

## Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

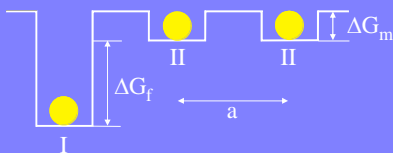
---

---

---

### STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Model



Kryształ jonowy, MeX, zdefektowanie typu Frenkla  
 I – położenie węzłowe, II – położenie międzywęzłowe  
 a – odległość pojedynczego skoku,  
 $\Delta G_f$  – energia tworzenia defektu,  
 $\Delta G_m$  – energia aktywacji migracji,

---

---

---

---

---

---

---

---

### STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

Model

$N_N$  – liczba pólerek węzłowych,  $N_i$  – liczba pólerek międzywęzłowych  
 $n_N$  – liczba jonów w polach węzłowych,  $n_i$  – liczba jonów w polach międzywęzłowych

$$\sigma = \left[ \left\{ n_i + n_N \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_f}{R \cdot T}\right) \right\} \cdot \left\{ \frac{N_i}{N_i + N_N} \right\} \right] \cdot \left[ \left\{ \frac{v \cdot (z \cdot e \cdot a)^2}{k \cdot T} \right\} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_m}{R \cdot T}\right) \right]$$

$$\sigma = A \cdot B$$

A – współzwiązan z ilością nośników ładunku,  
 B – współzwiązan z ruchliwością nośników ładunku.

---

---

---

---

---

---

---

---

**STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO**

Ilość nośników – A

$\alpha\text{-AgI}$  – jest duża

$$A \approx \frac{n_i \cdot N_i}{N_i + N_N}$$

pojedyncze nośniki,  
niestabilne położenie nośników,  
słabe przewodnictwo,

$\alpha\text{-AgI}$  – jest mała

$$A \approx \frac{(n_i + n_N) \cdot N_i}{N_i + N_N}$$

Dobre przewodnictwo pod warunkiem, że liczba  $N_N$  jest wysoka → dobre przewodnictwo występuje w strukturach, w których liczba dostępnych położeń międzywęzłowych o identycznej lub niewiele wyższej energii jest znaczna.

Przykład

- w  $\alpha\text{-AgI}$  dwa kationy  $\text{Ag}^+$  mogą zajmować 20 pozycji ( $n=0,05$ )  
 $n = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 0,1$  w 200°C
- w  $\beta\text{-Ag}_2\text{I}_2$  10 kationów  $\text{Ag}^+$  zajmują 32 miejsc (pręci  $n=0,29$ )  
 $n = 0,3 \cdot 10^{-1} = 0,03$  w 30°C

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

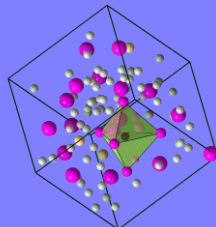
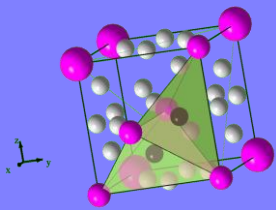
**STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO**

$\alpha\text{-AgI}$

$\text{Im}\bar{3}\text{m}$

$\text{RbAg}_4\text{I}_5$

$\text{P4}_3\text{2}$




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO**

Ilość nośników – A

Dobre przewodnictwo występuje w strukturach, w których liczba dostępnych położeń międzywęzłowych o identycznej lub niewiele wyższej energii jest znaczna. **ALE** wzrost liczby ruchliwych nośników w pozycjach międzywęzłowych powoduje wzrost  $\Delta G_f$  pomimo wyższych wartości entropii (wzrost nieuporządkowania). Przyczyną jest odpychanie jednoimiennych jonów – pojawia się czynnik  $\Delta G_{rep}$ .

