



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Imię i nazwisko autora rozprawy: Sebastian Lech Wachowski

Dyscyplina naukowa: Fizyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: Wpływ domieszkowania na strukturę i właściwości elektryczne niobianu lantanu

Tytuł rozprawy w języku angielskim: Influence of doping on the structure and electric properties of lanthanum orthoniobate

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
prof. dr hab. inż. Maria Gazda, prof. nadzw. PG	dr inż. Aleksandra Mielewczyk-Gryń

Gdańsk, rok 2016

Paulinie

Podziękowania

Wyliczenie osób, którym jestem wdzięczny za pomoc udzieloną w trakcie powstawania tej rozprawy jest, ze względu na ich ilość, zadaniem szalenie trudnym. Niemniej jednak chciałbym wszystkim Wam podziękować, więc ...

W pierwszej kolejności dziękuję rodzinie: dziadkom, rodzicom i siostrze za kształtowanie charakteru oraz żonie za cierpliwość i wsparcie podczas pisania.

*Podziękowania kieruję do moich promotor, za ich pomoc, rady oraz życzliwość w trakcie prac badawczych oraz pisania rozprawy. **Profesor Marii Gaździe**, za to że niczym kompas zawsze zwracała moje wysiłki ku właściwym kierunkom, a **doktor Aleksandrze Mielewczyk-Gryń** za entuzjazm i setki nowych pomysłów.*

*Dziękuję również **profesorom: Piotrowi Jasińskiemu, Reidarowi Haugrudowi oraz Trulsowi Norby'emu**, których laboratoria i wiedza pozwoliła mi wkroczyć w świat właściwości elektrycznych ceramiek.*

Następnie chciałbym wyrazić wdzięczność dwóm grupom badawczym, których czuję się członkiem: Katedrze Fizyki Ciała Stałego na Politechnice Gdańskiej oraz i grupie Elektrochemii Ciała Stałego FASE na Uniwersytecie w Oslo. Wasza otwartość, przyjazne nastawienie oraz pogoda ducha sprawiły, że mój doktorat stał się fantastyczną przygodą.

*Dziękuję w szczególności **dr Selene Hernandez Morejudo, dr. Matthiasowi Schrade, mgr Xuemei Cui, mgr. inż. Tadeuszowi Miruszewskiemu, mgr. Shay A. Robinsonowi** oraz **mgr. inż. Krzysztofowi Zagórskiemu**.*

*Na samym końcu pragnę podziękować przyjaciołom **Arkadiuszowi, Grzegorzowi, Pawłowi, Michałowi** oraz wszystkim tym osobom, których ścieżki życia przecięły się z moją zostawiając na niej ślad.*

Badania przeprowadzone w ramach pracy doktorskiej były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu PRELUDIUM o nr ref. 2015/17/N/ST5/02813 pt. *Właściwości strukturalne i mechanizmy przewodnictwa jonowego w domieszkowanych związkach typu ABO_4 .*

Spis treści

Streszczenie	I
Abstract.....	III
Wykaz ważniejszych skrótów i symboli użytych w pracy	V
1. Cel pracy	1
2. Wysokotemperaturowe przewodniki protonowe	4
2.1. Przewodnictwo protonowe w ceramikach	4
2.2. Defekty punktowe w kryształach.....	5
2.2.1. Struktura krystaliczna, defekty punktowe i ich rodzaje. Notacja Krögera-Vinka ...	5
2.2.2. Reakcje powstawania defektów	7
2.3. Koncentracja i ruchliwość nośników ładunku w przewodnikach jonowych.....	10
2.3.1. Defekty w niedomieszkowanym przewodniku jonów tlenu	10
2.3.2. Defekty w domieszkowanym przewodniku jonowym	15
2.3.3. Powstawanie defektów protonowych.....	18
2.4. Mechanizmy przewodnictwa protonowego w ciałach stałych	20
2.5. Zastosowania wysokotemperaturowych przewodników protonowych	23
2.5.1. Ogniwa paliwowe.....	23
2.5.2. Elektrolizery	24
2.5.3. Pompy wodorowe.....	25
2.5.4. Czujniki gazu.....	25
2.5.5. Inne urządzenia elektrochemiczne	26
2.6. Materiały przewodzące protonowo.....	27
3. Niobian lantanu	29
3.1. Struktura krystaliczna	29
3.2. Właściwości i zastosowania niobianu lantanu.....	31
3.2.1. Właściwości mechaniczne.....	31

3.2.2.	Niobian lantanu w optyce i elektronice	33
3.2.3.	Niobian lantanu jako przewodnik protonowy.....	33
3.2.4.	Wpływ domieszkowania akceptorowego na transport jonowy	35
3.2.5.	Niobian lantanu domieszkowany izowalencyjnie	36
4.	Metodyka badawcza	40
4.1.	Badanie właściwości strukturalnych	40
4.1.1.	Dyfrakcyjne metody badań strukturalnych.....	40
4.1.2.	Metoda Rietvelda.....	41
4.1.3.	Opis pomiarów metodą rentgenografii strukturalnej	43
4.1.4.	Badania przemian strukturalnych materiału: parametr uporządkowania i tensor odkształceń samoistnych.....	44
4.1.5.	Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X	47
4.2.	Badanie mikrostruktury ceramiki	48
4.2.1.	Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	48
4.2.2.	Metoda wyznaczania średniej wielkości ziaren krystalicznych	49
4.3.	Analiza termiczna.....	50
4.3.1.	Dylatomia	50
4.3.2.	Ciepło właściwe materiałów. Temperatura Debye'a i Einsteina.....	51
4.3.3.	Skaningowa kalorymetria różnicowa oraz termograwimetria	53
4.3.4.	Pomiar entalpii tworzenia związku metodą „drop-solution”.....	53
4.4.	Pomiary przewodności elektrycznej i współczynnika dyfuzji jonów tlenowych.....	55
4.4.1.	Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	55
4.4.2.	Przewodność ziaren i granic międzyziarnowych w ceramikach	59
4.4.3.	Efekt izotopowy.....	60
4.4.4.	Opis procedur zastosowanych w pomiarach właściwości elektrycznych.....	61
4.4.5.	Pomiary współczynnika dyfuzji tlenu	62
5.	Wytwarzanie materiałów do badań	64



6.	Wyniki badań	66
6.1.	Wyniki badań strukturalnych	66
6.1.1.	Struktura materiałów w temperaturze pokojowej	66
6.1.2.	Zmiany strukturalne zachodzące pod wpływem temperatury	72
6.1.3.	Wyniki badań metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X.....	74
6.1.4.	Dyskusja wyników badań strukturalnych	75
6.2.	Mikrostruktura materiałów	78
6.2.1.	Badania morfologii powierzchni oraz gęstości spieczonych ceramik	78
6.2.1.	Dyskusja wyników badań mikrostrukturalnych.....	81
6.3.	Wyniki badań właściwości termicznych.....	82
6.3.1.	Współczynnik rozszerzalności cieplnej	82
6.3.2.	Ciepło właściwe, temperatura Debye'a i Einsteina.....	84
6.3.3.	Badania metodą termogravimetrii oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej	87
6.3.4.	Entalpia tworzenia z tlenków	87
6.3.5.	Dyskusja wyników pomiarów właściwości cieplnych.....	89
6.4.	Wyniki badań przewodności elektrycznej i współczynnika dyfuzji jonów tlenowych.....	91
6.4.1.	Przewodność całkowita w funkcji temperatury	94
6.4.2.	Przewodność całkowita w funkcji ciśnień parcjalnych tlenu oraz pary wodnej	96
6.4.3.	Przewodność ziaren i granic międzyziarnowych	97
6.4.4.	Współczynnik dyfuzji samoistnej jonów tlenowych.....	100
6.4.5.	Dyskusja wyników pomiarów właściwości elektrycznych i transportowych.....	102
7.	Podsumowanie otrzymanych wyników.....	109
8.	Wykaz tabel i rysunków	112
9.	Bibliografia.....	116



Streszczenie

Niniejsza rozprawa przedstawia wyniki badań wpływu domieszkowania izowalencyjnego na strukturę, mikrostrukturę oraz właściwości elektryczne wysokotemperaturowego przewodnika protonowego - niobianu lantanu LaNbO_4 . Prace badawcze dotyczyły związków domieszkowanych antymonem, arsenem, tantalem lub wanadem ($\text{LaNb}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$ gdzie $\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Ta}, \text{V}; 0 \leq x \leq 0,3$), które wytworzono metodą reakcji w fazie stałej. Wyniki otrzymane w pracy są pierwszymi, które prezentują wpływ domieszkowania pierwiastkami z grupy 15 układu okresowego, antymonem i arsenem, na właściwości materiału. Najbardziej wszechstronne badania przeprowadzono dla związków domieszkowanych antymonem.

Niedomieszkowany niobian lantanu posiada dwie odmiany polimorficzne: nisko- oraz wysokotemperaturową o strukturze, odpowiednio, jednoskośnej oraz tetragonalnej. Temperatura, w której zachodzi przemiana pomiędzy tymi polimorfami wynosi około 500°C . Badania strukturalne przeprowadzone w tej pracy miały na celu określić jaki wpływ ma koncentracja oraz rodzaj zastosowanej domieszki na strukturę materiału oraz temperaturę przemiany fazowej. Wyniki pomiarów metodą dyfraktometrii rentgenowskiej wykazały, że trzy domieszki, tj. antymon, arsen i wanad, są stabilizatorami wysokotemperaturowej struktury tetragonalnej, a czwarta z nich – tantal – stabilizuje niskotemperaturową strukturę jednoskośną. Otrzymane wyniki przeanalizowano pod kątem istniejącej teorii, według której decydujący wpływ na strukturę tych związków ma promień jonowy domieszki. Fakt iż antymon, pomimo promienia jonowego większego od jonu niobu, stabilizuje strukturę tetragonalną wskazuje na to, że ten czynnik nie jest jedynym, który ma istotny wpływ na zmiany strukturalne. W związku z tym zaproponowano inny model, w ramach którego jako istotny parametr mający wpływ na strukturę badanych związków uznano elektryczność domieszek.

Badania mikrostrukturalne wytworzonych ceramiek wykazały, że rodzaj domieszki ma wpływ na wielkość ziaren krystalicznych. W związkach domieszkowanych wanadem ziarna są większe niż w pozostałych próbkach. Zaobserwowano także skokowy wzrost wielkości ziaren w materiałach zawierających tantal. Pierwszą z obserwacji wytłumaczono przyspieszonym wzrostem wynikającym z obecności stopionego tlenku V_2O_5 podczas syntezy, a drugą zjawiskiem szybkiej dyfuzji pomiędzy tlenkami tantalu i niobu.

W pozostałych badaniach skupiono się na związkach domieszkowanych antymonem. Przebadano właściwości cieplne tych materiałów, na przykład współczynnik rozszerzalności

temperaturowej, entalpia tworzenia oraz ciepło właściwe i odkształcenie samoistne w funkcji temperatury. Badania wykazały, że przemiana fazowa w tym materiale jest drugiego rodzaju, a temperatura w której przemiana zachodzi maleje liniowo wraz z koncentracją antymonu. Zaobserwowano, że niobian lantanu domieszkowany antymonem w 30% mol. posiada strukturę tetragonalną w temperaturze pokojowej i nie ulega przemianie fazowej do 1000°C. Wytworzenie takiego materiału było jednym z głównych celów tej pracy. Pomiar ciepła właściwego pozwoliły na wyznaczenie temperatury Debye'a i Einsteina badanych związków. Te wielkości dostarczyły dodatkowych informacji na temat wiązań chemicznych, które mają wpływ zarówno na właściwości strukturalne jak i na transport protonów w materiale. Wskazano na korelację pomiędzy takimi parametrami jak temperatura przemiany fazowej i energia aktywacji przewodnictwa a temperatura Debye'a i Einsteina.

Na podstawie pomiarów przewodności elektrycznej stwierdzono, że w wilgotnych atmosferach utleniających w temperaturach poniżej 800°C niobian lantanu domieszkowany antymonem jest przewodnikiem protonowym. Natomiast w wyższych temperaturach albo w warunkach bardziej suchych rośnie wpływ dziur elektronowych na całkowite przewodnictwo. Niski współczynnik dyfuzji własnej jonów tlenowych w materiale wskazuje na to, że przewodnictwo tych jonów ma znikomy wkład do przewodnictwa w materiale. Maksymalna całkowita przewodność, która może zostać powiązana z przewodnictwem protonowym, jest rzędu 10^{-4} S/cm (600–800°C, $p_{O_2} = 0,21$ baru, $p_{H_2O} = 0,035$ baru). Są to wartości zbliżone do tych przedstawionych w literaturze dotyczącej domieszkowanego akceptorowo niobianu lantanu.

W pracy nakreślono możliwe ścieżki dalszej optymalizacji materiału pod kątem jego przewodności protonowej, wskazano m.in. na możliwość optymalizacji mikrostruktury poprzez np. zmianę metody wytwarzania lub odpowiednie dobranie domieszki akceptorowej i optymalizację jej koncentracji.

Badania przeprowadzone w tej pracy stanowią część projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu PRELUDIUM 9. Projekt „*Właściwości strukturalne i mechanizmy przewodnictwa jonowego w domieszkowanych związkach typu ABO_4* ” (nr ref. 2015/17/N/ST5/02813) będzie kontynuować badania nad domieszkowanym izowalencyjnie niobianie lantanu. Szczególny nacisk zostanie położony na opracowanie nowej metody wytwarzania związków $LaNb_{1-x}As_xO_4$ oraz na bardziej szczegółowe badania struktury $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$ poprzez wykorzystanie dyfraktometrii neutronów.



Abstract

This dissertation is focused on the influence of isovalent doping on the structure, microstructure and electrical properties of a high temperature protonic conductor – lanthanum orthoniobate. Lanthanum niobate doped with either antimony, arsenic, tantalum or vanadium ($\text{LaNb}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$; A = As, Sb, Ta, V; $0 \leq x \leq 0.3$) has been synthesized via solid state reaction route. Results regarding materials doped with antimony or arsenic are reported here for the first time. The most comprehensive study in this work has been conducted on the compounds containing antimony.

Undoped lanthanum niobate has two polymorphs: the low temperature monoclinic and the high temperature tetragonal phase. The phase transition between these two occurs at a temperature close to 500 °C. Structural studies performed as a part of this work aimed to determine the influence of the concentration and type of the dopant on the structure and phase transition temperature. The results of conducted studies have shown that three out of four used dopants (i.e. As, Sb and V) are stabilizing the tetragonal structure, whereas Ta is a monoclinic phase stabilizer. These observations have been analysed according to the theory in which the ionic radius of the dopant plays a dominant role in material structural properties. However, the fact that the antimony ionic radius is bigger than this of niobium and still stabilizes the tetragonal structure implies that the ionic radius is not the only factor which significantly affects structural properties. As a result of this another hypothesis, which correlates structural changes with an electronegativity of the dopants rather than ionic radii, has been proposed.

Microstructural studies of the sintered ceramics have shown that the concentration and type of dopant influence the crystal grain size. It has been noticed that in the compounds with vanadium grains are bigger than in all other samples. Moreover, a rapid increase of the grain size in the materials containing high concentrations of tantalum has been observed. Proposed explanation of the former was the presence of melted V_2O_5 phase during synthesis, whereas the latter has been explained by a fast inter-diffusion between the tantalum and niobium oxides.

The main part of the research was conducted on antimony-containing compounds. Thermal properties such as thermal expansion coefficient, formation enthalpy, spontaneous strain or heat capacity as a function of temperature have been studied. Studies have shown that the phase transition is of second order and its temperature is changing linearly with the antimony concentration. Lanthanum niobate with 30 mol. % Sb exhibits the tetragonal structure at room temperature and does not undergo a phase transition up to 1000°C. Synthesis of such a

material was postulated as one of the main goals of this thesis. Data from heat capacity measurements have been used for determination of Debye and Einstein temperatures of the studied compounds. These parameters contain the important information about the chemical bonds in the materials, which affect both structural properties and protonic transport. Correlation between the parameters and the phase transition temperature or the activation energy of protonic transport has been analysed.

Electrical conductivity measurements have shown that in wet oxidizing atmospheres the studied compounds are proton conductors up to 800 °C. The increasing influence of electron holes on total conductivity has been observed when the temperature increases or the atmosphere becomes drier. Low coefficient of self-diffusion of oxygen ions indicates that these ions are insignificant for electrical properties considerations. Maximum total conductivity, which can be attributed to protons is in the order of 10^{-4} S/cm (600–800 °C, $p_{O_2} = 0.21$ bar, $p_{H_2O} = 0.035$ bar). The value is close to the conductivity of acceptor-doped lanthanum niobate present in the literature.

This work presents the routes for possible further optimisation in order to achieve higher protonic conductivity. Microstructure optimisation though e.g. different synthesis method or selecting a proper type and concentration of an acceptor dopant has been proposed.

Presented thesis is the part of a bigger project funded by National Science Centre, Poland within the PRELUDIUM 9 programme. The project entitled *Structural properties and ionic conduction mechanisms in doped ABO_4 oxides* (ref. no 2015/17/N/ST5/02813) is going to continue the studies of isovalent doped lanthanum niobates. The research focuses on developing a new method of synthesis of the $LaNb_{1-x}As_xO_4$ compounds and more detailed structural measurements of $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$ with neutron diffraction.

Wykaz ważniejszych skrótów i symboli użytych w pracy

Skróty:

DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa (z ang. Differential Scanning Calorimetry)

EIS – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (z ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy)

ETD – detektor Everharta-Thorneya (z ang. Everhart Thorney Detector)

GOF – jakość dopasowania w metodzie Rietvelda (z ang. Goodness of Fit)

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (z ang. Scanning Electron Microscope)

SIMS – spektroskopia mas jonów wtórnych (z ang. Secondary Ion Mass Spectroscopy)

TG – termograwimetria (z ang. Thermogravimetry)

TOF – czas przelotu cząstki: jonu lub neutronu (z ang. Time of Flight)

XPS – spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (z ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy)

XRD – dyfraktometria rentgenowska (z ang. X-Ray Diffactometry)

Symbole

[...] – oznacza koncentrację wybranego defektu ... zapisanego w notacji Krögera-Vinka, przykładowo $[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$ to koncentracja wakansów tlenowych

ΔH_{ds} – entalpia „drop-solution”

ΔH_f – entalpia tworzenia z pierwiastków

$\Delta H_{f,ox}$ – entalpia tworzenia z tlenków

ΔH_{hydr}^0 – entalpia standardowa reakcji uwodnienia przewodnika protonowego

ΔH_m^0 – entalpia standardowa badanych związków

ΔG_f^0 – standardowa energia Gibbsa reakcji tworzenia związku z pierwiastków

$\Delta G_{f,ox}^0$ – standardowa energia Gibbsa reakcji tworzenia związku z tlenków

ΔS_{hydr}^0 – entropia standardowa reakcji uwodnienia przewodnika protonowego

ΔS_m^0 – entropia standardowa badanych związków

β_m – kąt jednoskośny w komórce elementarnej struktury jednoskośnej niobianu lantanu

γ_t – kąt pomiędzy krawędziami podstawy w komórce elementarnej struktury tetragonalnej niobianu lantanu

γ – współczynnik Sommerfelda proporcjonalny do gęstości stanów na poziomie Fermiego

ε_s – skalarny parametr odkształcenia samoistnego

η – parametr uporządkowania Landau'a

σ_{D_2O} – przewodność przewodnika protonowego w atmosferze zawierającej parę ciężkiej wody

σ_{H_2O} – przewodność przewodnika protonowego w atmosferze zawierającej parę wodną

σ_{gi} – przewodność ziaren krystalicznych

σ_{gb} – przewodność pozorna granic międzyziarnowych

$\sigma_{gb,spec}$ – przewodność właściwa granic międzyziarnowych

σ_{tot} – przewodność całkowita materiału

θ – kąt odbłyску w dyfrakcji rentgenowskiej

θ_D – temperatura Debye'a

θ_E – temperatura Einsteina

a_m – parametr a komórki elementarnej struktury jednoskośnej lub odpowiadająca mu oś krystalograficzna (pogrubiony)

a_t – parametr a komórki elementarnej struktury tetragonalnej lub odpowiadająca mu oś krystalograficzna (pogrubiony)

b_m – parametr b komórki elementarnej struktury jednoskośnej lub odpowiadająca mu oś krystalograficzna (pogrubiony)

c_m – parametr c komórki elementarnej struktury jednoskośnej lub odpowiadająca mu oś krystalograficzna (pogrubiony)

c_t – parametr c komórki elementarnej struktury tetragonalnej lub odpowiadająca mu oś krystalograficzna (pogrubiony)



c_{gi} – pojemność elektryczna ziaren krystalicznych wyznaczona na podstawie elektrycznego układu zastępczego poprawiona o czynnik geometryczny

c_{gb} – pojemność elektryczna granic międzyziarnowych wyznaczona na podstawie elektrycznego układu zastępczego, poprawiona o czynnik geometryczny

C_p – molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

C_{Debye} – przyczynek do ciepła właściwego wynikający z modelu Debye'a

$C_{Einstein}$ – przyczynek do ciepła właściwego wynikający z modelu Einsteina

D – średnia wielkość ziaren krystalicznych

D_b^* – współczynnik dyfuzji własnej jonów tlenowych

E_a – energia aktywacji procesu przewodnictwa wyrażona w eV

k – stała Boltzmanna

k^* – współczynnik wymiany powierzchniowej

k_s – parametr liniowy wiążący skalarne napężenie samoistne i parametr uporządkowania Landau'a

$K_{...}$ – stała reakcji gdzie za ... podstawiono skrótową nazwę tej reakcji np. red – redukcja

L – cewka indukcyjna lub indukcyjność (kursywą)

n – koncentracja elektronów

p – koncentracja dziur elektronowych

p_{H_2O} – ciśnienie parcjalne pary wodnej wyrażone w barach

p_{O_2} – ciśnienie parcjalne tlenu wyrażone w barach

R – uniwersalna stała gazowa, oznaczenie rezystora lub oporu elektrycznego (kursywą)

Q – element o stałym kącie fazowym lub admitancja tego elementu (kursywą)

R_{exp} – wielkość oczekiwana parametru dopasowania w analizie Rietvelda

R_{wp} – stopień dopasowania modelu do danych doświadczalnych w analizie Rietvelda

R_{tot} – całkowity opór elektryczny materiału

R_{gi} – opór elektryczny ziaren krystalicznych

R_{gb} – opór elektryczny granic międzyziarnowych

T – temperatura wyrażona w K

T_0 – temperatura przemiany fazowej domieszkowanego niobianu lantanu

w – waga matematyczna stosowana w modelowaniu np. ciepła właściwego lub spektroskopii impedancyjnej

x – ułamek molowy domieszki w $\text{LaNb}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$, gdzie A to wybrana domieszka izowalencyjna

Z' – część rzeczywista impedancji

Z'' – część urojona impedancji

1. Cel pracy

Badania materiałów ceramicznych są bardzo ważną częścią współczesnej inżynierii materiałowej, ze względu na szeroką gamę własności, które mogą wykazywać. Ceramiki, w ogólności, postrzegane są jako wytrzymałe materiały, stabilne w szerokim zakresie temperatur i niepodatne chemicznie na działanie czynników zewnętrznych. Równocześnie, ceramiki, z punktu widzenia własności elektrycznych, mogą być zarówno izolatorami, półprzewodnikami, nadprzewodnikami, przewodnikami jonowymi i mieszanymi przewodnikami jonowo-elektronowymi.

