

Właściwości elektryczne i strukturalne wybranych nanokompozytów na bazie węgla

mgr inż. Piotr W. Gałaszkiwicz

Promotor:

prof. dr hab. inż. Tomasz N. Kołtunowicz

Właściwości elektryczne i strukturalne wybranych nanokompozytów na bazie węgla

- Dziedzina nauk inżynieryjno-technicznych

- Dyscyplina naukowa:

**automatyka, elektronika, elektrotechnika
i technologie kosmiczne**



POLITECHNIKA
LUBELSKA
WYDZIAŁ ELEKTROTECHNIKI
I INFORMATYKI

**Właściwości elektryczne i strukturalne
wybranych nanokompozytów
na bazie węgla**

mgr inż. Piotr W. Gałaszkiwicz

Promotor:

prof. dr hab. inż. Tomasz N. Kołtunowicz

Spis treści

Streszczenie.....	7
Abstrakt	8
Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów.....	9
1. Wstęp, cel, teza i zakres pracy	13
2. Przegląd literatury przedmiotu	18
2.1. Nanomateriały	18
2.2. Węglowe materiały nanokompozytowe	21
2.3. Nanokompozytowe węgliki metali – węgiel amorficzny, struktura i właściwości	22
2.4. Warstwowe węgliki metali przejściowych – MXeny	25
2.4.1. MXeny.....	25
2.4.2. Nanokompozyty na bazie MXenów	28
2.5. Model przenoszenia ładunków w nanokompozytach uwzględniający zjawisko tunelowania elektronów	30
2.6. Podsumowanie rozdziału	36
3. Materiały i metody badawcze	38
3.1. Wytwarzanie nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ oraz $(MoW)C+\alpha-C_y$...	38
3.2. Wytwarzanie nanokompozytów MXen-PCL	41
3.3. Metody badawcze w analizie składu chemicznego i struktury warstw nanokompozytów węglowych	42
3.3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa	42
3.3.2. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii	43
3.3.3. Dyfrakcja rentgenowska.....	44
3.3.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	45
3.4. Stanowisko do badań częstotliwościowo-temperaturowych parametrów elektrycznych nanokompozytów.....	46
3.5. Podsumowanie rozdziału 3	50
4. Badania nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$	52
4.1. Właściwości strukturalne i skład chemiczny nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$	52

4.2. Badania konduktywności nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$	57
4.3. Badania przenikalności dielektrycznej nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$	66
4.4. Podsumowanie rozdziału 4	71
5. Badania nanokompozytów (MoW)C+α-C_y.....	73
5.1. Właściwości strukturalne i badania składu chemicznego nanokompozytów (MoW)C+ α -C _y	73
5.2. Badania konduktywności nanokompozytów (MoW)C+ α -C _y	80
5.2.1. Konduktywność warstwy jednofazowej.....	81
5.2.2. Konduktywność warstwy dwufazowej.....	84
5.3. Badania przenikalności dielektrycznej nanokompozytów (MoW)C+ α -C _y	87
5.4. Podsumowanie rozdziału 5	91
6. Badania nanokompozytów MXen-PCL	93
6.1. Struktura i badania składu chemicznego nanokompozytów MXen-PCL	93
6.2. Zjawisko rezonansu RLC	96
6.3. Pojemność i indukcyjność nanokompozytu MXen PCL.....	100
6.4. Podsumowanie rozdziału 6	112
7. Wnioski końcowe i podsumowanie rozprawy	114
8. Literatura	118

Właściwości elektryczne i strukturalne wybranych nanokompozytów na bazie węgla

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej przedstawiono badania zmiennoprądowych właściwości elektrycznych, chemicznych oraz strukturalnych nanokompozytów węglowych obejmujących grupy warstwowych węglików metali w matrycy z węgla amorficznego oraz nanokompozytu zawierającego MXen. Analizie poddano trzy typy materiałów: $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$, $(MoW)C+\alpha-C_y$ oraz MXen-PCL. Nanokompozyty węglików metali przejściowych wytworzono metodą dwuzródłowego rozpylania magnetronowego, natomiast kompozyty MXen-PCL poprzez selektywne wytrawianie fazy MAX (Ti_3AlC_2) do Ti_3C_2 i ich połączenie z membranami z polikaprolaktonu.

Skład chemiczny określono metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EDS). Strukturę analizowano technikami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz spektroskopii fotoelektronów rentgenowskich (XPS). W nanokompozytach otrzymanych metodą rozpylania magnetronowego stwierdzono ziarnistą budowę, w której nanometryczne krystality węglików metali osadzone są w matrycy z węgla amorficznego. Badania nanokompozytów MXen-PCL potwierdziły poprawność procesu trawienia fazy MAX i typową, warstwową strukturę MXenu. Nanocząsteczki były równomiernie rozmieszczone wzdłuż włókien z PCL.

Właściwości zmiennoprądowe metodą spektroskopii impedancyjnej. Na podstawie częstotliwościowych charakterystyk konduktywności oraz współczynnika α ustalono, że przewodnictwo w nanokompozytach $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$, $(MoW)C+\alpha-C_y$ dla wszystkich próbek ma charakter dielektryczny i odbywa się drogą skokowej wymiany ładunku. Analiza przenikalności dielektrycznej w materiałach wykazała obecność przenikalności statycznej oraz wzrostu przenikalności wraz ze wzrostem temperatury na skutek tworzenia się dipoli w wyniku mechanizmu tunelowania. Dla nanokompozytu $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ określono mechanizm relaksacji przy pomocy modelu Cole-Cole.

W nanokompozytach MXen-PCL zaobserwowano występowanie szeregu minimów na częstotliwościowej charakterystyce pojemności i pokrywające się maksima na charakterystyce indukcyjności, świadczące o występowaniu równoległych rezonansów RLC w materiale na skutek przewodnictwa skokowego. Dodatkowo na charakterystyce kąta przesunięcia fazowego widoczny było szerokie maksimum, w których materiał wykazywał charakter indukcyjny.

Uzyskane wyniki badań pozwoliły szczegółowo scharakteryzować mechanizmy przewodnictwa oraz zjawiska relaksacyjne w analizowanych nanokompozytach, ujawniając ścisły związek między strukturą, składem chemicznym a obserwowanymi właściwościami elektrycznymi.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, spektroskopia impedancyjna, węgliki metali, MXeny.

Electrical and structural properties of selected carbon-based nanocomposites

Abstrakt

The doctoral dissertation presents a study of the alternating current electrical, chemical, and structural properties of carbon-based nanocomposites, including groups of layered metal carbides embedded in an amorphous carbon matrix, as well as a nanocomposite containing MXene. Three types of materials were analysed: $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$, $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ and MXene-PCL. Transition metal carbide nanocomposites were produced via dual-source magnetron sputtering, while MXene-PCL composites were obtained by selectively etching the MAX phase (Ti_3AlC_2) to Ti_3C_2 and combining it with membranes of biodegradable polycaprolactone polymer.

The chemical composition was determined using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The structure was analysed by X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). In the magnetron-sputtered nanocomposites, a granular structure was observed, consisting of nanocrystalline metal carbides embedded in an amorphous carbon matrix. Studies of the MXene-PCL nanocomposites confirmed the correctness of MAX phase etching and the typical layered structure of MXene. The nanoparticles were uniformly distributed along the PCL fibers.

The alternating current properties were investigated using impedance spectroscopy. Based on conductivity and α -factor frequency characteristics, it was established that conduction in the $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ and $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ nanocomposites for all samples exhibits dielectric nature and occurs by hopping charge transport. The analysis of dielectric permittivity in these materials revealed the presence of static permittivity and an increase in permittivity with temperature attributed to dipole formation due to tunneling mechanisms. For the $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ nanocomposites, the relaxation mechanism was determined using the Cole-Cole model.

In the MXene-PCL nanocomposites, a series of minima were observed on the frequency-dependent capacitance characteristics, with corresponding maxima on the inductance characteristics, indicating the occurrence of parallel RLC resonances in the material as a result of hopping conductance. Additionally, a broad maximum was visible on the phase angle characteristic, where the material exhibited inductive behavior.

The obtained results made it possible to thoroughly characterize the conduction mechanisms and relaxation phenomena in the analysed nanocomposites, revealing a strong correlation between their structure, chemical composition, and the observed electrical properties.

Keywords: nanocomposites, impedance spectroscopy, metal carbides, MXenes.

Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów

CMNC	– nanokompozyty ceramiczne (ang. <i>Ceramic Matrix Nanocomposites</i>)
MMNC	– nanokompozyty metaliczne (ang. <i>Metal Matrix Nanocomposites</i>)
PMNC	– nanokompozyty polimerowe (ang. <i>Polymer Matrix Nanocomposites</i>)
ISO	– Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna (ang. <i>International Organization for Standardization</i>)
CAD	– katodowe odparowywanie łukowe (ang. <i>Cathodic Arc Deposition</i>)
CVD	– chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>Chemical Vapor Deposition</i>)
HiPIMS	– rozpylanie magnetronowe o wysokiej mocy impulsu (ang. <i>High-Power Impulse Magnetron Sputtering</i>)
LCVD	– osadzanie laserowo wspomagane z fazy gazowej (ang. <i>Laser Chemical Vapor Deposition</i>)
PACVD	– wspomagane plazmą osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition</i>)
PLD	– pulsacyjne osadzanie laserowe (ang. <i>Pulse Laser Deposition</i>)
PVD	– fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. <i>Physical Vapor Deposition</i>)
EDS,EDXS	– spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>)
EELS	– spektroskopia strat energii elektronów (ang. <i>Electron Energy Loss Spectroscopy</i>)
GI-XRD	– dyfrakcja rentgenowska pod kątem poślizgowym (ang. <i>Grazing Incidence X-Ray Diffraction</i>)
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
XPS	– rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
XRD	– dyfrakcja rentgenowska (ang. <i>X-Ray Diffraction</i>)
a-C	– węgiel amorficzny (ang. <i>amorphous carbon</i>)
CNT	– nanorurki węglowe (ang. <i>Carbon Nanotubes</i>)
ECSD	– urządzenia do konwersji i magazynowania energii (ang. <i>Energy Conversion and Storage Device</i>)
fcc	– ściennie centrowana sieć sześcienna (ang. <i>face-centered cubic</i>)
FWHM	– szerokość połówkowa (ang. <i>Full Width at Half Maximum</i>)
HCl	– kwas chlorowodorowy

hcp	– struktura heksagonalną gęstego upakowania
HF	– kwas fluorowodorowy
LiF	– fluorek litu
Nc-MCs	– nanokompozytowe węgliki metali (<i>ang. nanocomposite Metal Carbides</i>)
PCL	– polikaprolakton
PE	– energia przejścia (<i>ang. pass energy</i>)
PPy	– pirol
PVDF-TrFE	– polifluorku winylidenu–fluorku trifluoroetyleny
rGo	– zredukowany tlenek grafenu (<i>ang. reduced Graphen oxide</i>)
SOI	– krzem na izolatorze (<i>ang. Silicon on Insulator</i>)
UHV	– ultra wysoka próżnia (<i>ang. Ultra High Vacuum</i>)
A	– pole powierzchni próbki, m^2
B	– susceptancja, S
C_0	– pojemność kondensatora próżniowego, F
C_P	– pojemność w równoległym obwodzie zastępczym, F
C_{PM}	– pojemność zmierzona przez miernik impedancji, F
C_S	– pojemność statyczna w szeregowym obwodzie zastępczym, F
d_A	– odległość między płaszczyznami atomowymi, Å
d	– odległość między stykami, m
e	– ładunek elektronu, $1,602 \cdot 10^{-19}$ C
E_0	– amplituda natężenia pola elektrycznego, V/m
E_b	– energia wiązania, eV
E_k	– energia kinetyczna emitowanego elektronu, eV
f	– częstotliwość, Hz
$f_{1/2}$	– częstotliwość przy której przenikalność zmniejsza się dwukrotnie, Hz
f_{max}	– częstotliwość w maksimum
f_r	– częstotliwość rezonansowa, Hz
F_{ar}	– przepływ argonu w trakcie rozpylania, sccm
G	– konduktancja, S/m
$h\nu$	– energia fotonu, eV
I_C	– pojemnościowa składowa prądu urojonego, A
I_i	– prąd targetu węglowego, A
I_L	– składowa urojona prądu, A
I_M	– indukcyjna składowa prądu urojonego, A
I_R	– prąd targetu metalicznego, A
I_W	– rzeczywista składowa prądu, A
J	– jednostka urojona
j	– gęstość prądu, A
j_1	– pierwsza składowa gęstości prądu tunelowania, A/m ²
j_2	– druga składowa gęstości prądu tunelowania, A/m ²
j_3	– trzecia składowa gęstości prądu tunelowania, A/m ²

j_I	– sumaryczna składowa gęstości prądu, A/m ²
j_{IT}	– urojona składowa gęstości prądu tunelowania, A/m ²
j_r	– składowa rzeczywista prądu tunelowania, A/m ²
k	– stała Boltzmanna, 8,617·10 ⁻⁵ eV/K
K	– współczynnik kształtu
L	– rozmiar krystalitu, nm
L_P	– indukcyjność w równoległym obwodzie zastępczym, H
L_{PM}	– indukcyjność zmierzona przez miernik impedancji, H
L_S	– indukcyjność w szeregowym obwodzie zastępczym, H
N	– koncentracja studni potencjału
n	– rząd dyfrakcji
n_c	– liczba zwojów na jednostkę długości
P	– prawdopodobieństwo tunelowania elektronu
$P(T)$	– prawdopodobieństwo tunelowania elektronu na jednostkę czasu i objętości
P_M	– moc tarczy węglowej, W
P_W	– moc targetu metalicznego, W
p_s	– ciśnienie gazu w komorze w trakcie rozpylania, Pa
Q	– dobroć
r	– odległość przeskoku elektronu, nm
R^2	– współczynnik determinacji
R_B	– promień lokalizacji elektronu w studni potencjału tzw. promień Bohra
R_P	– rezystancja w równoległym obwodzie zastępczym, Ω
R_S	– rezystancja w szeregowym obwodzie zastępczym, Ω
$\text{tg}\delta$	– współczynnik strat dielektrycznych
T	– temperatura, K
T_p	– temperatura pomiarowa, K
T_s	– temperatura podłoża przy rozpylaniu, K
T_x	– grupy funkcyjne na powierzchni MXenów
U	– przyłożone napięcie sinusoidalne, V
U_b	– napięcie przyłożone do podłoża w czasie rozpylania magnetronowego, V
U_d	– napięcie targetu węglowego, V
U_M	– wartość energii potencjalnej dipola, eV
U_W	– napięcie targetu metalicznego, V
X	– reaktancja, Ω
x	– zawartość metalu we wzorze ogólnym nanokompozytu
x_C	– całkowita zawartość węgla w nanokompozycie
x_i	– zawartość pierwiastka
x_M	– zawartość metali w nanokompozycie
x_{Ti}	– zawartość tytanu w nanokompozycie
x_{Zr}	– zawartość cyrkonu w nanokompozycie

Y	– admitancja, S
y	– zawartość węgla nadmiarowego
Z	– impedancja, Ω
z	– zawartość fazy ($\text{Mo}_{2x} + \text{W}_{2(1-x)}\text{C}$)
Z_C	– zawartość procentowa węgla w nanokompozycie
$Z_{Cnadm.}$	– ilość węgla nadmiarowego w nanokompozycie
Z_i	– zawartość pierwiastków metali
α	– współczynnik częstotliwościowy
$\alpha_{\max}$	– wartość współczynnika częstotliwościowego w maksimum
β	– szerokość przy połowie maksimum (FWHM)
β_T	– współczynnik numeryczny, $1,75 \pm 0,05$
ΔE	– energia aktywacji, eV
ΔW_τ	– energia aktywacji czasu relaksacji, eV
ε''	– składowa urojona zespolonej przenikalności dielektrycznej
ε_0	– przenikalność elektryczna próżni
ε_∞	– przenikalność wysokoczęstotliwościowa
ε_r	– przenikalność względna
ε_s	– przenikalność niskoczęstotliwościowa
θ	– kąt pomiędzy wektorami j_1 i $(j_2 + j_3)$, rad
$\theta_{\max}$	– położenie maksimum, $^\circ$
θ_B	– kąt padania wiązki rentgenowskiej, kąt Bragga, $^\circ$
λ	– długość fali, nm
μ_0	– przenikalność magnetyczna próżni,
σ	– konduktywność, $1/(\Omega \cdot \text{m})$
σ_{DC}	– konduktywność stałoprądowa, $1/(\Omega \cdot \text{m})$
σ_H	– konduktywność wysokoczęstotliwościowa, $1/(\Omega \cdot \text{m})$
σ_L	– konduktywność niskoczęstotliwościowa, $1/(\Omega \cdot \text{m})$
σ_m	– Odchylenie standardowe czasu relaksacji
τ	– czas relaksacji, s
τ_m	– wartość oczekiwana czasu relaksacji, s
v	– objętość cewki, m^3
ϕ	– funkcja pracy detektora XPS
φ	– kąt przesunięcia fazowego, $^\circ$
χ_s	– podatność dielektryczna statyczna
ω	– pulsacja, rad/s
ω_r	– pulsacja rezonansowa, rad/s

1. Wstęp, cel, teza i zakres pracy

Postęp współczesnej nauki i techniki w coraz większym stopniu zależy od zdolności projektowania, wytwarzania oraz dogłębnego zrozumienia zjawisk zachodzących w materiałach o złożonych właściwościach fizycznych. Od czasów opracowania zaawansowanych metod badania struktury i właściwości materii na poziomie atomowym obserwuje się dynamiczny rozwój inżynierii materiałowej, której celem jest świadome kształtowanie parametrów funkcjonalnych poprzez kontrolę procesów zachodzących w tych materiałach. Odpowiedzią na rosnące zapotrzebowanie na zaawansowane materiały są kompozyty, w których wymiar przynajmniej jednej z faz jest w nanoskali.

Nanokompozyty przewyższają tradycyjne kompozyty makroskopowe przede wszystkim dzięki unikalnym efektom wynikającym ze skali nanometrycznej. Kluczową rolę odgrywa tu bardzo duży stosunek powierzchni do objętości cząstek nanonapełniacza, który sprawia, że nawet niewielka ich ilość znacząco wpływa na właściwości całego materiału. W praktyce oznacza to konieczność stosowania znacznie mniejszego stężenia fazy napełniającej w porównaniu z kompozytami makroskopowymi. Jednocześnie obecność nanocząstek prowadzi do powstawania rozległych powierzchni międzyfazowych, będących miejscem intensywnych oddziaływań pomiędzy osnową a napełniaczem. Interfejs ten odgrywa kluczową rolę w kształtowaniu właściwości elektrycznych, termicznych i mechanicznych nanokompozytu, często nadając mu cechy niedostępne dla materiałów konwencjonalnych. Aby jednak w pełni wykorzystać potencjał nanonapełniaczy, konieczne jest zapewnienie ich odpowiedniej dyspersji w osnowie nanokompozytu. Agregacja nanocząstek prowadzi bowiem do lokalnych defektów strukturalnych, a tym samym do zmian właściwości materiału. Dlatego istotnym jest opracowanie zaawansowanych metod wytwarzania, umożliwiających kontrolę składu chemicznego, morfologii oraz struktury międzyfazowej.

Jednym z głównych pierwiastków występujących w nanokompozytach jest węgiel, którego różnorodność odmian alotropowych oraz nanostrukturalnych czyni go niezwykle atrakcyjnym składnikiem funkcjonalnym. Nanorurki węglowe, grafen, fulereny czy nanowłókna węglowe odznaczają się wysokim przewodnictwem elektrycznym i cieplnym, wysoką wytrzymałością mechaniczną oraz dużą stabilnością chemiczną. Jednak poza typowymi nanomateriałami węglowymi istnieje jeszcze wiele innych ciekawych rodzin materiałów.

Obok węglowych nanostruktur, w nowoczesnych nanokompozytach coraz większe znaczenie mają MXeny oraz węgliki metali przejściowych (takich jak Ti, Zr, Mo, W) osadzone w matrycy węglowej. Te materiały wyróżniają się wysoką twardością, odpornością termiczną oraz interesującymi właściwościami elektrycznymi, które można regulować przez zmianę składu chemicznego i morfologii nanostruktur.

Nanokompozyty, dzięki swojej złożonej strukturze i obecności różnorodnych nanofaz, tworzą układy, w których mogą występować zjawiska charakterystyczne dla nanoskali, w tym efekty kwantowe, których opis jest bardzo skomplikowany.

W dotychczasowych badaniach dużą uwagę poświęcano zastosowaniom węglików, na przykład, do powlekania styków elektrycznych, łącząc ich korzystne parametry mechaniczne z relatywnie niską rezystancją zestykową. Jednak mnogość możliwych konfiguracji składu chemicznego, udziału faz oraz architektury nanostruktury sprawia, że wciąż istnieje potrzeba systematycznych badań nad ich właściwościami elektrycznymi. Szczególnie istotne jest uchwycenie zależności pomiędzy strukturą nanokompozytu a mechanizmami transportu ładunku, wśród których kluczową rolę odgrywają efekty kwantowe, takie jak przewodnictwo skokowe na drodze tunelowania i związane z nim procesy relaksacyjne, a także zjawiska rezonansowe charakterystyczne dla konwencjonalnych obwodów RLC.

Rozwój nowoczesnych technik syntezy, takich jak dwuźródłowe rozpylanie magnetronowe, umożliwia otrzymywanie powłok o kontrolowanej zawartości faz krystalicznych i amorficznych, co otwiera drogę do precyzyjnego kształtowania ich właściwości. Równolegle rosnące zainteresowanie budzą także nanokompozyty oparte na MXenach, które w połączeniu z polimerami, takimi jak PCL, tworzą układy łączące przewodnictwo elektryczne z elastycznością i biodegradowalnością. Z tego względu szczególnego znaczenia nabiera dogłębna analiza zmiennoprądowych właściwości elektrycznych w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur. Podejście to pozwala nie tylko lepiej zrozumieć fundamentalne procesy zachodzące w nanokompozytach, lecz także stanowi podstawę świadomego projektowania materiałów o określonej funkcjonalności dla zastosowań w elektronice, energetyce i inżynierii powierzchni.

Przedmiotem badań niniejszej rozprawy są nanokompozyty składające się z nanoziaren węglików tytanu i cyrkonu umieszczonych w matrycy z amorficznego węgla (dalej w tekście – $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$) oraz nanokompozyty węglików stopu molibdenu i wolframu w matrycy z amorficznego węgla (dalej w tekście – $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$). Drugim typem nanokompozytów ujętych w niniejszej rozprawie są nanokompozyty MXen-PCL, gdzie MXenem jest najbardziej popularny węglík tytanu Ti_3C_2 otrzymany metodą selektywnego wytrawiania z prekursora Ti_3AlC_2 , a matrycą biopolimer polikaprolaktonu (PCL).

Celem pracy było ustalenie składu chemicznego, właściwości strukturalnych oraz zmiennoprądowych nanokompozytów węglowych w postaci węglików metali przejściowych z matrycą z węgla amorficznego lub polimeru oraz określenie zależności pomiędzy strukturą, składem chemicznym i morfologią nanokompozytów a ich właściwościami elektrycznymi i dielektrycznymi, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów transportu ładunku.

Prace obejmowały badania struktury i składu chemicznego metodami SEM, EDS, XRD, XPS oraz badanie ich zmiennoprądowych właściwości metodą

spektroskopii impedancyjnej. Określenie zmiennoprądowych właściwości polegało na badaniach konduktywności, pojemności, kąta przesunięcia fazowego oraz indukcyjności próbek w zakresie temperatur pomiarowych od 20 K do 375 K oraz w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 5 MHz co pozwoliło na analizę ich właściwości zmiennoprądowych.

Analiza wyników pozwoliła na sformułowanie tezy niniejszej rozprawy doktorskiej:

Nanokompozyty $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$, $(MoW)C+\alpha-C_y$ oraz MXen-PCL pod wpływem zmiennego pola elektrycznego wykazują efekty kwantowe determinujące mechanizmy transportu ładunku, wynikające z ich specyficznej struktury, a ich właściwości elektryczne mogą być w sposób kontrolowany kształtowane poprzez dobór składu chemicznego, udziału faz, oraz architekturę nanostruktury, co otwiera perspektywy ich zastosowania w układach elektronicznych i elektrotechnicznych.

Zgodnie z określanym celem oraz tezą rozprawy ustalony został zakres pracy:

1. Przegląd literatury naukowo-technicznej dotyczący nanokompozytów węglowych, metod ich wytwarzania, metod badania składu chemicznego i struktury, właściwości oraz zastosowań.
2. Badania metodami SEM, EDS, XRD i XPS składu chemicznego oraz struktury nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ o różnych zawartościach pierwiastków metalicznych wytworzonych metodą dwuźródłowego rozpylania magnetronowego, rozpylając tarczę ze stopu TiZr oraz tarczę węglową.
3. Badania właściwości elektrycznych nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 5 MHz oraz temperatur w zakresie od 20 K do 375 K.
4. Badania metodami SEM, EDS, GI-XRD i XPS składu chemicznego oraz struktury nanokompozytów $(MoW)C+\alpha-C_y$ wytworzonych metodą dwuźródłowego rozpylania magnetronowego rozpylając tarcze ze stopu MoW oraz tarczę węglową ze zmienną mocą źródła atomów węgla.
5. Badania właściwości elektrycznych nanokompozytów $(MoW)C+\alpha-C_y$ w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 5 MHz oraz temperatur w zakresie od 20 K do 375 K.
6. Badania metodami SEM, EDS i XRD składu chemicznego oraz struktury nanokompozytów MXen-PCL wytworzonych poprzez selektywne wytrawianie węgla Ti_3C_2 z prekursora Ti_3AlC_2 a następnie połączenie ich z elektroprzodnymi membranami z PCL metodą mieszania ultradźwiękowego.
7. Badania właściwości elektrycznych nanokompozytów MXen-PCL w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 5 MHz oraz temperatur w zakresie od 20 K do 305 K.
8. Obróbka numeryczna i graficzna otrzymanych wyników badań.

9. Analiza otrzymanych wyników określenie wpływu struktury i składu chemicznego na właściwości elektryczne badanych nanokompozytów węglowych.

Rozprawa doktorska składa się ze spisu treści, wykazu skrótów i oznaczeń, wstępu, przeglądu literatury, czterech rozdziałów, wniosków oraz wykazu literatury.

W rozdziale 1 omówiono aktualność podjętej tematyki badawczej. Przedstawiono cel oraz tezę pracy, a także zakres rozprawy doktorskiej, wskazując na jej znaczenie w kontekście współczesnych badań nad nanokompozytami.

W rozdziale 2 zamieszczono przegląd literatury dotyczącej nanokompozytów. Wyjaśniono klasyfikację nanomateriałów oraz omówiono podstawowe metody ich otrzymywania. Szczególną uwagę poświęcono nanomateriałom węglowym, ich właściwościom i zastosowaniom, ze wskazaniem na nanokompozytowe węgliki metali oraz MXeny jako materiały o rosnącym znaczeniu aplikacyjnym. Zaprezentowano również model przewodnictwa skokowego, opisujący transport ładunków w układach z nanometrowymi studniami potencjału rozdzielonymi barierą dielektryczną, a także związane z tym powstawanie dipoli i procesy relaksacyjne.

W rozdziale 3 przedstawiono metody wytwarzania nanokompozytów analizowanych w pracy. Opisano procesy technologiczne prowadzące do otrzymania powłok węglkowych oraz nanokompozytów MXen-PCL. Scharakteryzowano również metody badawcze zastosowane w rozprawie, takie jak: skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), mikroanaliza rentgenowska (EDS), dyfrakcja rentgenowska (XRD), rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) oraz spektroskopia impedancyjna, podkreślając ich rolę w analizie strukturalno-chemicznej i elektrycznej materiałów.

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki badań nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ – badania strukturalne metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), obserwacje morfologii powierzchni za pomocą mikroskopii elektronowej (SEM) połączonej z mikroanalizą rentgenowską (EDS), a także pomiary właściwości elektrycznych z wykorzystaniem spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur.

W rozdziale 5 zamieszczono wyniki badań nanokompozytów $(MoW)C+\alpha-C_y$. Do analizy ich struktury i faz zastosowano metodę dyfrakcji rentgenowskiej przy małym kącie padania (GI-XRD). Skład chemiczny i rozmieszczenie pierwiastków określono za pomocą technik XPS i EDS. Właściwości elektryczne badano metodą spektroskopii impedancyjnej.

W rozdziale 6 zaprezentowano badania nanokompozytów MXen-PCL. Do analizy morfologii i jednorodności warstw wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM) i mikroanalizę EDS, natomiast skład chemiczny i powierzchniowe grupy funkcyjne określono przy użyciu spektroskopii XPS.

Zmiennoprądowe właściwości elektryczne scharakteryzowano metodą spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur.

W rozdziale 7 zawarto podsumowanie pracy oraz wnioski wynikające z przeprowadzonej analizy, ze wskazaniem znaczenia badań zarówno w aspekcie fundamentalnym, jak i aplikacyjnym.

2. Przegląd literatury przedmiotu

2.1. Nanomateriały

Wąskim gardłem rozwoju technologicznego, wielu procesów przemysłowych a także nowoczesnych technologii energetycznych, elektronicznych czy medycznych, są ograniczenia związane z dostępem do zaawansowanych materiałów posiadających odpowiednie właściwości fizykochemiczne. Wraz z dynamicznym rozwojem nanotechnologii na przestrzeni ostatnich dwóch dekad otworzyły się nowe możliwości w projektowaniu i otrzymywaniu nowoczesnych materiałów, które zrewolucjonizowały inżynierię materiałową. Za [9] nanotechnologie można zdefiniować jako kontrolę, lub modyfikację materii na poziomie atomowym czy molekularnym i dotyczy ona zakresu wielkości od 1 do 100 nm. Tak duże zainteresowanie nanomateriałami wynika z faktu, że właściwości materii w nanoskali różnią się od tych skalach mikro- lub makroskopowej. Po przekroczeniu bariery 100 nm, mogą wystąpić znaczące zmiany parametrów takich jak przewodnictwo elektryczne, pojemność cieplna, wytrzymałość mechaniczna, właściwości optyczne, czy reaktywność chemiczna. [6, 23, 103, 120, 129, 139], kontrola nad którymi może pozwolić na uzyskiwanie materiałów pozwalających na pokonywanie wspomnianych wyżej ograniczeń i znacząco przyczynić się do rozwoju technologii w wielu sektorach.

Jednymi ze wspomnianych wyżej nanomateriałów są nanokompozyty – materiały złożone z matrycy i nanowymiarowych wypełniaczy będące kolejną generacją kompozytów. Charakteryzują się one wysokim stosunkiem powierzchni do objętości, co umożliwia stosowanie mniejszych rozmiarów wypełniaczy i mniejszych odległości między nimi [8]. Ich unikalne właściwości wynikają ze struktury międzyfazowej oraz efektów rozmiarowych. Definicje nanokompozytu różnią się od siebie kosmetycznie natomiast każda z nich definiuje nanokompozyt jako materiał wielofazowy (co najmniej -dwu), w którym przynajmniej jedna posiada jeden z wymiarów w nanoskali 1 – 100 nm [3]. Norma Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej ISO ponadto uszczegóławia, że musi być to ciało stałe oraz występowanie jednej z faz w nanoskali nie może być efektem tylko i wyłącznie przypadkowego procesu np. wytrącania – wtedy materiały te nie są uznawane za nanokompozyt [167]. Norma ISO ponadto wyróżnia pięć typów materiałów nanostrukturalnych:

- 1) nanokompozyty,
- 2) nanoproszki,
- 3) nanopianki,
- 4) materiały nanoporowate,
- 5) płyny nanodyspersyjne.

Powyższe definicje mówią, że jeden z wymiarów fazy rozproszonej musi posiadać wymiar od 1 do 100 nm, jednak aby odpowiednio sklasyfikować nanomateriały należy podkreślić, że wyróżnia się cztery główne grupy na

podstawie liczby wymiarów przestrzennych występujących w zakresie nanometrycznym:

- materiały zerowymiarowe (0D), takie jak koloidalne cząstki metaliczne lub nanokropki półprzewodnikowe;
- materiały jednowymiarowe (1D), do których należą np. nanorurki węglowe (CNT – z ang. *carbon nanotubes*), czy nanodruty;
- materiały dwuwymiarowe (2D), takie jak grafen, dichalkogenki metali przejściowych, czy MXeny;
- materiały trójwymiarowe (3D) składające się ze struktur, których elementy składowe mają rozmiary w nanoskali, ale sam materiał ma rozwiniętą objętość (np. porowate nanokompozyty aerożele).

W kontekście nanokompozytów szczególne znaczenie mają materiały o wymiarach od 0D do 2D, które mogą pełnić funkcję nanowypełniaczy. Właściwości nanokompozytów w dużej mierze zależą od interfejsu międzyfazowego, czyli powierzchni kontaktu między matrycą a nanowypełniaczem. Ze względu na wysoką powierzchnię właściwą nanowypełniaczy, sięgającą często kilkuset m²/g, oraz ich równomierne zdyspergowanie w matrycy, udział tej powierzchni w całkowitej objętości materiału może być znaczący. Oznacza to, że już niewielkie dodatki nanowypełniaczy mogą istotnie poprawić właściwości nanokompozytu [81, 84].

Kolejny podział nanokompozytów wynika z typu matrycy, w której zdyspergowane są nanowypełniacze. W literaturze rozróżnia się trzy główne grupy:

- 1) nanokompozyty ceramiczne CMNC (*ang. Ceramic Matrix Nanocomposites*) – składają się z matrycy ceramicznej (np. Al₂O₃, ZrO₂) oraz nanowypełniaczy, które mogą być ceramiczne (np. SiC, TiO₂) metaliczne (Fe, Co, Zr) czy węglowe (CNT). Dodatek fazy przewodzącej umożliwia modyfikację właściwości elektrycznych od silnej izolacyjności po przewodność w zależności od stężenia i odpowiedniego rozdrobnienia fazy przewodzącej w matrycy [93]. Materiały te uzyskują znaczącą poprawę odporności na pękanie, przy zachowaniu wysokiej twardości, odporność na ścieranie oraz stabilność w wysokich temperaturach, co czyni je odpowiednimi do zastosowań w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym i energetycznym [53, 86, 113].
- 2) nanokompozyty polimerowe PMNC (*ang. Polymer Matrix Nanocomposites*) – materiały, w których matrycą jest polimer (np. poliester, epoksyd, polipropylen), a wypełniaczem są nanocząstki (np. nanorurki węglowe, nanocząstki tlenków metali, nanocząstki węgla). Polimery są lekkie i łatwe w obróbce [37] jednak posiadają ograniczone właściwości mechaniczne termiczne i elektryczne w porównaniu do innych materiałów [117]. Dzięki wysokiej powierzchni właściwej nanowypełniaczy oraz ich równomiernemu rozproszeniu w matrycy, takie struktury łączą najlepsze właściwości każdego

z komponentów poprzez synergiczny efekt obu materiałów składowych. Charakteryzują się poprawionymi właściwościami mechanicznymi, termicznymi i elektrycznymi [77, 121, 123].

- 3) nanokompozyty metaliczne MMNC (*ang. Metal Matrix Nanocomposites*) materiały, w których matrycą jest metal (np. aluminium, miedź, tytan) lub stop metalu, które pełnią rolę nośnika dla drugiej fazy, czyli wzmocnienia, a wypełniaczem są nanocząstki (np. Al_2O_3 , SiC, CNT) [37, 87]. Takie kompozyty łączą właściwości metali, takie jak przewodnictwo elektryczne, z ulepszonymi właściwościami mechanicznymi i odpornością na zużycie dzięki obecności nanowypełniaczy [30, 47, 68].

W rzeczywistości ze względu na dosyć skomplikowaną materię i mnogość możliwości w komponowaniu składu i struktury oraz różnych sposobów na otrzymanie nanokompozytów podział ten jest dosyć ogólny i często niewystarczający. Z powyższego powodu występuje bardzo wiele podklas nanokompozytów takich jak: nanokompozyty ziarniste [85], MXeny [33], nanokompozytowe węgliki metali (*ang. nc-MCs*) [93] i inne, które w sposób bardziej bezpośredni odnoszą się do budowy czy cech materiałowych, itp.

Kluczem w otrzymywaniu nanokompozytów jest uzyskanie odpowiedniego rozdrobnienia cząstek fazy rozproszonej w matrycy tak aby występowały w nanoskali i widoczne były granice faz. Na przestrzeni lat rozwinęły się dwa komplementarne podejścia do ich wytwarzania – metody odgórne (*ang. top-down*) oraz oddolne (*ang. bottom-up*), z których każde oferuje unikalne korzyści w kontekście kontroli struktury i właściwościami końcowymi materiału.

W podejściu top-down nanomateriały uzyskuje się poprzez rozdrabnianie materiałów objętościowych do skali nanometrycznej, na przykład z pomocą mielenia kulowego, litografii, dyfuzji, osadzania warstw czy ablacji laserowej [5, 31, 107, 125]. Techniki te umożliwiają uzyskanie nanocząstek o kontrolowanych rozmiarach jednak często prowadzą do niejednorodności oraz defektów strukturalnych. Ponadto ograniczeniem metod top-down są wysokie koszty (zwłaszcza procesów litograficznych), potrzeba idealnie gładkich powierzchni oraz długie czasy trawienia [11]. Odwrotnie niż w metodzie top-down, metoda bottom-up zakłada budowę nanostruktur poprzez organizowanie pojedynczych atomów lub cząsteczek w większe układy. Podejście to umożliwia tworzenie materiałów o ściśle zaprojektowanej strukturze i funkcjonalności, co jest kluczowe dla uzyskania pożądanych właściwości materiału. Do technik bottom-up zalicza się m.in. metodę zol-żel, osadzanie z fazy gazowej (chemiczne – CVD i fizyczne – PVD), pirolizę laserową, epitaksję z wiązki molekularnej [10, 55, 136]. Zaletą metod bottom-up jest możliwość uzyskania materiałów o wysokiej jednorodności chemicznej i strukturalnej przy niższych kosztach produkcji w porównaniu z zaawansowanymi technikami litograficznymi [72]. Coraz częściej stosowane są metody hybrydowe, które łączą precyzję bottom-up z skalowalnością top-down, umożliwiając jednoczesne uzyskanie złożonej morfologii i kontrolowanych właściwości fizykochemicznych [92].

2.2. Węglowe materiały nanokompozytowe

Materiały węglowe od dawna odgrywają kluczową rolę w rozwoju technologii, jednak dopiero w ostatnich dekadach, dzięki postępom nanotechnologii, uzyskano możliwość tworzenia ich w formie nanostrukturalnej i stosowania jako komponentów nanokompozytów o wyjątkowych właściwościach fizykochemicznych. Począwszy od odkrycia fulerenów (C_{60}) w 1985 roku [67], przez identyfikację jedno- i wielościennych nanorurek węglowych (CNT) na początku lat 90. [46], aż po przełomowe uzyskanie grafenu w 2004 roku [99], kolejne formy alotropowe węgla otworzyły nowe możliwości w inżynierii materiałowej.

Węglowe materiały nanostrukturalne, takie jak nanorurki, grafen, nanowłókna czy fullereny, wyróżniają się unikalnymi właściwościami: wysoką wytrzymałością mechaniczną, dużym przewodnictwem elektrycznym i cieplnym, odpornością chemiczną oraz wysoką powierzchnią właściwą. Te cechy sprawiają, że idealnie nadają się do wzmacniania matryc polimerowych, ceramicznych i metalicznych w nanokompozytach, prowadząc do znacznego polepszenia ich właściwości mechanicznych, funkcjonalnych i użytkowych [20, 114].

Poza najpopularniejszymi obecnie nanokompozytami zawierającymi różne formy grafenu można wyróżnić inne materiały oparte na węglu takie jak: MXeny [56], nanokompozyty na bazie węglików metali [116], nanokompozyty z węglem amorficznym [54] czy nanokompozyty z czarnym węglem/nanosadkami [2].

Nanokompozyty węglowe znalazły zastosowanie m.in. w lotnictwie, elektronice, czujnikach, urządzeniach do magazynowania energii, biomateriałach czy materiałach samonaprawiających się. Obecnie badania koncentrują się na kontrolowanym rozmieszczaniu nanowypełniaczy w matrycy, modyfikacji ich powierzchni oraz skalowalnych metodach ich integracji, co ma kluczowe znaczenie dla uzyskania materiałów o zoptymalizowanych właściwościach fizykochemicznych i przystępnych kosztach produkcji [57].

W zależności od wykorzystanej matrycy, rodzaju fazy rozproszonej oraz metody otrzymywania, nanokompozyty węglowe mogą występować w różnych układach strukturalnych. Podobnie jak w przypadku innych nanokompozytów w nanokompozytach węglowych występuje silna korelacja struktura-właściwości [88]. Węgiel ma konfigurację elektronową $1s^2 2s^2 2p^2$, w której cztery elektrony walencyjne z powłoki zewnętrznej mogą ulegać hybrydyzacji do form sp , sp^2 i sp^3 , odpowiadających atomowi węgla połączonemu odpowiednio z 2, 3 lub 4 sąsiednimi atomami. Diament składa się wyłącznie z atomów węgla o hybrydyzacji sp^3 , co nadaje mu wyjątkową twardość, szeroką przerwę energetyczną, wysoką przewodność cieplną oraz chemiczną obojętność. Z kolei grafit zbudowany jest całkowicie z atomów węgla o hybrydyzacji sp^2 , co nadaje mu miękkość, przewodnictwo elektryczne, przewodnictwo cieplne oraz wysoką reaktywność chemiczną [168]. W przypadku węgla amorficznego mogą występować kombinacje wiązań sp^3 , sp^2 a nawet sp^1 [42]. Różnorodność form

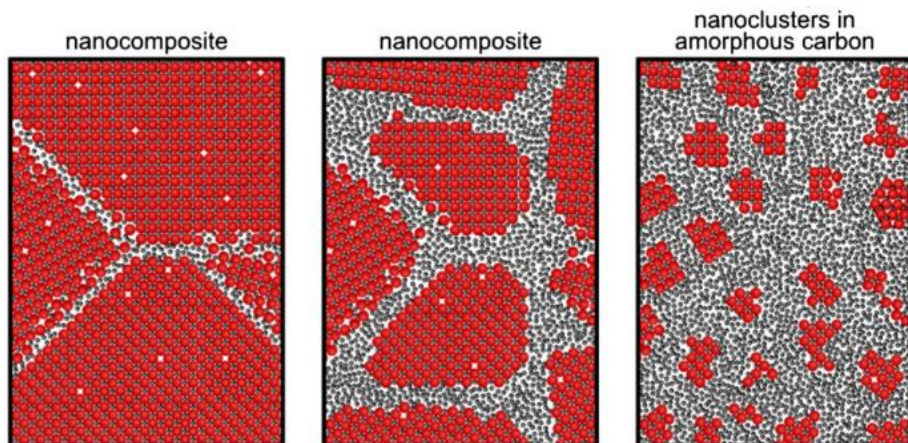
alotropowych węgla oraz ich właściwości wynikające z odmiennych typów hybrydyzacji czyni ten pierwiastek wyjątkowo atrakcyjnym składnikiem w kontekście nanokompozytów. Zarówno strukturalnie uporządkowane formy, jak grafen, nanorurki węglowe (CNT) czy nanodiamenty, jak i amorficzne odmiany węgla, mogą być stosowane jako faza rozproszona w matrycach polimerowych, ceramicznych czy metalicznych. Ich zastosowanie umożliwia znaczącą modyfikację właściwości mechanicznych, elektrycznych, termicznych czy barierowych materiałów kompozytowych. Kluczową rolę odgrywa tutaj nie tylko typ użytego materiału węglowego, ale również sposób jego integracji z matrycą, który determinuje poziom dyspersji, stopień adhezji na granicy faz oraz ostateczne właściwości funkcjonalne nanokompozytu. Właśnie te aspekty – struktura, interakcje międzyfazowe oraz technologia wytwarzania – są decydujące dla efektywnego projektowania nowoczesnych nanokompozytów węglowych [137].