Energia odpychania pomiędzy jednoimiennymi jonami jest minimalna wówczas gdy jony te mają najniższy możliwy ładunek – są jednowartościowe.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

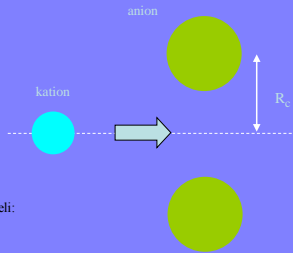
---

---

---

**STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO**

Ruchliwość nośników – B



ruchliwość jest większa jeżeli:

$$r_{Me^+} + r_{X^-} < R_C$$

---

---

---

---

---

---

---

---

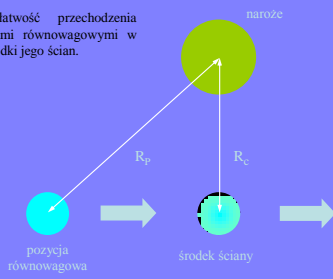
---

---

**STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO**

Ruchliwość nośników – B

Wysoka przewodność sugeruje łatwość przechodzenia ruchliwych jonów pomiędzy pozycjami równowagowymi w wielościanie koordynacyjnym przez środek jego ścian.



Warunkiem łatwego przejścia ruchliwego jonu przez środek ściany jest jak największa wartość:

$$\frac{R_c}{R_p}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO**

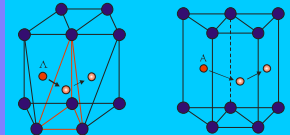
Ruchliwość nośników – B

Wielościan	L.K.	$R_c/R_p$
sześcian	8	0,709
ośmiościan	6	0,817
czworościan	4	0,942
trójkąt	3	1

Przewodzenie jest łatwiejsze w przypadku gdy nośnik ładunku ma niską liczbę koordynacyjną

**Przykład**

w związkach typu  $A_nMO_3$  (np.  $Li_xMnO_2$ ) kation A może znajdować się w luce tetraedrycznej (L.K.=4) lub w otoczeniu trygonalnym (L.K.=6). Różnice w przewodności sięgają czterech rzędów.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektroceramika

## STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

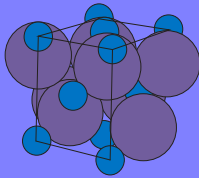
### Ruchliwość nośników – B

B jest proporcjonalne do  $a^2$ . Jeżeli wakancji jest niewiele, przeskoki występują jedynie pomiędzy sąsiadującymi pozycjami. Sytuacja taka powoduje niską ruchliwość jonów i w konsekwencji niską przewodność.

Wysoka przewodność niektórych materiałów o niewielkiej liczbie wakancji sugeruje istnienie pustek pomiędzy pozycjami węzłowymi a nieobsadzonymi pozycjami międzywęzłowymi, ... ale również niestety *vice versa*

#### Przykład

ZnS – słaby przewodnik jonowy pomimo istnienia dużej liczby wakancji – 50% pozycji tetraedycznych oraz wszystkie oktaedryczne. Przyczyną jest gęste, regularne ułożenie jonów siarki.



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektroceramika

## STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

### Ruchliwość nośników – B

W strukturze szkieletowej (sztywna sieć o wiązaniach kowalencyjnych – ruchliwa podsieć nośników) liczba koordynacyjna ruchliwych jonów jest wysoka, lecz wiązania jon – szkielet są słabe.

Im słabsze wiązania szkielet – jon tym większa ruchliwość nośników ładunku.

#### Przykład

Związki o strukturze hollandytu



$K_2O_2 > -O_2^{2-} > O_2^{2-}$  Większa przewodność  $K^+$  pomimo większego promienia jonowego wynika z większego oddziaływania K-O w wiązaniu K-O a w konsekwencji wzrost przewodności słabszego oddziaływania K-O w stosunku do Na-O.

Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektroceramika

## STRUKTURALNY ASPEKT PRZEWODNICTWA JONOWEGO

### Ruchliwość nośników – B

Im większa polaryzowalność jonów szkieletu tym większa ruchliwość nośników ładunku.

#### Przykład

	$\sigma_{300K}$ , S·cm <sup>-1</sup>	$E_g$ , eV
PbF <sub>2</sub>	$\sim 10^{-3}$	0,45
CaF <sub>2</sub>	$\sim 10^{-8}$	1,04

Im większa polaryzowalność ruchliwych jonów tym większa ich ruchliwość.