Ceramiczne przewodniki protonowe oraz zjawisko przewodnictwa protonowego stanowią szczególnie interesujące zagadnienie ze względu na ich możliwe zastosowanie w technologiach pozyskiwania, detekcji i transportu wodoru oraz konwersji energii chemicznej paliwa wodorowego na energię elektryczną. Opracowanie dobrego ceramicznego przewodnika protonowego otworzyłoby drogę do komercjalizacji technologii wodorowych i w efekcie umożliwiłoby przejście z energetyki wykorzystującej paliwa kopalne do energetyki wodorowej. Badania przewodników protonowych są istotnym elementem rozwoju technologii konwersji energii, bezpiecznych dla środowiska naturalnego.

Przedmiotem prezentowanych badań są związki niobianu lantanu będące wysokotemperaturowymi przewodnikami protonowymi. W przedstawionej pracy analizowano wpływ domieszkowania izowalencyjnego na własności strukturalne, mikrostrukturę oraz przewodnictwo protonowe niobianu lantanu LaNbO_4 . Materiałami, które wytworzono i zbadano są ceramiki niobianu lantanu domieszkowanego izowalencyjnie arsenem, antymonem, tantalem lub wanadem ($\text{LaNb}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$ gdzie $\text{A} = \text{As, Sb, Ta, V}$; $0 \leq x \leq 0,3$). Wytworzono także serię materiałów zawierającą dodatkowo domieszki akceptorowe celem modyfikacji własności elektrycznych badanych materiałów. Wyniki otrzymane w pracy są pierwszymi, które prezentują wpływ domieszkowania pierwiastkami z grupy 15 układu okresowego, antymonem i arsenem, na właściwości materiału. Ponadto poprzez badania zawarte w pracy poszerzono zakres wiedzy dotyczącej niobianu lantanu domieszkowanego pierwiastkami z grupy 5, tj. wanadem i tantalem. Warto podkreślić, że niobian lantanu ze względu na stabilność chemiczną, wytrzymałość mechaniczną oraz względnie niską temperaturę syntezy, zasługuje na szczególną uwagę w grupie ceramicznych przewodników protonowych.

Jako punkt wyjścia do prac badawczych przeprowadzonych w ramach rozprawy postawiono następujące tezy badawcze:

- Poprzez częściowe zastąpienie niobu pierwiastkiem izowalencyjnym w niobianie lantanu możliwy jest:
 - wpływ na temperaturę strukturalnej przemiany fazowej,
 - uzyskanie materiału o tetragonalnej strukturze szelitu w temperaturze pokojowej i o stałym współczynniku rozszerzalności temperaturowej do 1000°C.
- Możliwe jest uzyskanie za pomocą domieszkowania izowalencyjnego materiału o wyższej, niż w przypadku niedomieszkowanego niobianu lantanu, całkowitej przewodności elektrycznej w temperaturze 500 – 900°C.
- W materiale uzyskanym poprzez domieszkowanie izowalencyjne defekty protonowe są dominującymi nośnikami ładunku.
- Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach pracy możliwe jest zaproponowanie modelu defektów opisującego właściwości elektryczne materiału.

Celem prac badawczych przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy było wytworzenie i zbadanie jednofazowych materiałów domieszkowanych izowalencyjnie pierwiastkami z grupy 15 układu okresowego pierwiastków. W szczególności za cel postawiono wytworzenie i zbadanie wysokotemperaturowego przewodnika protonowego o strukturze tetragonalnej szelitu, który nie ulega strukturalnej przemianie fazowej w zakresie temperatur pomiędzy temperaturą pokojową a temperaturą 1000°C.

Pierwsza część niniejszej rozprawy zawiera przegląd literaturowy oraz analizę teoretyczną zagadnień związanych z wysokotemperaturowym przewodnictwem protonowym niobianu lantanu. Podstawowe informacje dotyczące ceramicznych przewodników protonowych przedstawiono w rozdziale 2. Informacje na temat niobianu lantanu, jego własności w ujęciu ogólnym oraz niobianu lantanu jako przewodnika protonowego, zebrano i zaprezentowano w rozdziale 3. W kolejnej części, w rozdziale 4, przedstawiono podstawy teoretyczne oraz parametry techniczne przeprowadzonych pomiarów.

Opis procesu syntezy oraz przygotowania materiałów do badań został przedstawiony w rozdziale 5.

W rozdziale 6 zebrano i zaprezentowano wyniki prac badawczych. Przedstawione w podrozdziale 6.1. wyniki dotyczą określenia zmiany parametrów struktury krystalicznej w zależności od rodzaju oraz koncentracji zastosowanej domieszki izowalencyjnej. Zbadano

nie tylko strukturę krystaliczną w temperaturze pokojowej, ale także w wysokich temperaturach. W szczególności skupiono się na wyznaczeniu temperatury przemiany fazowej materiału. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej wspieranej przez analizę Rietvelda. Dodatkowo przeprowadzono badania stanu chemicznego wprowadzonych domieszek wykorzystując spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego. W podrozdziale 6.2 przedstawiono wyniki badań mikrostruktury materiałów jako czynnika mającego bardzo istotny wpływ na właściwości elektryczne ceramiki. Podrozdział 6.3 prezentuje wyniki badań metodami analizy termicznej. Obejmuje on wyniki badania właściwości termomechanicznych, ciepła właściwego, kalorymetrię oraz pomiary zmiany masy materiału w funkcji temperatury. Zbadano wpływ zastosowanego domieszkowania na współczynnik rozszerzalności cieplnej, który nie tylko jest ważnym parametrem materiałów ceramicznych, ale również pozwala na określenie temperatury przemiany fazowej niobianu lantanu. W celu zmierzenia omawianych właściwości materiału wykorzystano badania dylatometryczne. Poprzez analizę zmiany własności takich jak ciepło właściwe, temperatura Debye'a oraz entalpia tworzenia zanalizowano właściwości fononowe oraz stabilność wytworzonych materiałów. Jako metody badawcze zastosowano pomiary ciepła właściwego w funkcji temperatury oraz pomiary entalpii tworzenia metodą „drop-solution”. W podrozdziale 6.4 przedstawiono właściwości elektryczne badanych ceramiek. Uwagę skupiono na przewodnictwie jonowym (w szczególności protonowym) niobianu lantanu domieszkowanego antymonem. W celu uzyskania informacji na temat dominujących nośników ładunków oraz mechanizmów przewodnictwa przeprowadzono pomiary przewodności materiału w funkcji temperatury oraz ciśnienia parcjalnego tlenu i pary wodnej wykorzystując elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną.

W rozdziale 7 zawarto podsumowanie rozprawy. Rozdziały 8 i 9 zawierają odpowiednio: spis tabel i rysunków oraz bibliografię.

2. Wysokotemperaturowe przewodniki protonowe

2.1. Przewodnictwo protonowe w ceramikach

Współczesna definicja ceramiki mówi, że jest to ciało stałe zbudowane głównie z nieorganicznych, niemetalicznych związków chemicznych¹. W tę definicję wpisuje się szeroka gama materiałów (np. tlenki, azotki, węglany, kwasy, zasady, sole itd.), które mogą mieć bardzo zróżnicowane właściwości.

Wśród ceramik istnieje grupa materiałów, w której możliwy jest elektrochemiczny transport jonowy – są to tak zwane ceramiczne przewodniki jonowe. Wśród nich można znaleźć między innymi: przewodniki jonów srebra², jonów litu³, jonów tlenowych⁴ czy protonów⁵. Przewodniki protonowe to materiały, które umożliwiają transport jonów wodoru w swojej strukturze. Jon wodorowy, jako najlżejszy i najmniejszy spośród jonów wszystkich pierwiastków, wydaje się być szczególnie interesującym przedmiotem analizy transportu jonów w ciele stałym.

Ciała stałe przewodzące protonowo dzieli się na grupy, między innymi, ze względu na zakres temperatur, w których zachodzi zjawisko przewodnictwa protonowego, są to przewodniki niskotemperaturowe, w których zjawisko przewodnictwa protonowego zachodzi w temperaturach poniżej 300°C; przewodniki średnotemperaturowe działające w zakresie 300–500°C oraz wysokotemperaturowe przewodniki protonowe, które przewodzą protony w temperaturach przekraczających 500°C. Do niskotemperaturowych przewodników protonowych zalicza się przede wszystkim związki organiczne, ale występują wśród nich również nieliczne przykłady ceramik, np. uwodnione tlenki⁶. Do średnotemperaturowych przewodników protonowych można zaliczyć kwasy tlenowe i ich sole⁶, natomiast do wysokotemperaturowych przewodników protonowych należą tlenki⁷.

Wysoka stabilność chemiczna tlenków w szerokim zakresie zmienności atmosfery (od utleniającej do redukującej) oraz odporność na wysokie temperatury sprawia, że z tymi materiałami wiązane są nadzieje na zastosowanie w urządzeniach elektrochemicznych operujących w niekorzystnych warunkach, np. czujniki gazów działające w wysokich temperaturach⁸ lub ogniwa paliwowe pracujące z biogazem jako paliwem⁹. Tlenki są również szczególną grupą wśród przewodników protonowych z innego powodu: jako jedyne nie zawierają wodoru. W tlenkach przewodnictwo protonowe jest możliwe jedynie poprzez tworzenie defektów protonowych w strukturze krystalicznej, które służą jako nośniki ładunku w tym materiale^{6,10–13}. Zatem protonowe nośniki ładunku muszą zostać wprowadzone w

ramach wymiany jonowej pomiędzy materiałem i otaczającą go atmosferą. Z uwagi na te cechy tlenkowe przewodniki protonowe są interesującym przedmiotem badań zarówno z punktu widzenia badań podstawowych, jak i stosowanych.

2.2. Defekty punktowe w kryształach

2.2.1. Struktura krystaliczna, defekty punktowe i ich rodzaje. Notacja Krögera-Vinka

Przewodnictwo protonowe w tlenkach odbywa się dzięki obecności i dyfuzji defektów punktowych w kryształach, więc konieczne jest omówienie znaczenia defektów strukturalnych. Właściwe zrozumienie zasad rządzących defektami strukturalnymi wymaga aby w pierwszej kolejności zdefiniować pojęcie struktury krystalicznej.

Omawianie struktury krystalicznej najlepiej rozpocząć od definicji sieci Bravais'go. Sieć Bravais'go jest to uporządkowany, nieskończony, periodyczny układ przestrzenny punktów, zwanych węzłami, których wzajemne położenia są opisane poprzez jednoznacznie określony układ wektorów prymitywnych. Otoczenie każdego punktu w sieci Bravais'go jest identyczne. Aby na podstawie sieci Bravais'go utworzyć strukturę krystaliczną, każdemu węzłowi sieci należy przypisać zestaw położzeń atomów, molekuł lub jonów, które tworzą dane ciało stałe. Z uwagi na to, że tlenki to zazwyczaj kryształy jonowe w celu opisu kryształów tlenków najlepiej jest posługiwać się pojęciem jonów. W kryształach każdy jon w strukturze krystalicznej ma jednoznacznie określone położenie względem danego węzła sieci. Na każdy węzeł sieci muszą przypadać wszystkie jony wchodzące w skład elementarnej formuły chemicznej związku tworzącego dany materiał. W przypadku idealnej struktury krystalicznej wszystkie możliwe położenia jonów w kryształach są obsadzone – nie są możliwe wzajemne przesunięcia, zamiana pozycji jonów, tworzenie pozycji nieobsadzonych lub nakładanie się kilku różnych pozycji w tym samym punkcie przestrzeni¹⁴.

W kryształach rzeczywistych dochodzi do różnych odstępstw od idealnej struktury. Odstępstwa te, zwane defektami, mają znaczący wpływ na właściwości materiału. Najprostszym do wyobrażenia przykładem defektu jest zewnętrzna powierzchnia kryształu, która stanowi granicę sieci krystalicznej stąd jest odstępstwem od idealnej, z definicji nieskończonej, struktury. Innymi przykładami defektów w kryształach są granice pomiędzy ziarnami krystalicznymi w polikryształach, dyslokacje lub defekty punktowe. Należy zauważyć, że w idealnym kryształach jony nie mogą zmieniać swoich pozycji, więc ich transport jest niemożliwy. W kryształach rzeczywistych transport jonów jest możliwy tylko poprzez defekty

struktury krystalicznej. Podstawowymi defektami struktury krystalicznej umożliwiającymi transport jonów w kryształach są defekty punktowe. Defekty punktowe są to bezwymiarowe defekty krystaliczne powstające na przykład poprzez umieszczenie jonu w sieci krystalicznej w niewłaściwym miejscu lub też jego brak w przeznaczonym dla niego punkcie sieci krystalicznej¹⁴.

Uniwersalnym sposobem zapisu, który umożliwia w precyzyjny i prosty sposób definiowanie defektów punktowych w kryształach jest tzw. notacja Krögera-Vinka¹⁵. Podstawowy element zapisu w tej notacji ma postać symbolu A_B^C , w którym A to rodzaj defektu, B – jego położenie w sieci krystalicznej i C – ładunek defektu liczony względem idealnej struktury krystalicznej. Ładunek względny oblicza się jako różnicę rzeczywistego ładunku elektrycznego defektu i elementu, który powinien się znajdować w danym położeniu kryształu. W opisie ładunku względnego ładunek dodatni reprezentowany jest przez kropkę, ujemny przez przecinek, natomiast zerowy oznacza się literą X.

Notację Krögera-Vinka można użyć zarówno do opisu defektów, jak i niezdefektowanych elementów sieci krystalicznej. Przykładowo w tlenku żelaza Fe_2O_3 jon trójwartościowego żelaza w strukturze krystalicznej ma ładunek +3, a jon tlenowy -2. Zatem zapisanie jonu żelaza oraz jonu tlenowego w swoich idealnych pozycjach w sieci krystalicznej ma postać odpowiednio Fe_{Fe}^X oraz O_O^X . Taki zapis może być odczytany następująco: jon żelaza występujący w pozycji jonu żelaza o zerowym względnym ładunku elektrycznym oraz jon tlenowy w pozycji jonu tlenowego o zerowym względnym ładunku elektrycznym.

Dowolny defekt punktowy można zapisać symbolicznie poprzez zastosowanie następujących zasad: wszystkie pierwiastki oznaczają się ich symbolami wynikającymi z układu okresowego pierwiastków, wakans, czyli brak jonu w danej pozycji krystalicznej jest oznaczony małą literą v natomiast pozycje międzywęzłowe małą literą i. Powyższe zasady pozwalają na opisanie każdego możliwego defektu punktowego w kryształach. Kilka przykładowych defektów w strukturze krystalicznej tlenku żelaza (III) zostało zaprezentowanych w tabeli 2.1.

Szczególnie ważnym defektem z punktu widzenia przewodnictwa protonowego w tlenkach jest defekt protonowy. Defekt protonowy jest to w istocie grupa wodorotlenowa zajmująca miejsce tlenu w strukturze krystalicznej, jego reprezentacja zapisana zgodnie z notacją Krögera-Vinka również została przedstawiona w tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Przykładowe strukturalne defekty punktowe w tlenku żelaza (III) zapisane w notacji Krögera-Vinka.

Opis defektu	Zapis w notacji Krögera-Vinka
Podstawienie trójwartościowego żelaza przez dwuwartościowy wapń	Ca'_{Fe}
Zredukowane żelazo (dwuwartościowe) w strukturze Fe_2O_3	Fe'_{Fe}
Wakans żelazowy w strukturze Fe_2O_3	v'''_{Fe}
Jon tlenowy w pozycji międzywęzłowej	O''_i
Wakans tlenowy	v''_O
Defekt protonowy w pozycji tlenu	OH'_O

Z zapisu notacji można również skorzystać do opisywania elektronów w paśmie przewodnictwa oraz dziur elektronowych w paśmie walencyjnym. W notacji Krögera-Vinka elektron w paśmie przewodnictwa oznacza się e' , natomiast dziurę w paśmie walencyjnym jako h . W przypadku elektronów i dziur ładunek względny jest równy ładunkowi rzeczywistemu ponieważ idealny kryształ jonowy w temperaturze zera bezwzględnego nie zawiera swobodnych elektronów i dziur. W przeciwieństwie do pozostałych defektów punktowych w przypadku elektronów i dziur nie definiuje się symbolu opisującego ich położenie w kryształach, gdyż z uwagi na ich delokalizację, nie ma to fizycznego sensu.

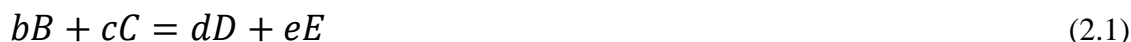
2.2.2. Reakcje powstawania defektów

Defekty punktowe w kryształach powstają w wyniku różnych procesów, np. utlenienia lub redukcji. Korzystając z opisu defektów w notacji Krögera-Vinka można wprowadzić zapis opisujący reakcję powstawania defektów w sposób analogiczny do reakcji chemicznych. Dziedzina zajmująca się procesami powstawania defektów punktowych oraz sposobami zapisu reakcji prowadzących do ich powstania nazywana jest chemią defektów^{16,17}. Podstawowymi zasadami chemii defektów pozwalającymi na zapisywanie równań opisujących reakcje powstawania defektów są:

1. Zasada zachowania masy – masa po obu stronach równania musi być zachowana, przy czym przyjmuje się, że elektrony, dziury elektronowe i wakanse są bezmasowe, a masa jonu jest w przybliżeniu równa masie atomu danego pierwiastka.
2. Zasada zachowania ładunku – sumaryczny ładunek elektryczny po obu stronach równania musi być taki sam.
3. Liczba węzłów sieci krystalicznej musi być całkowita – jeśli w wyniku reakcji powstają lub są anihilowane pozycje jonów w kryształach, to muszą one dotyczyć wszystkich pozycji jonów w kryształach w zgodzie ze stechiometrią tworzącego ją związku, tj. można kreować lub anihilować jedynie całe węzły w sieci krystalicznej, a nie jedynie ich część.

Warunkiem wystarczającym do utworzenia prawidłowego równania reakcji defektów jest zachowanie trzech powyższych zasad chemii defektów, co oznacza, że każde prawidłowe równanie reakcji, niezależnie od tego jak bardzo osobliwe, jest uznawane za możliwe.

W stanie równowagi termodynamicznej można wyznaczyć tzw. stałą równowagi reakcji, która dostarcza informacji na temat prawdopodobieństwa powstania defektów w ramach danej reakcji. Dowolną reakcję chemiczną można zapisać równaniem:



a następnie na mocy prawa Guldberga-Waagego¹⁸ powiązać ze stałą równowagi reakcji poprzez aktywności elementów biorących udział w reakcji.

$$K = \frac{a_D^d a_E^e}{a_B^b a_C^c} \quad (2.2)$$

W równaniach (2.1) i (2.2) B, C, D i E oznaczają elementy biorące udział w reakcji; b, c, d i e ich ilości, natomiast α_B , α_C , α_D i α_E aktywności chemiczne. Aktywności poszczególnych elementów można wyrazić za pomocą innych wielkości fizycznych. Przykładowo, aktywność chemiczną elementu (defektu lub jonu) w kryształach można wyrazić poprzez stosunek koncentracji danego elementu do jego koncentracji w idealnym, niezdefektowanym kryształach. Z kolei, aktywność elektronów i dziur elektronowych definiuje się poprzez stosunek koncentracji elektronów lub dziur i efektywnej gęstości stanów, odpowiednio, w paśmie przewodnictwa lub walencyjnym. Aktywność gazów, w przypadku reakcji ciała stałego z otaczającą go atmosferą, zdefiniowana jest w postaci stosunku ciśnienia parcjalego danego gazu do jego ciśnienia standardowego. Ciśnienie standardowe jest określane jako jeden bar ciśnienia parcjalego danego gazu.

Stosując powyższe zasady przeprowadzono analizę równania reakcji defektów na przykładzie równania reakcji redukcji tlenku (2.3), w której tlen w strukturze krystalicznej zostaje uwolniony do otaczającej atmosfery gazowej pozostawiając w kryształach wakans tlenowy oraz dwa elektrony.



Na podstawie równania (2.3) można wyznaczyć stałą reakcji K_{red} :

$$K_{red} = \frac{\frac{[v_{\ddot{O}}]}{[O]} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{n}{N_C} \right)^2}{\frac{[O_O^X]}{[O]}} \quad (2.4)$$

gdzie $[O]$, $[O_O^X]$ i $[v_{\ddot{O}}]$ oznaczają odpowiednio koncentrację jonów tlenu w pozycjach jonów tlenu w idealnym kryształ, koncentrację jonów tlenu w pozycjach jonów tlenu w rzeczywistym kryształ i koncentrację wakansów tlenowych, p_{O_2} i $p_{O_2}^0$ oznaczają odpowiednio rzeczywiste i standardowe ciśnienie parcjale tlenu, n jest koncentracją elektronów a N_C efektywną gęstością stanów w paśmie przewodnictwa. Równanie (2.4) można uprościć mnożąc je przez ciśnienie standardowe oraz efektywną gęstość stanów oraz zakładając, że koncentracja defektów jest niska ($[O_O^X] \approx [O]$). W ten sposób otrzymuje się zredukowane równanie na stałą reakcji:

$$K'_{red} = [v_{\ddot{O}}] n^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (2.4')$$

gdzie $K'_{red} = K_{red} [O]^{-1} N_C^2 p_{O_2}^0{}^{\frac{1}{2}}$. Dla danej temperatury wszystkie składniki K'_{red} są stałe, zatem K'_{red} jest również stałą. Pełne wyrażenie na K'_{red} można otrzymać poprzez przedstawienie K_{red} jako funkcję entalpii, entropii i temperatury za pomocą równania:

$$K_{red} = e^{\frac{\Delta S_{red}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{red}}{RT}} \quad (2.4'')$$

gdzie ΔS_{red} i ΔH_{red} to odpowiednio zmiana entropii i entalpii związana z powstawaniem defektu w reakcji redukcji, R to stała gazowa a T to temperatura wyrażona w Kelvinach. Poprzez równania (2.4') i (2.4'') możliwe jest wyznaczenie zależności koncentracji poszczególnych defektów biorących udział w reakcji od parametrów termodynamicznych, w których reakcja zachodzi. Powyższe zależności mają słuszność jedynie przy założeniu niskiej koncentracji defektów.

W dalszej części pracy dla uproszczenia przyjęto system oznaczeń, w którym zostaje pominięty znak prim w zredukowanych wyrażeniach na stałe reakcji, stąd np. K'_{red} od tej pory będzie oznaczane ponownie jako K_{red} .

Przykłady ważniejszych reakcji powstawania defektów oraz wyznaczone równania stałych tych reakcji w tlenkowych przewodnikach protonowych są przedstawione w tabeli 2.2.

Tabela 2.2 Równania reakcji tworzenia defektów i stałe tych reakcji charakterystyczne dla tlenkowego przewodnika protonowego.