2.3. Nanokompozytowe węgliki metali – węgiel amorficzny, struktura i właściwości

Nanokompozytowe węgliki metali są materiałami o doskonałych właściwościach fizycznych, elektrycznych mechanicznych i trybologicznych [71, 101, 119]. Materiały te mogą być przedstawione przez skróconą formę MC/a-C, gdzie przedrostek M – oznacza metal, a – oznacza amorficzny. Sformułowanie MC odnosi się do węglików metali i powszechne jest stosowanie dodatkowego przedrostka nc- oznaczającego nanokrystaliczny. Możliwym jest również wytworzenie nanokompozytu, w którym obie fazy, węglkowa i matryca węglowa są w formie amorficznej [29]. Do podstawowych metod otrzymywania należą rozpylanie magnetronowe [76], pulsacyjne osadzanie laserowe (PLD) [26], katodowe odparowywanie łukowe (CAD) [16], strumień plazmowy [102], wspomagane plazmą osadzanie z fazy gazowej (PACVD) [133], wspomagane laserowo osadzanie z fazy gazowej (LCVD) [69], a także najnowsze osiągnięcia, takie jak rozpylanie magnetronowe o wysokiej mocy impulsu (HiPIMS) [17].

Materiały te mogą wykazywać ziarnistą strukturę, w której nanometryczne ziarna wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów umieszczone są w matrycy z węgla amorficznego. Na rysunku 2.1 przedstawiono schemat tworzenia się struktury nanokompozytowej na przykładzie węglika tytanu. Widoczny wzrost zawartości węgla prowadzi do powstawania ziaren TiC o zaokrąglonym kształcie, których rozmiar zmniejsza się, a także zwiększa się średni odstęp między ziarnami zwany również grubością fazy amorficznej [48]. Warto nadmienić, że techniki PVD w tym rozpylanie magnetronowe jest procesem, w którym reakcje zachodzą poza stanem równowagi, i w zależności od warunków i procesu osadzania, skład chemiczny przy którym zachodzą zmiany mikrostrukturalne, może się różnić. Wynikiem tego jest sytuacja, w której dla danego składu chemicznego parametry strukturalne nanokompozytu takie jak

rozmiar ziarna, średni odstęp pomiędzy ziarnami oraz stosunek fazy amorficznej do krystalicznej, mogą się znacznie różnić, co w konsekwencji wpływa na właściwości powłoki [75].

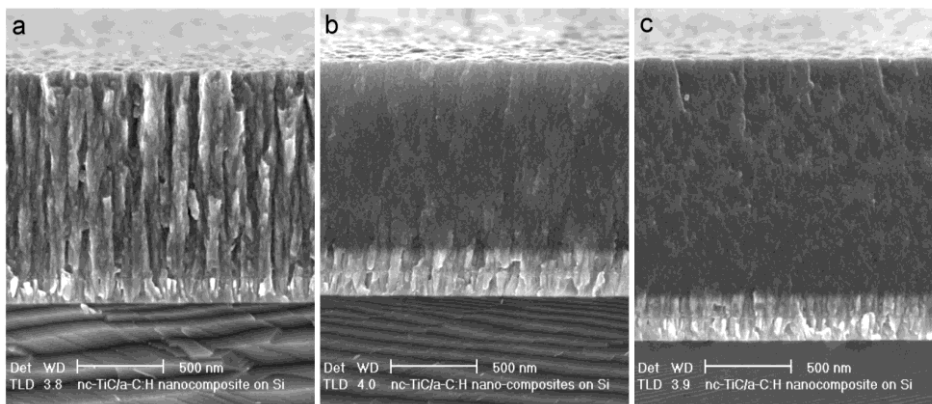


Rys. 2.1. Ewolucja mikrostruktury węglików wraz ze wzrostem zawartości węgla. Czerwone kropki: atomy tytanu, czarne kropki: węgiel [48].

W pracy [1] przedstawiono nanokompozytowe powłoki WC/a-C wytworzone metoda dwuźródłowego rozpylania magnetronowego. Materiały te wykazywały wyraźną zależność strukturalną od zawartości węgla w układzie, którego ilość była sterowana poprzez zmianę mocy źródła atomów węgla. W miarę zwiększenia udziału amorficznego węgla, struktura kompozytu ewoluuje od wysoce uporządkowanej nanokrystalicznej do struktury typowo nanokompozytowej, w której drobne krystality WC są rozproszone w amorficznej matrycy węglowej. W początkowym stadium bez dodatku węgla grafitowego, dominującą fazą nanokrystaliczną jest γ -W₂C o wielkości krystalitów rzędu 9 nm. Przy niewielkim dodatku węgla rozpoczyna się proces formowania fazy β -WC_{1-x} (fcc, typu NaCl). W efekcie uzyskuje się dwufazowy materiał zawierający mieszaninę γ -W₂C oraz β -WC_{1-x}, nadal jednak o wysokim stopniu krystaliczności i ziarnach o wielkości 5–7 nm. Wraz z dalszym wzrostem zawartości węgla dochodzi do istotnej zmiany charakteru mikrostrukturalnego – obserwuje się przejście do struktury nanokompozytowej, w której drobne krystality β -WC_{1-x} są rozproszone w amorficznej matrycy węglowej. Granicą przejścia z układu nanokrystalicznego do typowe nanokompozytu jest zawartość nadmiarowa węgla powyżej 10 at. %.

Podobna sytuacja wystąpiła w przypadku nanokompozytu TiC/a-C przedstawionego w pracy [106], w której powłoka była otrzymywana metodą rozpylania magnetronowego w atmosferze argonu oraz acetylenu, który był

źródłem węgla. Rozmiar krystalitów TiC mieścił się w zakresie od 2 do 5 nm, natomiast szerokość przestrzeni oddzielającej sąsiadujące krystality wypełnionej matrycą amorficzną wynosiła około 2 nm. Morfologia warstwy zmieniała się wraz ze wzrostem zawartości węgla oraz zwiększeniem napięcia przyłożonego do podłoża. Zaobserwowane przejście od struktury kolumnowej do struktury szklisto-amorficznej (rys. 2.2). W próbkach o niższej zawartości C (np. H5 66.6 at.%) wyraźnie widoczne są kolumny o średnicy 150-200 nm rozciągające się przez całą grubość powłoki. Wzrost udziału węgla (H3, 81,0 at.% C, H6, 87,2 at.% C) powoduje, że struktura staje się bardziej jednorodna i pozbawiona orientacji kolumnowej co prowadzi m.in. do wzrostu odporności na pękanie i zużycie poprzez ograniczenia propagacji mikropęknięć wzdłuż granicy ziaren.



Rys. 2.2. Fotografie SEM przedstawiające przekrój poprzeczny nanokompozytu nc-TiC/a-C otrzymanego przy różnych natężeniach przepływu C_2H_2 i o różnych zawartościach węgla (a – 66,6 at.%, b – 81,0 at.%, c – 87,2 at.%) [106].

W elastycznych nanokompozytach nc-NbC/a-C opisanych w pracy [149], wytwarzanych niereaktywnym rozpylaniem magnetrionowym przy stałej mocy źródła węglowego, nanokrystaliczne ziarna NbC o strukturze typu NaCl (fcc) są jednorodnie rozproszone w amorficznej matrycy węglowej. Skład chemiczny oraz strukturę materiału modyfikowano poprzez zmianę mocy źródła atomów Nb. Rozmiary krystalitów NbC są ściśle zależne od mocy przyłożonej do targetu niobu podczas osadzania. W warstwach zawierających około 10 at.% wolnego węgla, rozmiar nanokrystalitów NbC wynosi typowo 10–15 nm. Zwiększenie udziału matrycy amorficznej prowadzi do dalszego rozdrobnienia fazy krystalicznej do zakresu 2–5 nm, co wskazuje na możliwość precyzyjnego kontrolowania mikrostruktury. Amorficzna faza węglowa pełni funkcję międzykrystalicznego wypełnienia, szczególnie otaczając krystality NbC. Jej grubość i morfologia są

zmienne lokalnie, a analiza chemiczna (EDS i EELS) potwierdza, że występują w niej głównie wiązania C–C o charakterze sp^2/sp^3 , z minimalnym udziałem wiązań Nb–C poza fazą krystaliczną. Odpowiednio zaprojektowane warstwy osiągają przewodność elektryczną rzędu $2,2 \cdot 10^6$ S/m (przy 295 K), co czyni je wyjątkowo atrakcyjnymi dla zastosowań w elastycznych układach elektronicznych. Równocześnie, dzięki drobnoziarnistej strukturze, powłoki zachowują twardość około 23 GPa i wysoką odporność na uszkodzenia mechaniczne.

Ze względu na swoje bardzo dobre właściwości mechaniczne, trybologiczne, elektryczne i optyczne nc-MC/a-C znalazły zastosowanie w wielu sektorach technologicznych. Ze względu na połączenie wysokiej odporności na zużycie, niskiego tarcia, bardzo wysokiej odporności na temperaturę oraz niską rezystancję styku materiały te mogą być wykorzystane do powlekania styków w aparaturze elektrycznej [101, 134].

W pracy [82] przedstawiono nanokompozyt $Mo_2C/a-C$, w którym ziarna węgla molibdenu pokryte skorupą węglową i osadzone w matrycy z węgla amorficznego wykazują wysoką stabilność, połączoną z dużą pojemnością właściwą ($1065 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), wysoką stabilnością cykliczną oraz stabilną zdolnością pracy przy różnych gęstościach prądu, co wskazuje na ich potencjał jako materiał anodowy do zastosowania w akumulatorach litowo-jonowych. Podobną strukturę wykorzystano również w pracy [153], w której porowaty, jednowymiarowy kompozyt $Mo_2C/a-C$ został zastosowany jako wysoce wydajny i trwały elektrokatalizator do generowania wodoru, potwierdzając korzystny wpływ amorficznej matrycy węglowej na stabilność i przewodnictwo nanomateriałów opartych na Mo_2C .

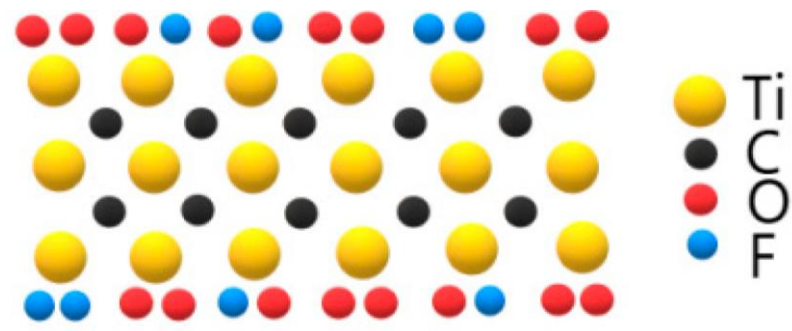
Naturalnym kierunkiem dla zastosowań materiałów opartych na węglkach są zastosowania trybologiczne czy w narzędziach tnących. Wysoka twardość sięgająca 46 GPa, moduł Younga powyżej 300 GPa oraz niski współczynnik tarcia (około 0,1) [127] tych materiałów przekładają się na znakomitą odporność na ścieranie i zużycie, co znacząco wydłuża żywotność elementów eksploatacyjnych. Dzięki temu węgliki są szeroko stosowane jako powłoki ochronne na narzędziach skrawających, matrycach czy łożyskach, gdzie wymagane są stabilne właściwości mechaniczne w trudnych warunkach pracy, takich jak wysokie temperatury czy obecność agresywnych środowisk [28, 49, 118].

2.4. Warstwowe węgliki metali przejściowych – MXeny

2.4.1. MXeny

MXeny to nowa grupa nieorganicznych materiałów dwuwymiarowych o strukturze podobnej do grafenu. Po raz pierwszy zostały wytworzone i opisane w 2011 roku przez Yury'ego Gogotsiego i Michela W. Barsouma z Uniwersytetu

Drexela [97]. Są to dwuwymiarowe nanowarstwy o grubości kilku atomów i rozmiarze planarnym rzędu kilku mikrometrów [109]. Ogólny wzór chemiczny MXenów można zapisać jako $M_{n+1}X_nT_x$, gdzie M – warstwy metali przejściowych takie jak Ti, V, Cr, Nb, Ta, Zr, Mo, itd., X oznacza węgiel lub azot, lecz możliwe są kombinacje składające się z obu tych pierwiastków, $n = 1-4$, T_x – odnosi się do grup funkcyjnych na powierzchni (np. $-OH$, $-F$, $=O$) [154]. Na rysunku 2.3 przedstawiono schemat jednego z najpopularniejszych MXenów, czyli $Ti_3C_2T_x$. Dzięki dużej powierzchni właściwej, wysokiej przewodności elektrycznej, elastycznemu składowi, kontrolowanej minimalnej grubości warstwy, wysokiej biokompatybilności oraz możliwości zmiany parametrów poprzez interkalacje i wprowadzenie grup funkcyjnych, MXeny wykazują ogromny potencjał w takich zastosowaniach jak magazynowanie energii, adsorpcja, czujniki, przewodzące wypełniacze oraz w wielu innych dziedzinach [40, 44, 140, 144, 156].

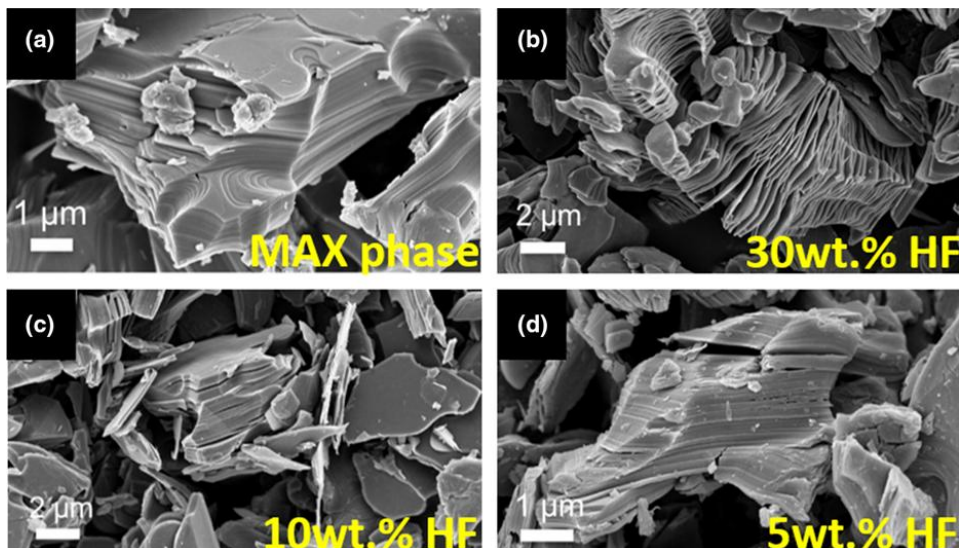


Rys. 2.3. Schemat struktury MXenu $Ti_3C_2T_x$. Żółte punkty: atomy tytanu, czarne punkty: atomy węgla, niebieskie i czerwone punkty: atomy funkcyjnych grup powierzchniowych [83].

Do podstawowych metod otrzymywania MXenów z ich prekursorów należą wytrawianie kwasem fluorowodorowym [97], trawienie wodorofluorkiem amonu [38], reakcje z alkaliami [79], elektrochemiczna synteza in-situ [80], chemiczne osadzanie z fazy gazowej [128].

Do syntezy MXenów jako główny prekursor wykorzystuje się fazy MAX, której uogólniony wzór to $M_{n+1}AX_n$, gdzie: M – podobnie jak w przypadku MXenów, warstwy metali przejściowych A – dowolny pierwiastek z grup IIIA lub IVA, X – węgiel lub azot, $n = 1-4$ [50].

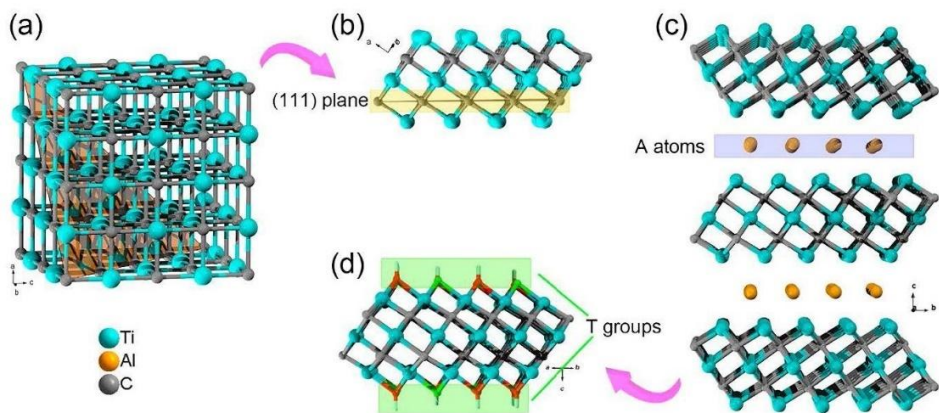
Na rysunku 2.4 przedstawiono fotografie SEM fazy MAX Ti_3AlC_2 oraz MXenów wytrawionych za pomocą kwasu fluorowodorowego w różnych stężeniach. Użycie HF skutkuje powstawaniem warstwowych struktur w typie „akordeonu”. Struktura otrzymanych MXenów różni się w zależności od stężenia zastosowanego kwasu HF, wyższe stężenie HF powoduje bardziej widoczne rozwarstwienia lamel MXenu, co pokazano na rysunkach 2.4b–d.



Rys. 2.4. Obrazy SEM fazy MAX Ti_3AlC_2 (b) i proszków $Ti_3C_2T_x$ zsyntetyzowanych przy użyciu (c) 5, (d) 10 i (e) 30 % mas. HF [151].

Istotnym jest podkreślenie, że w przypadku innych metod takich jak wykorzystanie mieszaniny HF-LiF może doprowadzić do skutecznego usunięcia pierwiastka „A” z fazy MAX jednak nie powstanie struktura rozwarstwiona. W celu dokładnej oceny skuteczności przeprowadzonego wytrawiania należy wykonać analizę EDS i XRD [151].

Typowa struktura MXenu jest pokazana schematycznie na rysunku 2.5 dla M_3X_2 otrzymanego z prekursora M_3AX_2 [25]. Można ją traktować jako warstwę wyodrębnioną z sieci ściennie centrowanej węglika tytanu w typie NaCl wzdłuż płaszczyzny (111). Atomy warstwy A są rozpuszczane przez wytrawianie, pozostawiając wysoce aktywne atomy M metalu przejściowego na powierzchni nanowarstwy z atomami X wewnątrz. Rysunek 2.5-d) pokazuje schematycznie położenie na powierzchni grup końcowych które stabilizują powierzchniowe atomy metalu przejściowego. Zsyntetyzowany MXen posiada strukturę heksagonalną gęstego upakowania (hcp) z atomami X w pozycjach oktaedrycznych [90].



Rys. 2.5. (a) Typowa sieć fcc TiC. (b) Wyodrębniona warstwa z sieci fcc TiC wzdłuż płaszczyzny (111). (c) Widok z boku sieci fazy MAX Ti_3AlC_2 i (d) monowarstwa MXenu $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [25].

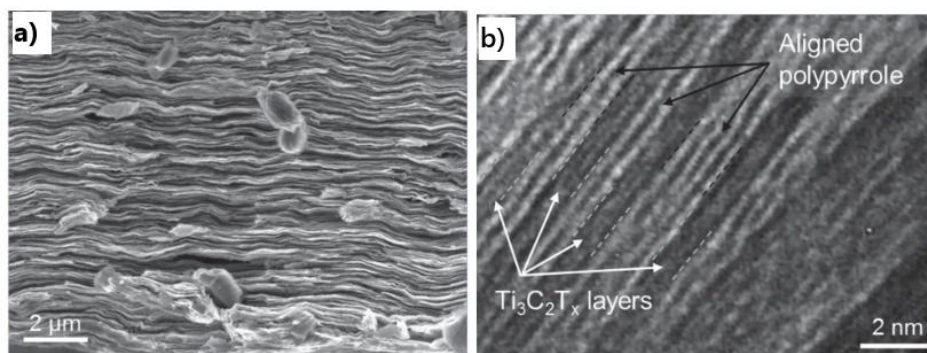
Do najbardziej zbadanych materiałów tej klasy należą Ti_3C_2 , Ti_2N , Nb_4C_3 , Nb_2C , oraz V_4C_3 , jednak wraz ze wzrostem popularności materiałów tej klasy dokonano syntezy kilkudziesięciu MXenów z potencjalnymi możliwościami do uzyskania wielu kolejnych kombinacji chemicznych [32].

2.4.2. Nanokompozyty na bazie MXenów

Ze względu na opisane wyżej wyjątkowe właściwości MXenów, materiały te cieszą się dużym zainteresowaniem w kontekście użycia ich jako nanowypełniaczy w nanokompozytach.

Bardzo popularnym kierunkiem dla zastosowania nanokompozytów MXenowych jest magazynowanie energii. W pracy [146] zaprezentowano metodę wytwarzania zintegrowanego urządzenia do konwersji i magazynowania energii (ECSD) łączącego w sobie ogniwo fotowoltaiczne i superkondensator. Warstwa elektrodowa w tym urządzeniu była wykonana z wykorzystaniem nanokompozytu $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{rGO}$ (zredukowany tlenek grafenu). Zbudowane w ten sposób ogniwo słoneczne zintegrowane z superkondensatorem osiągnęło wysoką gęstość energii ($63 \text{ mWh}/\text{cm}^3$) przy gęstości mocy $0,06 \text{ W}/\text{cm}^3$, zachowując 100% sprawności po 10000 cyklach ładowania/rozładowania. W pracy [13] autorzy zaprezentowali metodę polimeryzacji pirolu (PPy) pomiędzy warstwami MXenu $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ w celu otrzymania wysoko pojemnych elektrod pseudopojemnościowych do superkondensatorów. W roztworze wodnym mieszało delaminowane MXeny $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ z pirrolem w stosunku masowym 2:1 i 1:1. Polimeryzacja zachodziła bez obecności utleniaczy – inicjowana była przez grupy powierzchniowe MXenów ($-\text{O}$, $-\text{F}$). Na rysunku 2.6 przedstawiono obrazy struktury i morfologii nanokompozytu $\text{PPy}/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Otrzymany nanokompozyt posiadał uporządkowaną

strukturę naprzemiennych warstw MXen/PPy i wykazywał zwiększenie odległości pomiędzy lamelami MXenu o około 10 Å. Materiał ten osiągnął pojemność grawimetryczną 416 F/g, oraz objętościową 1000 F/cm³. Co istotne zachowano 92 % pojemności po 25000 cykli.



Rys. 2.6. Fotografia przekrój poprzeczny SEM a) oraz TEM) warstwy nanokompozytu [13].

MXeny, dzięki swojej unikalnej strukturze warstwowej i silnym wiązaniom M–X w płaszczyźnie, wykazują wysoką wytrzymałość mechaniczną, a jednocześnie niskie opory ścinania między warstwami. Szereg prac [148, 150], [152] pokazują potencjał zastosowania nanokompozytów jako wypełniaczy do osnów polimerowych i metalicznych znacznie poprawiających właściwości mechaniczne i trybologiczne. W pracy [36] przedstawiono znaczne zwiększenie twardości, odporności na pękanie oraz redukcję tarcia i zużycia. Dodatek $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ i bezwymiarowego Al_2O_3 do epoksydu spowodował powstanie warstwy trybologicznej ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, Al_2O_3 i węgiel amorficzny) stabilnie związanej z podłożem stalowym z redukcją zużycia o 97 % oraz superlubrykację (współczynnik tarcia około 0,01).

Kolejnym potencjalnym zastosowaniem nanokompozytów zawierających MXeny są sensory. W pracy [122] przedstawiono opracowanie elastycznego, czułego i niezawodnego czujnika ciśnienia opartego na nanowłókninach kompozytowych z dodatkiem MXenu ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) i kopolimeru PVDF-TrFE (polifluorku winylidenu–fluorku trifluoroetyleny). Dzięki synergii między właściwościami mechanicznymi i elektrycznymi MXenów a strukturą elektroprzędzonej matrycy polimerowej uzyskano urządzenie o wyjątkowej wydajności. Czujnik charakteryzuje się wysoką czułością (0,51 kPa⁻¹), niskim limitem detekcji (1,5 Pa) oraz stabilną pracą w szerokim zakresie ciśnień (0–400 kPa). MXeny zwiększają stałą dielektryczną kompozytu oraz obniżają moduł sprężystości, co poprawia odkształcalność i czułość materiału

dielektrycznego. Czujnik wykazał również dużą trwałość (>10 000 cykli) i elastyczność, co czyni go doskonałym kandydatem do zastosowań w monitoringu sygnałów fizjologicznych (np. tętna, oddechu, skurczów mięśni, drgawek powiek) oraz w interfejsach człowiek–maszyna. Unikalna struktura powierzchni MXenów sprawia, że stężenie elektronów i dziur w pobliżu powierzchni zmienia się po adsorpcji lub desorpcji różnych cząsteczek gazu, co skutkuje zmianą przewodności powierzchni. Na tej zasadzie opracowano wiele czujników gazu. Chang i in. [130] stworzyli czujnik oparty na kompozycie $W_{18}O_{49}/Ti_3C_2T_x$ do detekcji acetonu, który charakteryzował się wysoką czułością, precyzją i selektywnością. Najlepsze wyniki (reakcja 11,6 na 20 ppm acetonu, wykrywalność do 170 ppb) uzyskano przy zawartości 2 % $Ti_3C_2T_x$. W pracy [157] przedstawiono kompozyt $ZnO/Ti_3C_2T_x$ wytworzony metodą hydrotermalną (393 K, 12 h), gdzie cząstki ZnO były równomiernie rozproszone na powierzchni MXenu. Dla zawartości 2 % $Ti_3C_2T_x$ uzyskano reakcję 14,4 na aceton, czyli 6 razy lepszą niż dla czystego ZnO .

Poza wymienionymi powyżej przykładami spektrum możliwości zastosowań nanokompozytów na bazie MXenu jest szerokie i obejmuje m.in. ekranowanie elektromagnetyczne [89, 147], zastosowania w medycynie: inżynieria tkankowa [7], terapie fototermalne [145] czy w nowoczesnych technologiach ogniw fotowoltaicznych [104].

2.5. Model przenoszenia ładunków w nanokompozytach uwzględniający zjawisko tunelowania elektronów

W nanokompozytach w których występuje faza o wysokiej konduktywności zdyspergowana w fazie dielektrycznej często występuje przewodnictwo skokowe początkowo zaobserwowane w półprzewodnikach skompensowanych [142]. Mechanizm ten opiera na zjawisku kwantowo-mechanicznym tunelowania elektronów między studniami potencjału o nanometrowych rozmiarach, oddalonych od siebie o odległości rzędu nanometrów.

Modele opisujące to zjawisko zaczęto rozwijać w latach 50. XX wieku. Początkowo badania koncentrowały się na przewodnictwie prądu stałego (DC). Następnie opracowano modele opisujące przewodnictwo prądu przemiennego [95]. Zgodnie z tym modelem zależność przewodności od częstotliwości opisana jest wzorem

$$\sigma(f) \sim f^S \quad 2.1$$

gdzie: $S = const. \leq 0,8$

W pracy [162], zaproponowano model opisujący jednocześnie przewodnictwo stało- i zmiennie- prądowe. Pierwotnie model ten służył do opisu konduktywności wysoko zdefektowanego GaAs. W kolejnych pracach model ten był rozwijany i w [158] po raz pierwszy rozpatrywano pojawienie się czasu relaksacji podczas mechanizmu tunelowania. Czas relaksacji występuje, ponieważ elektron po

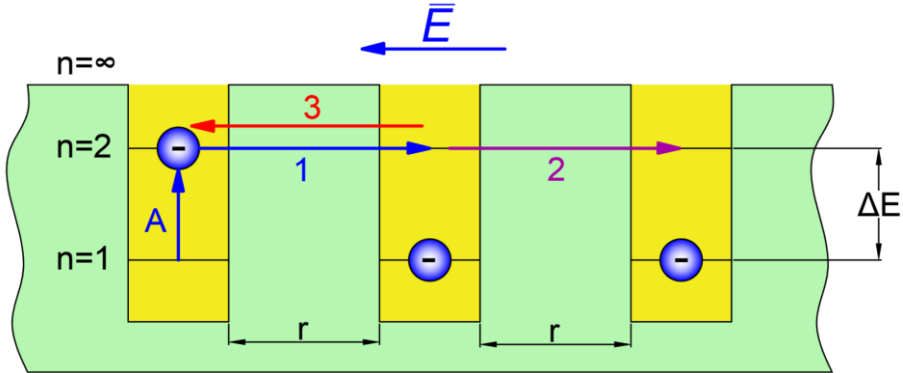
tunelowaniu z jednej studni potencjału do drugiej nie może natychmiast wykonać kolejnego tunelowania. Elektron pozostaje w studni przez czas τ , nazwany czasem relaksacji i dopiero po upływie tego czasu może wykonać kolejne tunelowanie [95]. Obecność czasu relaksacji powoduje, że współczynnik częstotliwościowy występujący we wzorze 2.1, także staje się zależny od częstotliwości:

$$\sigma(f) \sim f^{\alpha(f)}. \quad 2.2$$

Wartości współczynnika $\alpha(f)$ wyznacza się z częstotliwościowych charakterystyk konduktywności poprzez zastosowanie pochodnej:

$$\alpha(f) = \frac{d[\log \sigma(f)]}{d(\log f)}. \quad 2.3$$

Elektrony znajdujące się w studni potencjału na najwyższym zajęтым stanie mogą uczestniczyć w tunelowaniu. Jednak bezpośrednie tunelowanie do tego samego stanu, który jest zajęty przez elektron w sąsiedniej studni, jest zabronione ze względu na zasadę Pauliego [74]. Możliwym jest natomiast tunelowanie do najbliższego wolnego stanu. Oznacza to, że elektron musi otrzymać energię która wzbudzi go do najniższego niezajętego stanu przed tunelowaniem. Proces ten zachodzi poprzez absorpcję kwantów energii termicznej – fononów. Na rysunku 2.7 przedstawiony został poglądowy rysunek przedstawiający zjawisko tunelowania. Różnica energetyczna pomiędzy najwyższym zajęтым, a najniższym wolnym stanem energetycznym nazywana jest energią aktywacji tunelowania. W przypadku pomiarów konduktywności, różnica ta odpowiada energii aktywacji konduktywności.



Rys. 2.7. Studnie potencjału. A – wzbudzenie elektronu z najwyżej obsadzonego stanu do najniższego stanu nieobsadzonego, 1 – tunelowanie elektronu ze studni lewej do studni środkowej, 2 – tunelowanie ze studni środkowej do prawej, 3 – powrotne tunelowanie ze studni środkowej do lewej. ΔE – odległość pomiędzy stanami obsadzonym i nieobsadzonym lub energia aktywacji tunelowania, r – odległość pomiędzy studniami potencjału.

Model zakłada, że zewnętrzne zmienne lub stałe pole elektryczne jest słabe i nie wpływa na prawdopodobieństwo przeskoku elektronów $P(T)$ z jednej neutralnej studni potencjału do drugiej. Powoduje jedynie pewną asymetrię przeskoków co skutkuje pojawieniem się prądu stałego lub prądu przemiennego o niskiej częstotliwości w fazie z wzbudzającym polem elektrycznym. Wartość przemiennego pola elektrycznego można określić jako:

$$E = E_0 \sin \omega t \quad 2.4$$

gdzie: E_0 – amplituda pola elektrycznego, ω – pulsacja.

Pod wpływem wymuszenia przez sinusoidalne pole elektryczne w odpowiedzi generowany jest prąd elektryczny poprzez tunelowanie między sąsiednimi studniami potencjału o gęstości:

$$j_1 = \sigma \cdot E = \sigma \cdot E_0 \sin \omega \cdot t \quad 2.5$$

gdzie: σ – konduktywność, E_0 – amplituda natężenia wymuszającego pola elektrycznego.

Prąd ten jest w fazie z napięciem wymuszającym. Po tunelowaniu do drugiej studni elektron pozostaje w niej przez czas zwany czasem relaksacji. Jego wartość jest funkcją odległości na jaką tuneluje elektron oraz temperatury [162]. Po upływie czasu relaksacji możliwe są dwa warianty tunelowania. W pierwszym elektron z prawdopodobieństwem $p < 1$ tuneluje do trzeciej studni w kierunku określonym przez wymuszające pole elektryczne. Oznacza to pojawienie się drugiej składowej gęstości prądu.

$$j_2 = \sigma \cdot E_0 \cdot p \cdot \sin[\omega(t - \tau)] \quad 2.6$$

gdzie: τ – czas relaksacji, p – prawdopodobieństwo tunelowania z drugiej do studni do trzeciej studni.

W drugim wariancie, elektron tuneluje z drugiej studni do pierwszej studni z prawdopodobieństwem $(1-p)$, co powoduje pojawienie się trzeciej składowej gęstości prądu:

$$j_3 = -\sigma \cdot E_0(1-p) \sin[\omega(t - \tau)]. \quad 2.7$$

Te dwa kierunki tunelowania powodują powstawanie gęstości prądu $j_2 + j_3$ przesuniętej względem napięcia wymuszającego o kąt:

$$\theta = -\omega \cdot \tau, \quad 2.8$$

gdzie: θ – kąt pomiędzy wektorami j_1 , a $j_2 + j_3$, ω – pulsacja, τ – czas relaksacji.

Oznacza to, że w przypadku tunelowania wypadkowa gęstość prądu ma zarówno składową rzeczywistą jak i urojoną. Jeśli w próbce nie występuje tunelowanie, a jej przenikalność dielektryczna wynosi ϵ_r , to zgodnie z drugim równaniem Maxwella [73] płynie w niej czwarta składowa gęstości prądu,

tw. składowa pojemnościowa j_C , przesunięta w fazie o kąt $-\pi/2$ w stosunku do napięcia wymuszającego i może być opisana następującym wzorem:

$$j_C = \omega \cdot \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot E_0 \cdot \sin\left(\omega \cdot t - \frac{\pi}{2}\right), \quad 2.9$$

gdzie: ε_r – względna przenikalność elektryczna ε_0 – przenikalność elektryczna próżni

Równania 2.5-2.7 umożliwiają wyznaczenie składowej rzeczywistej gęstości prądu związanej z przewodzeniem prądu przemiennego

$$j_r = \sigma_0 \cdot E_0 [1 - (1 - 2p) \cos(\omega t)]. \quad 2.10$$

Z równania 2.10 wyznaczono konduktywność stałoprądową oraz niskoczęstotliwościową:

$$\sigma_{DC} = \sigma_L = 2p\sigma_0, \quad 2.11$$

gdzie: σ_{DC} – konduktywność stałoprądowa, σ_L – konduktywność niskoczęstotliwościowa.

W tym przypadku konduktywność wysokoczęstotliwościowa σ_H wynosi:

$$\sigma_H = \sigma_0. \quad 2.12$$

W obszarze częstotliwości pośrednich obserwują się zależność gęstości prądu od częstotliwości opisaną równaniem 2.2

Wartość czasu relaksacji występującego w równaniach 2.6, 2.7, jest zależna od odległości pomiędzy studniami potencjału [163]. Rozmieszczenie studni potencjałów odpowiadających wysokokonduktywnym nanocząsteczkom w nieprzewodzącej matrycy jest losowe lub bardzo bliskie losowemu. Losowość ta prowadzi do występowania rozkładu prawdopodobieństwa czasów relaksacji. Rozkład ten powinien być określony jedynie dla dodatnich wartości czasów relaksacji, ponieważ ujemne czasy relaksacji oznaczają, że elektron wykona powrotne tunelowanie ze środkowej studni do lewej studni (rys. 2.1) zanim wystąpi tunelowanie z lewej studni do środkowej, co jest fizycznie niemożliwe. Jako rozkład odpowiadający tym założeniom można zastosować między innymi, rozkład prawdopodobieństwa Landaua w przybliżeniu Moyal'a [100]. Rozkład ten opisuje formuła:

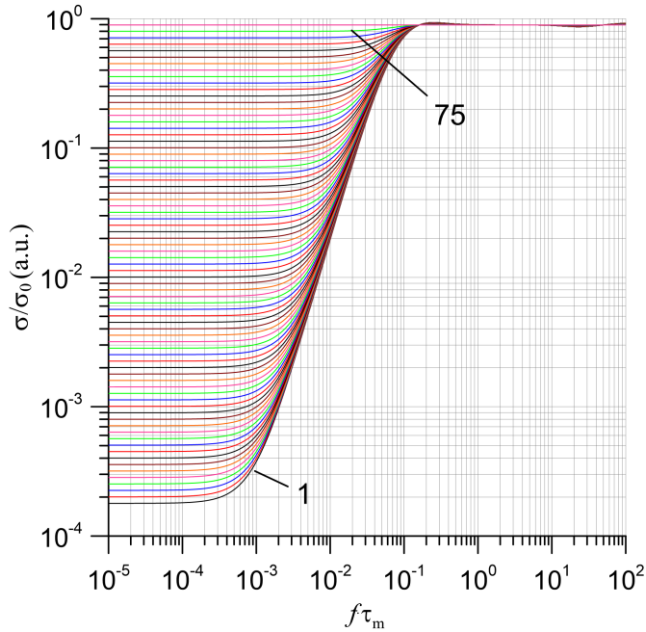
$$F_{LM}(\tau) = \frac{1}{\sigma_m \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\tau - \tau_m}{2\sigma_m} - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\tau - \tau_m}{\sigma_m}\right)\right), \quad 2.13$$

gdzie: σ_m – odchylenie standardowe czasu relaksacji; τ_m – wartość oczekiwana czasu relaksacji.

Biorąc pod uwagę prawdopodobieństwo p , równanie 2.10 dla gęstości rzeczywistej składowej prądu przemiennego przyjmuje postać:

$$j_R(\omega) = \sigma(f)E = \sigma_0 E_0 \sin(\omega t) \int_{\tau} F_{LM}(\tau) [1 - (1 - 2p)] \cos(\omega \tau) d\tau. \quad 2.14$$

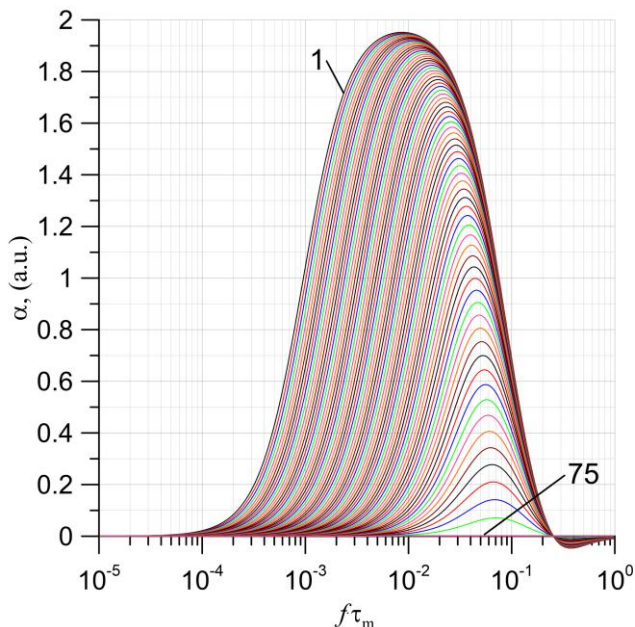
Zależność konduktywności od częstotliwości, zgodnie z równaniem 2.14 została wyznaczona w publikacji [126] za pomocą metod numerycznych dla 75 wartości prawdopodobieństwa p w przedziale od 10^{-4} do 0,5. Wyniki obliczeń zaprezentowano na rysunku 2.8, gdzie przedstawiono relację $\sigma(f)/\sigma_0$ w funkcji $(f \cdot \tau_m)$. Zależność ta pokazuje, że konduktywność ma stałą wartość w zakresie niskiej i wysokiej częstotliwości. Wraz ze wzrostem prawdopodobieństwa p maleje różnica między przewodnością wysoko oraz nisko częstotliwościową. W obszarze pośrednim pomiędzy nimi obserwowany jest wzrost konduktywności zgodnie ze wzorem 2.2.



Rys. 2.8. Zależność $\sigma(f)/\sigma_0$ w funkcji iloczynu wartości częstotliwości f i wartości oczekiwanej czasu relaksacji τ_m dla modelu skokowej wymiany ładunków dla 75 wartości prawdopodobieństwa p od 10^{-4} (krzywa 1) do 0,5 (krzywa 75) [126].

W celu określenia wartości współczynnika $\alpha(f)$ wykonano różniczkowanie numeryczne przebiegów przedstawionych na rysunku 2.2. zgodnie ze wzorem 2.3. Wyniki obliczeń współczynnika częstotliwościowego przedstawiono na rysunku 2.9. Przebiegi te przedstawiają dynamikę zmian konduktywności wraz ze wzrostem częstotliwości. Z analizy charakterystyk wynika, że dla małych

prawdopodobieństw p wartość współczynnika $\alpha(f)$ osiąga wartości bliskie 2. Wraz ze wzrostem wartości prawdopodobieństwa maksimum zmniejsza się, a jego występowanie przesuwa się w kierunku wyższych częstotliwości. Wartość częstotliwości przy którym współczynnik $\alpha(f)$ osiąga maksimum zależy od wartości czasu relaksacji τ , a tym samym od temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury wartość czasu relaksacji maleje, co powodują przesunięcie położenia $\alpha_{\max}$ w kierunku wyższych częstotliwości.



Rys. 2.9. Zależność współczynnika częstotliwościowego α w funkcji iloczynu wartości częstotliwości f i czasu τ_m dla modelu skokowej wymiany ładunków dla 75 wartości prawdopodobieństwa p od 10^{-4} (krzywa 1) do 0,5 (krzywa 75) [126].

Skutkiem przeskoku elektronu z jednej studni do drugiej jest powstanie dipolu elektrycznego. W pracy [161] wykazano, że w materiale, w którym występuje skokowy mechanizm przenoszenia ładunku zachodzi termicznie aktywowany wzrost polaryzacji. Statyczna przenikalność dielektryczna w tym przypadku opisywana jest wzorem:

$$\epsilon_r = 1 + \frac{NP(T)\tau e^2 r^2}{\epsilon_0 kT}, \quad 2.15$$

gdzie: N – koncentracja studni potencjału, e – ładunek elektronu, r – odległość przeskoku elektronu k – stała Boltzmanna, T – temperatura.

Biorąc pod uwagę, że $r \approx N^{-1/3}$, można uzyskać wzór na częstotliwościową zależność przenikalności elektrycznej od częstotliwości dla wymiany ładunków między studniami potencjału w nanokompozycie:

$$\chi_s = \frac{N^{\frac{1}{3}} P(T) \tau e^2}{\varepsilon_0 k T}. \quad 2.16$$

Powyższy model przewodności skokowej został zweryfikowany eksperymentalnie dla nanokompozytów ziarnistych metal-dielektryk o kombinacjach matrycy i nanowtrąceń metalicznych. W pracach [12, 60, 64, 65, 132] przedstawiono wyniki badań właściwości zmiennoprądowych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(1-x)}$, $(\text{FeCoZr})_x(\text{PbZrTiO}_3)_{(1-x)}$, $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(1-x)}$, $(\text{Cu})_x(\text{SiO}_2)_{(1-x)}$

Podobne zachowania charakterystyk zaobserwowano dla struktur typu SOI (krzem na izolatorze, ang. *silicon on insulator*) z nanokryształami InSb [164] w których w zakresie niskich temperatur (do 200 K) transport ładunków był realizowany poprzez zjawisko tunelowania.

Występowanie zjawiska skokowej wymiany ładunku zostało także zaobserwowane w przypadku innych systemów, w których faza przewodząca występująca w skali nanometrycznej tworzyła studnie potencjału w materiale dielektrycznym, np. nanokrople wody w izolacji olejowo-papierowej [166].

2.6. Podsumowanie rozdziału

Nanokompozyty, czyli materiały wielofazowe, w których co najmniej jedna z faz występuje w nanoskali, stanowią kluczowy kierunek współczesnej inżynierii materiałowej, ponieważ posiadają właściwości odmienne od ich makrostrukturalnych odpowiedników. Dzięki wysokiemu stosunkowi powierzchni do objętości nanowypełniaczy, nawet ich niewielki udział prowadzi do istotnej modyfikacji właściwości fizykochemicznych.

Szczególną rolę odgrywają nanomateriały węglowe – od fulerenów i nanorurek węglowych, poprzez grafen, po węgle amorficzne. Charakteryzują się one dużą wytrzymałością, przewodnictwem elektrycznym i cieplnym, odpornością chemiczną oraz możliwością modyfikacji poprzez różne typy hybrydyzacji wiązań (sp , sp^2 , sp^3). Te cechy czynią je doskonałymi nanowypełniaczami do matryc polimerowych, ceramicznych i metalicznych, znacząco wpływającymi na właściwości końcowe kompozytów.

Osobną kategorię stanowią nanokompozytowe węgliki metali (nc-MC), które przy zachowaniu odpowiednich parametrów wytwarzania pozwalają na uzyskanie ziarnistej struktury w matrycy z węgla amorficznego. Dzięki ziarnistej strukturze węglików osadzonych w matrycy węgla amorficznego charakteryzują się wysoką

twardością, odpornością na zużycie, przewodnictwem elektrycznym i stabilnością w ekstremalnych warunkach. Są szeroko wykorzystywane w powłokach ochronnych, narzędziach skrawających, a także w nowoczesnych elektrodach i katalizatorach.

