako element ogniw SOFC bądź SOEC, lecz zdecydowanie bardziej predysponowane jest ich użycie w formie elektrody tlenowej (katody). Wykazany na podstawie pomiarów XRD, SEM oraz 4W znaczący wpływ koncentracji domieszki na właściwości strukturalne i elektryczne w podwójnie domieszkowanym itrem i żelazem tytanian strontu jest potwierdzeniem pierwszej tezy rozprawy doktorskiej.

W celu określenia wpływu domieszkowania na właściwości transportu tlenu, zbadano próbkę niedomieszkowaną akceptorowo żelazem, tj. $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ oraz wybrano jeden skład dla 20% mol. domieszki żelaza, cechujący się według doniesień literaturowych wysoką liczbą przenoszenia dla jonów tlenu. Metodami stało-, zmiennoprądowymi oraz analizą termiczną określono parametry takie, jak parcjalne przewodności elektryczne, liczby przenoszenia czy typowe parametry cechujące transport tlenu w układzie, czyli współczynnik dyfuzji chemicznej i wymiany powierzchniowej. Większość badań pokazało wpływ domieszkowania na wymienione parametry. Otrzymane liczby przenoszenia dla jonów w zakresie temperatur między 700 a 800°C na poziomie $\sim 0,1$ wskazują na mieszany charakter przewodnictwa elektrycznego. Badania wykazały, że proces domieszkowania spowodował wzrost zarówno przewodności jonowej jak i elektronowej, lecz ich udział pozostał na podobnym poziomie, co przed procesem domieszkowania. Świadczą o tym podobne zaobserwowane liczby przenoszenia dla jonów tlenu w tych próbkach. Znaczne różnice, czasem wynoszące ponad rząd wielkości, zaobserwowano w przypadku współczynnika dyfuzji chemicznej i wymiany powierzchniowej. Dodatkowo za tym faktem przemawia sprawniejsza kinetyka wybudowania się tlenu w wyniku procesu domieszkowania żelazem w ilości 20% mol., pokazana na wynikach TG. Otrzymałą wartość przewodności jonowej potwierdzono szacując jej wartość na podstawie wykresu Brouwera. Ten sam wykres pozwolił na wniosek, iż badany materiał $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ w wysokich ciśnieniach pO_2 charakteryzuje się przewodnictwem typu p . W niskich ciśnieniach wykazuje on z kolei przewodnictwo elektronowe typu n ,

a dynamika zmian jest zgodna z modelem chemii defektów w tego typu strukturach. Potwierdzoną wcześniej pod kątem funkcjonalności modyfikowaną metodę Hebb-Wagnera zastosowano do badanego materiału YSTF20. Wysoka liczba przenoszenia dla jonów tlenu oraz odmienna niż dla próbki LSM30 charakterystyka I-U wymagała odmiennej interpretacji i obliczenia przewodności jonowej według innego modelu. Zastosowany model oparty o prawo Ohma pozwolił na wyznaczenie przewodności jonowej oraz energii aktywacji bardzo zbliżonych do tych wyznaczonych metodą relaksacji przewodnictwa. Świadczy to o poprawności modelu oraz potwierdza rząd wielkości przewodności jonowej i jakość mieszanego przewodnictwa w analizowanym materiale. Opisane rezultaty badań własności transportowych pozwalają stwierdzić, iż istnieje znaczny wpływ domieszkowania żelazem tytanianu strontu na kinetykę transportu ładunku i osiągnięcie w materiale mieszanego przewodnictwa jonowo-elektronowego. Wynik ten potwierdza pierwszą tezę rozprawy, związaną z wpływem domieszkowania na właściwości transportowe. Jednakże autor rozprawy zaznacza, że należałoby przebadać materiały w szerokim zakresie domieszek, uwzględniając również domieszkowany SrFeO_3 . Tak kompleksowe badania zdaniem autora pozwoliłyby na znalezienie optymalnego składu pod kątem zarówno liczby t_{ion} , jak i poziomów parcjalnych przewodności elektrycznych. Tego typu badania autor planuje przeprowadzić w niedalekiej przyszłości, a rezultaty badań zarówno przedstawione w niniejszym podrozdziale jak i te zmierzone w przyszłości opublikować.

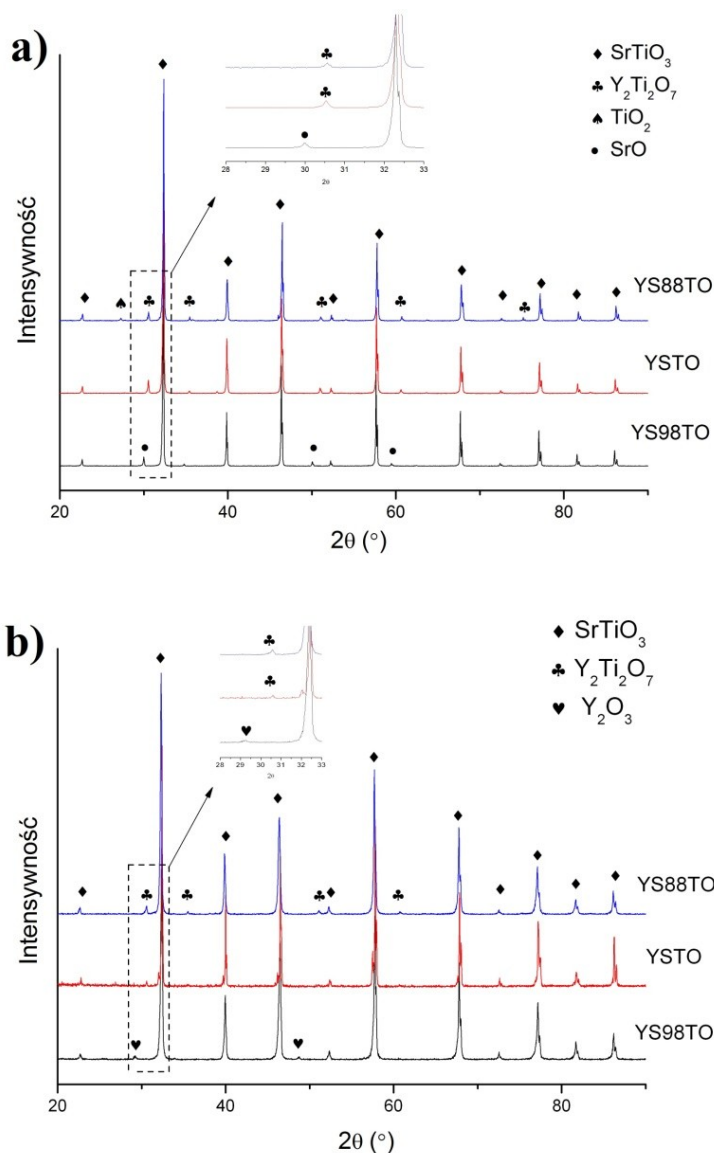
5.3. Wpływ odstępstwa od stechiometrii w podsieci strontu na właściwości strukturalne i elektryczne tytanianu strontu

Jednym z możliwych sposobów modyfikacji tytanianu strontu w celu otrzymania materiału o pożądanym właściwościach strukturalnych i elektrycznych jest wymuszenie odstępstwa od stechiometrii w podsieci strontu. Defekty punktowe powstające w ten sposób mogą mieć wpływ zarówno na mikrostrukturę jak i na mechanizm transportu ładunku [57; 74-78; 81; 193; 206; 207]. W celu zbadania tego problemu w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej przeprowadzono szereg badań strukturalnych i elektrycznych związków na bazie domieszkowanego itrem jak i żelazem SrTiO_3 . Zbadano dwie serie próbek domieszkowane i niedomieszkowane żelazem. W każdej serii wykonano próbkę stechiometryczną, z nadmiarem oraz niedomiarem strontu. Próbki niedomieszkowane żelazem oznaczono następująco: $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{TiO}_{3-\delta}$ (YSTO), $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,88}\text{TiO}_{3-\delta}$ (YS88TO), $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,98}\text{TiO}_{3-\delta}$ (YS98TO), natomiast materiały domieszkowane żelazem jako: $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (YSTF20), $(\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93})_{0,94}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (YS94TF20), $(\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93})_{1,06}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (YS106TF20). Rezultaty badań związków niedomieszkowanych żelazem opublikowano w czasopiśmie *Central European Journal of Physics* [149], zaś rezultaty uzyskane dla związków domieszkowanych akceptorowo planuje się opublikować wkrótce.

5.3.1. Wpływ niestechiometrii w podsieci strontu na strukturę badanych związków

Wytworzone w niniejszej rozprawie związki na bazie domieszkowanego itrem SrTiO_3 zostały wytworzone metodą syntezy w fazie stałej o składzie z celowym odstępstwem od stechiometrii w podsieci strontu (podobnie jak w przypadku próbek opisanych w rozdziale 5.2 synteza przebiegła dwuetapowo). Zbadano ich strukturę i własności elektryczne. Ponadto wytworzone materiały niestechiometryczne poddano również procesowi redukcji w celu zbadania wpływu atmosfery redukującej na strukturę i właściwości elektryczne. Wyniki badań opracowano z wykorzystaniem teorii i modeli opisanych w rozdziale 3.2.4.

Na rysunku 57 przedstawiono dyfraktogramy próbek wytworzonych dwuetapowo, spieczonych w atmosferze powietrza w temperaturze 1400°C przez 12h oraz dyfraktogram trzech próbek poddanych procesowi redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h. W celu określenia parametrów komórek elementarnych oraz oszacowania procentowego udziału zawartych faz przeprowadzono analizę Rietvelda otrzymanych wyników analizy dyfrakcyjnej.



Rys. 57. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek YSTO, YS98TO oraz YS88TO a) wytworzonych w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 12h b) próbek po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h. Sporządzono na podstawie [149].

Analiza wyników badań XRD wykazała, że otrzymane próbki nie są jednofazowe, a ich skład silnie zależy od stopnia niestechiometrii oraz warunków wygrzewania. Otrzymane

wyniki przedstawiające skład fazowy zostały zebrane w tabeli 15. W próbkach z niedoborem strontu YS88TO, zarówno tej przed jak i po procesie redukcji, występuje wytrącenie się pirochloru $Y_2Ti_2O_7$ w ilości 6% wag. Dodatkowo, w materiale tym zaobserwowano około 3% wag. fazy Magneli'ego TiO_2 . Po procesie redukcji, faza TiO_2 uległa dekompozycji (zgodnie z równaniem (36) proponowanym przez Bäurera i współpracowników [75]). Po redukcji w atmosferze wodorowej zmniejszyła się również ilość fazy pirochlorowej $Y_2Ti_2O_7$, z 6 do 3% wagowych (tabela 15).

Badany skład	YSTO		YS98TO		YS88TO	
	Przed redukcją	Po redukcji	Przed redukcją	Po redukcji	Przed redukcją	Po redukcji
% zawartość faz						
$SrTiO_3$	94	98	93	98	91	97
$Y_2Ti_2O_7$	6	2	0	0	6	3
TiO_2	0	0	0	0	3	0
SrO	0	0	7	0	0	0
Y_2O_3	0	0	0	2	0	0

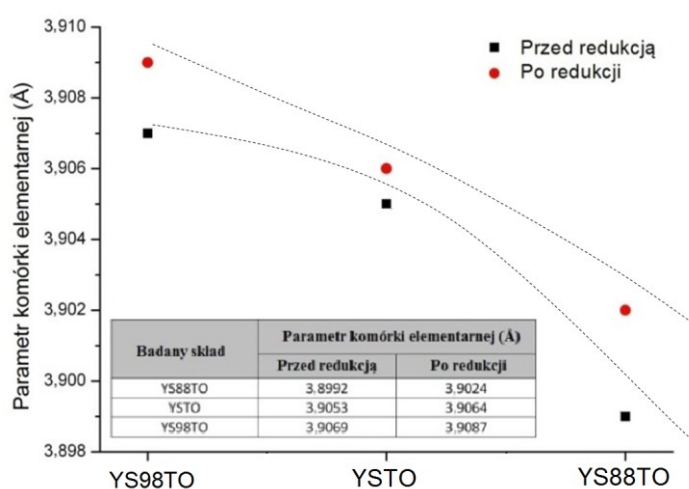
Tab.15. Zestawione rezultaty analizy ilościowej wyników XRD przeprowadzonej za pomocą metody Rietvelda dla próbek YSTO, YS88TO, YS98TO. Sporządzono na podstawie [149].

Zmniejszenie ilości fazy pirochlorowej w procesie redukcji może być wyjaśnione skompensowaniem itru z fazy pirochlorowej przez wakancje strontowe. Podobne wyjaśnienie redukcji ilości $Y_2Ti_2O_7$ w stechiometrycznej próbce YSTO zaproponowano i opisano w rozdziale 5.2.1. Fazę pirochloru w strukturze związku $(Y,Sr)TiO_3$ z dużym niedoborem strontu zauważyli podczas badań Ma i współpracownicy [78], jednak w odróżnieniu od niniejszej pracy, w ich badaniach zauważono obecność niezidentyfikowanych faz tytanowych.

Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej próbki z nadmiarowym strontem w podsieci Sr (YS98TO) wskazują na obecność fazy SrO (RP). Jak donosi Bäurer i współpracownicy [75] jest to zjawisko charakterystyczne dla układu $SrTiO_3$ z nadmiarem strontu. Faza SrO (RP) występuje na poziomie 7% wag. w atmosferze utleniającej, lecz w wyniku procesu redukcji ulega dekompozycji. Proponowany mechanizm dekompozycji fazy RP bazuje na hipotezie, że pewne ilości wakancji strontowych V_{Sr}'' powstają również w atmosferze redukcyjnej. Jak wynika z równania elektroobojętności (15) wakancje strontowe pojawiają się w celu skompensowania powstałych wakancji tlenowych $V_O^{\bullet\bullet}$. Dekompozycji fazy SrO towarzyszyło również powstanie fazy Y_2O_3 w niewielkiej ilości 2% wag. Obecność tej fazy jest związana z

występowaniem progu domieszkowania itrem podsieci strontu. Koncentracja itru w podsieci strontu nie może przekraczać 7% mol. [67]. Zgodnie z opisem reakcji (37) istnienie fazy Y_2O_3 związane jest z istnieniem wakancji tlenowych $V_O^{\bullet\bullet}$. Reakcja ta zachodzić powinna więc głównie w atmosferze redukcyjnej [149]. Zbliżone wyniki pokazali Zhao i współpracownicy [76] oraz Ma i współpracownicy [78].

Wyniki analizy dyfraktogramów za pomocą metody Rietvelda określające strukturę krystalograficzną badanych związków i parametry komórek elementarnych przed i po procesie redukcji w temperaturze 1400°C przez 10h przedstawiono na rysunku 58.

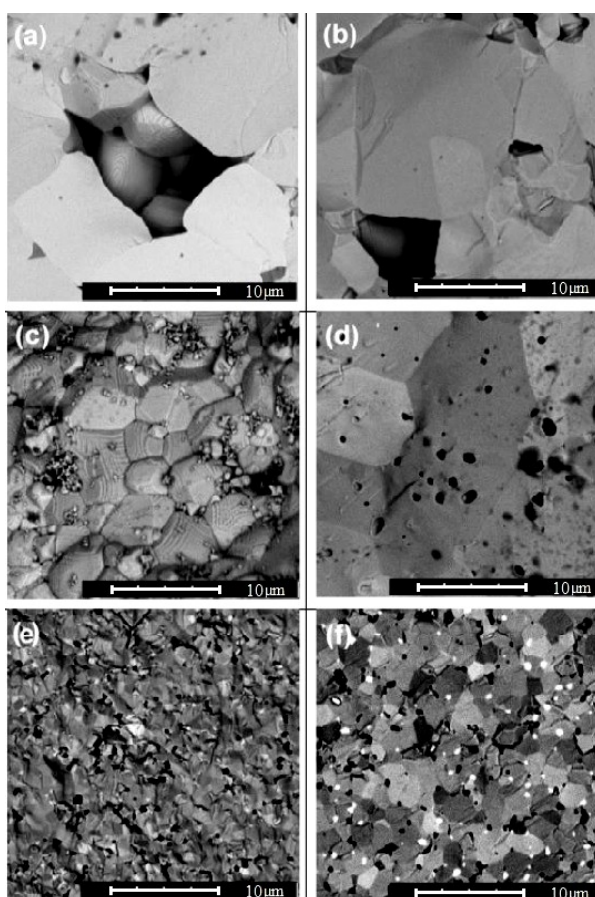


Rys. 58. Parametr komórki elementarnej w próbkach YSTO, YS98TO oraz YS88TO wytworzonych w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 12h i poddane redukcji. W tabeli na rysunku zamieszczono dodatkowo liczbowe wartości parametru a . Linie na rysunku pokazują tendencje zmian. Sporządzono na podstawie [149].

Badania stałej sieciowej próbek wykazały, że w wyniku redukcji parametr ulega zwiększeniu. Tego typu efekt, występujący również w próbkach YSTFO, związany jest ze wzrostem koncentracji jonów Ti^{3+} w układzie (0,670 Å) w stosunku do jonów Ti^{4+} (0,605 Å) [190]. Widoczne są też większe różnice w parametrach komórki przed i po redukcji dla próbek niestechiometrycznych: YS98TO i YS88TO. Analizując zauważone zmiany stwierdzono, że wartość stałej sieci w badanych związkach rośnie wraz z ilością strontu w strukturze [149]. Wyniki te zgadzają się z doniesieniami Ma i współpracowników [78] oraz Gao i współpracowników [77].

Wpływ odstępstwa od stechiometrii w związkach typu $Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-\delta}$ na mikrostrukturę zbadano za pomocą mikroskopii SEM. Na rysunku 59 przedstawiono obrazy przełomów próbek przed redukcją (rys.59a,c,e) oraz po redukcji w wodorce

(rys.59b,d,f). Otrzymane zdjęcia potwierdzają hipotezę, że odstępstwo od stechiometrii strontu oraz zmiana warunków wygrzewania znacząco wpływają na mikrostrukturę materiału. Z badań wynika, że po redukcji rozmiary ziaren krystalitów nieznacznie rosną. Wynik ten jest sprzeczny z wynikiem badań grupy Zhao i współpracowników [76], którzy nie zaobserwowali znacznych różnic w rozmiarach ziaren. Jednakże w pracy tej synteza odbywała się w atmosferze redukującej, natomiast w niniejszej pracy stanowi ona dodatkowy etap obróbki termicznej. Można więc sądzić, że obserwowany wzrost wielkości ziaren po procesie redukcji ma związek z dodatkowym procesem wygrzewania w atmosferze wodoru.



Rys. 59. Obrazy SEM przelomów próbek a)YS88TO; c)YSTO; e)YS98TO syntezowanych w powietrzu oraz materiałów b)YS88TO; d)YSTO; f)YS98TO poddanych procesowi redukcji w temperaturze 1400°C przez 10h. Sporządzono na podstawie [149].

Z grupy próbek niepoddanych redukcji, największe ziarna o dużym zróżnicowaniu rozmiarów (5-15 µm) widoczne są dla próbki YS88TO (rys.59a,b). Zauważyć można wyraźnie granice międzyziarnowe w tym materiale. Fakt



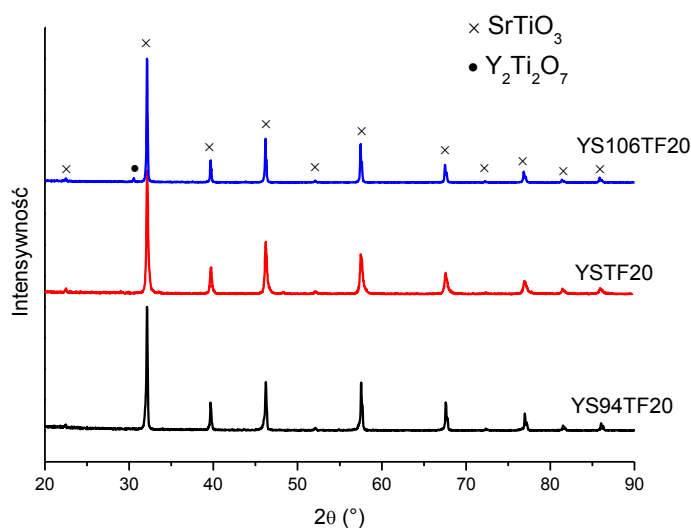
zaobserwowania największych ziaren w tej próbce nasuwa wniosek, iż w układzie tym transport masy może przebiegać sprawniej niż w przypadku materiału stechiometrycznego bądź z nadmiarem Sr. Niedobór strontu prowadzi do wzrostu koncentracji wakancji strontowych. Tego typu defekty według grupy Horikiriego i współpracowników [73; 74] poprawiają transport tlenu w tytanianie strontu. Ich model częściowo tłumaczyć może największy rozmiar ziaren próbki YS88TO.

Materiał stechiometryczny YSTO wytworzony w powietrzu składa się z ziaren o ponad dwukrotnie mniejszych rozmiarach oraz z wyraźnie widocznym na zdjęciu rys.59c wytrąceniem obcych faz. Po redukcji rozmiar ziaren w tym materiale nieznacznie wzrósł, co może mieć związek ze zmniejszeniem się ilości fazy pirochlorowej, negatywnie wpływającej na dyfuzję masy po granicach międzyziarnowych.