Reakcja	Równanie reakcji	Stała reakcji
Redukcja tlenku	$O_O^X = \frac{1}{2}O_{2(g)} + v_{\ddot{O}} + 2e' \quad (2.3)$	$K_{red} = [v_{\ddot{O}}]n^2p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.4')$
Utlenienie tlenku	$\frac{1}{2}O_{2(g)} = O_i'' + 2h \cdot \quad (2.5)$	$K_{ox} = [O_i'']p^2p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.6)$
Powstawanie anionowego defektu Frenkla	$O_O^X = v_{\ddot{O}} + O_i'' \quad (2.7)$	$K_{AF} = [v_{\ddot{O}}][O_i''] \quad (2.8)$
Powstawanie pary elektron-dziura.	$0 = e' + h \cdot \quad (2.9)$	$K_{pn} = pn \quad (2.10)$
Reakcja tworzenia defektu protonowego	$H_2O_{(g)} + v_{\ddot{O}} + O_O^X = 2OH_O \quad (2.11)$	$K_{OH} = [OH_O]^2[v_{\ddot{O}}]^{-1}p_{H_2O}^{-1} \quad (2.12)$

2.3. Koncentracja i ruchliwość nośników ładunku w przewodnikach jonowych

W celu zrozumienia natury przewodnictwa protonowego w tlenkach należy szczególną uwagę zwrócić na równanie (2.11), które opisuje proces powstawania defektu protonowego w przewodniku protonowym. Wyraża ono, że do powstania defektu protonowego w tlenkach potrzebna jest para wodna oraz wakans tlenowy. Oznacza to, że materiał musi zawierać wakanse tlenowe w swojej strukturze, aby możliwe było utworzenie defektów protonowych. Zatem tlenki przewodzące protonowo muszą wykazywać tendencję do odstępstw od stechiometrii w podsieci tlenu i w warunkach niskiego ciśnienia parcjalego pary wodnej, wakanse tlenowe powinny być dominującymi defektami strukturalnymi w tym materiale. Skoro dominującymi nośnikami ładunku w przewodnikach protonowych w warunkach suchych muszą być wakanse tlenowe, zatem przewodnik protonowy musi wykazywać cechy charakterystyczne dla przewodnika jonów tlenowych. Jest to właściwość tlenkowych przewodników protonowych.

2.3.1. Defekty w niedomieszkowanym przewodniku jonów tlenu

Równania stałych reakcji powstawania defektów są podstawowym źródłem informacji na temat zależności pomiędzy koncentracjami defektów w kryształach oraz otaczającą je atmosferą. Wyznaczenie koncentracji defektów wymaga uwzględnienia zasady elektroobojętności, która mówi że, aby ciało stałe było stabilne, suma wszystkich dodatnich ładunków elektrycznych powinna być równa sumie wszystkich ładunków ujemnych. Korzystając z tej zasady, można zapisać wyrażenie łączące ze sobą koncentracje wszystkich nośników ładunku w materiale – całkowite równanie elektroobojętności. W pierwszej kolejności zostanie rozważony tlenkowy przewodnik protonowy w warunkach całkowitej

suchych, tj. zakładając, że tlenek posiada cechy typowe dla przewodnika jonów tlenowych i odstępstwa od stechiometrii występują jedynie w podsieci jonów tlenu. Wówczas całkowite równanie elektroobojętności ma postać:

$$2[v_{\ddot{O}}] + p = 2[O_i''] + n \quad (2.13)$$

Zazwyczaj w ustalonym stanie termodynamicznym w materiale dominują jedynie dwa rodzaje defektów – jeden rodzaj defektu dodatniego kompensowany jest przez jeden rodzaj defektu ujemnego¹. Przykładowo, w przypadku ekspozycji materiału na bardzo silne warunki redukujące należy oczekiwać, że reakcja redukcji jest dominującą reakcją tworzenia defektów. W związku z tym, można zaproponować uproszczone równanie elektroobojętności w warunkach redukujących:

$$2[v_{\ddot{O}}] \approx n \quad (2.14)$$

Korzystając z uproszczonego równania elektroobojętności w warunkach redukujących (2.14) oraz z równania na stałą reakcji redukcji (2.4') można wyznaczyć wartości koncentracji wakansów tlenowych oraz elektronów:

$$[v_{\ddot{O}}] = 2^{-\frac{2}{3}} K_{red}^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.15)$$

$$n = 2^{\frac{1}{3}} K_{red}^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.16)$$

W kolejnym kroku można wyznaczyć wzory na koncentrację nośników mniejszościowych w tych warunkach. Korzystając z równania (2.8) wiążącego ze sobą koncentrację wakansów tlenowych i koncentrację tlenu międzywęzłowego oraz równania (2.15) na koncentrację wakansów tlenowych otrzymuje się wyrażenie:

$$[O_i''] = 2^{\frac{2}{3}} K_{AF} K_{red}^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.17)$$

Postępując analogicznie z równaniem (2.10) opisującym powstawanie par elektron-dziura oraz równaniem (2.16), które definiuje koncentrację elektronów, można wyznaczyć koncentrację dziur:

$$p = 2^{-\frac{1}{3}} K_{pn} K_{red}^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.18)$$

Z wyznaczonych równań (2.15) – (2.18) widać, że koncentracja defektów, przy założeniu stałej temperatury, zależy tylko od ciśnienia parcjalego tlenu. W warunkach silnie

redukcją koncentracja dominujących ładunków, wakansów tlenowych i elektronów, maleje wraz z rosnącym ciśnieniem parcjalnemu tlenu. Równocześnie, koncentracja mniejszościowych nośników ładunków, dziur i tlenu międzywęzłowego rośnie. Dla pewnej, dostatecznie wysokiej wartości ciśnienia parcjalnemu tlenu, koncentracja jednego z mniejszościowych nośników ładunków zrówna się z koncentracją jednego z dominujących nośników ładunków powodując zmianę obowiązującego do tej pory uproszczonego równania elektroobojętności. Wiedząc, że przewodniki jonów tlenowych mają szeroką przerwę energetyczną można przyjąć, że to tlen międzywęzłowy, a nie dziury staną się nowym dominującym nośnikiem ładunku. Zatem nowe uproszczone równanie elektroobojętności w warunkach obojętnych jest postaci:

$$[v_{\ddot{O}}] \approx [O_i''] \quad (2.19)$$

Na podstawie równania (2.19) i równania na stałą reakcji tworzenia anionowych defektów Frenkla (2.8) można wyznaczyć koncentrację wakansów tlenowych i tlenu międzywęzłowego:

$$[v_{\ddot{O}}] = K_{AF}^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

$$[O_i''] = K_{AF}^{\frac{1}{2}} \quad (2.21)$$

Łącząc równania (2.20) i (2.4') oraz (2.21) i (2.6) można, analogicznie do obliczeń przedstawionych w przypadku warunków redukujących, wyznaczyć koncentrację odpowiednio elektronów i dziur elektronowych:

$$n = K_{red}^{\frac{1}{2}} K_{AF}^{-1} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.22)$$

$$p = K_{ox}^{\frac{1}{2}} K_{AF}^{-1} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (2.23)$$

Z równań (2.20) i (2.21) wynika, że koncentracja dominujących defektów nie zależy od ciśnienia parcjalnemu tlenu, natomiast na podstawie (2.23) widać, że koncentracja dziur elektronowych rośnie wraz z rosnącym ciśnieniem parcjalnemu tlenu. Oznacza to, że gdy otoczenie gazowe materiału staje się wystarczająco utleniające dziury elektronowe stają się dominującymi nośnikami ładunku. Postępując analogicznie do uprzednich obliczeń można wyznaczyć uproszczone równanie elektroobojętności oraz równania na koncentrację poszczególnych defektów w warunkach, w których dominują dziury elektronowe:

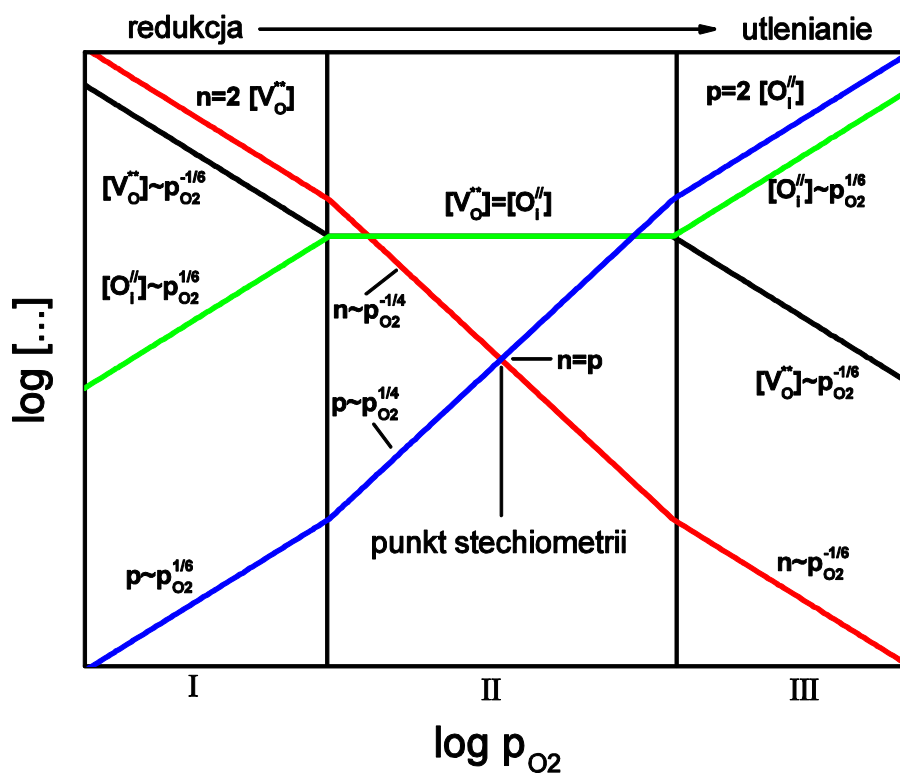
$$2[O_i''] \approx p \quad (2.24)$$

$$p = 2^{\frac{1}{3}} K_{ox}^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.25)$$

$$[O_i''] = 2^{-\frac{2}{3}} K_{ox}^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.26)$$

$$n = 2^{-\frac{1}{3}} K_{pn} K_{ox}^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.27)$$

$$[v_O] = 2^{\frac{2}{3}} K_{AF} K_{ox}^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.28)$$



Rysunek 2.1 Diagram Brouwera tlenku o szerokiej przerwie energetycznej wykazującego odstępstwa od stochiometrii w podsieci tlenu skonstruowany na podstawie równań (2.13) – (2.28).

Dzięki przedstawionej analizie zależności pomiędzy koncentracjami poszczególnych defektów w materiale, a ciśnieniem parcjalnym tlenu można określić jaki typ przewodnictwa dominuje w danych warunkach. Zależność koncentracji defektów i ciśnienia parcjalnego tlenu można przedstawić graficznie za pomocą tzw. diagramu Brouwera (rysunek 2.1). Ważnym aspektem diagramów Brouwera jest to, że prezentują one jedynie zależności w jednostkach umownych. Warunki określone jako utleniające, obojętne i redukujące mogą być dowolne z punktu widzenia wartości ciśnienia parcjalnego tlenu. Jest to zależne jedynie od użytego

materiału. W szczególności będzie to zależeć od stałych reakcji, czyli zmiany entropii i entalpii podczas reakcji oraz temperatury, w której reakcja zachodzi. Kolejną istotną informacją płynącą z analizy diagramów Brouwera jest punkt charakterystyczny, dla którego koncentracja wakansów tlenowych i jonów tlenowych w pozycjach międzywęzłowych oraz koncentracja elektronów i dziur elektronowych są sobie równe. Ten punkt jest określany mianem punktu stechiometrii danego materiału.

Z analizy rysunku 2.1 wynika, że zarówno w warunkach silnie redukujących oraz silnie utleniających materiał jest zdominowany przez defekty elektronowe, odpowiednio elektrony w paśmie przewodnictwa oraz dziury w paśmie walencyjnym. Dalsza analiza wpływu tych defektów na właściwości elektryczne materiału wymaga posłużenia się wzorem na przewodność elektryczną związaną z obecnością w materiale danego nośnika ładunku i :

$$\sigma_i = z_i e \mu_i [i] \quad (2.29)$$

gdzie $z_i e$, μ_i oraz $[i]$ to odpowiednio ładunek, ruchliwość oraz koncentracja danego nośnika ładunku i , natomiast e to ładunek elementarny elektronu.

W warunkach redukujących ze względu na większą ruchliwość elektronów w porównaniu z ruchliwością wakansów tlenowych dominuje przewodnictwo elektronowe, natomiast w warunkach utleniających dominuje przewodnictwo dziurowe¹⁹. Jedynie w warunkach obojętnych, kiedy koncentracja elektronów i dziur elektronowych jest odpowiednio niższa od koncentracji dominujących wakansów tlenowych i tlenu międzywęzłowego, może zachodzić przewodnictwo jonowe. Wakanse tlenowe są z reguły bardziej ruchliwe niż duże aniony międzywęzłowe, a więc przyjmuje się że mechanizmem transportu jonów tlenu w tlenkach jest głównie mechanizm wakansyjny⁴. Podobnie rozpatrując właściwości materiału z punktu widzenia potencjalnego przewodnictwa protonowego, można oczekiwać, że jest ono możliwe jedynie w warunkach obojętnych. W tych warunkach koncentracja wakansów tlenowych jest odpowiednio duża, aby umożliwić powstanie znaczącej ilości defektów protonowych oraz koncentracja elektronów i dziur odpowiednio mała aby przewodnictwo elektronowe nie było znaczącą składową całkowitej przewodności materiału. Niemniej jednak koncentracje wakansów tlenowych istniejących samoistnie w tlenkach są najczęściej zbyt niskie, aby prowadzić do powstania materiału o wysokim przewodnictwie protonowym.

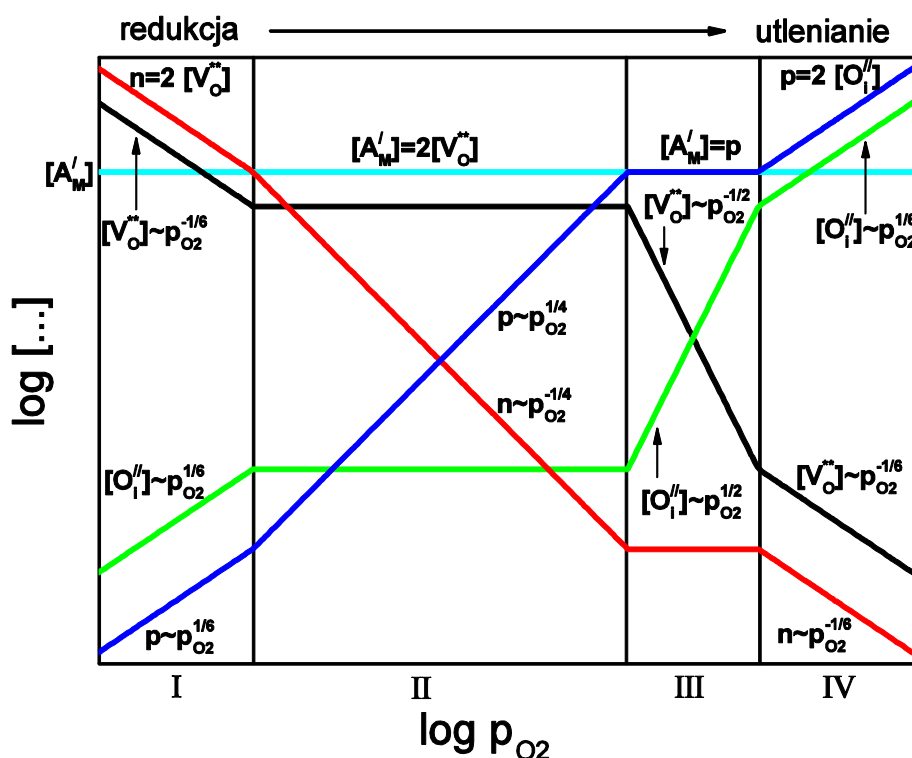
2.3.2. Defekty w domieszkowanym przewodniku jonowym

Z uwagi na to, że dla transportu jonowego w materiałach korzystnym jest aby koncentracja defektów w strukturze krystalicznej była odpowiednio duża, dąży się do jej zwiększenia w materiale poprzez odpowiednie modyfikacje. Jednym ze sposobów zwiększenia koncentracji defektów w materiale jest domieszkowanie. Wprowadzenie domieszki, której ładunek elektryczny liczony względem sieci krystalicznej jest ujemny (tzw. domieszki akceptorowej) powoduje wzrost koncentracji defektów dodatnich i spadek koncentracji innych niż wprowadzona domieszka defektów ujemnych. Wprowadzenie domieszki, której ładunek jest dodatni (domieszka donorowa) ma efekt odwrotny. W celu zwiększenia koncentracji dodatnich defektów punktowych takich jak wakanse tlenowe czy defekty protonowe należy wprowadzić domieszkę o ujemnym ładunku względnym. Jako przykład można rozważyć domieszkę akceptorową A o wartościowości o jeden mniejszej niż wartościowość metalu rodzimego w tlenku przewodzącym protonowo M_xO_y . W przypadku gdy A zastępuje M, stosując notację Krögera-Vinka, omawianą domieszkę oznacza się jako A'_M . Całkowite równanie elektroobojętności wyznaczone dla materiału po wprowadzeniu domieszek akceptorowych ma postać:

$$2[v_{\text{O}}] + p = 2[O_i''] + n + [A'_M] \quad (2.30)$$

Wartości koncentracji poszczególnych defektów w materiale domieszkowanym wyznaczono w taki sam sposób, jak w przypadku materiału niedomieszkowanego. Zależności koncentracji defektów od ciśnienia parcjalnego tlenu w materiale domieszkowanym przedstawiono graficznie na diagramie Brouwera (rysunek 2.2). Założono, że koncentracja domieszek jest stała i nie zależy od parametrów zewnętrznych tj. temperatury i ciśnienia parcjalnego tlenu.

W warunkach skrajnie redukujących tzn. gdy ciśnienie parcjalne tlenu jest odpowiednio niskie (obszar I na rys. 2.2), koncentracje defektów samoistnych są większe od koncentracji domieszek, a więc w tym zakresie domieszkowanie nie ma wpływu na właściwości materiału. Zatem uproszczone równanie elektroobojętności ma taką samą postać, jak w przypadku materiału niedomieszkowanego – (2.14). Natomiast zależności pomiędzy koncentracjami poszczególnych defektów i ciśnieniem parcjalnym tlenu opisane są równaniami (2.15) – (2.18). Wynika stąd, że w warunkach niskiego ciśnienia parcjalnego tlenu elektrony i wakanse tlenowe są dominującymi defektami w materiale, a materiał wykazuje właściwości półprzewodnika typu n.



Rysunek 2.2 Diagram Brouwera domieszkowanego akceptorowo tlenku o szerokiej przerwie energetycznej wykazującego odstępstwa od stechiometrii w podsieci tlenu skonstruowany na podstawie równań (2.14) – (2.39).

Ponieważ koncentracje elektronów i wakansów tlenowych maleją wraz z ciśnieniem parcjalnym tlenu, przy pewnych wartościach ciśnienia ich koncentracja staje się równa lub niższa niż koncentracja domieszek akceptorowych A'_M . W takich warunkach ustala się nowa równowaga wśród nośników ładunku (obszar II na rys. 2.2), w której wakanse tlenowe i domieszki akceptorowe są dominującymi nośnikami ładunku, a zatem uproszczone równanie elektroobojętności dla materiału domieszkowanego w warunkach obojętnych, ale o niskim ciśnieniu parcjalnym tlenu przyjmuje postać:

$$2[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \approx [A'_M] \quad (2.31)$$

Ponieważ koncentracja domieszek jest znana można wyznaczyć zależności pomiędzy koncentracjami wszystkich defektów w materiale:

$$[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2}[A'_M] \quad (2.32)$$

$$[O_i^{\prime\prime}] = 2K_{AF}[A'_M]^{-1} \quad (2.33)$$

$$n = 2^{\frac{1}{2}}K_{red}^{\frac{1}{2}}[A'_M]^{-\frac{1}{2}}p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.34)$$

$$p = 2^{-\frac{1}{2}} K_{pn} K_{red}^{-\frac{1}{2}} [A'_M]^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (2.35)$$

Zakres ciśnienia parcjalego, w którym wakanse tlenowe i domieszki akceptorowe stanowią dominujące nośniki ładunku jest jedynym, w którym przewodnictwo protonowe może zachodzić. Dzięki domieszkowaniu akceptorowemu koncentracja wakansów tlenowych jest wyższa niż w przypadku materiału niedomieszkowanego, a jony domieszek ze względu na swoją małą ruchliwość nie wnoszą wkładu do całkowitego przewodnictwa materiału. W przypadku uwodnienia materiału koncentracja defektów protonowych jest wprost proporcjonalna do koncentracji wakansów tlenowych w warunkach suchych, a zatem materiał może być przewodnikiem protonowym.

Wraz z dalszym wzrostem ciśnienia parcjalego tlenu koncentracja dziur rośnie zgodnie z równaniem (2.35), a zatem dla odpowiednio dużych wartości ciśnienia, koncentracja dziur zaczyna przewyższać koncentrację akceptorów i dziury stają się dominującym defektem dodatnim (obszar III na rys. 2.2). W warunkach obojętnych, ale o wysokim ciśnieniu parcjalego tlenu uproszczone równanie elektroobojętności przyjmuje postać:

$$p \approx [A'_M] \quad (2.36)$$

Równanie (2.36) definiuje koncentrację dziur, która jest stała. Natomiast równania opisujące koncentrację pozostałych defektów przedstawiono poniżej:

$$[v_{O}^{\bullet}] = K_{red} K_{pn}^{-2} [A'_M]^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

$$[O_i^{\prime\prime}] = K_{AF} K_{red}^{-1} K_{pn}^2 [A'_M]^{-2} p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (2.38)$$

$$n = K_{pn} [A'_M]^{-1} \quad (2.39)$$

Ponieważ w tym zakresie ciśnienia parcjalego tlenu dominującymi defektami są dziury elektronowe i domieszki akceptorowe, materiał jest półprzewodnikiem typu p lub mieszanym przewodnikiem jonowo-elektronowym, którego przewodnictwo nie zmienia się wraz z ciśnieniem parcjalego tlenu.

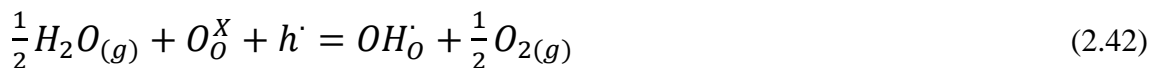
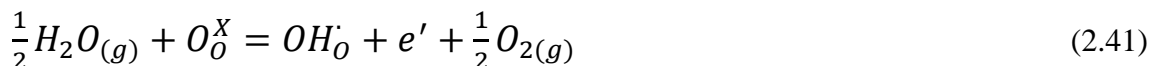
Wraz z dalszym wzrostem ciśnienia parcjalego tlenu zgodnie z równaniem (2.38) rośnie koncentracja jonów tlenowych w pozycjach międzywęzłowych. Ich koncentracja w warunkach silnie utleniających zrównuje się i następnie przewyższa koncentrację domieszek akceptorowych (obszar IV na rys. 2.1). W takich warunkach dominującymi defektami są dziury

elektronowe i jony tlenowe w pozycjach międzywęzłowych, co oznacza, że materiał wykazuje właściwości półprzewodnika typu p, a domieszkowanie nie ma wpływu na właściwości materiału. Uproszczone równanie elektroobojętności wyrażone jest wzorem (2.24), a koncentracje defektów opisane równaniami (2.25) – (2.28).

Na podstawie przedstawionej analizy można zauważyć, że przewodnictwo elektryczne materiału może mieć charakter jonowy tylko w takim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu, w którym wakanse tlenowe i domieszki akceptorowe są dominującymi defektami. Szerokość tego zakresu jest zależna od wielu właściwości zastosowanego materiału, np.: szerokości przerwy energetycznej i zastosowanego domieszkowania. W związku z tym, dobrymi wysokotemperaturowymi przewodnikami protonowymi są najczęściej domieszkowane akceptorowo tlenki o szerokiej przerwie energetycznej.