#### Przykład

W podobnych typach struktury jony srebra osiągają większe przewodności niż jony sodu pomimo większego promienia jonowego

Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektroceramika

**Ogólne Kryteria Przewodnictwa Jonowego**

- I. Maksymalna przewodność wybranego jonu;
- II. Minimalna przewodność elektronowa oraz innych jonów;

Na przykładzie przewodnika jonów tlenu

1. Kryterium braku przewodnictwa elektronowego wyklucza stosowanie związków zawierających pierwiastki mogące występować na różnych stopniach utlenienia (Mn, Cr, V, W, ...). W przypadku stosowania materiałów domieszkowanych (a także zanieczyszczonych) należy zwrócić uwagę aby nie tworzyły one dodatkowych poziomów w przerwie energetycznej;
2. Kryterium braku przewodnictwa jonów innych niż tlenowych wyklucza związki zawierające niewielkie, jednowartościowe kationy oraz aniony o promieniach porównywalnych z tlenowym.

Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektroceramika

**Strukturalne Kryteria Przewodnictwa Jonowego****Wysokie stężenie wakancji**

Warunek spełniony jest przez trzy typy struktur:

- A1. Struktury zdelektowane, w których warunek stechiometryczności narzuca częściowe niezapełnienie normalnych pozycji tlenowych –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;
- A2. Struktury domieszkowane (roztwory stałe), w których wakancje anionowe kreowane są poprzez częściowe podstawienie rodzimych kationów przez kationy o niższej wartościowości –  $\text{ZrO}_2$ ;
- A3. Struktury międzywęzłowe, w których anion zajmuje z definicji pozycje międzywęzłowe. Przypadek taki ma miejsce przede wszystkim w związkach zawierających małe kationy (Li), niespotykany w przypadku anionów tlenkowych.

Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektroceramika

**Strukturalne Kryteria Przewodnictwa Jonowego****Otwarte ścieżki dyfuzji**

Struktura krystaliczna spełniająca to kryterium powinna być:

1. rzadko upakowana;
2. o dużym stosunku ilościowym tlen/kation – kation o wysokiej wartościowości;
3. o niskiej liczbie koordynacyjnej kationu;
4. o dużym promieniu jonowym kationu.

B1. Tlenki o niskiej gęstości upakowania lub sole tlenowe dużych, wielowartościowych kationów;

B2. Struktury tunelowe lub klatratowe kationów o wysokiej wartościowości z jonowo związanymi anionami nie tworzącymi ciągłej podsieci.

Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektroceramika

**Strukturalne Kryteria Przewodnictwa Jonowego****Słabe wiązania**

Trzy typy struktur spełniających ten warunek to:

- C1. Struktury metastabilne, zwłaszcza na granicy niestabilności i/lub stabilizowane jonami o dużych promieniach jonowych. Roztwory stałe tlenków z kationami o zróżnicowanych promieniach jonowych.
- C2. Szkieł utworzone z tlenków zawierających wielowartościowe kationy o dużych promieniach jonowych i tej samej wartościowości.
- C3. Tlenki o rzadkim upakowaniu zawierające różnego rodzaju połączenia tlenowe o zróżnicowanej sile połączeń.

Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

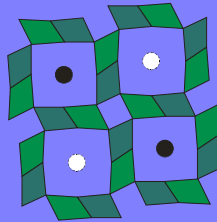
---

Elektroceramika

**Przewodniki Kationowe****Hollandyty – K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>**

Grupa związków o specyficznej strukturze kanalowej z jednowymiarowym uporządkowaniem kationów. Przykładowymi przedstawicielami są: K<sub>2</sub>Mg<sub>8</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, K<sub>5,5</sub>Al<sub>1,5</sub>Ti<sub>6,5</sub>O<sub>16</sub>, K<sub>1,2</sub>Ni<sub>1,2</sub>Ti<sub>6,2</sub>O<sub>16</sub>.

Struktura złożona jest z nieregularnych oktaedrów np. TiO<sub>6</sub> oraz MgO<sub>6</sub>, połączonych narożami i krawędziami, tworzących sztywne szkielet. Układ oktaedrów tworzy duże kanały, którymi przemieszczają się jony potasu.



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

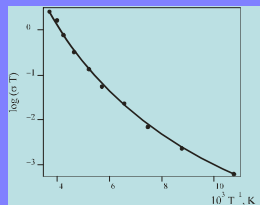
---

---

Elektroceramika

**Przewodniki Kationowe****Hollandyty – K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>**

Przewodność jonowa hollandytów silnie zależy od częstotliwości prądu zaś temperaturowa zależność przewodnictwa w układzie Arrheniusa nie jest prostopadła. Zjawiska te związane są z powstawaniem w kanałach dodatkowych barier potencjału, którymi mogą być defekty strukturalne bądź domieszki. Bariery te dzielą kanały na segmenty.