Najmniejszy rozmiar ziaren spośród próbek syntezowanych w atmosferze powietrza zaobserwowano dla YS98TO ($\sim 1 \mu\text{m}$), co widać na rysunku 59e. Wskazuje to na pewien związek nadmiaru strontu i występowania fazy SrO z dynamiką wzrostu ziaren. Autor sądzi, że zaobserwowana na XRD faza SrO może w pewnym stopniu hamować rozrost ziaren, co tłumaczy ich niewielkie rozmiary widoczne na rysunku 59e [149]. Dokładne określenie rozmiaru ziaren w próbce YS98TO jest trudne z powodu wysokiej gęstości i silnie spieczonych ze sobą ziaren. W próbce YS98TO po procesie redukcji zaobserwowano niewielki wzrost rozmiaru ziaren. Warto zauważyć, że po redukcji nie zauważono też obecności fazy SrO (rys.57), która zdekomponowała na skutek kompensacji przez wakancje strontowe powstające również w niskich $p\text{O}_2$. Zmniejszenie się ilości fazy SrO, prawdopodobnie odpowiedzialnej za hamowanie wzrostu ziaren, spowodowało ich niewielki rozrost, co widać na rysunku 59f. Dodatkowo na rysunku tym zauważyć można białe obiekty rozdyspergowane po całym materiale, świadczące być może o obecności fazy Y_2O_3 , lecz hipotezę tą należałoby potwierdzić pomiarami SEM-EDS [149].

W celu bardziej szczegółowego zbadania wpływu odstępstwa od stechiometrii w podsięci strontowej na własności YSTO przeprowadzono podobne badania próbek SrTiO_3 podwójnie domieszkowanych: itrem w podsięć strontu oraz akceptorowo żelazem w podsięć tytanu. Wyniki XRD dla próbek YS94TF20, YSTF20 oraz YS106TF20 przedstawiono na rysunku 60. Wyniki pomiarów potwierdzają, że wytworzono jednofazowe materiały o strukturze regularnej i grupie przestrzennej

Pm-3m. Tylko dla próbki YS106TF20 zauważyć można śladowe ilości fazy $Y_2Ti_2O_7$. Materiał z niedomiarem strontu w strukturze (YS94TF20) okazał się całkowicie pozbawiony obcych faz, co świadczy o większej stabilności struktury i zwiększeniu granicy rozpuszczalności itru po zastosowaniu domieszki akceptorowej w postaci żelaza. W próbce tej nie zauważono również fazy Magneli'ego, której obecność w próbkach z niedomiarem strontu pokazują w swoich pracach Horikiri i współpracownicy [73].

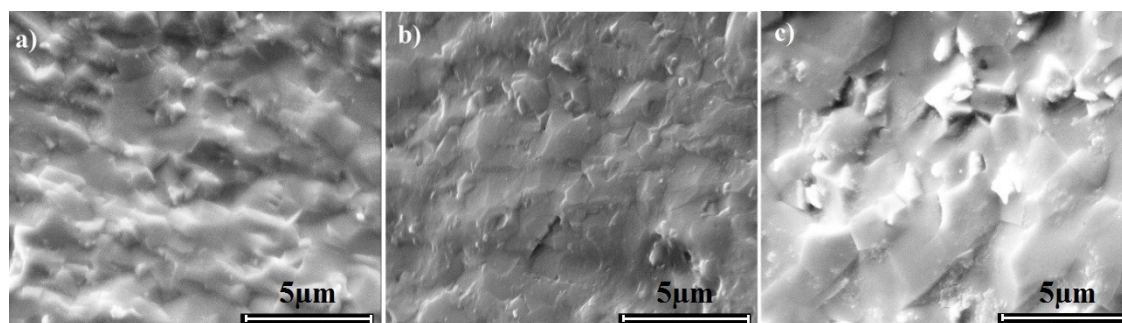


Rys. 60. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów YS94TF20, YSTF20 oraz YS106TF20 wytworzonych w atmosferze powietrza w temperaturze 1400°C przez 24h.

Porównanie wyników wyżej wymienionych prac z wynikami autora niniejszej rozprawy nasuwa się wniosek, iż istnienie defektów Fe'_{Ti} może zmieniać mechanizm kompensacji ładunku i tym samym wzrostu obcych faz. Dlatego występujące w próbce $Y_{0,07}Sr_{0,88}TiO_{3-\delta}$ fazy obce nie występują w próbkach po domieszkowaniu żelazem.

W materiale z nadmiarem w podsieci strontu zauważono występowanie fazy $Y_2Ti_2O_7$ widocznej już wcześniej dla struktury $Y_{0,07}Sr_{0,98}TiO_{3-\delta}$. Możliwe jest, że w materiale YS106TF20 nadmiarowa ilość itru odkłada się na granicach międzyziarowych w formie struktury $Y_2Ti_2O_7$. Faza ta, z racji bardzo niskiej przewodności właściwej może zmniejszyć przewodnictwo elektryczne materiału. Badania próbki metodą XRD pokazały, że materiał stechiometryczny YSTF20 jest jednofazowy.

W celu zobrazowania mikrostruktury badanych materiałów domieszkowanych żelazem i z odstępstwem od stechiometrii w podsieci strontu oraz porównania ich z wynikami przedstawionymi na rysunku 59 dla próbek bez domieszki akceptorowej żelaza wykonano serię zdjęć za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Przelomy próbek pokazano na rysunku 61. W przeciwieństwie do materiałów niedomieszkowanych żelazem, trzy badane próbki cechują się podobną morfologią. Nie widać wyraźnie granic międzyziarnowych, trudno również dostrzec wpływ odstępstwa od stechiometrii na rozmiar ziaren. Widać natomiast, że próbki cechuje wysoka gęstość oraz brak widocznych porów, co jest zgodne z rezultatami pomiarów gęstości i porowatości przeprowadzonych metodą Archimedesusa (wszystkie badane próbki posiadają porowatość poniżej 4%).



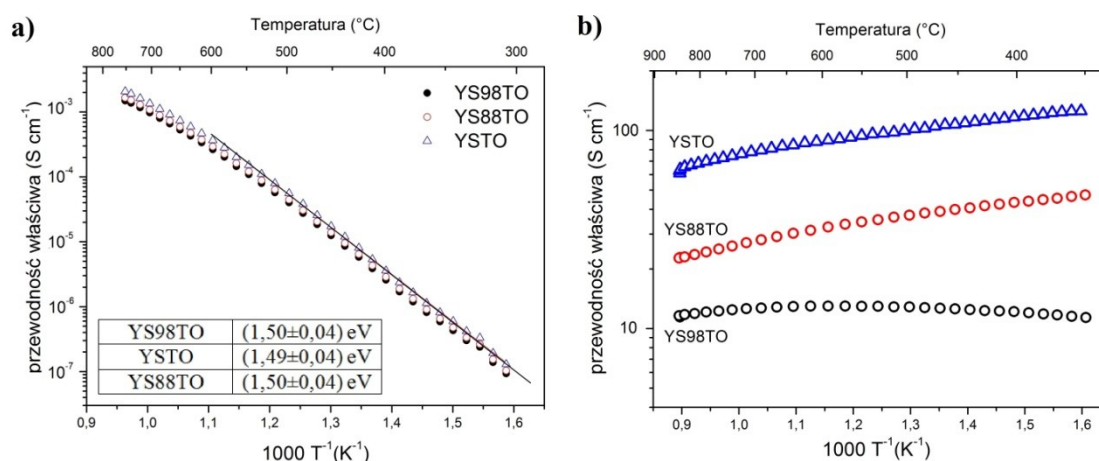
Rys. 61. Obrazy SEM przelomów wykonanych dla próbek a) YS94TF20; b) YSTF20 oraz c) YS106TF20.

Zaobserwowany brak różnic między morfologią przelomów próbek znacząco różni się od wyniku analizy związków $(Y_{0,08}Sr_{0,92})_{1-x}Ti_{0,6}Fe_{0,4}O_3$ wytworzonych metodą zol-żel, przeprowadzonej przez Shana i współpracowników [207]. W pracy tej grupa badawcza wykazała, iż materiał z niedoborem strontu w strukturze cechuje się znacznie wyższą gęstością od materiału stechiometrycznego, tłumacząc owe różnice występowaniem wakancji strontowych wpływających na densyfikację próbki. Stevenson i współpracownicy [208] zauważyli podobne zjawisko w swoich badaniach nad domieszkowanymi $LaMnO_3$ oraz $YMnO_3$. Warto wspomnieć, że widocznych na dyfrakrogramach (rys.57) faz $Y_2Ti_2O_7$ nie zaobserwowano na zdjęciach SEM w próbce YS106TF20. Powodem może być aglomeracja tej fazy na granicach ziaren, co zasugerował obserwując podobne zjawisko w $(Y,Ca)TiO_3$ German i współpracownicy [209].

Podsumowując ten podrozdział można stwierdzić, że wyniki badań strukturalnych zarówno w materiale $Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-\delta}$, jak i $(Y_{0,07}Sr_{0,93})_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wskazują na znaczny wpływ odstępstwa od stechiometrii na wartość stałej sieciowej, ich mikrostrukturę (rozmiar ziaren i ich dystrybucja) oraz zawartość obcych faz. Warto wskazać też na stabilizujący wpływ domieszkowania akceptorowego żelazem w podsieć tytanu. Domieszka żelaza spowodowała także to, że mimo różnej koncentracji Y/Sr próbki okazały się zadziwiająco podobne pod względem struktury i składu.

5.3.2. Badanie wpływu niestechiometrii w podsieci strontu na właściwości elektryczne $SrTiO_3$

Zbadano wpływ odstępstwa od stechiometrii w podsieci strontu na podstawowe właściwości elektryczne w materiałach domieszkowanych i niedomieszkowanych żelazem z odstępstwem od stechiometrii Sr. Na rysunku 62 przedstawiono wyniki badań stałoprądową metodą czteropunktową próbek niedomieszkowanych żelazem, zsyntezowanych w atmosferze powietrza (rys.62a) oraz dodatkowo poddanych procesowi redukcji w atmosferze wodoru (rys.62b).



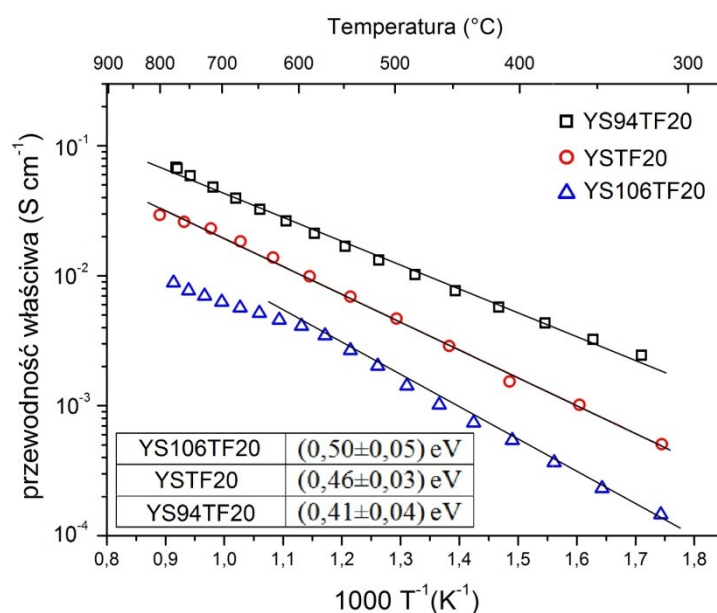
Rys. 62. Temperaturowe zależności elektrycznej przewodności właściwej próbek niedomieszkowanych żelazem a) przed procesem redukcji; b) poddanych redukcji w atmosferze wodoru. Sporządzono częściowo na podstawie [149].

Jak widać, próbki materiałów YSTO, YS98TO oraz YS88TO przed procesem redukcji cechują się bardzo podobnymi wartościami przewodności w całym mierzonym zakresie temperatur. Liniowa zależność od temperatury 600°C na wykresie Arrheniusa potwierdza występowanie aktywnego charakteru przewodnictwa elektrycznego z praktycznie taką samą wartością energii aktywacji równą ok. 1,50 eV. Wartości

przewodnictwa w temperaturze 750°C trzech próbek są bardzo zbliżone do wartości około $2 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. W odniesieniu do modeli chemii defektów w tytanianie strontu z niestechiometrią w podsieci Sr (rozdział 3.2.4) wynik ten jest bardzo interesujący i różniący się od doniesień literaturowych na ten temat [25; 52; 72-74; 79; 80; 193; 200]. Autor sugeruje, że brak wyraźnych różnic w wartościach przewodności elektrycznej oraz energii aktywacji wynika z niskiego poziomu przewodności w badanych materiałach. Przy tak niskich wartościach przewodności wpływ niestechiometrii oraz obcych faz ma niewielki wkład w całkowitą przewodność, stąd też nie obserwuje się znaczących różnic. Sytuacja zmienia się po procesie redukcji w atmosferze wodoru. We wszystkich badanych składach widać znaczny wzrost przewodności w stosunku do składów nieredukowanych, od czterech (YS98TO) nawet do pięciu rzędów wielkości dla próbki stechiometrycznej YSTO. Zmierzone wartości przewodności elektrycznej w temperaturze 800°C to $67 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla próbki YSTO, $23 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla składu YS88TO oraz $11 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ dla materiału z nadmiarem strontu w sieci (YS98TO). Dwie z badanych próbek cechujące się najwyższymi wartościami przewodności elektrycznej w całym zakresie badanych temperatur wykazywały metaliczny charakter zależności wartości przewodnictwa elektrycznego od temperatury. Znaczący wzrost w wyniku redukcji przewodności próbek jest spowodowany faktem, że zgodnie z równaniem (27) rośnie koncentracja elektronów. Zgodnie z teorią Mott'a [197] po przekroczeniu pewnej granicznej koncentracji elektronów w układzie materiały tlenkowe wykazują przejście półprzewodnik-metal. Przejście to ma miejsce dla próbek YSTO i YS88TO w niskich temperaturach (poniżej 300°C) podczas, gdy dla najgorzej przewodzącej próbki przejście zachodzi w temperaturze ~600°C. Wyraźne różnice wartości przewodności dla badanych próbek, podobnie jak w próbkach nieredukowanych, wyjaśnione mogą być w odniesieniu do składu fazowego i mikrostruktury. Materiał z nadmiarem strontu w strukturze charakteryzuje się po redukcji najmniejszymi ziarnami i największą ilością gorzej przewodzących granic międzyziarnowych, jak również zawiera pewne ilości tlenku itru Y_2O_3 . Jak sugeruje Zhao i współpracownicy [76] obecność tej fazy wiąże się ze zmniejszeniem ilości donorów $[\text{Y}_{\text{Sr}}^{\bullet}]$ w strukturze, co wiąże się z kolei ze spadkiem przewodności materiału. Fakt ten wraz z obserwowaną mikrostrukturą tłumaczyć może niższą przewodność próbki z nadmiarem strontu. Ciekawym rezultatem okazała się niższa wartość przewodności w materiale z niedomiarem strontu w sieci (YS88TO) poddanym redukcji. Po procesie redukcji, jak widać na dyfraktogramach na rysunku 55,

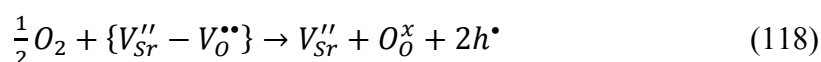
zmniejszeniu uległa ilość fazy pirochlorowej. Podobny proces dekompozycji miał miejsce również w próbce stechiometrycznej YSTO, stąd też nie można tłumaczyć obserwowanych różnic przewodności elektrycznych między tymi materiałami w oparciu o różne ilości fazy pirochlorowej. Rozpatrując jednak reakcję proponowaną przez Horikiriego i współpracowników [73], obecność fazy Magneli’ego w układzie prowadzi do uwolnienia elektronów, więc konsekwentnie, jej dekompozycja prowadzi może do zmniejszenia przewodności elektrycznej. Hipoteza ta tłumaczyć może częściowo niższą przewodność w materiale YS88TO [149].

Istotne różnice w temperaturowych zależnościach przewodności zauważono dla składów zawierających domieszkę żelaza w podsieci tytanu. Wykresy Arrheniusa dla próbek YS94TF20, YSTF20 oraz YS106TF20 przedstawiono na rysunku 63.



Rys. 63. Wykresy Arrheniusa próbek domieszkowanych żelazem: YS94TF20, YSTF20 oraz YS106TF20.

Mimo, iż w tych materiałach nie zaobserwowano wyraźnych różnic w mikrostrukturze, widoczne są różnice wartości przewodności elektrycznych tych próbek w całym zakresie temperaturowym. Najwyższą przewodność w temperaturze 800°C zmierzono dla próbki YS94TF20 ($\sim 8 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Dyfraktogramy tego materiału pokazują, iż jest on jednofazowy, więc zjawisko udziału obcych faz w procesie przewodnictwa w tych próbkach nie występuje (co ma przykładowo miejsce dla próbki YS88TO bez żelaza w strukturze). Proponowane wyjaśnienie wzrostu wartości przewodności w stosunku do próbki YSTF20 odnieść można do chemii defektów. Przypadek związku koncentracji dziur w układzie z koncentracją wakancji opisuje zaproponowany przez Fergusona i współpracowników [18] wzór:



Na podstawie równania (118) widać, że wraz ze wzrostem koncentracji wakancji strontowych rośnie ilość dziur elektronowych w materiale, prowadzących w efekcie do wzrostu jego przewodności elektrycznej. Podobne modele opisujące wzrost σ na skutek zwiększonej obecności V_{Sr}'' opisano również w rozdziale 3.2.4. Modele te pasują do otrzymanych w tej pracy rezultatów widocznych na rysunku 63 dla próbki YS94TF20, co jednoznacznie wskazuje na to, że o przewodnictwie elektrycznym tego materiału decyduje opisana na bazie chemii defektów koncentracja nośników, a nie efekty zmian mikrostrukturalnych. Energia aktywacji procesu przewodnictwa wyniosła w tej próbce $(0,41 \pm 0,04)$ eV.

Najniższymi wartościami przewodności właściwych spośród badanych składów cechuje się materiał YS106TF20 zawierający nadmiar strontu w sieci. Otrzymano wynik $\sim 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C i energię aktywacji procesu przewodnictwa $(0,50 \pm 0,05)$ eV. Skład ten wykazuje podobną mikrostrukturę, co dwa pozostałe badane materiały, jednakże analiza rentgenowska pokazała w nim obecność dielektrycznej fazy $Y_2Ti_2O_7$. Fakt ten tłumaczyć może obniżenie przewodności i niewielki wzrost energii aktywacji w stosunku do składu stechiometrycznego i składu YS94TF20.

Przedstawione w niniejszym podrozdziale analizy pozwoliły na potwierdzenie i ocenę wpływu niestechiometrii na właściwości elektryczne w materiałach $Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-\delta}$ i $(Y_{0,07}Sr_{0,93})_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Wykazano, iż stopień zróżnicowania wartości przewodności zależy zarówno od składu chemicznego próbek oraz od warunków przeprowadzenia syntezy i pomiarów. Materiały bez obecności żelaza w strukturze okazały się przed redukcją bardzo podobne pod kątem właściwości elektrycznych, natomiast wprowadzenie domieszki żelaza do układu całkowicie zmieniło ich własności w badanym zakresie temperatur.

5.3.3. Podsumowanie i wnioski

W rozdziale 5.3 pracy doktorskiej zbadano wpływ niestechiometrii w podsieci strontu na właściwości strukturalne i elektryczne w domieszkowanym itrem lub itrem i żelazem tytanianem strontu. W celu udowodnienia trzeciej tezy postawionej podczas realizacji niniejszej pracy doktorskiej dokonano szeregu badań strukturalnych, takich jak obrazowanie SEM, pomiary XRD czy pomiary gęstości i porowatości. Analiza wyników otrzymanych dla materiału bez domieszki żelaza w podsieci tytanu wykazała znaczący wpływ odstępstwa od stechiometrii w podsieci strontu na skład fazowy materiałów, rozmiar ziaren oraz ich dystrybucję. Pokazano, iż wraz ze zwiększeniem się ilości strontu w strukturze rozmiar ziaren ulega zmniejszeniu, co wiąże się z blokowaniem rozrostu ziaren przez fazę SrO. Interesującym okazał się fakt, iż wprowadzenie w podsieć tytanu trójwartościowej domieszki żelaza doprowadziło do stabilizacji układu, skutkując bardzo zbliżoną mikrostrukturą i składem fazowym mimo różniącej się stechiometrii. Zaobserwowane wyniki oraz ich analiza pozwoliły na potwierdzenie drugiej postawionej tezy rozprawy doktorskiej, dotyczącej wpływu niestechiometrii w domieszkowanym SrTiO₃ na właściwości strukturalne.

Podczas realizacji badań mających na celu całościowe udowodnienie drugiej tezy pracy zbadano również wpływ niestechiometrii w materiałach Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-δ} oraz (Y_{0,07}Sr_{0,93})_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} na właściwości elektryczne. W badanych materiałach wykazano, iż wartości przewodności elektrycznej zależą zarówno od składu chemicznego próbek jak i od warunków przeprowadzenia syntezy. Właściwości elektryczne nieredukowanych próbek bez żelaza, mimo znaczących różnic strukturalnych okazały się bardzo podobne, podczas gdy w składach domieszkowanych akceptorowo żelazem różnice własności okazały się wyraźne. Niedobór strontu w tych materiałach spowodował podwyższenie wartości przewodności elektrycznych w całym badanym zakresie temperatur. Nasuwa to wniosek, iż istnieje związek między odstępstwem od stechiometrii a domieszkowaniem akceptorowym w tytanianie strontu. Materiały nie zawierające domieszki żelaza w podsieci tytanu poddane procesowi redukcji cechowały się bardzo wysokimi wartościami przewodności, w nich również widać było wpływ niestechiometrii na wartości i charakter przewodnictwa elektrycznego. Patrząc na te związki pod kątem aplikacyjnym, wysokie wartości przewodności elektrycznej mogą predysponować je do zastosowania w formie materiału

anodowego w ogniwach SOFC lub katodowego w elektrolizerach SOEC. Zaobserwowane rezultaty pozwalają twierdzić, iż zbadano oraz opisano wpływ odstępstwa od stechiometrii na własności elektryczne badanych ceramik. Dzięki temu udało się potwierdzić w całości drugą tezę niniejszej rozprawy. Warto jednak zaznaczyć, że aby mieć pełny obraz wpływu niestechiometrii należałoby również zbadać właściwości transportowe w związkach $Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-\delta}$ oraz $(Y_{0,07}Sr_{0,93})_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Pomiary parametrów dyfuzyjnych jonów tlenu być może pozwoliłyby na głębszą i dokładniejszą analizę a co za tym idzie, lepsze wyjaśnienie otrzymanych w tym podrozdziale wyników. Pomiary te autor rozprawy planuje przeprowadzić w niedalekiej przyszłości, a rezultaty badań opublikować.

