

Popularnonaukowe streszczenie

Kształtowanie właściwości izolacyjnych materiałów wymaga poznania i zrozumienia różnych zjawisk decydujących o transporcie ciepła w materiale. W gotowym produkcie, np. natryskiwanej plazmowo ceramicznej warstwie, przewodnictwo cieplne jest wypadkową wielu czynników, np. składu chemicznego, składu fazowego, nieuporządkowania i zdefektowania struktury krystalicznej oraz porowatości. Ideą projektu jest badanie materiałów ceramicznych w sposób, który pozwoli na odizolowanie wpływu poszczególnych czynników, a tym dostarczy wiedzy na temat możliwych sposobów poprawiania właściwości izolacyjnych materiałów o ultra-niskim przewodnictwie cieplnym.

W kryształach jonowych ciepło przekazywane jest na drodze tak zwanego mechanizmu fononowego. Wraz ze wzrostem temperatury rośnie energia drgań atomów w sieci krystalicznej, a energia tych drgań przekazywana jest sąsiadnym atomom, które przekazują je następnym. W ten sposób różnica temperatur w ciebie powoduje przepływ fali cieplnej, a kwanty energii przekazywanej za pośrednictwem tej fali nazywamy fononami. Ograniczenie transportu ciepła w ciebie stałym polega zatem na ograniczeniu ruchu fononów. Podstawową przyczyną rozpraszania fononów dyfundujących przez kryształ są anharmoniczne drgania sieci krystalicznej. Zwiększeniu tego efektu sprzyja zaburzenie periodyczności struktury krystalicznej, np. obecność defektów punktowych oraz obcych atomów, przy czym najlepiej gdy różnią się one istotnie masą oraz promieniem jonowym od atomów, których pozycję zajmują.

Materiały badane w projekcie to tlenki o strukturze typu pirochloru i stechiometrii $A_2B_2O_7$. Tlenki z tej grupy, głównie $RE_2Zr_2O_7$ (RE – metale ziem rzadkich) stanowią jedne z najlepszych izolatorów cieplnych wśród materiałów ceramicznych, gdyż ich sieć krystaliczna charakteryzuje się dużym zdefektowaniem – w porównaniu do tlenków typu np. ZrO_2 , 1/8 atomów tlenu jest zastąpiona wakansami. Ponadto obecność dużych, ciężkich jonów RE^{3+} oraz mniejszych, lżejszych Zr^{4+} sprzyja anharmonicznym drganiom sieci. Badania prowadzone w ostatnich latach wykazały jednak, że istnieje możliwość dalszego obniżania przewodnictwa cieplnego tych materiałów, nawet o 20-30%.

Celem projektu jest analiza zjawisk zachodzących w strukturze krystalicznej, decydujących o możliwości obniżania przewodnictwa cieplnego pirochlorów. Materiały syntezowane będą metodą typu zol-żel i spiekane. Podstawianiem substytucyjnych kationów A' i B' odpowiednio w pozycjach A i B, zgodnie z zapisem $(A_{1-x}A'_x)_2(B_{1-y}B'_y)_2O_7$ powoduje fluktuację masy, związaną z różnicą mas kationów w danej pozycji oraz fluktuację pola naprężeń w sieci krystalicznej, związaną z różnicą promieni jonowych. Należy się zatem spodziewać zmiany dynamiki sieci krystalicznej oraz właściwości sprężystych, a w konsekwencji silniejszego efektu rozpraszania fononowego. Kolejnym rozpatrywanym efektem strukturalnym jest przemiana fazowa pirochlor-zdefektowany fluoryt, powodowana zmianą składu. Wprowadzenie mniejszych kationów w pozycji A lub większych w pozycji B powoduje przesunięcie stosunku promieni jonowych w stronę krytycznej wartości 1,46 i zwiększenie stopnia nieuporządkowania sieci krystalicznej. W projekcie badany również będzie wpływ defektów powierzchniowych – granic ziaren oraz granic międzyfazowych.

Odpowiednio zaplanowane eksperymenty pozwolą rozróżnić zmiany przewodnictwa cieplnego wywołane jednymi zjawiskami przy wyeliminowaniu wpływu innych. Ilościowa ocena wpływu poszczególnych efektów strukturalnych na właściwości cieplne (dyfuzyjność cieplną, ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności cieplnej) pozwoli na stworzenie pół-empirycznego modelu, pozwalającego przewidywać przewodnictwo cieplne pirochlorów w funkcji stopnia podstawiania.

Projekt stanowi próbę lepszego poznania efektów strukturalnych wpływających na przewodnictwo cieplne oraz zbliżenia się do minimalnych wartości przewodnictwa cieplnego osiągalnych dla zdefektowanych kryształów jonowych. Tlenki o strukturze typu pirochloru są znakomitym materiałem do tego typu badań, jako że bardzo dobrze izolują ciepło i są bardzo podatne na modyfikację – istnieją tysiące możliwych składów, a ich właściwości mogą się radykalnie zmieniać pod wpływem podstawiania różnych kationów.