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

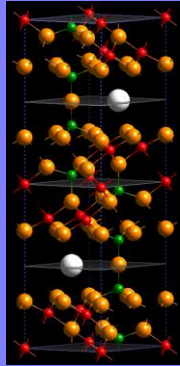
---

Elektroceramika

**Przewodniki Kationowe**Beta'-Alumina – Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>

Beta tlenki glinu – związki z układu  $M_2O \cdot Al_2O_3$  (gdzie  $M_2O$  – tlenek metalu alkalicznego, najczęściej sodu) o proporcjach zbliżonych do 1 : 11. Komórka elementarna  $\beta'$ - $Al_2O_3$  składa się z dwóch obszarów o różnych gęstościach upakowania:

a. bloki spinelowe – obszary gęstego upakowania 32 jonów tlenu z 18 jonami glinu rozmieszczonych w lukach okta- i tetraedrycznych;  
 b. płaszczysty przewodzenia – luźno upakowane warstwy zawierające jony tlenu i sodu.



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

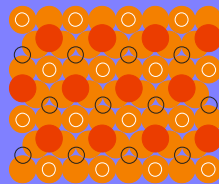
---

Elektroceramika

**Przewodniki Kationowe**Beta'-Alumina – Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>

O właściwościach przewodzących beta-aluminy decyduje struktura płaszczystego przewodzenia. Występują trzy pozycje, które mogą być obsadzone przez jony sodu:

a. pozycje Beevera-Rosa – jon sodu otoczony jest przez trzy jony tlenu z jednego bloku spinelowego i trzy z drugiego;  
 b. pozycje anti-Beevera-Rosa – jon sodu otoczony jest przez trzy jony tlenu z jednego bloku spinelowego i jeden jon tlenu z drugiego;  
 c. pozycje międzytlenowe – pomiędzy położeniami BR i a-BR.



- - tlen w bloku spinelowym;
- - tlen w płaszczystym przewodzeniu;
- - pozycja Beevera – Rosa;
- - pozycja anti-Beevera – Rosa

Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

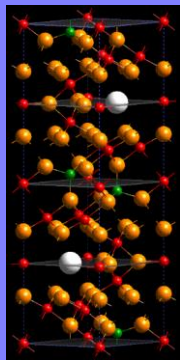
---

---

Elektroceramika

**Przewodniki Kationowe**Beta''-Alumina – Ca<sup>2+</sup>

W przypadku wprowadzenia do struktury beta'-aluminu niewielkich ilości innych kationów jedno- lub dwuwartościowych można otrzymać związek o stechiometrii zbliżonej do  $Na_2O \cdot 5,5 Al_2O_3$  i podobnym typie struktury –  $\beta''$ - $Al_2O_3$ . Różnice polegają na zmianie otoczenia jonów sodu – pozycje BR i a-BR są takie same co prowadzi również do powstawania nadstruktury luk kationowych.



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

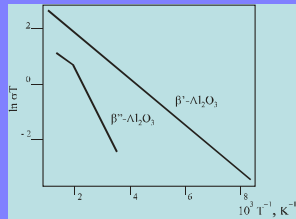
---

---

---

**Przewodniki Kationowe**

Beta''-Alumina – Ca<sup>2+</sup>



Różnice strukturalne prowadzą do różnic w temperaturowych zależnościach przewodnictwa. W przypadku beta''-aluminu jest ona prostoliniowa podczas gdy w przypadku beta'-aluminu widoczne są dwa odcinki.

---

---

---

---

---

---

---

---

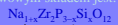
---

---

**Przewodniki Kationowe**

NASICON-y – Na<sup>+</sup>

Natrium Superionic Conductor – rodzina przewodników jonów sodowych, szklistych lub krystalicznych (stechiometrycznych i roztworów stałych), w układzie Na<sub>x</sub>O – ZrO<sub>2</sub> – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – SiO<sub>2</sub>. Podstawowym składem jest:



Ilość sodu związana jest ze stosunkiem molowym P do Si zaś skład z x ≈ 2 (1,8 – 2,4) określa się jako „prawdziwy” NASICON. Związki o tych składach posiadają przewodność przekraczającą 0,3 (Ω cm)<sup>-1</sup> w temperaturze 300°C.