2.3.3. Powstawanie defektów protonowych

Nośnikami ładunku w tlenkach przewodzących protonowo są defekty protonowe, które powstają w reakcji pary wodnej i wakansów tlenowych tzn. w reakcji uwodnienia opisanej równaniem (2.11). Niemniej jednak, istnieją również inne reakcje, w których mogą powstawać defekty protonowe. Reakcje te opisano równaniami (2.40)- (2.42).



W reakcjach (2.40) i (2.41) na każdy wytworzony defekt protonowy przypada jeden elektron. Oznacza to, że materiał, w którym zachodzi jedna z tych reakcji jest albo mieszanym przewodnikiem protonowo-elektronowym (w sytuacji gdy ruchliwości obu defektów nie różnią się znacznie) albo półprzewodnikiem typu n (w przypadku dużo większej ruchliwości elektronów w paśmie przewodnictwa). Reakcja (2.42) z kolei wymaga dziur elektronowych do tworzenia defektów protonowych, a więc materiał w warunkach suchych musi być zdominowany przez dziury elektronowe. Materiał, w którym dziury elektronowe są dominującym defektem w warunkach suchych, nie jest dobrym kandydatem na przewodnik jonowy, ponieważ nawet przy założeniu wprowadzenia znacznej ilości defektów protonowych w reakcji (2.42) dziury elektronowe ze względu na większą niż jony ruchliwość mają duży udział w przewodności całkowitej. Można zatem przyjąć, że w tlenku o dominującym



przewodnictwie protonowym dominuje jedynie reakcja opisana równaniem (2.11): $H_2O_{(g)} + v_{\ddot{O}} + O_{\ddot{O}}^{\times} = 2OH_{\ddot{O}}$.

W tlenku o dominującym przewodnictwie protonowym w warunkach suchych, kiedy ciśnienie parcjale pary wodnej jest bardzo niskie, koncentracja wakansów tlenowych jest wysoka i określona poprzez koncentrację domieszek zgodnie z równaniem (2.31). Wraz z rosnącym ciśnieniem parcjale pary wodnej następuje wzrost koncentracji defektów protonowych kosztem istniejących wakansów tlenowych. W tej sytuacji uproszczone równanie elektroobojętności ma postać:

$$[OH_{\ddot{O}}] + 2[v_{\ddot{O}}] \approx [A'_M] \quad (2.43)$$

Z równania (2.43) oraz równania (2.12) opisującego stałą reakcji tworzenia defektów protonowych wynika równanie na koncentrację defektów protonowych:

$$[OH_{\ddot{O}}] = 2^{-2}K_{OH} \left(\sqrt{1 + \frac{8[A'_M]}{p_{H_2O} * K_{OH}}} - 1 \right) p_{H_2O} \quad (2.44)$$

Podstawiając równanie (2.44) do równania (2.43) uzyskuje się wzór opisujący zależność koncentracji wakansów tlenowych od ciśnienia parcjale pary wodnej:

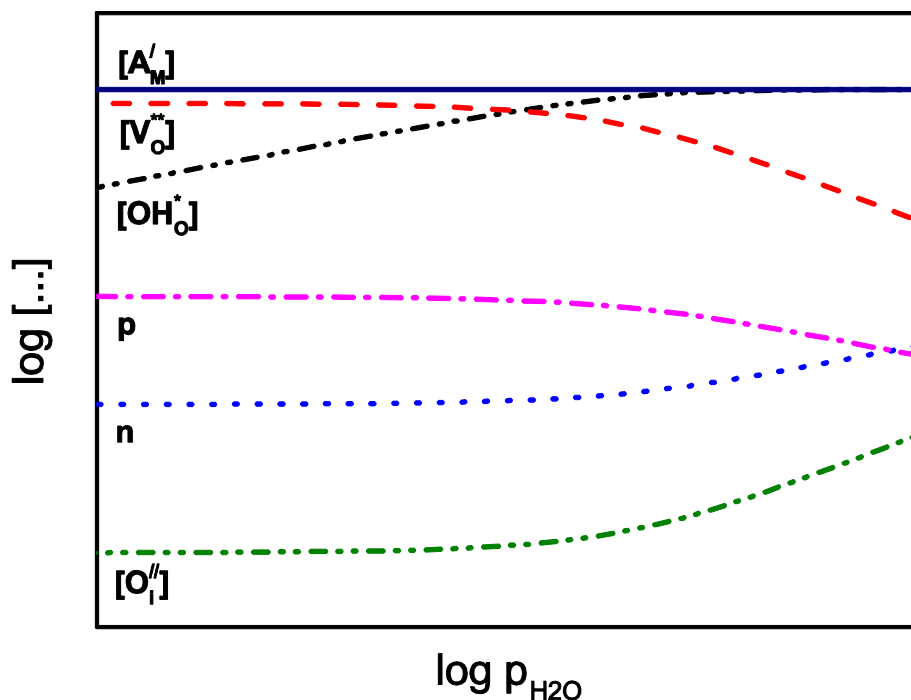
$$[v_{\ddot{O}}] = 2^{-4}K_{OH} \left(\sqrt{1 + \frac{8[A'_M]}{p_{H_2O} * K_{OH}}} - 1 \right)^2 p_{H_2O} \quad (2.45)$$

Analogicznie korzystając z równań wiążących ze sobą koncentracje poszczególnych defektów (przedstawionych w tabeli 2.2) w tlenku zdefektowanym w podsieci tlenowej wyznacza się równania na zależność koncentracji tlenu międzywęzłowego, elektronów i dziur od ciśnienia parcjale pary wodnej:

$$[O_i''] = 2^4 K_{AF} K_{OH}^{-1} \left(\sqrt{1 + \frac{8[A'_M]}{p_{H_2O} * K_{OH}}} - 1 \right)^{-2} p_{H_2O}^{-1} \quad (2.46)$$

$$n = 2^2 K_{red}^{\frac{1}{2}} K_{OH}^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \left(\sqrt{1 + \frac{8[A'_M]}{p_{H_2O} * K_{OH}}} - 1 \right)^{-1} p_{H_2O}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.47)$$

$$p = 2^{-2} K_{pn} K_{red}^{-\frac{1}{2}} K_{OH}^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \left(\sqrt{1 + \frac{8[A'_M]}{p_{H_2O} * K_{OH}}} - 1 \right) p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (2.48)$$



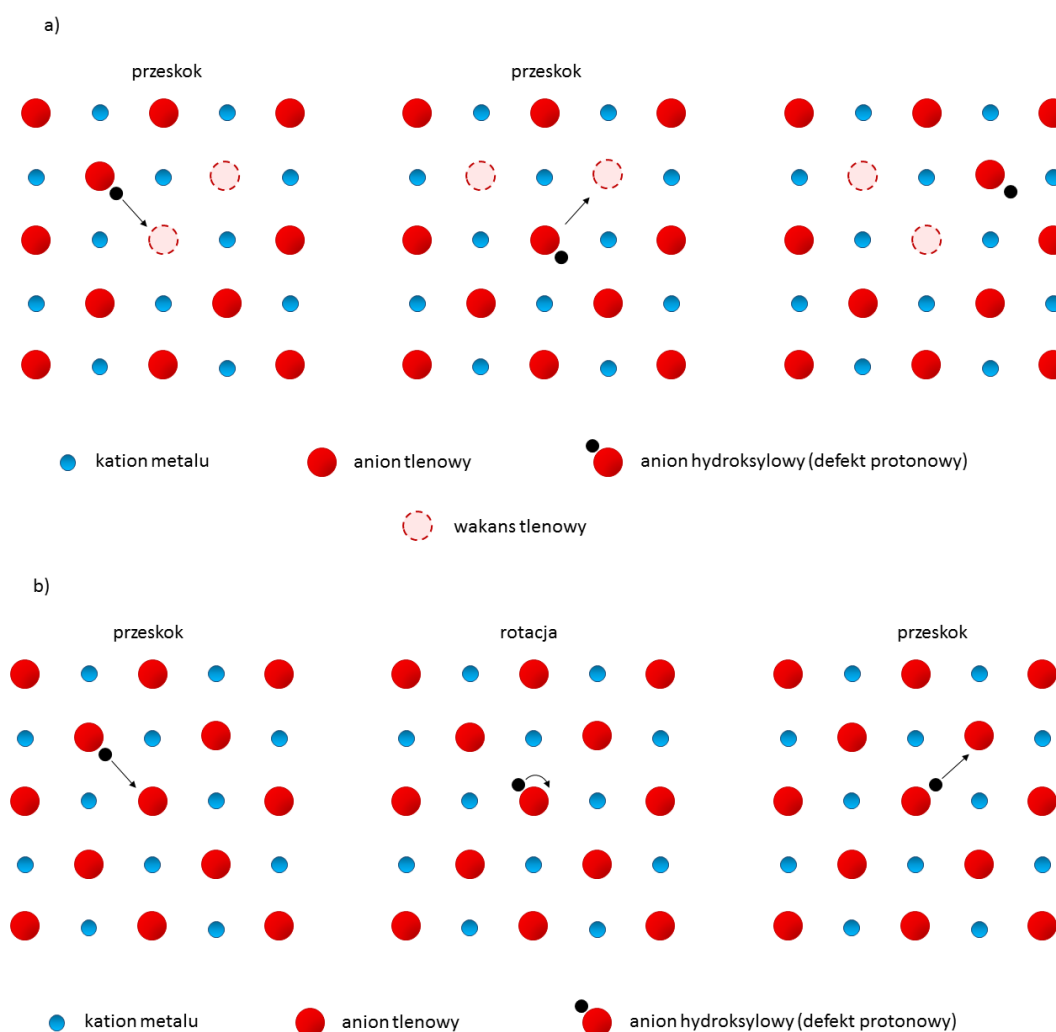
Rysunek 2.3 Zależność koncentracji defektów od ciśnienia paralnego pary wodnej w wysokotemperaturowym przewodniku protonowym

Na podstawie równań (2.44) – (2.48) sporządzono wykres koncentracji poszczególnych defektów w funkcji ciśnienia paralnego pary wodnej i przedstawiono na rysunku 2.3. Z przedstawionych zależności wynika, że w warunkach niskiego ciśnienia paralnego pary wodnej wakanse tlenowe są dominującym nośnikiem ładunku i ich koncentracja nie zmienia się wraz ze zmianą ciśnienia. Koncentracja defektów protonowych wraz ze wzrostem ciśnienia paralnego pary wodnej rośnie aż do wartości ciśnienia, powyżej którego defekty protonowe stają się defektami dominującymi i ich koncentracja osiąga stałą wartość. Jednocześnie koncentracja wakansów tlenowych zaczyna maleć. W warunkach gdy defekty protonowe są dominującym nośnikiem ładunku materiał staje się nimi nasycony i dalszy wzrost ciśnienia paralnego pary wodnej nie ma wpływu na ich koncentrację. Zatem w wyniku zwiększania ciśnienia paralnego pary wodnej w otoczeniu przewodnika protonowego jego przewodność powinna rosnąć aż do momentu, w którym materiał staje się nasycony defektami protonowymi, a potem przyjąć wartość stałą.

2.4. Mechanizmy przewodnictwa protonowego w ciałach stałych

W literaturze dotyczącej przewodnictwa protonowego^{5,6,10-13} opisano dwa rodzaje mechanizmów przewodnictwa, które są uważane za podstawowe w ciałach stałych przewodzących protonowo: mechanizm nośnikowy i mechanizm Grotthussa. Oba mechanizmy zostały schematycznie przedstawione na rysunku 2.4.

W mechanizmie nośnikowym (rys. 2.4.a) proton przemieszcza się razem z „nośnikiem”, z którym jest związany. W przypadku tlenkowego przewodnika protonowego nośnikiem jest jon tlenowy, który współtworzy defekt protonowy. W mechanizmie nośnikowym „cały” defekt protonowy przemieszcza się w strukturze krystalicznej przeskakując pomiędzy sąsiednimi niezajętymi pozycjami w podsieci tlenowej struktury krystalicznej. Taki mechanizm, oprócz wysokiej koncentracji defektów protonowych, wymaga także wysokiej koncentracji wakansów tlenowych. Obecnie uważa się, że mechanizm nośnikowy nie występuje w wysokotemperaturowych przewodnikach protonowych, ale jest obecny w niektórych materiałach przewodzących protony w niskich temperaturach^{6,13}.



Rysunek 2.4 Graficzne przedstawienie mechanizmu przewodnictwa protonowego w ciałach stałych: a) mechanizm nośnikowy, b) mechanizm Grotthussa.

Drugi mechanizm transportu protonów w ciele stałym jest nazywany mechanizmem Grotthussa ze względu na jego podobieństwo do mechanizmu przewodnictwa jonowego wody opisanego przez Theodora von Grotthussa w 1805 roku ²⁰. W ramach teorii von Grotthussa proton w wodzie jest związany w jonie hydroniowym (H_3O^+) i przemieszcza się poprzez wiązanie wodorowe do sąsiadującej cząsteczki wody. W takim procesie sąsiadująca cząsteczka staje się nowym jonem hydroniowym, a dotychczasowy jon zamienia się w cząsteczkę wody. Poprzez kolejne przeskoki pomiędzy jonami hydroniowymi i cząsteczkami wody możliwy jest dalekozasięgowy transport jonów. Analogicznie, w tlenkowych przewodnikach protonowych (rys. 2.4.b) proton jest związany w defekcie protonowym (OH_O), ale może przeskakiwać do kolejnych jonów tlenowych w strukturze krystalicznej (O_O^x). Transport składa się z dwóch etapów: przeskoku oraz reorientacji przestrzennej. Podczas przeskoku proton przemieszcza się z defektu protonowego do najbliższego sąsiedniego jonu tlenowego. W wyniku tego procesu uprzedni defekt protonowy zamienia się w jon tlenowy, a jon tlenowy, który „przyjął” proton staje się defektem protonowym. W ten sposób następuje przeniesienie defektu protonowego w strukturze krystalicznej. Niemniej jednak, aby możliwy był dalekozasięgowy transport protonów potrzebny jest etap drugi, w którym zachodzi taka reorientacja przestrzenna defektu protonowego aby proton znalazł się bliżej innego sąsiedniego jonu tlenowego w strukturze krystalicznej. W ten sposób proton może przeskakiwać pomiędzy kolejnymi pozycjami jonów tlenowych w kryształach. W takim mechanizmie jony tlenowe są „uwięzione” w swoich pozycjach natomiast protony są „swobodne”, skąd pochodzi druga, stosowana zamiennie, nazwa transportu swobodnych protonów. Uznaje się, że ten mechanizm jest dominującym mechanizmem transportu protonów w wysokotemperaturowych przewodnikach protonowych ^{6,12,13}.

Należy zauważyć, że opisane mechanizmy przewodzenia protonów polegają na pokonywaniu pewnej bariery energetycznej, a zatem przewodnictwo protonowe w tlenkach jest zjawiskiem typu aktywacyjnego. W takich zjawiskach definiuje się pojęcie energii aktywacji czyli energii potrzebnej do zajścia pewnego procesu (tu transportu protonu). Energię aktywacji E_a można powiązać z przewodnictwem jonowym za pomocą równania:

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.49)$$

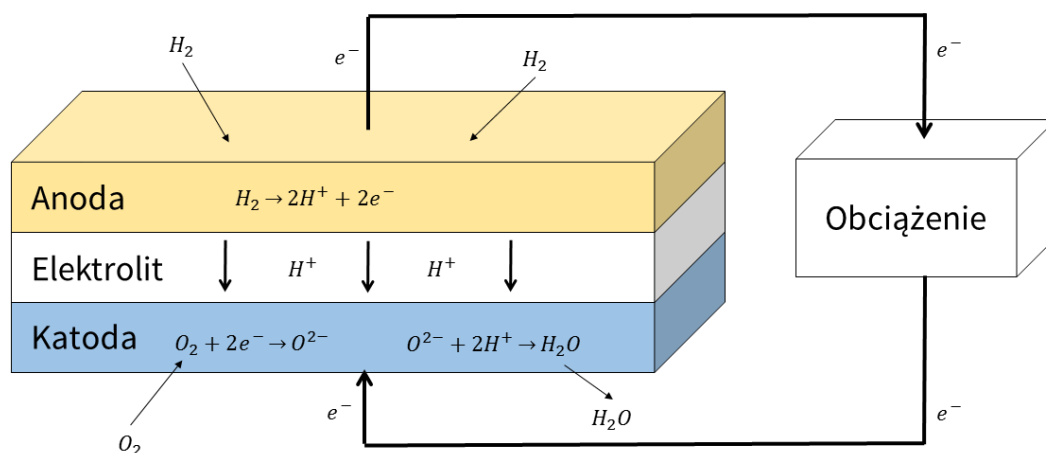
gdzie σ to przewodność, A czynnik stały, T temperatura wyrażona w kelwinach, a k stała Boltzmanna.

2.5. Zastosowania wysokotemperaturowych przewodników protonowych

Wysokotemperaturowe przewodniki protonowe mogą być zastosowane w wielu urządzeniach elektrochemicznych przeznaczonych do pracy ze związkami zawierającymi wodór. W szczególności są to urządzenia, których zadaniem jest wykrywanie, synteza, separacja, transport i składowanie związków wodoru lub też konwersja ich energii chemicznej^{8,13,21,22}. W takich urządzeniach wysokotemperaturowe przewodniki protonowe mogą być wykorzystane samodzielnie jako elektrolity, lub poprzez użycie razem z innym materiałem w postaci kompozytu jako inne elementy urządzeń elektrochemicznych np. elektrody.

2.5.1. Ogniwa paliwowe

Ważnym urządzeniem elektrochemicznym służącym do konwersji energii chemicznej na energię elektryczną jest ogniwo paliwowe. Ogniwo paliwowe najczęściej zbudowane jest z elektrolitu oraz dwóch elektrod – anody i katody. Elektrolit jest to materiał, który może przewodzić tylko jony²³. Anod jest elektroda, w kierunku której poruszają się jony ujemne – aniony –, natomiast w kierunku katody zmiierają jony dodatnie – kationy²⁴. Ogniwo paliwowe



Rysunek 2.5 Schemat protonowego ceramicznego ogniwa paliwowego.

rozdziela dwie substancje o różnych potencjałach chemicznych – paliwo, znajdujące się po stronie anody, oraz, utleniacz po stronie katody. Różnica potencjałów chemicznych paliwa i utleniacza jest źródłem wytwarzanej przez ogniwo energii elektrycznej.

Schematyczne przedstawienie ogniwa paliwowego z przewodnikiem protonowym zostało przedstawione na rysunku 2.5. W takim układzie jako paliwo zastosowano wodór, a jako utleniacz - tlen. Paliwo wodorowe oddziałuje z materiałem anody tworząc jon wodorowy i elektron zgodnie z następującą reakcją:



Po stronie katody tlen oddziałując z materiałem katody tworzy jon tlenowy:

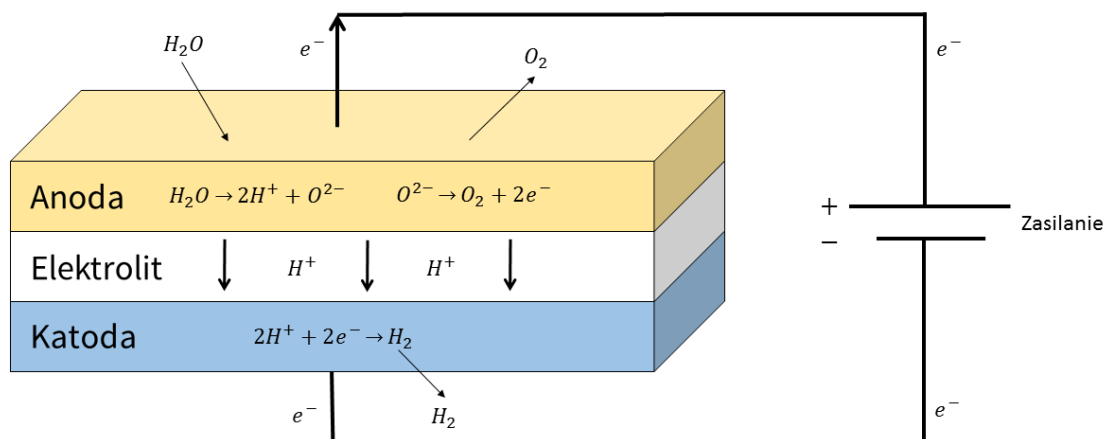


Jony wodorowe powstałe w wyniku reakcji anodowej dyfundują przez materiał elektrolitu w kierunku katody, gdzie wraz z jonami tlenowymi uczestniczą w reakcji tworzenia wody:



Elektrony wytwarzane po stronie katody nie mogą przejść przez warstwę elektrolitu, a więc ich transport odbywa się przez obwód zewnętrzny aż do katody, gdzie ulegają reakcji (2.50). Prąd płynący przez obwód zewnętrzny jest źródłem energii elektrycznej.

2.5.2. Elektrolizery

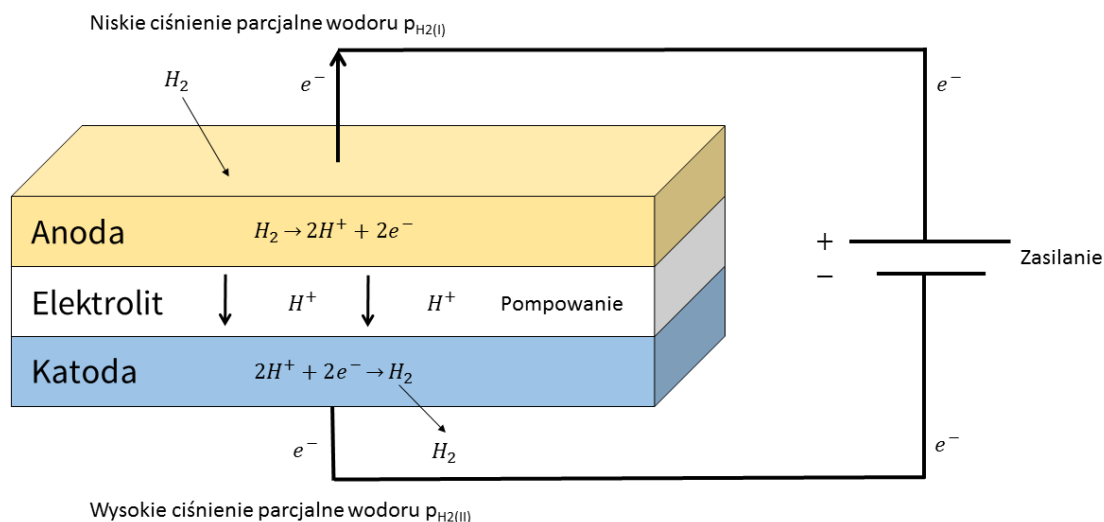


Rysunek 2.6 Schemat elektrolizera pary wodnej z elektrolitem przewodzącym protonowo.