5.4. Badanie wpływu metody wytwarzania na właściwości strukturalne i elektryczne tytanianu strontu

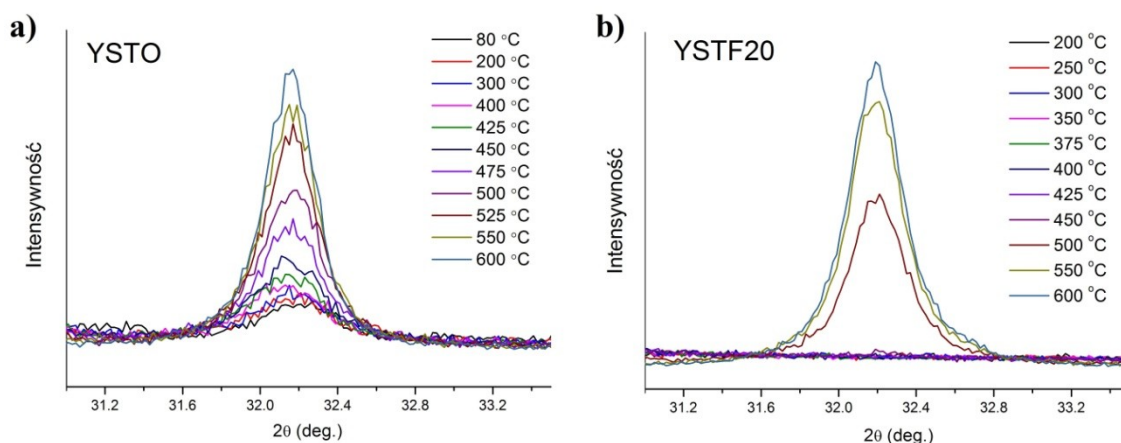
Możliwe sposoby modyfikacji tytanianu strontu pod kątem właściwości strukturalnych i elektrycznych to nie tylko odpowiednie domieszkowanie, zmiana stechiometrii tlenu czy odstępstwo od stechiometrii w podsieci strontu, ale również zmiana metody jego wytwarzania. Od wyboru metody syntezy zależy jego skład fazowy oraz mikrostruktura. W konsekwencji, sposób wytwarzania rzutuje na właściwości elektryczne ceramiki. Zmiana metody wytwarzania tytanianu strontu może mieć znaczący wpływ na parametry determinujące przewodność elektryczną, mianowicie zarówno na ruchliwość (nawet o rząd wielkości), ale przede wszystkim na koncentrację defektów punktowych [210-213]. Niniejszy rozdział rozprawy doktorskiej przedstawia wyniki badań strukturalnych próbek materiałów $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ i $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ o budowie nanokrystalicznej, wytworzonych opracowaną przez autora, zmodyfikowaną niskotemperaturową metodą syntezy z prekursorów polimerowych (NMPP). Materiał $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ oznaczono jako YSTO, natomiast domieszkowany $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ jako YSTF20. Zbadano wpływ domieszkowania żelazem na własności strukturalne i elektryczne otrzymanych nanostrukturalnych materiałów wytworzonych metodą NMPP. Ponadto porównano wyniki badań własności strukturalnych i elektrycznych materiałów YSTF20 wytworzonych trzema metodami - metodą syntezy w fazie stałej, metodą Pechiniego oraz opracowaną metodą NMPP. Część rezultatów przedstawionych w tym rozdziale opublikowano [214], pozostałe natomiast zostaną opublikowane w niedalekiej przyszłości.

5.4.1. Wyniki badań strukturalnych materiałów $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ i $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonych opracowaną metodą NMPP

W celu określenia struktury wytworzonych materiałów wykonano szereg badań, takich jak XRD, SEM, FTiR oraz TG-DSC. Szczegółową procedurę wytwarzania próbek YSTO i YSTF20 przedstawiono w rozdziale 4.1.3. Celem badań było potwierdzenie funkcjonalności zaproponowanej metody wytwarzania. Po procesie suszenia w 80°C i płukaniu w celu usunięcia $SrCO_3$ (patrz rozdz.4.1.3) proszkowe

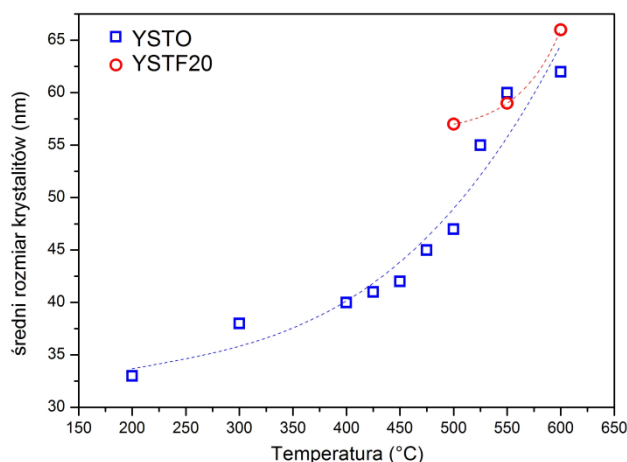
próbki poddano badaniom dyfrakcyjnym w funkcji temperatury (HT-XRD) w zakresie temperatur od 80-600°C. Badania polegały na powolnym grzaniu w dyfraktometrze badanych prekursorów i przeprowadzeniu analizy XRD w warunkach izotermicznych (przez 3h). Zastosowano skok temperatury co 100°C lecz w zakresie 350-600°C zagęszczono punkty pomiarowe. Otrzymane wyniki XRD potwierdziły, że metodą NMPP można uzyskać jednofazowe próbki materiałów YSTO i YSTF20. Na rysunkach 64a i 64b przedstawiono fragment widm dyfrakcyjnych z zakresu kąta 2θ od 31-33° (maksimum dla kąta 32,2° to refleks od płaszczyzny (110) struktury perowskitu), co pozwala na zobrazowanie zmian intensywności i szerokości połówkowej refleksów w funkcji temperatury. W ten sposób możliwe jest prześledzenie procesu tworzenia się materiału. Wyniki analizy dyfrakcyjnej pokazują, że próbki YSTO już po etapie suszenia w temperaturze 80°C są częściowo skryształizowane (rys.64a). Rezultat ten różni się od wyników badań grupy Zhu i współpracowników [150], którzy w niedomieszkowanym SrTiO₃ zaobserwowali początek procesu krystalizacji dopiero w temperaturze 300°C. Można sądzić, że domieszkowanie itrem ma znaczący wpływ na temperaturę krystalizacji. Zgodnie z oczekiwaniem intensywności refleksu dyfrakcyjnego pokazanego na rys.64a wzrastały stopniowo wraz z temperaturą syntezy/pomiaru.

Badania materiału proszkowego YSTF20 wykazały, że aż do temperatury 450°C nie obserwuje się maksimum od fazy perowskitowej. Dopiero powyżej tej temperatury materiał uległ krystalizacji, co pokazują wykresy z rysunku 64b. Pojawienie się na dyfraktogramie dużego maksimum w temperaturze pomiaru 500°C świadczyć może o szybkiej krystalizacji materiału w temperaturach między 450-500°C. Jest to zachowanie zupełnie różniące się od tego zaobserwowanego w przypadku badań HT-XRD proszkowych próbek YSTO. Powyższe wyniki pozwalają stwierdzić, że możliwe jest otrzymanie metodą NMPP fazy krystalicznej domieszkowanej itrem i żelazem tytanianu strontu w stosunkowo niskich temperaturach, bo już w 500°C [214].



Rys. 64. Fragment dyfraktogramów - maksimum dla kąta $\sim 32,2^\circ$ zarejestrowanych w różnych temperaturach dla próbek a) YSTO i b) YSTF20. Sporządzono na podstawie [214].

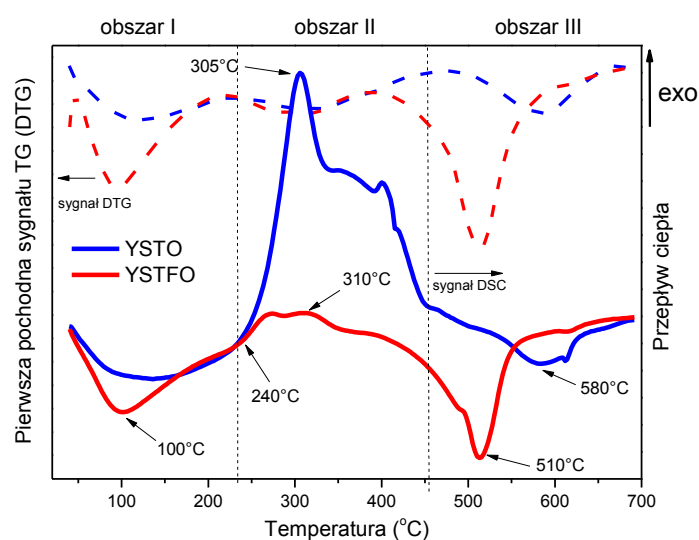
W celu dokładniejszego określenia średniego rozmiaru krystalitów wykonano analizę Scherrer'a. Wyniki w postaci zależności rozmiarów krystalitów od temperatury przedstawiono na rysunku 65.



Rys. 65. Zależność średnich rozmiarów krystalitów od temperatury syntezy. Linie na rysunku pokazują jedynie tendencję zmian. Sporządzono na podstawie [214].

Rozmiary ziaren w zakresie temperatur 200-600°C wyniosły odpowiednio 33-62 nm dla próbki YSTO oraz 58-66 nm dla YSTF20 (zakres temperatur 500-600°C). Widać, że w przypadku badanych materiałów wraz ze wzrostem temperatury rozmiar krystalitów systematycznie rośnie. Zauważyć też można, że rozmiar ziaren nie jest zależny od składu chemicznego a jedynie od temperatury procesu syntezy. Zmieniając więc temperaturę syntezy proszku po suszeniu można kontrolować rozmiar krystalitów produktu końcowego.

Wysuszone proszki materiałów YSTO oraz YSTF20 poddane zostały analizie termicznej (TG-DSC) w celu zbadania procesu krystalizacji i innych efektów termicznych w zakresie temperatur 80-700°C. Na rysunku 66 przedstawiono zależności temperaturowe sygnału DSC i pierwszej pochodnej sygnału TG (DTG), pokazującego szybkość utraty masy w trakcie procesu grzania. Wykres DSC wskazuje istnienie trzech charakterystycznych obszarów. W pierwszym z nich, dla temperatur w zakresie 50-250°C dla obu próbek widoczne jest wyraźne minimum w temperaturze 100°C dla YSTF20 oraz 120°C dla próbki YSTO. Te minima na charakterystyce DSC są obrazem procesów endotermicznych związanych z desorpcją i odparowaniem wody oraz rozpuszczalników z prekursorów. Na wykresie sygnału DTG także widoczne są odpowiadające tym procesom minima [214]. W obszarze drugim widm DSC, w zakresie temperatur 250-450°C, dla jednej i drugiej próbki widocznych jest szereg maksimów, będących obrazem procesów egzotermicznych i co jest prawdopodobne, z niewielkim nakładającym się ekstremum od procesu endotermicznego. W próbce YSTO w obszarze tym prawdopodobnie ma miejsce częściowa krystalizacja produktów oraz endotermiczna dekompozycja kompleksów polimerowych połączona z rozkładem reszt organicznych pozostałych po procesie polimeryzacji (rozdz.4.1.3). W tym zakresie temperatur widoczne jest też korespondujące z wynikiem DSC minimum na wykresie DTG.



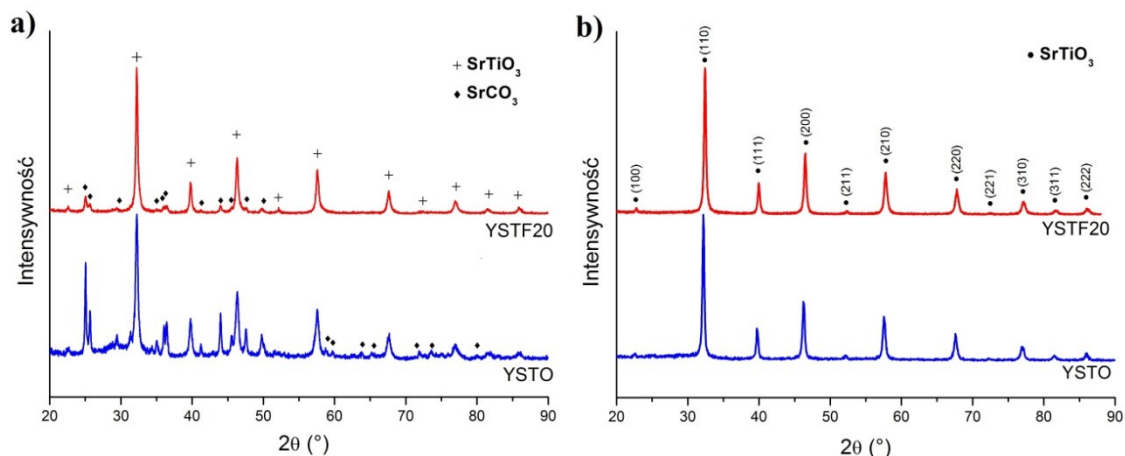
Rys. 66. Wykresy zmian sygnału DSC (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) materiałów proszkowych YSTO i YSTF20 zarejestrowane w zakresie temperatur 40-700°C. Na rysunku zaznaczono charakterystyczne temperatury. Sporządzono na podstawie [214].

Podobnie jak dla YSTO badania DSC materiału YSTF20 ujawniły, że w obszarze II widma istnieją maksima odpowiadające szeregom procesów egzo- i endotermicznych. Intensywność tych maksimów jest znacznie niższa niż dla materiału YSTO, co świadczyć może o nieco różnej szybkości zjawisk termicznych w tych materiałach. Krystalizacja w materiale YSTF20 zachodzi prawdopodobnie w wyższej temperaturze, co zgadza się z wynikami HT-XRD (rys.64). Podobnie jak w YSTO maksima w obszarze II wykresu DSC próbki YSTF20 są obrazem częściowej dekompozycji kompleksów polimerowych, dekompozycji reszt organicznych i krystalizacji węglanu strontu. Kolejnym obszarem, w którym to krzywa DSC i DTG dla materiałów YSTO i YSTF20 wykazuje charakterystyczny kształt jest zakres temperatur 450-700°C. Widoczne wyraźne minimum na wykresie DSC próbki YSTO (580°C) może być sumą dwóch procesów: endotermicznej dekompozycji pozostałości części organicznych oraz egzotermicznego procesu krystalizacji. Autor sugeruje, iż rozbudowany kształt wykresu w trzecim obszarze jest obrazem przemian endo- i egzotermicznych, lecz proces endotermiczny okazał się silniejszy i przykrył sygnał od procesu egzotermicznej krystalizacji [214]. Minimum na krzywej DSC w tym obszarze towarzyszy również widoczne minimum na wykresie DTG, co potwierdza przypuszczenie o dominacji zjawiska dekompozycji. Podobne procesy jak dla próbki YSTO ujawniają się na wykresie DSC i DTG prekursora YSTF20 w zakresie temperatur 400-700°C. Dla tego materiału można sądzić, że w zakresie temperatur 400-700°C także ma miejsce egzotermiczna krystalizacja SrTiO_3 oraz silniejsze procesy endotermiczne, przykrywające efekt egzotermicznej krystalizacji. Taką interpretację wyników DSC potwierdza fakt, iż w temperaturze, w której efekt endotermiczny osiąga wyraźne minimum (510°C) wyniki HT-XRD ujawniają fazę krystaliczną SrTiO_3 w YSTF20 [214]. Zaobserwowany związek endotermicznego minimum na wykresie analizy termicznej z krystalizacją związków na bazie tytanianu strontu i tytanianu baru pokazano w literaturze w pracach Ianulescu i współpracowników [215], de Souza i współpracowników [151] czy Kumara i współpracowników [216].

Na podstawie wniosków płynących z badań TG-DSC materiałów YSTO i YSTF20 postanowiono wykonać dodatkowe badania materiałów wygrzanych w temperaturze 600°C przez 3h. Tak przygotowane materiały zawierały w strukturze zanieczyszczenie w postaci węglanu strontu, więc w celu jego usunięcia przepłukano próbki w kwasie octowym. Materiały YSTO i YSTF20 poddano analizie dyfrakcyjnej



(XRD), a dyfraktogramy próbek YSTO i YSTF20 zarówno przed jak i po procesie usuwania SrCO_3 pokazano na rysunku 67. Wykonane w temperaturze pokojowej badania dyfrakcyjne (rys. 67a) pokazują wyniki dla próbek niepłukanych. Widoczne jest występowanie w przypadku YSTO i YSTF20 refleksów odpowiadających głównej fazie SrTiO_3 o grupie przestrzennej $Pm-3m$ oraz szeregu dodatkowych refleksów związanych z obecnością fazy węglanu strontu SrCO_3 .



Rys.67. Wyniki badań XRD materiałów YSTO oraz YSTF20 poddanych wygrzewaniu w temperaturze 600°C przez 3h a) przed procesem wypłukiwania węglanu strontu; b) po procesie płukania. Sporządzono na podstawie [214].

Węglan strontu posiada strukturę rombową i grupę przestrzenną $Pm\bar{c}n$, przy czym intensywności maksimów odpowiadających za tą fazę są mniejsze w dyfraktogramie próbki YSTF20. Warto zaznaczyć, iż synteza oraz proces płukania przebiegał w badanych materiałach YSTO i YSTF20 identycznie. Można zatem stwierdzić, że domieszka akceptorowa żelaza powoduje zmniejszenie ilości fazy SrCO_3 otrzymanej w układzie [214].

Rysunek 67b przedstawia dyfraktogramy materiałów płukanych w kwasie octowym celem usunięcia zanieczyszczenia postaci SrCO_3 . Stwierdzono występowanie tylko refleksów od fazy tytanianu strontu dla dwóch badanych składów. Kształty refleksów są podobne, co wskazuje na zbliżony rozmiar krystalitów badanych składów. Na rysunku nie są widoczne refleksy od SrCO_3 , co pozwala sądzić, iż płukanie proszków w kwasie octowym przebiegło pomyślnie. Otrzymane wyniki XRD poddano analizie Rietvelda w celu określenia parametru komórki elementarnej a . Ze wzoru

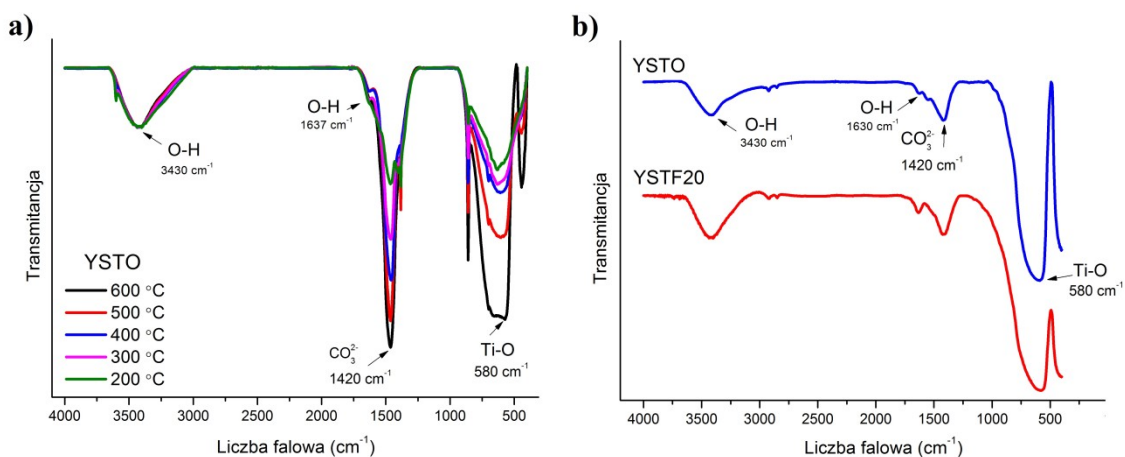
Scherrer'a wyznaczono również średni rozmiar krystalitów d_{XRD} w badanych związkach. Zestawione wyniki tych parametrów przedstawiono w tabeli 16 [214].

Badany materiał	a (Å)	d_{XRD} [nm]
YSTO	3,9084(1)	61±9
YSTF20	3,9123(1)	65±11

Tab.16. Wyniki stałej sieci oraz średniego rozmiaru krystalitów dla YSTO i YSTFO zsyntezowanych w temperaturze 600°C przez 3h. Sporządzono na podstawie [214].