Główną wadą materiałów z tej grupy są słabe właściwości mechaniczne oraz stosunkowo duża reaktywność z ciekłym sodem.

---

---

---

---

---

---

---

---

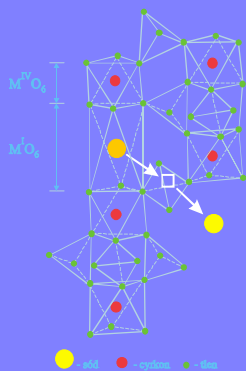
---

---

**Przewodniki Kationowe**

NASICON-y – Na<sup>+</sup>

Struktura NASICON-u opisana jest jednostką strukturalną (SBU) składającą się z dwóch nakładających się oktaedrow ZrO<sub>6</sub> połączonych tetraedrami (Si,P)O<sub>4</sub>. Krzem i fosfor rozmieszczone są statystycznie. SBU połączone są tetraedrami (Si,P)O<sub>4</sub> w łańcuchy wzdłuż osi Z. Pomiędzy pozycjami Na<sup>+</sup> ulokowanymi wewnątrz SBU występują szersze lub węższe kanały dyfuzji (> 0,49 nm).




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

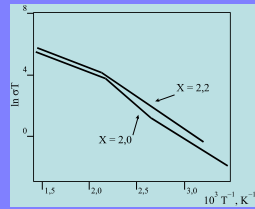


## Przewodniki Kationowe

NASICON-y – Na<sup>+</sup>

Związki o składzie określonym przez  $1,8 \leq x \leq 2,2$  mają symetrię jednoskośną a w wyższych temperaturach romboedryczną. Związki o innych  $x$  jedynie symetrię romboedryczną niezależnie od temperatury. Zmiany symetrii sieci wpływają na temperaturową zależność przewodnictwa.

Środkowy odcinek na wykresie dla  $x = 2,0$  przypisywany jest obszarowi przejścia fazowego.



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

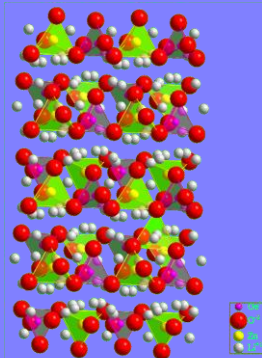
## Przewodniki Kationowe

LISICON-y – Li<sup>+</sup>

Lithium Superionic Conductor – szereg przewodników jonów litu o podobnym co NASICON-y typie budowy. Podstawowym związkiem jest:



Kationy tworzące sztywny szkielet znajdują się w tetraedrycznym otoczeniu jonów tlenu. Każdy jon tlenu otoczony jest przez cztery kationy. Oddziaływanie pomiędzy nimi prowadzi do polaryzacji anionów tlenowych – ładunek przesunięty jest w kierunku od kationów litu do kationów cynku i germanu. Zmniejsza to oddziaływanie tlen – ruchliwy jon litu (jon litu silnie oddziałuje elektrostatycznie niż jon sodu). Lit zajmuje dwie pozycje – jedną w sztywnym szkielecie (11 jonów), drugą luźno związaną (3 jony).



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

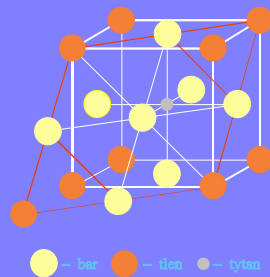
---

---

## Struktury Przewodników Jonowych

Perowskity – Przewodniki Anionowe – O<sup>2-</sup>

Perowskity – grupa związków o wzorze ogólnym  $\text{ABC}_3$ , tworzących sieć regularną, w której część anionów z płaszczyzny gęstego heksagonalnego ułożenia zastąpiona jest dużymi kationami. Kationy mogą występować w połączeniach –  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{IV}}$ ,  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{III}}$  gdy anionem jest tlen lub  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{II}}$  gdy anionem jest halogenek.