Elektrolizery są urządzeniami służącymi do rozkładu pary wodnej na tlen i wodór, więc w uproszczeniu można stwierdzić, że urządzenie to działa odwrotnie do ogniwa paliwowego. Schemat urządzenia elektrochemicznego pracującego jako elektrolizer został przedstawiony na rysunku 2.6. W elektrolizerze po stronie anodowej znajduje się para wodna, która dysocjuje na jony tlenu i wodoru. Do anody i katody elektrolizera przyłożona jest różnica potencjałów, która wymusza transport protonów przez elektrolit. Jony tlenu po stronie katody oddają elektrony tworząc cząsteczki O_2 . Jon wodorowy po dotarciu do katody przyłącza elektron i formuje wodór, w reakcji odwrotnej do (2.50). Zatem w elektrolizerach, para wodna oraz energia elektryczna jest używana w celu produkcji oraz separacji wodoru i tlenu.

2.5.3. Pompy wodorowe

Pompa wodorowa, której schemat działania przedstawiono na rysunku 2.7, jest urządzeniem służącym do transportu wodoru w wybranym kierunku. W pompie wodorowej po jednej stronie urządzenia znajduje się gaz o wysokim ciśnieniu parcyjnym wodoru, który służy jako źródło wodoru. Gazowe źródło wodoru oddziałuje z elektrodą zgodnie z reakcją



Rysunek 2.7 Schemat pompy wodorowej z elektrolitem przewodzącym protonowo.

(2.50). Po drugiej stronie elektrolitu znajduje się przestrzeń wypełniona gazem o innym ciśnieniu parcyjnym wodoru. Zadaniem pompy wodorowej jest wytworzenie odpowiedniego ciśnienia parcyjnego wodoru w tej przestrzeni gazowej. W tym celu poprzez sterowanie różnicą potencjałów przyłożonych pomiędzy elektrodami wymusza się transport jonów wodorowych w wybranym kierunku – możliwe jest zarówno pobieranie wodoru ze źródła i zwiększanie ciśnienia parcyjnego w gazie docelowym oraz zmniejszanie ciśnienia parcyjnego wodoru w gazie docelowym poprzez wymuszanie transportu w kierunku odwrotnym.

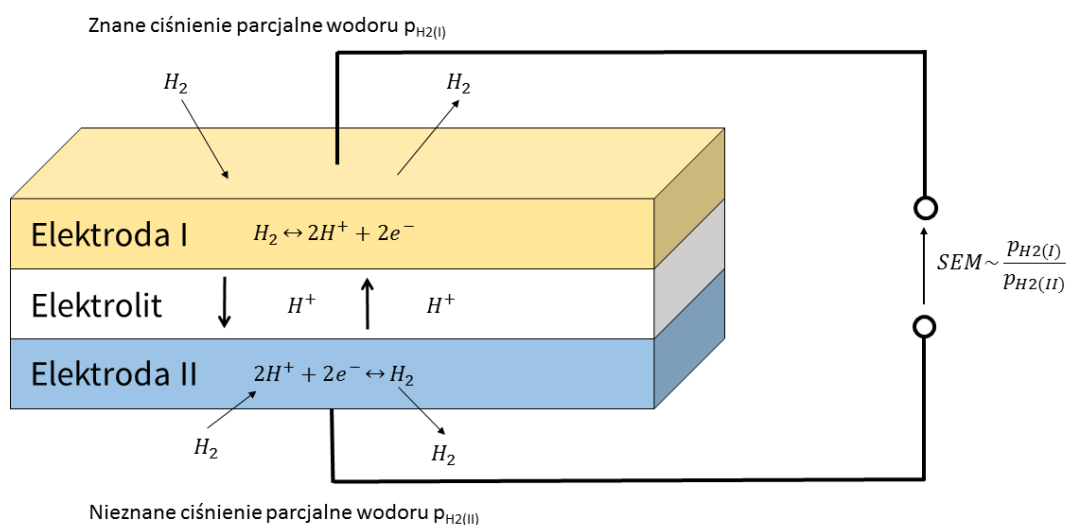
2.5.4. Czujniki gazu

Czujnik gazu jest urządzeniem służącym do wykrywania gazu. Przykładowy schemat czujnika wodoru przedstawiono na rysunku 2.8. Czujnik gazu, zbudowany z wysokotemperaturowego przewodnika protonowego jako elektrolitu i dwóch elektrod stosowany jest tak, aby rozdzielał dwa gazy o różnym ciśnieniu parcyjnym wodoru. Po stronie wyższego ciśnienia parcyjnego wodoru zachodzi reakcja dysocjacji wodoru (2.50), w wyniku czego powstaje proton i elektron. W wyniku różnicy koncentracji wodoru po obu stronach urządzenia, istnieje siła dążąca do zrównoważenia systemu, która wymusza przepływ jonów wodorowych przez elektrolit. Po stronie katody protony przyłączając elektrony tworzą

cząsteczki wodoru. Z uwagi na to, że po stronie anody istnieje nadmiar elektronów, a po stronie katody ich niedobór, istnieje różnica potencjałów pomiędzy elektrodami. Wytworzona siła elektromotoryczna zależy od różnicy ciśnień parcyjnych wodoru zgodnie z równaniem:

$$SEM = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2(I)}}{p_{H_2(II)}} \quad (2.53)$$

gdzie F to stała Faradaya, natomiast $p_{H_2(I)}$ i $p_{H_2(II)}$ to ciśnienia parcyjne wodoru odpowiednio po stronie anodowej i katodowej czujnika. Stosując gaz odniesienia, w którym ciśnienie parcyjne wodoru jest znane, po jednej ze stron czujnika można, na podstawie równania (2.53), obliczyć wartość ciśnienia parcyjnego wodoru w gazie o nieznanym składzie po drugiej stronie urządzenia. Oprócz czystego wodoru można także wykrywać inne związki zawierające wodór, gdyż te również cechują się różnymi ciśnieniami parcyjnymi wodoru²⁵. Z uwagi na to, że wysokotemperaturowe przewodniki protonowe mogą reagować na zmianę ciśnienia parcyjnego pary wodnej, zatem mogą zostać użyte jako czujniki wilgotności²⁶. Stosując wysokotemperaturowe przewodniki protonowe można wykrywać, nie tylko związki wodoru, ale także różne jego izotopy⁸.



Rysunek 2.8 Czujnik gazu wykorzystujący przewodnik protonowy.

Warto zauważyć, że czujniki gazowe są pierwszymi urządzeniami elektrochemicznymi wykorzystującymi wysokotemperaturowe przewodniki protonowe, które zostały zastosowane na skalę przemysłową⁸.

2.5.5. Inne urządzenia elektrochemiczne

Przedstawione urządzenia elektrochemiczne są jedynie przykładami możliwych zastosowań. W tabeli 2.3 przedstawiono listę możliwych zastosowań wysokotemperaturowych

przewodników protonowych wraz z odpowiednimi materiałami źródłowymi, w których je szczegółowo opisano.

Tabela 2.3 Przykładowe zastosowania przewodników protonowych w różnych urządzeniach elektrochemicznych.

Zjawisko	Proces	Urządzenie	Źródło			
Powstawanie siły elektromotorycznej	Generacja sygnału	Czujnik wodoru	8			
		Czujnik pary wodnej	8,26,27			
		Czujnik izotopów wodoru	8,28			
		Czujnik innych związków wodoru	8,25,29			
	Generacja energii elektrycznej	Ogniwo paliwowe zasilane:	• Wodorem	8,13,22,30,31		
			• Amoniakem	32		
			• Metanem	8,9		
			• innymi paliwami	8,33,34		
			Electrochemiczny transport wodoru	Separacja wodoru	Separator wodoru	8,35
					Pompa wodorowa	8,35,36
Regulator ciśnienia parcjalego wodoru	8,35					
Segregator izotopów wodoru	8					
Elektroliza	Reakcja	Elektrolizer pary wodnej	37,38			
		Elektrolizer siarkowodoru	39			
		Elektrolizer chlorowodoru	8			
		Segregator NO _x	8			
		Membrany do reaktorów chemicznych	40–45			

2.6. Materiały przewodzące protonowo

Wysokotemperaturowe przewodnictwo protonowe w tlenkach zostało po raz pierwszy przewidziane teoretycznie w roku 1964⁴⁶. Niedługo potem Stotz i Wagner potwierdzili eksperymentalnie, że ciśnienie parcjale pary wodnej ma wpływ na właściwości transportowe materiałów⁴⁷. Tlenek toru domieszkowany akceptorowo był pierwszym tlenkiem, który w warunkach wysokiego ciśnienia parcjalego tlenu w temperaturach powyżej 1200 °C wykazywał dominujące przewodnictwo protonowe⁴⁸.

W latach 80-tych zespół badawczy Iwahary opublikował szereg prac dotyczących przewodnictwa protonowego w materiałach o strukturze perowskitu^{37,38,49,50}. Spośród nich, dwa związki: cerian oraz cyrkonian baru okazały się szczególnie interesującymi przewodnikami protonowymi.

Cerian baru do dzisiaj jest jednym z materiałów o najwyższej przewodności protonowej rzędu 10⁻² S/cm w temperaturze 800°C⁵⁰. Z drugiej strony jest on podatny na reakcje chemiczne

z otaczającą atmosferą⁷. Jeśli w otoczeniu materiału jest obecny kwasowy gaz np. CO₂ lub H₂S to zachodzi reakcja z zasadowym barem, czego efektem jest odpowiednio powstanie węglanu lub siarczanu baru oraz dekompozycja materiału. Co więcej, badania cerianu baru pokazują, że nawet obecność pary wodnej może prowadzić do częściowej dekompozycji materiału poprzez utworzenie wodorotlenku baru⁵¹.

Cyrkonian baru jest przewodnikiem protonowym, którego zaletą jest wysoka stabilność chemiczna – nie ulega on reakcji i dekompozycji w wyniku reakcji z gazami kwasowymi i parą wodną⁵². Z drugiej strony uzyskanie gęstej ceramiki zbudowanej z tego materiału wymaga albo zastosowania bardzo wysokich temperatur podczas procesu spiekania⁵³, albo stosowania dodatków tlenków metali przejściowych^{54,55}. Kolejną wadą cyrkonianu baru jest to, że charakteryzuje się on wysoką rezystywnością granic międzyziarnowych, która w efekcie obniża całkowitą przewodność elektryczną ceramiki^{56,57}.

Oprócz perowskitów badania wysokotemperaturowego przewodnictwa protonowego dotyczyły również innych związków, np. tlenków ziem rzadkich⁵⁸, związków o strukturze fluorytu⁵⁹, pyrochloru⁶⁰ i związków o z rodziny LnBO₄ (gdzie Ln-atom lantanowca, B-metal V wartościowy)^{61,62}. Ostatnia grupa wydaje się być szczególnie interesująca, ponieważ można w niej znaleźć materiały stabilne chemicznie, które mogą być spiekane w temperaturach niższych niż cyrkonian baru. Ponadto materiały z grupy LnBO₄ nie zawierają baru, którego związki są lotne, przez co synteza tych materiałów może być mniej uciążliwa⁵³. W rodzinie związków LnBO₄ najwyższą przewodność wykazuje niobian lantanu⁶², który jest głównym przedmiotem badań niniejszej pracy.

3. Niobian lantanu

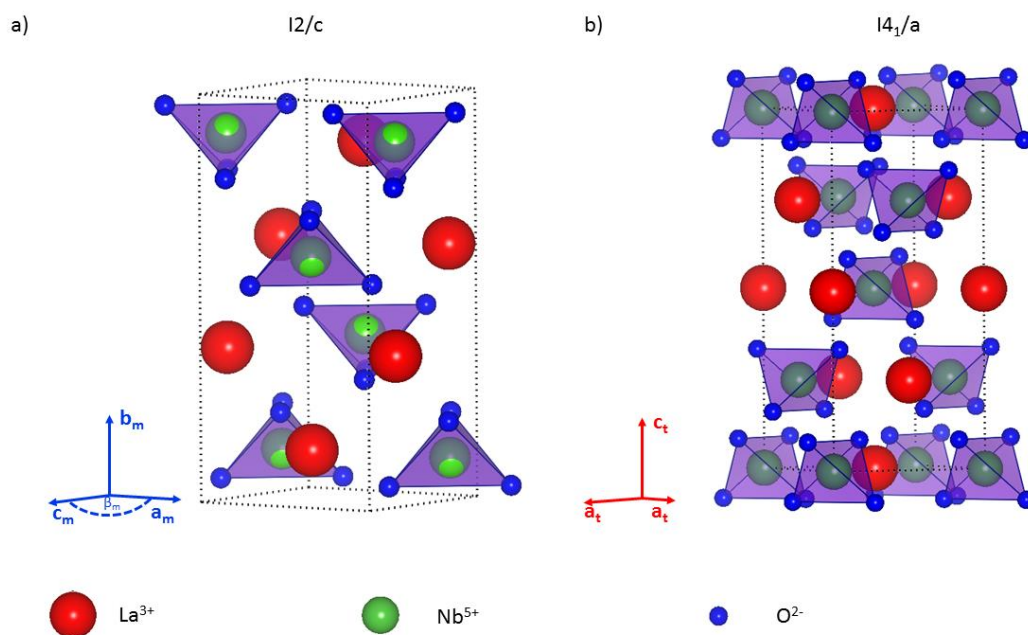
Niobian lantanu (LaNbO_4) jest związkami, który ze względu na swoje właściwości od kilku dekad budzi zainteresowanie badaczy na całym świecie. Pierwsze badania dotyczące struktury materiału opublikowano w latach sześćdziesiątych dwudziestego wieku^{63–65}. W latach siedemdziesiątych monokryształy niobianu lantanu syntezowano i badano pod kątem właściwości ferroelastycznych^{66–70}. W tej samej dekadzie pojawiły się pierwsze doniesienia o zjawisku luminescencji w materiale^{71,72}. Aż do końca dwudziestego wieku właśnie te właściwości wyznaczały główne kierunki badań nad LaNbO_4 . Kolejne ciekawe właściwości związku zbadano już w XXI wieku. W 2006 roku opublikowano pracę przedstawiającą niobian lantanu jako materiał o potencjalnym zastosowaniu w elektronice mikrofalowej⁷³. W tym samym roku pojawiły się także pierwsze doniesienia o wysokotemperaturowym przewodnictwie protonowym tego związku^{62,74}.

3.1. Struktura krystaliczna

Właściwości niobianu lantanu są bezpośrednio związane z jego strukturą krystaliczną, a zatem aby lepiej zrozumieć ten materiał jego analizę należy zacząć od właściwości strukturalnych. Niobian lantanu w zależności od temperatury, może występować w dwóch odmianach polimorficznych: jednoskośnej strukturze fergusonitu oraz tetragonalnej strukturze szelitu^{63–65}.

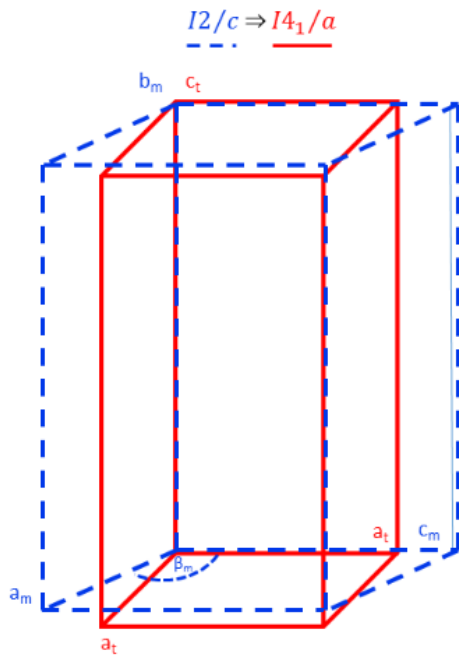
Niobian lantanu w niskich temperaturach ma strukturę minerału fergusonitu (YNbO_4), skąd pochodzi nazwa niskotemperaturowej struktury tego materiału⁶³. Jest to struktura jednoskośna, która w zależności od wyboru osi krystalograficznych oraz początku układu współrzędnych może być opisana jedną z trzech grup przestrzennych: $C2/c$, $I2/a$ lub $I2/c$ ^{66,75,76}, które wszystkie oznaczono numerem 15 w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych⁷⁷. W tej pracy jako grupę przestrzenną reprezentującą strukturę niobianu lantanu w niskich temperaturach przyjęto $I2/c$, ponieważ jest ona uznawana za jedną z najbardziej prawidłowych do opisu niskotemperaturowej struktury niobianu lantanu^{66,78–82}. Jest to struktura przestrzennie centrowana z dwukrotną osią obrotu skierowaną wzdłuż osi b_m oraz prostopadłą do niej płaszczyzną poślizgu z wektorem poślizgu wzdłuż osi krystalograficznej c_m . Komórka elementarna struktury jednoskośnej niobianu lantanu została przedstawiona na rysunku 3.1.a. Warto zauważyć, że struktura krystaliczna niobianu lantanu zbudowana jest z dwóch podstawowych elementów: jonu lantanu oraz tetraedru NbO_4^{3-} składającego się z czterech jonów tlenowych w narożnikach oraz jonu niobu w jego środku

geometrycznym. Jony wchodzące w skład tetraedru związane są ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi, natomiast wiązanie pomiędzy tetraedrami i jonami lantanu ma charakter jonowy⁷⁵. Lantan w strukturze jednoskośnej jest koordynowany ośmioma jonami tlenowymi. Liczba koordynacyjna niobu jest równa 4, ale tetraedr NbO_4^{3-} w strukturze jednoskośnej jest odkształcony. Odkształcenie tetraedru polega na tym, że dwie pary wiązań Nb-O w tetraedrze mają różne długości⁷⁵, zatem w strukturze jednoskośnej wyróżnia się dwie różne pozycje tlenu.



Rysunek 3.1 Model komórki elementarnej LaNbO_4 o strukturze a) fergusonitu i b) szelitu przygotowany za pomocą oprogramowania Vesta⁸³.

W wysokich temperaturach niobian lantanu ma strukturę krystaliczną analogiczną do minerału szelitu (CaWO_4)⁷⁶. Jest to struktura tetragonalna o grupie przestrzennej $I4_1/a$ ⁸⁴, która oznaczona jest numerem 88 w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych⁷⁷. Jest to struktura przestrzennie centrowana z czterokrotną osią śrubową skierowaną wzdłuż osi c_t oraz prostopadłą do niej płaszczyzną poślizgu z wektorem poślizgu wzdłuż osi a_t . Komórka elementarna tej struktury została przedstawiona na rysunku 3.1.b. Analogicznie do struktury jednoskośnej, zbudowana jest ona z dwóch podstawowych elementów: jonu lantanu La^{3+} oraz tetraedru $(\text{NbO}_4)^{3-}$. Liczba koordynacyjna jonu lantanu i niobu pozostaje niezmienną. Zmieniają się natomiast odległości pomiędzy kationami i anionami. W strukturze tetragonalnej wielościan koordynacyjny niobu jest foremny, a więc istnieje tylko jedna pozycja tlenu.



Rysunek 3.2 Transformacja parametrów komórki elementarnej podczas przemiany fazowej w niobianie lantanu.

Główna różnica pomiędzy obiema strukturami polega na wyższej symetrii wysokotemperaturowej struktury tetragonalnej oraz na zmianie wzajemnych położenia pomiędzy tetraedrami i jonami lantanowymi. Na rysunku 3.2 zaprezentowano zmiany jakim ulega komórka elementarna wraz z przemianą struktury jednoskośnej w tetragonalną. Opis przemiany komórki elementarnej wymaga wyjaśnienia oznaczeń osi krystalograficznych w obu strukturach. Po pierwsze oś krystalograficzna b_m w strukturze jednoskośnej odpowiada osi c_t w strukturze tetragonalnej.

Wraz z przemianą fazową podstawa wielościanu komórki elementarnej przekształca się z równoległoboku w kwadrat, a zatem parametry a_m i c_m struktury jednoskośnej przechodzą w a_t struktury tetragonalnej. Oznacza to, że różne wartości okresów periodyczności osi a_m i c_m wraz z przemianą stają się takie same, a kąt rozwarty w strukturze jednoskośnej β_m przechodzi w kąt prosty γ_t struktury tetragonalnej. Efektem przemiany fazowej ze struktury jednoskośnej do tetragonalnej jest zwiększenie symetrii obrotowej wokół pionowej osi komórki elementarnej (odpowiednio: b_m i c_t) z dwukrotnej do czterokrotnej. Zmiana kształtu komórki elementarnej wraz z przemianą fazową wynika ze zmian położenia atomów. Jony tlenowe mają teraz tylko jedną pozycję krystalograficzną, a więc tetraedry w strukturze tetragonalnej przestają być zniekształcone.

Przemiana fazowa pomiędzy wysoko- a niskotemperaturową strukturą w niedomieszkowanym niobianie lantanu zachodzi w temperaturze około 500°C^{65} i jest to przemiana fazowa drugiego rodzaju, a zatem taka, w której zmiana parametrów komórki elementarnej przebiega w sposób ciągły ⁸⁵.

3.2. Właściwości i zastosowania niobianu lantanu

3.2.1. Właściwości mechaniczne

Polimorfizm, obserwowany w przypadku niobianu lantanu, ma istotne znaczenie dla jego właściwości. Ciekawym przykładem są właściwości mechaniczne tego materiału.

W niskich temperaturach niobian lantanu o strukturze jednoskośnej, wykazuje właściwości ferroelastyczne^{67,69,70,86}, natomiast w wysokotemperaturowej strukturze tetragonalnej materiał jest paraelastykiem⁸⁴.

Ferroelastyczność to zjawisko, którego szczegółowy opis teoretyczny przedstawił Aizu⁸⁷. W uproszczeniu ferroelastyczność jest to mechaniczny odpowiednik zjawisk takich jak ferromagnetyzm czy ferroelektryczność. Oznacza to, że w przypadku przyłożenia zmiennej zewnętrznej siły do materiału ferroelastycznego obserwowana jest pętla histerezy zależności pomiędzy naprężeniem a przyłożonym zewnętrznym obciążeniem. Aby zjawisko ferroelastyczne było możliwe w materiale muszą istnieć, przy zerowym obciążeniu mechanicznym przyłożonym z zewnątrz, co najmniej dwie energetycznie równoważne orientacje kryształu zwane domenami. Pod wpływem siły przyłożonej z zewnątrz możliwe jest przełączanie pomiędzy domenami. W efekcie orientacja krystaliczna materiału przy zerowym obciążeniu zależy od historii obciążeń jakim materiał został poddany. Oznacza to, że materiał ferroelastyczny jest w stanie „pamiętać” przyłożone naprężenie.

Po raz pierwszy zjawisko ferroelastyczności w niobianie lantanu zostało zaobserwowane w roku 1976 przez Tsunekawę i Takei⁶⁹. W późniejszych pracach wykazali oni, że za to zjawisko odpowiedzialne jest współistnienie dwóch domen krystalicznych, rozdzielonych poprzez granicę bliźniaczą występującą płaszczyznach krystalicznych (201) i $(10\bar{2})$ ⁷⁰. W związku z tym w niobianie lantanu o strukturze jednoskośnej istnieją naprężenia samoistne, które zanikają wraz z przemianą fazową do wysokotemperaturowej struktury paraelastycznej^{86,88–90}.

Przemiana fazowa, której ulega niobian lantanu zmienia nie tylko jego właściwości elastyczne, ale również termomechaniczne. Współczynnik rozszerzalności cieplnej wraz z przemianą fazową zmienia się blisko dwukrotnie. Dla materiału o strukturze jednoskośnej zawiera się on w zakresie $(14 - 18) \times 10^{-6} 1/^\circ C$, natomiast materiał o strukturze tetragonalnej cechuje się współczynnikiem z zakresu $(7 - 8) \times 10^{-6} 1/^\circ C$ ^{91,92}. Zmiana współczynnika rozszerzalności cieplnej wraz z przemianą fazową sprawia, że dobrą metodą wyznaczania temperatury przemiany fazowej niobianu lantanu są badania pomiaru rozszerzalności cieplnej materiału^{73,91–93}.