Badania wykazały, że otrzymane materiały są polikrystaliczne o podobnych rozmiarach nanokrystalitów równych odpowiednio 61±9 nm dla próbki YSTO oraz 65±11 nm dla YSTF20. Nie zaobserwowano znaczącego wzrostu rozmiaru krystalitów na skutek wprowadzenia żelaza w podsieć B. Stała sieciowa a materiału YSTO okazała się mniejsza od tego parametru materiału YSTF20. Wynoszą one odpowiednio 3,9084(1) Å i 3,9123(1) Å dla próbek YSTO i YSTF20. Zauważony wzrost rozmiaru komórki elementarnej w próbce YSTF20 związany jest z podstawieniem mniejszych jonów tytanu Ti^{4+} (0,605 Å) jonami Fe^{3+} o większym promieniu jonowym (0,645 Å) [214].

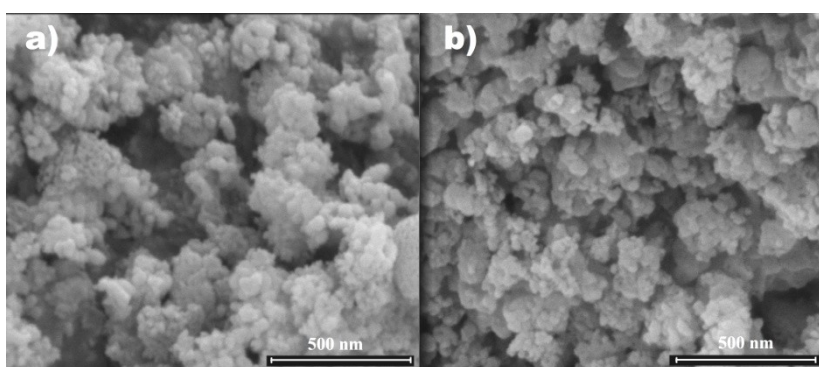
Celem dokładniejszego zbadania składu badanych materiałów przeprowadzono pomiary metodą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Widma FTIR mogą m.in. dostarczyć informacji o grupach funkcyjnych zawartych w badanych próbkach. Na rysunku 68 przedstawiono widma dla próbek proszkowych materiałów YSTO oraz YSTF20 przygotowanych w różnych warunkach. Rysunek zawiera widmo materiału YSTO poddanego wygrzaniu w różnych temperaturach i niepłukanego w kwasie octowym (rys. 68a). Rysunek 68b przedstawia z kolei widma porównawcze materiałów YSTO i YSTF20 poddanych wygrzewaniu w temperaturze 600°C przez 3h i wypłukanych w kwasie octowym celem usunięcia z nich węglanu strontu. W widmach pokazanych na rysunku 68a widocznych jest kilka minimów absorpcyjnych charakterystycznych dla różnych grup funkcyjnych. Zaobserwowane bardzo szerokie pasmo mające swoje minimum w $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ jest obrazem drgań rozciągających między wodorem a tlenem O-H (sygnał od wody lub grup OH pochodzących od wodorotlenku strontu). Leżące w zakresie niższych liczb falowych, wąskie pasmo dla $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ o znacznie niższej intensywności, odpowiada z kolei drganiom deformacyjnym grupy O-H.



Rys.68. Widma FTIR a) próbki YSTO przed procesem płukania w funkcji temperatury syntezy; b) próbek YSTO i YSTF20 wygrzanych w 600°C przez 3h poddanych procesowi płukania w kwasie octowym. Sporządzono na podstawie [214].

Widoczne na rysunku 68b niewielkie pasma w zakresie liczb falowych 2820-2920 cm^{-1} , typowe są dla grup alkanowych CH_3 , będących prawdopodobnie pozostałością organiczną po użyciu butoksy (IV) tytanu w czasie procesu wytwarzania prekursorów. Z kolei wąskie pasmo zlokalizowane w okolicach liczby falowej 1420 cm^{-1} daje informację o obecności grupy węglanowej CO_3^{2-} , świadczącej dodatkowo o obecności w układzie węglanu strontu. Szerokie pasmo leżące w zakresie liczb falowych 700-1000 cm^{-1} , mające wyraźne minimum około 580 cm^{-1} to charakterystyczne pasmo dla tytanianu strontu i jego obecność jest skutkiem drgań rozciągających między tytanem a tlenem Ti-O w oktaedrze TiO_6 . Na rysunku 68a, pokazującym widma FTIR dla próbki YSTO przed procesem płukania widać, że intensywności pasm odpowiedzialnych za grupę CO_3^{2-} rosną wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Oznacza to, że ze wzrostem temperatury wygrzewania rośnie ilość węglanu strontu w tym materiale [214]. Podobnie rośnie intensywność pasma Ti-O, co świadczy o stopniowej krystalizacji fazy SrTiO_3 . Pasma od Ti-O, świadczące o obecności fazy SrTiO_3 , pojawia się już w niskiej temperaturze wygrzewania 200°C. Porównawcze widma FTIR materiałów zmierzonych po procesie płukania przedstawiono na rysunku 68b. Widmo wskazuje na istnienie grup węglanowych w materiale, co świadczy o śladowych ilościach węglanu strontu nawet po wielokrotnym płukaniu. Brak tej fazy na dyfraktogramach rentgenowskich (rys.67b) wynika z ograniczonej rozdzielczości metody XRD. Znacznie wyższa czułość metody FTIR pozwoliła zaobserwować śladowe ilości węglanu strontu [214].

W celu zobrazowania mikrostruktury otrzymanych związków wykonano zdjęcia SEM po procesie płukania i wygrzewania w temperaturze 600°C przez 3h. Na rysunku 69a pokazano obrazy SEM próbek YSTO, natomiast obrazy dla YSTF20 pokazano na rysunku 69b. Przedstawione obrazy potwierdzają istnienie ziaren o nanometrycznych rozmiarach, wykazujących tendencję do aglomeracji. Wyznaczone średnie rozmiary ziaren (d_{SEM}) w badanych materiałach wynoszą odpowiednio 43 ± 8 nm dla składu YSTO oraz 50 ± 9 nm dla YSTF20. Można więc stwierdzić, że w granicy niepewności pomiarowej obliczone rozmiary są podobne, co potwierdzają również podobne rozmiary krystalitów d_{XRD} tych związków wyznaczone z analizy Rietvelda (tabela 16).



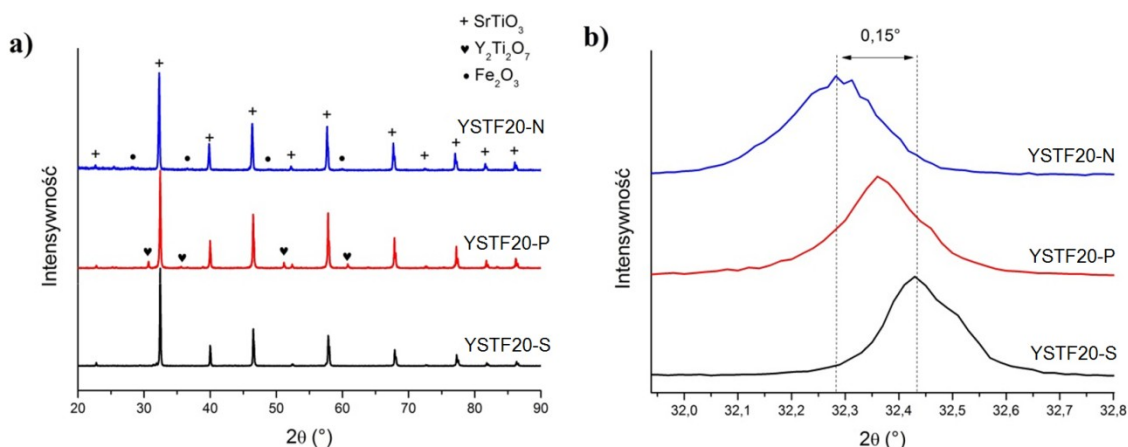
Rys. 69. Obrazy SEM proszków materiałów a) YSTO i b) YSTF20 poddanych płukaniu i wygrzewanych przez 600°C przez 3h. Sporządzono na podstawie [214].

Na podstawie badań struktury (XRD) oraz mikroskopowych (SEM) sądzić można, iż opracowana metoda NMPP pozwala na uzyskanie jednofazowych, nanostrukturalnych materiałów $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ i $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ o rozmiarze ziaren około 40-50 nm w bardzo niskiej, nieprzekraczającej 500°C temperaturze syntezy [214]. Szereg działań związanych z syntezą i badaniami struktury materiałów YSTO i YSTF20 pozwolił na udowodnienie czwartej tezy niniejszej rozprawy, dotyczącej opracowania prostej i niskotemperaturowej metody wytwarzania domieszkowanego $Sr(Ti,Fe)O_3$ o budowie nanokrystalicznej.

5.4.2. Wpływ procesu wytwarzania na właściwości strukturalne związku $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

W niniejszym podrozdziale przeanalizowano wpływ metody wytwarzania na właściwości domieszkowanego itrem oraz żelazem tytanianu strontu. Przedstawiono wyniki badań strukturalnych spieczonych pastylek poddanych syntezie trzema wybranymi metodami: konwencjonalną metodą syntezy w fazie stałej (część wyników pokazano też w rozdziale 5.2), metodą Pechiniego oraz opracowaną na potrzeby niniejszej pracy, niskotemperaturową metodą syntezy z prekursorów polimerowych (NMPP). W celu porównania właściwości i wyróżnienia ewentualnie zaistniałych różnic strukturalnych w materiale $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ analizę przeprowadzono na materiałach wygrzanych w tych samych warunkach. W tym celu otrzymane według procedury opisanej w podrozdziałach 4.1.1-4.1.3 próbki proszkowe sprasowano pod ciśnieniem 450 MPa i spieczono w tej samej temperaturze 1400°C przez 24h. Wprowadzono następujące oznaczenia: YSTF20-S dla próbki sporządzonej metodą syntezy w fazie stałej, YSTF20-P dla próbki zsyntezowanej metodą Pechiniego oraz YSTF20-N dla tej wytworzonej opracowaną metodą NMPP, opisaną w rozdziale 5.4.1.

Na rysunku 70a przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie będące zestawieniem wyników dla próbek przygotowanych trzema wyżej wymienionymi metodami. Na rysunku 70b pokazano refleks dyfrakcyjny od płaszczyzn 110 – fragment dyfraktogramów próbek $Sr(Ti,Fe)O_3$ syntezowanych trzema metodami.



Rys. 70. Dyfraktogramy rentgenowskie materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego trzema różnymi metodami. Na rysunku b) zaznaczono refleks (110).

Jak pokazuje przedstawione na rysunku 70 zestawienie dyfraktogramów dla materiałów przygotowanych trzema sposobami, we wszystkich przypadkach otrzymano materiał o strukturze SrTiO_3 o grupie przestrzennej $Pm-3m$. Warto zauważyć, że jedynie metoda syntezy w fazie stałej pozwoliła wytworzyć związek pozbawiony obcych faz. Wśród obcych faz pojawiających się w wyniku syntezy metodami „mokrymi” (Pechiniego i NMPP) znajdują się faza pirochloru $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ oraz tlenek żelaza Fe_2O_3 . W metodach mokrych prekursorem tytanu był butoksy (IV) tytan, którego wprowadzenie do roztworu jest trudne. Związek ten ulega reakcjom już z bardzo małymi ilościami wody, co prowadzić może do powstania trudno rozpuszczalnych kompleksów, wytrącających się z roztworu i mogących spowodować zaburzenia stechiometrii związku. W materiale YSTF20-P śladowe ilości tytanu przereagowały prawdopodobnie z itrem pochodzącym od domieszki, tworząc widoczną na rysunku 70a fazę $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. W przeciwieństwie do związków wygrzewanych w niskich temperaturach (opisanych w poprzednim rozdziale) w związku YSTF20-N, spieczonym w 1400°C , zauważono oprócz głównej fazy $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ tlenek żelaza (III). Jego obecność może być sygnałem, że pełne wprowadzenie żelaza w podsieć tytanu wymaga długotrwałego wygrzewania. Tytan i żelazo w badanych ceramikach znajdują się w tej samej podsieci, stąd niestechiometria jednego z nich może mieć znaczący wpływ na drugi. Na rysunku 70b pokazano refleksy dyfrakcyjne od płaszczyzny (110) badanych próbek. Jak widać, ich maksima są przesunięte względem siebie o około $0,15^\circ$. Takie przesunięcie związane może być z różniącą się koncentracją domieszek zarówno itru jak i żelaza. Badania metodą SEM-EDS dla składu YSTF20-S wykazały zgodność otrzymanej stechiometrii z założoną podczas jej preparatyki. Stąd też położenie refleksu w widmie tej próbki uznano za referencyjne. Refleks w YSTF20-P uległ przesunięciu ku niższym kątom, „sygnalizując” w ten sposób niższą zawartość domieszek w stosunku do YSTF20-S. Prawdopodobnie mniej w układzie jest domieszki itru, co tłumaczyłoby obecność fazy $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ na dyfraktogramach. W przypadku materiału wytworzonego metodą NMPP przesunięcie widma względem YSTF20-S jest intensywniejsze. Widoczna na rysunku faza Fe_2O_3 sugeruje niedobór domieszki żelazowej w układzie.

Uzyskane wyniki analizy dyfrakcyjnej poddano analizie Rietvelda, pozwalającej na wyznaczenie ilościowych zawartości faz w próbkach oraz parametru stałych sieciowych. Wyniki zestawiono w tabeli 17. W tabeli tej zamieszczono również średnie



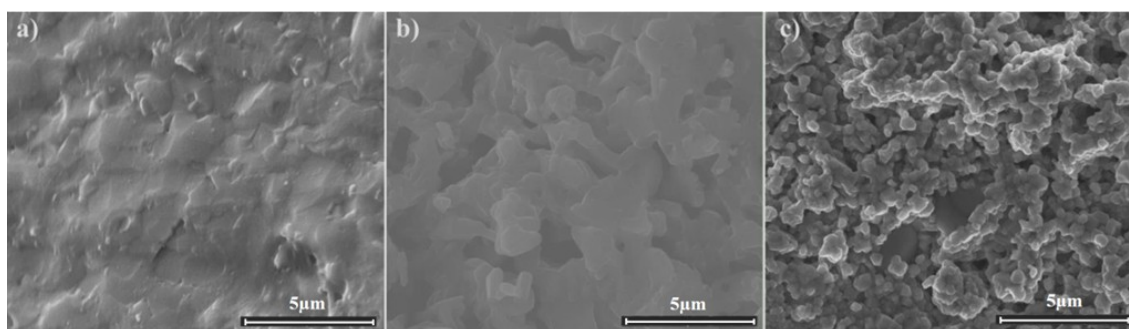
rozmiary krystalitów obliczone za pomocą wzoru Scherrer'a na podstawie szerokości połówkowych.

Parametr	YSTF20-S	YSTF20-P	YSTF20-N
a [Å]	3,9095(1)	3,9122(1)	3,9087(1)
V [Å³]	59,753(2)	59,877(2)	59,716(2)
Gr. przestrzenna	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i>
GOF	2,79	1,65	2,66
<i>d</i>_{XRD} [nm]	>500	360	85

Tab.17. Wyniki porównawcze parametrów próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonych trzema metodami.

Dokładna analiza struktury metodą Rietvelde pozwoliła na znalezienie różnic strukturalnych w próbkach wytworzonych trzema badanymi w tej pracy metodami. Najwyższą wartość parametru *a* ma komórka elementarna materiału YSTF20-P (3,9122(1) Å) podczas, gdy w materiale wytworzonym metodą NMPP stała sieciowa była najmniejsza i wynosiła 3,9087(1) Å. Różnice stałej sieciowej w analizowanych materiałach wynikają w głównej mierze z odmiennej stechiometrii spowodowanej różniącą się ilością domieszek w podsieciach Sr i Ti. W tabeli 17 zawarto także średnie rozmiary krystalitów wyliczone z równania Scherrer'a. Otrzymane wyniki to 360 nm dla próbki YSTF20-P oraz 85 nm dla YSTF20-N. Wynik otrzymany dla próbki wytworzonej metodą syntezy w fazie stałej okazał się być znacznie wyższy niż 500 nm, co nie pozwala na oszacowanie *d*_{XRD} ze wzoru Scherrer'a z powodu zbyt wysokiej niepewności pomiaru. Ciekawym okazał się wynik dla próbki YSTF20-N, który wskazuje na nanometryczny rozmiar krystalitów i ziaren (<100 nm) otrzymanych pomimo bardzo wysokiej temperatury spiekania 1400°C. Świadczy to o mezoskopowym charakterze materiału wyprodukowanego tą metodą. Wyniki przedstawione w tabeli 17 wyraźnie pokazują więc różnicę w mikrostrukturze materiałów w zależności od zastosowanej metody wytwarzania.

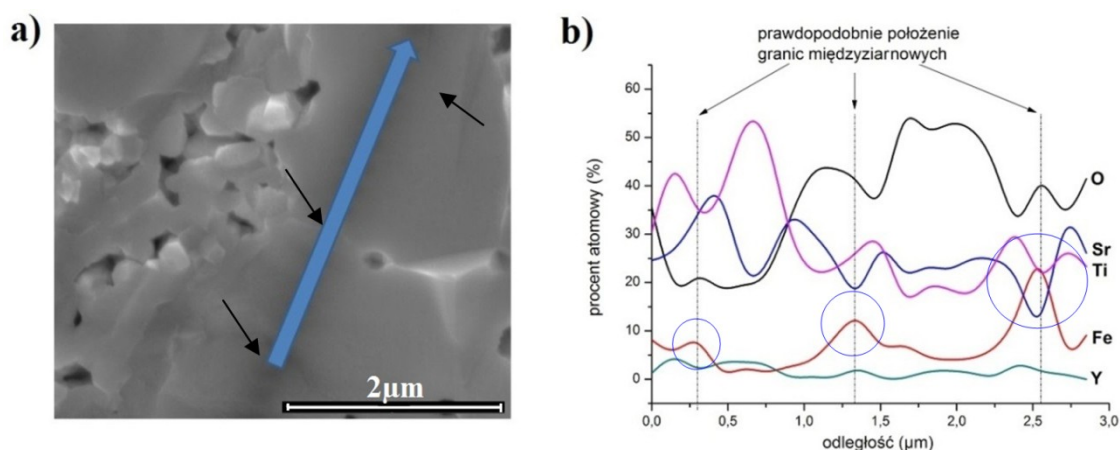
Aby zbadać mikrostrukturę wytworzonych trzema różnymi metodami materiałów (spieczonych w 1400°C) wykonano serię zdjęć mikroskopem SEM. Na rysunku 71 pokazano zdjęcia SEM wytworzonych przełomów.



Rys. 71. Obrazy SEM przełomów próbek materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego i spieczonego w temperaturze $1400^{\circ}C$ przez 24h a) metodą syntezy w fazie stałej; b) metodą Pechiniego oraz c) metodą NMPP.

Zdjęcia SEM pokazują, że trzy badane próbki cechują się różną morfologią oraz zróżnicowaną porowatością. Próbka YSTF20-S okazała się bardzo lita ($4,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 96% gęstości teoretycznej - zmierzone metodą Archimedes), podczas gdy dwie pozostałe wykazują znacznie wyższą porowatość. Otrzymane wyniki badań gęstości: $4,31 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (84% gęstości teoretycznej) dla próbki YSTF20-P oraz $3,95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (77% gęstości teoretycznej) dla materiału YSTF20-N, są zgodne z obserwacjami przełomów pokazanymi na rysunku 71. Oszacowano średni rozmiar ziaren na podstawie obrazów SEM. Otrzymano wyniki: $\sim 3 \mu\text{m}$ dla YSTF20-S, $\sim 2 \mu\text{m}$ dla próbki YSTF20-P oraz $\sim 500 \text{ nm}$ w przypadku materiału wytworzonego metodą NMPP. Z badań wynika jednoznacznie, że średni rozmiar ziaren ulega zmniejszeniu przy stosowaniu tzw. „mokrych” metod chemicznych (rys.71b,c) w porównaniu do metody syntezy w fazie stałej. Mając na uwadze identyczną temperaturę wygrzewania $1400^{\circ}C$, widać znaczną różnicę w dynamice wzrostu ziaren w zależności od metody wytwarzania. W materiale YSTF20-S nie zauważono na dyfraktogramach rentgenowskich obcych faz, co nasuwa wniosek, iż nie ma w układzie składników hamujących rozrost ziaren. Jednakże w próbce YSTF20-P obecność fazy pirochlorowej może mieć negatywny wpływ na rozrost ziaren, w efekcie czego próbka ta cechuje się wyższą porowatością i około 1,5-krotnie mniejszymi ziarnami niż próbka YSTF20-S. Podobny efekt wpływu obcej fazy tlenkowej na rozrost ziaren zauważono w próbkach $Y_{0,07}Sr_{0,98}TiO_{3-\delta}$ (rozdział 5.3.1 niniejszej rozprawy). Najmniejszymi ziarnami, rzędu 500 nm , cechuje się materiał YSTF20-N. Autor sugeruje, iż niewielki rozmiar ziaren mimo tak wysokiej temperatury spiekania $1400^{\circ}C$ powiązany jest z obecnością fazy Fe_2O_3 . Faza ta ulokowana jest najprawdopodobniej na granicach ziaren, powodując silny efekt zahamowania ich wzrostu. W celu weryfikacji hipotezy dotyczącej ulokowania się widocznej na

dyfraktogramie fazy Fe_2O_3 na granicach ziaren i w efekcie znacznego zmniejszenia efektu rozrostu ziaren pod wpływem wysokiej temperatury, przeprowadzono analizę SEM-EDS wzdłuż dwóch sąsiadujących ziaren, prostopadle do granicy międzyziarnowej. Do analizy SEM-EDS celowo wybrano miejsce z dużymi ziarnami, w którym dobrze widoczna była granica międzyziarnowa. Obszar badany pokazano na rysunku 72a w formie zdjęcia SEM z zaznaczonym strzałką kierunkiem skanowania. Rozkład pierwiastków wzdłuż badanej prostej przedstawiono na rysunku 72b. Z przeprowadzonej analizy jednoznacznie wynika, iż w obszarze ziaren stechiometria związku różni się od założonej. Materiał posiada nieco mniej żelaza w stosunku do ilości założonej i ma to związek ze wspomnianymi wyżej procesami wprowadzenia do układu tytanu z butoksy(IV) tytanu oraz z procesem płukania w kwasie octowym.