Dynamicznie rozwijają się także badania nad MXenami, nowoczesnymi dwuwymiarowymi materiałami opartymi o węgliki metali przejściowych. Dzięki dużej powierzchni właściwej, przewodnictwu, elastyczności i możliwości modyfikacji powierzchni, MXeny znajdują zastosowanie jako nanowypełniacze w kompozytach stosowanych w magazynowaniu energii, czujnikach, materiałach tribologicznych czy inżynierii biomateriałowej.

W nanokompozytach zawierających fazę przewodzącą rozproszona w matrycy dielektrycznej, transport ładunku elektrycznego może odbywać się na drodze tunelowania elektronów pomiędzy studniami potencjału. W rozdziale omówiono model przewodności skokowej, który zakłada obecność blisko rozmieszczonych studni potencjału, którymi są nanocząsteczki fazy przewodzącej. Pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego może nastąpić przeskok elektronu pomiędzy studniami potencjału z prawdopodobieństwem p . Po przeskoku elektron znajduje się w studni potencjału przez czas relaksacji τ , następnie elektron może ponownie tunelować do kolejnej studni z prawdopodobieństwem p lub powrócić z prawdopodobieństwem $(1-p)$. Efektem tunelowania jest powstanie dipola elektrycznego. Opisany model uwzględnia parametry takie jak: prawdopodobieństwo przeskoku, przenikalność dielektryczną, czas relaksacji, odległość pomiędzy nanocząsteczkami oraz częstotliwość.

3. Materiały i metody badawcze

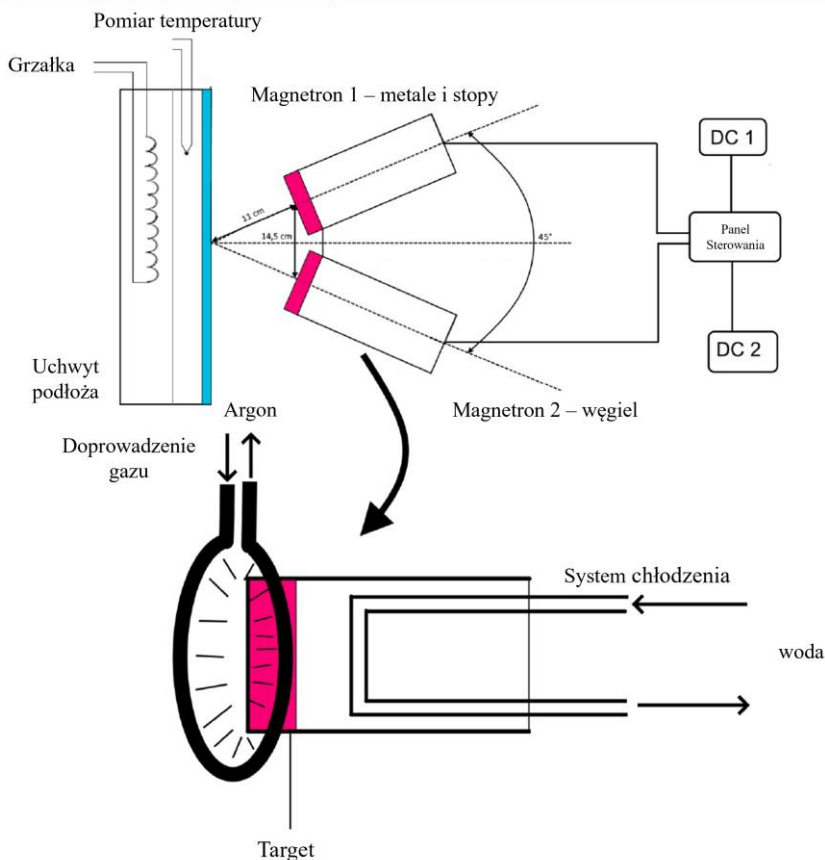
3.1. Wytwarzanie nanokompozytów $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ oraz $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$

Nanokompozytowy $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ oraz $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ zostały otrzymane z wykorzystaniem metody dwuźródłowego rozpylania magnetronowego. Metoda ta posiada szereg zalet, które czynią ją bardzo skuteczną w otrzymywaniu powłok nanokompozytowych takie jak: szybkość osadzania 1 nm/s do 10 nm/s, wysoka jednorodność powłoki, gęste i silnie adhezyjne warstwy, niski poziom wyrzutu cząsteczek cieczy, duża różnorodność dostępnych materiałów możliwych do rozpylania, możliwość skalowania czy szerokie możliwości dostrajania właściwości powłoki [14, 159]. Schemat urządzenia do dwuźródłowego rozpylania magnetronowego został przedstawiony na rysunku 3.1

Nanokompozyty $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ zostały naniesione na planarną powierzchnię wafli krzemowych przeznaczonych do produkcji układów scalonych. Orientacja płytek wynosiła (100) a ich grubość 0,3 mm. Zostały one wyczyszczone w kąpeli 5 % roztworem HF, wypłukane w wodzie dejonizowanej i wysuszone w suchym azocie. Przed osadzaniem podłoża zostały wytrawione w plazmie argonowej w komorze reakcyjnej. Do rozpylania nanokompozytów użyto dwóch targetów. Pierwsze źródło rozpylało target metaliczny. Do wytworzenia pięciu warstw o różnych składach wykorzystano targety o różnych zawartościach tytanu i cyrkonu (Zr, Ti, $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}$, $\text{Ti}_{0,50}\text{Zr}_{0,50}$, $\text{Ti}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}$) Drugi rozpylany target składał się z węgla o wysokiej czystości 99,99 % wytworzonego przez firmę Nanoshel (Punjab, Indie). Parametry pracy obu źródeł zostały dobrane w taki sposób, aby w otrzymanej warstwie w stosunku do składu stechiometrycznego $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}$ występował nadmiarowy węgiel. W tabeli 3.1 podano parametry procesu wytwarzania 5 próbek nanokompozytu $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$, wykorzystanych w dalszych badaniach.

Warstwy nanokompozytów $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ wytwarzano z zastosowaniem dwóch tarcz w kształcie dysków o średnicy 72 mm i grubości 4 mm. Pierwszą wykonano ze stopu molibdenu z wolframem ($\text{Mo}_{0,85}\text{W}_{0,15}$), natomiast druga składała się z grafitu (C) produkcji Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NASU, Kyiv, Ukraine. Zostały one zainstalowane pod kątem 86° między sobą. Odległość od środka każdej katody wynosiła 90 mm. Jako podłoża użyto polerowanych płytek krzemowych o orientacji (100). Zostały one wyczyszczone w kąpeli 5% roztworem HF, wypłukane w wodzie dejonizowanej i wysuszone w suchym azocie. Przed osadzaniem podłoża zostały wytrawione w plazmie argonowej w komorze reakcyjnej. Komora próżniowa została najpierw odpowietrzona do ciśnienia resztkowego wynoszącego około 10^{-3} Pa. Po dodaniu argonu do komory, ciśnienie robocze podczas osadzania warstwy $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ było utrzymywane na poziomie około 0,2 Pa. Parametry osadzania są wymienione w tabeli 3.2. Moc dostarczana do tarczy Mo-W została

ustalona na około 66 W, podczas gdy moc na tarczy grafitowej (P_W) zmieniała się w zakresie 15-110 W. Napięcie polaryzacji przyłożone do podłoża zostało ustawione na -50 V. Ponadto, przed osadzaniem podłoża zostały podgrzane do 673 K dla lepszej adhezji osadzanych warstw. Całkowity czas osadzania wynosił około 60 minut. Wytworzono pięć warstw nanokompozytów (MoW)C+ α -C₃, różniących się zawartością węgla.



Rys. 3.1 Schemat stanowiska do dwuzródłowego rozpylania magnetronowego [110].

Tabela 3.1. Parametry wytwarzania próbek nanokompozytu $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$).

Numer próbki, skład targetu 1	Parametry w komorze				Target 1, metale			Target 2, węgiel			Czas rozpylania
	T_s	U_b	F_{ar}	p	U_M	I_M	P_M	U_W	I_W	P_W	
	K	V	sccm	Pa	V	mA	W	V	mA	W	
S1, Ti	673	-50	60	0,159	350	200	70	480	200	96	60
S2, $Ti_{0,75}Zr_{0,25}$	673	-50	60	0,159	358	200	71,6	500	200	100	60
S3, $Ti_{0,50}Zr_{0,50}$	673	-50	60	0,159	350	200	70	480	200	96	60
S4, $Ti_{0,25}Zr_{0,75}$	673	-50	60	0,159	358	200	71,6	500	200	100	60
S5, Zr	673	-50	60	0,146	350	200	70	500	200	96	60

Tabela 3.2. Parametry wytwarzania próbek nanokompozytu $(MoW)C+\alpha-C_y$.

Numer próbki	Parametry w komorze				Target 1, Mo-W			Target 2, węgiel			Czas rozpylania
	T_s	U_b	F_{ar}	p	U_M	I_M	P_M	U_W	I_W	P_W	
	K	V	sccm	Pa	V	mA	W	V	mA	W	
S1	673	-50	58	0,2	310	200	62	300	50	15	60
S2	673	-50	58	0,2	340	200	68	400	100	40	60
S3	673	-50	58	0,2	340	200	68	420	150	63	60
S4	673	-50	58	0,2	330	200	66	420	200	84	60
S5	673	-50	58	0,2	330	200	66	440	250	110	60

3.2. Wytwarzanie nanokompozytów MXen-PCL

Nanostrukturalny MXen $Ti_3C_2T_x$ (gdzie T – OH, Cl lub F) został otrzymany poprzez wytrawianie trójskładnikowej fazy MAX typu 312 ($M_3A_1X_2$) – Ti_3AlC_2 metodą MILD [4]. Do wytrawiania wykorzystano mieszaninę kwasu chlorowodorowego (HCl) oraz fluorku litu (LiF). Roztwór wytrawiający został przygotowany poprzez wymieszanie 200 ml 12 molowego HCl z 50 ml wody dejonizowanej w celu uzyskania 9 molowego roztworu HCl. Następnie mieszając dodano do roztworu 16 g fluorku litu. Do czynnika wytrawiającego stopniowo dodawano 10 g proszku Ti_3AlC_2 o rozmiarze cząsteczek mniejszym niż 40 μm . Roztwór nieustannie mieszano przez 24 godziny utrzymując w trakcie trwania reakcji temperaturę 298 K. Aluminium z fazy MAX zostało usunięte poprzez reakcje z kwasem fluorowodorowym (HF), który uformował się poprzez reakcje in-situ pomiędzy HCl i LiF, co w konsekwencji doprowadziło do otrzymania płatków Ti_3C_2 związanych słabymi siłami Van der Waals'a. Po zakończeniu procedury wytrawiania zawiesina MXenowa była opłukiwana wodą dejonizowaną w cyklach odwirowania po 10 min 3500 obr/min w celu usunięcia kwasu. Po każdym cyklu zawiesina osiadała na dnie naczynia, a znajdująca się nad nią woda z kwasem była zlewana i zastępowana kolejną porcją czystej wody. Czynność powtarzano dopóki pH roztworu nie osiągnęła wartości 6. Następnie otrzymaną zawiesinę MXenu Ti_3C_2 poddano procesowi delaminacji w celu oddzielenia płatków do wodnego roztworu koloidalnego.

Proces delaminacji był wspomagany poprzez interkalacje jonów Li^+ pomiędzy płatkami Ti_3C_2 . Roztwór do delaminacji został przygotowany przez dodanie 2 g chlorku litu (LiCl) do 40 ml wody dejonizowanej. Dwa gramy wytrawionej zawiesiny MXenu dodano do przygotowanego roztworu. Kolejną czynnością było mieszanie roztworu przez 24 godziny w temperaturze 308 K. Po interkalacji w roztworze LiCl, zawiesinę płukano przez powtarzające się cykle odwirowania (czas cyklu 10 min, 3500 obr/min), po których ciecz znad osadu była ostrożnie zlewana a pozostały materiał ponownie mieszano z wodą dejonizowaną, podobnie jak w przypadku wytrawiania. Czynność wykonuje się aż supernatant zmieni kolor z przezroczystego na czarny, co jest sygnałem wydzielenia się płatków MXenu do roztworu koloidalnego. Na tym etapie supernatant jest odwirowywany i zbierany aż do momentu osiągnięcia przez niego przezroczystej barwy. Zebrany supernatant jest odwirowywany przez godzinę przy 6000 obr/min w celu uzyskania stężonego osadu.

Polikaprolakton (PCL), $M_n = 45000$ g/mol, otrzymano od Sigma Aldrich (Saint Louis, MI, USA). Chloroform (czystość 99 %), etanol (czystość 95,4 %-96,8 %) i kwas octowy (czystość 99 %) otrzymano od Penta Chemicals (Praga, Republika Czeska). Membrany z włókien PCL wykonano za pomocą konwencjonalnej metody elektroprzędzenia z następującymi parametrami: moc

25 kW, odległość między strzykawką a kolektorem 180 mm i prędkość wirowania 12 ml/h.

Kolejnym krokiem było naniesienia nanocząsteczek MXenu na membrany z PCL. W tym celu przygotowano roztwór wodny poprzez dodanie 4 ml wody dejonizowanej do 0,02 g zawiesiny zawierającej około 15 % mas. Ti_3C_2 , a następnie poddano sonikacji przez 1 min w kąpeli ultradźwiękowej o mocy 50 W przy częstotliwości 40 kHz. W związku z faktem, że PCL jest polimerem o właściwościach hydrofobowych membrany były poddane działaniu roztworu wodorotlenku sodu (NaOH) o stężeniu 1 mol na litr przez 4 godziny w temperaturze 303 K w celu poprawy właściwości hydrofilowych ich powierzchni, a następnie płukaniu w wodzie dejonizowanej przez 24 godziny. Tak przygotowane membrany o wymiarach 14 mm/5 mm umieszczono w szklanych pojemnikach z 4 ml roztworu MXen. Aby zapobiec utlenianiu się MXenów pojemnik wypełniono argonem. Następnie materiał poddano działaniu ultradźwięków przez 5 min przy mocy 50 W i częstotliwości 40 kHz i pozostawiono na 3 godziny, aby roztwór wsiąkł w membranę polimerową. Po namaczaniu membrany PCL usunięto z roztworu MXene, zanurzone w wodzie dejonizowanej na 1 s w celu usunięcia nadmiaru roztworu i wysuszono na bibule filtracyjnej. W zależności od serii próbek MXen-PCL operacje namaczania wykonano od 1 do 4 razy.

3.3. Metody badawcze w analizie składu chemicznego i struktury warstw nanokompozytów węglowych

3.3.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy – SEM*) jest współcześnie jednym z podstawowych narzędzi służących do uzyskania szczegółowych obrazów powierzchni materiału w skali mikro i nanometrycznym. Mikroskopia elektronowa dzięki wykorzystaniu wiązki elektronów zamiast światła, które jest wykorzystywane w mikroskopach optycznych, pozwala na uzyskanie dużej głębi ostrości i wysokiej rozdzielczości co umożliwia badania topografii morfologii oraz przy zastosowaniu odpowiednich detektorów składu chemicznego próbki. Zasada działania obrazowania SEM polega na wygenerowaniu wiązki elektronów przez działo elektronowe, następnie soczewki elektromagnetyczne umieszczone wewnątrz kolumny pomiarowej skupiają i precyzyjnie przesuwają wiązkę po powierzchni próbki. Proces ten można porównać do rastrowania punkt po punkcie. Aby zapobiec zakłóceniom w ruchu elektronów bombardowanie próbki wiązką elektronów odbywa się w próżni. W momencie, gdy wiązka elektronów uderza w powierzchnię próbki, w większości przypadków nie dochodzi do natychmiastowego odbicia tylko elektrony przenikają kilka mikronów do powierzchni próbki zanim napotkają i zderzą się z atomem próbki. Głębokość penetracji rośnie wraz ze wzrostem

energii elektronu oraz maleje wraz ze wzrostem liczby atomowej badanego materiału ze względu na większą ilość cząstek zatrzymujących penetrację elektronu. Rozpędzone elektrony wchodząc w interakcje z atomami generują różne sygnały takie jak elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie (wykorzystywane do badania składu chemicznego próbki), elektrony Augera. Sygnały te są zbierane przy pomocy odpowiednich detektorów i przetwarzane w celu uzyskania obrazów powierzchni próbki [115, 135].

Podstawowym sygnałem wykorzystywanym do otrzymania obrazów SEM o wysokiej rozdzielczości są elektrony wtórne. Ze względu na niską energię, zazwyczaj średnio około 3-5 eV, mogą uciec tylko z obszaru w promieniu kilku nanometrów od powierzchni materiału. Elektrony wtórne dokładnie oznaczają położenie wiązki i dostarczają informacji topograficznych z dobrą rozdzielczością. Ponadto elektrony wtórne z uwagi na niską energię są łatwo przyciągane do detektora o określonym napięciu. W celu wykrycia elektronów wtórnych, scyntylator przekształca energię elektronów w fotony. Wytworzone fotony przemieszczają do fotopowielacza, który przekształca energię kwantową fotonów z powrotem w elektrony. Napięcie wyjściowe z fotopowielacza jest dalej wzmacniane, a następnie wykorzystywane do modulacji jasności na ekranie wyświetlacza SEM [155].

3.3.2. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii

W celu wykonania analizy ilościowej występowania pierwiastków w nanokompozytach węglowych analizowanych w niniejszej rozprawie użyto metody spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS, EDXS*). Metoda ta pozwala na dość dokładną analizę składu chemicznego i polega na ukierunkowaniu na próbkę wiązki elektronów w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) oraz odczyt i analizę charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. Po zderzeniu z elektronem z wewnętrznej powłoki (K, L) atomu może nastąpić jego wybite, pozostawiając nieobsadzoną dziurę elektronową, co oznacza, że na jednym z poziomów energetycznych brakuje elektronu. Atomy dążą do zminimalizowania energii, więc system stara się zappełnić tę dziurę. Elektron z wyższej powłoki elektronowej przemieszcza się na miejsce brakującego elektronu w powłoce wewnętrznej. W wyniku tego przemieszczenia energia może zostać uwolniona w postaci fotonu promieniowania X. To promieniowanie rentgenowskie jest następnie wykrywane przez detektor EDS, który analizuje jego energię. Ponieważ elektrony w atomach mogą znajdować się tylko na określonych, dyskretnych poziomach energetycznych, które są charakterystyczne dla danego pierwiastka chemicznego wartość energii fotonu uwolnionego na skutek rekombinacji pozwala na określenie rodzaju pierwiastka znajdującego się w próbce. Natomiast natężenie promieniowania pozwala na określenie zawartości

danego pierwiastka [155]. W system rejestracji promieniowania rentgenowskiego obecnie wyposażane są skaningowe mikroskopy elektronowe. Dedykowane do nich oprogramowanie pozwala na określenie składu chemicznego badanego materiału. Wyniki mogą być podawane w postaci składu masowego oraz składu atomowego, wyrażone w procentach. W celu określenia składu chemicznego wytworzonych nanowarstw korzystne jest zastosowanie procentowego składu atomowego.

3.3.3. Dyfrakcja rentgenowska

Dyfrakcja rentgenowska (ang. *X-Ray Diffraction* – *XRD*) jest techniką analityczną, która jest szeroko wykorzystywana przy charakteryzacji struktury atomowej materiałów, umożliwiającą uzyskanie informacji zarówno o materiałach krystalicznych jak i amorficznych. Podstawą tej metody jest prawo Bragga (wzór 3.1), które opisuje warunek powstawania maksimów dyfrakcyjnych. Zgodnie z tym prawem, kiedy wiązka promieni rentgenowskich o długości fali λ pada na powierzchnię próbki pod kątem θ_B , promienie ulegają rozproszeniu przez płaszczyzny atomowe materiału w sposób interferencyjny.

Aby uzyskać wzmacniony sygnał (maksimum dyfrakcyjne), różnica dróg optycznych między promieniami odbitymi od różnych płaszczyzn atomowych musi być równa całkowitej wielokrotności długości fali ($n\lambda$). Kiedy promieniowanie rentgenowskie pada na próbkę krystaliczną, fale rentgenowskie są odbijane przez płaszczyzny atomowe. Jeśli warunki dyfrakcji są spełnione zgodnie z prawem Bragga, fale te interferują, co prowadzi do powstania intensywnego pików na detektorze [131].

$$n\lambda = d_A \sin \theta_B, \quad 3.1$$

gdzie: n – rząd dyfrakcji, liczba całkowita λ – długość fali padającej, d_A – odległość między płaszczyznami atomowymi, θ_B – kąt padania wiązki rentgenowskiej

Promieniowanie rentgenowskie wytwarza się przy pomocy lampy rentgenowskiej w której katoda najczęściej wolframowa emituje elektrony które następnie są przyspieszane w silnym polu elektrycznym powstałym na skutek przyłożenia między katodą i anodą wysokiego napięcia. Elektrony trafiając w anodę mogą wzbudzić atom powodując выбicie elektronu do wyższego stanu energetycznego. Elektrony przechodząc z wyższych na nieobsadzone niższe stany energetyczne emitując przy tym promieniowanie charakterystyczne. Promieniowanie to jest następnie kierowane na próbkę. Widmo promieniowania rentgenowskiego nie jest monochromatyczne i składa się poza charakterystycznymi pikami również z widma ciągłego związanego z emisją promieniowania związanego z hamowaniem rozpędzonych elektronów. W celu uzyskania jak największej monochromatyczności stosuje się filtry wykonane z folii różnych metali lub monochromatory zbudowane z monokryształów.

Ponadto w celu poprawy jakości wiązki przepuszcza się ją przez szereg szczelin zwanych szczelinami Sollera. Szczeliny te składają się szeregu blisko rozmieszczonych równoległych metalowych płytek, które kolimują (sprawiają, że jest równoległa) wiązkę promieniowania. Cały układ pomiarowy umieszczony jest w geometrii okręgu, w środku którego umieszcza się stolik pomiarowy z próbką. Układ daje możliwość równoczesnej zmiany kąta ramion tak aby podczas pracy urządzenia ramiona znajdowały się pod takim samym kątem określanym jako teta (θ_B) do powierzchni próbki. Wiązka padając na próbkę pod określonym kątem spełniającym równanie Bragga może ulec dyfrakcji pomiędzy płaszczyznami sieci krystalicznej. Następnie promieniowanie ponownie przechodzi przez układ optyczny poprawiający parametry wiązki i trafia do detektora, gdzie zamieniana jest w sygnał elektryczny tworząc widmo dyfrakcyjne w funkcji kąta odbicia ($2\theta_B$). Uzyskane wzorce dyfrakcyjne porównuje się z bazami danych (np. baza PDF – *Powder Diffraction File*) Na podstawie pozycji pików oraz ich szerokości można określić parametry sieciowe, typ struktury, rozmiar ziarna czy ewentualne deformacje krystaliczne [141].

3.3.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, *XPS*) jest metodą spektroskopową do pomiaru rozkładu energii fotoelektronów spowodowanego napromieniowaniem próbki promieniowaniem rentgenowskim i jest szeroko stosowana przy badaniach powierzchni materiałów. XPS jest szczególnie przydatna w badaniach cienkich warstw i materiałów nanostrukturalnych [83].

W XPS badana próbka jest naświetlana monochromatycznym promieniowaniem rentgenowskim. Fotony oddziałują z elektronami powłok wewnętrznych atomów, co prowadzi do emisji fotoelektronów, jeśli energia fotonu przewyższa energię wiązania elektronu w atomie. Energia kinetyczna emitowanego elektronu jest mierzona, a energia wiązania obliczana na podstawie równania:

$$E_b = h\nu - E_k - \phi, \quad 3.2$$

gdzie: E_b – energia wiązania, $h\nu$ – energia fotonu, E_k – energia kinetyczna emitowanego elektronu, ϕ – funkcja pracy detektora

Źródła promieniowania rentgenowskiego wykorzystywane w technice XPS wyposażone są najczęściej w anody wykonane z magnezu lub aluminium, często jako podwójne anody do alternatywnego użytku. Charakterystyczne promieniowanie Mg K α o energii 1253,6 eV oraz Al K α o energii 1486,6 eV posiada wystarczająco wysokie energie do wzbudzania poziomów rdzeniowych, a także dostatecznie małą szerokość linii (poniżej 1 eV), co umożliwia uzyskanie widm XPS o dobrej rozdzielczości. Bardzo ważnym aspektem pomiarów metodą

XPS jest utrzymywanie w trakcie pomiarów bardzo wysokiej próżni (ang. *Ultra High Vacuum, UHV*). UHV jest niezbędna z dwóch podstawowych powodów. Po pierwsze, aby uniknąć rozpraszania elektronów przez cząsteczki gazu co jest kluczowe w uzyskaniu odpowiedniej rozdzielczości oraz dokładności pomiarów energii kinetycznych elektronów. Po drugie, aby zapobiec tłumieniu i zniekształcaniu widm przez kontaminacje powierzchni spowodowanej absorpcją cząsteczek gazu przez próbkę. Zazwyczaj całkowite ciśnienie bazowe w nowoczesnym sprzęcie UHV jest na poziomie lub poniżej $4 \cdot 10^{-8}$ Pa. Ponadto powszechną praktyką przed przystąpieniem do pomiaru XPS, jest oczyszczenie powierzchni próbki działkiem jonowym w celu usunięcia z niej wszystkich niepożądanych w analizie substancji. W celu analizy energii fotoelektronów stosuje się analizator hemisferyczny który umożliwia selektywną rejestrację energii kinetycznej fotoelektronów z wysoką rozdzielczością. Analizatory te składają się z dwóch koncentrycznych półkul, przez które przechodzą elektrony, kierowane przez przyłożone pole elektrostatyczne. Przed wejściem do hemisferycznego analizatora energii elektrony są zwalniane za pomocą soczewek elektrostatycznych, które redukują ich energię kinetyczną do poziomu zwanego energią przejścia (ang. *pass energy, PE*). Następnie poruszają się wzdłuż zakrzywionego toru pomiędzy współosiowymi półkulami. Tor ruchu elektronu determinuje energia kinetyczna elektronu oraz pole elektrostatyczne, które odchyła elektrony, co pozwala na selektywną transmisję tylko tych elektronów które spełniają kryteria energetyczne. Energia przejścia jest parametrem, od którego zależy rozdzielczość pomiaru, ponieważ dla niskich energii przejścia odchylenia toru ruchu elektronu, a tym samym miejsce dotarcia do detektora są większe co pozwala na dokładniejsze określenie energii wiązania kosztem amplitudy piku i czasu trwania badania. Odpowiednio większa energia przejścia zmniejsza dokładność pomiaru, lecz skraca czas jego trwania. Fotoelektron po przejściu przez analizator uderza w detektor i na podstawie miejsca uderzenia następuje zliczenie elektronów dla poszczególnych obliczonych energii wiązania. Następnie graficznie obrazują się widma XPS w postaci wykresu zależności liczby zliczeń od energii wiązania [43, 45].

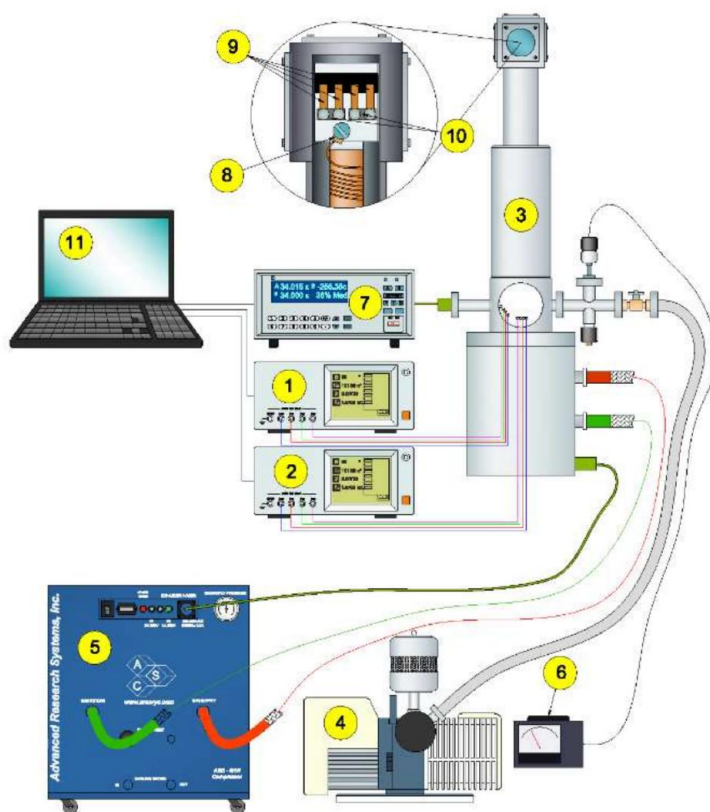
3.4. Stanowisko do badań częstotliwościowo-temperaturowych parametrów elektrycznych nanokompozytów

Właściwości elektryczne nanokompozytów węglowych przedstawione w ramach niniejszej rozprawy zbadano na stanowisku pomiarowym do spektroskopii impedancyjnej opracowanym i zbudowanym w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć Politechniki Lubelskiej.

Spektroskopia impedancyjna posiada przewagę nad metodami stało prądowymi ponieważ pozwala na określenie wielu ważnych parametrów takich jak straty dielektryczne, konduktywność, pojemność czy kąt przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości pomiarowej. Pomiar oraz analiza tych

parametrów pozwala na dokładne i szerokie zrozumienie mechanizmów przewodzenia prądu oraz polaryzacji w nanokompozytach. Dzięki pomiarom wykonanym w funkcji częstotliwości możliwe jest badanie relaksacji dielektrycznej czy określenie mechanizmów przenoszenia ładunku w materiale, co odgrywa istotną rolę przy rozpatrywaniu układów w skali nanometrycznej w których występują fazy o dużych różnicach w przewodności elektrycznej, między którymi może dochodzić do efektów kwantowych [52, 59].

Na rysunku 3.2 przedstawiono schemat stanowiska pomiarowego wykorzystywanego do badań.



Rys. 3.2. Schemat stanowiska do badania właściwości elektrycznych nanokompozytów [59].

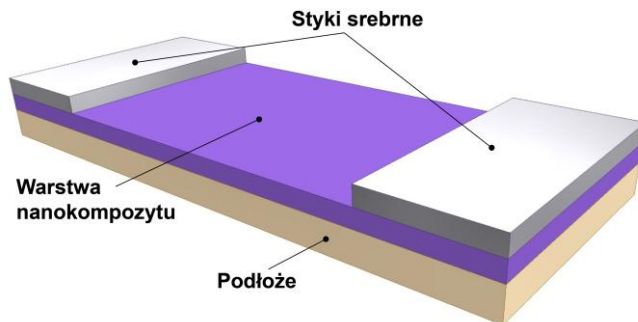
Badania właściwości elektrycznych odbywały się w funkcji częstotliwości oraz temperatury. Zakres temperatur pomiarowych możliwych do uzyskania

w trakcie badań wynosił od 15 K do 375 K. Uzyskanie tak niskiej temperatury umożliwia kriostat helowy o obiegu zamkniętym CS 204AE-FMX-1AL firmy Advanced Research Systems, Inc., Macungie, PA, USA (5). Kriostat jest połączony z głowicą (3) na której umieszczone są styki pomiarowe (9). W pobliżu styków umieszczony jest krzemowy czujnik temperatury który jest podłączony do kontrolera temperatury Lake Shore 335 (7). Kriostat pracuje w trybie ciągłym, natomiast kontroler odpowiedzialny za detekcję i utrzymanie zadanej wartości temperatury steruje grzałką dostarczającą ciepło do układu. System ten pozwala na precyzyjne sterowanie temperaturą z dokładnością do 0.002 K. W celu przyspieszenia chłodzenia układu, uzyskania wyższej stabilności termicznej poprzez eliminację wymiany ciepła z otoczeniem oraz zapobiegania kondensacji wilgoci na próbkach, pomiary przeprowadzane są w próżni. Głowica wraz z próbkami umieszczona jest w komorze próżniowej, w której z wykorzystaniem pompy rotacyjnej (4) uzyskuje się próżnię o wartości około 0,2 Pa. Kontrolę stanu układu próżniowego zapewnia wakuometr (6). Zmiana temperatur pomiarowych w trakcie badań odbywała się z krokiem co 1 K dla zakresu 15 – 20 K, co 2 K dla zakresu 20 – 40 K, co 3 K dla zakresu 40 – 151 K i co 7 K dla zakresu 151 – 375 K. Za pomiar właściwości elektrycznych odpowiadały mierniki impedancji 3532 LCR HiTESTER firmy Hioki (1,2).

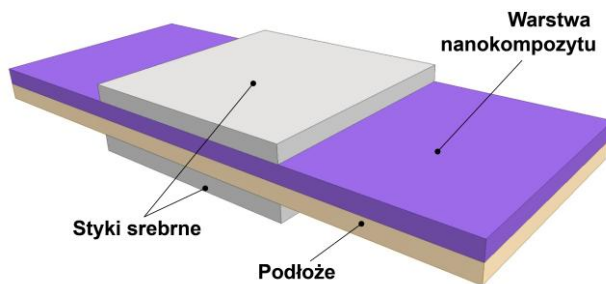
Mierniki impedancji mają zdolność równoczesnego pomiaru czterech z następujących 14 parametrów elektrycznych: Z – impedancja, Y – admitancja, φ – kąt przesunięcia fazowego, $\text{tg}\delta$ – współczynnik strat dielektrycznych, Q – dobroć, C_S – pojemność statyczna w szeregowym obwodzie zastępczym, C_P – pojemność w równoległym obwodzie zastępczym, L_S – indukcyjność w szeregowym obwodzie zastępczym, L_P – indukcyjność w równoległym obwodzie zastępczym, R_S – efektywna rezystancja w szeregowym obwodzie zastępczym, G – konduktancja, R_P – efektywna rezystancja w równoległym obwodzie zastępczym, X – reaktancja, B – susceptancja.

Zakres częstotliwości pomiarowych mierników wynosi od 50 Hz do 5 MHz. Dobór liczby punktów pomiarowych na dekadę częstotliwości przy standardowym pomiarze wynosi 10, jednak, gdy dla próbki materiału zachodzi potrzeba zbadania bardziej subtelnych zjawisk silnie zależnych od częstotliwości jak np. rezonanse RLC liczba ta zostaje zwiększona.

Całym procesem pomiaru steruje się z poziomu komputera, wykorzystując specjalnie napisane do tego celu programy. Pierwszy z nich umożliwia wprowadzanie nastaw temperatury do regulatora Lake Shore, który wykorzystując odpowiednio dostrojony algorytm PID, uzyskuje i utrzymuje w czasie odpowiednią temperaturę. Drugi natomiast pozwala na wprowadzanie parametrów pomiaru właściwości elektrycznych w miernikach impedancji, takich jak wielkości mierzone, napięcie pomiarowe czy arkusz z częstotliwościami pomiarowymi. Z tego poziomu następuje również uruchomienie pomiaru, który zostaje zapisany w formie arkusza kalkulacyjnych (.xls).



Rys. 3.3. Schemat próbki nanokompozytów przygotowanej do pomiarów wzdłuż materiału



Rys. 3.4. Schemat próbki nanokompozytu przygotowanej do pomiarów w układzie kondensatorowym.

W trakcie wykonywania pomiarów parametrów elektrycznych nanokompozytów bardzo istotnym elementem jest odpowiedni wybór sposobu przygotowania i umieszczenia próbki w stanowisku pomiarowym. Ze względu na to, że nanokompozyty otrzymywane są różnymi metodami oraz ze względu na różny skład chemiczny wykazują różną adhezję do podłoża. Niektóre z nich mają dobrą adhezję do metali lub półprzewodników, podczas gdy inne do dielektryków. Ponadto ze względu na różną formę struktury nanokompozytów (rozpylona warstwa, jednorodny materiał), czy właściwości fizyczne próbki, które pozwalają technicznie wykonać pomiar, należy odpowiednio dobrać schemat pomiarowy, czyli miejsce przyłożenia napięcia, a tym samym kierunek przepływu prądu elektrycznego, do próbki materiału. W przypadku warstwy na podłożu dielektrycznym stosuje się pomiary z przepływem prądu wzdłuż próbki (rys. 3.3). Zastosowanie warstwy na wysoce przewodzącym podłożu (metalach lub półprzewodnikach) wymaga pomiarów wykonywanych z przepływem prądu w kierunku poprzecznym (rys. 3.4). W obu przypadkach przekrój warstwy ma kształt prostokąta.

W celu wyeliminowania rezystancji stykowej na przeciwległych końcach (rys. 3.3) lub na powierzchniach górnej i dolnej próbki (rys. 3.4), w miejscach styku z elektrodami pomiarowymi, naniesione zostały cienkie warstwy pasty srebrnej o grubości około 10 μm .

Pomiary właściwości elektrycznych nanokompozytów $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) oraz $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ wykonywano w układzie kondensatorowym ze względu na zastosowanie podłoży krzemowych w procesie osadzania. Zbadano konduktywność, pojemność, tangens kąta strat dielektrycznych oraz kąt przesunięcia fazowego. Badania przeprowadzono w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 5 MHz z krokiem 10 punktów pomiarowych na dekadę częstotliwości. Zakres temperatur pomiarowych wynosił od 20 K do 375 K.

Badania właściwości elektrycznych nanokompozytów MXen-PCL wykonano w układzie wzdłuż próbki, z elektrodami naniesionymi na jej przeciwległych końcach. Zbadano konduktywność, pojemność, indukcyjność oraz kąt przesunięcia fazowego. Zakres częstotliwości pomiarowych wynosił od 50 Hz do 1 MHz z krokiem 50 punktów na dekadę. Ze względu na niską temperaturę topnienia polikaprolaktanu (około 333 K) górna granica temperatur pomiarowych została ograniczona i wyniosła od 20 K do 305 K.

3.5. Podsumowanie rozdziału 3

W rozdziale opisano procesy otrzymywania i metody badania nanokompozytów węglowych, a także metody analizy ich struktury i właściwości elektrycznych. Do syntezy nanokompozytów $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ oraz $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ zastosowano dwuźródłowe rozpylanie magnetronowe w atmosferze argonu, umożliwiające otrzymywanie jednorodnych, adhezyjnych powłok o kontrolowanym składzie. Proces prowadzono w warunkach wysokiej próżni, z zastosowaniem niezależnej regulacji mocy targetów metalicznych i węglowych. Uzyskano próbki o zróżnicowanej zawartości metali oraz węgla, co pozwoliło na systematyczne badania właściwości elektrycznych próbek o różnych składach chemicznych.

MXeny ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) otrzymano w dwuetapowym procesie: pierwszym etapem było usunięcie atomów glinu z fazy MAX Ti_3AlC_2 metodą selektywnego wytrawiania przy użyciu mieszaniny HCl i LiF, a następnie poprzez proces delaminacji prowadzący do uzyskania elastycznych, wielowarstwowych płatków 2D. Tak przygotowane MXeny były dalej osadzane na membranach polikaprolaktonu (PCL) otrzymanych metodą elektroprzędzenia co umożliwiło otrzymanie elastycznych nanokompozytów polimerowych z równomiernie rozproszoną fazą przewodzącą.

Charakteryzację strukturalną i chemiczną prowadzono przy użyciu zaawansowanych technik badawczych, obejmujących mikroskopię elektronową skaningową (SEM), dyfrakcję rentgenowską (XRD), spektroskopię

fotoelektronów rentgenowskich (XPS) oraz spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (EDS). Zastosowanie tych metod umożliwiło kompleksowe określenie morfologii, składu chemicznego, struktury krystalicznej oraz stanów chemicznych powierzchni, co pozwoliło na pełną charakterystykę wytworzonych nanokompozytów.

Właściwości elektryczne badano techniką spektroskopii impedancyjnej w szerokim zakresie częstotliwości (50 Hz – 5 MHz) i temperatur (20 K–375 K). Metoda ta umożliwiła analizę przewodności, pojemności, indukcyjności oraz kąta przesunięcia fazowego, a także na identyfikację mechanizmów transportu ładunku i relaksacji dielektrycznej. Zwrócono uwagę na przygotowanie próbek do pomiarów i odpowiedni dobór układu pomiarowego (wzdłuż próbki lub kondensatorowy).

4. Badania nanokompozytów $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$

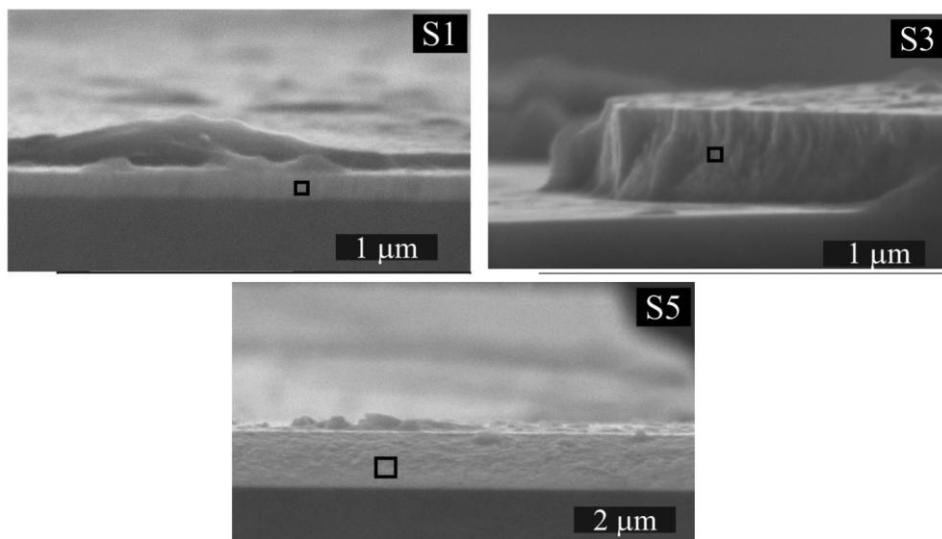
4.1. Właściwości strukturalne i skład chemiczny nanokompozytów

$\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$

Morfologię oraz skład chemiczny nanokompozytów $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) badano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem mikroskopu SEO-SEM Inspect S50-B. oraz spektrometru Oxford Instruments AZtecOne wyposażonego w detektor X-MaxN 20 mm².

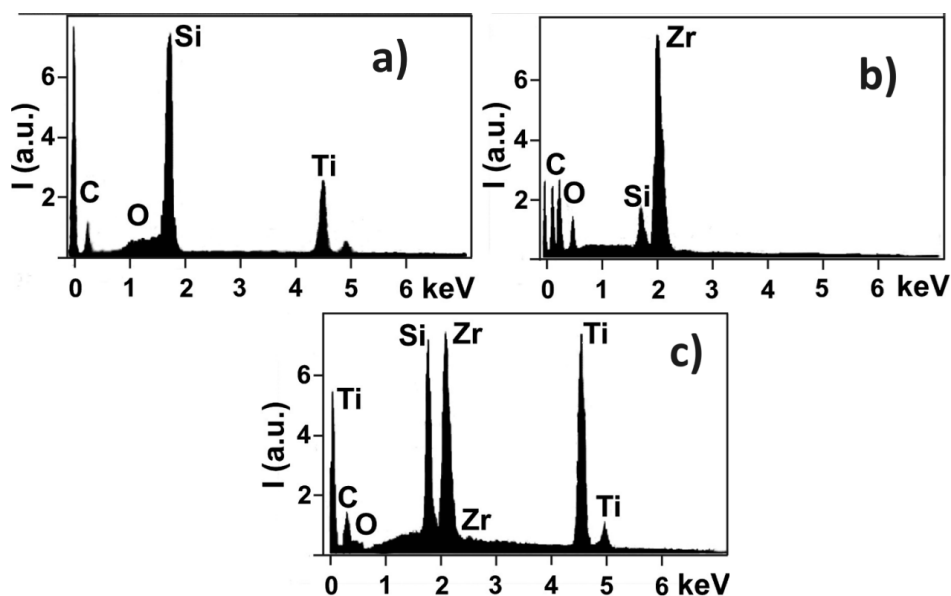
Występujące w materiale wiązania chemiczne zostały wykryte za pomocą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów z wykorzystaniem spektrometru EC2401. Do badań XPS użyto promieniowania $\text{Mg K}\alpha$ $E = 1253,6$ eV. Jako punkty odniesienia wykorzystano piki $\text{Au}4f_{7/2}$ o energii wiązania $84,0 \pm 0,05$ eV i $\text{Cu}2p_{3/2}$ o energii wiązania $932,66 \pm 0,05$ eV. Energia przejścia wynosiła 50 eV. Pomiary XPS przeprowadzono po trawieniu próbki argonem przez 5 minut wiązką o energii 1,8 keV.