Inną własnością niskotemperaturowej fazy niobianu lantanu jest ujemny współczynnik Poissona, obserwowany w przypadku rozciągania lub ściskania materiału w wyróżnionym kierunku krystalograficznym⁹⁴.

Ze względu na ten interesujący zestaw właściwości mechanicznych niobian lantanu jest materiałem o potencjalnym zastosowaniu w ceramikach z pamięcią kształtu, czujnikach dużych sił, absorberach energii mechanicznej lub jako materiał ochronny o wysokiej odporności na zużycie mechaniczne^{86,91,95}.

3.2.2. Niobian lantanu w optyce i elektronice

Z punktu widzenia przewodnictwa elektronowego niobian lantanu jest izolatorem. W zależności od źródła podawana wartość przerwy energetycznej niobianu lantanu jest w zakresie od 3,8 eV do 5 eV⁹⁶⁻⁹⁸. Wiadomo również, że szerokość przerwy energetycznej zależy od struktury krystalicznej, przykładowo Arai i współpracownicy⁹⁶ otrzymali wartości 3,8 eV dla struktury jednoskośnej i 4,2 eV dla tetragonalnej. Szeroka przerwa energetyczna sprawia, że niobian lantanu wzbudzany promieniowaniem ultrafioletowym lub rentgenowskim emituje odpowiednio światło niebieskie lub w zakresie ultrafioletu⁹⁸. Oprócz właściwości luminescencyjnych w niobianie lantanu o strukturze jednoskośnej obserwuje się zjawisko dwójłomności optycznej⁹⁹. Właściwości optyczne obserwowane w materiale otwierają drogę do jego zastosowania w wielu różnych urządzeniach optycznych; począwszy od luminoforów, poprzez technologie wyświetlaczy 3D, po ogniwa słoneczne^{71,72,96,98,100,101}.

Niobian lantan jest ceramiką, która może być przeznaczona do pracy w elektronice wysokich częstotliwości, ponieważ ma względnie wysoki współczynnik względnej przenikalności elektrycznej i dobroci układu rezonansowego oraz bliski zeru współczynnik cieplny częstotliwości rezonansowej^{73,102}.

3.2.3. Niobian lantanu jako przewodnik protonowy

W 2006 roku pojawiły się pierwsze informacje dotyczące przewodnictwa protonowego domieszkowanych niobianów i tantalów ziem rzadkich⁶². W tej publikacji Haugrud i Norby pokazali, że domieszkowany akceptorowo wapniem niobian lantanu wykazuje najwyższą w tej grupie materiałów przewodność protonową rzędu 10^{-3} S/cm w temperaturze 800°C w wilgotnych atmosferach, zarówno utleniających jak i redukujących^{62,103}. Warto zaznaczyć, że liczba przenoszenia protonów w niobianie lantanu w zakresie temperatur od 400 do 800°C jest niemalże równa jedności, co oznacza że przewodność protonowa jest w przybliżeniu równa przewodności całkowitej tego materiału^{62,74}. Niobian lantanu jest, według Haugruda i Norby'ego⁶², przewodnikiem protonowym o najwyższej przewodności wśród związków niezawierających w składzie baru lub strontu.

Przewodność domieszkowanego akceptorowo niobianu lantanu jest o rząd wielkości niższa od tej obserwowanej w materiałach o strukturze perowskitu⁷⁴. Niemniej jednak, zdecydowana dominacja składowej protonowej w przewodnictwie całkowitym w szerokim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu oraz temperatury czyni ten materiał bardzo obiecującym. Wpływ przewodnictwa elektronowego na przewodność całkowitą w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do około 900°C jest minimalny dzięki szerokiej przerwie energetycznej^{96–98} niobianu lantanu. Kolejną zaletą materiału jest jego stabilność w atmosferach zawierających dwutlenek węgla¹⁰⁴, amoniak²⁵ lub lotne związki organiczne²⁵.

Zarówno prace eksperymentalne¹⁰⁵ jak i symulacje komputerowe¹⁰⁶ sugerują, że powstawanie defektów kationowych w niobianie lantanu nie jest korzystne energetycznie. Taka sytuacja sprzyja przewodnictwu protonowemu, ponieważ powstawanie defektów kationowych mogłyby spowodować zmniejszenie udziału składowej protonowej w przewodności całkowitej na rzecz innych nośników ładunku. Na podstawie symulacji komputerowych stwierdzono, że najniższa energia odpowiada tworzeniu anionowego defektu Frenkla¹⁰⁶ co sprzyja odstępstwom od stechiometrii w podsieci tlenu. W związku z tym w domieszkowanym akceptorowo niobianie lantanu w niskich ciśnieniach parcjalnych pary wodnej struktura defektów punktowych jest zgodna z tą opisaną w podrozdziale 2.3.2. Taka struktura defektów jest korzystna dla powstawania wysokich koncentracji wakansów tlenowych, które następnie w reakcji uwodnienia materiału mogą zostać zamienione na defekty protonowe. Entalpia standardowa reakcji uwodnienia ΔH_{hydr}^0 niobianu lantanu wynosi, w zależności od źródła, od -115 do -120 kJ/mol, a entropia ΔS_{hydr}^0 od -120 do -140 J/mol^{62,74,107}. Takie wartości parametrów termodynamicznych powodują, że reakcja uwodnienia jest korzystna energetycznie aż do temperatur rzędu 800–900°C¹⁰⁸ czego efektem jest nasycenie materiału defektami protonowymi i dominujące przewodnictwo protonowe niobianu lantanu.

Energia aktywacji przewodnictwa protonowego niobianu lantanu zależy od jego struktury krystalicznej. Jest ona zazwyczaj dwukrotnie wyższa dla materiału o strukturze jednoskośnej niż w przypadku struktury tetragonalnej^{78,93,109–111}. Aby wyjaśnić przyczyny tej różnicy należy bardziej szczegółowo przeanalizować wielkości, które wpływają na wartość energii aktywacji. Na energię aktywacji składa się energia potrzebna do powstania nośników ładunku oraz energia potrzebna do wprawienia ich w ruch. W wysokich ciśnieniach parcjalnych tlenu i temperaturach poniżej 800°C niobian lantanu jest nasycony defektami protonowymi^{62,74}, zatem energia aktywacji zależy jedynie od energii potrzebnej do wprowadzenia ładunków w ruch. Współczynnikiem określającym „energetyczny koszt” reorientacji i przeskoku protonu

w ramach mechanizmu Grotthussa jest entalpia ruchliwości protonów $\Delta H_{m,H^+}$. W niobianie lantanu ta wielkość jest zależna od struktury krystalicznej materiału. Entalpia ruchliwości protonów wynosi odpowiednio 35 kJ/mol^{62,74,78} i 57 kJ/mol⁷⁸ dla fazy wysoko- i niskotemperaturowej niobianu lantanu. Niemniej jednak różnica pomiędzy entalpią ruchliwości protonów w obu strukturach jest zbyt mała aby mogła wyjaśnić różnicę wartości energii aktywacji. Badania eksperymentalne^{76,78} i prace symulacyjne⁷⁸ wskazują na to, że w niobianie lantanu na transport dalekozasięgowy protonu składają się dwa rodzaje przeskoków: przeskoki pomiędzy tlenami współtworzącymi tetraedr NbO_4^{3-} oraz przeskoki pomiędzy tlenami w sąsiadujących ze sobą tetraedrach, przy czym czynnikiem najbardziej ograniczającym dalekozasięgowy transport protonów są przeskoki pomiędzy tetraedrami⁷⁸. W temperaturach poniżej przemiany fazowej ze struktury tetragonalnej do jednoskośnej (zakres temperaturowy około 200°C–500°C) parametry komórki elementarnej ulegają dynamicznym zmianom wraz z malejącą temperaturą, czego efektem jest oddalanie się od siebie tetraedrów NbO_4^{3-} . Przeskok protonu pomiędzy coraz bardziej oddalonymi od siebie tetraedrami jest bardziej kosztowny energetycznie⁷⁶. W wyniku tych przemian strukturalnych powstaje dodatkowy czynnik strukturalny powodujący zwiększenie mierzonej energii aktywacji⁷⁸. Wraz z dalszym spadkiem temperatury dynamika zmian strukturalnych niobianu lantanu zmniejsza się^{76,78,108,112}, w efekcie czego zmiany strukturalne nie mają już wpływu na energię aktywacji, która w tym zakresie temperaturowym odpowiada wartości odpowiadającej entalpii ruchliwości protonów w strukturze jednoskośnej^{78,108}.

3.2.4. Wpływ domieszkowania akceptorowego na transport jonowy

Aby zwiększyć koncentrację defektów protonowych w materiale niobian lantanu domieszkuje się akceptorowo. Od roku 2006 pojawiło się wiele prac dotyczących wpływu domieszkowania akceptorowego zarówno w podsieci lantanu, jak i niobu na właściwości tego materiału. Wyniki symulacji komputerowych¹⁰⁶ sugerowały, że w przypadku domieszkowania w podsieci lantanu najbardziej korzystne energetycznie jest domieszkowanie wapniem, natomiast w przypadku domieszkowania w podsieci niobu - tytanem. Ponadto w materiałach domieszkowanych w podsieci niobu obliczono¹⁰⁶, że domieszkowanie sprzyja pułapkowaniu defektów protonowych wokół domieszki, w efekcie czego domieszkowanie w podsieci niobu jest mniej korzystne dla przewodnictwa niż domieszkowanie w podsieci lantanu. W przypadku domieszkowania w podsieci lantanu zbadano takie pierwiastki jak Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Ce, Pr i Yb^{62,74,78,82,93,104–107,109–119}, natomiast w przypadku domieszkowania w podsieci niobu były to: B, Al, Si, Ti, Mn, Ga, Ge, Zr, In i Sn^{82,106,114,116,117,120}.

W materiałach domieszkowanych akceptorowo w podsioci lantanu najwyższą przewodność protonową odnotowano w przypadku zastosowania jako domieszki wapnia^{74,107,109} lub strontu^{78,115}. Zastosowanie innych, niż Ca i Sr, domieszek akceptorowych nie powodowało tak korzystnych zmian przewodnictwa. Co więcej, często prowadziło do powstawania faz obcych w materiale. Wyjątkiem na tym tle i jednocześnie ciekawym przypadkiem jest niobian lantanu domieszkowany magnezem¹¹⁸, w którym odnotowano przewodność całkowitą wyższą niż w przypadku materiałów domieszkowanych wapniem lub strontem oraz zaskakująco niską energię aktywacji przewodnictwa dla struktury jednoskośnej. Niemniej jednak, ze względu na brak szczegółowych badań dotyczących parcjalnych przewodnictw w tym materiale nie wiadomo jaką część przewodnictwa całkowitego stanowi przewodnictwo protonowe.

Niobian lantanu domieszkowany akceptorowo w podsioci niobu, zgodnie z przewidywaniami symulacji obliczeniowych, cechuje się niższą przewodnością protonową niż materiały domieszkowane w podsioci lantanu. Najwyższe wartości osiągnięto w przypadku domieszkowania tytanem¹²⁰, jednakże wartości te były o rząd wielkości niższe od tych osiągniętych dla domieszkowania w podsioci lantanu. Co więcej, domieszkowanie w podsioci niobu często skutkowało powstawaniem faz obcych, które dodatkowo pogarszały właściwości transportowe materiału^{114,120}. Podsumowując można stwierdzić, że najlepszymi przewodnikami protonowymi wśród domieszkowanych akceptorowo niobianów lantanu są te domieszkowane wapniem lub strontem w podsioci lantanu.

Zastosowanie domieszkowania akceptorowego, zarówno w podsioci lantanu, jak i niobu, w celu zwiększenia przewodności protonowej niobianu lantanu ma swoje ograniczenia. Nietolerancja niobianu lantanu na odstępstwa od stechiometrii w podsioci kationów powoduje, że próg rozpuszczalności domieszek akceptorowych w materiale jest stosunkowo niski i zwykle nie przekracza 1–2% molowych^{105,114,119}.

3.2.5. Niobian lantanu domieszkowany izowalencyjnie

Zastosowanie niobianu lantanu jako elektrolitu stałego przewodzącego protony w urządzeniach elektrochemicznych wiąże się z szeregiem wyzwań. Podstawowe z nich wynikają z polimorfizmu tego materiału. Duża zmiana współczynnika rozszerzalności cieplnej związana z przemianą fazową tego materiału sprawia, że trudno jest znaleźć inne materiały, które są do niego dopasowane. Brak dopasowania właściwości termicznych pomiędzy poszczególnymi elementami urządzenia elektrochemicznego może doprowadzić

do powstawania naprężeń mechanicznych i w skrajnych przypadkach spowodować uszkodzenie lub zniszczenie urządzenia^{21,22}. Co więcej, wysoka energia aktywacji przewodnictwa niskotemperaturowej fazy niobianu lantanu jest zjawiskiem niepożądanym z punktu widzenia przewodnictwa protonowego. W związku z powyższym korzystna jest taka modyfikacja niobianu lantanu, aby materiał miał strukturę tetragonalną w całym zakresie temperaturowym: od temperatury pokojowej do temperatury wytwarzania oraz pracy urządzeń elektrochemicznych (zazwyczaj 600-900°C^{8,13,21,22}). Taka sytuacja jest korzystna z dwóch względów. Po pierwsze, materiał nieulegający przemianie fazowej ma stały współczynnik rozszerzalności cieplnej. Po drugie, energia aktywacji przewodnictwa protonowego jest niska w fazie tetragonalnej, a zatem można spodziewać się wyższych wartości przewodności protonowej w takim materiale.

Jednym ze sposobów wpływu na strukturę materiału jest domieszkowanie izowalencyjne. Domieszkowanie izowalencyjne polega na częściowej zamianie jednego z pierwiastków w niobianie lantanu pierwiastkiem o tej samej wartościowości. Analogicznie do domieszkowania akceptorowego materiał można domieszkować zarówno w podsięci niobu, jak i lantanu. Niemniej jednak to właśnie na domieszkowanie izowalencyjne w podsięci niobu zwracają uwagę doniesienia literaturowe jako na metodę wpływu na temperaturę przemiany fazowej materiału^{92,93,121,122}. W przeciwieństwie do domieszek akceptorowych rozpuszczalność pierwiastków izowalencyjnych w niobianie lantanu jest wysoka i może sięgnąć 30–40% molowych^{121,122}. Wysoka rozpuszczalność domieszek umożliwia wprowadzenie znaczących modyfikacji struktury niobianu lantanu.

W doniesieniach literaturowych można odnaleźć informacje na temat domieszkowania izowalencyjnego pierwiastkami z grupy V układu okresowego pierwiastków: V^{122–124} i Ta^{92,93,121}. Domieszkowanie izowalencyjne wanadem powoduje stabilizację wysokotemperaturowej fazy niobianu lantanu – struktury tetragonalnej¹²². Efektem tego jest obniżanie temperatury przemiany fazowej wraz z rosnącą koncentracją wanadu. W przypadku gdy, koncentracja domieszki przekracza 25% mol. materiał ma strukturę tetragonalną w temperaturze pokojowej¹²². Odwrotny efekt jest obserwowany w przypadku zastosowania tantalu jako domieszki izowalencyjnej^{92,93,121}, a zatem tantal jest stabilizatorem struktury jednoskośnej.

Aby wyjaśnić dlaczego domieszki izowalencyjne mogą stabilizować jedną ze struktur niobianu lantanu można posłużyć się diagramem fazowym Bastide'a¹²⁵, który został przedstawiony na rysunku 3.3. Diagram przedstawia struktury związków o wzorze ogólnym

akceptorowo^{92,93,121,122}. Niemniej jednak jest to interesujący temat badań, a badanie nowych domieszek izowalencyjnych może doprowadzić do odkrycia nowych materiałów o interesujących właściwościach.

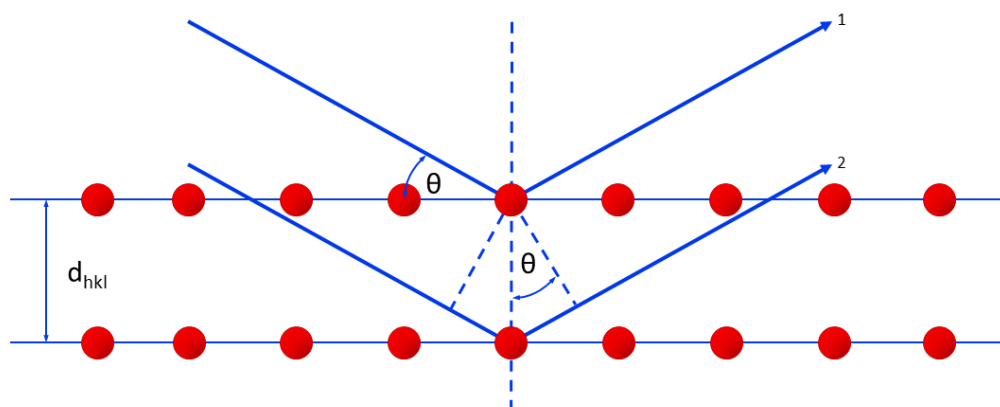
4. Metodyka badawcza

4.1. Badanie właściwości strukturalnych

4.1.1. Dyfrakcyjne metody badań strukturalnych

Dyfrakcyjne metody badań strukturalnych są podstawowymi narzędziami służącymi do określania struktury krystalicznej ciał stałych. Wykorzystuje się w nich zjawisko dyfrakcji wiązki neutronów, elektronów lub promieni rentgenowskich, czego naturalną konsekwencją jest podział tych metod na trzy grupy nazywane odpowiednio: neutronografią, elektronografią lub rentgenografią strukturalną¹²⁷. Metody dyfrakcyjne pozwalają na identyfikację podstawowych cech charakterystycznych struktury takich jak grupa przestrzenna, parametry komórki elementarnej i położenie w niej atomów.

Wszystkie te metody, niezależnie od wykorzystywanego źródła promieniowania, wykorzystują prawa dyfrakcji promieniowania w kryształach. Prawa te sformułowano na podstawie rozważań oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z kryształami przedstawionych niezależnie przez Maxa von Lauego w 1912 roku oraz Williama H. i Williama L. Braggów w 1913 roku¹⁴. Punktem wyjścia dla rozważań Lauego było podobieństwo dyfrakcji promieni rentgenowskich do zjawiska ugięcia fali światła widzialnego na siatkach dyfrakcyjnych. Braggowie natomiast porównywali je do zjawiska odbicia promieni świetlnych od ścian kryształu¹⁴. W tej pracy do opisu dyfrakcji promieniowania w kryształach posłużono się podejściem Braggów.



Rysunek 4.1 Dyfrakcja promieni rentgenowskich w kryształach.

Oddziaływanie pomiędzy promieniami rentgenowskimi, a przykładową, prymitywną, dwuwymiarową siecią krystaliczną przedstawiono na rysunku 4.1. W przypadku oświetlenia kryształu wiązką promieni rentgenowskich padających pod kątem θ do jego powierzchni

(tzw. kąt odbłyску) promienie rentgenowskie ulegają odbiciu od kolejnych płaszczyzn krystalograficznych. Konstruktywna interferencja (wzmocnienie) następuje dla promieni, których całkowita różnica dróg optycznych jest równa całkowitej wielokrotności długości fali padającego promieniowania. Ten warunek zwany jest prawem Braggów i opisany jest wzorem:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (4.1)$$

gdzie n jest liczbą naturalną (tzw. rzędem ugięcia), λ długością fali promieniowania, d_{hkl} odległością międzypłaszczyznową dwóch płaszczyzn o wskaźnikach hkl , a θ jest kątem odbłyску. W badaniach metodami dyfrakcyjnych przeprowadza się pomiar intensywności promieniowania odbitego od kryształu w funkcji kąta θ , w wyniku którego powstaje, tak zwany, dyfraktogram. Dyfraktogram jest to wykres składający się z szeregu refleksów dyfrakcyjnych występujących tylko dla ściśle określonych wartości kąta. Rozkład refleksów jest charakterystyczny dla danej struktury krystalicznej i dzięki temu, może służyć do identyfikacji struktury nieznanego materiału, na przykład, poprzez porównanie jej z istniejącą bazą widm dyfrakcyjnych kryształów.

W początkowym stadium rozwoju metod dyfrakcyjnych przedmiotem badań były monokryształy. W czasach obecnych do pomiarów stosuje się również sproszkowane polikryształy co znacznie upraszcza pomiar oraz preparatykę próbek. Najpopularniejszą metodą pomiarową jest dyfraktometria rentgenowska oznaczana w literaturze angielskojęzycznej skrótem XRD (z ang. X-Ray Diffraction)¹²⁸. XRD jest podstawową metodą użytą w tej pracy w celu identyfikacji składu fazowego próbek oraz analizy parametrów strukturalnych wytworzonych materiałów.

4.1.2. Metoda Rietvelda

Metoda Rietvelda^{129–133} to technika obliczeniowa opracowana przez Hugo M. Rietvelda w 1967 roku pozwalająca na numeryczne wyznaczenie parametrów struktury krystalicznej na podstawie danych otrzymanych metodami rentgenografii lub neutronografii strukturalnej. Metoda ta polega na dopasowywaniu pewnego modelu obliczeniowego do dyfraktogramu będącego wynikiem pomiaru. Technika obliczeniowa wykorzystuje nieliniową metodę najmniejszych kwadratów, a zatem dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych odbywa się poprzez minimalizację funkcji χ^2 określonej wzorem:

$$\chi^2 = \sum_i w(\theta_i) [y_{obs}(\theta_i) - y_{mdl}(\theta_i)]^2 \quad (4.2)$$

gdzie $y_{obs}(\theta_i)$ i $y_{mdl}(\theta_i)$ są odpowiednio obserwowanymi i obliczonymi intensywnościami promieniowania ugiętego pod kątem θ_i , a $w(\theta_i) = 1/y(\theta_i)$ jest wagą statystyczną. Funkcję pozwalającą na obliczenie intensywności dla danego kąta θ_i określa się wzorem:

$$y_{mdl}(\theta_i) = s \sum_K I(\theta_K, \mathbf{x}_s) \phi(\theta_i - \theta_K, \mathbf{x}_p) + b(\theta_i, \mathbf{x}_t) \quad (4.3)$$

gdzie K oznacza wskaźniki h, k, l płaszczyzn wnoszących wkład do całkowitej intensywności promieniowania rozproszonego pod kątem θ_i . Należy zauważyć, że funkcja $y_{mdl}(\theta_i)$ składa się z czterech elementów: funkcji I , ϕ i b oraz czynnika skali s . Pierwszy z nich jest całkowitą intensywnością K -tego refleksu dyfrakcyjnego Bragga. Ten element modelu jest funkcją parametru \mathbf{x}_s zależnego od struktury, tj. między innymi od grupy symetrii, parametrów komórki elementarnej i położenia atomów w komórce elementarnej. Element ϕ określa profil refleksu dyfrakcyjnego i jest zależny od \mathbf{x}_p zawierającego w sobie zarówno parametry odpowiadające właściwościom instrumentu pomiarowego (poszerzenie instrumentalne refleksu) oraz mikrostruktury materiału (rozmiar krystalitów, naprężenia wewnętrzne materiału). Trzeci element jest to funkcja tła pomiarowego b opisana parametrem \mathbf{x}_t , który w przypadku gdy próbka nie zawiera faz amorficznych wynika z rozpraszania niekoherentnego, termicznego rozpraszania dyfuzyjnego i rozpraszania promieniowania przez powietrze. Ostatni element modelu, czynnik skali s , jest skalarnym parametrem służącym do skalowania całej funkcji względem rzeczywistego pomiaru. Poprzez zmianę parametrów zawartych w \mathbf{x}_s , \mathbf{x}_p i \mathbf{x}_t oraz czynnika skali s zmienia się wartości $y_{mdl}(\theta_i)$ tak, aby funkcja w równaniu (4.3) osiągnęła minimum. W przypadku gdy model dobrze reprezentuje dane eksperymentalne parametry zawarte w \mathbf{x}_s i \mathbf{x}_p , na przykład wymiary komórki elementarnej lub rozmiar krystalitów, można uznać za rzeczywiste właściwości materiału.