Rys. 72. Obrazy SEM przelomu próbki YSTF20-N z zaznaczonymi położeniami granic międzyziarnowych (mniejsze czarne strzałki). Na rysunku b) znajduje się dystrybucja pierwiastków wzdłuż obszaru skanowania EDS (niebieska strzałka).

Analizując dystrybucję żelaza wzdłuż badanego kierunku skanowania (rys.72b) można zauważyć, że w miejscach granic międzyziarnowej (zaznaczonych pionowymi przerywanymi prostymi) obserwuje się wzrost koncentracji żelaza. Tego typu zachowanie sugeruje zmianę stechiometrii związku spowodowanej prawdopodobnie obecnością obcej fazy zawierającej żelazo i tlen. Warto zwrócić uwagę również na jednoczesne zmiany w koncentracji strontu i tytanu w obszarach blisko punktów na granicach międzyziarnowych. Wyżej wymienione obserwacje prowadzą do wniosku, że widoczna w badaniach XRD w śladowych ilościach faza Fe_2O_3 , (rys.70a) występuje w postaci cienkich warstw na granicach ziaren. Wyniki analizy struktury oraz mikrostruktury (SEM-EDS, rys.72) pokazujące obecność fazy Fe_2O_3 na granicach

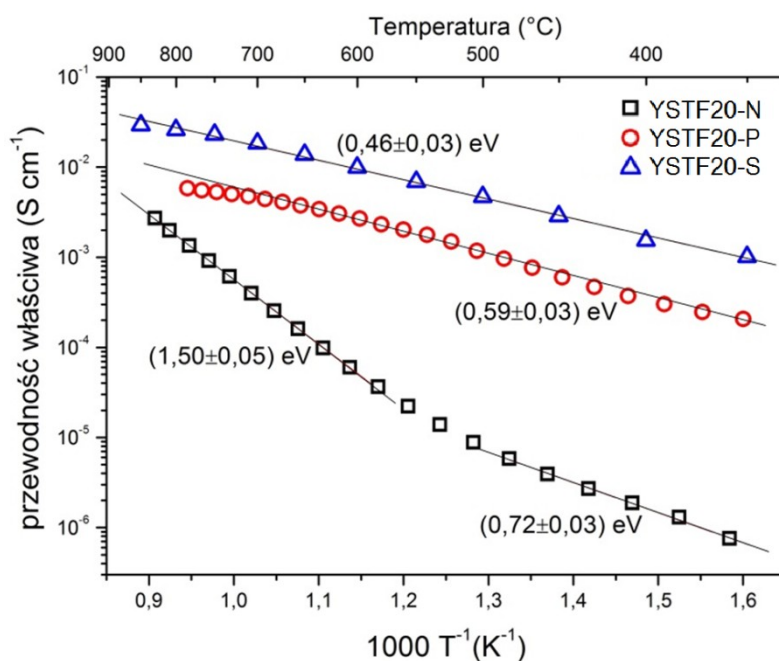
ziaren jednoznacznie sugerują, iż w próbce proszkowej prekursora otrzymanego metodą NMPP w 600°C przez 3h, faza ta również może występować w śladowych ilościach, jednak z powodu ograniczonej rozdzielczości metody dyfraktometrii rentgenowskiej nie jest widoczna. Warto pamiętać, iż zmniejszenie rozmiarów ziaren prekursora związku przed spiekaniem usprawnia znacznie proces rozrostu ziaren w ceramikach z powodu sprawniej przebiegającej dyfuzji atomów. Jednakże prawdopodobnie z powodu występowania w dwóch analizowanych próbkach faz blokujących ten rozrost, zaobserwowany w tej pracy efekt okazał się odwrotny.

Podsumowując tę część niniejszego podrozdziału dotyczącego wpływu metody wytwarzania w związku $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ na jego strukturę i mikrostrukturę zauważono istotne różnice w budowie próbek zarówno pod kątem ich struktury jak i mikrostruktury. Potwierdzono, że trudniejsze do przeprowadzenia w stosunku do metody syntezy w fazie stałej mokre syntezy chemiczne prowadzą do otrzymania układów wielofazowych (rys.70). Zauważone na zdjęciach SEM wyraźne różnice w rozmiarze ziaren mogą mieć związek z zarejestrowanymi obcymi fazami w materiałach YSTF20-P oraz YSTF20-N. Można sądzić, że te obce fazy mogą działać jako inhibitory procesu wzrostu krystalitów. Generalnie można stwierdzić, że dobór metody wytwarzania ma znaczący wpływ na właściwości strukturalne związku $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Dlatego ocenę użyteczności danej metody należy uzależnić od celu końcowego, czyli uzyskania materiału o konkretnych własnościach. Powyższe badania udowodniły istotną część sformułowanej tezy trzeciej niniejszej pracy doktorskiej.

5.4.3. Badanie wpływu metody wytwarzania związku $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ na jego własności elektryczne

Istotny wpływ metody wytwarzania ceramik na bazie tytanianu strontu na ich właściwości elektryczne, takie jak wartości przewodności elektrycznej, energie aktywacji procesu przewodnictwa czy wpływ różnych ciśnień pO_2 na te parametry wykazali w swoich pracach m.in. Lupetin i współpracownicy [210; 217] czy Gregori i współpracownicy [211; 212]. Przewodność elektryczną badanych w ramach niniejszej rozprawy materiałów wytworzonych różnymi metodami zmierzono stałoprądową metodą czteropunktową. Zależności temperaturowe przewodności elektrycznej tych

materiałów pokazano na rysunku 73. Przedstawione wyniki przewodności analizowanych próbek uwzględniają poprawkę na porowatość wyrażoną przez równanie (104). Przedstawione na rysunku zależności wskazują na charakter aktywacyjny przewodnictwa elektrycznego w szerokim zakresie temperatur dla wszystkich badanych składów. Najwyższe wartości przewodności widoczne są w próbce YSTF20-S ($2,9 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C), podczas gdy próbki wytworzone metodami chemicznymi mokrymi wykazują niższą przewodność: w temperaturze 800°C jest to $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla składu YSTF20-N oraz $5,9 \cdot 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dla próbki wytworzonej metodą Pechiniego. Energie aktywacji procesu przewodnictwa w badanych próbkach, obliczone z wykresu $\log(\sigma T) = f(1000/T)$ także są różne. Najniższą energią cechuje się układ YSTF20-S: $(0,46 \pm 0,03) \text{ eV}$, natomiast skład wytworzony metodą Pechiniego posiada nieco wyższą energię aktywacji $(0,59 \pm 0,03) \text{ eV}$. Obserwowany wzrost energii aktywacji spowodowany może być obecnością fazy pirochlorowej na granicach ziaren. Zależność $\log(\sigma) = f(1000/T)$ pokazuje występowanie w próbce YSTF20-N dwóch charakterystycznych obszarów: niskotemperaturowego z energią aktywacji procesu przewodnictwa $(0,72 \pm 0,03) \text{ eV}$ oraz wysokotemperaturowego z energią aktywacji $(1,50 \pm 0,05) \text{ eV}$, z obszarem przejściowym w zakresie temperatur około $520\text{-}550^\circ\text{C}$.



Rys. 73. Wykres Arrheniusa dla materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego trzema różnymi metodami.

Zaobserwowane przejście w tym materiale może mieć związek ze zmianą dominującego mechanizmu przewodnictwa. W zakresie niskich temperatur otrzymana energia aktywacji wskazuje na mechanizm elektronowy, podczas gdy bardzo wysoka energia widoczna w wyższych temperaturach może sugerować złożony mechanizm mieszany elektronowo - jonowy, związany głównie z obecnością fazy Fe_2O_3 na granicach międzyziarnowych. Warto jednak pamiętać, że materiał YSTF20-S jest mieszanym przewodnikiem jonowo-elektronowym z liczbą przenoszenia dla jonów $t_{ion} \approx 0,1$ w temperaturze 800°C . Aby móc zobrazować proces przewodnictwa elektrycznego w materiale YSTFO-NMPP należy założyć istnienie następującego układu:



Widać więc, że przepływ ładunku w układzie (119) jest utrudniony z powodu istnienia szeregu interfejsów i niskiej przewodności jonowej materiału Fe_2O_3 . W temperaturze 800°C tlenek żelaza (III) wykazuje samoistne przewodnictwo typu p z energią aktywacji procesu przewodnictwa elektronowego $1,11 \text{ eV}$ [218; 219]. Wartości przewodności elektronowej tlenku żelaza są w całym zakresie temperatur niższe niż próbki $\text{Y}_{0,07}\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Warto dodać, że na granicy międzyziarnowej w przypadku istnienia fazy Fe_2O_3 może dojść do powstania ładunku przestrzennego i wysokiej bariery potencjału dla dziury. Tłumaczy to zaobserwowaną wysoką energię aktywacji procesu przewodnictwa w próbce YSTF20-N dla wysokich temperatur $>550^\circ\text{C}$ (rys. 73).

Przedstawione rezultaty i hipotezy są jedynie częściowo ilościowym opisem właściwości elektrycznych badanych próbek. Dlatego też w celu zidentyfikowania wszystkich zjawisk związanych z transportem ładunku w tych materiałach przeprowadzono pomiary zmiennoprądowe metodą spektroskopii impedancyjnej (IS). Niestety otrzymane widma impedancyjne w zakresie badanych temperatur dla próbek YSTF20-S oraz YSTF20-P, z powodu zbyt wysokiej składowej elektronowej, pozwoliły jedynie na obliczenie przewodności całkowitej materiału w zakresie temperatur $550-800^\circ\text{C}$. Otrzymane wyniki okazały się w granicy niepewności pomiarowej zgodne z tymi otrzymanymi metodą stałoprądową. W próbce YSTF20-N zauważono z kolei szereg elementów pojemnościowych jednak z powodu obecności na granicy międzyziarnowej fazy Fe_2O_3 interpretacja otrzymanych widm pozwoliła, podobnie jak dla dwóch wyżej wymienionych próbek, na obliczenie jedynie przewodności całkowitej. Otrzymane wyniki: $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 800°C i energia

procesu przewodnictwa ($1,45 \pm 0,04$) eV okazały się zgodne z tymi otrzymanymi metodą stałoprądową (rys.73).

Podsumowując tą część rozdziału dotyczącego materiałów $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej, metodą Pechiniego oraz metodą NMPP wykazano, iż próbki wyprodukowane różnymi metodami wykazują różniące się właściwości elektryczne. Zaobserwowanie i przeanalizowanie pokazanych w tym podrozdziale zjawisk prowadzi do wniosku, iż dobór metody wytwarzania ma znaczący wpływ na wartości przewodności właściwej i energii aktywacji procesu przewodnictwa. Działania te pozwoliły na udowodnienie w całości trzeciej tezy pracy doktorskiej.

5.4.4. Podsumowanie i wnioski

W niniejszym rozdziale pracy doktorskiej przedstawiono wyniki szeregu badań strukturalnych i elektrycznych materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ oraz analizę porównawczą dla składów wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej, metodą Pechiniego oraz opracowaną, niskotemperaturową metodą syntezy z prekursorów polimerowych (NMPP). W celu weryfikacji funkcjonalności metody NMPP wykonano badania strukturalne na materiale YSTO oraz YSTF20. Analiza strukturalna pokazała, że możliwe jest wytworzenie materiału wolnego od zanieczyszczeń o budowie nanokrystalicznej już w bardzo niskiej temperaturze syntezy. W próbce YSTO bez domieszki żelaza znaczne ilości fazy krystalicznej $SrTiO_3$ widoczne są już w prekursorze suszonym jedynie w $80^\circ C$. Proces domieszkowania akceptorowego żelaza w podsić tytanu znacznie podniósł temperaturę progową krystalizacji, która wyniosła około $450^\circ C$. Morfologia otrzymanych proszków, zobrazowana mikroskopią SEM wskazuje na nanokrystaliczną budowę materiałów o rozmiarach ziaren około 60-65 nm.

Zbadano również własności strukturalne i elektryczne spieczonych w jednakowej temperaturze $1400^\circ C$ przez 24h próbek materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego trzema wyżej wymienionymi metodami, w celu porównania ich właściwości. Analiza strukturalna wykazała, iż związki wytworzone metodami „mokrymi” nie są jednofazowe, a ich stechiometria po procesie spiekania w wysokiej temperaturze $1400^\circ C$ różni się od wyjściowej. Dlatego m.in. przewodność elektryczna próbek wytwarzanych metodami mokrymi jest mniejsza od przewodności próbek

wytwarzanych metodą syntezy w fazie stałej. Materiały wytwarzane metodami mokrymi ze względu na rozwiniętą powierzchnię właściwą mogą być zastosowane w układach gdzie aktywność katalityczna ma kluczowe znaczenie [30]. W próbce YSTF20-P zaobserwowano charakterystyczną fazę $Y_2Ti_2O_7$, natomiast materiał wytworzony metodą NMPP wykazywał obecność tlenku żelaza. Obrazowanie mikrostruktury mikroskopią SEM pozwoliło na zaobserwowanie znaczących różnic w porowatości i rozmiarze ziaren badanych związków. Najmniejsze ziarna (~500 nm) zaobserwowano w materiale YSTF20-N podczas, gdy te wytworzone metodą syntezy w fazie stałej i metodą Pechiniego cechują się znacznie większymi ziarnami, przekraczającymi 2 μm . Wyniki te wskazują na możliwość kontroli rozmiaru ziaren w związku $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ dobierając odpowiednią metodę jego wytwarzania.

Pomiary przewodności elektrycznej pastylek próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej, metodą Pechiniego oraz metodą NMPP, wykazały wyraźne różnice w wartościach przewodności elektrycznych oraz energiach aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego. Najwyższe wartości przewodności zaobserwowano dla próbki YSTF20-S, natomiast w tych wytworzonych metodami mokrymi przewodności właściwe okazały się niższe, co powiązane jest z obecnością obcych faz. Występowanie fazy pirochlorowej w YSTF20-P powoduje spadek wartości przewodności elektrycznej i nieznaczny tylko wzrost energii aktywacji procesu przewodnictwa. Z kolei w materiale YSTF20-N, wykazano, że obecność fazy Fe_2O_3 na granicach międzyziarnowych znacznie utrudnia proces przewodnictwa, co widać na rysunku 73. Zaobserwowana bardzo wysoka energia aktywacji procesu przewodnictwa w wysokich temperaturach związana jest z kombinowanym transportem ładunku przez fazę Fe_2O_3 oraz interfejsy ziarno YSTF20/ Fe_2O_3 . Powyższe wyniki zdaniem autora pozwoliły na udowodnienie trzeciej postawionej tezy pracy doktorskiej.

Rozdział 6

Podsumowanie rozprawy doktorskiej

6. Podsumowanie rozprawy doktorskiej

W ramach niniejszej pracy doktorskiej zatytułowanej: „Zbadanie właściwości strukturalnych i elektrycznych niestechiometrycznych, domieszkowanych związków typu $Sr_x(Ti,Fe)O_{3-\delta}$ ” przeprowadzono szereg badań zarówno strukturalnych jak i elektrycznych domieszkowanego tytanianu strontu w celu poszerzenia wiedzy na jego temat, zbadania zjawiska mieszanego przewodnictwa jonowo-elektronowego i co za tym idzie określenia również jego przydatności w urządzeniach elektrochemicznych, takich jak ogniwa paliwowe SOFC czy elektrolizery typu SOEC.

W **rozdziale 5.1** tej pracy doktorskiej potwierdzono funkcjonalność opracowanej modyfikowanej metody Hebba-Wagnera, pozwalającej na wyznaczenie przewodności jonowej w materiałach o wysokiej liczbie przenoszenia dla elektronów. Badania weryfikujące przeprowadzono na materiale typu MIEC - $(La,Sr)MnO_3$, o którym wiedza jest na tyle bogata, że można uznać go za wzorcowy. Otrzymane wyniki pomiarów przewodności jonowej okazały się zbliżone do podawanych w literaturze. Potwierdza to przydatność modyfikowanej metody HW do badań materiałów typu MIEC o wysokiej liczbie przenoszenia dla elektronów. Warto zaznaczyć, że metoda pozwala na wyznaczenie przewodności jonowej w materiałach o bardzo szerokim zakresie liczb przenoszenia t_{ion} , lecz w zależności od wartości tej liczby wymagane jest często zastosowanie innego modelu. Dodatkowo ważnym warunkiem stosowalności metody jest konieczność wytworzenia do badań próbki gazoszczelnej (o małej porowatości, nieprzepuszczającej molekuł tlenu). Zdaniem autora rozprawy przydatność metody będzie większa, gdy pomiary będą wykonywane w atmosferze o zakresie ciśnień parcjalnych tlenu od 10^{-20} do 0,21 atm. Zbadanie wartości przewodności jonowej w takich warunkach w materiałach o wysokich liczbach t_{el} pozwoliłoby na poszerzenie wiedzy dotyczącej chemii defektów i własności transportowych tych związków.

Rozdział 5.2 pracy przedstawia wyniki badań strukturalnych, elektrycznych i transportu tlenu w związkach typu $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. Celem tych badań było określenie przydatności wytworzonych materiałów w urządzeniach elektrochemicznych takich jak ogniwa paliwowe SOFC czy elektrolizery typu SOEC. Materiały YSTFx wytworzono metodą syntezy w fazie stałej, ponieważ jest ona stosunkowo prosta do

przeprowadzenia i prowadzi do powstania materiałów wolnych od zanieczyszczeń. Badania przeprowadzono w szerokim zakresie domieszek żelaza od 0 – 80 % mol. Ponadto dla wybranych próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ oraz $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ zbadano właściwości transportu tlenu. Badania potwierdziły istnienie mieszanego przewodnictwa jonowo-elektronowego (MIEC) z liczbą przenoszenia t_{ion} na poziomie 0,1 w tych materiałach oraz umożliwiły określenie wpływu domieszkowania akceptorowego żelazem na przewodnictwo elektryczne. Pozwoliło to na udowodnienie pierwszej tezy rozprawy doktorskiej. Do badania właściwości próbki materiału YSTF20 zastosowano również modyfikowaną metodę Hebba-Wagnera, a wyniki pozyskane tą metodą okazały się spójne z tymi wyznaczonymi innymi metodami elektrochemicznymi, co dodatkowo potwierdziło jej funkcjonalność.

Rozdział 5.3 niniejszej rozprawy pokazuje wyniki badań strukturalnych i elektrycznych w związkach z niestechiometrią w podsięci strontu. Wykazano istotny wpływ zarówno nadmiaru jak i niedoboru strontu w związkach $Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-\delta}$ oraz $(Y_{0,07}Sr_{0,93})_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Pozwoliło to udowodnić drugą tezę pracy doktorskiej. Zdaniem autora dalsze badania w tej tematyce powinny obejmować również zbadanie właściwości transportowych jonów tlenu w związkach $Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-\delta}$ oraz $(Y_{0,07}Sr_{0,93})_xTi_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Pomiary współczynników dyfuzji chemicznej i własnej oraz przewodności jonowej jonów tlenu pozwoliłyby na bardziej gruntowną analizę wpływu niestechiometrii na właściwości materiałów.

Ostatni **rozdział rozprawy (5.4)** przedstawia wyniki prac eksperymentalnych nad dwoma problemami badawczymi. Pierwszy z nich to opracowanie niskotemperaturowej metody wytwarzania (NMPP) domieszkowanych związków $(Y,Sr)(Ti,Fe)O_3$ o budowie nanokrystalicznej i potwierdzenie jej funkcjonalności. Wyniki badań właściwości strukturalnych wytworzonych tą metodą związków $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ oraz $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ pokazały, iż możliwe jest otrzymanie jednofazowych materiałów o budowie nanokrystalicznej w temperaturze syntezy nieprzekraczającej 500°C. Dzięki temu potwierdzono czwartą tezę pracy doktorskiej, dotyczącą opracowania prostej do przeprowadzenia metody wytwarzania nanokrystalicznego $Sr(Ti,Fe)O_3$. Dalsze plany badawcze w tym kierunku, częściowo już realizowane, dotyczą wytworzenia nanokrystalicznych materiałów również dla wyższych koncentracji domieszki żelaza (np. 40, 60 i 80% mol.) oraz optymalizację

przeprowadzonej metody NMPP pod kątem zarówno dalszego obniżenia temperatury syntezy jak i zwiększenia czystości otrzymanych proszków.