Na rysunku 4.1 przedstawiono fotografie SEM 3 próbek nanokompozytu TiZrC . Na podstawie zdjęć SEM nie zaobserwowano porów i pęknięć w badanych węglifikach. Wszystkie otrzymane próbki miały jednorodną morfologię. Całkowita grubość powłok wynosiła około 1 μm .



Rys. 4.1. Obrazy SEM trzech próbek nanokompozytu $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ wytworzonego metodą dwuzródłowego rozpylania magnetronowego (w nawiasie skład tarczy): a) S1 (Ti), b) S3 ($\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}$), c) S5 (Zr) [110].

Na rysunku 4.2 przedstawiono widma promieniowania rentgenowskiego dla trzech próbek nanokompozytu $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$. Analizując widma można zaobserwować występowanie pierwiastków metali występujących w składzie rozpylanych tarcz metalicznych ze stopu Ti_xZr_{1-x} (S1 – Ti, S5 – Zr i S3 – $Ti_{0,5}Zr_{0,5}$). Ponadto wyraźnie widać pik odpowiadający atomom węgla pochodzącym z drugiej tarczy. Poza liniami charakterystycznymi dla rozpylanych materiałów widoczne są linie dla atomów tlenu oraz krzemu. Obecność tych pierwiastków jest związana z bardzo niewielką grubością warstw nanokompozytu. Detektor wykrywa również promienie rentgenowskie pochodzące od wzbudzonych atomów podłoża krzemowego na które naniesiono warstwy nanokompozytu.



Rys. 4.2. Widmo promieniowania rentgenowskiego dla nanokompozytu $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ wytworzonego metodą dwuźródłowego rozpylania magnetronego dla trzech próbek: a) S1 (target – Ti), b) S5 (target – Zr), c) S3 (target – $Ti_{0,5}Zr_{0,5}$) [110].

Na podstawie liczby zliczeń dla poszczególnych pierwiastków chemicznych określono skład chemiczny wyrażony w at. % nanokompozytów i przedstawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Skład chemiczny próbek nanokompozytu $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ na podstawie badań EDS

Numer próbki	Zawartość Ti (at. %)	Zawartość Zr (at. %)	Zawartość C (at. %)
S1	30,6	-	69,4
S2	18,7	3,0	78,3
S3	25,2	8,6	66,2
S4	17,8	27,5	54,7
S5	-	45,5	54,5

Aby obliczyć stosunek zawartości poszczególnych pierwiastków metali Z_i zastosowano wzór (4.1).

$$Z_i = \frac{x_i}{x_{Ti} + x_{Zr}} \quad 4.1$$

gdzie: x_i – zawartość pierwiastka przedstawiona w tabeli 4.1, x_{Ti} – zawartość tytanu w nanokompozycie, x_{Zr} – zawartość cyrkonu w nanokompozycie

Z racji, że w węgliku $Ti_xZr_{1-x}C$ na jeden atom fazy metalicznej przypada jeden atom węgla z obserwacji wartości uzyskanych metodą EDS (Tabela 4.1) jednoznacznie wynika, że w rozpylonej warstwie występuje więcej węgla niż wskazuje na to skład stechiometryczny. W celu policzenia ilości nadmiarowego węgla Z_{Cnadm} obliczono stosunek zawartości węgla w materiale do zawartości metali (wzór 4.2).

$$Z_C = \frac{x_C}{x_M} = \frac{x_C}{x_{Ti} + x_{Zr}}, \quad 4.2$$

gdzie: Z_C – zawartość węgla w nanokompozycie, x_C – całkowita zawartość węgla w nanokompozycie, x_M – zawartość metali w nanokompozycie.

Następnie uwzględniając skład stechiometryczny węgla, w którym stosunek atomów metali do węgla wynosi 1:1 od całkowitej zawartości węgla odjęto 1.

$$Z_{Cnadm} = Z_C - 1, \quad 4.3$$

gdzie: Z_{Cnadm} – ilość węgla nadmiarowego w nanokompozycie.

Na podstawie obliczeń w tabeli 4.2 przedstawiono skład chemiczny próbek wraz z określeniem ilości nadmiarowego węgla. Porównując skład tarcz i skład wytworzonych węglików dla próbek S2-S4 widać wyższą zawartość tytanu niż w składzie rozpylanej tarczy dla każdej próbki. Wynika to z faktu, że tytan jest łatwiej rozpylany niż cyrkon.

Tabela 4.2. Skład chemiczny próbek nanokompozytu $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ na podstawie badań EDS

Numer próbki	Skład rozpylanych targetów	Rzeczywisty skład chemiczny próbki	Nadmiarowy węgiel, a.u.
1	Ti; C	nc-TiC+ α -C _{1,25}	1,25
2	Ti _{0,75} Zr _{0,25} ; C	nc-Ti _{0,86} Zr _{0,14} C+ α -C _{2,62}	2,62
3	Ti _{0,50} Zr _{0,50} ; C	nc-Ti _{0,75} Zr _{0,25} C+ α -C _{0,95}	0,95
4	Ti _{0,25} Zr _{0,75} ; C	nc-Ti _{0,39} Zr _{0,61} C+ α -C _{0,21}	0,21
5	Zr; C	nc-ZrC+ α -C _{0,20}	0,20

Strukturę krystaliczną zbadano wykorzystując dyfrakcje rentgenowską (XRD) przy użyciu dyfraktometru DRON-3 M. Zakres kąta $2\theta_B$ w jakim obserwowano strukturę napylnych węglików wynosił od 20° do 65° . Badania przeprowadzono w temperaturze pokojowej stosując procedurę skanowania krokowego (krok $0,05^\circ/2\theta$) używając głównej linii $K\alpha$ promieniowania rentgenowskiego od anody miedzianej o długości fali $\lambda = 0,15418$ nm. Napięcie i prąd lampy rentgenowskiej wynosiły odpowiednio 40 kV i 20 mA. Wielkość ziarna L obliczono na podstawie szerokości pików przy połowie maksimum (FWHM) przy użyciu równania Scherrera (4.4), biorąc pod uwagę poprawkę na współczynnik kształtu cząstek K (4.5)

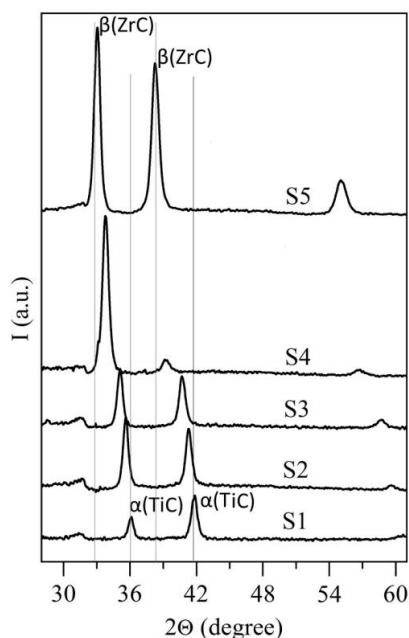
$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_{\max}}, \quad 4.4$$

$$K = \frac{6|h|^3}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \cdot (6h^2 - 2|h k| + k l - 2|h l|)}, \quad 4.5$$

gdzie: $\theta_{\max}$ – położenie maksimum, λ – długość fali padającej Cu- $K\alpha$, β – szerokość przy połowie maksimum (FWHM), K – współczynnik kształtu.

Na rysunku 4.3 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$. Napylenie magnetronowe jest wysoce nierównowagowym procesem z bardzo wysokimi szybkościami chłodzenia z powodu szybkiej kondensacji warstw na podłożu. Można zatem oczekiwać tworzenia się metastabilnych struktur, takich jak roztwory stałe, które prawdopodobnie powstają w wyniku szybkiego chłodzenia, podczas którego część zatrzymanej fazy β rozpada się na fazę α + fazę stałą [96]. Niezależnie od składu warstw, silne wiązanie Ti-C stabilizuje fazę alfa w temperaturze osadzania i hamuje pojawienie się faz roztworu stałego. Wynika to z faktu, że wysoka zawartość atomów węgla prowadzi do ograniczenia obszaru istnienia fazy α na wykresach fazowych układów Ti-C, Zr-C oraz Ti-Zr-C, co skutkuje rozszerzeniem się obszaru fazy β , a w konsekwencji pojawia się faza stała.

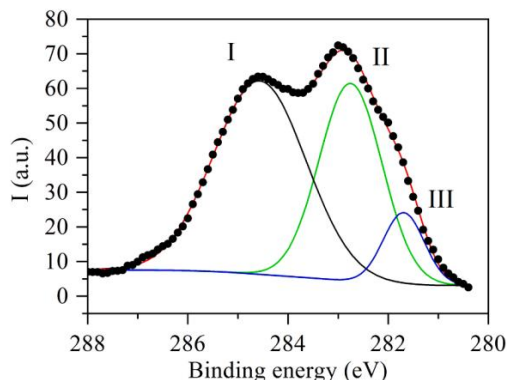
Średni rozmiar nanoziaren w próbkach obliczono z równania Scherrera (2.1). We wszystkich powłokach rozmiar nanoziaren wynosi od 9 do 20 nm z błędem ± 2 nm. Próbką S5 (ZrC) wykazała największy rozmiar nanoziaren wynoszący około 20 nm co stanowi nieco wyższą wartość od próbki S1 (TiC) około 18 nm. Próbki S3 i S4 charakteryzowały się pośrednimi rozmiarami krystalitów, odpowiednio 11 nm oraz 15 nm. Próbką S2 posiada najbardziej drobnoziarnistą strukturę o średnim rozmiarze nanoziaren około 9 nm.



Rys. 4.3 Dyfraktoqramy rentgenowskie θ_B - $2\theta_B$ powłok $Ti_xZr_{1-x}C + \alpha-C_f$ [110].

Na podstawie składu powłok oraz biorąc pod uwagę fakt, że w spektrach XRD nie ujawniono żadnych faz związanych z czystym węglem, założono, że osadzone powłoki miały strukturę nanokompozytową, z granicami ziaren głównie z amorficznego węgla. Aby zweryfikować tę hipotezę, zmierzono widmo węgla C1s w metodzie XPS dla powłoki S1 i przeprowadzono rozdzielenie składników widma (dekonwolucje). Na rysunku 4.4 przedstawiono widmo XPS. Widmo składa się z trzech funkcji Gaussa, skupionych na energiach 284,55 eV (maksimum I), 282,72 eV (maksimum II) oraz 281,68 eV (maksimum III). Maksimum I pochodzi z amorficznego węgla (a-C), maksimum III jest związany z cząstkami nc-TiC. Maksimum II nie może być przypisane do C-C lub C-Ti w stanie stałym, i może to być spowodowane bliżej nie znanym wiązaniem węgla

w nanokompozytach nc-TiC/a-C [78]. II maksimum może być związane, na przykład z atomami węgla znajdującymi się w najbliższym sąsiedztwie powierzchni nanoziaren węglików metali. Stan wiązania takich atomów może różnić się od stanu wiązań atomów C w amorficznych warstwach międzykrystalicznych [111].

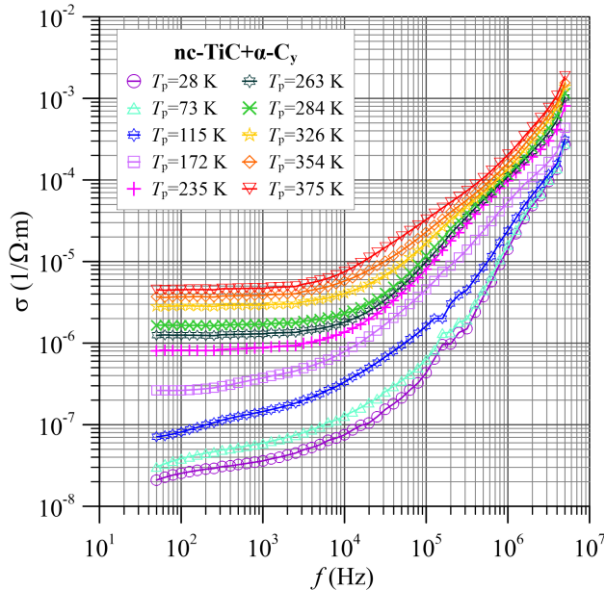


Rys. 4.4 Widmo XPS na poziomie rdzenia C1s próbki S1 [110].

Wyniki badań strukturalnych pokazują, że osadzone powłoki składają się z węglików (Ti, Zr)C umieszczonych w matrycy z węgla amorficznego i posiadają strukturę nanokompozytową o wzorze ogólnym nc-Ti_{11-x}Zr_xC/a-C_y, gdzie x i 1-x oznaczają zawartość poszczególnych pierwiastków metali a y oznacza zawartość węgla nadmiarowego. Skład poszczególnych nanokompozytów pokazano w Tabeli 4.2.

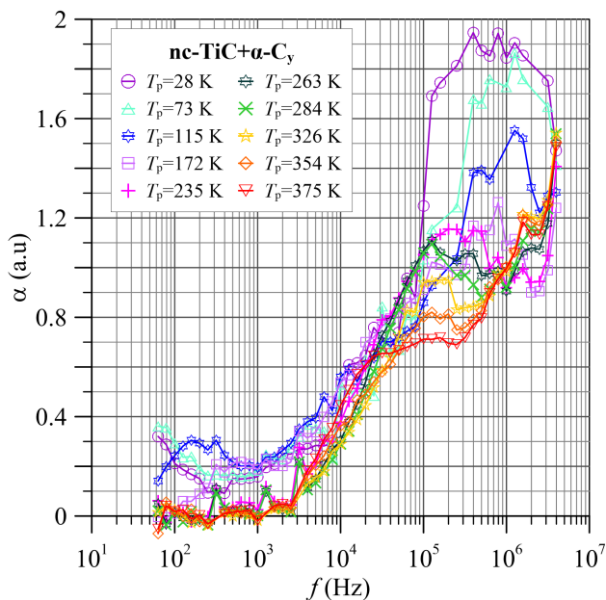
4.2. Badania konduktywności nanokompozytów Ti_xZr_{1-x}C+α-C_y

Na rysunku 4.5 przedstawiono zależność konduktywności nanokompozytu TiC+α-C_y od częstotliwości dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych. Analizując przebiegi, można zauważyć, że w zakresie niskich częstotliwości konduktywność nie zależy od częstotliwości. Natomiast widoczny jest wpływ temperatury – konduktywność rośnie wraz z jej wzrostem. W tym zakresie przewodnictwo ma charakter stałoprądowy. Wpływ temperatury świadczy o występowaniu przewodnictwa typu dielektrycznego w badanym materiale. Po przekroczeniu częstotliwości 1 kHz konduktywność rośnie od trzech do pięciu rzędów wielkości. Wraz ze wzrostem temperatury przebiegi przesuwają się w stronę wyższych częstotliwości, co jest związane ze zmniejszeniem się wartości czasu relaksacji. Na przebiegach można zaobserwować przegięcie dla częstotliwości około 10 kHz.



Rys. 4.5. Zależność częstotliwościowa konduktywności $\sigma(f)$ nanokompozytu TiC+ α -C_y dla 10 wybranych temperatur pomiarowych T_p .

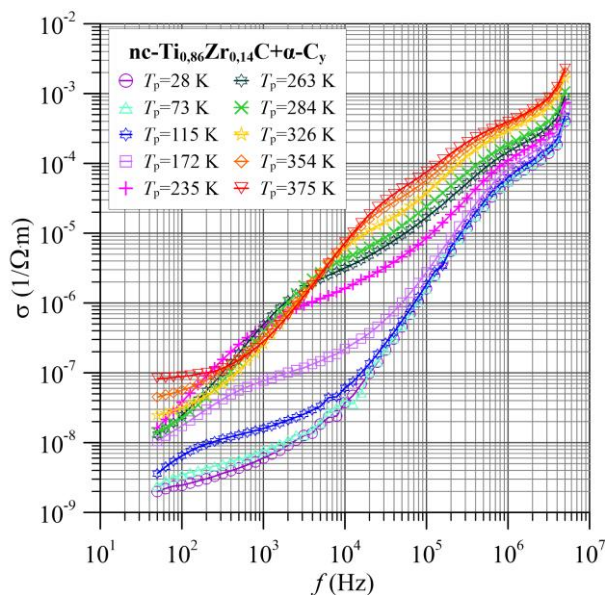
W celu dokładnej analizy zmian konduktywności obliczono współczynnik częstotliwościowy α stosując różniczkę numeryczną zgodnie ze wzorem (2.3). Na rysunku 4.6 przedstawiono zależność częstotliwościową współczynnika $\alpha(f)$ dla dziesięciu wybranych wcześniej temperatur pomiarowych nanokompozytu TiC+ α -C_y. Z przebiegów można zaobserwować występowanie dwóch, blisko położonych maksimów w zakresie częstotliwości powyżej 100 kHz. W obszarze niskich częstotliwości dla około 200 Hz występuje trzecie znacznie bardziej subtelne maksimum. Zgodnie z modelem przewodności skokowej, występowanie trzech różnych maksimów świadczy o występowaniu co najmniej trzech czasów relaksacji odpowiadającym trzem rodzajom tunelowania w materiale.



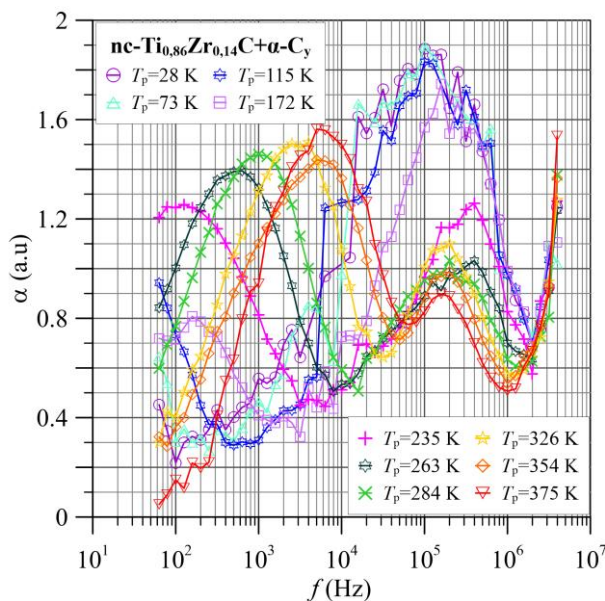
Rys. 4.6. Zależność częstotliwościowa współczynnika $\alpha(f)$ nanokompozytu $\text{TiC}+\alpha\text{-C}_y$ dla 10 wybranych temperatur pomiarowych T_p .

Na rysunku 4.7 przedstawiano częstotliwościową zależność konduktywności $\sigma(f)$ nanokompozytu $\text{Ti}_{0,86}\text{Zr}_{0,14}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ wytworzonego z wykorzystaniem targetu ze stopu zawierającego tytan i cyrkon. Konduktywność tej próbki podobnie jak poprzedniej wykazywała przewodnictwo typu dielektrycznego – dodatnie $d\sigma/dT$ jednak przebiegi posiadały liczne załamania.

Analiza zależności współczynnika $\alpha(f)$ od częstotliwości przedstawionego na rysunku 4.8 wykazuje dwa wyraźne maksima w badanym zakresie częstotliwości. Ich położenie oraz wartości maksymalne zależą od temperatury. Wartość pierwszego maksimum znajdującego się w obszarze średnich częstotliwości (około 100–10000 Hz) rośnie wraz ze wzrostem temperatury i jego położenie przesuwa się w stronę wyższych częstotliwości. Z drugiej strony położenie maksimum wysokoczęstotliwościowego wykazuje dużo słabszą zależność temperaturową, a jego wartość maleje wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej.

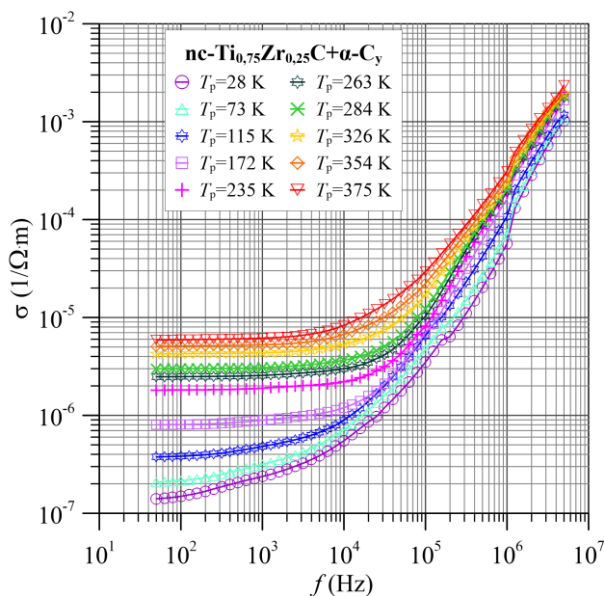


Rys. 4.7. Zależność częstotliwościowa konduktywności $\sigma(f)$ nanokompozytu $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych T_p .



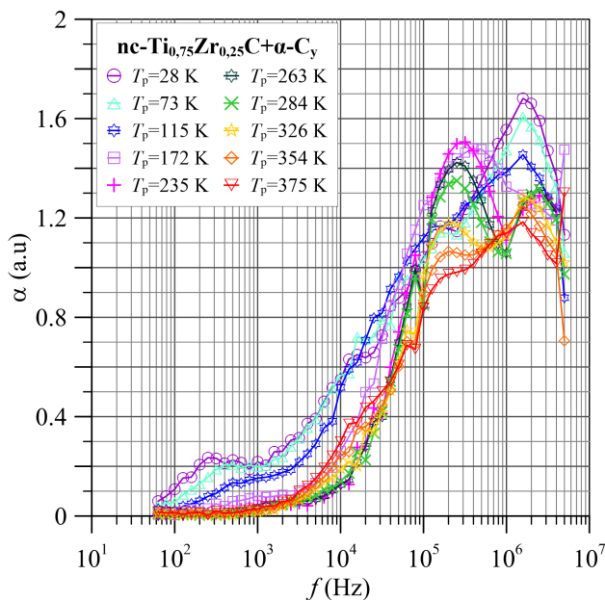
Rys. 4.8. Zależność częstotliwościowa współczynnika $\alpha(f)$ nanokompozytu $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych T_p .

Rysunek 4.9 przedstawia zależność częstotliwościową konduktywności dla nanokompozytu $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$. Dalsze zwiększenie udziału cyrkonu w nanokompozycie spowodowało ustabilizowanie wartości konduktywności w obszarze niskich konduktywności. Przebiegi przypominały kształtem te dla próbki $\text{TiC}+\alpha\text{-C}_y$. Powyżej częstotliwości około 10 kHz następuje wzrost konduktywności o kilka rzędów wielkości. W całym zakresie temperatur konduktywność rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Mniej widoczne również są załamania krzywych.



Rys. 4.9. Zależność częstotliwościowa konduktywności $\sigma(f)$ nanokompozytu $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych T_p .

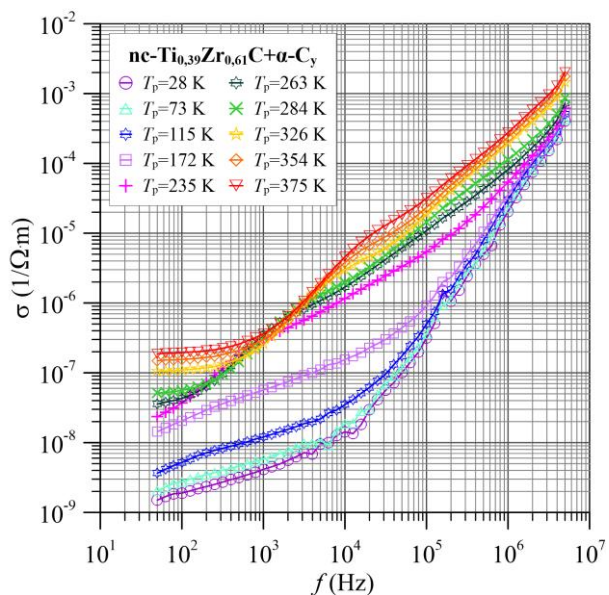
Na rysunku 4.10 przedstawiono charakterystykę częstotliwościową współczynnika α dla nanokompozytu $\text{Ti}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$. Na wykresie widoczne są trzy maksima. Maksimum niskoczęstotliwościowe jest najbardziej wyraźne dla tej zawartości cyrkonu. Występuje ono w obszarze częstotliwości, około (300–800) Hz, przy temperaturach poniżej 200 K. Pozostałe dwa maksima występują podobnie jak dla próbek z mniejszą zawartością cyrkonu dla częstotliwości około 200 kHz i 2 MHz.



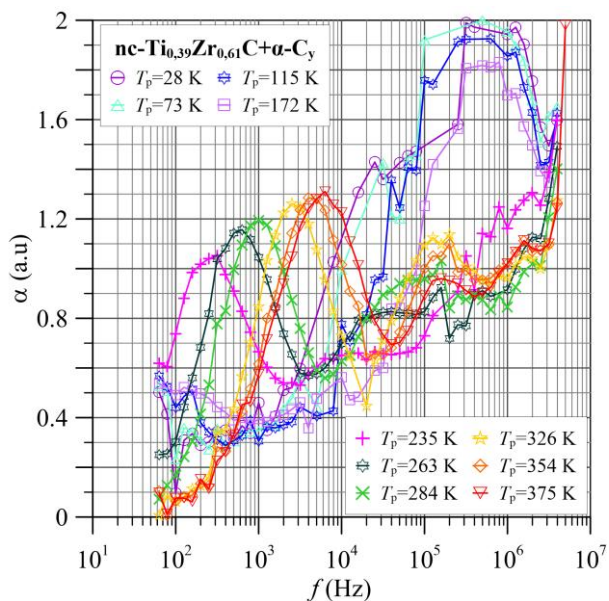
Rys. 4.10. Zależność częstotliwościowa współczynnika $\alpha(f)$ nanokompozytu $\text{Ti}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych T_p .

Konduktywność w funkcji częstotliwości próbki $\text{Ti}_{0.39}\text{Zr}_{0.61}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ przedstawiono na rysunku 4.11. Obszar konduktywności stałoprądowej w próbce S4 jest znacznie mniejszy i wyraźnie występuje dla temperatur powyżej około 250 K. Podobnie jak w przypadku próbki S2 widać przegięcia krzywych dla temperatur powyżej 228 K w zakresie częstotliwości 800–1200 Hz. Przy częstotliwościach powyżej 10 kHz następuje przyspieszenie wzrostu konduktywności, aż do osiągnięcia maksimum.

Przegięcia krzywych są bardzo dobrze widoczne na zależności współczynnika częstotliwościowego przedstawionej na rysunku 4.12. W miejscu ich występowania dla wyższych temperatur pomiarowych występuje wyraźne maksimum na charakterystyce. Położenie tego maksimum jest przesuwane w kierunku wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej, podobnie jak w przypadku próbki S2 i S5.

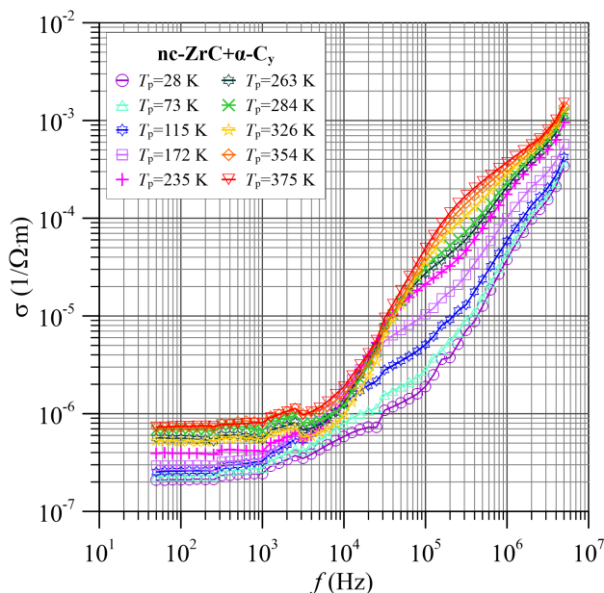


Rys. 4.11. Zależność częstotliwościowa konduktywności $\sigma(f)$ nanokompozytu $\text{Ti}_{0,39}\text{Zr}_{0,61}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych T_p .



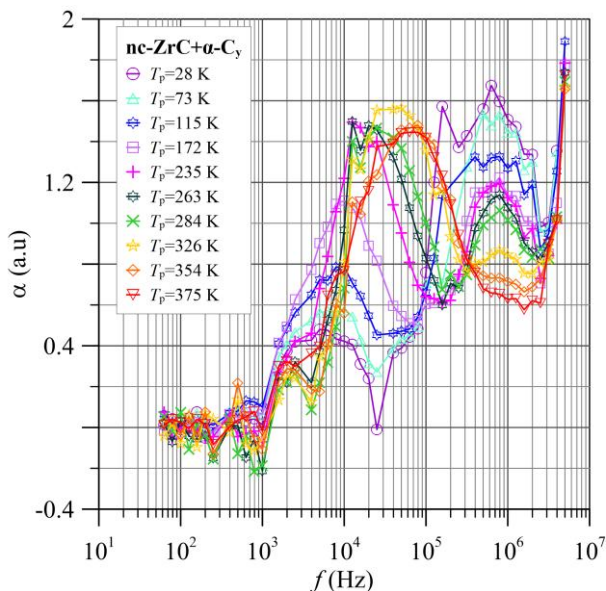
Rys. 4.12. Zależność częstotliwościowa współczynnika $\alpha(f)$ nanokompozytu $\text{Ti}_{0,39}\text{Zr}_{0,61}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych T_p .

Charakterystyka częstotliwościowa konduktywności próbki $\text{ZrC}+\alpha\text{-C}_y$ została przedstawiona na rysunku 4.13. W przypadku nanokompozytu niezawierającego tytanu można zaobserwować najsłabszą zależność temperaturową w obszarze niskich częstotliwości. Ponadto konduktywność w tym zakresie nie zależy od częstotliwości. Podobnie jak w przypadku pozostałych próbek konduktywność zaczyna gwałtownie rosnąć o kilka rzędów wielkości od częstotliwości około 10 kHz.



Rys. 4.13. Zależność częstotliwościowa konduktywności $\sigma(f)$ nanokompozytu $\text{ZrC}+\alpha\text{-C}_y$ dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych T_p .

Charakterystyka współczynnika częstotliwościowego $\alpha(f)$ dla próbki cyrkonowej (rys. 4.14) wykazała dwa wyraźne maksima. Pierwsze z nich występowało dla częstotliwości około 8–50 kHz i wraz ze wzrostem temperatury rosła jego amplituda oraz przesunęło się ono w stronę wyższych częstotliwości. Drugie natomiast występowało dla częstotliwości około 100 kHz i jego położenie na charakterystyce było niezależne od częstotliwości pomiarowej jednak w przeciwieństwie do pierwsze jego amplituda malała wraz ze wzrostem temperatury. Podobnie jak dla poprzednich próbek w obszarze niskich częstotliwości występowało trzecie mniej wyraźne maksimum.



Rys. 4.14. Zależność częstotliwościowa współczynnika $\alpha(f)$ nanokompozytu $\text{ZrC}+\alpha\text{-C}_y$ dla dziesięciu wybranych temperatur pomiarowych T_p .

Dla wszystkich zawartości tytanu w nanokompozycie obserwuje się wzrost konduktywności wraz ze wzrostem temperatury w zakresie niskich częstotliwości. Oznacza to, że nanokompozyty $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ w całym zakresie stężenia tytanu ($0,0 \leq x \leq 1,0$) wykazują przewodnictwo typu dielektrycznego.

Z charakterystyk częstotliwościowych współczynnika $\alpha(f)$ można zauważyć, że w badanym materiale występują trzy maksima. Oznacza to, że w badanym zakresie częstotliwości występują trzy mechanizmy tunelowania elektronów różniące się wartościami czasów relaksacji oraz wpływem temperatury. Maksima w obszarze niskich i wysokich częstotliwości zmniejszają swoją wartość wraz ze wzrostem temperatury. Jest to spowodowane wzrostem prawdopodobieństwa tunelowania elektronów p ze środkowej do prawej studni potencjału. Z kolei wzrost maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego $\alpha(f)$ dla maksimum w zakresie średnich częstotliwości wynika ze zmniejszenia prawdopodobieństwa tunelowania p wraz ze wzrostem temperatury.

Aby nanokompozyt wykazywał trzy mechanizmy tunelowania powinny istnieć dwa typy studni potencjału P_1 i P_2 . Biorąc pod uwagę model tunelowania elektronów wynika z tego, że możliwe będą następujące mechanizmy tunelowania: $P_1 \leftrightarrow P_1$, $P_2 \leftrightarrow P_2$, $P_1 \leftrightarrow P_2$. Występowanie więcej niż jednego maksimum na charakterystyce $\alpha(f)$ świadczy o więcej niż jednym mechanizmie tunelowania zachodzącym w materiale. Podobna sytuacja była obserwowana w ziarnistych nanokompozytach metal-dielektryk takich jak $(\text{CoFeZr})_x(\text{CaF}_2)_{1-x}$,

w których nanocząsteczki metali były umieszczone w dielektrycznej matrycy [58].

W nanokompozytach $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ jednym typem studni potencjału są nanokrystaliczne ziarna węgla metalu, których występowanie w materiale co zostało udowodnione badaniami strukturalnymi nanokompozytów. Ponadto na powierzchni nanoziaren węgla znajduje się warstwa przejściowa z węgla której struktura znacząco różni się od amorficznej matrycy węglowej. Ze względu na fakt, że matrycą w nanokompozytach jest amorficzny węgiel można założyć, że drugim typem studni potencjału są powłoki węglowe na powierzchni nanokrystalicznych ziaren węgla. Ze względu na to, że objętość tych powłok jest znacząco mniejsza objętość ziaren węgla metali z dużym prawdopodobieństwem można uznać, że odpowiadają one za słabe maksimum w obszarze niskich częstotliwości ($P_2 \leftrightarrow P_2$). Porównując zależność wartości maksimum od temperatury należy przyjąć, że maksimum w obszarze średnich częstotliwości jest związane z tunelowaniem między nanoziarnami węglików ($P_1 \leftrightarrow P_1$) natomiast przejścia między nanoziarnami a powłokami odpowiadają za maksimum w zakresie wysokich częstotliwości ($P_1 \leftrightarrow P_2$).

4.3. Badania przenikalności dielektrycznej nanokompozytów

$Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$

Jak zostało opisane w rozdziale 2 w modelu skokowej wymiany ładunków zachodzącej pod wpływem słabego pola elektrycznego dochodzi do tunelowania elektronów pomiędzy studniami potencjału. Podczas tunelowania elektron przemieszcza się z jednej studni do drugiej powodując nierównowagę w ilości elektronów. Konsekwencją jest utworzenie się dipola elektrycznego, który istnieje aż do kolejnego przeskoku przez okres nazywany czasem relaksacji τ . Analiza przenikalności dielektrycznej materiału pozwoli na opisanie procesów relaksacyjnych zachodzących w nanokompozycie $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$.

Składową rzeczywistą przenikalności elektrycznej obliczono na podstawie zmierzonej pojemności próbki korzystając ze wzorów:

$$\varepsilon_r = \frac{C_p}{C_0}, \quad 4.6$$

gdzie: C_p – zmierzona pojemność próbki nanokompozytu, C_0 – pojemność kondensatora próżniowego

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d}, \quad 4.7$$

gdzie: ε_0 – przenikalność elektryczna próżni, A – pole powierzchni próbki, d – odległość między stykami.

Do analizy przenikalności elektrycznej nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ wybrano próbki z wysoką oraz niską zawartością cyrkonu Na rysunkach 4.15

i 4.16 przedstawiono charakterystyki częstotliwościowe przenikalności elektrycznej próbek $\text{Ti}_{0,86}\text{Zr}_{0,14}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ oraz $\text{Ti}_{0,39}\text{Zr}_{0,61}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$.

Analizując charakterystyki $\varepsilon_r(f)$ można zaobserwować, że w zakresie niskich częstotliwości i wysokich temperatur przenikalność elektryczna praktycznie nie zależy od częstotliwości. Wraz ze wzrostem częstotliwości przenikalność maleje jednak można wyróżnić dwa etapy redukcji jej wartości. Etap niskoczęstotliwościowy przesuwają się dynamicznie w kierunku wyższych częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury. Natomiast etap wysokoczęstotliwościowy przemieszcza się znacznie wolniej. Oznacza to, że oba etapy różnią się nie tylko wartościami czasów relaksacji, ale także wpływem na nie temperatury.

W obszarze niskich częstotliwości i wysokich temperatur wartość przenikalności dielektrycznej jest praktycznie niezależna od częstotliwości. Jest to tzw. przenikalność statyczna. W zakresie średnich częstotliwości występuje punkt przegięcia, spowodowany przejściem od jednego mechanizmu polaryzacji do drugiego. Jak wynika z rysunków 4.15 i 4.16, punkt ten jest najbardziej widoczny dla krzywej przy temperaturze pomiarowej 319 K. Analizując ten przebieg widać, że w obszarze niskich częstotliwości przenikalność jest sumą przenikalności statycznej dla etapów i nisko- i wysokoczęstotliwościowego. Wraz ze wzrostem częstotliwości następuje redukcja przenikalności etapu niskoczęstotliwościowego, która kończy się punktem przegięcia w zakresie częstotliwości około $4 \cdot 10^4$ Hz.

Wartość przenikalności dielektrycznej w tej częstotliwości nazywana jest statyczną przenikalnością dla etapu wysokoczęstotliwościowego. Oznacza to, że wartość statycznej przenikalności etapu niskoczęstotliwościowego wynosi około 30 podobnie jak dla etapu wysokoczęstotliwościowego.

Zgodnie z [51] wartość oczekiwana czasu relaksacji dielektrycznej jest związana z częstotliwością, przy której przenikalność zmniejsza się dwukrotnie – od wartości ε_s (przenikalność statyczna) do wartości $\varepsilon_s/2$:

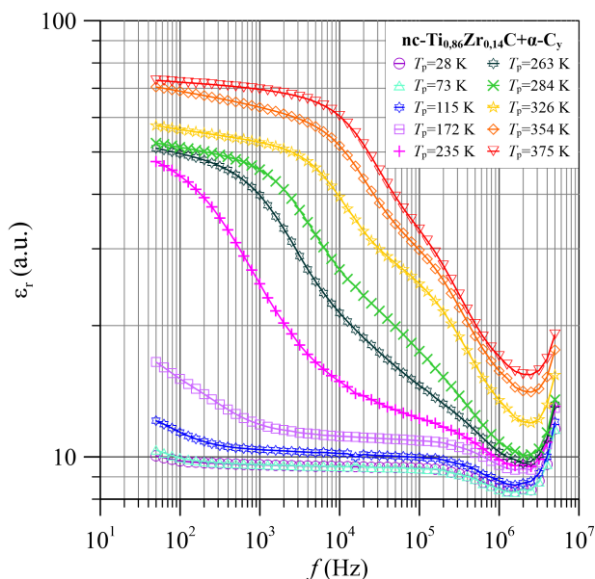
$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{1/2}}, \quad 4.8$$

gdzie: τ – czas relaksacji, $f_{1/2}$ – częstotliwość, przy której przenikalność zmniejsza się dwukrotnie.

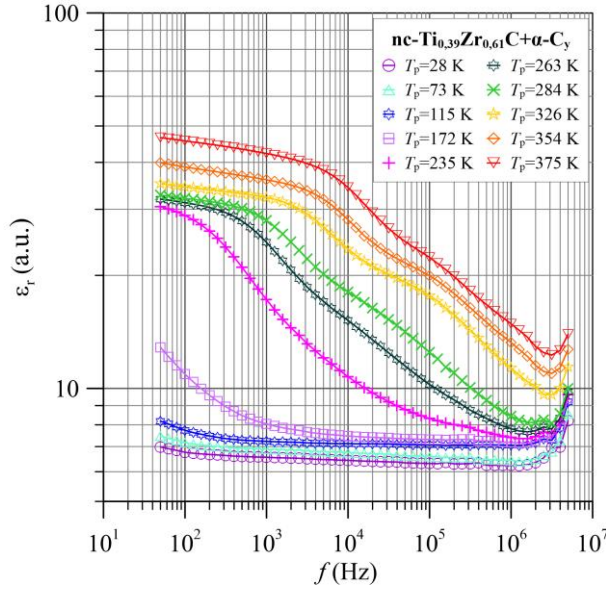
Dla próbki $\text{Ti}_{0,86}\text{Zr}_{0,14}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ określono częstotliwości przy których wartości przenikalności zmniejszają się dwukrotnie dla temperatury 319 K. Dla etapu niskoczęstotliwościowego jest to około $2 \cdot 10^4$ Hz, natomiast dla etapu wysokoczęstotliwościowego około $4 \cdot 10^5$ Hz. Na podstawie równania 4.8 obliczono wartości oczekiwane czasów relaksacji, które wynoszą odpowiednio około $8 \cdot 10^{-6}$ s oraz około $4 \cdot 10^{-7}$ s. Wraz ze spadkiem temperatury poniżej 319 K czasy relaksacji rosną, natomiast powyżej tej temperatury maleją. Podobne

wartości czasów relaksacji oraz ich zmienność temperaturową zaobserwowano dla drugiej próbki nanokompozytu z wyższą zawartością cyrkonu.

Z rysunków 4.15 i 4.16 wynika, że wartości przenikalności statycznej dla obu etapów rosną wraz ze wzrostem temperatury. Obserwowany wzrost statycznej przenikalności dielektrycznej w wyniku wzrostu temperatury wskazują na występowanie w materiale mechanizmy skokowej polaryzacji związanej z tunelowaniem elektronów. W tym mechanizmie koncentracja dipoli sformowanych w wyniku tunelowania rośnie wraz ze wzrostem temperatury [165]. Gdy w materiale występują trwałe dipole (orientacyjna polaryzacja), przenikalność dielektryczna opisywana jest równaniem Debye'a [51], a jej wartość zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury zgodnie z zależnością $1/T$.



Rys. 4.15. Zależność przenikalności od częstotliwości $\epsilon_r(f)$ dla wybranych temperatur pomiaru dla nanokompozytu $\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$.



Rys. 4.16. Zależność przenikalności od częstotliwości $\epsilon_r(f)$ dla wybranych temperatur pomiaru dla nanokompozytu $\text{Ti}_{0.39}\text{Zr}_{0.61}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$.

W celu głębszej analizy mechanizmów relaksacji dielektrycznej zachodzących w badanych nanokompozytach, określono zależność składowej urojonej przenikalności od składowej rzeczywistej tzw. wykresy Cole-Cole. Jak wiadomo, składowa urojona zespolonej przenikalności dielektrycznej jest obliczana na podstawie wzoru 2.18:

$$\epsilon''(f) = \frac{\sigma(f)}{\omega \epsilon_0}, \quad 4.9$$

gdzie: $\sigma(f)$ – konduktywność, $\omega = 2\pi f$ – częstotliwość kołowa, ϵ_0 – przenikalność dielektryczna próżni.

