

Popularno-naukowe streszczenie projektu

Celem projektu jest opracowanie właściwości tlenków metali, wynikających z obecności w nich defektów punktowych w zakresie niewysokich temperatur (poniżej około połowy temperatury topnienia, zwanej temperaturą Tammanna). Tlenki metali mają budowę krystaliczną, w której atomy lub jony zajmują pozycje w węzłach sieci krystalicznej jednej z 230 możliwych grup przestrzennych. Jednakże kryształy o tak idealnym uporządkowaniu praktycznie nie istnieją. W rzeczywistych kryształach występuje szereg defektów. Defekty te mogą wystąpić zarówno w rozmieszczeniu elektronów walencyjnych – są to tzw. defekty elektronowe, jak i w rozmieszczeniu poszczególnych atomów lub jonów, zwanych defektami atomowymi lub jonowymi. Są dwa główne źródła ich tworzenia: drgania termiczne sieci krystalicznej oraz powszechne wśród tlenków odstępstwo od stechiometrii. W tym drugim przypadku, występuje odstępstwo od prawa stałości składu, sformułowane przez Daltona (należą więc do grupy bertolidów –przeciwieństwo daltonidów).

Formalnie zdefektowane ciało stałe traktuje się jako roztwór stały, w którym ‘rozpuszczalnikiem’ jest sieć krystaliczna, a ‘substancją rozpuszczoną’ są defekty punktowe. W przypadku niezbyt dużego stężenia tego roztworu (poniżej 0.1% atomowego) roztwór ten można traktować jako idealny. Czego głównym kryterium jest zaniedbywalne oddziaływanie pomiędzy defektami. W takim przypadku w chemii defektów zachodząca reakcja, w której występują defekty jako substraty lub produkty czyli tzw. reakcja kwazi-chemiczna, traktuje się analogicznie jak reakcja chemiczna zachodząca w rozcieńczonym roztworze rzeczywistym. Między innymi w stałej równowagi uczestniczą stężenia zamiast aktywności. Ma to miejsce w zakresie wysokich temperatur i pod niewielkimi stężeniami defektów. Jest to analogia do układów gazowych w wysokich temperaturach i niezbyt dużych ciśnieniach, gdzie również oddziaływania między cząsteczkami gazu są pomijane. Przeciwnie, gdy gaz schładzamy oraz sprężymy do wyższych ciśnień, wówczas oddziaływania między cząsteczkami gazowymi nie można pominąć, a efektem tych oddziaływań jest zjawisko skraplania gazu.

Analogicznie w ciałach stałych w obniżonych temperaturach oddziaływania pomiędzy defektami nie można pominąć. Wówczas, defekty punktowe, w miejsce ich statystycznego rozmieszczenia w całej sieci krystalicznej, oraz swobodnego ich ruchu, zaczynają grupować się tworząc większe skupiska: kompleksy, klastery, płaszczyzny ścinania czy też mini- zarodki nowych faz. Ponadto w tym przypadku ma miejsce tzw. zamrażanie reakcji defektowych. Innymi słowy niektóre reakcje kwazi-chemiczne, które ‘łatwo’ osiągają stan równowagi chemicznej w zakresie wysokich temperatur w niższych temperaturach nie osiągają stanu równowagi chemicznej, odpowiadającej zmienionym temperaturom.

Stosując model roztworu idealnego zdefektowania w tlenkach metali w zakresie wysokich temperatur udało się uzyskać zależności funkcyjne obejmujące koncentracje defektów i odstępstwo od stechiometrii z takimi wielkościami fizycznymi: jak przewodnictwo elektryczne, siła termoelektryczna, stała dielektryczna, współczynniki dyfuzji, właściwości optyczne itp. Natomiast brak jest takich opracowań dla zakresu niższych temperatur. Planowany projekt ma zadanie wypełnienie tej luki. Ponieważ ilość układów tlenkowych jest bardzo duża, więc nie-sposób opracować takich teorii dla wszystkich układów. W planowanym projekcie ograniczono się dla dwu przypadków: tlenki wanadu VO_2 , V_2O_5 , oraz roztwory stałe tlenku itru w tlenku cyrkonu, $(\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_2$. Obie wybrane grupy układów tlenkowych traktuje się jako układy modelowe (reprezentujące) dwóch głównych grup: tlenków o przewodnictwie elektronowym – tlenki wanadu oraz tlenków o przewodnictwie jonowym roztwory stałe tlenku itru w tlenku cyrkonu ..

Wróćmy ponownie do wspomnianego powyżej układu gazowego. Taki układ jest scharakteryzowany dwiema cechami: stężenie cząsteczek gazowych, oraz ich szybkość poruszania się. Podobnie w projekcie, badania eksperymentalne będą obejmować wielkości charakteryzujące stężenia defektów (odstępstwo od stechiometrii, przewodnictwo elektryczne, siła termoelektryczna) oraz badania charakteryzujące ruch defektów: pomiary współczynników dyfuzji. W opracowaniu teoretycznym zależności tych wielkości fizycznych jako funkcja temperatury, rozpatrywane będą dwa przypadki: model roztworu idealnego oraz model, w którym oddziaływania między-defektowe nie będzie zaniedbywane.