Druga część rozdziału 5.4 obejmowała szereg badań mających na celu porównanie właściwości strukturalnych i elektrycznych spieczonych w jednakowej temperaturze 1400°C próbek materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego trzema metodami: metodą syntezy w fazie stałej, metodą Pechiniego oraz wspomnianą już metodą niskotemperaturową NMPP. Pokazane w tym podrozdziale wyniki potwierdziły, iż dobór metody wytwarzania ma znaczący wpływ zarówno na właściwości strukturalne jak i elektryczne w materiałach na bazie $Sr(Ti,Fe)O_3$. Otrzymane rezultaty pozwoliły na udowodnienie trzeciej tezy niniejszej rozprawy. Zdaniem autora dalsze prace powinny dotyczyć optymalizacji procesu otrzymania metodą NMPP całkowicie jednofazowych proszków prekursora. Dodatkowo ciekawym tematem badawczym jest zbadanie właściwości strukturalnych i transportowych w materiałach $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ wytworzonych metodą NMPP również dla wyższych zawartości żelaza.

Udowodnienie postawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej tez pozwoliło na pewne usystematyzowanie wiedzy o strukturze i transporcie ładunku w domieszkowanych związkach typu $Sr(Ti,Fe)O_{3-\delta}$. Praca ma charakter eksperymentalny i dotyczy zakresu wiedzy z dyscyplin takich jak fizyka, chemia czy inżynieria materiałowa. Przedstawione w pracy wyniki badań zaprezentowane zostały częściowo w formie publikacji naukowych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym [183; 149; 214]. Znaczna część wyników została zaprezentowana w postaci liczych wystąpień ustnych i posterowych na konferencjach naukowo-badawczych zarówno krajowych jak i międzynarodowych (załącznik 1). Dalsze prace mające na celu pogłębienie wiedzy na temat własności strukturalnych i elektrycznych materiałów z grupy $(Y,Sr)(Ti,Fe)O_3$ są kontynuowane, a znaczna część uzyskanych już wyników jest opracowywana do publikacji.

Spis tabel i rysunków

Spis tabel:

1. Przykłady perowskitów o różnych strukturach krystalograficznych i różnych parametrach sieciowych. Sporządzono na podstawie [11].
2. Wykaz typów perowskitów stosowanych jako materiały anodowe, katodowe i elektrolitowe w ogniwach paliwowych typu SOFC.
3. Podstawowe właściwości fizyczne tytanianu strontu.
4. Defekty punktowe w notacji K-V w strukturze perowskitów o budowie $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$.
5. Zestawione wartości parcjalnych przewodności elektronowych, dziurowych zależnych od ciśnienia parcjalnego tlenu, oraz przewodności jonowych dla różnych typów $SrFeO_{3-\delta}$. Sporządzono na podstawie [94].
6. Wartości parametrów kinetyki transportu tlenu w wybranych perowskitach. Sporządzono na podstawie [82].
7. Wybrane wartości współczynników dyfuzji dla $SrTiO_3$ w zależności od rodzaju dyfuzji i rodzaju próbki.
8. Wybrane parametry transportowe w związkach typu MIEC dla temperatury 800°C .
9. Składy chemiczne badanych w niniejszej rozprawie materiałów.
10. Warunki zastosowane podczas I i II etapu syntezy dla badanych związków ceramicznych. Pokazano odpowiednio: temperaturę, czas i atmosferę wygrzewania.
11. Wyniki analizy Rietvelda dla próbki LSM30.
12. Wyniki pomiarów rezystancji interfejsu LSM30 | YSZ oraz LSM30 | Pt | YSZ.
13. Wyniki analizy Rietvelda dla próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ przed i po procesie redukcji w atmosferze wodoru.
14. Wyniki porównawcze analizy Rietvelda dla próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ oraz $Y_{0,07}Sr_{0,93}Fe_{0,8}Ti_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonych dwuetapowo metodą syntezy w fazie stałej.
15. Zestawione wyniki analizy ilościowej wyników XRD przeprowadzonej za pomocą metody Rietvelda dla próbek YSTO, YS88TO, YS98TO. Sporządzono na podstawie [149].
16. Wyniki stałej sieci oraz średniego rozmiaru krystalitów dla YSTO i YSTFO zsyntezowanych w temperaturze 600°C przez 3h. Sporządzono na podstawie [149].
17. Wyniki porównawcze parametrów próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonych trzema metodami.

Spis rysunków:

1. Regularna struktura perowskitu ABO_3 z zaznaczonym oktaedrem BO_6 pokazana jako sieć gęsto upakowana ccp. Sporządzono w programie VESTA.
2. Struktura w zależności od promieni kationów w podsieci A i B perowskitów o różniącej się kombinacji walencyjności: $A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3$ (a) oraz $A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3$ (b). Sporządzono na podstawie [12].

3. Wybrane możliwości powstania struktur w zależności od typów obrotów w związkach perowskitowych typu ABO_3 . Rysunek sporządzono na podstawie [14].
4. Przykłady zastosowania perowskitów w zależności od rodzaju kationów A i B.
5. Schemat a) perowskitowej struktury tytanianu strontu; b) szeregu odmian fazy Ruddlesdena-Poppera $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($1 < n < 5$). Komórka regularna przedstawiona na schemacie a) występuje dla $n = \infty$. Sporządzono na podstawie [12].
6. Diagram ilustrujący a) położenie pasm elektronowych w oktaedrze TiO_6 w konfiguracji d_0 [43]; b) rozszczepienie pasma 3d tytanu pod wpływem pola krystalicznego oraz efektu Jahn–Tellera. Sporządzono na podstawie [43; 44]
7. Ilustracja oddziaływania podwójnej wymiany między sąsiednimi oktaedrami TiO_6 .
8. Schemat komórki $SrTiO_3$ z zaznaczonymi przykładowymi punktowymi defektami struktury.
9. Diagramy Brouwera dla a) zależności koncentracji defektów od $\log(pO_2)$; b) przewodności całkowitej od $\log(pO_2)$ dla niedomieszkowanego lub akceptorowo domieszkowanego $SrTiO_3$. Sporządzono na podstawie [49].
10. Diagramy Brouwera dla a) zależności logarytmu koncentracji defektów od logarytmu pO_2 ; b) logarytmu przewodności całkowitej od $\log(pO_2)$ dla donorowo domieszkowanego $SrTiO_3$. Na rysunku b) zaznaczono dodatkowo wykresy funkcji dla dwóch różnych temperatur. Sporządzono na podstawie [49].
11. Przewodność elektryczna domieszkowanego donorowo tytanianu strontu dla temperatury $800^\circ C$ w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu. Na rysunku pokazano również wykres dla niedomieszkowanego $SrTiO_3$ [57].
12. Ilustracja komórki elementarnej żelazianu strontu $SrFeO_{3-\delta}$ w zależności od poziomu niestechiometrii tlenowej dla a) $\delta=0$; b) $\delta=0,125$; c) $\delta=0,25$ oraz d) $\delta=0,5$ [95].
13. Diagram fazowy $SrFeO_{3-\delta}$. Sporządzono na podstawie [96].
14. Diagram fazowy przy zmiennej temperaturze i ciśnieniu parcjalnemu tlenu dla $SrFeO_{3-\delta}$. Na szaro zaznaczono obszar granicy przejścia fazowego ze struktury perowskitu do struktury brownmillerytu. Kwadratami zaznaczono wyniki symulacji komputerowych w programie MALT [101] (rysunek sporządzono na podstawie [101]).
15. Ilustracja izomorfizmu krystalograficznego między tytanianem strontu a żelazianem strontu. Najmniejsze kule oznaczają jon Ti^{4+} lub Fe^{4+} , jasne kule to jony tlenowe O^{2-} natomiast kule w narożach sześciennej komórki to jony strontowe Sr^{2+} [101].
16. Obszary stabilności regularnej struktury żelazianu i tytanianu strontu na wykresie temperatury od ciśnienia parcjalnego tlenu. Sporządzono na podstawie [101].
17. a) Mechanizm wymiany między jonami Fe^{4+} w żelazianie strontu. b) struktura pasmowa $SrFeO_3$. Rysunek sporządzono na podstawie [103; 104].
18. Przewodność całkowita w funkcji odwrotności temperatury materiału $SrFeO_3$ (SFO) oraz $SrFeO_3$ domieszkowanego Zr, Ti, Mo, W, Nb oraz Cr mierzone a) w atmosferze utleniającej ($pO_2 \approx 0,21$ atm.) oraz b) w atmosferze redukcyjnej ($pO_2 \approx 10^{-15}$ atm.) [102].
19. Zależności temperaturowe D_{chem} oraz k_{chem} dla czystego, niedomieszkowanego żelazianu strontu. Sporządzono na podstawie [82].

20. Zależności temperaturowe współczynnika dyfuzji chemicznej w zależności od rodzaju materiału. s.c. oznacza próbkę monokrystaliczną a pol- materiał polikrystaliczny. Zmodyfikowano na podstawie [133].
21. Diagram $\log \sigma - \log pO_2$ dla struktury MO. Czarne linie przerywane reprezentują przebiegi przewodnictwa elektronowego, natomiast linia ciągła pokazuje przewodnictwo jonowe. Schemat zmodyfikowano na podstawie [140].
22. Schemat przebiegu procesu syntezy metodą Pechiniego.
23. Schemat przebiegu procesu syntezy metodą NMPP.
24. Zobrazowanie dyfrakcji promieni rentgenowskich na płaszczyznach atomowych z zaznaczonym kątem θ padania wiązki.
25. Ilustracja schematu ideowego celki pomiarowej. Niebieskim kolorem zaznaczono miejsce uszczelnienia dla gazów.
26. Ilustracja a) rzeczywistego układu HW z próbką LSM30 podłączonej do celki pomiarowej oraz b) schematu ideowego badanego układu [183].
27. Dyfraktogram próbki LSM30 spiekanej w temperaturze 1350°C przez 24h [183].
28. Obrazy SEM prezentujące przełom badanej próbki LSM30 spieczonej w temperaturze 1350°C przez 24h.
29. Zależność temperaturowa Arrheniusa materiału LSM30.
30. Schemat ogólny budowy układu Hebba-Wagnera z elektrodą blokującą dla elektronów a) bez pośredniej elektrody platynowej; b) z pośrednią elektrodą platynową. Sporządzono na podstawie [183].
31. Ilustracja procesu przejścia tlenu przez interfejs LSM30/Pt/YSZ [183].
32. Odpowiedź prądowa w funkcji przyłożonego napięcia zewnętrznego U_{ext} [183].
33. Zależność temperaturowa przewodności właściwej YSZ wyznaczonej z obszaru II zmierzonej w układzie HW charakterystyki prądowo-napięciowej [183].
34. Zależności spadków napięć na elementach układu HW od przyłożonego napięcia zewnętrznego U_{ext} [183].
35. Wykres uśrednionych wartości natężenia prądu w obszarze III od odwrotności temperatury [183].
36. Temperaturowa zależność przewodności jonowej wyznaczonej za pomocą modyfikowanej metody Hebba-Wagnera dla próbki $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3\pm\delta}$ [183].
37. Dyfraktogramy rentgenowskie próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ wytworzonej a) metodą syntezy w fazie stałej w 1400°C przez 12h; b) poddanej dodatkowo redukcji w atmosferze czystego wodoru w 1400°C przez 12h.
38. Obrazy SEM przełomów próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ a) przed procesem redukcji; b) po procesie redukcji w H_2 [149].
39. Dyfraktogramy rentgenowskie serii próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ dla całego zakresu domieszek, wytworzonych metodą syntezy w fazie stałej a) w 1000°C przez 12h; b) spieczonych dodatkowo w 1400°C przez 24h w powietrzu.
40. Rezultaty pomiarów gęstości i porowatości ceramiki $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ metodą Archimedesesa. Linia na wykresie stanowi jedynie linię pomocniczą dla oka.
41. Obrazy SEM przełomu a) próbki YSTF30; b) próbki YSTF40 (powiększenie 10000x) oraz wypolerowanych powierzchni próbek c) YSTF30 oraz d) YSTF40 (powiększenie 2500x).
42. Średnie rozmiary ziaren oszacowane na podstawie zdjęci SEM w funkcji koncentracji domieszki żelaza.

43. Atomowy procent danych pierwiastków w serii próbek a) $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ otrzymany na podstawie analizy EDS; b) przykładowe widmo EDS próbki YSTF20.
44. Wyniki pomiarów XRD materiału YSTF20 poddanego redukcji w atmosferze czystego wodoru przez 12h w temperaturze 750, 1000 i 1200 °C.
45. Dyfraktogramy serii próbek poddanych redukcji w atmosferze czystego wodoru w temperaturze 1200 °C przez 12h.
46. Obrazy SEM przełomu próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ przed (a) i po (b) procesie redukcji w atmosferze wodorowej. Na rysunku b) zaznaczono wytrącenia metalicznego żelaza (powiększenie 10000x).
47. Wykresy Arrheniusa całkowitej przewodności elektrycznej zmierzonej w atmosferze powietrza dla serii próbek $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ z zakresu 0 – 80 % mol. domieszek oraz b) próbek YSTF50-80.
48. Wykresy wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego oraz przewodności elektrycznej w 750 °C w funkcji stopnia domieszkowania układu $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. Linie pokazują jedynie tendencje zmian.
49. Wykresy Arrheniusa całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji (1/T) zmierzonej w atmosferze czystego wodoru dla serii próbek YSTF10, YSTF30, YSTF60 i YSTF80 poddanych redukcji w temperaturze 1200 °C przez 12h. Na rysunku umieszczono też wyniki dla próbki $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$ zredukowanej w 1400 °C przez 10h. Dodatkowo w tabeli zaprezentowano wartości energii aktywacji procesu przewodnictwa elektrycznego wraz z niepewnościami.
50. Wykres Brouwera przedstawiający zależność $\log(\sigma)$ od $\log(pO_2)$ dla próbki domieszkowanej $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$. Na rysunku zaznaczono prostymi charakterystyczne nachylenia.
51. Wykresy ilustrujące a) ubytek masy w próbkach YSTO i YSTF20 w czasie procesu grzania w zakresie temperatur 20-800 °C podczas pomiaru TG oraz b) niestechiometria tlenu w funkcji temperatury.
52. Koncentracja nośników ładunku w badanych ceramikach w funkcji temperatury.
53. Zależności czasowe parametru α próbki a) niedomieszkowanej $Y_{0,07}Sr_{0,93}TiO_{3-\delta}$; b) $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$.
54. Wykresy Arrheniusa parametrów D_{chem} i K_{chem} wyznaczone poprzez skokowe zmniejszenia ciśnienia pO_2 (redukcja) i zwiększenia pO_2 (utlenienie), dla dwóch badanych składów YSTO oraz YSTF20.
55. Zależności temperaturowe a) przewodności jonowej badanych składów; b) liczb przenoszenia t_{ion} .
56. a) Charakterystyki prądowo-napięciowe układu HW dla próbki domieszkowanej $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ zmierzone w atmosferze 0,21 atm. pO_2 ; b) wykres Arrheniusa przewodności jonowej badanego materiału YSTF20.
57. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek YSTO, YS98TO oraz YS88TO a) wytworzonych w powietrzu w temperaturze 1400 °C przez 12h b) próbek po redukcji w wodorze w temperaturze 1400 °C przez 10h. Sporządzono na podstawie [149].
58. Parametr komórki elementarnej YSTO, YS98TO oraz YS88TO wytworzonych w powietrzu w temperaturze 1400 °C przez 12h i poddane redukcji. W tabeli na rysunku zamieszczono dodatkowo liczbowe wartości parametru a . Linie na rysunku pokazują tendencje zmian. Sporządzono na podstawie [149].
59. Obrazy SEM przełomów próbek a) YS88TO; c) YSTO; e) YS98TO syntezowanych w powietrzu oraz materiałów b) YS88TO; d) YSTO; f) YS98TO

- poddanych procesowi redukcji w temperaturze 1400°C przez 10h. Sporządzono na podstawie [149].
60. Dyfraktogramy rentgenowskie materiałów YS94TF20, YSTF20 oraz YS106TF20 wytworzonych w atmosferze powietrza w temperaturze 1400°C przez 24h.
 61. Obrazy SEM przełomów wykonanych dla składów a) YS94TF20; b) YSTF20 oraz c) YS106TF20.
 62. Temperaturowe zależności przewodności właściwej próbek niedomieszkowanych żelazem a) przed procesem redukcji; b) poddanych redukcji w atmosferze wodoru. Sporządzono częściowo na podstawie [149].
 63. Wykresy Arrheniusa próbek domieszkowanych żelazem: YS94TF20, YSTF20 oraz YS106TF20
 64. Fragment dyfraktogramów - maksimum dla kąta $\sim 32,2^\circ$ zarejestrowanych w różnych temperaturach dla próbek a) YSTO i b) YSTF20. Sporządzono na podstawie [214].
 65. Zależność średnich rozmiarów krystalitów od temperatury syntezy. Linie na rysunku pokazują jedynie tendencję zmian. Sporządzono na podstawie [214].
 66. Wykresy zmian sygnału DSC (linia ciągła) i DTG (linia przerywana) materiałów proszkowych YSTO i YSTF20 zarejestrowane w zakresie temperatur 40-700°C. Na rysunku zaznaczono charakterystyczne temperatury. Sporządzono na podstawie [214].
 67. Wyniki badań XRD materiałów YSTO oraz YSTF20 poddanych wygrzewaniu w temperaturze 600°C przez 3h a) przed procesem wyflukiwania węgla strontu; b) po procesie płukania. Sporządzono na podstawie [214].
 68. Widma FTIR a) próbki YSTO przed procesem płukania w funkcji temperatury syntezy; b) próbek YSTO i YSTF20 wygrzanych w 600°C przez 3h poddanych procesowi płukania w kwasie octowym. Sporządzono na podstawie [214].
 69. Obrazy SEM proszków materiałów YSTO i YSTF20 poddanych płukaniu i wygrzewanych przez 600°C przez 3h. Sporządzono na podstawie [214].
 70. Dyfraktogramy rentgenowskie materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego trzema różnymi metodami. Na rysunku b) zaznaczono refleks (110).
 71. Obrazy SEM przełomów próbek materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego i spieczonego w temperaturze 1400°C przez 24h a) metodą syntezy w fazie stałej; b) metodą Pechiniego oraz c) metodą NMPP.
 72. Obrazy SEM przełomu próbki YSTF20-N z zaznaczonymi położeniami granic międzyziarnowych (mniejsze czarne strzałki). Na rysunku b) znajduje się dystrybucja pierwiastków wzdłuż obszaru skanowania EDS (niebieska strzałka).
 73. Wykres Arrheniusa dla materiału $Y_{0,07}Sr_{0,93}Ti_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ wytworzonego trzema różnymi metodami.

Załącznik 1 - dorobek naukowy autora rozprawy

Publikacje z listy JCR:

- 1) **T.Miruszewski**, J.Karczewski, B.Bochentyn, P.Jasinski, M.Gazda, B.Kusz “Determination of ionic conductivity of Sr-doped lanthanum manganite by modified Hebb-Wagner technique ” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 91 (2015) 163-169
- 2) **T. Miruszewski**, P. Gdaniec, J. Karczewski, B. Bochentyn, K. Szaniawska, P. Kupracz, M. Przesniak-Welenc, B. Kusz “Synthesis and structural properties of (Y,Sr)(Ti,Fe,Nb)O₃ perovskite nanoparticles fabricated by modified polymer precursor method” *Solid State Sciences* 59 (2016) 1-6
- 3) **T.Miruszewski**, B.Bochentyn, J.Karczewski, M.Gazda, B.Kusz „Microstructural and electrical properties of Y_{0.07}Sr_{0.93-x}TiO_{3-δ} perovskite ceramics” *Central European Journal of Physics* 10 (2012) 1202-1209
- 4) **T.Miruszewski**, B.Trawiński, M.Gałka, J.Morzy, B.Bochentyn, J.Karczewski, M.Gazda, B.Kusz, „Correlation between structural and electrical properties in highly porous (Y,Sr)(Ti,Nb)O₃ SOFC anodes” *Material Science Poland* 32 (2014) 331-340.
- 5) B.Bochentyn, J.Karczewski, **T.Miruszewski**, A.Krupa, M.Gazda, P.Jasinski, B.Kusz "Donor substituted SrTi_{1+x}O₃ anodes for SOFC", *Solid State Ionics* 225 (2012), 118–123
- 6) K.M.Dunst, J.Karczewski, **T.Miruszewski**, B.Kusz, M.Gazda, S.Molin, P.Jasiński “Investigation of functional layers of solid oxide fuel cell anodes for synthetic biogas reforming” *Solid State Ionics* 251 (2013) 70-77
- 7) B.Bochentyn, J.Karczewski, **T.Miruszewski**, B.Kusz “Novel method for metal-oxide Glass composite fabrication for use in thermoelectric devices” *Materials Research Bulletin* 76 (2016) 195-204
- 8) B.Kusz, **T.Miruszewski**, B.Bochentyn, M.Łapinski, J.Karczewski „Structure and thermoelectrical properties of Te-Ag-Ge-Sb (TAGS) materials obtained by reduction of melted oxide substrates” *Journal of Electronic Materials* 45 (2016) 1085-1093
- 9) B.Bochentyn, J.Karczewski, **T.Miruszewski**, B.Kusz “Structure and thermoelectric properties of BiTe alloys obtained by novel method of oxide substrates reduction” *Journal of Alloys and Compounds* 646 (2015) 1124-1132

10) B.Bochentyn, T.Miruszewski, J.Karczewski, B.Kusz “Thermoelectric properties of bismuth antimony telluride alloys obtained by reduction of oxide reagents” *Materials Chemistry and Physics* 177 (2016) 353-359

Rozdziały w monografiach recenzowanych:

- 1) **T.Miruszewski** „Chemia defektów oraz zagadnienie dyfuzji tlenu w mieszanych przewodnikach jonowo-elektronowych na bazie związków typu ABO_3 ”, Nowe Trendy w Naukach Inżynierskich część III, tom IV, rozdział w monografii 2012, Wydawnictwo Creative Time, numer ISBN: 978-83-63058-24-1
- 2) **T.Miruszewski** „Zagadnienie izotermicznego transportu ładunku w mieszanych przewodnikach jonowo-elektronowych w odniesieniu do termodynamiki procesów nieodwracalnych” , Nowe Trendy w Naukach Inżynierskich część IV, tom II – monografia 2013 - Wydawnictwo CreativeTime, numer ISBN: 978-83-63058-30-2.
- 3) **T.Miruszewski**, „Nowe Trendy w ogniach paliwowych typu SOFC”, suplement do monografii 2012 pt.”Nowe trendy w naukach inżynierskich”, wyd.CreativeTime, ISBN:978-83-63058-02-9; s.185
- 4) **T.Miruszewski**, „Przegląd materiałów stosowanych w ogniach paliwowych typu SOFC”, rozdział w monografii 2012, wyd.CreativeTime, ISBN:978-83-63058-16-6; s.218-226

Inne publikacje recenzowane:

- 1) Gdaniec P., Karczewski J., Bochentyn B., **Miruszewski T.**, Gazda M.,Jasiński P., Kusz B. „YSZ Thin film deposited on porous substrate by spray pyrolysis” Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogni Paliwowych, nr. 7 (2013), s.125-126
- 2) **T.Miruszewski**, „Zastosowanie metody polaryzacyjnej Hebba-Wagnera do badania przewodnictwa elektrycznego w mieszanych przewodnikach jonowo-elektronowych” , Młodzi Naukowcy dla Polskiej Nauki część 10, tom I- Nauki Inżynierskie, wyd. CreativeTime, numer ISBN: 978-83-63058-27-2
- 3) **T.Miruszewski**, „Modyfikowany tytanian strontu jako anoda do tlenkowych ogni paliwowych typu SOFC”, wyd. ProFuturo, ISBN: 978-83-88519-12-3; s.375-384
- 4) **T.Miruszewski**, J.Karczewski, P.Jasiński „Badanie ogniwa paliwowego typu SOFC z anodą na bazie perowskitu $SrTiO_3$ ”, wyd. CreativeTime, ISBN: 978-83-63058-06-7; s.164-171

- 5) **T.Miruszewski**, J.Kraczewski, P.Jasiński „Właściwości strukturalne i katalityczne domieszkowanych związków typu $\text{SrTi}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ ”, wyd. CreativeTime, ISBN: 978-83-63058-13-5; s.173-183
- 6) **T.Miruszewski**, „Fabrication and structural properties of Y,Fe co-doped SrTiO_3 nanoceramics for SOFC”, wyd. EXPOL , TOMII , ISBN: 978-83-88579-08-0; s.57-26
- 7) K. Zagórski, **T. Miruszewski**, D. Szymczewska, P. Jasinski, M. Gazda, "Synthesis and Testing of BCZY/LNZ Mixed Proton–electron Conducting Composites for Fuel Cell Applications" *Procedia Engineering* 98 (2014) 121-128

Ponadto autor rozprawy był uczestnikiem 17 konferencji naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Na konferencjach tych przedstawiano wyniki badań uzyskanych w ramach realizacji niniejszej pracy.