W celu oceny dokładności z jaką model opisuje wyniki eksperymentu wyznacza się parametry dopasowania R . Pierwszy parametr, R_{wp} , opisuje stopień dopasowania modelu do doświadczalnych danych i zdefiniowany jest następująco:

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w(\theta_i) [y_{obs}(\theta_i) - y_{mdl}(\theta_i)]^2}{\sum_i w(\theta_i) [y_{mdl}(\theta_i)]^2} \quad (4.4)$$

Drugi parametr, R_{exp} , przedstawia wartość oczekiwaną dopasowania, to jest taką, jaką by otrzymano przy idealnym dopasowaniu modelu do danych doświadczalnych. Parametr ten opisany jest wzorem:

$$R_{exp}^2 = \frac{N - par}{\sum_i w(\theta_i) [y_{mdl}(\theta_i)]^2} \quad (4.5)$$

gdzie N jest liczbą punktów pomiarowych, natomiast par jest liczbą parametrów modelowanej funkcji.

Stosunek R_{wp}/R_{exp} daje wielkość nazywaną parametrem GOF (z ang. *goodness of fit*), który określa jakość dopasowania. Im mniejsza wartość GOF tym model dokładniej odwzorowuje dane pomiarowe. GOF powinien mieć jak najmniejszą wartość, ale nie mniejszą niż 1 (GOF mniejszy niż 1 nie wskazuje na bardzo dobre dopasowanie, ale na wadliwy model o zbyt dużej ilości stopni swobody).

Ograniczeniem parametryzacji opisu jakości dopasowania jest to, że osiągnięcie pożądanego wartości GOF nie oznacza otrzymania poprawnego, w sensie fizycznym, wyniku. Zatem w metodzie Rietvelda opis parametryczny jest wspomagany przez reprezentację graficzną, np. poprzez wykres różnicowy modelowanych funkcji i wyników pomiarowych.

4.1.3. Opis pomiarów metodą rentgenografii strukturalnej

Materiały wytworzone w ramach niniejszej pracy poddano analizie z wykorzystaniem dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert firmy Philips wyposażonego w lampę rentgenowską o anodzie miedzianej. Długość fali emitowanego promieniowania wynosiła $\lambda_{CuK\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$ i $\lambda_{CuK\alpha 2}=1,54439 \text{ \AA}$. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 700°C . Pomiary w temperaturach wyższych niż pokojowa zostały wykonane z wykorzystaniem przystawki temperaturowej Anthon Paar HT-1200 oven.

W temperaturze pokojowej wykonano pomiary w zakresie kątów 2θ od 10° do 120° ze skokiem o $0,02^{\circ}$ i czasem pomiaru równym 12 s/krok. Otrzymane dyfraktogramy przeanalizowano pod kątem składu fazowego porównując otrzymane wyniki z wynikami zgromadzonymi w rentgenowskiej bazie danych^{134,135}. W przypadku gdy materiał był jednofazowy przeprowadzono analizę metodą Rietvelda w celu wyznaczenia parametrów komórki elementarnej materiału. Jako modele strukturalne służące za punkt wyjściowy do obliczeń wykonanych tą techniką przyjęto strukturę jednoskośną fergusonitu (grupa przestrzenna nr 15, I2/c)⁷⁵ lub tetragonalną szelitu (grupa przestrzenna nr 88, I4₁/a)⁸⁴. Kształt refleksu dyfrakcyjnego reprezentowano poprzez zastosowanie funkcji pseudo - Voigta¹³², a jako model tła pomiarowego wykorzystano funkcję wielomianową. Obliczenia techniką Rietvelda przeprowadzono za pomocą oprogramowania Full Prof. Suite¹³⁶ oraz PANalytical HighScore Plus¹³⁷.

W przypadku pomiarów wysokotemperaturowych zastosowano różne warunki pomiarowe. W zależności od temperatury pomiar prowadzono w zakresie kątów 2θ od 20°

do 70° z krokiem $0,02^\circ$ i czasem pomiaru wynoszącym 6 s/krok lub w zakresie kątów 2θ od 20° do 115° z krokiem $0,02^\circ$ i czasem pomiaru wynoszącym 8 s/krok. Analizę właściwości strukturalnych wykonano analogicznie do tej przeprowadzonej dla temperatury pokojowej.

4.1.4. Badania przemian strukturalnych materiału: parametr uporządkowania i tensor odkształceń samoistnych

Przemiana fazowa jest zjawiskiem, w którym dochodzi do zmiany fazy termodynamicznej materiału. Ehrenfest wprowadził system klasyfikacji przemian fazowych⁸⁵, w myśl którego przemiany dzieli się na przemiany pierwszego, drugiego i wyższych rodzajów. Przemiana fazowa n-tego rodzaju to taka, która wykazuje nieciągłość pochodnej n-tego rzędu funkcji energii swobodnej Gibbsa układu ulegającego danej przemianie. Oznacza to, że przemiana pierwszego rodzaju charakteryzuje się nieciągłością pierwszej pochodnej tej funkcji, drugiego rodzaju drugiej, itd. W badaniach strukturalnych obserwuje się przemiany fazowe pierwszego i drugiego rodzaju, a głównym empirycznym sposobem ich klasyfikacji jest obecność lub brak ciepła utajonego w przemianie fazowej odpowiednio pierwszego i drugiego rodzaju¹³⁸⁻¹⁴⁰.

Niobian lantanu ulega strukturalnej przemianie fazowej drugiego rodzaju, a zatem w tej pracy skupiono się na analizie teoretycznej przemiany drugiego rodzaju. Szczególne znaczenie dla teoretycznego opisu przemiany fazowej drugiego rodzaju ma teoria opracowana przez Lwa Dawidowicza Landau'a, który „za pionierskie teorie dotyczące fazy skondensowanej (...)” otrzymał w 1962 roku nagrodę Nobla¹⁴¹. Teoria Landau'a^{138,140} każdej ciągłej przemianie fazowej przypisuje tzw. parametr uporządkowania η , którego niewielka zmiana powoduje zmianę symetrii układu. Parametr η posiada następujące własności:

- W fazie o wyższej symetrii parametr uporządkowania wynosi 0, a w fazie o niższej symetrii jest różny od zera.
- Parametr dąży do zera w sposób ciągły, podczas gdy temperatura zmierza do temperatury przemiany.
- Poniżej punktu krytycznego parametr porządku nie jest w pełni określony, to jest może przyjmować w tych samych warunkach termodynamicznych dwie lub więcej różnych wartości.

W ramach swojej teorii Landau uzależnił gęstość potencjału termodynamicznego (tutaj energii swobodnej Gibbsa) nie tylko od parametrów termodynamicznych układu (np. temperatura, ciśnienie), ale także od parametru uporządkowania, a zatem:

$$G = f(p, T, \eta) \quad (4.7)$$

Aby układ był stabilny muszą zostać spełnione następujące warunki (minimum energii swobodnej Gibbsa):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \eta}\right)_{p,T} = 0 \quad (4.8)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta^2}\right)_{p,T} > 0 \quad (4.9)$$

W założeniu teorii Landau'a potencjał termodynamiczny w sąsiedztwie punktu krytycznego można rozwinąć w szereg potęgowy względem parametru uporządkowania. Zatem stosując założenie niezmienniczości potencjału wobec zmiany znaku η , rozwinięcie potencjału w szereg ma postać:

$$G(\eta) = G_0 + \sum_{k=1}^n A_{2k} \eta^{2k}, \text{ gdzie } A_{2k} = \left. \frac{\partial^{2k} G}{\partial \eta^{2k}} \right|_{\eta=0} \quad (4.10)$$

Następnie, zanedbując wyższe wyrazy rozwinięcia otrzymuje się następujące równanie:

$$G(\eta) = G_0 + A_2 \eta^2 + A_4 \eta^4 \quad (4.11)$$

Podstawiając równanie (4.11) do warunku (4.8) otrzymuje się jedno nietrywialne rozwiązanie $\eta = \pm \sqrt{-\frac{A_2}{2A_4}}$. Parametr η musi być niezerowy poniżej temperatury przemiany fazowej T_0 oraz zmierzać do zera gdy temperatura osiągnie tę wartość, a zatem $A_2 \sim \frac{(T-T_0)}{T_0}$. Na tej podstawie otrzymuje się zależność parametru uporządkowania od temperatury:

$$\eta \sim \sqrt{\frac{T-T_0}{T_0}} \quad (4.12)$$

Niobian lantanu ulega przemianie paraelastyk-ferroelastyk w związku z czym w strukturze o niższej symetrii pojawiają się odkształcenia samoistne, których wartość, w przypadku przemiany drugiego rodzaju, powinna liniowo zależeć od parametru uporządkowania Landau'a¹⁴². Analiza zależności wartości odkształceń samoistnych od η jest cennym źródłem informacji o istocie przemiany fazowej w tym materiale oraz jego właściwościach strukturalnych.

Aby wyznaczyć wartości odkształcenia samoistnego w materiale należy powiązać teorię materiałów ferroelastycznych przedstawioną przez Aizu¹⁴³ z wzorami wiążącymi odkształcenia z parametrami komórki elementarnej wyprowadzonymi przez Schlenkera¹⁴⁴. Upřednio taka analiza odnosząca się w szczególności do przemian strukturalnych w niobianie lantanu została przeprowadzona m.in. przez Mielewczyk-Gryń^{112,142}. W niobianie lantanu istnieją dwa możliwe stany zorientowania kryształu ferroelastycznego, a zatem można wprowadzić dwa tensory odkształceń:

$$e_s(S_1) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{21} & 0 \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

$$e_s(S_2) = R e_s(S_1) R^T \quad (4.14)$$

gdzie S_1 i S_2 odnoszą się do dwóch możliwych stanów zorientowania, a R i R^T są odpowiednio macierzą rotacji o 90° wokół osi z oraz jej transpozycją. Parametry ε_{ij} można powiązać z parametrami komórki elementarnej poprzez równania:

$$\varepsilon_{11} = \frac{c_m \sin \beta_m}{a_t} - 1 \quad (4.15)$$

$$\varepsilon_{22} = \frac{a_m}{a_t} - 1 \quad (4.16)$$

$$\varepsilon_{33} = \frac{b_m}{c_t} - 1 \quad (4.17)$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = \frac{1}{2} \frac{c_m \sin \beta_m}{a_t} \quad (4.18)$$

Wielkości oznaczone indeksem dolnym m i t oznaczają parametry komórki elementarnej odpowiednio komórki jednoskośnej i tetragonalnej.

Ostatecznie korzystając z tensorów (4.13) i (4.14) można wprowadzić skalarny parametr odkształcenia samoistnego posługując się relacją:

$$\varepsilon_s^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij}^2 \quad (4.19)$$

W materiale ferroelastycznym ulegającym przemianie drugiego rodzaju skalarnie odkształcenie samoistne ε_s jest jednym z parametrów służących do opisu zmian strukturalnych zachodzących wskutek przemiany. Można zatem oczekiwać, że jest on związany z parametrem uporządkowania. Na podstawie wcześniejszych badań stwierdzono, że związek pomiędzy

skalarnym odkształceniem samoistnym i parametrem uporządkowania η jest następujący^{88,112,142}:

$$\eta = k_s \varepsilon_s \quad (4.20)$$

gdzie k_s jest liniowym współczynnikiem.

4.1.5. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X^{5,145}, XPS (z ang. X-ray photoelectron spectroscopy), jest to technika wykorzystująca u swoich podstaw zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne. Zachodzi ono na skutek naświetlania powierzchni materiału wiązką promieni rentgenowskich i polega na wybijaniu elektronów z powłok elektronowych pierwiastków. Mierząc energię kinetyczną emitowanych elektronów oraz znając energię promieniowania rentgenowskiego można obliczyć energię wiązania elektronu. Energia wiązania elektronu zależy nie tylko od pierwiastka, ale także od powłoki, z której wybijane są elektrony. Zatem, wiedząc, że energia wiązania elektronu na danej powłoce elektronowej zależy silnie od stopnia utlenienia atomu oraz od jego bezpośredniego otoczenia, można wykorzystać technikę XPS nie tylko do analizy składu, jak i stanu chemicznego badanego materiału.

Badania metodą XPS przeprowadzono w laboratorium Department of Materials Imperial College London w Wielkiej Brytanii we współpracy z dr. D. Paynem.

Powierzchnię sproszkowanych związków domieszkowanych antymonem badano spektrometrem fotoelektronów K-Alpha⁺ firmy Thermo Scientific. Badania przeprowadzono w niskiej próżni (ciśnienie 2×10^{-9} mbar). Układ pomiarowy był wyposażony w lampę rentgenowską o anodzie Al wyposażoną w monochromator i emitującą promieniowanie rentgenowskie $K\alpha$ o energii $h\nu = 1486,6$ eV oraz półsferyczny analizator zbudowany z detektorów 2D. Źródło promieniowania pracowało przy przyłożonym napięciu 12 kV oraz prądzie 6 mA. Rozmiar plamki naświetlanej na próbce wynosił $400 \mu\text{m}^2$. Dane były rejestrowane dla energii odcięcia wynoszącej 200 eV oraz 20 eV odpowiednio podczas pomiaru ogólnego (survey) oraz pomiarów dla poszczególnych pierwiastków. W celu ustalenia jednakowego poziomu odniesienia dla wszystkich pomiarów przyjęto, że linia C 1s ma energię wiązania równą 285,0 eV. Analizę uzyskanych wyników przeprowadzono wykorzystując program XPS Peak¹⁴⁶.

4.2. Badanie mikrostruktury ceramik

4.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Podstawową metodą obrazowania mikrostruktury wytworzonych materiałów zastosowaną w tej pracy była skaningowa mikroskopia elektronowa SEM (z ang. scanning electron microscopy). Mikroskop SEM to urządzenie wykorzystujące wiązkę elektronów, która uformowana przez układ elektrooptyczny przemiata (skanuje) punkt po punkcie obszar pomiarowy próbki. W wyniku oddziaływania wiązki z materiałem zachodzi emisja różnych cząstek, do najważniejszych zalicza się elektrony wtórne SE (z ang. secondary electrons), wstecznie rozproszone BSE (z ang. Back Scattered Electrons) oraz kwanty promieniowania rentgenowskiego¹⁴⁷. Detekcja jednego lub kilku typów emitowanych cząstek pozwala na obrazowanie powierzchni oraz identyfikację składu mierzonych materiałów.

Elektrony wtórne są to elektrony, które zostały wybite z powłok atomów próbki. Pochodzą one z atomów znajdujących się najbliżej skanowanej powierzchni i ich liczba silnie zależy od jej topografii. W związku z tym detekcja elektronów wtórnych jest nie tylko podstawową techniką obrazowania, ale również umożliwia powstawanie obrazów o najwyższej rozdzielczości dostępnej w technologii SEM.

Elektrony wstecznie rozproszone są to elektrony pochodzące z wiązki skanującej, które uległy odbiciu od atomów próbki. Intensywność ich emisji zależy w mniejszym stopniu, niż w przypadku elektronów wtórnych, od topografii materiału. Z drugiej strony na ich emisję silny wpływ ma liczba atomowa pierwiastków zawartych w badanym obszarze. Detektor wykrywający elektrony wstecznie rozproszone jest zatem czuły na skład materiału dzięki czemu obrazy otrzymane z użyciem takich detektorów cechują się wysokim kontrastem fazowym.

Promieniowanie rentgenowskie emitowane w wyniku bombardowania materiału wiązką elektronów ma dwojaki charakter: ciągły i charakterystyczny. Promieniowanie ciągłe powstaje w wyniku hamowania elektronów w polu elektrostatycznym jąder atomowych i nie dostarcza istotnych informacji o materiale. Natomiast promieniowanie charakterystyczne powstaje w wyniku emisji kwantu energii wskutek przejścia elektronu z wyższej powłoki elektronowej na wolne miejsce na niższej. Długość fali promieniowania charakterystycznego zależy od liczby atomowej pierwiastka, a więc wykorzystuje się je do identyfikacji składu chemicznego badanego materiału.

Badania mikrostruktury materiałów w tej pracy badawczej wykonano mikroskopem SEM FEI Quanta FEG 250 wraz z układem EDAX Apollo-XD. Urządzenie może wykonywać pomiary w trybie wysokiej i niskiej próżni oraz wyposażone jest w szereg detektorów, m.in.:

- Detektor Everharta-Thorneya ETD (z ang. Everhart-Thorney Detector) jest to detektor działający w trybie wysokiej próżni. W zależności od ustawionego trybu może on wykrywać elektrony wtórne, wstecznie rozproszone lub sygnał mieszany z obu rodzajów. Ze względu na wysoką precyzję jest głównie wykorzystywany do wykonywania obrazów wysokiej rozdzielczości w trybie elektronów wtórnych.
- Detektor szerokiego pola LFD (z ang. Large Field Detector) jest to podstawowy detektor dla trybu niskiej próżni. Jest czuły jedynie na elektrony wtórne. Służy on do obrazowania próbek nieprzewodzących, wymagających niskiej próżni lub do równoczesnego obrazowania dużej powierzchni próbki w małych powiększeniach.
- Detektor elektronów wstecznie rozproszonych BSED (z ang. Back Scattered Electrons Detector) jest to detektor zaprojektowany do detekcji elektronów wstecznie rozproszonych. Działa zarówno w trybie niskiej jak i wysokiej próżni.
- Detektor do mikroanalizy rentgenowskiej EDS (z ang. Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) jest to detektor charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego służący do analizy składu chemicznego materiałów.

Z uwagi na to, że niobian lantanu jest izolatorem na powierzchnię próbek nanoszono cienką warstwę złota i obrazowano w wysokiej próżni z wykorzystaniem detektora ETD.

4.2.2. Metoda wyznaczania średniej wielkości ziaren krystalicznych

Średnią wielkość ziaren wyznaczono na podstawie obrazów z mikroskopu SEM wykorzystując metodę liniową. Na obrazie SEM nanoszono prostą o określonej długości umieszczoną w losowym fragmencie obrazu pod losowym kątem. Następnie długość linii dzielono przez ilość przecinających ją granic międzyziarnowych. Przy odpowiednio dużej ilości przecięć tak obliczona wartość odpowiada średniej wielkości ziaren. Aby zapewnić jak najlepsze odwzorowanie rzeczywistej wartości wielkości ziaren, procedurę przeprowadzano co najmniej 15 razy dla każdej badanej próbki. Następnie obliczono średnią wartość obliczoną ze wszystkich linii zmierzonych dla każdego materiału.

4.3. Analiza termiczna

W badaniach przeprowadzonych w ramach tej pracy wykorzystano szereg metod z zakresu analizy termicznej, czyli technik pomiarowych, w których badane są zmiany termicznych właściwości materiału w funkcji temperatury.

Metody analizy termicznej użyte w pracy to:

- dylatometria,
- nisko- i wysokotemperaturowe pomiary ciepła właściwego,
- termograwimetria TG (z ang. thermogravimetry),
- skaningowa kalorymetria różnicowa DSC (z ang. differential scanning calorimetry),
- wysokotemperaturowa kalorymetria typu „drop-solution”.

Część pomiarów (w tym: TG, DSC, wysokotemperaturowe pomiary ciepła właściwego oraz kalorymetrię typu „drop-solution”) przeprowadzono we współpracy z grupą badawczą prof. A. Navrotsky z laboratorium Peter A. Rock Thermochemistry Laboratory na University of California Davis w Stanach Zjednoczonych.

4.3.1. Dylatometria

Dylatometria to technika badawcza polegająca na precyzyjnym pomiarze rozmiarów ciał stałych w funkcji temperatury. Na podstawie zmiany długości próbki w funkcji temperatury można wyznaczyć np. liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej korzystając ze wzoru ¹⁴⁸:

$$\frac{l_T - l_0}{l_0} = \alpha(T - T_0) \quad (4.21)$$

gdzie l_T i l_0 to odpowiednio długość próbki w temperaturze T , i T_0 , natomiast α jest liniowym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej. Ważnym jest aby wzór (4.21) stosować jedynie wtedy gdy długość zmienia się liniowo z temperaturą.

Do pomiarów wykorzystano dylatometr DIL 402 PC/4 firmy Netzsch. Pomiary wykonano w atmosferze ochronnej argonu. Program temperaturowy składał się z dwóch etapów: grzania ze stałą szybkością 2°C/min od 50° do 1000 °C, a następnie chłodzenia do temperatury pokojowej z taką samą szybkością. Współczynnik rozszerzalności cieplnej określono poprzez aproksymację liniową względnego wydłużenia materiału w funkcji zmiany temperatury.

4.3.2. Ciepło właściwe materiałów. Temperatura Debye'a i Einsteina.

Analiza zmiany ciepła właściwego w funkcji temperatury jest bardzo istotna dla poznania właściwości materiału.

Molowe ciepło właściwe definiuje się jako ¹⁴⁹:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (4.22)$$

gdzie U to energia wewnętrzna jednego mola danego ciała stałego.

Ciepło właściwe materiałów nieprzewodzących i niemagnetycznych jest związane jedynie z drganiami atomów wokół położeń równowagi, natomiast w przypadku materiałów przewodzących konieczne jest również uwzględnienie udziału elektronów.

W wysokich temperaturach można traktować atomy w kryształach jako klasyczne oscylatory harmoniczne o energii całkowitej $E=3kT$, zatem dla związku chemicznego składającego się z n atomów we wzorze sumarycznym molowe ciepło właściwe wynosi $C=3nR$. Takie przybliżenie nosi nazwę prawa Dulonga-Petita ¹²⁷.

W niskiej temperaturze przybliżenie klasyczne nie jest wystarczające, przez co reguła ta nie jest spełniona. W niskiej temperaturze ciepło właściwe rośnie wraz z temperaturą, a opisujący je model teoretyczny musi opierać się na gruncie mechaniki kwantowej. Zatem modele teoretyczne uwzględniające zmianę ciepła właściwego w zakresie niskich temperatur wychodzą z założenia, że drgające atomy są oscylatorami kwantowymi o dyskretnym rozkładzie energii.

Pierwsze wyjaśnienie zależności ciepła właściwego od temperatury zaproponował Einstein ^{127,149,150}. W ramach modelu Einsteina zakłada się, że wszystkie atomy w kryształach drgają z jedną charakterystyczną częstością ω_ϵ , w wyniku czego otrzymuje się następującą zależność temperaturową ciepła właściwego:

$$C_{Einstein}(T) = 3nR \left(\frac{\theta_\epsilon}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta_\epsilon}{T}\right) \left[\exp\left(\frac{\theta_\epsilon}{T}\right) - 1\right]^{-2} \quad (4.23)$$

gdzie temperatura Einsteina $\theta_\epsilon = \hbar\omega_\epsilon/k$ jest wielkością charakterystyczną dla danego ciała stałego. Wzór (4.23) w granicy wysokotemperaturowej ($T > \theta_\epsilon$) upraszcza się do reguły Dulonga-Petita. W niskich temperaturach ($T < \theta_\epsilon$) ciepło właściwe rośnie jak funkcja $\exp\left(-\frac{\theta_\epsilon}{T}\right)$. Taka zależność pomimo tego, że wyjaśnia wzrost ciepła właściwego z temperaturą

nie reprezentuje dobrze wyników eksperymentalnych, ponieważ w teorii Einsteina uwzględniony jest jedynie wpływ fononów optycznych.