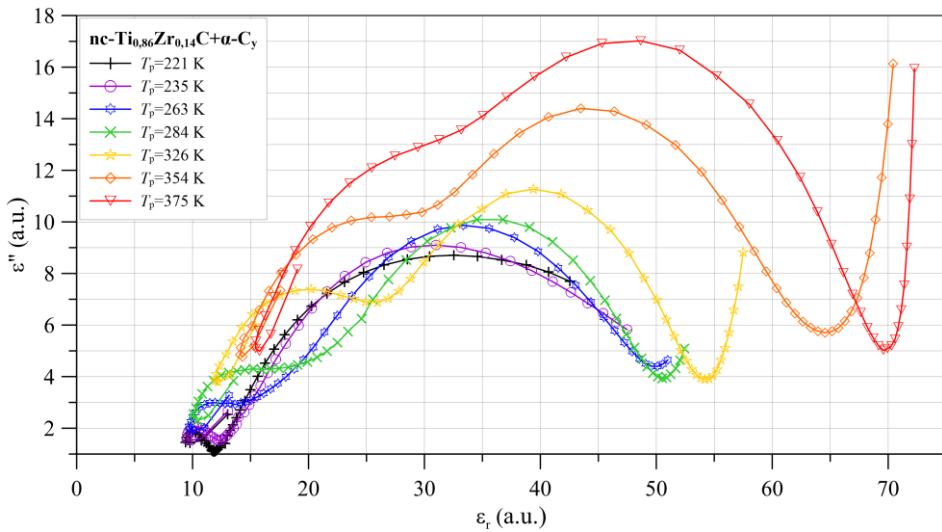
W przypadku relaksacji dielektrycznej znanych jest wiele mechanizmów opisujących zależność $\epsilon''(\epsilon_r)$. Najbardziej znanym z nich jest mechanizm relaksacji Debye'a dla którego charakterystycznym kształtem charakterystyki $\epsilon''(\epsilon_r)$ jest półokrąg [51]. Mechanizm ten występuje wtedy, gdy czas relaksacji $\tau(f)$ jest stały. Mechanizm relaksacji Cole-Cole [18, 19] obserwują się, gdy istnieje rozkład czasów relaksacji wokół wartości oczekiwanej τ_m . W tym przypadku zależność $\epsilon''(\epsilon_r)$ ma kształt łuku, a wartość maksimum jest mniejsza niż szerokość łuku na osi x. Dla obu tych mechanizmów przenikalność zespolona opisywana jest wzorem:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_r - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad 4.10$$

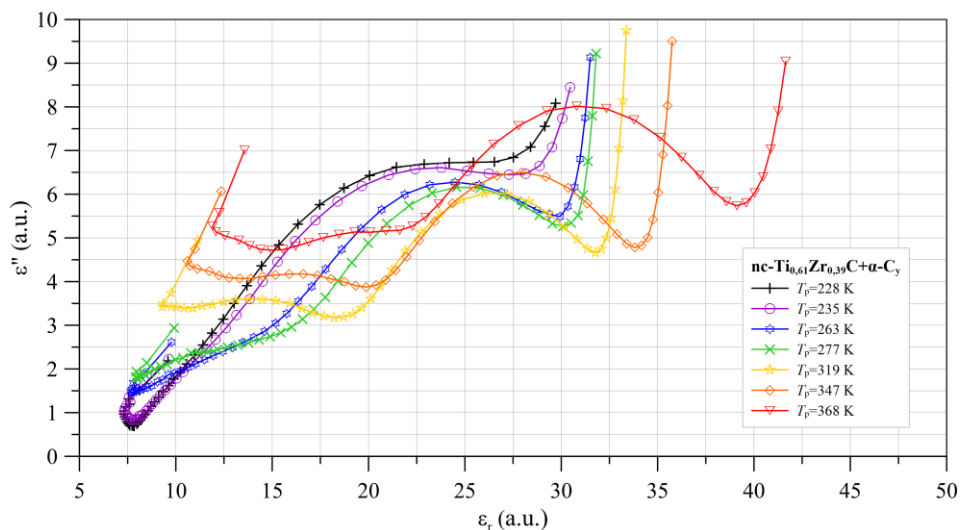
gdzie: ε_∞ – przenikalność wysokoczęstotliwościowa, ε_s – przenikalność niskoczęstotliwościowa, j – jednostka urojona, ω – pulsacja, τ_0 – wartość oczekiwana czasu relaksacji, α – współczynnik liczbowy.

Możliwy jest również mechanizm Davidson-Cole'a [21, 22], dla którego charakterystyczny jest asymetryczny wykres $\varepsilon''(\varepsilon_r)$. W analizie relaksacji dielektrycznej stosowany jest także asymetryczny model empiryczny Havriliaka-Nagamiiego [41].

Na rysunkach 4.17 i 4.18 przedstawiono zależności $\varepsilon''(\varepsilon_r)$ dla wybranych temperatur pomiarowych. Wartość składowej urojonej przenikalności dielektrycznej obliczono na podstawie przebiegów konduktywności $\sigma(f)$ oraz wykorzystując równanie 4.9.



Rys. 4.17. Wykres Cole-Cole dla wybranych temperatur pomiaru dla nanokompozytu Ti_{0.86}Zr_{0.14}C+α-Cy.



Rys. 4.18. Wykres Cole-Cole dla wybranych temperatur pomiaru dla nanokompozytu $\text{Ti}_{0,39}\text{Zr}_{0,61}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$

Jak wynika z rysunków 4.17 i 4.18 w badanym zakresie temperatur na wykresach Cole-Cole widoczne są trzy symetryczne maksima. Maksimum w obszarze małych przenikalności ϵ_r , zostało ucięte z powodu ograniczeń zakresu miernika. Wartości w maksimach są znacznie mniejsze niż ich szerokości. Sytuacja ta jest charakterystyczna dla mechanizmu relaksacji Cole-Cole. Oznacza to, że w nanokompozytach występują rozkłady prawdopodobieństwa czasów relaksacji, których występowanie jest zgodne z modelem przewodnictwa na skutek tunelowania elektronów.

W zakresie częstotliwości powyżej 1 MHz dla wszystkich składów nanokompozytów zaobserwowano anomalną dyspersję – wzrost wartości rzeczywistej przenikalności wraz ze wzrostem częstotliwości. Na wykresach Cole’a-Cole’a zależności anomalnej dyspersji $\epsilon''(\epsilon_r)$ (rysunki 4.17 i 4.18) wyglądają niemal jak linie proste o dużym nachyleniu względem osi ϵ_r . Niestety, wyjaśnienie mechanizmu anomalnej dyspersji jest utrudnione ze względu na ograniczenia zakresu pomiarowego miernika (5 MHz).

4.4. Podsumowanie rozdziału 4

W rozdziale przedstawiono wyniki badań strukturalnych, chemicznych oraz elektrycznych właściwości nanokompozytów $\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) otrzymanych metodą dwuzróżłowego rozpylania magnetronowego. Analizy SEM potwierdziły jednorodną morfologię próbek oraz brak porów i defektów powierzchniowych. Ustalono, że grubość powłok wynosiła około 1 μm . Badania

EDS wykazały obecność nadmiarowego węgla w stosunku do składu stechiometrycznego, którego ilość zależała od stosunku Ti/Zr w tarczach.

Dyfraktogramy XRD ujawniły, że wytworzone powłoki posiadają strukturę nanokompozytową, w której krystaliczne ziarna TiC i ZrC osadzone są w matrycy amorficznego węgla. Rozmiary krystalitów mieściły się w zakresie 9–20 nm, przy czym wartości te różniły się w zależności od proporcji pierwiastków w mieszaninie. Najmniejsze nanoziarna (9 nm) uzyskano dla próbki S2, natomiast największy rozmiar (20 nm) stwierdzono w próbce S5. Próbki S3 i S4 charakteryzowały się pośrednimi rozmiarami krystalitów, odpowiednio 11 nm oraz 15 nm. Analizy XPS potwierdziły obecność zarówno amorficznego węgla, jak i nanokrystalicznych faz węglkowych. Wyniki badań strukturalnych pokazują, że osadzone powłoki składają się z węglików (Ti, Zr)C umieszczonych w matrycy z węgla amorficznego i posiadają strukturę nanokompozytową.

W badaniach przewodnictwa elektrycznego nanokompozytów stwierdzono wyraźną zależność właściwości od częstotliwości i temperatury. W zakresie niskich częstotliwości konduktywność miała charakter stałoprądowy i rosła wraz z temperaturą, co wskazuje na przewodnictwo typu dielektrycznego. Przy wyższych częstotliwościach obserwowano gwałtowny wzrost konduktywności nawet o kilka rzędów wielkości, a przesunięcie charakterystyk w stronę wyższych częstotliwości wiązano z obniżaniem się czasów relaksacji. Analizy współczynnika częstotliwościowego $\alpha(f)$ wykazały obecność trzech maksimów, które odpowiadają trzem mechanizmom tunelowania elektronów: między ziarnami węglkowych, między powłokami węglowymi oraz na granicy fazowej. Wnioski te są zgodne z modelem skokowego transportu ładunku w nanokompozytach o ziarnistej strukturze.

Badania przenikalności dielektrycznej pokazały, że w zakresie niskich częstotliwości przenikalność miała charakter statyczny, niezależny od częstotliwości i temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury jej wartość systematycznie rosła, co jednoznacznie wskazuje na obecność polaryzacji termicznie aktywowanej, związanej z powstawaniem dipoli elektrycznych w wyniku tunelowania elektronów pomiędzy sąsiednimi studniami potencjału. Wykresy $\epsilon''(\epsilon_r)$ wskazały, że w badanych materiałach występuje relaksacja dipolowa Cole-Cole charakteryzująca się występowaniem rozkładu czasów relaksacji wokół wartości oczekiwanej.

5. Badania nanokompozytów (MoW)C+ α -C_y

5.1. Właściwości strukturalne i badania składu chemicznego nanokompozytów (MoW)C+ α -C_y

Do analizy struktury i składu chemicznego nanokompozytu (MoW)C+ α -C_y użyto skanningowego mikroskopu elektronowego (SEM) wysokiej rozdzielczości z emisją polową JSM-7600F (JEOL, Tokio, Japonia) wyposażonego w detektor spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS) X-max 50 mm².

Skład fazowy badano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej przy małym kącie padania (GI-XRD) używając dyfraktometru rentgenowskiego Panalitical Empyrean (Malvern Panalitical, Malvern, Wielka Brytania). Napięcie lampy wynosiło 40 kV, natomiast prąd 40 mA. Do badań użyto źródła promieniowania Co-K α o długości fali $\lambda = 1,78901$ Å. Dane zbierano w zakresie kątów $2\theta_B$ Theta od 30° do 100°. Wielkość kroku wynosiła 0,053°. Rozmiary krystalitów L oszacowano za pomocą zmodyfikowanego równania Scherrera [94] oraz metody Williamsona-Halla [143]. Rozmiar krystalitu obliczono jako wartość średnią na podstawie tych dwóch metod. Zmodyfikowane równanie Scherrera można przedstawić następująco:

$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{L \cos \theta_B} = \ln \frac{K\lambda}{L} + \ln \frac{1}{\cos \theta_B}, \quad 5.1$$

gdzie: β – pełna szerokość połowkowa (FWHM) maksimum w radianach, K – stała kształtu o wartości 0,9, L – rozmiar krystalitu, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego, θ_B – kąt Bragga w radianach.

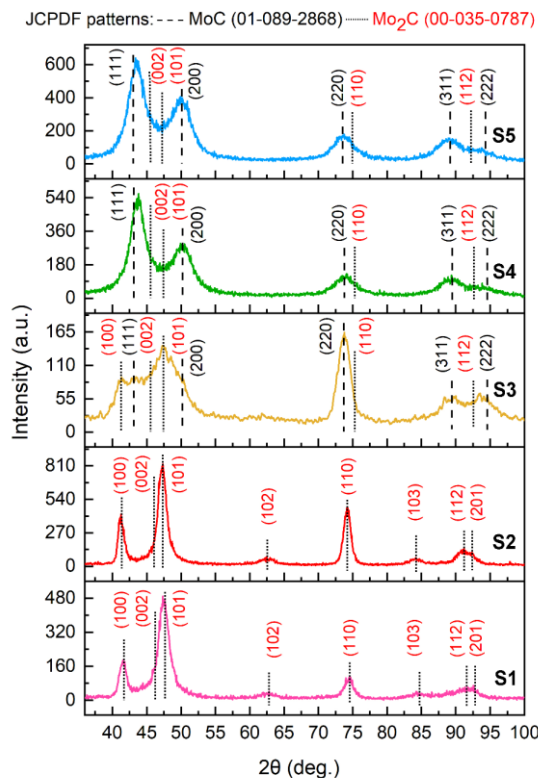
Ze wzoru 5.1 wynika, że:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta_r}. \quad 5.2$$

Analiza XPS została przeprowadzona za pomocą spektrometru fotoelektronów EA15 (Prevac, Zurych, Szwajcaria) wyposażonego w zogniskowane źródło promieniowania rentgenowskiego Al K α o energii $E = 1486$ eV. Badania odbywały się w komorze ultrawysokiej próżni (10^{-10} Pa).

Widma dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) pięciu serii nanokompozytu (MoW)C+ α -C_y przedstawiono na rysunku 5.1. Próbkę można podzielić na dwie grupy. Karbidy S1 i S2 osadzane przy mocy źródła węgla 15 W i 40 W składały się wyłącznie z fazy β -Mo₂C o heksagonalnej strukturze zwartej (hcp). Zastosowanie większej mocy dla próbek S3, S4 i S5 (odpowiednio 63 W, 84 W i 110 W) drastycznie zmieniło strukturę powłok (MoW)C+ α -C_y. Oprócz β -Mo₂C, rozwinęła się faza α -MoC_k o regularnej strukturze ściennie centrowanej (fcc). Piki dyfrakcyjne można przypisać wzorcom JCPDS nr 00-035-0787 (P63/mmc, grupa przestrzenna 194) dla fazy β -Mo₂C o strukturze hcp i JCPDS nr 01-089-2868 (Fm-3m, grupa przestrzenna 225) dla fazy α -MoC_k o strukturze fcc przy czym

oznaczenie „ k ” dla $\alpha\text{-MoC}_k$ wskazuje na obecność defektów spowodowanych brakami atomów węgla, co oznacza, że struktura kryształu jest niestechiometryczna i zawiera wakansy węglowe w regularnych pozycjach sieci. Wzory dyfrakcyjne wszystkich próbek nanokompozytu wykazały przesunięcie pików w kierunku mniejszych kątów w porównaniu do wzorców JCPDS, co oznacza zmniejszenie parametrów sieciowych.



Rys. 5.1.1. Dyfraktogramy GI-XRD osadzonych warstw $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ [126].

Widma GI-XRD warstw S1 i S2 ujawniły obecność linii dyfrakcyjnych (100), (101), (102), (110), (103), (112) i (201), które przypisano molibdenowemu karbidowi o strukturze hcp. Zgodnie z obliczeniami opartymi na teorii funkcjonału gęstości pierwszych zasad, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ ma najniższą energię formowania w układzie Mo-C. Wraz ze wzrostem zawartości węgla pojawia się faza $\alpha\text{-MoC}_k$ o strukturze fcc [7]. Brak pików przypisanych do fazy WC sugeruje, że atomy wolframu (W), które mają podobny rozmiar do atomów molibdenu (Mo),

zastąpiły część molibdenu w sieci krystalicznej karbidu molibdenu, co doprowadziło do utworzenia roztworu stałego $\beta\text{-(Mo+W)}_2\text{C}$.

Wzory dyfrakcyjne karbidów osadzonych przy mocach 15 W i 40 W wykazały przesunięcie linii dyfrakcyjnych do mniejszych odległości międzypłaszczyznowych w porównaniu do wzorca JCPDS dla $\text{hcp-Mo}_2\text{C}$. Najbardziej przesunięte były odbicia (100), (002) i (101), co mogło wynikać z naprężeń szczątkowych. Zmiana pozycji różnych pików XRD w obrębie jednej fazy może być związana z koniecznością równoważenia naprężeń na granicach ziaren. Wprowadzenie atomów W do struktury krystalicznej węgla molibdenu spowodowało jej deformację i zmianę parametrów sieciowych.

Analiza wzorów XRD karbidów S3, S4 i S5 ujawniła strukturę dwufazową. Faza Mo_2C była reprezentowana przez linie dyfrakcyjne (100), (002), (101) i (112), natomiast dodatkowe piki przypisano do odbić (111), (200), (220), (311) i (222) dla $\text{fcc-}\alpha\text{-MoC}_k$. Podobnie jak w przypadku wcześniej analizowanych powłok Mo-W-C, nie zaobserwowano pików przypisanych do fazy WC, co wskazuje na utworzenie roztworu stałego $\alpha\text{-(Mo+W)}\text{C}_k$. Stosunek faz $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ i $\alpha\text{-MoC}_k$ zmieniał się w zależności od mocy zastosowanej do rozpylania tarczy węglowej. Warstwy serii S3 osadzone przy 63 W nadal zawierały znaczną ilość fazy $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$, której udział wynosił około 47 %, podczas gdy faza $\alpha\text{-MoC}_k$ stanowiła około 53 %. Wzory dyfrakcyjne wykazały, że piki XRD były szersze w porównaniu do próbek składających się wyłącznie z fazy heksagonalnej, a średni rozmiar krystalitów uległ znacznemu zmniejszeniu do 4,8 nm.

Dalsze zwiększanie mocy tarczy węglowej spowodowało wzrost udziału fazy fcc-MoC , czyniąc ją dominującą. W przypadku próbek S4 i S5 udział faz wynosił odpowiednio 28 % (Mo_2C) i 72 % (MoC_k) oraz 29 % (Mo_2C) i 71 % (MoC_k).

W związku z tym, zwiększenie mocy zastosowanej do targetu węglowego doprowadziło do zmiany składu fazowego z fazy jednofazowej do dwufazowej z wzrostem udziału fazy $\text{fcc } \alpha\text{-MoC}_k$ od 0 % do 72 %. Na podstawie równań 5.1 i 5.2 obliczono wymiary nanoziaren. Stwierdzono, że osadzone powłoki $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$ miały strukturę nanokompozytową. Nanokrystaliczne ziarna karbidów metali o średnim rozmiarze ziaren w zakresie od 4 do 11 nm, osadzone są w amorficznej matrycy węglowej.

W tabeli 5.1 przedstawiono procentowy udział pierwiastków chemicznych w składzie warstw nanokompozytów $(\text{MoW})\text{C}+\alpha\text{-C}_y$.

Tabela 5.1. Skład chemiczny nanokompozytu (MoW)C+ α -C_y otrzymany metodą EDS

Numer próbki	Zawartość Mo (at.%)	Zawartość W (at.%)	Zawartość C (at.%)
S1	37,9	6,9	55,2
S2	31,4	5,9	62,7
S3	33,6	6,3	60,1
S4	26,5	4,8	68,7
S5	27,5	4,9	67,6

Zawartość procentową poszczególnych metali obliczono podobnie jak w podrozdziale 4.1 wykorzystując wzór (4.1). Następnie obliczono stosunek zawartości węgla do metali w nanokompozycie z wykorzystaniem wzoru (4.2). Z badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej wynika, że w nanokompozytach (MoW)C+ α -C_y występują różne fazy węglików. Nanokompozyt składa się z faz: Mo₂C, MoC_k, W₂C i WC_k których ilość jest zależna od parametrów wytwarzania i ich stosunek różni się dla poszczególnych próbek. Z badań EDS wynika, że w materiale występuje nadmiarowy węgiel, jednak w celu obliczenia jego ilości niezbędne jest określenie stosunku występowania tych faz z uwzględnieniem, że w karbidach Mo₂C i W₂C stosunek atomów metalu do atomów węgla wynosi 2:1 natomiast w fazach MoC_k i WC_k 1:k, gdzie $0,65 \leq k \leq 1,0$. Zgodnie z wzorem 4.3 ilość węgla nadmiarowego jest różnicą całkowitej ilości węgla w materiale pomniejszonego o węgiel związany w karbidach.

$$Z_{C_{nadm}} = Z_C - Z_{C_{karb}}, \quad 5.3$$

gdzie: $Z_{C_{karb}}$ – ilość węgla związanego w węglkach.

W celu obliczenia ilości węgla związanego w karbidach zastosowano poniższą formułę uwzględniając różnice w występowaniu różnych faz węglików.

$$Z_{C_{karb}} = x_{Mo} \cdot \frac{z}{2} + x_{Mo} \cdot k(1-z) + x_W \cdot \frac{z}{2} + x_W \cdot k(1-z), \quad 5.4$$

gdzie: x_{Mo} – zawartość Mo (a.u.), x_W – zawartość W (a.u.), z – zawartość fazy (Mo₂+W₂)C, k – zawartość węgla w fazach MoC_k i WC_k.

Upraszczając równanie oraz biorąc pod uwagę, że suma zawartości obu faz metalicznych jest równa 1 (wzór 4.4), formuła na zawartość nadmiarowego węgla w nanokompozycie (MoW)C+ α -C_y przybiera postać:

$$Z_{C_{karb}} = (x_{Mo} + x_W) \cdot \left(\frac{z}{2} + k(1-z) \right) \wedge x_{Mo} + x_W = 1, \quad 5.5$$

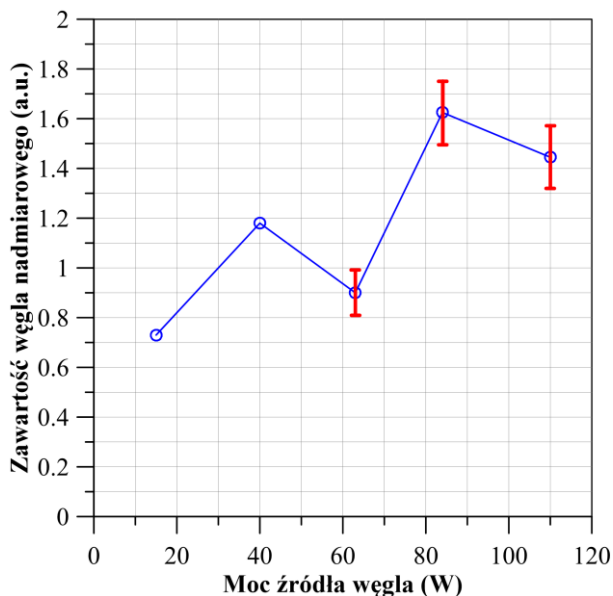
$$Z_{C_{nadm}} = Z_C - \frac{z}{2} - k(1-z). \quad 5.6$$

W tabeli 5.2 przedstawiono obliczony skład chemiczny próbek wraz z zawartością nadmiarowego węgla z uwzględnieniem badań XRD dotyczących występowania różnych form węglików w materiale.

Tabela 5.2. Skład chemiczny próbek nanokompozytu (MoW)C+ α -C_y

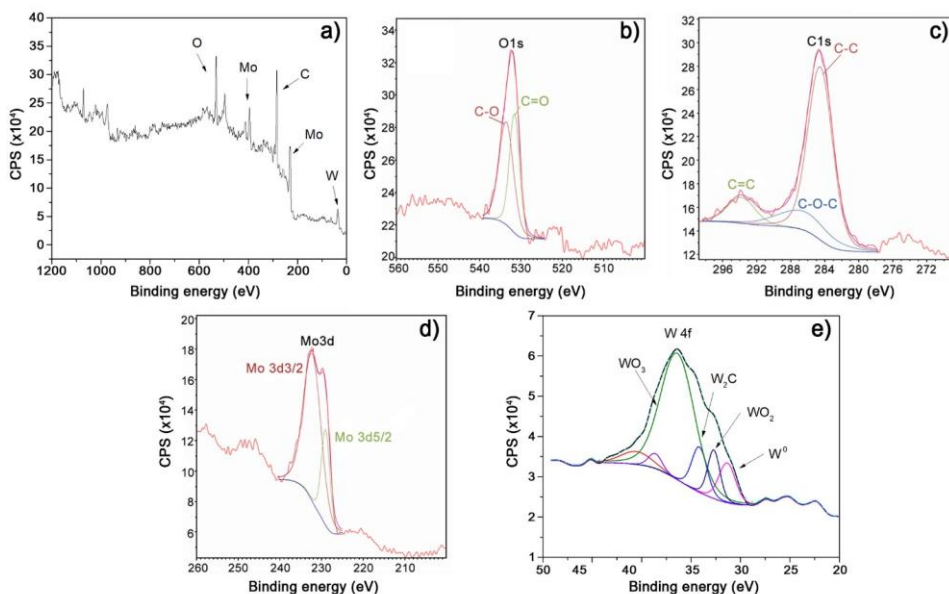
Numer próbki	Skład chemiczny		Zawartość faz		Zawartość węgla nadmiarowego (y)
	Mo, (x)	W, (1-x)	(Mo ₂ +W ₂)C, z	(Mo+W)C _{k(0,65≤k≤1)} , (1-z)	
S1	0,846	0,154	1	0	0,73
S2	0,842	0,158	1	0	1,18
S3	0,842	0,158	0,47	0,53	$0,81 \leq y \leq 0,99$
S4	0,847	0,153	0,28	0,72	$1,50 \leq y \leq 1,75$
S5	0,849	0,151	0,29	0,71	$1,32 \leq y \leq 1,57$

Na rysunku 5.2 przedstawiono zależność zawartości nadmiarowego węgla od mocy źródła atomów węgla w trakcie rozpylania magnetronowego. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem mocy źródła węglowego rośnie ilość nadmiarowego węgla. Wzrost ten następuje pomimo pojawienia się dla próbek S3-S5 fazy (Mo+W)C która wiąże znacznie więcej atomów węgla niż faza (Mo+W)₂C. Analizując stosunek poszczególnych faz metalicznych można zaobserwować, że na jeden atom wolframu przypada około 5,5 atomu molibdenu. Stosunek ten jest niemal identyczny dla wszystkich badanych próbek co wynika z faktu, że moc źródła atomów metalu jest praktycznie stała (tabela 3.2).



Rys. 5.2. Wykres zależności zawartości nadmiaru węgla w nanokompozytach (MoW)C+ α -C_x w zależności od mocy źródła węgla.

Widmo XPS uzyskane po 30-minutowym trawieniu warstwy powierzchniowej (rysunek 5.2) ujawnia obecność pierwiastków Mo, W, C i O w powłokach Mo-W-C oraz ich udział w tworzeniu wiązań chemicznych. Widma wykazały, że powłoki zawierały wiązania Mo-C, C-O, C-C, W-C, W-O oraz C-O-C (rysunki 5.3 b–d), co dodatkowo potwierdza utworzenie nanokompozytowej struktury z amorficzną matrycą węglową. Analiza XPS regionu W 4f (rysunek 5.3 e), uzyskana poprzez dekonwolucję całkowitego widma, wykazuje różne wiązania wolframu, w tym piki odpowiadające W₂C, tlenkom WO₃ i WO₂ oraz czystemu W, w różnych proporcjach koncentracji [34, 35, 108].



Rys. 5.3. Widmo XPS (a) warstw (MoW)C+ α -C γ (próbka S4) i widma XPS o wysokiej rozdzielczości dla O 1s (b), C 1s (c), Mo 3d (d) i W 4f (e) [126].

Warto zauważyć, że wyniki uzyskane metodą XPS różnią się od wyników analizy strukturalnej XRD ze względu na różnice w czułości tych metod. Granica detekcji XRD wynosi około 6–7 %, podczas gdy XPS charakteryzuje się znacznie wyższą czułością, z granicą detekcji na poziomie jednej warstwy atomowej, co odpowiada 10^{-3} at.%. W konsekwencji możliwe jest wykrycie i precyzyjne określenie ilościowe czystego W, W₂C oraz tlenków, które mogą występować w ilościach śladowych lub w bardzo niskich stężeniach, co jest praktycznie niemożliwe metodą XRD [24, 98]. Analiza widm XPS ujawnia, że węgiel jest związany z molibdenem (α -MoC i β -Mo₂C) oraz występuje w postaci wolnego (amorficznego) węgla. Wskazuje to na powstanie ziaren Mo₂C, MoC i W₂C, otoczonych przez amorficzny węgiel (a-C), wiązania C-O-C oraz niewielką ilość WO₂ i WO₃ (widmo W 4f). Zatem wyniki analizy XRD, uzupełnione wynikami analizy XPS, dostarczają wystarczających dowodów, aby stwierdzić, że w wyniku osadzania powstają warstwy nanokompozytów zawierające nanoziarna karbidów w matrycy złożonej z amorficznego węgla z niewielką ilością faz tlenkowych.

Biorąc pod uwagę powyższe oraz fakt, że w zależności od mocy źródła węgla wytworzono warstwy nanokompozytów posiadające dwa rodzaje faz nanocząsteczek węglików w postaci (Mo₂+W₂)C oraz (Mo+W)_k ogólny wzór chemiczny dla próbek S1 i S2 można zapisać w postaci:

$$nc - (Mo_{2x} + W_{2(1-x)})C + \alpha - C_y, \quad 5.7$$

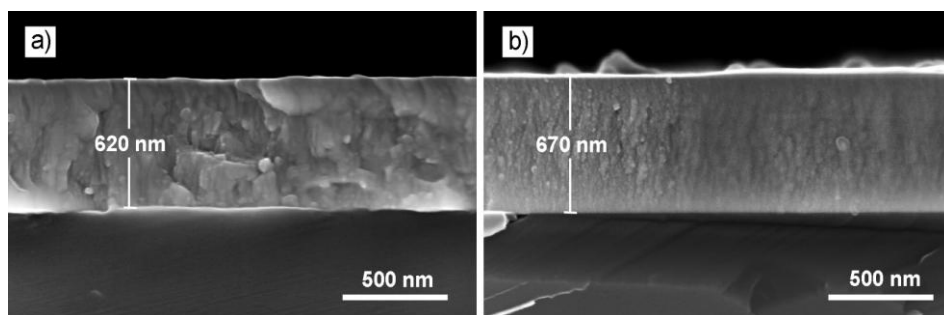
gdzie: $2x$ – zawartość atomów molibdenu, $2(1-x)$ zawartość atomów wolframu, y – zawartość węgla nadmiarowego.

Wzór ogólny warstw dwufazowych S3-S5 można zapisać jako:

$$nc - \left[\left((Mo_{2x} + W_{2(1-x)})C \right)_z + \left((Mo_x + W_{(1-x)})C_k \right)_{1-z} \right] + \alpha - C_y, \quad 5.8$$

gdzie: x – zawartość atomów molibdenu, $(1-x)$ zawartość atomów wolframu, z – zawartość fazy $(Mo_{2x} + W_{2(1-x)})C$, $(1-z)$ – zawartość fazy $(Mo_x + W_{(1-x)})C_k$, y – zawartość węgla nadmiarowego.

Do analizy parametrów elektrycznych, takich jak konduktywność i przenikalność, niezbędna jest wiedza o grubości wytworzonych warstw nanokompozytów. W związku z tym wykonano badania za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej przekrojów warstw.



Rys. 5.4. Obrazy przekroju poprzecznego SEM próbek S1 (a) i S4 (b) [127].

Na rysunku 5.4 przedstawiono obrazy SEM przekroju warstw $(MoW)C + \alpha - C_y$ na przykładzie próbek S2 i S4. Całkowite grubości warstw nanokompozytów mieściły się w zakresie 620-670 nm. Warstwy $(MoW)C + \alpha - C_y$ miały gęstą, jednorodną morfologię. Można jednak zauważyć, że próbka S4 wykazywała gęstszą i bardziej drobnoziarnistą mikrostrukturę w porównaniu do S2, co było związane z ich różnym składem fazowym. Utworzenie dwóch faz węgla molibdenu (hcp i fcc) osadzonych w amorficznym węglu spowodowało zmniejszenie liczby ziaren.

5.2. Badania konduktywności nanokompozytów $(MoW)C + \alpha - C_y$

Do badań konduktywności wybrano dwie próbki nanokompozytu $(MoW)C + \alpha - C_y$ – S1 i S4. Pierwsza z nich została wytworzona z najniższą mocą źródła atomów węgla i posiadała strukturę którą opisuje równanie 5.7. Druga była

wytworzona z przy wysokiej mocy źródła atomów węgla i składała się z dwóch typów nanocząstek karbidu. Jej skład opisuje równanie 5.8. Do obliczeń wartości konduktywności wykorzystano grubość warstw wynoszącą 670 nm.

5.2.1. Konduktywność warstwy jednofazowej

Na rysunku 5.5 przedstawiono zależność częstotliwościową konduktywności próbki S1 dla wybranych temperatur w zakresie 20–375 K. Przebiegi częstotliwościowe dla temperatur powyżej 300 K są kształtem zbliżone do wyników uzyskanych w symulacjach modelu przedstawionych w podrozdziale 2.5 (rys. 2.8). W obszarze niskich częstotliwości wartość konduktywności pozostaje praktycznie niezależna od częstotliwości. Natomiast w obszarze średnich częstotliwości, wraz z jej wzrostem, konduktywność zwiększa się o kilka rzędów wielkości – od około $10^{-7} \text{ 1}/(\Omega \cdot \text{m})$ do $2 \cdot 10^{-4} \text{ 1}/(\Omega \cdot \text{m})$. Początek tego wzrostu przesuwają się wraz ze wzrostem temperatury w stronę wyższych częstotliwości. Zjawisko to jest związane ze spadkiem wartości czasu relaksacji, opisanego równaniem [70, 105, 112]:

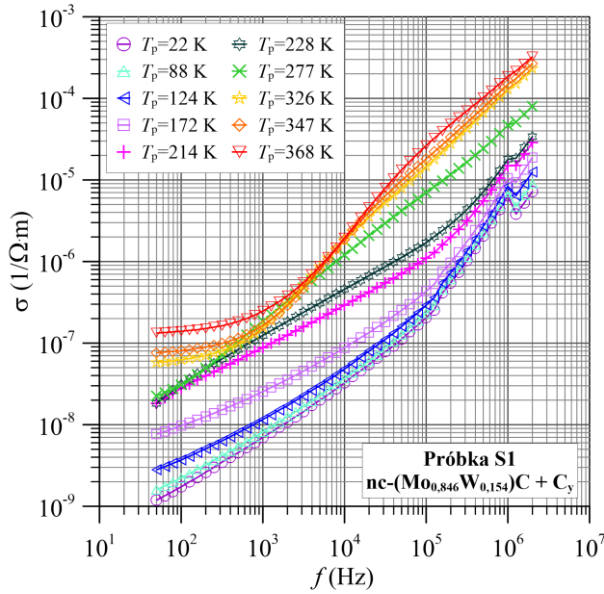
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta W_\tau}{kT}\right), \quad 5.9$$

gdzie: τ_0 – wartość numeryczna, ΔW_τ – energia aktywacji czasu relaksacji.

Dla niższych temperatur na charakterystyce częstotliwościowej obserwuje się jedynie wzrost konduktywności. Wynika to z faktu, że stan ustalony znajduje się w zakresie częstotliwości poniżej dolnej granicy zakresu miernika impedancji.

Analizując wpływ temperatury na konduktywność, można zauważyć, że dla temperatur od 20 K do 200 K kształt krzywych pozostaje niezmieniony. Natomiast wraz ze wzrostem temperatury konduktywność rośnie, co świadczy o dielektrycznym charakterze materiału. W tym zakresie temperaturowym, do częstotliwości około 10^5 Hz , obserwuje się wolniejszy niż liniowy wzrost konduktywności. Powyżej tej częstotliwości wzrost konduktywności przyspiesza.

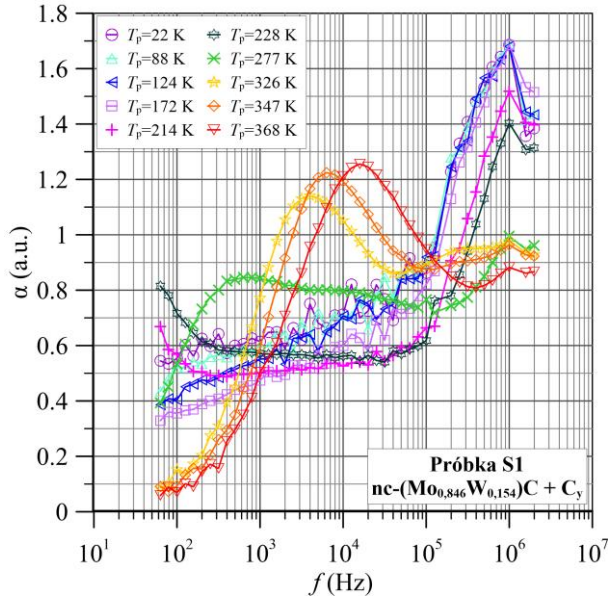
Pozycje przebiegów w układzie współrzędnych logarytmicznych determinują jednocześnie dwa czynniki. Pierwszym z nich jest zależność temperaturowa konduktywności, która powoduje przesunięcie wykresu wzdłuż osi OY. Drugim czynnikiem jest zależność temperaturowa czasu relaksacji wynikająca z skokowej wymiany ładunków, która przesuwa wykres wzdłuż osi OX.



Rys. 5.5. Zależności częstotliwościowe konduktywności dla wybranych temperatur pomiarowych z zakresu od 20 K do 375 K dla warstwy pierwszej.

Na rysunku 5.6 przedstawiono zależność częstotliwościową współczynnika $\alpha(f)$ dla wybranych temperatur w zakresie 20 – 375 K, obliczonego zgodnie z równaniem (2.3).

Dla temperatur poniżej 200 K w zakresie częstotliwości do około 10^5 Hz wartości współczynnika częstotliwościowego są zbliżone do siebie i powoli rosną, począwszy od najniższych częstotliwości. Powyżej częstotliwości około 10^5 Hz rozpoczyna się gwałtowny wzrost $\alpha(f)$, aż do osiągnięcia maksymalnej wartości $\alpha_{\max} \approx 1,7$ która występuje przy częstotliwości około 1 MHz. Pozycja tego maksimum oraz jego amplituda nie zależą od temperatury. Dla temperatur powyżej 200 K amplituda maksimum w obszarze wysokich częstotliwości zaczyna maleć, aż przy najwyższej temperaturze pomiarowej praktycznie zanika. W obszarze niskich częstotliwości pojawia się natomiast drugie maksimum, którego amplituda oraz częstotliwość przesuwają się ku wyższym wartościom wraz ze wzrostem temperatury. Porównanie przebiegów współczynnika częstotliwościowego w wysokich temperaturach z wynikami symulacji modelu rysunek 2.9 pokazują, że wartości $\alpha(f)$ w niskich częstotliwościach dążą do zera. Oznacza to, że w tym zakresie przewodnictwo zachowują się zgodnie z modelem przewodnictwa skokowego, uwzględniającym kwantowo-mechaniczne tunelowanie elektronów.

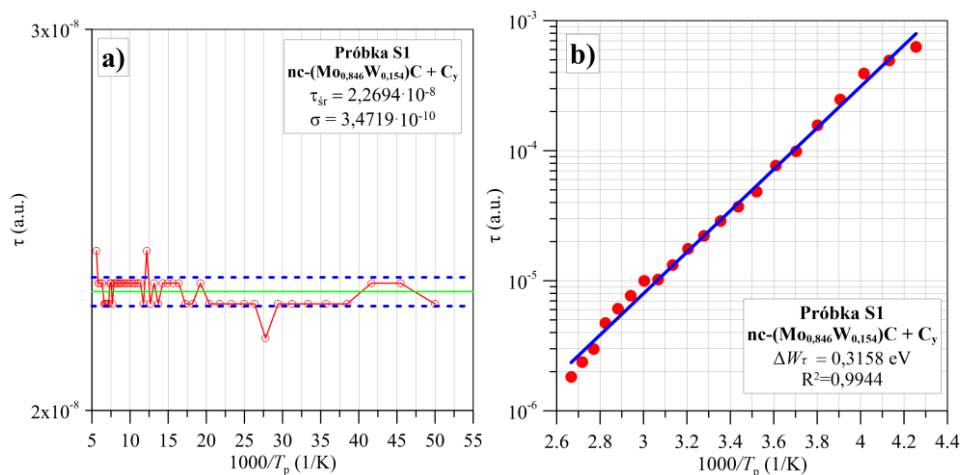


Rys. 5.6. Zależności częstotliwościowe częstotliwościowego współczynnika $\alpha(f)$ dla wybranych temperatur pomiarowych z zakresu od 20 K do 375 K dla warstwy pierwszej.

Jak pokazano powyżej, oczekiwaną wartość czasu relaksacji τ_m dla danej temperatury pomiarowej można wyznaczyć na podstawie krzywych na rysunku 5.6. W tym celu należy odczytać wartości $\alpha_{\max}$ oraz $f_{\max}$ z przebiegów eksperymentalnych. Następnie spośród krzywych na charakterystyce 2.9 wybrać ten, dla którego wartość maksimum jest równa $\alpha_{\max}$, a następnie odczytać wartość pozycji maksimum $\tau_m \cdot f$ dla tej krzywej. Oczekiwana wartość czasu relaksacji jest następnie obliczana według wzoru:

$$\tau_m(T) = \frac{\tau_m \cdot f}{f_{\max}}. \quad (5.10)$$

Wykorzystując powyższą metodę, na podstawie uzyskanych eksperymentalnie wartości współczynnika częstotliwościowego określono czasy relaksacji odpowiadające pozycjom maksimum w obszarze wysokich i niskich częstotliwości. Dla obu maksimum utworzono wykresy Arrheniusa które przedstawiono na rysunku 5.7.



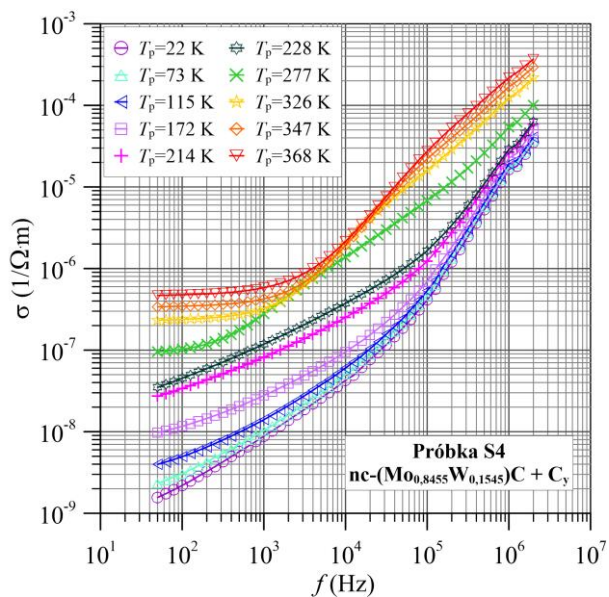
Rys. 5.7. Wykresy Arrheniusa dla warstwy S1: a) dla maksimum wysokoczęstotliwościowego, b) dla maksimum niskoczęstotliwościowego.

Rysunek 5.7a pokazują, że dla maksimum w obszarze wysokich częstotliwości tunelowanie zachodzi przy bardzo niskiej, praktycznie zerowej energii aktywacji. Taka sytuacja jest możliwa, gdy w pobliżu poziomu Fermiego znajdują się pasmo stanów energetycznych o wysokiej gęstości, a różnice energetyczne między sąsiednimi stanami są mniejsze niż 0,001 eV. Poniżej poziomu Fermiego stany są wypełnione elektronami. Powyżej są nieobsadzone. Umożliwia to tunelowanie praktycznie bez udziału aktywacji termicznej, co jest zjawiskiem podobnym do obserwowanego w diodach tunelowych [27]. Wartość czasu relaksacji dla maksimum w obszarze wysokich częstotliwości pozostaje praktycznie stała i wynosi $(2,27 \cdot 10^{-8} \pm 3,47 \cdot 10^{-8})$ s w całym zakresie temperatur.

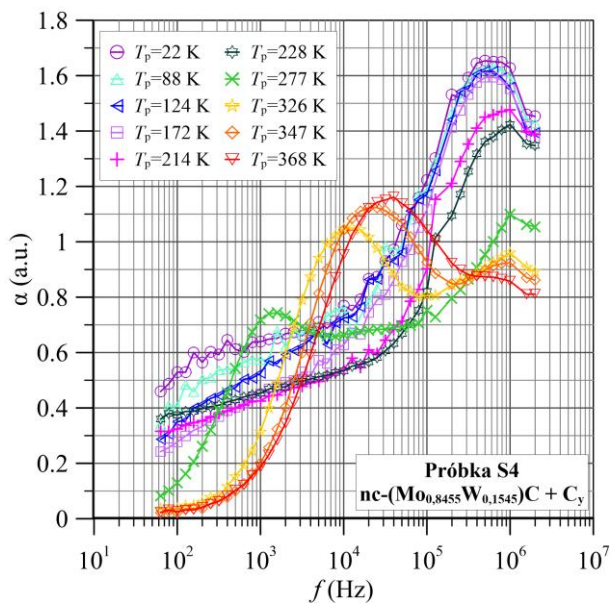
W przypadku maksimum w obszarze niskich częstotliwości (rys. 5.7b) aproksymacja wykresem Arrheniusa wykazuje liniową zależność, co potwierdza współczynnik determinacji dla liniowej aproksymacji wartości eksperymentalnych wynoszący $R^2 \approx 0,9944$. Na tej podstawie określono energię aktywacji czasu relaksacji niskoczęstotliwościowej konduktywności wynoszącą $\Delta W_\tau \approx 0,316$ eV.

5.2.2. Konduktywność warstwy dwufazowej

Do analizy przewodnictwa prądu przemiennego w nanokompozycie $(\text{MoW})\text{C} + \alpha\text{-C}_y$ składającym się z dwóch faz węglików wybrano próbkę S4 zawierającą około 28 % fazy $(\text{Mo}_2 + \text{W}_2)\text{C}$ oraz około 72 % dominującej fazy $(\text{Mo} + \text{W})\text{C}_k$. Częstotliwościową charakterystykę konduktywności dla próbki S4 dla wybranych temperatur pomiarowych z zakresu 20–375 K przedstawiono na rysunku 5.8.