Bibliografia

- [1] **Ecija A., i inni.** *Synthetic Methods for Perovskite Materials: Structure and Morphology*. Advances in Crystallization Processes, 2012.
- [2] **Yin S., i inni.** Synthesis of CaTiO₃:PrAl phosphors by sol-gel method and their luminescence properties. *J. Mater. Sci.* 2007, Tom 42, strony 2886–2890.
- [3] **Wang L., i inni.** Wet routes of high purity BaTiO₃ nanopowders. *J. Alloys Compd.* 2007, Tom 440, strony 78–83.
- [4] **Wei Y. C. H. Y. J.-M. L. T. i Liu H.P.** Preparation, magnetic characterization and optical band gap of EuTiO₃ nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2011, Tom 257, strony 4505–4509.
- [5] **Pechini M.P.** *Method of preparing lead and alkaline earth titanides and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. 3330697 [red.] Office United States Patent. 1967.
- [6] **Chang C.H. i Shen Y.H.** Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst. *Materials Letters*. 2006, Tom 60, strony 129-132.
- [7] **Lee D.W., Won J.H. i Shim K.B.** Low temperature synthesis of BaCeO₃ nano powders by the citrate process. *Materials Letters*. 2003, Tom 57, strony 3346–3351.
- [8] **Bauer J.** *Skaly i mineraly*. Warszawa : Mulico, 1997.
- [9] **Srinivasan S.** *Fuel Cells from Fundamentals to Applications*. Springer, 2006.
- [10] **Larminie J. i Dicks A.** *Fuel Cell Systems Explained*. 2. Wiley, 2003.
- [11] **Ishihara T.** *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*. Springer, 2009.
- [12] **Drahus M.D.** An Electron Paramagnetic Resonance Investigation Of The Defect Chemistry Of The (Sr_{1-y}La_y)(Ti_{1-x}Fe_x)O_{3-δ} System. 2014. rozprawa doktorska.
- [13] **Glazer A. M.** The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Cryst.* 1972, Tom B28, str. 3384.
- [14] **Thomas N.W.** A New Global Parameterization of Perovskite Structures. *Acta Cryst.* 1998, Tom B54, str. 585.
- [15] **Bhalla A., Guo R. i Roy R.** The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. *Mat. Res. Innovat.* 2000, Tom 4, strony 3-26.
- [16] **Begg B.D., Vance E.R. i Nowotny J.** Effect of Particle Size on the Room-Temperature Crystal Structure of Barium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 12, 1994, Tom 77, strony 3186-3192.
- [17] **Anderson H. U.** Review of p-type doped perovskite materials for SOFC and other applications. *Solid State Ionics*. 1992, Tom 52, strony 1–3, 33–41.
- [18] **Fergus J.W.** Perovskite oxides for semiconductor –based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007, Tom 123, strony 1169-1179.
- [19] **Haron W., Wisitsoraat A. i Wongnawa S.** Comparison of Nanocrystalline LaMO₃ (M = Co, Al) Perovskite Oxide Prepared by Co-Precipitation Method. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. Kwiecień 2014, Tom 5, 2.
- [20] **Truong Giang H., i inni.** Hydrocarbon gas sensing of nano-crystalline perovskite oxides LnFeO₃ (Ln=La, Nd and Sm). *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2011, Tom 158, 1, str. 246.
- [21] **Karczewski J., i inni.** Solid Oxide Fuel Cells with Ni infiltrated perovskite anode. *Solid State Ionics*. 2012, Tom 221, strony 11-14.

- [22] **Richter J., i inni.** Materials design for perovskite SOFC cathodes. *Monatsh Chem.* 2009, Tom 140, strony 985–999.
- [23] **Molenda J., Świerczek K. i Zając W.** Functional materials for the IT–SOFC. *Journal of Power Sources.* 2007, Tom 173, strony 657–670.
- [24] **Li X., Zhao H. i Shen W.** Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode materials for SOFC. *Journal of Power Sources.* 2007, Tom 166, strony 47-52.
- [25] **Blennow P., i inni.** Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO₃. *Solid State Ionics.* 2009, Tom 180, strony 63–70.
- [26] **Jiang S.P.** Issues on development of (La,Sr)MnO₃ cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources.* 2003, Tom 124, strony 390-402.
- [27] **Wang W.G. i Mogensen M.** High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC. *Solid State Ionics.* 2005, Tom 176, strony 457-462.
- [28] **Komatsu T., i inni.** Degradation behavior of anode-supported solid oxide fuel cell using LNF cathode as function of current load. *Journal of Power Sources.* 2010, Tom 195, strony 5601-5605.
- [29] **Fergus J.** Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources.* 2006, Tom 162, strony 30-40.
- [30] **Dunst K.M., i inni.** Investigation of functional layers of solid oxide fuel cell anodes for synthetic biogas reforming. *Solid State Ionics.* 2013, Tom 251, strony 70-77.
- [31] **Yang G., i inni.** Laser molecular beam epitaxy and characterization of perovskite oxide thin films. *J. Cryst. Growth.* 2001, Tomy 227–228, strony 929–935.
- [32] **Reiner J., i inni.** Growth and structural properties of crystalline LaAlO₃ on Si (0 0 1). *Microelectron. Eng.* 2008, Tom 85, strony 36-38.
- [33] **Dawson W. J.** Hydrothermal synthesis of advanced electronic ceramic powders. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1988, Tom 67, strony 1673–1678.
- [34] **Luo S., i inni.** Low-temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal barium titanate powders. *Microelectronic Engineering.* 2003, Tom 66, strony 147–152.
- [35] **Klaytaea T., Panthonga P. i Thountoma S.** Preparation of nanocrystalline SrTiO₃ powder by sol–gel combustion metod. *Ceramics International.* 2013, Tom 39, strony 405-408.
- [36] **Kim H.G., i inni.** Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting. *Chem. Commun.* 1999, strony 1077–1078.
- [37] **Wang N., Kong D. i He H.** Solvothermal synthesis of strontium titanate nanocrystallines from metatitanic acid and photocatalytic activities. *Powder Technol.* 2011, Tom 207, strony 470–473.
- [38] **Müller K. i Burkard H.** SrTiO₃ : An intrinsic quantum paraelectric below 4K. *Phys. Rev.B.* 1979, Tom 19, strony 3593-3602.
- [39] **Leapman R. D., Grunes L.A. i Fejes P.L.** Study of the L23 edges in the 3d transition metals and their oxides by electron-energy-loss spectroscopy with comparisons to theory. *Phys. Rev. B.* 1982, Tom 26, strony 614 - 635.
- [40] **Kalkhoran B.R.** Microstructural Studies on the Reoxidation Behavior of Nb -doped SrTiO₃ Ceramics. Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart, 2004. rozprawa doktorska.
- [41] **Lytle F.W.** X-Ray Diffractometry of Low-Temperature Phase Transformations in Strontium Titanate. *Journal of applied physics.* 1964, Tom 35, str. 2212.
- [42] **Cao L., Sozontov E. i Zegenhagen J.** Cubic to Tetragonal Phase Transition of SrTiO₃ under Epitaxial Stress: An X-Ray Backscattering Study. *Phys. stat. sol. (a).* 2000, Tom 181, str. 387.

- [43] **Rao C.N.R. i Raveau B.** *Transition Metal Oxides*. New York : VCH Publishers, 1995.
- [44] **Rao, C.N.R., i inni.** *Transition Metal Oxides: Structure, Properties and Synthesis of Ceramic Oxides*. 2. New York i Weinheim : Wiley–VCH, 1998.
- [45] **Maekawa S., i inni.** *Transitions in Metal Oxides*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
- [46] **Tsipis E.V. i Kharton V.V.** Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. I. Performance-determining factors. *J. Solid State Electrochem.* 2008, Tom 12, str. 1039.
- [47] **Tsipis, E.V. i Kharton, V.V.** Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects. *J. Solid State Electrochem.* 2008, Tom 12, str. 1367.
- [48] **Mrowec S.** *Teoria dyfuzji w stanie stałym*. Warszawa : Wydawnictwo PWN, 1989.
- [49] **Moos R. i Härdtl K.H.** Defect chemistry of donor-doped and undoped strontium titanate ceramics between 1000°C and 1400°C. *J. Am. Ceram. Soc.* 10, 1997, Tom 80, strony 2549-2562.
- [50] **Crawford J. i Jacobs P.** Point Defect Energies for Strontium Titanate: A Pair-Potentials Study. *J. Solid State Chem.* 1999, Tom 144, strony 423-429.
- [51] **Tien T.Y. i Hummel F.A.** Solid Solution in the System SrTiO₃. *Trans. Br. Ceram. Soc.* 1967, Tom 66, str. 233.
- [52] **Hui S.Q. i Petric A. J.** Electrical Properties of Yttrium-Doped Strontium Titanate under Reducing Conditions. *Electrochem. Soc.* 1, 2002, Tom 149, strony J1-J10.
- [53] **Ma Q., i inni.** Electrochemical performances of solid oxide fuel cells based on Y-substituted SrTiO₃ ceramic anode materials. *J. Power Sources.* 2011, Tom 196, str. 7308.
- [54] **Walters L. C. i Grace R.E.** Formation of point defects in strontium titanate. *J. Phys. Chem. Solids.* 1967, Tom 28, strony 239-244.
- [55] **Balachandran U. i Eror N.G.** Electrical conductivity in strontium titanate. *J. Solid State Chem.* 1981, Tom 39, str. 351.
- [56] **Chan N.-H., Sharma R.K. i Smyth D.M.** Nonstoichiometry in SrTiO₃. *J. Electrochem. Soc.* 1981, Tom 128, str. 1762.
- [57] **Kolodiaznyi T. i Petric A.** The Applicability of Sr-deficient n-type SrTiO₃ for SOFC Anodes. *Journal of Electroceramics.* 2005, Tom 15, strony 5-11.
- [58] **Singh K., Nowotny J. i Thangadurai V.** Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review. *Chem. Soc. Rev.* 2013, Tom 42, str. 1961.
- [59] **Rothschild A., i inni.** Electronic Structure, Defect Chemistry, and Transport Properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} Solid Solutions. *Chem. Mater.* 2006, Tom 18, str. 3651.
- [60] **Steinsvik S., i inni.** The defect structure of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} (x = 0–0.8) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS). *J. Phys. Chem. Solids.* 58, 1997, str. 969.
- [61] **Heilig C.** Characterization of the Electrical Properties of Sr(Ti, Fe)O₃ in View of an Application as Oxygen Sensors. Karlsruhe, Germany : Universität Karlsruhe (TH), 1996. praca magisterska.
- [62] **Menesklou W.** Kompensationsmechanismen der Überschussladung in Lanthandotiertem Barium- und Strontium titanat. Karlsruhe, Germany 1997. rozprawa doktorska.
- [63] **Anderson H.U., i inni.** High temperature redox behavior of doped SrTiO₃ and LaCrO₃. *J. Solid State Chem.* 1985, Tom 56, str. 325.
- [64] **Flandermeyer B.F., Agrwal A.K. i Anderson H.U.** Oxidation-reduction behavior of La-doped SrTiO₃. *J. Mater. Science.* 1984, Tom 19, str. 2593.

- [65] **Akhtar M.J., i inni.** Computer Simulation Studies of STO. *Am. Ceram. Soc.* 2, 1995, Tom 78, str. 421.
- [66] **Cumming D.J., i inni.** Electrical Properties and Dimensional Stability of Ce-Doped SrTiO₃ for Solid Oxide Fuel Cell Applications. *J.Am. Ceram. Soc.* 2011, Tom 94, strony 2993–3000.
- [67] **Huang X., i inni.** Effect of fabrication parameters on the electrical conductivity of Y_xSr_{1-x}TiO₃ for anode materials. *J.Phys. Chem. Solids.* 2006, Tom 67, strony 2609–2613.
- [68] **Fergus J.W.** Oxide anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics.* 2006, Tom 177, strony 1529-1541.
- [69] **Jiang S.P. i Chan S.H.** A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Science.* 2004, Tom 29, strony 4405-4439.
- [70] **Hashimoto S., Poulsen F.W. i Mogensen M.** Conductivity of SrTiO₃ Based Oxides in the Reducing Atmosphere at High Temperature. *J.Alloys Compd.* 2007, Tom 439, strony 232–236.
- [71] **Hashimoto S., i inni.** Conductivity and expansion at high temperature in Sr_{0.7}La_{0.3}TiO_{3-d} prepared under reducing atmosphere. *Journal of Electroceramics.* 2006, Tom 16, strony 103-107.
- [72] **Blennow P., i inni.** Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO₃. *Solid State Ionics.* 2008, Tom 179, strony 2047-2058.
- [73] **Horikiri F., Iizawa N. i Han L.Q.** Defect equilibrium and electron transport in the bulk of single crystal SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (x = 0.01, 0.001, 0.0002). *Solid State Ionics.* 2008, Tom 179, strony 2335-2344.
- [74] **Horikiri F., i inni.** Electrical properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics with excess TiO₂ for SOFC anodes and interconnects. *J.Electrochem. Soc.* 1, 2008, Tom 155, strony B16-B20.
- [75] **Bäurer M., Kungl H. i Hoffmann M.J.** Influence of Sr/Ti stoichiometry on the densification behavior of strontium titanate. *J.Am. Ceram. Soc.* 3, 2009, Tom 92, strony 601–606.
- [76] **Zhao H., i inni.** Electrical properties of yttrium doped strontium titanate with A-site deficiency as potential anode materials for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics.* 2009, Tom 180, strony 193-197.
- [77] **Gao F., i inni.** Preparation and electrical properties of yttrium-doped strontium titanate with B-site deficiency. *J.Power Sources.* 2008, Tom 185, strony 26-31.
- [78] **Ma Q., Tietz F. i Stöver D.** Nonstoichiometric Y-substituted SrTiO₃ materials as anodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics.* 2011, Tom 192, strony 535-539.
- [79] **Blennow P.** Strontium Titanate-based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, Szwecja, Dania: Lund University, Risø National Laboratory, 2007. rozprawa doktorska.
- [80] **Slater P.R., Fagg D.P. i Irvine J.T.S.** Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells. *J.Mater. Chem.* 12, 1997, Tom 7, str. 2495.
- [81] **Bochentyn B., i inni.** Donor substituted SrTi_{1+x}O_{3-δ} anodes for SOFC. *Solid State Ionics.* 2012, Tom 225, strony 118-123.
- [82] **Yoo J., i inni.** Oxygen Transport Kinetics in SrFeO_{3-δ}, La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-δ}, and La_{0.2}Sr_{0.8}Cr_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Measured by Electrical Conductivity Relaxation. *J.Electrochem. Soc.* 2005, Tom 152, strony A497-A505.
- [83] **Evdou A., Zaspalis V. i Nalbandian L.** La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} perovskites as redox materials for application in a membrane reactor for simultaneous production of pure hydrogen and synthesis gas. *Fuel.* 2010, Tom 89, strony 1265-1273.

- [84] **Niu Y., i inni.** High performance cobalt-free perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J.Mater. Chem.* 2010, Tom 20, strony 9619-9622.
- [85] **Fagg D.P., i inni.** The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO₃ in the search for potential SOFC anode materials. *Journal of the European Ceramic Society.* 10-11, 2001, Tom 21, strony 1831-1835.
- [86] **Ruiz-Morales J.C., i inni.** Potential electrode materials for symmetrical solid oxide fuel cells. *Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio.* 4, 2008, Tom 47, strony 183-188.
- [87] **Menesklou W., i inni.** High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO₃. *Sensors and Actuators B – Chemical.* 2-3, 1999, Tom 59, strony 184-189.
- [88] **Sahner K., i inni.** Thick and thin film p-type conducting perovskite hydrocarbon sensors – a comparative study. *Proceedings of the IEEE Sensors 2003.* 1 i 2, 2003, strony 926-931.
- [89] **Jurado J.R., i inni.** Electrochemical permeability of Sr_{0.7}(Ti,Fe)O_{3-δ} materials. *Solid State Ionics.* 1-2, 1999, Tom 118, strony 89-97.
- [90] **Menesklou W., i inni.** *Sr(Ti,Fe)O₃: Material for a temperature independent resistive oxygen sensor.* 2000. Materials of Smart Systems III. Tom 604, strony 305-310. Seria: Materials Research Society Symposium Proceedings.
- [91] **Jung W.C. i Tuller H.L.** A new model describing solid oxide fuel cell cathode kinetics: model thin film SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} mixed conducting oxides – a case study. *Advanced Energy Materials.* 2011, Tom 1, strony 1184-1191.
- [92] **Hodges J.P., i inni.** Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series Sr_nFe_nO_{3n-1} (n=2, 4, 8, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties. *J.Solid State Chem.* 2000, Tom 151, strony 190-209.
- [93] **Vashuk V.V., Kokhanovskii L.V. i Yushkevich I.I.** Electrical conductivity and oxygen stoichiometry of SrFeO_{3-δ}. *Inorg. Mater.* 2000, Tom 36, strony 79-83.
- [94] **Patrakeev M.V., i inni.** Ion–electron transport in strontium ferrites: relationships with structural features and stability. *Solid State Sci.* 2004, Tom 6, strony 907-913.
- [95] **Tassel C. i Kageyama H.** Square planar coordinate iron oxides. *Chem. Soc. Rev.* 2012, Tom 41, strony 2025–2035.
- [96] **Takeda Y., i inni.** Phase Relation in the Oxygen Nonstoichiometric System, SrFeO_x, (2.5 < x < 3.0). *Journal of Solid State Chemistry.* 1986, Tom 63, strony 237-249.
- [97] **Mizusaki J., i inni.** Nonstoichiometry and Phase Relationship of the SrFeO_{2.5}–SrFeO₃ System at High Temperature. *Journal of Solid State Chemistry.* 1992, Tom 99, strony 166-172.
- [98] **Grenier J.C., i inni.** Structural Transitions at High Temperature in Sr₂Fe₂O₅. *Journal of Solid State Chemistry.* 1985, Tom 58, strony 243-252.
- [99] **Kozhevnikov V.L., i inni.** Electrical Properties of the Ferrite SrFeO_y at High Temperatures. *Journal of Solid State Chemistry.* 2001, Tom 158, strony 320-326.
- [100] **Schmidt M.W.** Phase Formation and Structural Transformation of Strontium Ferrite SrFeO_x. Australia : The Australian National University, 2001. rozprawa doktorska.
- [101] **Peters C.** Stabilität von Sr(Ti_{0.65},Fe_{0.35})O₃. Niemcy : Universität Karlsruhe (TH), 2004. praca magisterska.
- [102] **Fernández-Ropero A.J., i inni.** High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs. *Journal of Power Sources.* 2014, Tom 249, strony 405-413.
- [103] Strona Patricia Woodward. [Online] wykład z dnia 24.05.2003r.. https://chemistry.osu.edu/~woodward/ch754/lect2003/perovskites_lect24.pdf.