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektroceramika

## Struktury Przewodników Jonowych

## Perowskity

O stabilności struktury perowskitu oraz jego przewodności jonowej decydują:

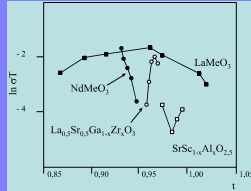
a. czynnik tolerancji:

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

b. wolna objętość właściwa (specific free volume);

c. deficyt tlenu -  $ABO_{3-\delta}$

Idealną, kubiczną, strukturę posiadają perowskity z czynnikiem tolerancji równym  $t = 1$ . Struktura jest stabilna w przedziale  $0,75 < t < 1$  zaś regularna dla  $t > 0,95$ . Z rozważań krystalograficznych wynika, że maksimum przewodnictwa powinna posiadać struktura z  $t = 1$ .



Przewodniki Jonowe II



Elektroceramika

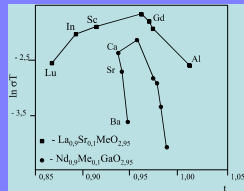
## Struktury Przewodników Jonowych

## Perowskity

Rzeczywiste zależności przewodności od czynnika tolerancji wskazują na istotny wpływ innych czynników strukturalnych przede wszystkim wolnej objętości właściwej. Kryterium to pozwala podzielić związki o strukturze perowskitu na dwie grupy: związki o małej i dużej swobodnej objętości właściwej.

## Perowskity o małej swobodnej objętości właściwej

Są to z reguły związki  $A^3B^3O_7$  modyfikowane do postaci:  $(A_{1-x}A_x)(B_{1-y}B_y)O_{3-\delta}$ . Deficyt tlenu nie przekracza istotnie wartości 0,05. Przykładowa zależność przewodnictwa funkcji czynnika tolerancji w tej grupie związków wykazuje maksimum. Związane jest to ze sprzężeniem wartości  $t$  z wielkością  $V$ .



Przewodniki Jonowe II



Elektroceramika

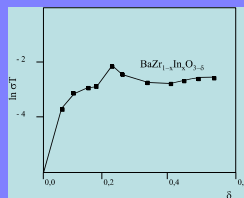
## Struktury Przewodników Jonowych

## Perowskity

## Perowskity o dużej swobodnej objętości właściwej

Związki o stechiometrii  $A^3B^3O_{7-\delta}$  z dużym deficytem tlenu  $\delta \approx 0,5$ . Równie często występują w strukturach perowskitu (nieporządkowane wakanje tlenu) jak i browniliteru (uporządkowane wakanje tlenu).

Związki o dużej wolnej objętości właściwej są zazwyczaj gorszymi przewodnikami niż analogiczne związki o małym  $V$ . Jedną z przyczyn może być krótko-dystansowe oddziaływanie wakanji anionowych prowadzące do lokalnych naprężeń sieciowych. Inne wystąpienie wakanji anionowych kowalencyjności wiązań związanych z pojawieniem się dużych kationów.



Przewodniki Jonowe II



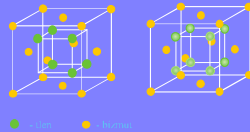
### Struktury Przewodników Jonowych

#### Tlenek Bismutu – Przewodnik Anionowy – O<sup>2-</sup>

Istnieją cztery odmiany tlenku bismutu – dwie trwałe ( $\alpha$ ,  $\delta$ ) oraz dwie metatrwałe ( $\beta$ ,  $\gamma$ ). Faza  $\delta$ , trwała od 730°C do 830°C ( $T_{mp}$ ), jest przewodnikiem jonów tlenu z przewodnością przewyższającą o kilka rzędów przewodność dwutlenku cyrkonu ( $\sim 1 \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$  w 730°C).

Wysokie przewodnictwo jest skutkiem:  
 -zdefektowania sieci (nieobsadzona jest 1/4 pozycji jonów tlenowych);  
 -dużej polaryzowalności jonu  $\text{Bi}^{3+}$  (wolna para elektronów  $6s^2$ );  
 -zdolności bismutu do zaakceptowania wysoce-zdefektowanego otoczenia;  
 Faza  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  krystalizuje w sieci regularnej (f.c.c) o strukturze fluorytu.

Modele zdefektowania:  
 - wakacje tlenowe uporządkowane wzdłuż  $\langle 111 \rangle$ ;  
 - statystyczny rozkład sześciu jonów tlenu w ośmiu dostępnych położeniach.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

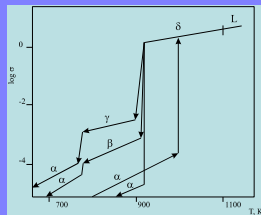
---

### Struktury Przewodników Jonowych

#### Tlenek Bismutu

Zależność temperaturowa przewodnictwa  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  jest typowa dla materiału z superjonowym przejściem fazowym.