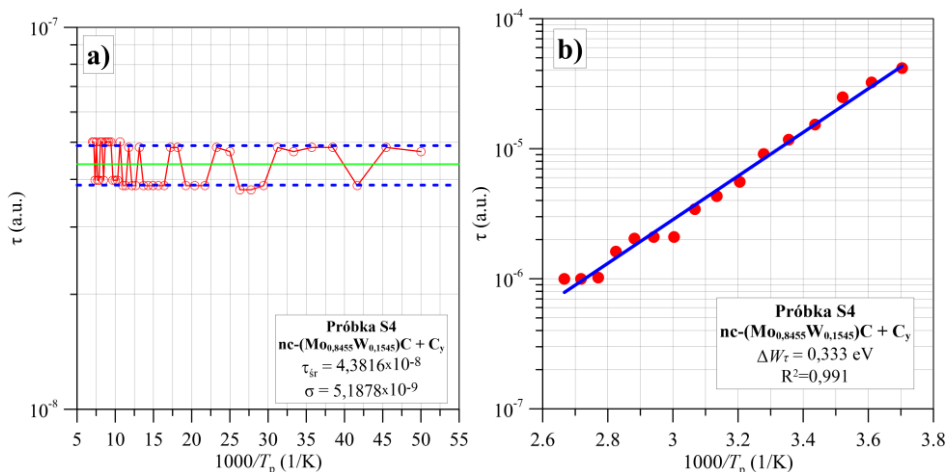


Rys. 5.8. Zależności częstotliwościowe konduktywności dla wybranych temperatur pomiarowych z zakresu od 20 K do 375 K dla warstwy S4.



Rys. 5.9. Zależności częstotliwościowe częstotliwościowego współczynnika $\alpha(f)$ dla wybranych temperatur pomiarowych z zakresu od 20 K do 375 K dla warstwy S4.

Podobnie jak dla próbki pierwszej zakres temperatur pomiarowych można podzielić na dwie części. W obszarze temperatur do 200 K przebiegi częstotliwościowe konduktywności słabo zależą od temperatury (rys. 5.8). Wyraźnie pokazują to również przebiegi współczynnika częstotliwościowego $\alpha(f)$ (rys. 5.9).



Rys. 5.10. Wykresy Arrheniusa dla konduktywności warstwy S4: a) dla maksimum wysokoczęstotliwościowego, b) dla maksimum niskoczęstotliwościowego.

Przebiegi te wraz ze wzrostem częstotliwości powoli rosną aż do częstotliwości około $2 \cdot 10^4$ Hz. Po przekroczeniu tej wartości zaczyna się szybki wzrost zależności $\alpha(f)$ aż do osiągnięcia wartości maksymalnej wynoszącej około 1,65. Częstotliwość, przy której występuje maksimum, wynosi około $6 \cdot 10^5$ Hz. Porównując parametry maksimum dla warstwy S4 z odpowiednimi dla warstwy S1 widać, że wartość $\alpha_{\max}$ obniżyła się nieznacznie, o około 0,05. Natomiast częstotliwość $f_{\max}$ obniżyła się bardziej wyraźnie, uległa wyraźniejszemu spadkowi, z około 10^6 Hz do około $6 \cdot 10^5$ Hz. Poza tym z porównania przebiegów z rysunków 5.6 oraz 5.9 widać, że dla warstwy S4 początek wzrostu w kierunku maksimum wysokoczęstotliwościowego zaczyna się przy wartości około $2 \cdot 10^4$ Hz, to znaczy wcześniej, niż dla warstwy S1 – około 10^5 Hz. W obszarze temperatur powyżej 200 K maksimum wysokoczęstotliwościowe zaczyna obniżać się i zanika przy 375 K. W temperaturach powyżej 200 K pojawia się maksimum niskoczęstotliwościowe. Jego parametry również odbiegają od tych, które określono dla warstwy S1. Amplitudy tych maksimów dla jednakowych temperatur są nieco mniejsze, niż dla warstwy S1. Natomiast częstotliwości ich występowania przesunięte są w obszar wyższych częstotliwości. Z przebiegów doświadczalnych dla warstwy S4 określono wartości amplitud i częstotliwości

występowania obydwu maksimów. Następnie w sposób analogiczny do opisanego dla warstwy S1 wyznaczono czasy relaksacji dla obydwu maksimów. Na ich podstawie wyznaczono wykresy Arrheniusa, pokazane na rysunku 5.10.

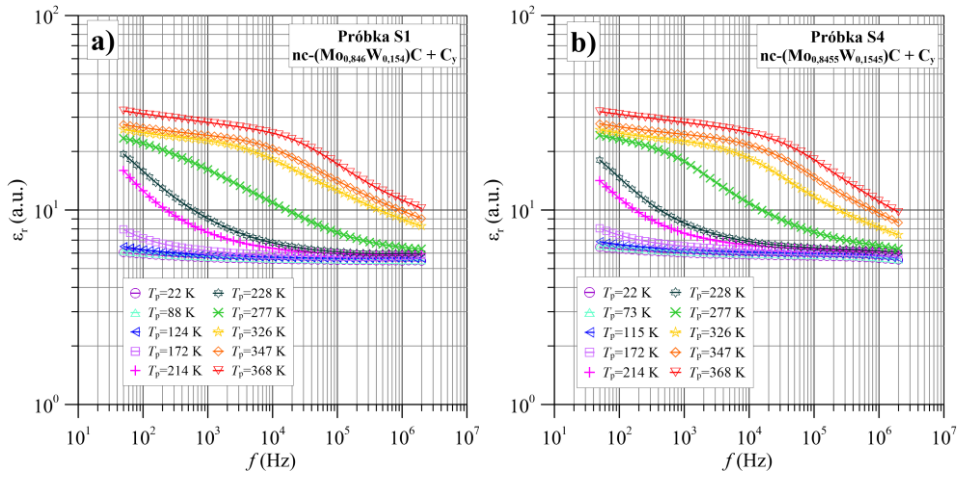
Podobnie jak i dla warstwy S1 czas relaksacji dla maksimum wysokoczęstotliwościowego nie zależy od temperatury. Jednak zmiana struktury nanokompozytów doprowadziła do dwukrotnego wzrostu jego wartości, z $(2,27 \cdot 10^{-8} \pm 3,47 \cdot 10^{-10})$ s do $(4,38 \cdot 10^{-8} \pm 5,18 \cdot 10^{-9})$ s. Oznacza to, że w obydwu warstwach w pobliżu poziomu Fermiego znajduje się pasmo stanów elektronów, między którymi różnice energetyczne są mniejsze niż 0,001 eV. Umożliwia to tunelowanie bez potrzeby aktywacji termicznej.

Dla warstwy S4 energia aktywacji czasu relaksacji stadium niskoczęstotliwościowego wynosi 0,333 eV. Wartość ta, w granicach niepewności, jest równa wartości energii aktywacji czasu relaksacji dla warstwy S1. Stadium niskoczęstotliwościowe związane jest, prawdopodobnie, z tunelowaniem ze stanów dyskretnych. Taka sytuacja została pokazana na rysunku 2.7. Tunelujący elektron znajduje się w studni potencjału na najwyższym poziomie obsadzonym. Aby doszło do tunelowania, elektron zostaje wzbudzony termicznie do pierwszego stanu nieobsadzonego. W tym celu potrzebna jest energia cieplna, której wartość jest równa energii aktywacji czasu relaksacji, wynosząca dla zbadanych warstw około $(0,325 \pm 0,009)$ eV.

5.3. Badania przenikalności dielektrycznej nanokompozytów (MoW)C+ α -C_y

Na rysunku 5.11 przedstawiono częstotliwościową zależność przenikalności dielektrycznej dla próbki S1 i S4 nanokompozytu (MoW)C+ α -C_y. Analiza wykresów pokazując, że w obszarze niskotemperaturowym przenikalność nie zależy od temperatury i częstotliwości a jej wartość wynosi około 6. Jest to tak zwana przenikalność wysokoczęstotliwościowa. W temperaturach powyżej 150 K zauważalny jest wzrost przenikalności w zakresie niskich częstotliwości.

Wraz ze wzrostem częstotliwości przenikalność dielektryczna maleje i dąży do wartości wysokoczęstotliwościowej. Początkowo wzrost ten następuje dla niskich częstotliwości, jednak wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej krzywe przesuwają się w kierunku obszaru wysokich częstotliwości. Ponadto rośnie wartość przenikalności przy niskich częstotliwościach. Dla temperatur powyżej 200 K, pojawia się płaski fragment krzywych w zakresie niskich częstotliwości. Wskazują to na występowanie przenikalności statycznej, której wartość zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Eliminują to możliwość polaryzacji atomowej, która nie zależy od temperatury, oraz polaryzacji orientacyjnej, dla której przenikalność statyczna maleje wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 5.11. Zależności częstotliwościowe przenikalności dla warstwy S1 (a) oraz S4 (b) dla wybranych temperatur pomiarowych z zakresu od 20 K do 375 K.

Powyższa sytuacja jest charakterystyczna dla polaryzacji statycznej spowodowanej tworzeniem się dipoli w wyniku tunelowania. Model takiej przenikalności został opracowany w pracy [59] do opisu przenikalności zdefektowanego krzemu. Model ten pokazuje, że podatność statyczna, występująca przy częstotliwościach poniżej opadającego odcinka jest opisana wzorem:

$$\chi_s = \varepsilon_s - 1 = \frac{NP(T)\tau e^2}{r^2 \varepsilon_0 kT}, \quad 5.11$$

gdzie: ε_s – przenikalność statyczna, χ_s – podatność dielektryczna statyczna, N – koncentracja studni potencjału, $P(T)$ – prawdopodobieństwo tunelowania elektronów na jednostkę czasu i jednostkę objętości, τ – czas relaksacji, e – ładunek elektronu, k – stała Boltzmanna, r – średnia odległość między studniami potencjału.

Wartość prawdopodobieństwa tunelowania elektronu na jednostkę czasu i objętości $P(T)$ podaje równanie [95]:

$$P(T) = P_0 \exp\left(-\frac{2r}{R_B} - \frac{\Delta E}{kT}\right), \quad 5.12$$

gdzie: P_0 – współczynnik numeryczny, R_B – promień lokalizacji elektronu w studni potencjału tzw. promień Bohra, ΔE – energia aktywacji tunelowania.

Średnia odległość między studniami potencjału r oraz ich koncentracja N są związane zależnością [95]:

$$r \approx N^{-\frac{1}{3}}. \quad 5.13$$

W pracy [160] wyprowadzony został wzór na czas relaksacji tunelowania

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\beta_T \frac{r}{R_B}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta W_\tau}{kT}\right), \quad 5.14$$

gdzie: τ – czas relaksacji, τ_0 – nieokreślony współczynnik numeryczny, β_T – współczynnik numeryczny, którego wartość wynosi około $(1,75 \pm 0,05)$ [124], r – odległość na jaką tuneluje elektron, R_B – promień Bohra tunelującego elektronu, ΔW_τ – energia aktywacji czasu relaksacji.

Podstawiając równania 5.12-5.14 do równania 5.11 otrzymujemy:

$$\chi_s = \varepsilon_s - 1 = \frac{N^{\frac{1}{3}} P_0 \tau_0 e^2}{\varepsilon_0 kT} \exp\left(-\frac{2}{R_B N^{\frac{1}{3}}} - \frac{(\Delta E - \Delta W_\tau)}{kT}\right). \quad 5.15$$

Energia aktywacji tunelowania elektronów jest większa niż energia aktywacji czasu życia dipola, $\Delta E > \Delta W_\tau$. Wynika to z faktu, że powrotne tunelowanie elektronów prowadzące do zaniku dipoli, zachodzi w polu elektrycznym dipola. W związku z tym energia aktywacji czasu życia dipola ΔW_τ w porównaniu do energii aktywacji tunelowania ΔE jest zmniejszona o wartość energii potencjalnej dipola, wyrażoną w eV:

$$U_d = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r}, \quad 5.16$$

gdzie: e – ładunek elektronu, ε_0 – przenikalność elektryczna próżni, ε – względna przenikalność materiału, r – średnia odległość między studniami potencjału.

Dlatego w równaniu 5.17 różnicę energii aktywacji $(\Delta E - \Delta W_\tau)$ można zapisać w postaci:

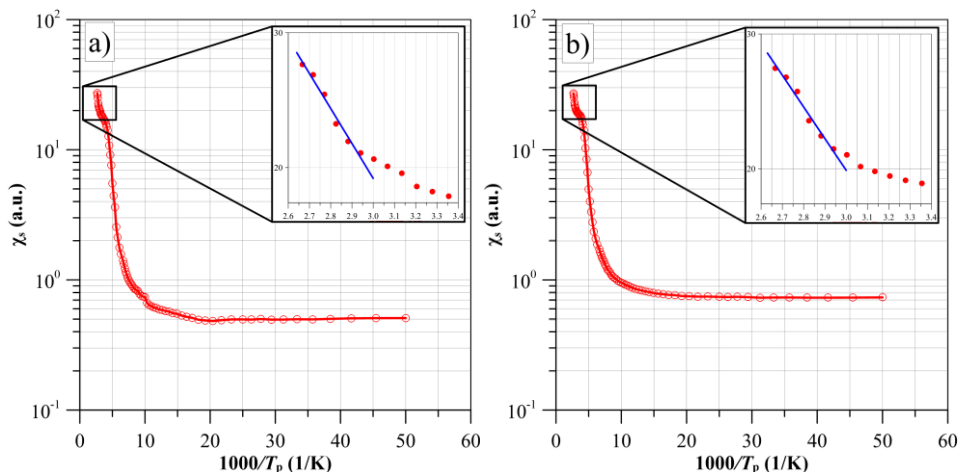
$$\Delta E - \Delta W_\tau = U_d = \frac{e}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r}. \quad (5.17)$$

Z równania 5.17 wynika, że podatność statyczna powinna wzrastać wraz ze wzrostem temperatury z powodu wzrostu liczby tunelowań na jednostkę czasu i jednostkę objętości (równanie 5.12).

Z przebiegów przedstawionych na rysunku 5.11 wynika, że dodatkowa aktywowana termicznie polaryzacja w badanych nanokompozytach jest spowodowana tunelowaniem elektronów między studniami potencjału. Porównując przebiegi z rysunku 5.11 z przebiegami $\alpha(f)$ na rysunkach 5.6 i 5.9, można zauważyć, że w miejscach, gdzie przy niskich temperaturach występuje duże maksimum wysokoczęstotliwościowe podatność jest niska. Wzrost

podatności obserwują się w temperaturach, w których obecne jest niskoczęstotliwościowe maksimum wartości współczynnika $\alpha(f)$. Z równania 5.11 wynika, że podatność jest proporcjonalna do wartości oczekiwanej czasu relaksacji. Wartość czasu relaksacji dla etapu wysokoczęstotliwościowego przewodnictwa jest ponad dwa rzędy mniejsza niż dla etapu niskoczęstotliwościowego (rys. 5.7 i 5.10). Dlatego podatność na etapie niskoczęstotliwościowym powinna być o około dwa rzędy wyższa niż na etapie wysokoczęstotliwościowym.

Na rysunku 5.12 przedstawiono wykresy Arrheniusa podatności dla opisywanych wyżej próbek S1 i S4 przy częstotliwości 50 Hz. Dla obu próbek w obszarze niskich temperatur energia aktywacji podatności jest praktycznie zerowa. Wraz ze wzrostem temperatury podatność zaczyna rosnąć. Ten zakres odpowiada przedziałowi temperatur pomiarowych od 170 K do 250 K. W tym przedziale nie zachodzi jeszcze przejście do stanu ustalonego (podatność statyczna). Wzrost podatności w tym zakresie jest związany z przesunięciem przebiegów w obszar wyższych częstotliwości, co jest spowodowane skróceniem czasu relaksacji. Przy dalszym wzroście temperatury na przebiegach podatności pojawia się odcinek o ustalonych wartościach (podatność statyczna). Na podstawie tego odcinka można obliczyć rzeczywistą energię aktywacji podatności, określoną przez równanie 5.17. Na rysunku 5.12 przedstawiono również powiększone obszary wykresów Arrheniusa dla tych fragmentów krzywych podatności.



Rys. 5.12. Wykresy Arrheniusa dla podatności statycznej warstwy S1 (a) i S4 (b).

Na podstawie aproksymacji liniowych dla tych odcinków przebiegów, wyznaczono energie aktywacji podatności statycznej, które zgodnie z równaniem 5.17 są równe energiom potencjalnym dipoli U_d . Dla próbki S1 wartość $U_{d1} \approx 0,074$ eV, natomiast dla próbki S4 $U_{d4} \approx 0,066$ eV. Uwzględniając niepewność wyznaczenia energii aktywacji można stwierdzić, że wartości U_{d1} oraz U_{d4} są równe w granicach niepewności. Ostateczna wyznaczona wartość energii potencjalnej dipoli wyniosła $U_d \approx (0,07 \pm 0,004)$ eV.

Wykorzystując równanie 5.17, można obliczyć średnią odległość między studniami potencjału tworzonymi przez nanocząsteczki węgla w wytworzonych warstwach.

$$r = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon U_d}. \quad 5.18$$

Na podstawie równania 5.18 obliczona została średnia odległość pomiędzy nanocząsteczkami węgla poprzez podstawienie do równania wartości wysokoczęstotliwościowej przenikalności dielektrycznej, energii aktywacji podatności statycznej oraz pozostałych stałych. Odległość wynosi około $r \approx (3,4 \pm 0,2)$ nm. Należy jednak podkreślić, że wartość ta ma charakter średni. W wytworzonych nanokompozytach występują odległości pomiędzy sąsiednimi nanocząsteczkami węgla zarówno mniejsze jak i większe od wartości średniej.

5.4. Podsumowanie rozdziału 5

W rozdziale przedstawiono wyniki badań struktury, składu chemicznego oraz właściwości elektrycznych nanokompozytów $(\text{MoW})\text{C} + \alpha\text{-C}_y$ wytwarzanych metodą rozpylania magnetronowego. Analizy strukturalne i chemiczne przeprowadzono z wykorzystaniem technik charakteryzacji materiałowej SEM, EDS, GI-XRD oraz XPS, co umożliwiło kompleksową ocenę ich składu fazowego, morfologii oraz wiązań chemicznych.

Badania wykazały, że moc źródła węgla istotnie wpływa na skład fazowy i mikrostrukturę otrzymanych powłok. Dla niższych mocy (15–40 W) otrzymano jednofazowe warstwy $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ o strukturze heksagonalnej. Dla wyższych wartości (63–110 W) pojawiła się dodatkowo faza $\alpha\text{-MoC}_k$ o strukturze regularnej fcc. Wraz ze wzrostem mocy udział fazy fcc wzrastał, osiągając ponad 70 % w próbkach S4 i S5. Obliczenia rozmiarów kryształitów wskazały na nanometryczny charakter ziaren (4–11 nm) osadzonych w amorficznej matrycy węglowej. Analiza EDS i XPS potwierdziła obecność nadmiarowego węgla oraz różnorodnych wiązań chemicznych (Mo–C, W–C, C–C, C–O), co świadczy o złożonej strukturze nanokompozytowej i częściowym tworzeniu roztworów stałych $(\text{Mo,W})_2\text{C}$ i $(\text{Mo,W})\text{C}_k$.

Pomiary przewodnictwa elektrycznego w funkcji częstotliwości i temperatury, wykazały, że struktura nanokryształitów sprzyjała występowaniu przewodnictwa skokowego. Próbka S1 o składzie $(\text{Mo}_2 + \text{W}_2)\text{C}$ wykazała

wysokoczęstotliwościowy etap wzrostu konduktywności w niskim zakresie temperatur, który odpowiadał maksimum współczynnika $\alpha(f)$ przy częstotliwości około 1 MHz. Wartość w maksimum $\alpha_{\max} \approx 1,7$ oraz oczekiwana wartość czasu relaksacji $\tau_M \approx 2,27 \cdot 10^{-8}$ s nie zależały od temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury wartość oczekiwana czasu relaksacji ulegała zmniejszeniu. Wyznaczono temperaturową zależność czasu relaksacji i obliczono energię aktywacji $\Delta W_{\tau 1} \approx 0,316$ eV dla stadium niskoczęstotliwościowego.

Druga opisana próbka zawierająca w swoim składzie 72 % fazy $(\text{Mo}+\text{W})\text{C}_k$ wykazała podobne charakterystyki konduktywności i współczynnika $\alpha(f)$ jak próbka S1. Zmiana składu fazowego powłoki doprowadziła jednak do zmian ilościowych parametrów opisujących te zależności. Dla etapu wysokoczęstotliwościowego maksimum przesunęło się do częstotliwości $6 \cdot 10^5$ Hz, a wartość $\alpha_{\max}$ zmniejszyła się do około 1,6. Oczekiwana wartość czasu relaksacji zwiększyła się niemal dwukrotnie do $\tau_M \approx 4,38 \cdot 10^{-8}$ s. Podobnie jak w przypadku próbki S1 wartości te nie zależały od temperatury. Dla etapu niskoczęstotliwościowo policzona została energia aktywacji czasu relaksacji, która wyniosła $\Delta W_{\tau 4} \approx 0,333$ eV.

Badania przenikalności dielektrycznej wykazały, że przenikalność w zakresie niskich temperatur nie zależała od częstotliwości i temperatury. Wartość tej przenikalności wynosiła $\epsilon \approx 6$. Przenikalność statyczna rosła wraz ze wzrostem temperatury w obszarze wysokich temperatur. Wzrost ten wynikał z tworzenia się dipoli na skutek tunelowania elektronów. Dla obu próbek obliczona energia potencjalna dipoli była taka sama w granicach niepewności pomiarowej $(0,07 \pm 0,004)$ eV. Na jej podstawie obliczono średnią odległość pomiędzy nanokrystalitami węglików wynoszącą około 3,4 nm.

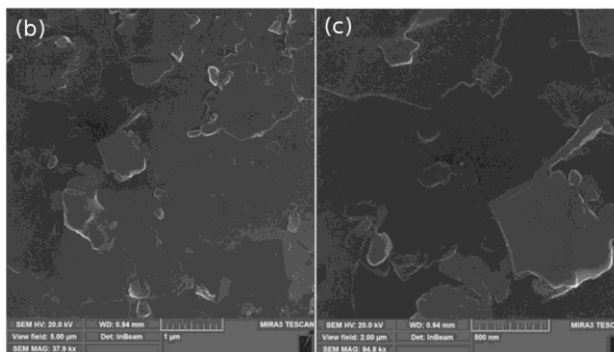
6. Badania nanokompozytów MXen-PCL

6.1. Struktura i badania składu chemicznego nanokompozytów MXen-PCL

Badania struktury oraz składu chemicznego nanokompozytów MXen-PCL obejmowały dwa etapy. W pierwszym etapie badaniom poddane zostały nanostruktury $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ zaraz po ich wytworzeniu. Drugim etapem były badania nanokompozytu MXen-PCL już po naniesieniu roztworu MXenu na membrany z polikaprolaktonu.

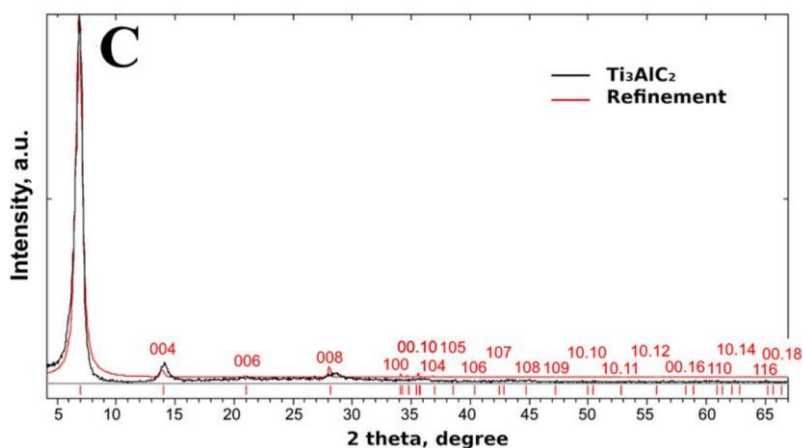
Przygotowany MXen został scharakteryzowany metodami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Wzory dyfrakcyjne uzyskano za pomocą dyfraktometru Rigaku Ultima-IV (Rigaku Corporation, Tokio, Japonia). W badaniach XRD zawieszinę MXenu umieszczono na kwadratowych szklanych podłożach o boku 24 mm w formie cienkiej, nieprzezroczystej warstwy i pozostawiono do wyschnięcia w próżni. Badania SEM przeprowadzono za pomocą mikroskopu Tescan Mira 3 LMU (Tescan Orsay Holding, a.s., Brno, Czechy). W badaniach SEM krople rozcieńczonej w wodzie koloidalnej zawiesiny MXenu naniesiono na fragmenty płytki krzemowej i pozostawiono do wyschnięcia w próżni.

Na rysunku 6.1 przedstawiono obrazy SEM (a,b) otrzymanego MXenu. Z obrazów SEM wynika, że cząsteczki MXenu posiadały typowy kształt oraz ich wielkość wynosiła od 25 nm do 500 nm.



Rys. 6.1 Obrazy SEM Mxenu Ti_3C_2 .

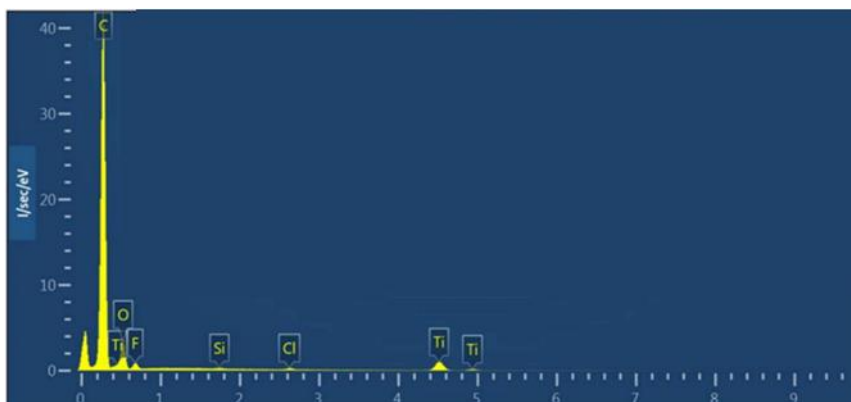
Z analizy dyfraktogramu rentgenowskiego przedstawionego na rysunku 6.2 wynika, że otrzymany materiał to czysty Ti_3C_2 . Świadczą o tym wyraźne refleksy typu (001) typowe dla materiałów o uporządkowaniu warstwowym, w których płaszczyzny są równoległe do siebie.



Rys. 6.2 Dyfraktogramy rentgenowskie MXenu Ti_3C_2 .

W drugim etapie po naniesieniu nanocząsteczek MXenu na elektroprzędzone włókna z polikaprolaktonu wykonano badania struktury i składu chemicznego otrzymanego nanokompozytu. Badania wykonano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej z dyspersją energii z wykorzystaniem mikroskopu SEO-SEM Inspect S50-B. oraz spektrometru Oxford Instruments AZtecOne wyposażonego w detektor X-MaxN 20 mm².

Na rysunku 6.3 przedstawiono widmo EDS otrzymanego nanokompozytu. Najbardziej intensywny sygnał (około 74 %) pochodzi z linii C-K α , wynika to z tego, że zawiera go zarówno polimer PCL jak i Ti_3C_2 . Sygnały pochodzące od pierwiastków tlenu oraz śladowe ilości chloru i fluoru sugerują, że MXen wykazuje wiązanie z grupami funkcyjnymi. Ponadto występowanie fluoru może wynikać z pozostałości po procesie trawienia Al z początkowej fazy MAX. Co istotne nie zaobserwowano występowania Al w materiale co udowadnia, że został on całkowicie usunięty podczas procesu eksfoliacji prekursora. W tabeli 6.1 przedstawiano obliczone zawartości pierwiastków chemicznych w próbce MXen-PCL 2 obliczane zgodnie ze wzorem (4.1). Zawartości procentowe pierwiastków Ti, C i O były podobne dla wszystkich czterech próbek. Natomiast w przypadku F i Cl z racji na bardzo małą ich zawartość oraz wewnętrzne ograniczenia techniki EDS w wykrywaniu fluoru ze względu na jego stosunkową niską masę atomową zmiany były nieistotne statystycznie.



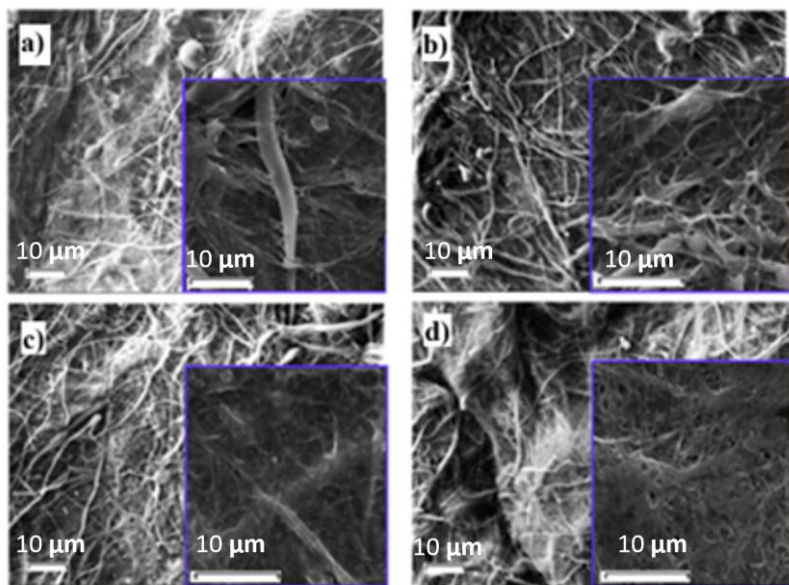
Rys. 6.3 Widmo EDS nanokompozytu MXen-PCL.

Tabela 6.1 Skład chemiczny nanokompozytu MXen-PCL mierzony metodą EDS (at. %).

Pierwiastek	Zawartość atomowa, %
C	73,94
Ti	11,64
O	11,59
F	2,18
Cl	0,49
Si	0,16

Na rysunku 6.4 a)-d) przedstawiono obrazy SEM nanokompozytów MXen-PCL dla kolejnych iteracji procesu nanoszenia wodnego roztworu Ti_3C_2 na bazę polimerową. Morfologia powierzchni nanowłókien pokrytych MXenem zmienia się wraz ze wzrostem liczby warstw MXenu.

Dodatkowo obrazy SEM wykazały, że powierzchnia włókien PCL była pokryta pomarszczonymi płatkami MXenu. Średnia grubość włókna wynosiła $1,87 \pm 0,56 \mu m$, bez wyraźnej zależności całkowitej grubości od liczby warstw MXenu. Struktura jest podobna do czystego PCL pokrytego jednolicie płatkami MXenu wzdłuż włókien. Nanoarkusze MXenu zajmują większość powierzchni polimerów.



Rys. 6.4 Obrazy SEM nanokompozytów MXen PCL po a) jednokrotnym b) dwukrotnym c) trzykrotnym d) czterokrotnym naniesieniu MXenu.

6.2. Zjawisko rezonansu RLC

W równoległych obwodach prądu przemiennego składających się z elementów RLC występują dwie składowe prądu. Pierwsza – rzeczywista jest w fazie z przyłożonym napięciem sinusoidalnym. Jej wartość wyraża się wzorem:

$$I_R = \frac{U}{R_p}, \quad 6.1$$

gdzie: I_R – rzeczywista składowa prądu, R_p – rezystancja obwodu równoległego, U – przyłożone napięcie sinusoidalne.

Druga składowa prądu, zwana składową urojoną, zależy od wartości susceptancji B obwodu:

$$B = \omega \cdot C_p - \frac{1}{\omega \cdot L_p}, \quad 6.2$$

gdzie: B – susceptancja, $\omega = 2\pi$ – pulsacja, C_p – pojemność obwodu równoległego, L_p indukcyjność obwodu równoległego.

Na podstawie wartości susceptancji B oblicza się wartość urojonej składowej prądu I_i .

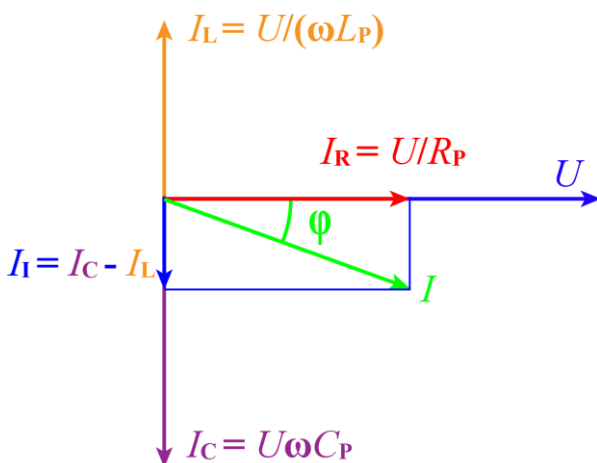
$$I_i = U \cdot B = U \cdot \left(\omega \cdot C_p - \frac{1}{\omega \cdot L_p} \right), \quad 6.3$$

gdzie: I_i – składowa urojona prądu.

Wektor składowej urojonej jest prostopadły do wektora składowej rzeczywistej. Wartość kąta między tymi wektorami wynosi 90° . Znak tego kąta a tym samym zwrot wektora składowej urojonej prądu zależy od tego, który składnik susceptancji opisany w równaniu 6.2 jest większy. Gdy przeważa składowa pojemnościowa, kąt jest ujemny, natomiast gdy przeważa składowa indukcyjna kąt jest dodatni. Jednym z podstawowych parametrów prądu przemiennego w równoległym obwodzie RLC jest kąt przesunięcia fazowego między wektorem składowej rzeczywistej prądu a wektorem prądu wypadkowego (rys. 6.5). Wartość kąta przesunięcia fazowego oblicza się ze wzoru:

$$\varphi = -\arctan \left(R_p \cdot \left(\omega \cdot C_p - \frac{1}{\omega \cdot L_p} \right) \right), \quad 6.4$$

gdzie: φ – kąt przesunięcia fazowego.



Rys. 6.5 Wykres fazowy rzeczywistej i urojonej składowej prądu sinusoidalnego dla równoległego obwodu RLC w przypadku, gdy $I_C > I_L$: U – wektor przyłożonego napięcia, I_i – wypadkowa składowa prądu urojonego, I_C – pojemnościowa składowa prądu urojonego, I_L – indukcyjna składowa prądu urojonego, I – prąd wypadkowy, φ – kąt przesunięcia fazowego, R_p – rezystancja, C_p – pojemność, L_p indukcyjność.

Na rysunku 6.5 przedstawiono wykres fazowy rzeczywistej i urojonej składowej prądu sinusoidalnego w równoległym obwodzie RLC w przypadku, gdy składowa pojemnościowa jest większa od składowej indukcyjnej.

W równoległych obwodach RLC przy częstotliwości rezonansowej $\omega_r = 2\pi f_r$, występuje rezonans równoległy [39]. Z równania 6.2 wynika, że przy tej częstotliwości moduły składowych pojemnościowej i indukcyjnej susceptancji są sobie równe, a ich różnica wynosi zero. Wartość kąta przesunięcia fazowego jest w tym przypadku również zerowa.

Wartość pulsacji rezonansowej dla obwodu równoległego wyraża się wzorem:

$$\omega_r = \frac{1}{\sqrt{C_p \cdot L_p}}, \quad 6.5$$

gdzie: ω_r – pulsacja rezonansowa.

W celu dokładnej analizy częstotliwościowych zależności pojemności i indukcyjności nanokompozytów MXen-PCL otrzymanych z wykorzystaniem miernika impedancji Hioki 3532 LCR HiTester, należy szczegółowo przeanalizować metodę pomiarową oraz wzory obliczeniowe wykorzystywane przez miernik przedstawione w instrukcji obsługi [169]. Zgodnie z instrukcją, po przyłożeniu sinusoidalnego napięcia U do badanego obwodu, w pierwszym etapie miernik określa kąt przesunięcia fazowego φ pomiędzy wektorami napięcia U i prądu wypadkowego I (rys. 6.5), admitancję Y oraz pulsację $\omega = 2\pi f$. W drugim etapie na podstawie tych trzech wartości obliczane są pozostałe parametry obwodu zgodnie ze wzorami podanymi w instrukcji. Dla celów analizy charakterystyk potrzebne będą następujące wzory:

$$Y = \frac{I}{U}, \quad 6.6$$

gdzie: Y – admitancja.

$$|B| = \|Y\| \sin \varphi, \quad 6.7$$

gdzie: B – susceptancja.

$$C_{PM} = \frac{|B|}{\omega}, \quad 6.8$$

gdzie: C_{PM} – pojemność zmierzona przez miernik impedancji.

Następnie należy określić związek pomiędzy rzeczywistą wartością pojemności obwodu równoległego a wartością zmierzoną przez miernik impedancji. Podstawiając do równania 6.8 wartość susceptancji z równania 6.2 otrzymujemy:

$$C_{PM} = \frac{|B|}{\omega} = \frac{\|Y\|\sin\varphi}{\omega} = \left| C_p - \frac{1}{\omega^2 \cdot L_p} \right|, \quad 6.9$$

gdzie: C_p – rzeczywista wartość pojemności, L_p – rzeczywista wartość indukcyjności.

Równanie 6.9 pokazuje, że zmierzona pojemność jest mniejsza od rzeczywistej. Wyniki pomiaru pojemności pokrywają się z jej rzeczywistą wartością jedynie w przypadku, gdy w badanym obwodzie nie występuje indukcyjność. Wartość zmierzonej pojemności w przypadku, gdy $\varphi > 0^\circ$ nie powinna być brana pod uwagę.

Po podstawieniu do wzoru 6.9 wartości rezonansowej pulsacji ze wzoru 6.5 otrzymujemy:

$$C_{PM}(\omega_r) = \left| C_p - \frac{1}{\omega_r^2 \cdot L_p} \right| = \left| C_p - \frac{C_p \cdot \cancel{L_p}}{\cancel{L_p}} \right| = 0. \quad 6.10$$

Powyższa formuła oznacza, że w przypadku rezonansowej pulsacji zmierzona pojemność obwodu powinna wynosić zero. Gdy pulsacja ω zbliża się do wartości rezonansowej od strony niższych wartości, wartość zmierzonej pojemności staje się coraz mniejsza, a przy pulsacji rezonansowej ω_r jej wartość teoretycznie powinna wynosić zero. Dalszy wzrost pulsacji powoduje zwiększenie zmierzonej pojemności. Oznacza to, że w zależności pojemności od pulsacji pojawi się wyraźne minimum. Jest to jedno z kryteriów umożliwiających obserwację rezonansu równoległego i określenie wartości rezonansowej pulsacji ω_r .

Analogiczne rozumowanie na podstawie wzorów znajdujących się w instrukcji obsługi miernika można przeprowadzić dla indukcyjności. Miernik dokonuje pomiaru indukcyjności próbki na podstawie wzoru:

$$L_{PM} = \frac{1}{\omega \cdot |B|}. \quad 6.11$$

Podstawiając do wzoru 6.11 wartość susceptancji podanej we wzorze 6.2 otrzymujemy:

$$L_{PM} = \frac{1}{\omega \cdot |B|} = \frac{1}{\omega \cdot \left| \omega \cdot C_p - \frac{1}{\omega \cdot L_p} \right|} = \frac{1}{\left| \omega^2 \cdot C_p - \frac{1}{L_p} \right|}. \quad 6.12$$

Podobnie jak w przypadku pojemności ze wzoru 6.12 wynika, że indukcyjność obwodu równoległego jest mierzona poprawnie tylko przy braku pojemności.

Podstawiając wartość pulsacji rezonansowej ze wzoru 6.5 do wzoru 6.12 dla mierzonej indukcyjności otrzymujemy:

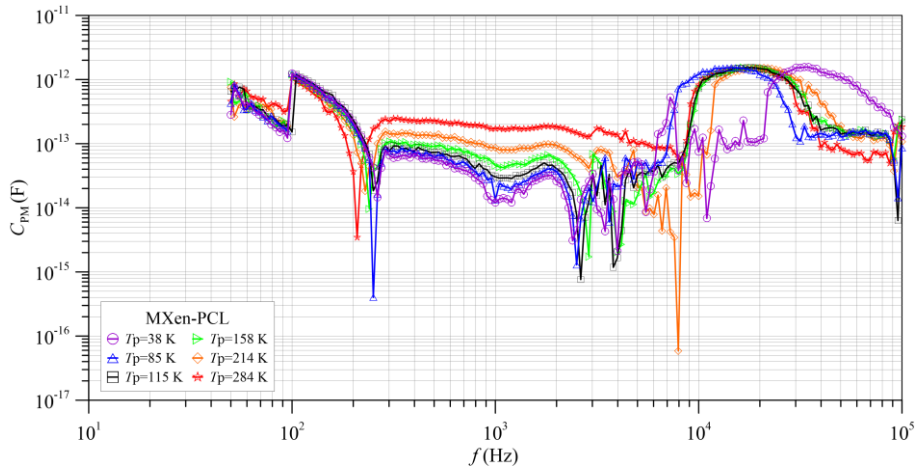
$$L_{PM}(\omega_r) = \frac{1}{\left| \omega_r^2 \cdot C_P - \frac{1}{L_P} \right|} = \frac{1}{\left| \frac{1}{L_P \cdot \cancel{C_P}} - \frac{1}{L_P} \right|} = \infty. \quad 6.13$$

W miarę zbliżania się pulsacji do wartości rezonansowej, zmierzona indukcyjność zaczyna rosnąć, osiągając maksymalną wartość przy częstotliwości rezonansowej. Dalszy wzrost pulsacji powodują spadek zmierzonej wartości. Na charakterystyce częstotliwościowej indukcyjności powinno pojawić się w tym miejscu wyraźne maksimum.

Zjawisko rezonansu w materiałach nanokompozytowych w których występowało zjawisko tunelowania elektronów zostało zaobserwowane dla ziarnistych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ oraz $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ [60, 161].

6.3. Pojemność i indukcyjność nanokompozytu MXen PCL

Na rysunku 6.6 przedstawiono częstotliwościową zależność pojemności nanokompozytu MXen-PCL zmierzoną w równoległym schemacie zastępczym zgodnie z rysunkiem 3.5. Na charakterystyce przedstawiono 6 wybranych przebiegów dla temperatur z zakresu 20–305 K, wybranych spośród 70 wykonanych pomiarów. W celu precyzyjnego zbadania pozycji minimów widocznych na charakterystyce badania wykonano po 50 punktów na dekadę częstotliwości.



Rys. 6.6. Zależność częstotliwościowa pojemności C_{PM} nanokompozytu MXene-PCL dla sześciu wybranych temperatur mierzonych w równoległym schemacie zastępczym.

Wartości pojemności mierzone w równoległym obwodzie zastępczym powoli maleją wraz ze wzrostem częstotliwości. Mieszczą się one w zakresie od $1,7 \cdot 10^{-12}$ F do około $4 \cdot 10^{-13}$ F. Tak niskie wartości wynikają z kształtu próbki oraz styków naniesionych na nią (rys. 3.5). Jak widać na rysunku, powierzchnia zmierzonej próbki jest równa przekrojowi poprzecznemu warstwy nanokompozytu. Grubość dielektryka równa jest odległości między stykami, co skutkuje bardzo niską pojemnością próbki.

Z analizy częstotliwościowej zmierzonych wartości pojemności, przedstawionej na rysunku 6.6, wynika, że nanokompozyt MXen-PCL charakteryzuje się występowaniem szeregu minimów, osadzonych na tle stopniowego spadku pojemności wraz ze wzrostem częstotliwości. Niektóre z tych minimów są szczególnie wyraźne i pojawiają się w pobliżu częstotliwości: 100 Hz, 200 Hz, 1100 Hz oraz 2200 Hz. Powyżej 2200 Hz dostrzegalne są kolejne ostre spadki, jednak ich precyzyjne zlokalizowanie jest utrudnione ze względu na niewielkie odstępstwa między nimi. W temperaturze pokojowej minima te niemal całkowicie zanikają. W zakresie od około 10^4 Hz do 10^5 Hz zaobserwowano wyraźne, szerokie maksimum, początek, którego zależy od temperatury i przypada w przedziale od około $1,3 \cdot 10^4$ Hz do $3 \cdot 10^4$ Hz. Przy częstotliwościach powyżej 10^5 Hz występują silne oscylacje o dużej amplitudzie, które zakłócają pomiar pojemności. Takie zjawisko nie było obserwowane w przypadku innych rodzajów nanokompozytów [61, 66, 91] i prawdopodobnie wiąże się z unikalną strukturą nanokompozytów typu MXen-PCL.