- [104] **Hombo J., Matsumoto Y. i Kawano T.** Electrical Conductivities of SrFeO₃ and BaFeO₃ Perovskites. *Journal of Solid State Chemistry*. 1990, Tom 84, strony 138-143.
- [105] **Bocquet A.C., i inni.** Electronic structure of SrFe⁺⁴O₃ and related Fe perovskite oxides. *Physical Review B*. 1992, Tom 45, 4, str. 1561.
- [106] **Takeda T., Komura S. i Watanabe N.** *Ferrites*. Proceedings of the International Conference, Japan, 1980. str. 385.
- [107] **Takeda T., Komura S. i Fujii H.** Magnetic properties of SrFe_{1-x}Co_xO₃. *J. Magn. Magn. Mater.* 1983, Tomy 31-34, str. 797.
- [108] **Gellings P.J. i Bouwmeester H.J.M.** *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press Inc., 1997.
- [109] **Rickert H.** *Electrochemistry of Solids*. Berlin : Springer, 1982.
- [110] **Singhal S.C. i Kendall K.** *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, 2003.
- [111] **Zhou H. i Goodenough J.** Polaron morphologies in SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ}. *J. Solid State Chem.* 2004, Tom 177, strony 1952–1957.
- [112] **Krok F. i Bogusz W.** *Elektrolity stałe*. Wyd.Naukowo-Techniczne, 1995.
- [113] **Kittel C.** *Wstęp do fizyki ciała stałego*. Wyd.PWN, 1984.
- [114] **Mehrer H.** *Diffusion in Solids*. Springer, 2004.
- [115] **Geller S.** *Solid Electrolytes*. Berlin Springer, 1997.
- [116] **Riess I.** What does a voltmeter measure? *Solid State Ionics*. 1997, Tom 95, strony 327-328.
- [117] **Søgaard M.** Transport properties and oxygen stoichiometry of mixed ionic electronic conducting perovskite-type oxides. Roskilde, Dania : Risø National Laboratory, 2006. rozprawa doktorska.
- [118] **tenElshof J.E., Bouwmeester H.J.M. i Verweij H.** Oxygen-transport through La_{1-x}Sr_xFeO₃ membranes. I. Permeation in air/He gradients. *Solid State Ionics*. 1995, Tom 81, strony 97–109.
- [119] **Kizilyalli M., Corish J. i Metselaar R.** Definitions of terms for diffusion in the solid state. *Pure and Applied Chemistry*. 1999, Tom 71, strony 1307–1325. IUPAC recommendations 1999.
- [120] **Lankhorst M.H.R.** Thermodynamic and transport properties of mixed ionic electronic conducting perovskites-type oxides. University of Twente, 1997. rozprawa doktorska.
- [121] **Yasuda I. i Hishinuma M.** Electrical Conductivity and Chemical Diffusion Coefficient of Strontium-Doped Lanthanum Manganites. *Journal of Solid State Chemistry*. 1996, Tom 123, strony 382–390.
- [122] **Rutman J. i Riess I.** Determination of surface exchange and diffusion coefficient in mixed conductors using EMF measurements. *Solid State Ionics*. 2011, Tomy 199–200, strony 25–31.
- [123] **Noll F., i inni.** SrTiO₃ as a Prototype of a Mixed Conductor Conductivities, Oxygen Diffusion and Boundary Effects. *Solid State Ionics*. 1996, Tom 86, strony 711-717.
- [124] **Zheng K.** Novel electrode materials for IT-SOFC fueled by syngas. AGH, 2014. rozprawa doktorska.
- [125] **Ma B., i inni.** Determination of chemical diffusion coefficient of SrFeCo_{0,5}O_x by the conductivity relaxation method. *Solid State Ionics*. 1996, Tom 83, strony 65-71.
- [126] **Mauvy F., i inni.** Chemical oxygen diffusion coefficient measurement by conductivity relaxation correlation between tracer diffusion coefficient and chemical diffusion coefficient. *Journal of the European Ceramic Society*. 2004, Tom 24, strony 1265–1269.

- [127] **Paladino A.E., Rubin L.G. i Waugh J.S.** Oxygen ion diffusion in single crystal SrTiO₃. *J. Phys. Chem. Solids*. 1965, Tom 26, str. 391.
- [128] **Paladino A.E.** Oxidation Kinetics of Single-Crystal SrTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965, Tom 48, str. 476.
- [129] **Rhodes W.H. i Kingery W.D.** Dislocation Dependence of Cationic Diffusion in SrTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1966, Tom 49, strony 521–526.
- [130] **Schwarz D.B. i Anderson H.U.** Determination of Oxygen Chemical Diffusion Coefficients in Single Crystal SrTiO₃ by Capacitance Manometry. *J. Electrochem. Soc.* 1975, Tom 122, str. 707.
- [131] **Denk I., Munch W. i Maier J.** Partial Conductivities in SrTiO₃: Bulk Polarization Experiments, Oxygen Concentration Cell Measurements, and Defect-Chemical Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, Tom 78, str. 3265.
- [132] **Yamaji A.** Oxygen-Ion Diffusion in Single-Crystal and Polycrystalline SrTiO₃. *J. Am. Ceram. Soc.* 1975, Tom 58, str. 152.
- [133] **Pasierb P., Komornicki S. i Rekas M.** Comparison of the chemical diffusion of undoped and Nb-doped SrTiO₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1999, Tom 60, strony 1835–1844.
- [134] **Wernicke R.** RWTH Aachen, 1976. rozprawa doktorska.
- [135] **Müller A. i Härdtl K.H.** Ambipolar diffusion phenomena in BaTiO₃ and SrTiO₃. *J. Appl. Phys.* 1989, Tom 49, str. 75.
- [136] **Kiessling U., i inni.** Oxygen Tracer Diffusion in Lanthanum-Doped Single-Crystal Strontium Titanate. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Tom 77, str. 2188.
- [137] **Sakaguchi I., i inni.** Oxygen diffusion in ion-implanted layer of Nb-doped SrTiO₃. *Nucl. Instrum. Meth.: Phys. Res. B*. 1994, Tom 94, str. 411.
- [138] **Bieger T., Maier J. i Waser R.** Kinetics of oxygen incorporation in SrTiO₃ (Fe-doped): an optical investigation. *Sensors and Actuators B*. 1992, Tom 7, str. 763.
- [139] **Riess I.** Mixed ionic–electronic conductors - material properties and applications. *Solid State Ionics*. 2003, Tom 157, strony 1-17.
- [140] **Heyne L.** *Solid Electrolytes*. Springer, 2005. Tom 7.
- [141] **Godoi G.S. i de Souza D.P.F.** Electrical and microstructural characterization of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM), Ce_{0.8}Y_{0.2}O₂ (CY) and LSM–CY composites. *Mater Sci Eng B*. 2007, Tom 140, strony 90-97.
- [142] **Miruszewski T.** Wpływ niestechiometrii w związkach perowskitowych na składową jonową przewodnictwa elektrycznego. Gdańsk 2012. praca magisterska.
- [143] **Berenov A., Wood H. i Atkinson A.** Evaluation of La_{0.8}Sr_{0.2}Cu_{1-x}Mn_xO_{3-d} Double Perovskite for Use in SOFCs. *ECS Trans.* 2007, Tom 7, str. 1173.
- [144] **Jiang S.P.** Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Mater.Sci.* 2008, Tom 43, strony 6799-6833.
- [145] **Yasuda I., i inni.** Oxygen tracer diffusion coefficient of (La, Sr)MnO_{3±δ}. *Solid State Ionics*. 1996, Tomy 86-88, str. 1197.
- [146] **Shan K. i Guo X.** Synthesis and electrical properties of Fe-doped Y_{0.08}Sr_{0.92}TiO₃ mixed ionic–electronic conductor. *Materials Letters*. 2013, Tom 105, strony 196-198.
- [147] **Mizusaki J., i inni.** Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric La_{1-x}Sr_xMnO₃. *Solid State Ionics*. 2000, Tom 132, str. 167.
- [148] **Kharton V.V., i inni.** Oxygen nonstoichiometry, Mossbauer spectra and mixed conductivity of Pr_{0.5}Sr_{0.5}FeO₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2007, Tom 68, strony 355-366.

- [149] **Miruszewski T., i inni.** Microstructural and electrical properties of $Y_{0,07}Sr_{0,93-x}TiO_{3-\delta}$ perovskite ceramics. *Central European Journal of Physics*. 2012, Tom 10, strony 1202-1209.
- [150] **Zhu Q.A., i inni.** Preparation of $SrTiO_3$ nanoparticles by the combination of solid phase grinding and low temperature calcining. *Mater. Lett.* 2011, Tom 65, strony 873-875.
- [151] **de Souza M.A.F., i inni.** Synthesis and characterization of $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$ obtained by the polymeric precursor method. *Mater. Lett.* 2005, Tom 59, strony 549-553.
- [152] **Nowacki J.** *Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną*. Warszawa : WNT, 2005.
- [153] **Silverstein R. M., Webster F.X. i Kiemle D.J.** *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. Warszawa : PWN, 2007.
- [154] **Karczewski J.** Badanie modyfikowanych struktur $SrTiO_3$ pod względem możliwości wykorzystania jako anody w tlenkowych ogniwach paliwowych. Gdańsk 2011. rozprawa doktorska.
- [155] **Bochentyn B.** Właściwości strukturalne i transportowe kompozytów tytanianu strontu z tlenkami przewodzącymi jonowo. Gdańsk 2012. rozprawa doktorska.
- [156] **Macdonald J.R. i Garber J.A.** Analysis of impedance and admittance data for solids and liquids. *J. Electrochem. Soc.* 1977, Tom 124, strony 1022-1030.
- [157] **Macdonald J.R.** Impedance Spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*. 1992, Tom 20, strony 289-305.
- [158] **Macdonald J.R. i Borsoukov E.** *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*. 2. Wiley, 2005.
- [159] **Boukamp B.A. i Blank D.H.A.** High-Precision Impedance Spectroscopy : A Strategy Demonstrated on PZT. *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control*. 2011, Tom 58.
- [160] **Crank J.** *Mathematics of Diffusion*. Londyn : Oxford University Press, 1956.
- [161] **Chen X., i inni.** Electrical conductivity relaxation studies of an epitaxial $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-d}$ thin film. *Solid State Ionics*. 2002, Tom 146, str. 405.
- [162] **Kim G., i inni.** Measurement of oxygen transport kinetics in epitaxial $La_2NiO_{4+\delta}$ thin films by electrical conductivity relaxation. *Solid State Ionics*. 2006, Tom 177, str. 1461.
- [163] **den Otter M.W., i inni.** Reactor Flush Time Correction in Relaxation Experiments. *J. Electrochem. Soc.* 2, 2001, Tom 148, str. J1.
- [164] <https://www.wavemetrics.com/products/igorpro/igorpro.htm>.
- [165] **Wagner J.B. i Wagner C.** Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides. *J. Chem. Phys.* 1957, Tom 26, strony 1597-1601.
- [166] **Huggins R.A.** Simple Method to Determine Electronic Conductivity in Mixed A Review and Ionic Components of the Conductors. *Ionics*. 2002, Tom 8, strony 300-313.
- [167] **Weppner W. i Huggins R.A.** Ionic conductivity of alkali metal chloroaluminates. *Phys. Lett. A*. 1976, Tom 58, strony 245-248.
- [168] **Wagner C.** Galvanische Zellen mit festen Elektrolyten mit gemischter Stromleitung. *Z. Elektrochem.* 1956, Tom 60, strony 4-7.
- [169] **Hebb M.H.** Electrical Conductivity of Silver Sulfide. *J. Chem. Phys.* 1952, Tom 20, strony 185-186.
- [170] **Riess I.** Review of the limitation of the Hebb-Wagner polarization method for measuring partial conductivities in mixed ionic-electronic conductors. *Solid State Ionics*. 1996, Tom 91, strony 221-232.

- [171] **Riess I.** Measurements of electronic and ionic partial conductivities in mixed conductors, without the use of blocking electrodes. *Solid State Ionics*. 1991, Tom 44, strony 207-214.
- [172] **Riess I.** Measurement of ionic conductivity in semiconductors and metals. *Solid State Ionics*. 1991, Tom 44, strony 199-205.
- [173] **Riess I. i Safadi R.** Problems with Hebb-Wagner polarization measurements due to overpotentials and decomposition of the sample. *Solid State Ionics*. 1994, Tom 72, strony 3-6.
- [174] **Riess I.** Analysis of Hebb-Wagner polarization measurements under relatively high applied voltages. *Solid State Ionics*. 1993, Tom 66, strony 331-336.
- [175] **Riess I.** Four point Hebb-Wagner polarization method for determining the electronic conductivity in mixed ionic-electronic conductors. *Solid State Ionics*. 1992, Tom 51, strony 219-229.
- [176] **Riess I. i Safadi R.** Failure of Hebb-Wagner polarization measurements due to decomposition of the sample. *Solid State Ionics*. 1993, Tom 59, strony 99-108.
- [177] **He L.-H., i inni.** Ionic conductivity of undoped BaTiO_{3-d} with electron transfer suppressed. *Solid State Ionics*. 2005, Tom 176, strony 929-935.
- [178] **Lee K.-C. i Yoo H.-I.** Hebb-Wagner-type polarization/relaxation in the presence of the cross effect between electronic and ionic flows in a mixed conductor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1999, Tom 60, strony 911-927.
- [179] **Kim K.-H., i inni.** Current vs. voltage behavior of Hebb-Wagner ion-blocking cell through compound $(\text{Bi}_{1.46}\text{Y}_{0.54}\text{O}_3)$ decomposition and decomposition kinetics. *Solid State Ionics*. 2014, Tom 267, strony 9-15.
- [180] **Guo X. i Maier J.** On the Hebb-Wagner polarization of SrTiO_3 doped with redox-active ions. *Solid State Ionics*. 2000, Tom 130, strony 267-280.
- [181] **Maier J.** On the electronic conductivity of composite electrolytes. *Solid State Ionics*. 1988, Tomy 28-30, str. 1073.
- [182] **Litzelman S.J. i Tuller H.L.** Measurement of mixed conductivity in thin films with microstructured Hebb-Wagner blocking electrodes. *Solid State Ionics*. 2009, Tom 180, strony 1190-1197.
- [183] **Miruszewski T., i inni.** Determination of the ionic conductivity of Sr-doped lanthanum manganite by modified Hebb-Wagner technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016, Tom 91, strony 163-169.
- [184] **Li Z., i inni.** *SOFC-III*. The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 1993. str. 171.
- [185] **Zheng F. i Pedderson L.R.** Phase Behavior of Lanthanum Strontium Manganites. *Journal of The Electrochemical Society*. 8, 1999, Tom 146, strony 2810-2816.
- [186] **Shirai Y., i inni.** Crystal structure and thermal expansion behavior of oxygen stoichiometric lanthanum strontium manganite at high temperature. *Solid State Ionics*. 2014, Tom 256, strony 83-88.
- [187] **Park J.H. i Blumenthal R.N.** Electronic Transport in 8 Mole Percent Y_2O_3 - ZrO_2 . *J Electrochem Soc*. 1989, Tom 136, strony 2867-2876.
- [188] **Garzon F., i inni.** Dense diffusion barrier limiting current oxygen sensors. *Sens Actuators, B*. 1998, Tom 50, strony 125-130.
- [189] **Huggins R.A.** *Diffusion in Solids Recent Developments*. Nowy Jork : Academic Press, 1975. str. 450.
- [190] **Shannon R.D.** Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr*. 1976, Tom A32, str. 751.

- [191] **Li J., Li S. i Alim M.A.** The effect of reducing atmosphere on the SrTiO₃ based varistor-capacitor materials. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2006, Tom 17, strony 503–508.
- [192] **Yoon J.S., i inni.** Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_xTi_{1-x}O₃ perovskite for solid oxide fuel cell anodes. *Materials Science and Engineering B*. 2012, Tom 177, strony 151–156.
- [193] **Fagg D.P., i inni.** Stability and mixed ionic–electronic conductivity of (Sr,La)(Ti,Fe)O₃ perovskites. *Solid State Ionics*. 2003, Tom 156, strony 45–57.
- [194] **Szot K. i Speier W.** Surfaces of reduced and oxidized SrTiO₃ from atomic force microscopy. *Phys. Rev. B*. 1999, Tom 60, strony 5909–5926.
- [195] **Szot K., i inni.** Nature of the surface layer in ABO₃-type perovskites at elevated temperatures. *Appl. Phys. A*. 1996, Tom 62, strony 335–343.
- [196] **Bruggeman D.A.G.** Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Ann. Phys.* 1935, Tom 416, strony 636–664.
- [197] **Mott N.F.** Metal-Insulator Transition. *Rev. Mod. Phys.* 1968, Tom 40, str. 677.
- [198] **Stevenson J.W., i inni.** Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (M = Sr, Ba, Ca). *J. Electrochem. Soc.* 1996, Tom 143, strony 2722–2729.
- [199] **Evarestov R.A., i inni.** Single impurities in insulators: Ab initio study of Fe-doped SrTiO₃. *Phys. Rev. B*. 6, 2003, Tom 67, str. 64101.
- [200] **Hui S.Q.** Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as a solid oxide fuel cell anode. McMaster University, 2000. rozprawa doktorska.
- [201] **Haile S.M., Staneff G. i Ryu K.H.** Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites. *J Mat Sci*. 2001, Tom 36, strony 1149 – 1160.
- [202] **Kingery W.D.** Plausible Concepts Necessary and Sufficient for Interpretation of Ceramic Grain-Boundary Phenomena: I, Grain-Boundary Characteristics, Structure, and Electrostatic Potential. *J. Am. Ceram. Soc.* 1974, Tom 57, strony 1-8.
- [203] **Li X., i inni.** Synthesis and electrical properties of Co-doped Y_{0.08}Sr_{0.92}TiO_{3-δ} as a potential SOFC anode. *Solid State Ionics*. 2008, Tom 179, strony 1588–1592.
- [204] **Cook R.L., MacDuff R.C. i Sammells A.F.** Gas-Phase CO₂ Reduction to Hydrocarbons at Metal/Solid Polymer Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.* 1990, Tom 137, strony 187-189.
- [205] **Cook R.L. i Sammells A.F.** On the systematic selection of perovskite solid electrolytes for intermediate temperature fuel cells. *Solid State Ionics*. 1991, Tom 45, strony 311-321.
- [206] **Shan K. i Guo X.M.** Electrical conduction behavior of A-site deficient (Y,Fe) co-doped SrTiO₃ mixed ionic-electronic conductor. *Materials Letters*. 2013, Tom 113, strony 126–129.
- [207] **Shan K. i Guo X.M.** Electrical properties of (Y_{0.08}Sr_{0.92})_{1-x}Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-d} mixed conductor. *Electrochimica Acta*. 2015, Tom 154, strony 31–34.
- [208] **Stevenson J.W., i inni.** Defect Structure of Y_{1-y}Ca_yMnO₃ and La_{1-y}Ca_yMnO₃: I. Electrical Properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 1, 1993, Tom 102, strony 175-184.
- [209] **German M. i Kovba L.M.** X-ray crystallographic investigation of the CaO–Y₂O₃–TiO₂ system. *Inorg Mater*. 1983, Tom 19, strony 1712–1713.
- [210] **Lupetin P., Gregori G. i Maier J.** Mesoscopic charge carriers chemistry in nanocrystalline SrTiO₃. *Ang. Chem. Int. Edit*. 2010, Tom 52, strony 10123-10126.
- [211] **Gregori G., i inni.** Seebeck coefficient and electrical conductivity of mesoscopic nanocrystalline SrTiO₃. *J Mater Sci*. 2013, Tom 48, strony 2790–2796.

- [212] **Gregori G., Lupetin P. i Maier J.** Huge electrical conductivity changes in SrTiO₃ upon reduction of the grain size to the nanoscale. *ECS Transactions*. 1, 2012, Tom 45, strony 19-24 .
- [213] **Guo X. i Kim S.** *Nanostructured Ionic and Mixed Conducting Oxides*. Annual Review of Nano Research, 2008. Tom 2, rozdział 11.
- [214] **Miruszewski T., i inni.** Synthesis and structural properties of (Y,Sr)(Ti, Fe,Nb)O₃ perovskite nanoparticles fabricated by modified polymer precursor method. *Solid State Sciences*. 2016, Tom 59, strony 1-6.
- [215] **Ianculescu A., i inni.** Formation and properties of some Nb-doped SrTiO₃-based solid solutions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003, Tom 72, strony 173-180.
- [216] **Kumar S., Messing G.L. i White W.B.** Metal Organic Resin Derived Barium Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Tom 76, strony 617-624.
- [217] **Lupetin P.** Charge carrier defect chemistry of nanoscopic SrTiO₃. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Universität Stuttgart, 2012. rozprawa doktorska.
- [218] **Aplan F.F. i Simkovich G.** Electrical conductivity and seebeck voltage of Fe₂O₃, pure and doped, as a function of temperature and oxygen pressure. *Solid State Ionics*. 1984, Tom 12, strony 271-276.
- [219] **Hong Kim K., S. Han Lee i Shi Choi J.** Electrical conductivity of pure and doped α -ferric oxides. *J Phys Chem Solids*. 1985, Tom 46, 3, strony 331-338.