Tlenek bismutu nie jest dobrym tworzywem konstrukcyjnym ze względu na:  
 -wąski zakres temperaturowy istnienia fazy przewodzącej;  
 -naprężenia mechaniczne związane z przemianą fazową:  $\alpha \leftrightarrow \delta$ ;  
 -możliwą redukcję jonu  $\text{Bi}^{3+}$  do metalicznego bismutu przy niskich ciśnieniach parcyjnych tlenu.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

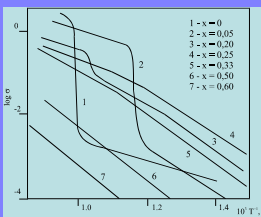
---

### Struktury Przewodników Jonowych

#### Stabilizowany Tlenek Bismutu – Przewodnik Anionowy – O<sup>2-</sup>

Zakres stabilności temperaturowej fazy  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  można poszerzyć przez wprowadzenie do sieci tlenku bismutu obcych kationów: dwuwartościowych (wapniowe), trójwartościowych (itr, lantanowe) lub pięciowartościowych (wanad, niob, tantal, fosfor).

Zależność temperaturowa przewodnictwa związku  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  wskazuje, że wzrost stabilności fazy przewodzącej, większa ilość obcych kationów, powoduje jednoczesny spadek przewodności.




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

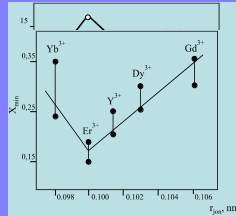
---

### Struktury Przewodników Jonowych

#### Stabilizowany Tlenek Bizmutu

Przewodność stabilizowanego  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  związana jest ze zmianami otoczenia w komórce elementarnej. Obserwowalne są dwie przeciwstawne tendencje:

- przewodność jonowa rośnie wraz ze wzrostem promienia jonowego obcego kationu – wzrastają średnie odległości pomiędzy kationami (siec jest rozpychana);
- minimalna ilość stabilizatora niezbędna do zachowania fazy przewodzącej ( $x_{\text{min}}$ ) wzrasta wraz ze wzrostem promienia jonowego – jednakże przewodność maleje ze wzrostem  $x$ .



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

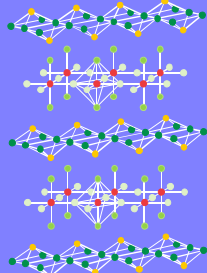
---

---

### Struktury Przewodników Jonowych

#### Tlenek Bizmutu – Tlenek Wanadu – Przewodnik Anionowy – $\text{O}^{2-}$

W układzie  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$  istnieją dwa związki wykazujące przewodnictwo jonowe: przewodnik jonowo-elektronowy,  $\text{BiVO}_4$ , oraz czysty przewodnik jonowy,  $\text{Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Związek ten występuje w trzech odmianach polimorficznych  $\alpha, \beta, \gamma$ , z których przewodząca jest faza wysokotemperaturowa  $\gamma$ . Tworzy ona strukturę warstwową złożoną z nakładających się na siebie warstw  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



● tlenek Bi ● tlenek V ● tlenek O  
● Szkielet I ● Szkielet II

Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

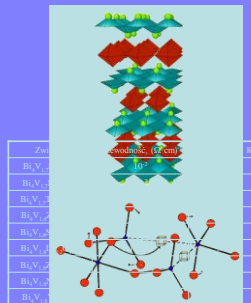
---

---

### Struktury Przewodników Jonowych

#### BIMEVOX-y – Przewodniki Anionowe – $\text{O}^{2-}$

Stabilizację fazy  $\gamma\text{-Bi}_2\text{V}_2\text{O}_{11}$  osiągnąć można przez podstawienie części kationów wanadu kationami o niższej wartościowości. Z podstawieniem tego typu związane są dwa zjawiska:  
a. przeszkoda w porządkowaniu się wakancji tlenowych prowadzącym do powstania faz nizejtemperaturowych;  
b. powstanie dodatkowych luk tlenowych związanych z różnicą pomiędzy wartościowościami;  
Ogólna zależność określająca stechiometrię BIMEVOX-ów ma postać:



Przewodniki Jonowe II

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---