Jak wynika ze wzoru (6.10), wartości pojemności w punktach minimów powinny wynosić zero – jest to zgodne z charakterystyką równoległego obwodu *RLC* o zerowej rezystancji. W przypadku obecności rezystancji głębokość minimum jest mniejsza, co również obserwujemy na rysunku 6.6. Drugim czynnikiem zmniejszającym głębokość minimów jest fakt, że pomiary wykonano w gęstości 50 punktów na dekadę, co utrudniało precyzyjne trafienie w wartość pulsacji rezonansowej. W efekcie zmierzona pojemność dla danego minimum nie osiąga zera. Minimum przy 2200 Hz znajduje się najbliżej częstotliwości rezonansowej i jego głębokość przekracza dwa rzędy wielkości.

W konwencjonalnych obwodach równoległych *RLC* złożonych z elementów dyskretnych występuje tylko jedno minimum – wynika to z faktu, że wartości elementów dyskretnych są stałe. Natomiast w nanokompozytach pojemność i indukcyjność są funkcjami częstotliwości, morfologii i struktury nanomateriału [63, 91], co umożliwia występowanie większej liczby częstotliwości rezonansowych.

Możliwy do zaobserwowania jest również wpływ temperatury na minima występujące w okolicach 100 Hz, 200 Hz, 1100 Hz i 2200 Hz. Z rysunku 6.6 wynika, że głębokość minimum przy około 100 Hz praktycznie nie zależy od temperatury. Podobnie zachowuje się minimum przy około 200 Hz. Wzrost temperatury powoduje jedynie niewielkie przesunięcie pozycji minimum w stronę

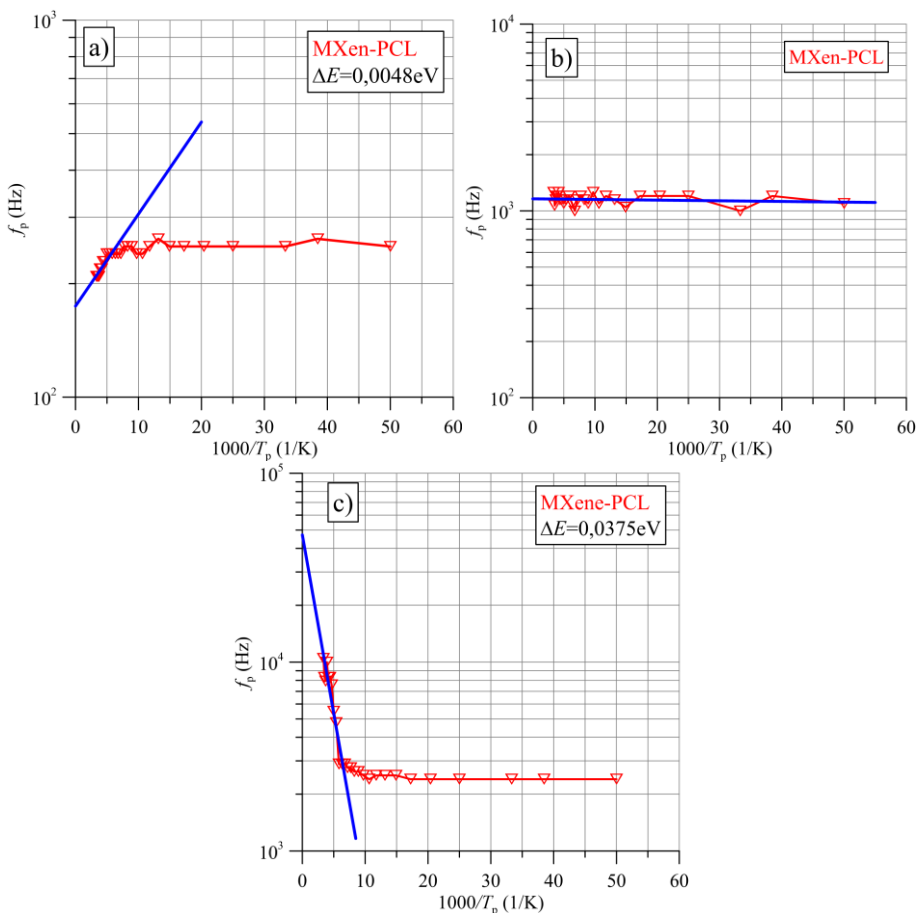
niższych częstotliwości. Minimum przy około 1100 Hz nie zmienia znacząco swojej pozycji, ale jego głębokość wyraźnie maleje – w temperaturze 291 K niemal znika. Kolejne minimum, przy około 2200 Hz, przesuwa się przy wzroście temperatury w kierunku wyższych częstotliwości. Głębokość tego minimum osiąga ponad dwa rzędy wielkości, ale szybko maleje wraz ze wzrostem temperatury. Głębokość minimów z zakresu 10^4 – 10^5 Hz również gwałtownie maleje wraz z temperaturą i zanika w temperaturze pokojowej. Oznacza to, że w nanokompozycie występują co najmniej dwa rodzaje tunelowania między nanocząsteczkami, które objawiają się w postaci minimów na charakterystyce C_{PM} . Świadczy o tym różny sposób, w jaki głębokość minimów zmienia się pod wpływem temperatury. Dla pierwszego typu minimów (100 Hz i 200 Hz) głębokość nie zależy znacząco od temperatury. Dla drugiego typu (1100 Hz i 2200 Hz oraz minima z zakresu 10^4 – 10^5 Hz) głębokość szybko maleje wraz ze wzrostem temperatury.

Na rysunku 6.7 przedstawiono wykresy częstotliwości występowania minimów na charakterystyce w funkcji odwrotnej temperatury (wykres Arrheniusa) dla trzech minimów występujących przy 200 Hz (a), 1100 Hz (b) i 2200 Hz (c). Na podstawie wykresów wyznaczono aproksymującą zależność wykładniczą, za pomocą, której wyznaczono energie aktywacji ΔE występowania zjawiska rezonansu na podstawie wzoru:

$$\Delta E = A \cdot k \cdot 1000, \quad 6.14$$

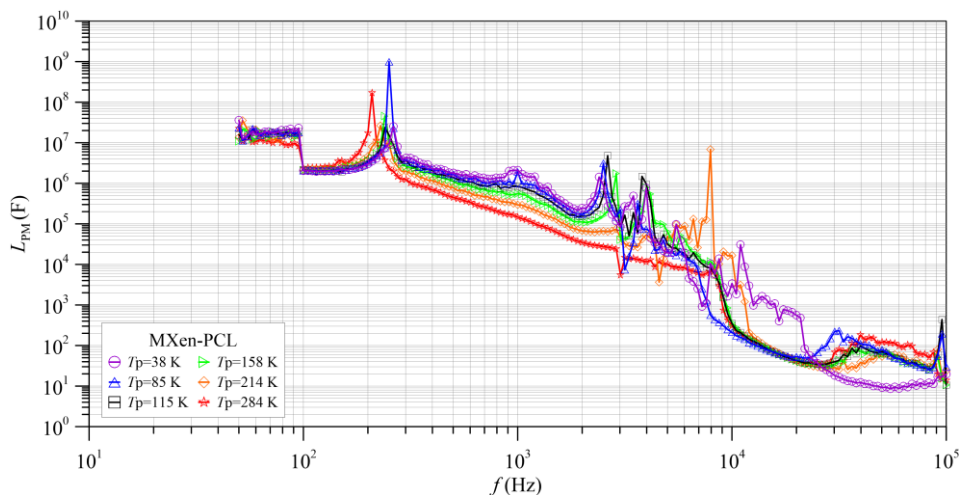
gdzie: A – współczynnik kierunkowy prostej, k – stała Boltzmanna.

Z rysunku 6.7 wynika, że dla maksimum występującego przy częstotliwości 200 Hz wzrost temperatury powoduje przesunięcie się minimum w kierunku niższych częstotliwości z energią aktywacji wynoszącą 0,0048 eV po czym następuje ustabilizowanie się krzywej. Minimum występujące przy częstotliwości około 1100 Hz nie wykazuje znaczącego przesunięcia w funkcji temperatury jednak obserwując rysunki 6.6 i 6.8 można zaobserwować znaczącą zmianę amplitudy tego ekstremum. Natomiast minimum przy częstotliwości 2200 Hz, odwrotnie niż pierwsze omawiane, wraz ze wzrostem temperatury wyraźnie przesuwa się w obszar wyższych częstotliwości z energią aktywacji wynoszącą 0,0375 eV.



Rys. 6.7. Zależności temperaturowe częstotliwości rezonansowej f_p dla minimów występujących w nanokompozycie MXen-PCL przy około 200 Hz (a), około 1100 Hz (b) i około 2200 Hz (c).

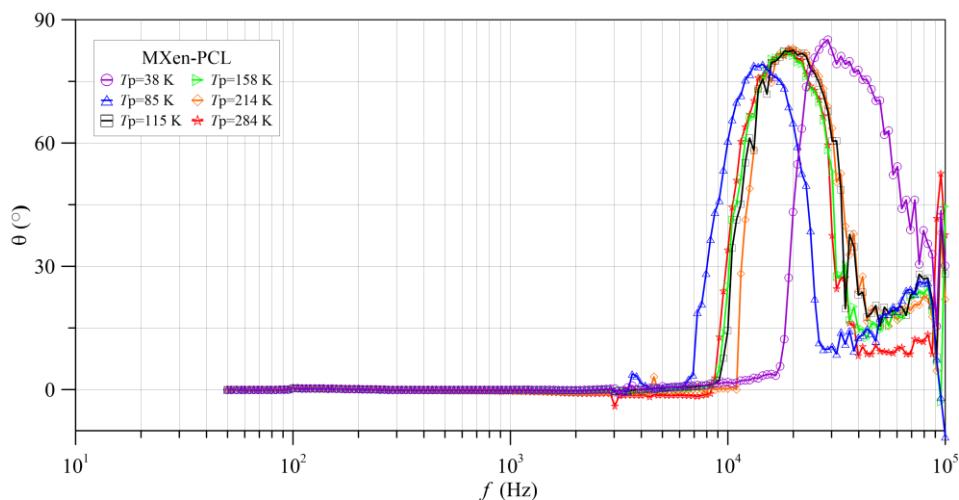
Zależność częstotliwościowa indukcyjności L_{PM} zmierzonej w równoległym schemacie zastępczym nanokompozytu MXen-PCL, pokazano na rysunku 6.8. Na charakterystyce przedstawiono 6 przebiegów dla temperatur z zakresu 20–305 K, wybranych spośród 70 wykonanych pomiarów.



Rys. 6.8. Zależność częstotliwościowa indukcyjności L_{PM} nanokompozytu MXen-PCL dla sześciu wybranych temperatur mierzonych w równoległym schemacie zastępczym.

Jak wynika z Rysunku 6.8, na częstotliwościowej zależności L_{PM} występuje szereg maksimów. Ich pozycje dokładnie pokrywają się z pozycjami minimów na zależności częstotliwościowej zmierzonych pojemności (Rys. 6.6). Oznacza to, że częstotliwości, przy których występują maksima indukcyjności, są tożsame z częstotliwościami rezonansu równoległego. Wartość indukcyjności zmierzonej w maksimum dla obwodu bez rezystancji powinna być nieskończona — zgodnie ze wzorem 6.13. Obecność rezystancji powoduje, że wartość w maksimum jest mniejsza. Drugim czynnikiem ograniczającym wartość maksimum jest krok pomiarowy – 50 punktów na dekadę. W wyniku działania obu czynników, zmierzona indukcyjność w maksimum nie osiąga nieskończoności. Maksimum przy 2200 Hz jest najbliższe częstotliwości rezonansowej i jego amplituda wynosi około dwóch rzędów. Szerokie, wyraźne minima występują w zakresie od $1,3 \cdot 10^4$ Hz do $3 \cdot 10^4$ Hz – w zależności od temperatury. Pozycje minimów indukcyjności (rys. 6.8) dokładnie pokrywają się z maksimami pojemności (rys. 6.6). W zakresie powyżej 2200 Hz do około 10000 Hz obserwuje się dalsze ostre maksima.

Rysunek 6.9 pokazuje 6 wybranych z 70 zależności częstotliwościowych kąta przesunięcia fazowego φ dla MXen-PCL, uzyskanych w zakresie temperatur od 20 K do 305 K. Podobnie jak dla pozostałych parametrów, aby precyzyjnie określić częstotliwości, dla których występują maksima, pomiarów dokonano w 50 punktach na dekadę.



Rys. 6.9. Zależność częstotliwościowa kąta przesunięcia fazowego φ nanokompozytu MXen-PCL dla sześciu wybranych temperatur mierzonych w równoległym schemacie zastępczym.

Rysunek 6.9 pokazuje, że do częstotliwości około 10^3 Hz wartości kąta przesunięcia fazowego są bliskie 0° . Przy dalszym wzroście częstotliwości, do około 10^4 Hz, wartości kąta są lekko ujemne, co oznacza, że składowa pojemnościowa przewodnictwa jest nieco większa niż składowa indukcyjna. Powyżej 10^4 Hz wartości kąta fazowego stają się dodatnie. W zakresie 10^4 – 10^5 Hz obserwuje się wzrost wartości dodatniego kąta i osiągnięcie maksimum, którego wartość zawiera się między 80° a 85° , w zależności od temperatury. Dalszy wzrost częstotliwości powoduje spadek wartości kąta, które pozostają dodatnie. Oznacza to, że w tym zakresie częstotliwości składowa indukcyjna przewodnictwa nanokompozytu MXen-PCL jest wielokrotnie większa niż składowa pojemnościowa. Takie zachowanie kąta fazowego występuje w nanokompozytach zawierających nanocząsteczki przewodzące w matrycach dielektrycznych [15, 62, 138]. Obserwuje się w nich zarówno składowe pojemnościowe, jak i indukcyjne.

W konwencjonalnych obwodach RLC indukcyjność występuje w postaci uzwojeń nawiniętych na rdzeń, czyli – cewkę. W nanokompozytach MXen-PCL nie występują uzwojenia. Pomimo tego obserwuje się dodatni kąt przesunięcia fazowego oznaczający indukcyjny charakter materiału. Powyższe wynika z kwantowego mechanizmu przewodnictwa opartego o tunelowanie elektronów pomiędzy sąsiednimi nanocząsteczkami MXenu [161]. W rozdziale 2.3 przedstawiono założenia modelu skokowej wymiany ładunku w nanokompozytach i przedstawiono formuły na poszczególne składowe prądu płynącego przez materiał w wyniku tunelowania.

Składowe j_2 (wzór 2.6) oraz j_3 (wzór 2.7) gęstości prądu są ze sobą w fazie przez co możemy zapisać [161]:

$$j_2 + j_3 = -\sigma \cdot E_0 \sin[\omega(t - \tau)](1 - 2p). \quad 6.15$$

Ze wzorów 2.5 i 6.15 wynika, że rzeczywista składowa gęstości prądu tunelowania wynosi:

$$j_R = \sigma E_0 [1 - (1 - 2p) \cos(-\omega\tau)]. \quad 6.16$$

Natomiast składowa urojona składowa gęstości prądu tunelowania wynosi:

$$j_{IT} = \sigma E_0 (1 - 2p) \sin(-\omega\tau). \quad 6.17$$

Biorąc pod uwagę, że zgodnie ze wzorem 2.8 kąt przesunięcia θ wynosi $-\omega\tau$, wzory 6.16 oraz 6.17 można zapisać jako:

$$j_R = \sigma E_0 [1 - (1 - 2p) \cos(\theta)], \quad 6.18$$

$$j_{IT} = \sigma E_0 (1 - 2p) \sin(\theta). \quad 6.19$$

Biorąc pod uwagę wzór na gęstość prądu pojemnościowego (2.9) oraz składową urojoną gęstości prądu tunelowania (6.19) można zapisać formułę na sumaryczną składową urojoną gęstości prądu.

$$j_I = \sigma E_0 (1 - 2p) \sin(\theta) - \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega E_0. \quad 6.20$$

Kąt przesunięcia fazowego pomiędzy rzeczywistą i urojoną składową gęstości prądu wynosi:

$$\varphi(\omega) = \arctan \frac{j_I(\omega)}{j_R(\omega)} = \arctan \left(\frac{\sigma(1 - 2p) \sin(\theta) - \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \theta}{\tau}}{\sigma[1 - (1 - 2p) \cos(\theta)]} \right). \quad 6.21$$

Z równania 6.21 wynika, że wartość kąta przesunięcia fazowego jest funkcją przewodności, przenikalności dielektrycznej, czasu relaksacji i częstotliwości. Ponadto w obszarze niskich częstotliwości, gdzie zachodzą poniższe własności:

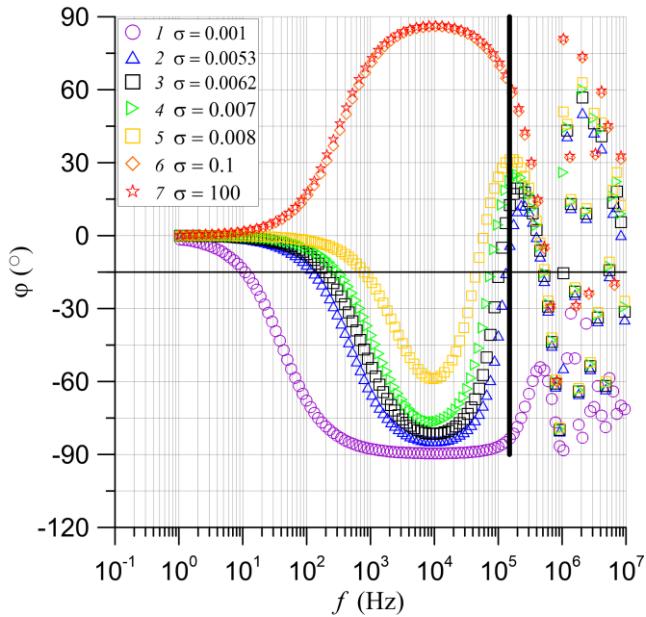
$$-\theta = \omega\tau \rightarrow 0, \quad \sin(\theta) \cong -\omega\tau, \quad \cos(\omega\tau) \cong 1. \quad 6.22$$

Równanie 6.21 może przyjąć formę:

$$\varphi(\omega) = -\arctan \left(\frac{\omega\tau \left[\sigma(1 - 2p) - \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \theta}{\tau} \right]}{2\sigma p} \right). \quad 6.23$$

Z wzoru 6.23 wynika, że dla niskich wartości częstotliwości ($\omega\tau \ll 2\sigma\rho$), kąt przesunięcia fazowego jest ujemny i bliski zeru.

W pracy [161], wykonane zostały symulacje komputerowe oparte na równaniu (6.21). Charakterystyki otrzymane na drodze symulacji przedstawiono na rysunku 6.10.



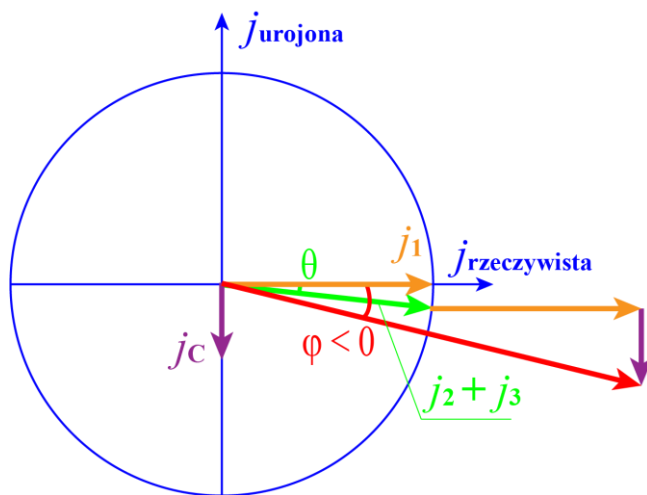
Rys. 6.10. Symulacja komputerowa zależności częstotliwościowej przesunięcia kąta fazowego dla wartości konduktywności w zakresie od 0,001 S/m do 100 S/m [161].

Z rysunku 6.10 wynika, że wraz ze wzrostem częstotliwości w zależności od wartości konduktywności mogą występować następujące przypadki:

1. Dla niskich wartości konduktywności kąt przesunięcia fazowego jest w przybliżeniu równy 0° . Wraz ze wzrostem częstotliwości obserwujemy się spadek tego kąta aż do około -90° , po czym wartość ta się stabilizuje. Zgodnie z równaniem 6.21, taka sytuacja ma miejsce w zakresie wysokich częstotliwości, gdy:

$$\sigma \ll \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega \quad 6.24$$

Wykres wskazowy dla tego przypadku pokazano na rysunku 6.11.

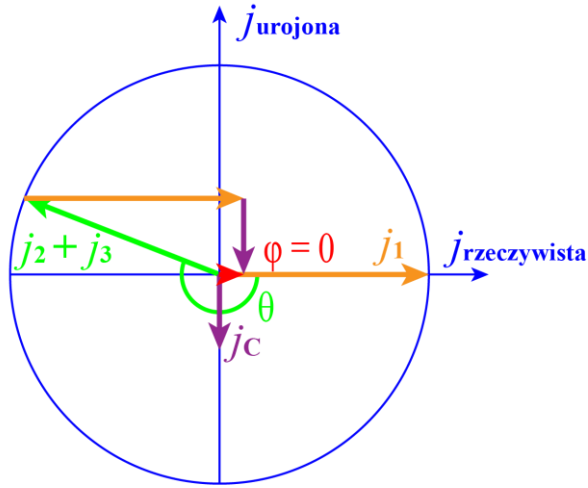


Rys. 6.11. Wykres wskazowy gęstości prądu dla przypadku dominującego przewodzenia typu pojemnościowego: j_1 – pierwsza składowa gęstości prądu tunelowania (wzór 2.5), $j_2 + j_3$ – suma drugiej i trzeciej składowej gęstości prądu tunelowania (wzory 2.6 i 2.7), $\theta = -\omega\tau$ – kąt pomiędzy wektorami j_1 i $(j_2 + j_3)$, φ – kąt przesunięcia fazowego wyznaczony ze wzoru 6.21.

2. Dla średnich wartości konduktywności, kąt przesunięcia fazowego jest bliski zera w zakresie niskich częstotliwości, jednak wzrost częstotliwości powodują spadek wartości kąta przesunięcia fazowego aż do osiągnięcia minimum a następnie następuje wzrost do osiągnięcia maksimum przy dodatniej wartości kąta przesunięcia fazowego. Częstotliwość $\omega\tau$ dla której wartość kąta przechodzi przez 0° odpowiada zjawisku rezonansu równoległego. Z równań 6.17 i 6.21 wynika, że zerowa wartość kąta φ występuje gdy:

$$-\sigma(1 - 2p)\sin(\theta) = \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega_r. \quad 6.25$$

Wykres wskazowy dla tej sytuacji przedstawiono na wykresie 6.12.

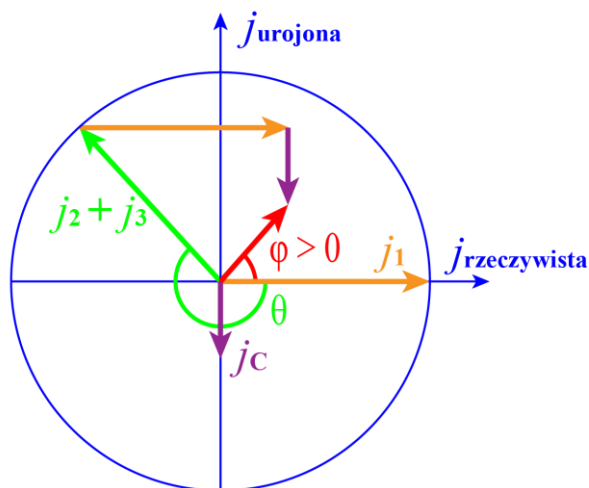


Rys. 6.12. Wykres wskazowy gęstości prądu dla przypadku rezonansu równoległego:
 j_1 – pierwsza składowa gęstości prądu tunelowania (wzór 2.5), $j_2 + j_3$ – suma drugiej i trzeciej
 składowej gęstości prądu tunelowania (wzory 2.6 i 2.7), $\theta = -\omega\tau$ – kąt pomiędzy wektorami
 j_1 i $(j_2 + j_3)$, φ – kąt przesunięcia fazowego wyznaczony ze wzoru 6.25.

3. Dla wysokich wartości konduktywności oraz średnich wartości częstotliwości, gdy:

$$\sigma \gg \varepsilon_r \varepsilon_0 \omega, \quad 6.26$$

występują dodatnie wartości kąta przesunięcia fazowego. Wartość ta rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości osiągając maksimum około 90° , a następnie następuje spadek wartości kąta przesunięcia fazowego. Wykres wskazowy dla tego przypadku przedstawiono na rysunku (6.13).



Rys. 6.13. Wykres wskazowy gęstości prądu dla przypadku dominującego przewodzenia typu indukcyjnego: j_1 – pierwsza składowa gęstości prądu tunelowania (wzór 2.5), $j_2 + j_3$ – suma drugiej i trzeciej składowej gęstości prądu tunelowania (wzory 2.6 i 2.7), $\theta = -\omega\tau$ – kąt pomiędzy wektorami j_1 i $(j_2 + j_3)$, ϕ – kąt przesunięcia fazowego wyznaczony ze wzoru 6.21.

Z rysunku 6.12 wynika, że kąt θ pomiędzy składowymi wektorami gęstości prądu j_1 i $(j_2 + j_3)$ dla częstotliwości rezonansowej jest trochę wyższy niż $-\pi$. Z wartości częstotliwości w maksimach indukcyjności wynoszącej około $8 \cdot 10^4$ Hz i wykorzystując równanie (2.8) możliwe jest określenie wartości czasów relaksacji τ dla każdego z występujących maksimów obserwowanych na częstotliwościowej charakterystyce indukcyjności (rys. 6.8). Obliczone czasy relaksacji przedstawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.2. Czasy relaksacji dla poszczególnych częstotliwości rezonansowych.

Nr Maksimum	Częstotliwość rezonansowa f_r [Hz]	Czas relaksacji τ [s]
1	≈ 100	$\approx 5 \cdot 10^{-3}$
2	≈ 200	$\approx 2,5 \cdot 10^{-3}$
3	≈ 1100	$\approx 4,5 \cdot 10^{-4}$
4	≈ 2200	$\approx 2,3 \cdot 10^{-4}$

Obserwując wartości kąta przesunięcia fazowego na rysunku 6.9 dla częstotliwości poniżej 10^4 Hz, jego wartość jest bliska zeru. Oznacza to, że w tym zakresie przewodnictwo typu rezystancyjnego jest dominujące. Szereg rezonansów widoczny na rysunkach 6.6 i 6.8 pokazują jednak, że poza

przewodnictwem rezystancyjnym w materiale występują również jednocześnie indukcyjność i pojemność. Jeśli w materiale występowałyby tylko jedna z nich nie możliwe byłoby występowanie rezonansów. Oznacza to, że w nanokompozycie MXen-PCL występują co najmniej dwa rodzaje nanocząstek, które są zaangażowane w tunelowanie elektronów w badanym zakresie częstotliwości. Wynika to również z różnic w zachowaniu amplitud i częstotliwości występowania poszczególnych ekstremów na charakterystykach w funkcji zmiany temperatury co przedstawiono na rysunku 6.7.

Dwa typy tunelowania zachodzące w tym zakresie częstotliwości odpowiadają przypadkowi przewodnictwa o średnich wartościach konduktywności opisane w punkcie 2, we wzorach 6.21 oraz 6.25 oraz przedstawionego na rysunku 6.12. W obszarze częstotliwości od około 10^4 Hz do około 10^5 Hz występuje szerokie maksimum wartości kąta przesunięcia fazowego o wartościach od około 80° do około 85° . Pozycja tego maksimum występuje dla częstotliwości od około $1,3 \cdot 10^4$ Hz do około $3 \cdot 10^4$ Hz w zależności od temperatury. Ta sytuacja jest opisana w punkcie 3 oraz we wzorze 6.21. Pojawienie się tego maksimum przy częstotliwościach między 10^4 Hz a 10^5 Hz oznacza, że jest ono związane z dominującą przewodnością typu indukcyjnego. Oznacza to, że w nanokompozycie MXen-PCL powinien występować trzeci typ tunelowania. Wykorzystując wartość częstotliwości w maksimum na charakterystyce kąta przesunięcia fazowego określono wartość oczekiwaną czasu relaksacji. Dla temperatury 40 K wynosi ona około $\tau = 8 \cdot 10^{-5}$ s.

Występowanie co najmniej trzech typów tunelowania w nanokompozytach MXen-PCL, z różnymi czasami relaksacji jest prawdopodobnie związane z różnicami w morfologii i strukturze nanocząstek pomiędzy którymi zachodzi tunelowanie. Ponadto różnice te mogą wynikać z różnych odległości, na które tunelują elektrony.

Wykorzystując amplitudę oraz częstotliwość położenia maksimum na charakterystyce kąta przesunięcia fazowego, można ustalić rzeczywistą wartość indukcyjności nanokompozytu MXen-PCL wynoszącą L_p ($f = 4 \cdot 10^4$ Hz) ≈ 1 H. Aby przeanalizować tak dużą wartość indukcyjności materiału należy wykorzystać wzór na indukcyjność cewki konwencjonalnej bez rdzenia ferromagnetycznego podany w [39].

$$L_p(4 \cdot 10^4 \text{ Hz}) = \mu_0 n_c^2 v, \quad 6.27$$

gdzie: μ_0 – przenikalność magnetyczna próżni, n_c – liczba zwojów na jednostkę długości, v – objętość cewki.

Przekształcając powyższy wzór można wyznaczyć formułę na odległość między sąsiednimi zwojami cewki w strukturze nanokompozytu:

$$\Delta l = \frac{1}{n} = \sqrt{\frac{\mu_0 v}{L_p (4 \times 10^4 \text{ Hz})}}. \quad 6.28$$

Wykorzystując ten wzór, można z dużym przybliżeniem oszacować geometryczne wymiary jednego zwoju utworzonego przez nanokompozyt. Podstawiając do wzoru 6.28 wartość indukcyjności nanokompozytu MXen-PCL $L_p (4 \cdot 10^4) \approx 1 \text{ H}$, dane geometryczne próbki nanokompozytu oraz stałe, otrzymano wartość odległości między sąsiednimi zwojami cewki wynoszącą około $\Delta l \approx 5,7 \text{ nm}$. Dla modelu konduktywności poprzez tunelowanie elektronów, elektron po każdym skoku pozostaje przez pewien czas relaksacji w nanocząsteczce, do której tunelował. Powodując to przesunięcie fazowe pomiędzy rzeczywistą i urojoną składową gęstości prądu. W powyższym rozumowaniu można dostrzec analogię do cewki indukcyjnej w której każdy zwój powoduje zmianę kąta przesunięcia fazowego prądu. Obliczona powyżej odległość pomiędzy sąsiednimi zwojami cewki dla nanokompozytu z dużym przybliżeniem jest to średnia odległość na jaką tuneluje elektron.

6.4. Podsumowanie rozdziału 6

W rozdziale 6 przedstawiono analizę właściwości strukturalnych nanokompozytów MXen-PCL, obejmującą charakterystykę morfologiczną i chemiczną zarówno nanocząstek MXenu $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, jak i otrzymanych nanokompozytów po naniesieniu ich na elektroprzędzone włókna z PCL. Zbadano ponadto zmiennoprądowe właściwości materiału analizując charakterystyki częstotliwościowe pojemności, indukcyjności oraz kąta przesunięcia fazowego.

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) potwierdziła skuteczne otrzymanie materiału $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ w procesie selektywnego trawienia fazy MAX Ti_3AlC_2 , co ujawniło charakterystyczne ułożenie warstwowe. Obrazy SEM wykazały obecność typowej morfologii warstwowej MXenu o rozmiarach od 25 do 500 nm, co wskazuje na ich skuteczną delaminację i dużą powierzchnię właściwą. Analizy EDS potwierdziły pełne usunięcie atomów Al z materiału oraz obecność grup funkcyjnych O, F i Cl, które nadają powierzchni dodatkową reaktywność. Z kolei nanokompozyt MXen-PCL otrzymany metodą elektroprzędzenia charakteryzował się równomiernym pokryciem włókien polikaprolaktonu płatkami MXenu, przy średniej średnicy włókien około $1,9 \mu\text{m}$. Wyniki te potwierdzają możliwość efektywnej integracji materiałów 2D z matrycami polimerowymi.

Analiza impedancji przeprowadzona w zakresie temperatur pomiarowych od 20 K do 305 K oraz częstotliwości od 50 Hz do 1 MHz, z wykorzystaniem równoległego obwodu zastępczego ujawniła obecność wyraźnych rezonansów równoległych, widocznych jako minima pojemności mierzonej $C_{PM}(f)$ oraz odpowiadające im maksima indukcyjności mierzonej $L_{PM}(f)$. Pierwsze minima zaobserwowano przy częstotliwościach 100 Hz i 200 Hz, a kolejne w zakresie 1100 Hz i 2200 Hz. Wartości te odpowiadają różnym mechanizmom tunelowania elektronów pomiędzy sąsiednimi studniami potencjału. Analiza temperaturowa wykazała, że rezonanse przy 100 i 200 Hz charakteryzują się dużą stabilnością,

natomiast te obserwowane przy 1100 i 2200 Hz ulegają znacznemu osłabieniu w miarę wzrostu temperatury, co sugeruje obecność dwóch odmiennych mechanizmów transportu elektronów. W zakresie częstotliwości (10^4 – 10^5 Hz) zarejestrowano dodatkowe zjawiska rezonansowe, wskazujące na istnienie co najmniej trzeciego mechanizmu tunelowania.

Charakterystyki częstotliwościowe kąta przesunięcia fazowego $\varphi(f)$ potwierdziły, że materiał w określonych zakresach zachowuje się jak układ indukcyjny. Stwierdzono, że w zakresie częstotliwości do około 10^4 Hz wartości kąta przesunięcia fazowego są bliskie zeru. W wyższym zakresie częstotliwości pojawia się szerokie maksimum sięgające do 85° . Na podstawie częstotliwości odpowiadających maksimum kąta przesunięcia fazowego wyznaczono wartość oczekiwaną czasu relaksacji. Przy 40 K wynosi ona $\tau_M \approx 8 \cdot 10^{-5}$ s. Maksimum na charakterystyce kąta przesunięcia fazowego pokrywa się z szerokim minimum na częstotliwościowej zależności indukcyjności i na jego podstawie oszacowano rzeczywistą indukcyjność badanego nanokompozytu wynoszącą około 1 H. Określono również oczekiwaną wartość odległości, na jaką tuneluje elektron (około 5,7 nm).

Analiza procesów relaksacyjnych wykazała istnienie szerokiego zakresu czasów relaksacji od 10^{-3} do 10^{-5} s co odpowiada różnym odległościom pomiędzy cząsteczkami MXenu w matrycy polimerowej. Krótsze czasy relaksacji przypisano tunelowaniu pomiędzy blisko położonymi nanocząsteczkami, natomiast dłuższe odpowiadają transportowi w obszarach o większej separacji międzyfazowej. Zjawisko to potwierdza heterogeniczny charakter kompozytu i obecność wielu typów kanałów przewodnictwa.

W nanokompozycie MXen-PCL stwierdzono występowanie co najmniej trzech typów tunelowania pomiędzy nanocząsteczkami. Wynika to z różnic w zachowaniu amplitud i częstotliwości poszczególnych rezonansów równoległych spowodowanych zmianami temperatury. Prawdopodobnie jest to związane z różnicami w morfologii i strukturze nanocząsteczek, pomiędzy którymi zachodzi tunelowanie, oraz z odległościami, jakie muszą pokonywać elektrony w tym procesie.

7. Wnioski końcowe i podsumowanie rozprawy

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań właściwości elektrycznych, strukturalnych oraz składu chemicznego nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$, $(MoW)C+\alpha-C_y$ oraz MXen-PCL.

Nanokompozyty $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ oraz $(MoW)C+\alpha-C_y$ wytworzono metodą dwuzródłowego rozpylania magnetronowego. Warstwy o grubości około 1 μm nanoszono na podłoża krzemowe z użyciem tarcz metalicznych oraz węglowych. W przypadku nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ próbki powstały poprzez rozpylanie targetów ze stopu TiZr o zróżnicowanym stosunku atomów tytanu i cyrkonu (od 0 do 100 %). Do syntezy serii próbek $(MoW)C+\alpha-C_y$ jako źródła atomów metalicznych użyto stopu MoW. Nanokompozyty MXen-PCL uzyskano natomiast w procesie dwuetapowym: w pierwszym etapie selektywnie wytrawiono fazę Ti_3AlC_2 , otrzymując dwuwymiarowe nanowarstwy $Ti_3C_2T_x$, a następnie połączono je z elektroprzewodnymi membranami polikaprolaktonu (PCL), stosując metodę mieszania ultradźwiękowego. W każdej serii wykonano kompleksowe badania struktury i składu chemicznego, a następnie zbadano zmienność właściwości elektryczne.

Nanokompozyty $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ charakteryzowały się strukturą, w której nanokrystaliczne ziarna węglików TiC i ZrC były osadzone w matrycy z węgla amorficznego. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) potwierdziła obecność krystalicznych nanoziaren węglików o wielkości od 9 do 20 nm, w zależności od składu chemicznego. Obrazy SEM wykazały jednorodną, ziarnistą morfologię warstw, a analiza EDS ujawniła obecność nadmiarowej fazy węgla amorficznego w stosunku do stechiometrycznego składu $Ti_xZr_{1-x}C$. Jednocześnie analiza składu potwierdziła zgodność zawartości głównych pierwiastków z warunkami rozpylania. Amorfizację węgla, pełniącego rolę matrycy międzykrystalicznej, wykazano metodą XPS, która zidentyfikowała wiązania C–C oraz metal–węgiel.

Dla wszystkich zawartości tytanu w nanokompozycie obserwuje się wzrost konduktywności wraz ze wzrostem temperatury w zakresie niskich częstotliwości. Oznacza to, że nanokompozyty $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ w całym zakresie stężenia tytanu ($0,0 \leq x \leq 1,0$) wykazują przewodnictwo typu dielektrycznego. Przy wyższych częstotliwościach zaobserwowano gwałtowny wzrost konduktywności. Na zależności współczynnika $\alpha(f)$ zaobserwowano trzy maksima różniące się amplitudą oraz wpływem temperatury, odpowiadające trzem mechanizmom tunelowania elektronów.

Analiza przenikalności dielektrycznej nanokompozytów $Ti_xZr_{1-x}C+\alpha-C_y$ dowiodła, że miała ona charakter statyczny. Jej wartość stopniowo rosła wraz ze wzrostem temperatury, co wskazuje na obecność aktywowanej termicznie polaryzacji skokowej, wynikającej z tworzenia dipoli elektrycznych na skutek tunelowania elektronów pomiędzy sąsiednimi studniami potencjału. W próbkach stwierdzono także występowanie relaksacji dipolowej typu Cole-Cole. Jest to

związane z obecnością rozkładów czasów relaksacji dookoła wartości oczekiwanej.

Badania nanokompozytów (MoW)C+ α -C_y ujawniły istotny wpływ mocy źródła węgla na skład fazowy i jej strukturę. W próbkach otrzymanych przy niskich mocach metoda GI-XRD potwierdziła obecność jedynie fazy β -Mo₂C o strukturze heksagonalnej. Zwiększenie mocy źródła węglowego doprowadziło do pojawienia się dodatkowo fazy α -MoC_k o strukturze regularnej (fcc), której udział wzrastał, osiągając ponad 70 % w próbkach S4 (84 W) i S5 (110 W). Analizy EDS oraz XPS wykazały obecność nadmiarowego węgla niezwiązanego w strukturze węglików, a także obecność wiązań Mo–C, W–C, C–C i C–O. Ustalono, że materiały te składają się z nanokrystalicznych węglików metali osadzonych w matrycy z węgla amorficznego, przy czym wielkość nanoziaren mieści się w zakresie od 4 nm do 11 nm.

Analizę konduktywności przeprowadzono dla dwóch próbek nanokompozytu, jednofazowej S1 o składzie nanoziaren (Mo₂+W₂)C oraz dwufazowej S4 o składzie nanoziaren ((Mo₂+W₂)C)_{0,28}+(MoWC_k)_{0,72}.

Dla próbki S1, w obszarze niskich temperatur, zaobserwowano wysokoczęstotliwościowe stadium wzrostu konduktywności, któremu odpowiadało maksimum współczynnika $\alpha(f)$ przy częstotliwości około 1 MHz. Wartość $\alpha_{\max} \approx 1,7$ oraz wartość oczekiwana czasu relaksacji $\tau_M \approx 2,27 \cdot 10^{-8}$ s były niezależne od temperatury. Energia aktywacji czasu relaksacji wynosiła poniżej 0,001 eV. W zakresie 150–375 K mechanizm wysokoczęstotliwościowy stopniowo zanikał, a w obszarze niskich częstotliwości pojawiało się drugie maksimum, związane z mechanizmem niskoczęstotliwościowym. Częstotliwość tego maksimum rosła wraz ze wzrostem temperatury od około 60 Hz do około $2 \cdot 10^4$ Hz, co oznacza, że czas relaksacji malał. Wyznaczona energia aktywacji czasu relaksacji wynosiła $\Delta E_1 \approx 0,316$ eV. Dla próbki S4 zaobserwowano podobne przebiegi konduktywności oraz $\alpha(f)$, jak dla próbki pierwszej. Zmiana składu warstwy doprowadziła do zmian ilościowych parametrów, opisujących te zależności. Dla stadium wysokoczęstotliwościowego położenie maksimum obniżyło się do częstotliwości $6 \cdot 10^5$ Hz, wartość w maksimum $\alpha_{\max}$ obniżyła się do 1,6. Wartość oczekiwana czasu relaksacji wzrosła do $4,38 \cdot 10^{-8}$ s. Parametry te nie zależą od temperatury. Energia aktywacji czasu relaksacji dla stadium niskoczęstotliwościowego wyniosła $\Delta E_4 \approx 0,333$ eV.

Przenikalność dielektryczna dla obu próbek w obszarze niskich temperatur nie zależała od częstotliwości (tzw. przenikalność wysokoczęstotliwościowa) i jej wartość wynosiła $\epsilon \approx 6$. Wraz ze wzrostem temperatury przenikalność dielektryczna w zakresie niskich częstotliwości wzrasta i dla temperatur powyżej 200 K na wykresie pojawia się płaski odcinek. Oznacza to występowanie przenikalności statycznej, wartość, której rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Wraz ze wzrostem częstotliwości wartość przenikalności obniża się i dąży do wartości przenikalności wysokoczęstotliwościowej. Oznacza to, że w badanych nanokompozytach występuje dodatkowa polaryzacja aktywowana termicznie,

spowodowana powstawaniem dipoli po tunelowaniu elektronu z jednej obojętnej studni potencjału do sąsiedniej.

Na podstawie wykresów Arrheniusa dla przenikalności statycznej określono wartości energii aktywacji podatności statycznej, równej wartości energii potencjalnej dipoli, powstających po tunelowaniu elektronu z jednej studni potencjału do drugiej. Dla próbek S1 i S4 wartości energii potencjalnej dipoli są jednakowe w granicach niepewności, a wartość średnia wynosi $(0,07 \pm 0,004)$ eV. Na tej podstawie obliczono średnią odległość pomiędzy nanoziarnami karbidów (odległość, na którą tunelują elektrony), która wynosi $(3,4 \pm 0,2)$ nm.

Badania struktury i składu chemicznego wykazały, że węglkowy MXen $Ti_3C_2T_x$ został skutecznie otrzymany z prekursora Ti_3AlC_2 . Dyfraktogramy rentgenowskie potwierdziły wyraźne uporządkowanie warstwowe, w którym płaszczyzny materiału są równoległe względem siebie, a wyniki analiz EDS wskazują na brak glinu w składzie chemicznym. Obrazy SEM nanokompozytów MXen-PCL ujawniły równomierne pokrycie włókien polikaprolaktonu płatkami MXenu. Średnia grubość włókien wynosiła około 1,9 μm , natomiast rozmiary płatków MXenu mieściły się w zakresie od 25 do 500 nm.

Stwierdzono, że w obszarze częstotliwości do 10^4 Hz wartości kąta przesunięcia fazowego MXen są bliskie zeru. Przy wyższych częstotliwościach pojawia się szerokie maksimum $\varphi(f)$, osiągające wartość do 85° . Na podstawie częstotliwości w maksimum kąta przesunięcia fazowego określono wartość oczekiwanego czasu relaksacji. W temperaturze 40 K czas ten wynosił $\tau_M \approx 8 \cdot 10^{-5}$ s. W zakresie częstotliwości od około 10^4 Hz do 10^5 Hz obserwowano szerokie minimum w przebiegu indukcyjności MXen, odpowiadające maksimum kąta przesunięcia fazowego. Na jego podstawie obliczono rzeczywistą wartość indukcyjności badanej warstwy, wynoszącą około 1 H, oraz wyznaczono przybliżoną odległość tunelowania elektronu, równą około 5,7 nm.

Ustalono, że w nanokompozycie MXen-PCL zachodzą co najmniej trzy rodzaje tunelowania pomiędzy nanocząsteczkami. Wnioski te wynikają z obserwowanych różnic w amplitudach i częstotliwościach rezonansów prądów pojawiających się w odpowiedzi na zmiany temperatury. Zjawisko to można wiązać z różnicami w morfologii i strukturze nanocząstek, a także z odmiennymi odległościami, na jakie tunelują elektrony.

Na podstawie powyższych wniosków można stwierdzić, że cele pracy, którymi były: *ustalenie składu chemicznego, właściwości strukturalnych oraz zmiennoprądowych nanokompozytów węglowych w postaci węglików metali przejściowych z matrycą z węgla amorficznego lub polimeru oraz określenie zależności pomiędzy strukturą, składem chemicznym i morfologią nanokompozytów a ich właściwościami elektrycznymi i dielektrycznymi, ze szczególnym uwzględnieniem mechanizmów transportu ładunku* zostały osiągnięte a teza pracy: *Nanokompozyty $Ti_xZr_{1-x}C + \alpha-C$, nc-MoWC + $\alpha-C$ oraz MXen-PCL pod wpływem zmiennego pola elektrycznego wykazują efekty kwantowe determinujące mechanizmy transportu ładunku, wynikające z ich*

specyficznej struktury, a ich właściwości elektryczne mogą być w sposób kontrolowany kształtowane poprzez dobór składu chemicznego, udziału faz, oraz architekturę nanostruktury, co otwiera perspektywy ich zastosowania w układach elektronicznych i elektrotechnicznych została udowodniona.

8. Literatura

- [1] Abad M.D., Muñoz-Márquez M.A., El Mrabet S., Justo A., Sánchez-López J.C., *Tailored synthesis of nanostructured WC/a-C coatings by dual magnetron sputtering*, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 2010, vol. 204, no. 21–22, pp. 3490–3500.
- [2] Albright T., Hobeck J., *Characterization of Carbon-Black-Based Nanocomposite Mixtures of Varying Dispersion for Improving Stochastic Model Fidelity*, NANOMATERIALS, 2023, vol. 13, no. 5, 916.
- [3] Alemán, J.V., Chadwick, A.V., He, J., Hess, M., Horie, K., Jones, R.G., Kratochvíl, P., Meisel, I., Mita, I., Moad, G., Penczek, S. Stepto, R.F.T., *Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007)*, PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 2007, vol. 79, no. 10, pp. 1801–1829.
- [4] Alhabeb M., Maleski K., Anasori B., Lelyukh P., Clark L., Sin S., Gogotsi Y., *Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene)*, CHEMISTRY OF MATERIALS, 2017, vol. 29, no. 18, pp. 7633–7644.
- [5] Ali W.A., Richards S.E., Alzard R.H., *Unlocking the potential of ball milling for nanomaterial Synthesis: An overview*, JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, 2025, vol. 149, pp. 63–93.
- [6] Amirjani A., Firouzi F., Haghshenas D.F., *Predicting the Size of Silver Nanoparticles from Their Optical Properties*, PLASMONICS, vol. 15, no. 4, pp. 1077–1082.
- [7] Awasthi G.P., Maharjan B., Shrestha S., Bhattarai D.P., Yoon D., Park C.H., Kim C.S. *Synthesis, characterizations, and biocompatibility evaluation of polycaprolactone–MXene electrospun fibers*, COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, vol. 586, art. no. 124282.
- [8] Awasthi S., De S., Pandey S.K., *Advancement in Fabrication and Characterization Techniques of Nanocomposites*, ACS OMEGA, vol. 9, no. 18, pp. 19756–19769
- [9] Bhushan B., *Introduction to Nanotechnology*, SPRINGER HANDBOOKS, 2017.
- [10] Binions R., Parkin I.P., *Novel Chemical Vapour Deposition Routes to Nanocomposite Thin Films*, ADVANCES IN NANOCOMPOSITES – SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INDUSTRIAL APPLICATIONS, 2011
- [11] Biswas A., Bayer I.S., Biris A.S., Wang T., Dervishi E., Faupel F., *Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects*, ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, vol. 170, no. 1–2, pp. 2–27.

- [12] Boiko O., Koltunowicz T.N., Zukowski P., Fedotov A.K., Larkin A.V., *The effect of sputtering atmosphere parameters on dielectric properties of the ferromagnetic alloy – ferroelectric ceramics nanocomposite (FeCoZr)_x(PbZrTiO₃)_(100-x)*, CERAMICS INTERNATIONAL, 2017, vol. 43, no. 2, pp. 2511–2516.
- [13] Boota M., Anasori B., Voigt C., Zhao M.Q., Barsoum M. W., Gogotsi Y., *Pseudocapacitive Electrodes Produced by Oxidant-Free Polymerization of Pyrrole between the Layers of 2D Titanium Carbide (MXene)*, ADVANCED MATERIALS, 2016, vol. 28, no. 7, pp. 1517–1522.
- [14] Bräuer G., Szyszka B., Vergöhl M., Bandorf R., *Magnetron sputtering – Milestones of 30 years*, VACUUM, 2010, vol. 84, no. 12, pp. 1354–1359.
- [15] Cai H., Li H., Cho E.Y., Cybart S.A., *Inductance of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin-Films with and without Superconducting Ground Planes*, IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, 2020, vol. 30, no. 7, art. no. 7500205.
- [16] Chang Y.Y., Yang S.J., Wang D.Y., *Characterization of TiCr(C,N)/amorphous carbon coatings synthesized by a cathodic arc deposition process*, THIN SOLID FILMS, 2007, vol. 515, no. 11, pp. 4722–4726.
- [17] Che Z., Feng Y., Chen H., Wu X., Wang H., Yuan W., Jiang O., Hou L., Ou Y., Li F., Zong P., *HiPIMS-enabled Ti-doped amorphous carbon coatings for high-performance PEMFC bipolar plates*, CORROSION SCIENCE, 2025, vol. 254, art. no. 113053.
- [18] Cole K.S., Cole R.H., *Dispersion and Absorption in Dielectrics II. Direct Current Characteristics*, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 1942, vol. 10, no. 2, pp. 98–105.
- [19] Cole K.S., Cole R.H., *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 1941, vol. 9, no. 4, pp. 341–351.
- [20] Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gunko Y.K., *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites*, CARBON, 2006, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652.
- [21] Davidson D. W., *DIELECTRIC RELAXATION IN LIQUIDS: I. THE REPRESENTATION OF RELAXATION BEHAVIOR*, CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 1961, vol. 39, no. 3, pp. 571–594.
- [22] Davidson D. W., Cole R. H., *Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol*, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 1951, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490.
- [23] Deymi O., Hadavimoghaddam, F., Atashrouz, S., Nedeljkovic D., Abuswer A.A., Hemmati-Sarapardeh A., Mohaddespour A., *Toward empirical correlations for estimating the specific heat capacity of nanofluids utilizing GRG, GP, GEP, and GMDH*, SCIENTIFIC REPORTS, vol. 13, art. no. 20763.

- [24] Döbelin N., *Validation of XRD phase quantification using semi-synthetic data*, POWDER DIFFRACTION, vol. 35, no. 4, pp. 262–275.
- [25] Du C.F., Zhao X., Wang Z., Yu H., Ye Q., *Recent Advanced on the MXene–Organic Hybrids: Design, Synthesis, and Their Applications*, NANOMATERIALS 2021, vol. 11, no. 1, 166.
- [26] Endrino J. L., *Elucidating the structure of amorphous-carbon films containing carbide and non-carbide-forming metals*, JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA, 2024, vol. 277, art. no. 147500.
- [27] Esaki L., “New Phenomenon in Narrow Germanium *p-n* Junctions,” PHYSICAL REVIEW, 1958, vol. 109, no. 2, pp. 603–604.
- [28] Evaristo M., Fernandes F., Cavaleiro A., *Room and High Temperature Tribological Behaviour of W-DLC Coatings Produced by DCMS and Hybrid DCMS-HiPIMS Configuration*, COATINGS, 2020, vol. 10, no. 4, 319.
- [29] Folkenant M., Nygren K., Malinovskis P., Palisaitis J., Persson P.O.Å., Lewin E., Jansson U., *Structure and properties of Cr–C/Ag films deposited by magnetron sputtering*, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 2015, vol. 281, pp. 184–192.
- [30] Gajević S., Miladinović S., Ivanović L. Skulić A., Stojanović B., *A review on mechanical properties of aluminium-based metal matrix nanocomposites*, TRIBOLOGY AND MATERIALS, 2023, vol. 2, no. 3, pp. 114–127.
- [31] Ghazzy A., Naik R.R., Shakya A.K., *Metal–Polymer Nanocomposites: A Promising Approach to Antibacterial Materials*, POLYMERS, 2023, vol. 15, no. 9, 2167.
- [32] Gogotsi Y., *The Future of MXenes*, CHEMISTRY OF MATERIALS, 2023, vol. 35, no. 21, pp. 8767–8770.
- [33] Gogotsi Y., Anasori B., *The Rise of MXenes*, ACS NANO, 2019, vol. 13, no. 8, pp. 8491–8494.
- [34] Greczynski G., Hultman L., *Referencing to adventitious carbon in X-ray photoelectron spectroscopy: Can differential charging explain C 1s peak shifts?*, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2022, vol. 606, art. no. 154855.
- [35] Greczynski G., Haasch R.T., Hellgren N., Lewin E., Hultman L., *X-ray photoelectron spectroscopy of thin films*, NATURE REVIEWS METHODS PRIMERS, 2023, vol. 3, no. 1, art. no. 40.
- [36] Guo L., Zhang Y., Zhang G., Wang Q., Wang T., *MXene-Al₂O₃ synergize to reduce friction and wear on epoxy-steel contacts lubricated with ultra-low sulfur diesel*, TRIBOLOGY INTERNATIONAL, 2021, vol. 153, art. no. 106588.
- [37] Gupta A. Patel P., Shah S., Patel K., *Nanocomposites in focus: tailoring drug delivery for enhanced therapeutic outcomes*, FUTURE JOURNAL OF PHARMACEUTICAL SCIENCES, vol. 11, art. no. 37.

- [38] Halim J., Lukatskaya M., Cook K., Lu J., Smith C.R., Näslund L., May S.J., Hultman L., Gogotsi Y., Eklund P., Barsoum M., *Transparent conductive two-dimensional titanium carbide epitaxial thin films*, CHEMISTRY OF MATERIALS, 2014, vol. 26, no. 7, pp. 2374–2381.
- [39] Halliday D., Resnick R., *Physics, Part 2*, JOHN WILEY&SONS, INC.: New York, USA, 2002.
- [40] Hart J.L., Hantanasirisakul K., Lang A.C., Anasori B., Pinto D., Pivak Y., Tijn van Omme J., May S.J., Gogtsi Y., Taheri M.L., *Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation*, NATURE COMMUNICATIONS, 2019, vol. 10, art. no. 522.
- [41] Havriliak S.J., *Dielectric and mechanical relaxation in materials: analysis, interpretation, and application to polymers*, HANSER PUBLISHERS: MUNICH, Germany, 1997.
- [42] Ho M.P., Lau A.K.T., *Amorphous carbon nanocomposites*, FILLERS AND REINFORCEMENTS FOR ADVANCED NANOCOMPOSITES, 2015, pp. 309–328.
- [43] Hofmann S., *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science A User-Oriented Guide*, SPRINGER BERLIN, Heidelberg, Germany, 2013.
- [44] Huang H., Jiang R., Feng Y., Ouyang H., Zhou N., Zhang X., Wei Y., *Recent development and prospects of surface modification and biomedical applications of MXenes*, NANOSCALE, 2020, vol. 12, no. 3, pp. 1325–1338.
- [45] Hüfner S., *Photoelectron Spectroscopy Principles and Applications*, SPRINGER BERLIN, Heidelberg, Germany, 2003.
- [46] Iijima S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, NATURE, 1991, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58.
- [47] Janas D., Liszka B., *Copper matrix nanocomposites based on carbon nanotubes or graphene*, MATERIALS CHEMISTRY FRONTIERS, 2018, vol. 2, pp. 22–35.
- [48] Jansson U., Lewin E., *Sputter deposition of transition-metal carbide films – A critical review from a chemical perspective*, THIN SOLID FILMS, 2013, vol. 536, pp. 1–24.
- [49] Jiang X., Yang F.C., Lee J.W., Chang C.L., *Effect of an optical emission spectrometer feedback-controlled method on the characterizations of nc-TiC/a-C:H coated by high power impulse magnetron sputtering*, DIAMOND AND RELATED MATERIALS, 2017, vol. 73, pp. 19–24.
- [50] Jimmy J., Kandasubramanian B., *Mxene functionalized polymer composites: Synthesis and applications*, EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 2020, vol. 122, art. no. 109367.
- [51] Jonscher A. K., *Dielectric relaxation in solids.*, CHELSEA DIELECTRIC PRESS, London, 1983.

- [52] Fedotova J.A., Kołtunowicz T.N., Zhukowski P., *Transport ładunków i właściwości strukturalne wybranych nanokompozytów metal-dielektryk.*, POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, 2012.
- [53] Karadimas G., Salonitis K., *Ceramic Matrix Composites for Aero Engine Applications—A Review*, APPLIED SCIENCES, vol. 13, no. 5, 3017.
- [54] Kesavan A.V., Lee B.R., Son K.R., Dongale T.D., Murugadoss V., Ramamurthy P.C., Kim T.G., *Work Function-Tunable Amorphous Carbon-Silver Nanocomposite Hybrid Electrode for Optoelectronic Applications,* ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2021, vol. 13, no. 3, pp. 4284–4293.
- [55] Kim D.H., Sun X.Y., Kim T.C., Eun Y.J., Lee T., Jeong S.G., Ross C.A., *Magnetic Phase Formation in Self-Assembled Epitaxial BiFeO₃-MgO and BiFeO₃-MgAl₂O₄ Nanocomposite Films Grown by Combinatorial Pulsed Laser Deposition,* ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2016, vol. 8, no. 4, pp. 2673–2679.
- [56] Kim H., Alshareef H. N., *MXetronics: MXene-Enabled Electronic and Photonic Devices*, ACS MATERIALS LETTERS, 2019, vol. 2, no. 1, pp. 55–70.
- [57] Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W., *Graphene/polymer nanocomposites*, MACROMOLECULES, 2010, vol. 43, no. 16, pp. 6515–6530.
- [58] Koltunowicz T.N., Zhukowski P., Bondariev V., Fedotova J.A., Fedotov A.K., *Annealing of (CoFeZr)_x(CaF₂)_{100-x} Nanocomposites Produced by the Ion-Beam Sputtering in the Ar and O₂ Ambient*, ACTA PHYSICA POLONICA A, 2013, vol. 123, pp. 932-934.
- [59] Koltunowicz T.N., *Test Station for Frequency-Domain Dielectric Spectroscopy of Nanocomposites and Semiconductors*, JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY, 2015, vol. 82, no. 4, pp. 653–658.
- [60] Kołtunowicz T.N., Bondariev V., Żukowski P., Fedotova J. A., Fedotov A.K., *AC electrical resonances in nanocomposites with partly oxidized FeCoZr grains embedded in CaF₂ ceramic matrix – effects of annealing*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 2020, vol. 819, art. no. 153361.
- [61] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Boiko O., Czarnacka K., Bondariev V., Saad A., Larkin A.V., Fedotov A.K., *Capacitive properties of nanocomposite (FeCoZr)_x(PZT)_(100-x) produced by sputtering with the use of argon and oxygen ions beam*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS, 2016, vol. 27, no. 2, pp. 1171–1176.
- [62] Koltunowicz T.N. Zukowski P., Bondariev V., Fedotov A.K., Svito I., Fedotova J., Saad A., *Voltage and Current Resonance in Nanocomposite (FeCoZr)_x(CaF₂)_{100-x} Produced by Ion-Beam Sputtering in Pure Argon Atmosphere*, ACTA PHYSICA POLONICA A, 2015, vol. 128, pp. 897-900.

- [63] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Bondariev V., Fedotova J.A., Fedotov A.K., *The effect of annealing on induction like properties of $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ nanocomposite films produced by ion-beam sputtering in the vacuum environment*, VACUUM, 2015, vol. 120 Part B, pp. 44–50.
- [64] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Czarnacka K., Bondariev V., Boiko O., Svito I.A., Fedotov A.K., *Dielectric properties of nanocomposite $(\text{Cu})_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ produced by ion-beam sputtering*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 2015, vol. 652, pp. 444–449.
- [65] Koltunowicz T.N., *Inductive type properties of FeCoZr-CaF_2 and FeCoZr-PZT nanocomposites*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS, 2015, vol. 26, no. 9, pp. 6450–6457.
- [66] Koltunowicz T. N., Czarnacka K., Gałaszkiwicz P., Komarov F.F., Makhavikou M.A., Milchanin O.V., *Influence of Annealing on the Dielectric Properties of $\text{Zn-SiO}_2/\text{Si}$ Nanocomposites Obtained in 'Hot' Implantation Conditions*, NANOMATERIALS, 2022, vol. 12, no. 19, 3449.
- [67] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., "C60: Buckminsterfullerene, NATURE, 1985, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163.
- [68] Krstić J., Jovanović J., Gajević S., Miladinović S., Vaxevanidis N., Kiss I., Stojanović B., *APPLICATION OF METAL MATRIX NANOCOMPOSITES IN ENGINEERING*, ADVANCED ENGINEERING LETTERS, 2024, vol. 3, no. 4, pp. 180–190.
- [69] Krülle T., Kaulfuß F., Weihnacht V., Hofmann F., Kirsten F., *Amorphous Carbon Coatings with Different Metal and Nonmetal Dopants: Influence of Cathode Modification on Laser-Arc Evaporation and Film Deposition*, COATINGS, vol. 12, no. 2, 188.
- [70] Kudryashov M.A., Mashin A.I., Logunov A.A., Chidichimo G., de Filipo G., *Frequency dependence of the electrical conductivity in Ag/PAN nanocomposites*, TECHNICAL PHYSICS, 2012, vol. 57, no. 7, pp. 965–970.
- [71] Kumar D.D., Kumar N., Panda K., Kamalan Kirubaharan A.M., Kuppusami P., *Tribochemistry of contact interfaces of nanocrystalline molybdenum carbide films*, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2018, vol. 447, pp. 677–686.
- [72] Kumar S., Bhushan P., Bhattacharya S., *Fabrication of Nanostructures with Bottom-up Approach and Their Utility in Diagnostics, Therapeutics, and Others*, ENVIRONMENTAL, CHEMICAL AND MEDICAL SENSORS, 2017, pp. 167-198.
- [73] Landau L.D. Lifshits E.M., *Electrodynamics of Continuous Media 2nd Edition*, BUTTERWORTH-HEINEMANN, 1984.
- [74] Landau L.D., Lifshitz E.M., *Course of Theoretical Physics - Vol 3 Quantum Mechanics – nonrelativistic theory 3rd ed*, PERGAMON PRESS, England, 1977.

- [75] Larhlimi H. Ghailane A., Makha M., Alami J., *Magnetron sputtered titanium carbide-based coatings: A review of science and technology*, VACUUM, 2022, vol. 197, art. no. 110853.
- [76] Lauridsen J., Eklund P., Joelsson T., Ljungcrantz H., Öberg A., Lewin E., Jansson U., Beckers M., Högberg H., Hultman L., *High-rate deposition of amorphous and nanocomposite Ti–Si–C multifunctional coatings*, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 2010, vol. 205, no. 2, pp. 299–305.
- [77] Lee Sanchez W.A., Huang C., Chen J., Soong Y., Chan Y., Chiou K., Lee T., Cheng, C., Chiu C., *Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy Composites Filled with Al₂O₃/Boron Nitride Hybrids for Underfill Encapsulation Materials*, POLYMERS, 2021, vol. 13, no. 1, 147.
- [78] Lewin E., Persson P.O.Å., Lattemann M., Stüber M., Gorgoi M., Sandell A., Ziebert C., Schäfers F., Braun W., Halbritter J., Ulrich S., Eberhardt W., Hultman L., Siegbahn H., Svensson S. Jansson U., *On the origin of a third spectral component of C1s XPS-spectra for nc-TiC/a-C nanocomposite thin films*, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 2008, vol. 202, no. 15, pp. 3563–3570.
- [79] Li T., Yao L., Liu Q., Gu J., Luo R., Li J., Yan X., Wang W., Liu P., Chen B., Zhang W., Abbas W., Naz R., Zhang D., *Fluorine-Free Synthesis of High-Purity Ti₃C₂T_x (T=OH, O) via Alkali Treatment*, ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, 2018, vol. 57, no. 21, pp. 6115–6119.
- [80] Li X., Li M., Yang Q., Liang G., Huang Z., Ma L., Wang D., Mo F., Dong B., Huang Q., Zhi C., *In Situ Electrochemical Synthesis of MXenes without Acid/Alkali Usage in/for an Aqueous Zinc Ion Battery*, ADVANCED ENERGY MATERIALS, 2020, vol. 10, no. 36, art. no. 2001791.
- [81] Lim J.V., Bee S.T., Sin L.T., Ratnam C.T., Hamid Z.A. A., *A Review on the Synthesis, Properties, and Utilities of Functionalized Carbon Nanoparticles for Polymer Nanocomposites*, POLYMERS, 2021, vol. 13, no. 20, 3547.
- [82] Liu X., Li Z., Zhang S., Long H., Wei H., Zhang H., Li H., Zhao C., *Mo₂C@onion-like carbon/amorphous carbon nanocomposites as outstanding anode materials for ideal lithium-ion batteries*, Ceram Int, 2017, vol. 43, no. 16, pp. 14446–14452.
- [83] Lu Y., Li D., Liu F., *Characterizing the Chemical Structure of Ti₃C₂T_x MXene by Angle-Resolved XPS Combined with Argon Ion Etching*, MATERIALS, 2022, vol. 15, no. 1, 307.
- [84] Luo H., Zhou X., Ellingford C., Zhang Y., Chen S., Zhou K., Zhang D., Bowen C.R., Wan C., *Interface design for high energy density polymer nanocomposites*, CHEMICAL SOCIETY REVIEWS, 2019, vol. 48, no. 16, pp. 4424–4465.

- [85] Luo M., Zhou P., Liu Y., Wang X., Xie J., *Electric-Field-Induced Amplitude Tuning of Ferromagnetic Resonance Peak in Nano-granular Film FeCoB-SiO₂/PMN-PT Composites*, NANOSCALE RESEARCH LETTERS, 2016, vol. 11, no. 1, art. no. 493.
- [86] Magar H.S., Mansour A.M., Hammad A.B.A., *Advancing energy storage and supercapacitor applications through the development of Li⁺-doped MgTiO₃ perovskite nano-ceramics*, SCIENTIFIC REPORTS, 2024, vol. 14, art. no. 1849.
- [87] Malaki M., Xu W., Kasar A.K., Menezes P.L., Dieringa H., Varma R.S., Gupta M., *Advanced Metal Matrix Nanocomposites*, METALS, 2019, vol. 9, no. 3, 330.
- [88] Mallik M. Saha M., *Carbon-Based Nanocomposites: Processing, Electronic Properties, and Applications, Carbon Nanomaterial Electronics In: Hazra A., Goswami R., Devices and Applications. Advances in Sustainability Science and Technology*. SPRINGER, Singapore, 2021.
- [89] Miao B., Cao Y., Zhu Q., Nawaz M.A., Ordiozola J.A., Reina T.R., Bai Z., Ren J., Wei F., *Scalable synthesis of 2D Ti₂CT_x MXene and molybdenum disulfide composites with excellent microwave absorbing performance*, ADVANCED COMPOSITES AND HYBRID MATERIALS, 2023, vol. 6, no. 2, art. no 61.
- [90] Miao N., Wang J., Gong Y., Wu J., Niu H., Wang S., Li K., Oganov A.R., Tada T., Hosono H., *Computational prediction of boron-based MAX phases and MXene derivatives*, CHEMISTRY OF MATERIALS, 2020, vol. 32, no. 16, pp. 6947–6957.
- [91] Mitra S., Banerjee S., Chakravorty D., *Tunneling conduction in graphene/(poly)vinyl alcohol composite* JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2013, vol. 113, no. 15 art. no. 154314.
- [92] Mohammed H., Mia M.F., Wiggins J., Desai S., *Nanomaterials for Energy Storage Systems—A Review*, MOLECULES, 2025, vol. 30, no. 4, 883
- [93] Momohjimoh I., Hussein M.A., Al-Aqeeli N., *Recent Advances in the Processing and Properties of Alumina–CNT/SiC Nanocomposites*, NANOMATERIALS, 2019, vol. 9, no. 1, 86.
- [94] Monshi A., Foroughi M.R., Monshi M.R., *Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD*, WORLD JOURNAL OF NANO SCIENCE AND ENGINEERING, vol. 2, no. 3, pp. 154–160.
- [95] Mott N.F., Davis E.A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. OXFORD, UK: CLARENDON PRESS, 1979.
- [96] Musil J., Vlček J., *Magnetron sputtering of films with controlled texture and grain size*, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 1998, vol. 54, no. 1–3, pp. 116–122.

- [97] Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J., Niu J., Heon M., Hultman L., Gogotsi Y., Barsoum M.W., *Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2* , ADVANCED MATERIALS, 2011, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253.
- [98] Newman J.A., Schmitt P.D., Toth S.J., Deng F., Zhang S., Simpson G.J., *Parts per Million Powder X-ray Diffraction*, ANALYTICAL CHEMISTRY, 2015, vol. 87, no. 21, art. no. 10950.
- [99] Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A., *Electric field in atomically thin carbon films*, SCIENCE, 1979, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669
- [100] R. Nowak, *Statystyka dla fizyków*, WYDAWNICTWO NAUKOWE PWN, Warszawa, 2002.
- [101] Nygren K., Andersson A.M., Eklund P., Jansson U., *Passive films on nanocomposite carbide coatings for electrical contact applications*, JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE, 2017, vol. 52, no. 13, pp. 8231–8246
- [102] Oh J.-H., Kim M., Lee Y.H., Hong S.-H., Kim T.-H., Choi S., *Synthesis of Tungsten Carbide Nanomaterials in Triple DC Thermal Plasma Jet System*, JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, 2019, vol. 19, no. 10, pp. 6277–6284.
- [103] Omanović-Miklićanin E., Badnjević A., Kazlagić A., Hajlovac M., *Nanocomposites: a brief review*, HEALTH AND TECHNOLOGY, 2020, vol. 10, pp. 51–59.
- [104] Palei S., Murali G., Kim C.-H., In I., Lee S.-Y., Park S.-J., *A Review on Interface Engineering of MXenes for Perovskite Solar Cells*, NANO-MICRO LETTERS, 2021, vol. 15 art. no. 123.
- [105] Pauling L., “Electronic Processes in Ionic Crystals. By N. F. Mott and R. W. Gurney.,” *J Phys Chem*, vol. 45, no. 7, pp. 1142–1142, Jul. 2002, doi: 10.1021/J150412A015.
- [106] Pei Y., Galvan D., De Hosson Jt., *TiC/a-C Nanocomposite Coatings for Low Friction and Wear Resistance*, MATERIALS SCIENCE FORUM, 2005, vol. 475-479, pp. 3655-3660.
- [107] Piñón-Segundo E., Llera-Rojas V.G., Leyva-Gómez G., Urbán-Morlán Z., Mendoza-Muñoz N., Quintanar-Guerrero D., *The emulsification-diffusion method to obtain polymeric nanoparticles: Two decades of research*, NANOSCALE FABRICATION, OPTIMIZATION, SCALE-UP AND BIOLOGICAL ASPECTS OF PHARMACEUTICAL NANOTECHNOLOGY, 2018, pp. 51–83.
- [108] Pireaux J.-J., *High resolution XPS of organic polymers: the scienta ESCA300 database: by G. Beamson and D. Briggs*, Wiley, Chichester, 1992, 295 + IX pages, £65.00, JOURNAL OF ELECTRON SPECTROSCOPY AND RELATED PHENOMENA, 1993 vol. 62, no. 4, pp. 371–372.

- [109] Pogorielov M., Smyrnova K., Kyrilenko S., Gogotsi O., Zahorodna V., Pogrebnyak A., *MXenes—A New Class of Two-Dimensional Materials: Structure, Properties and Potential Applications*, NANOMATERIALS, 2021, vol. 11, no. 12, 3412.
- [110] Pogrebnyak A., Ivashchenko V., Maksakova O., Buranich V., Konarski P., Bondariev V., Zukowski P., Skrynskyy P., Sinelnichenko A., Shelest I., Erdybaeva N., Galaszkievich P., Koltunowicz T.N., *Comparative measurements and analysis of the mechanical and electrical properties of Ti-Zr-C nanocomposite: Role of stoichiometry*, MEASUREMENT, 2021, vol. 176, art. no. 109223.
- [111] Pogrebnyak A.D., Ivaschenko V.I., Skrynskyy P.L., Bondar O.V., Konarski P., Załęski K., Jurga S., Coy E., *Experimental and theoretical studies of the physicochemical and mechanical properties of multi-layered TiN/SiC films: Temperature effects on the nanocomposite structure*, COMPOSITES PART B: ENGINEERING, 2018, vol. 142, pp. 85–94.
- [112] Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M., *Dielectric dispersion and ac conductivity in—Iron particles loaded—polymer composites*, COMPOSITES PART A: APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING, 2003, vol. 34, no. 12, pp. 1187–1198.
- [113] V Puchy., Hvizdos P., Dusza J., Kovac F., Inam F., Reece M.J., *Wear resistance of Al₂O₃-CNT ceramic nanocomposites at room and high temperatures*, CERAMICS INTERNATIONAL, 2013 vol. 39, no. 5, pp. 5821–5826.
- [114] Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z.Z., Koratkar N., *Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content*, ACS NANO, vol. 3, no. 12, pp. 3884–3890.
- [115] Rochow T.G. Rochow E. G., *Scanning Electron Microscopy*, AN INTRODUCTION TO MICROSCOPY BY MEANS OF LIGHT, ELECTRONS, X-RAYS, OR ULTRASOUND, 1978, pp. 273–298.
- [116] Sabzi M., Dezfuli S.M., Far S.M., *Deposition of Ni-tungsten carbide nanocomposite coating by TIG welding: Characterization and control of microstructure and wear/corrosion responses*, CERAMICS INTERNATIONAL, 2018, vol. 44, no. 18, pp. 22816–22829.
- [117] Saeed K., Khan I., *Preparation and characterization of functionalized multiwalled carbon nanotubes filled polyethylene oxide nanocomposites*, JOURNAL OF RUBBER RESEARCH, 2020 vol. 23, no. 3, pp. 187–192.
- [118] Sánchez-López J.C., Dominguez-Meister S., Rojas T.C., Colasuonno M., Bazzan M., Patelli A., *Tribological properties of TiC/a-C:H nanocomposite coatings prepared via HiPIMS*, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2018, vol. 440, pp. 458–466.

- [119] Sánchez-López, J.C., Martínez-Martínez D., Abad M.D., Fernández A., *Metal carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications*, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 2009, vol. 204, no. 6–7, pp. 947–954.
- [120] Schmidt D., Shah D., Giannelis E. P., *New advances in polymer/layered silicate nanocomposites*, CURRENT OPINION IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCE, vol. 6, no. 3, pp. 205–212.
- [121] Shameem M.M., Sasikanth S.M., Annamalai R., Raman R.G., *A brief review on polymer nanocomposites and its applications*, MATERIALS TODAY PROCEEDINGS, 2021 vol. 45, pp. 2536–2539.
- [122] Sharma S., Chhetry A., Sharifuzzaman M., Yoon H., Park J.Y., *Wearable Capacitive Pressure Sensor Based on MXene Composite Nanofibrous Scaffolds for Reliable Human Physiological Signal Acquisition*, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2020, vol. 12, no. 19, pp. 22212–22224.
- [123] Shi H., Chen J., Li G., Nie X., Zhao H., Wong Po.-W., An T., *Synthesis and characterization of novel plasmonic Ag/AgX-CNTs (X = Cl, Br, I) nanocomposite photocatalysts and synergetic degradation of organic pollutant under visible light*, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2013, vol. 5, no. 15, pp. 6959–6967.
- [124] Shklovskii B.I., Efros A.L., *Electronic properties of doped semiconductors*, Springer Series in Solid-State Sciences, SPRINGER HEIDELBERG, 1984, vol. 45.
- [125] Singh J.P., Kumar M., Sharma A., Pandey., *Bottom-Up and Top-Down Approaches for MgO*, SONOCHEMICAL REACTIONS, INTECHOPEN, 2020
- [126] Smyrnova K., Ivashchenko V.I., Sahul M., Čaplovič L., Skrynskyi P., Kozak A., Konarski P., Koltunowicz T.N., Galaszkiewicz P., Bondariev V., Zukowski P., Budzynski P., Borba-Pogrebnyak S., Kaminski M., Bónová L., Beresnev V., Pogrebnyak A., *Microstructural, Electrical, and Tribomechanical Properties of Mo-W-C Nanocomposite Films*, NANOMATERIALS 2024, vol. 14, no. 12, p. 1061.
- [127] Souček P., Schmidtová T., Zábranský L., Buršíková V., Vašina P., Caha O., Jílek M., Mel A., Tessier P.-Y., Schäfer J., Buršík J., Peřina V., Mikšová R., *Evaluation of composition, mechanical properties and structure of nc-TiC/a-C:H coatings prepared by balanced magnetron sputtering*, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 2012, vol. 211, pp. 111–116.
- [128] Soundiraraju B., George B. K., *Two-Dimensional Titanium Nitride (Ti₂N) MXene: Synthesis, Characterization, and Potential Application as Surface-Enhanced Raman Scattering Substrate*, ACS NANO, 2017 vol. 11, no. 9, pp. 8892–8900.

- [129] Suchomel P., Kvitek L., Pucek R., Panacek A., Halder A., Vajda S., Zboril R., *Simple size-controlled synthesis of Au nanoparticles and their size-dependent catalytic activity*,” *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, art. no. 4589.
- [130] Sun S., Wang M., Chang X., Jiang Y., Zhang D., Wang D., Zhang Y., Lei., *W₁₈O₄₉/Ti₃C₂T_x Mxene nanocomposites for highly sensitive acetone gas sensor with low detection limit*, *SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL*, vol. 304, p. 127274.
- [131] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-RAY DIFFRACTION: A PRACTICAL APPROACH*, 1998, Springer New York, NY.
- [132] Svito I.A., Fedotov A.K., Saad A., Zukowski P., Koltunowicz T.N., *Influence of oxide matrix on electron transport in (FeCoZr)_x(Al₂O₃)_{1-x} nanocomposite films*, *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 2017, vol. 699, pp. 818–823.
- [133] Teixeira V., Soares P., Martins A.J., Carneiro J., Cerqueira F., *Nanocomposite metal amorphous-carbon thin films deposited by hybrid PVD and PECVD technique*, *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, 2009 vol. 9, no. 7, pp. 4061–4066.
- [134] Tengstrand O., Nedfors N., Fast L., Flink A., Jansson U., Eklund P., Hultman L., *Structure and electrical properties of Nb-Ge-C nanocomposite coatings*, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A: VACUUM, SURFACES, AND FILMS*, 2014, vol. 32, no. 4, art. no. 41509.
- [135] Ul-Hamid A., *A BEGINNERS’ GUIDE TO SCANNING ELECTRON MICROSCOPY*, 2018, Springer Nature Switzerland AG.
- [136] Utomo R.S.B., Sentanuhady J., Muflikhun M.A., *TiO₂-SiO₂ nanocomposite via a novel sol-gel method with the addition of an energy monitoring device: Synthesized, characterization and anti-bacterial applications*, *CERAMICS INTERNATIONAL*, 2024, vol. 50, no. 13, pp. 23367–23378.
- [137] Veeman D., Shree M.V., Sureshkumar P., Jagadeesha T., Natrayan L., Ravichandran M., Paramasivam P., *Sustainable Development of Carbon Nanocomposites: Synthesis and Classification for Environmental Remediation*,” *JOURNAL OF NANOMATERIALS*, 2021, vol. 2021, art. no. 5840645.
- [138] Ventura I. A., Zhou J., Lubineau G., *Investigating the Inter-Tube Conduction Mechanism in Polycarbonate Nanocomposites Prepared with Conductive Polymer-Coated Carbon Nanotubes*, *NANOSCALE RESEARCH LETTERS*, 2015 vol. 10, art. no. 485.
- [139] Wang B.X., Zhou L.P., Peng X.F., *Surface and size effects on the specific heat capacity of nanoparticles*, *INTERNATIONAL JOURNAL OF THERMOPHYSICS*, 2006, vol. 27, pp. 139–151.

- [140] Wang Y., Ma C., Ma W., Fan W., Sun Y., Yin H., Shi X., Liu X., Ding Y., *Enhanced low-temperature Li-ion storage in MXene titanium carbide by surface oxygen termination*, 2D MATERIALS, 2019, vol. 6, no. 4, art. no. 045025.
- [141] Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K., *X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems*, 2011, SPRINGER BERLIN, Heidelberg.
- [142] Mott, N., *Metal-Insulator Transitions*, 2nd ed. London: CRC PRESS, 2004
- [143] Williamson G.K., Hall W.H., *X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram*, ACTA METALLURGICA, 1953, vol. 1, pp. 22–31.
- [144] Wu W., Fang H., Ma H., Wu L., Zhang W., Wang H., *Correction to: Boosting Transport Kinetics of Ions and Electrons Simultaneously by $Ti_3C_2T_x$ (MXene) Addition for Enhanced Electrochromic Performance*, NANOMICRO LETTERS, 2021, vol. 13, article no. 20.
- [145] Xing C., Chen S., Lian X., Liu Q., Qu M., Zou Q., Li J., Tan H., Liu L., Fan D., Zhang H., *Two-Dimensional MXene (Ti_3C_2)-Integrated Cellulose Hydrogels: Toward Smart Three-Dimensional Network Nanoplatfroms Exhibiting Light-Induced Swelling and Bimodal Photothermal/Chemotherapy Anticancer Activity*, ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES, 2018, vol. 10, no. 33, pp. 27631–27643.
- [146] Xu S., Wei G., Li J. Han W., Gogotsi Y., *Flexible MXene–graphene electrodes with high volumetric capacitance for integrated co-cathode energy conversion/storage devices*, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY A, 2017, vol. 5, no. 33, pp. 17442–17451.
- [147] Yang P., Deng W., Luo J., Li R., Li P., Yin Y., Huang X., Zhang Y., *Preparation and structure optimization of 2D MXene nanocomposites for microwave absorbing application*, MATERIALS TODAY PHYSICS, 2024, vol. 40, art. no. 101291.
- [148] Yang Y., Yang G., Hou K., Wang H., Wang N., Yang S., Wang J., *Environmentally-adaptive epoxy lubricating coating using self-assembled pMXene@polytetrafluoroethylene core-shell hybrid as novel additive*, CARBON, 2021, vol. 184, pp. 12–23.
- [149] Yate L., Coy E., Wang Q., Beltran M., Castro E.D.B., Saucedo E., Ceniceros M., Załęski K., Llarena I., Moller M., Ziolo R.F., *Tailoring mechanical properties and electrical conductivity of flexible niobium carbide nanocomposite thin films*, RSC ADVANCES, 2014, vol. 4, no. 106, pp. 61355–61362.
- [150] Yi J., Yang Y., Zhang Y., Cao M., Wang T., Guan J., Xiao Y., Zhang Y., Tang B., Shen X., *Improved tribological and thermo-mechanical properties of epoxy resin with micro-nano structured ZrO_2/Ti_3C_2 particles*, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 2021, vol. 138, no. 41, art. no. 51209.

- [151] Zhang C., Ma Y., Zhang X., Abdolhosseinzadeh S., Sheng H., Lan W., Pakdel A., Heier J., Nüesch F., *Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Synthesis, Properties, and Electrochemical Energy Storage Applications*, ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS, 2020, vol. 3, pp. 29–55.
- [152] Zhang H., Wang L., Chen Q., Li P., Zhou A., Cao X., Hu Q., *Preparation, mechanical and anti-friction performance of MXene/polymer composites*, MATERIALS & DESIGN, 2016, vol. 92, pp. 682–689.
- [153] Zhang K., Li C., Zhao Y., Yu X., Chen Y., *Porous one-dimensional Mo₂C–amorphous carbon composites: high-efficient and durable electrocatalysts for hydrogen generation*, PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, 2015, vol. 17, no. 25, pp. 16609–16614.
- [154] Zhang Z., Cai Z., Zhang Y., Peng Y., Wang Z., Xia L., Ma S., Yin Z., Wang R., Cao Y., Li Z., Huag Y., *The recent progress of MXene-Based microwave absorption materials*, CARBON, 2021, vol. 174, pp. 484–499.
- [155] Zhou W., Wang Z.L., SCANNING MICROSCOPY FOR NANOTECHNOLOGY: TECHNIQUES AND APPLICATIONS, 2007, Springer New York, NY.
- [156] Zhu X., Huang X., Zhao R., Liao K., Chan V., *Dual-functional Ti₃C₂T_x MXene for wastewater treatment and electrochemical energy storage*, SUSTAINABLE ENERGY & FUELS, 2020, vol. 4, no. 7, pp. 3566–3573.
- [157] Zhu Y., Ma Y., Wu D., Jiang G., *Preparation and gas sensing properties of ZnO/MXene composite nanomaterials*, SENSORS AND ACTUATORS A: PHYSICAL, 2022, vol. 344, art. no. 113740.
- [158] Zhukowski P., Kołtunowicz T., Fedotova J., Larkin A., *An effect of annealing on electric properties of nanocomposites (CoFeZr)_x(Al₂O₃)_{1-x} produced by magnetron sputtering in the atmosphere of argon and oxygen beyond the percolation threshold*, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, 2010, vol. 86, no. 7, pp. 157–159.
- [159] Zou C.W., Zhang J., Xie W., Shao L.X., Fu D.J., *Structure and mechanical properties of Ti–Al–N coatings deposited by combined cathodic arc middle frequency magnetron sputtering*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 509, no. 5, pp. 1989–1993.
- [160] Żukowski P., Kierczyński K., Kołtunowicz T.N., Rogalski P., Subocz J., *Application of elements of quantum mechanics in analysing AC conductivity and determining the dimensions of water nanodrops in the composite of cellulose and mineral oil*, CELLULOSE, 2019, vol. 26, no. 5, pp. 2969–2985.
- [161] Żukowski P., Kołtunowicz T.N., Boiko O., Bondariev V., Czarnaacka K., .., *Impedance model of metal-dielectric nanocomposites produced by ion-beam sputtering in vacuum conditions and its experimental verification for thin films of (FeCoZr)_x(PZT)_(100-x)*, VACCUM, 2015, vol. 120 Part B, pp. 37–43.

- [162] Zukowski P., Koltunowicz T., Partyka J., Węgierek P., Komarov F.F., Mironov A.M., Butkievith N., Freik D., *Dielectric properties and model of hopping conductivity of GaAs irradiated by H⁺ ions*, VACUUM, 2007 vol. 81, no. 10, pp. 1137–1140.
- [163] Zukowski P.W., Rodzik A., Shostak Y.A., *Dielectric constant and ac conductivity of semi-insulating Cd_{1-x}Mn_xTe semiconductors.*, SEMICONDUCTORS, 1997, vol. 31, no. 6, pp. 610-614.
- [164] Zukowski P., Koltunowicz T.N., Czarnacka K., Fedotov A.K., Tyschenko I.E., *Carrier transport and dielectric permittivity of SiO₂ films containing ion-beam synthesized InSb nanocrystals*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 2020, vol. 846, p. 156482.
- [165] Zukowski P., Rogalski P., Kierczyński K., Koltunowicz T.N., *Precise Measurements of the Temperature Influence on the Complex Permittivity of Power Transformers Moistened Paper-Oil Insulation*, ENERGIES 2021, vol. 14, 5802.
- [166] Zukowski P., Rogalski P., Koltunowicz T.N., Kierczyński K., Subocz J., Sebok M., *Influence of temperature on phase shift angle and admittance of moistened composite of cellulose and insulating oil*, MEASUREMENT, 2021, vol. 185, art. no. 110041.
- [167] *ISO 80004-1:2023 – Nanotechnologies – Vocabulary — Part 1: Core vocabulary*, 2023.
- [168] Hazra A. Goswami R., Eds., *Carbon Nanomaterial Electronics: Devices and Applications*, 2021, SPRINGER SINGAPORE.
- [169] *User's Manual for the HiTESTER Impedance Meter*. Available online: <https://www.hioki.com/download/32930> (dostęp 20 Czerwca 2025).