Druga teoria^{127,149,150}, wprowadzona przez Debye'a, zakłada, że atomy drgają z różnymi częstotliwościami, ale prędkość rozchodzenia się tych drgań w ciele jest stała. W wyniku takiego założenia, otrzymuje się następujący wzór opisujący ciepło właściwe:

$$C_{Debye}(T) = 9nR \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.24)$$

gdzie θ_D jest cechą materiałową nazywaną temperaturą Debye'a, która określa maksymalną częstotliwość fononów akustycznych kryształu. W tym modelu ciepło właściwe w wysokich temperaturach także dąży do wartości $3nR$, natomiast w temperaturach niskich, znacznie poniżej θ_D jest proporcjonalne do T^3 . Teoria Debye'a lepiej niż teoria Einsteina opisuje niskotemperaturową zależność ciepła właściwego izolatorów od temperatury, ale jej ograniczeniem jest to, że uwzględnia jedynie drgania akustyczne atomów.

Niskotemperaturowe pomiary ciepła właściwego wykonano metodą relaksacji cieplnej¹⁵¹ w temperaturach poniżej 300 K wykorzystując urządzenie pomiarowe Physical Property Measurement System (PPMS) firmy Quantum Design. Urządzenie mierzy wartość ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu w funkcji temperatury. W pomiarach wykorzystano próbkę litą o masie nieprzekraczającej 200 mg. W celu analizy otrzymanych wyników zastosowano podejście, w ramach którego uwzględniono udział w całkowitym ciepłe właściwym zarówno fononów akustycznych, optycznych jak i elektronów. Wynik pomiaru ciepła właściwego opisano za pomocą sumy ważonej obu przednio opisanych modelowych funkcji teoretycznych oraz elektronowego ciepła właściwego. Analiza wyników prowadzona była dwuetapowo.

W pierwszym etapie analizowano ciepło właściwe dla bardzo niskich temperatur ($T < 8K$), w których wpływ fononów optycznych jest zaniedbywalny, a udział fononów akustycznych może być opisywany funkcją proporcjonalną do T^3 . Procedura obliczeniowa rozpoczynała się od wyznaczenia udziału elektronów i fononów akustycznych w ciepłe właściwym za pomocą wzoru:

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (4.25)$$

gdzie γ jest współczynnikiem Sommerfelda proporcjonalnym do gęstości stanów na poziomie Fermiego, a β jest powiązany z temperaturą Debye'a następującym równaniem:

$$\beta = 36\pi^4/5\theta_D^3 \quad (4.26)$$

Tak uzyskaną temperaturę Debye'a oraz współczynnik γ użyto jako parametry wejściowe do analizy wyniku pomiarowego w szerszym zakresie temperatur (2-300 K). W tym przypadku uwzględniono również wpływ fononów optycznych. Do dopasowania zastosowano funkcję:

$$C = \gamma T + wC_{Debye} + (1 - w)C_{Einstein} \quad (4.27)$$

gdzie w jest współczynnikiem wagowym, a C_{Debye} oraz $C_{Einstein}$ są zależnościami wynikającymi z przedstawionych wcześniej modeli, odpowiednio, Debye'a oraz Einsteina. Dzięki takiemu podejściu wyznaczono parametry θ_D oraz θ_e , które reprezentują właściwości fononów akustycznych i optycznych badanego materiału.

Przeprowadzono również pomiary w wysokich temperaturach (350-870K), w których materiał powinien spełniać regułę Dulonga-Petita. W tym zakresie temperatur wykorzystano system LabSYS_{Sevo} firmy Setaram. Przed pomiarem wykonano kalibrację urządzenia na wzorcu Al₂O₃, a sam pomiar wykonano na sproszkowanym materiale umieszczonym w tyglu platynowym w atmosferze ochronnej argonu.

4.3.3. Skaningowa kalorymetria różnicowa oraz termogravimetria

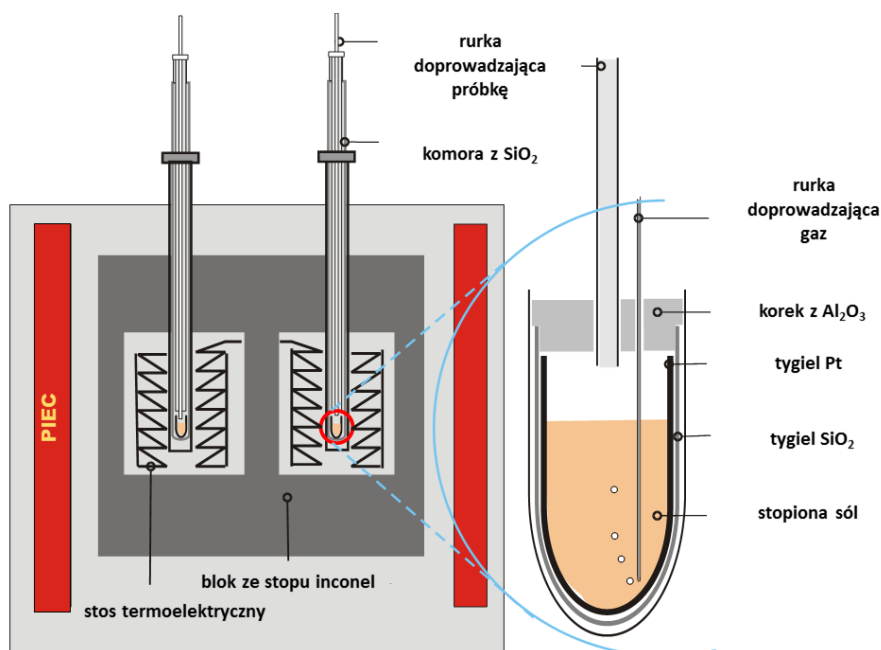
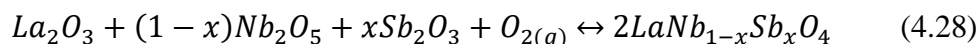
Termogravimetria, oznaczana skrótem TG (z ang. thermogravimetry), należy do najbardziej podstawowych metod analizy termicznej. Pomiar polega na monitorowaniu zmiany masy materiału badanego w funkcji temperatury. Skaningowa kalorymetria różnicowa, DSC, polega na pomiarze różnicy strumienia ciepła przepływającego przez materiał badany oraz referencyjny. Dzięki temu możliwe jest wyznaczenie ciepła reakcji chemicznej lub przemiany fazowej zachodzących w badanym materiale.

Pomiar TG i DSC wykonywano jednocześnie za pomocą przyrządu LabSys evo firmy Setaram. Sproszkowany materiał przeznaczony do badań umieszczono w tyglu platynowym z przykrywką, a próbką referencyjną był pusty tygiel. Pomiar przeprowadzono w cyklu, w którym najpierw materiał ogrzewano do temperatury 1000°C, a następnie chłodzono do temperatury pokojowej w atmosferze ochronnej argonu. Szybkość grzania oraz chłodzenia była stała i wynosiła 10°C/min.

4.3.4. Pomiar entalpii tworzenia związku metodą „drop-solution”

Entalpia tworzenia związku to energia potrzebna do utworzenia jednego mola danego związku w ramach pewnej reakcji ¹⁵². Jest to ważna wielkość określająca stabilność

termodynamiczną materiału oraz będąca punktem wyjścia do obliczeń innych parametrów termodynamicznych materiału, np. energii swobodnej Gibbsa. W prezentowanej pracy wyznaczano wartość entalpii tworzenia związku badanego z tlenków $\Delta H_{f,ox}$, co oznacza, że w reakcji tworzenia danego związku brały udział tlenki:



Rysunek 4.2 Schemat kalorymetru o konstrukcji bliźniaczej do kalorymetrii typu "drop-solution".[†]

Wartości entalpii tworzenia wyznaczono metodą wysokotemperaturowej kalorymetrii typu „drop-solution”^{153–155}. W pomiarach stosowano kalorymetr, którego schemat przedstawiono na rysunku 4.2. Jest to kalorymetr o konstrukcji bliźniaczej, tzn. zawierający dwie identyczne komory pomiarowe. Każda komora pomiarowa wykonana ze szkła kwarcowego zawierała tygiel platynowy wypełniony molibdenianem sodu. Komory umieszczano w kalorymetrze utrzymywanym w stałej temperaturze 800°C. Następnie próbkę o temperaturze pokojowej wrzucano do tygla mierząc równocześnie przepływ ciepła związany z rozpuszczeniem materiału. Zmierzony strumień ciepła, nazywaną entalpią „drop-solution” ΔH_{ds} , można wykorzystać do obliczenia entalpii tworzenia związku. Aby wyznaczyć entalpię tworzenia danego związku z tlenków trzeba również zmierzyć wartości ΔH_{ds} poszczególnych substratów biorących udział w reakcji. Zatem, dla związku tworzonego w reakcji (4.28)

[†] Dzięki uprzejmości dr S. Ushakov z UC Davies

wyznaczono cykle termodynamiczne dla produktu oraz każdego z substratów, a następnie zebrano je w tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Termodynamiczne cykle użyte do określenia entalpii tworzenia z tlenków.

$LaNb_{1-x}Sb_xO_4$ (stały, 298 K) $\rightarrow \frac{1}{2}La_2O_3$ (rozp, 1073 K) + $\frac{1-x}{2}Nb_2O_5$ (rozp, 1073 K) + $\frac{x}{2}Sb_2O_3$ (rozp, 1073 K)	$\Delta H_{ds,LSNO}$
La_2O_3 (stały, 298 K) $\rightarrow La_2O_3$ (rozp, 1073 K)	$\Delta H_{ds,La}$
Nb_2O_5 (stały, 298 K) $\rightarrow Nb_2O_5$ (rozp, 1073 K)	$\Delta H_{ds,Nb}$
Sb_2O_3 (stały, 298 K) $\rightarrow Sb_2O_3$ (rozp, 1073 K)	$\Delta H_{ds,Sb}$

Znając entalpię „drop-solution” można obliczyć entalpię tworzenia na podstawie wzoru:

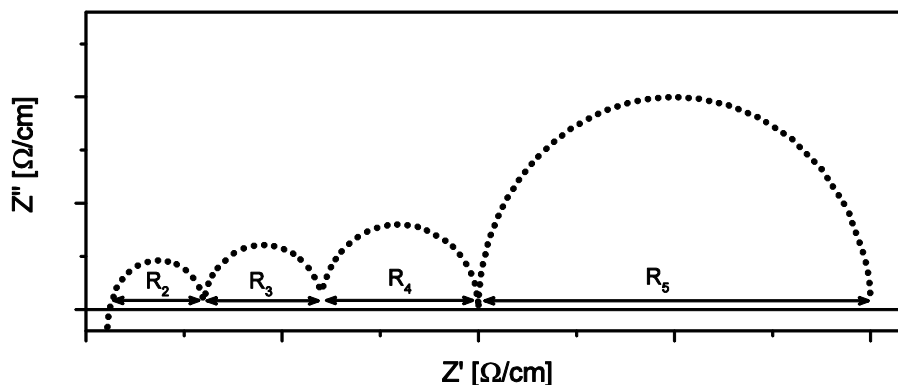
$$\Delta H_{f,ox} = -\Delta H_{ds,LSNO} + \frac{1}{2}\Delta H_{ds,La} + \frac{1-x}{2}\Delta H_{ds,Nb} + \frac{x}{2}\Delta H_{ds,Sb} \quad (4.29)$$

Pomiary techniką „drop-solution” wykonano z wykorzystaniem kalorymetru bliźniaczego typu Tian-Calvet AlexSYS firmy Setaram pracującego w temperaturze 800°C. W pomiarach wykorzystano sprasowane proszki o masie od 3,8 do 5,7 mg. Kalorymetr przed pomiarami został skalibrowany wykorzystując próbkę referencyjną korundu.

4.4. Pomiary przewodności elektrycznej i współczynnika dyfuzji jonów tlenowych

4.4.1. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Przewodnictwo jonowe w ciałach stałych jest procesem elektrochemicznym, to jest takim, w którym procesy chemiczne prowadzą do powstania lub transportu ładunków elektrycznych. Transportowi jonów w materiałach towarzyszą inne zjawiska elektrochemiczne jak np. wymiana ładunku na granicy elektrolit-elektroda czy procesy dysocjacji i transportu jonów w elektrodzie, które mogą zaburzać pomiar transportu jonowego w materiale. Z uwagi na to, badanie właściwości elektrycznych elektrolitów wymaga metody, która pozwala na rozdzielenie wpływu tych procesów na wynik pomiaru. Taką metodą jest elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna EIS¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ (z ang. Electrochemical Impedance Spectroscopy). Pomiar EIS polega na zaburzaniu materiału znajdującego się w termodynamicznej równowadze (lub w stanie ustalonym) oscylacjami potencjału elektrycznego i mierzeniu wartości impedancji w funkcji częstotliwości sygnału wzbudzającego (zaburzenia). Wyniki takiego eksperymentu przedstawia się w postaci wykresów Nyquista ($Z''=f(Z')$) lub Bodego ($|Z|=f(f)$ lub $\varphi=f(f)$), przy czym w tej pracy przyjęto pierwszy z wymienionych sposobów prezentacji.



Rysunek 4.3 Przykładowy wynik pomiaru metodą spektroskopii impedancyjnej modelowego ciała stałego przewodzącego jonowo.

Teoretycznie wynikiem pomiaru modelowego polikryształu przewodzącego jonowo powinna być seria spłaszczonych półokręgów na wykresie Nyquista odpowiadających szeregowi procesów zachodzących w materiale⁵. Przykładowy „symulowany” wynik pomiaru przewodnika jonowego przedstawiono na rysunku 4.3. Każdy z widocznych półokręgów reprezentuje inny proces transportu ładunku w materiale, zaczynając od najwyższych częstotliwości są to:

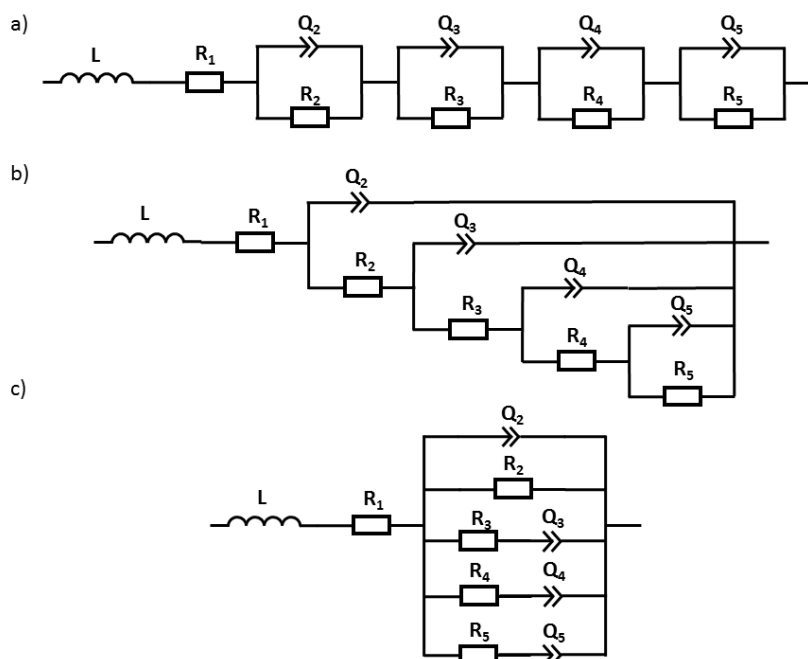
- przewodnictwo ziaren krystalicznych, gdzie szerokość półokręgu R_2 reprezentuje rezystancję tego procesu,
- przewodnictwo granic międzyziarnowych odpowiadające rezystancji R_3 ,
- proces wymiany ładunku (jonów i/lub elektronów) pomiędzy elektrolitem i elektrodami reprezentowane przez rezystancję R_4 ,
- procesy zachodzące w elektrodach odpowiadające sumarycznej rezystancji R_5 .

W celu precyzyjnego określenia wartości rezystancji, a następnie przewodności, związanych z poszczególnymi procesami potrzebna jest szczegółowa analiza widm impedancyjnych, którą rozpoczyna się od konstrukcji zastępczego układu elektrycznego reprezentującego procesy zachodzące w mierzonym układzie.

Podstawowymi elementami używanymi w układach zastępczych stosowanych w analizie pomiarów ciał stałych są^{5,159} (w opisie przyjęto, że pojedynczy prim reprezentuje część rzeczywistą a podwójny część urojoną impedancji):

- R element będący odpowiednikiem rezystora charakteryzujący się częścią rzeczywistą $Z'_R = R$ i urojoną $Z''_R = 0$

- Q element o stałym kącie fazowym, który ma charakter pojemnościowy, to jest posiada zerową rzeczywistą część impedancji oraz urojoną $Z_Q'' = \frac{1}{Q(i\omega)^n}$, gdzie Q jest admitancją elementu, n kątem niedopasowania, i jednostką urojoną, a ω pulsacją
- L element indukcyjny mający jedynie urojoną część impedancji równą $Z_L'' = i\omega L$, gdzie L to indukcyjność.

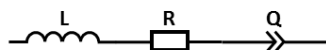


Rysunek 4.4 Schematy przykładowych układów zastępczych a) Voigta, b) Maxwella oraz c) drabinkowy reprezentujących wynik symulowanego eksperymentu. Aby lepiej odzwierciedlić warunki rzeczywistego pomiaru, na początku każdego z układów dodano elementy L oraz R_1 , które reprezentują indukcyjność oraz rezystancję przewodów doprowadzających.

Z trzech wymienionych elementów buduje się bardziej skomplikowane układy, które są ideowym przedstawieniem rzeczywistych zjawisk. Przykładowo trzy układy zastępcze, które mogą posłużyć do zasymulowania impedancji półokręgów widocznych na rysunku 4.3 przedstawiono na rysunkach 4.4.a–c. Są to trzy różne układy, nazywane odpowiednio układem Voigta, drabinkowym oraz Maxwella¹⁵⁷.

W rozprawie do prezentacji użytych układów zastępczych przyjęto sposób zapisu zwany CDC (z ang. Circuit Description Code) wprowadzony przez Boukampa¹⁶⁰. W nomenklaturze CDC podstawowe elementy połączone szeregowo przedstawia się w postaci zapisanych obok siebie liter je symbolizujących. Przykładowo zapis układu zaprezentowanego na rysunku 4.5 jest następujący: LRQ . W przypadku gdy układ jest bardziej skomplikowany to początek każdej kolejnej gałęzi połączeń równoległych symbolizuje nawias okrągły ”(“ , a szeregowych kwadratowy ”[“ , przy czym koniec danej gałęzi symbolizują odpowiednio ”)” i ”]”

”]”. W ten sposób można tworzyć proste zapisy nawet najbardziej skomplikowanych układów elektrycznych. Przykładowo układy zastępcze zaprezentowane na rysunkach 4.4.a, 4.4.b oraz 4.4.c można zapisać odpowiednio $LR_1(Q_2R_2)(Q_3R_3)(Q_4R_4)(Q_5R_5)$, $LR_1(Q_2[R_2(Q_3[R_3(Q_4[R_4(Q_5R_5)])])])$ oraz $LR_1(Q_2R_2[Q_3R_3][Q_4R_4][Q_5R_5])$.



Rysunek 4.5 Schemat szeregowego połączenia układów LRQ.

W dalszej części rozprawy do analizy wyników spektroskopii impedancyjnej użyty zostanie układ zastępczy Voigta, w którym każdy półokrąg jest reprezentowany przez równoległe połączenie rezystora i elementu o stałym kącie fazowym. W układzie zastępczym Voigta dla danego elementu (RQ) można poprzez analogię do układu rezystor-kondensator wyznaczyć pulsację charakterystyczną ω_c (lub częstotliwość f_c) dla danego półokręgu:

$$\omega_c = \frac{1}{RC} = \frac{1}{(RQ)^{1/n}} \quad (4.30)$$

Korzystając z tego wzoru można następnie wyznaczyć pojemność C odpowiadającą danemu procesowi:

$$C = Q^{\frac{1}{n}} R^{\frac{1}{n}-1} \quad (4.31)$$

Analiza wartości ω_c lub C jest bardzo ważna, ponieważ są to wielkości charakterystyczne dla danych procesów i pozwalają na ich identyfikację⁵.

Aby zastosować wzory (4.30) lub (4.31) należy wyznaczyć wartości parametrów elementów elektrycznych układu zastępczego. W tym celu stosuje się tzw. nieliniową metodę najmniejszych kwadratów dla liczb zespolonych^{157,160}. Jest to metoda podobna do innych technik obliczeniowych bazujących na metodzie najmniejszych kwadratów, np. analizy Rietvelda. W tej metodzie dostosowuje się parametry L , R , Q oraz n wszystkich występujących w układzie elementów tak aby zminimalizować wartość funkcji:

$$\chi_{EIS}^2 = \sum_{i=1}^N \left[w_i'(Z_i' - Z_{i,calc}')^2 + w_i''(Z_i'' - Z_{i,calc}'')^2 \right] \quad (4.32)$$

gdzie N jest całkowitą liczbą punktów pomiarowych i , w to waga statystyczna, Z_i oraz $Z_{i,calc}$ oznaczają odpowiednio impedancję zmierzoną oraz obliczoną na podstawie układu dla danej częstotliwości f_i . Podobnie jak w przypadku metody Rietvelda, stosuje się dodatkowo porównanie graficzne pomiaru oraz funkcji dopasowania. Jest to niezbędny element analizy

ponieważ parametr χ_{EIS}^2 nie jest wystarczający do tego by określić jakość otrzymanego dopasowania.

4.4.2. Przewodność ziaren i granic międzyziarnowych w ceramikach

Jeżeli pierwszy i drugi półokrąg reprezentują przewodnictwo ziaren krystalicznych i granic międzyziarnowych, to można przyjąć, że R_2 oraz R_3 są to sumaryczne rezystancje wszystkich ziaren krystalicznych oraz wszystkich granic międzyziarnowych. Korzystając z nich można wyprowadzić wzory na przewodność ziaren krystalicznych, granic międzyziarnowych oraz całkowitą danego materiału:

$$\sigma_{gi} = g \frac{1}{R_{gi}} \quad (4.33)$$

$$\sigma_{gb} = g \frac{1}{R_{gb}} \quad (4.34)$$

$$\sigma_{tot} = g \frac{1}{R_{gi} + R_{gb}} \quad (4.35)$$

gdzie g to czynnik geometryczny zawierający w sobie grubość oraz powierzchnię próbki oraz poprawkę na porowatość materiału, a R_{gi} oraz R_{gb} są równe rezystancjom, odpowiednio, R_2 i R_3 .

Wyprowadzone równania (4.33) oraz (4.35) przedstawiają podstawowe cechy badanego materiału, natomiast wzór (4.34) pozwala na obliczenie jedynie przewodności pozornej granic międzyziarnowych. Wynika to stąd, że granice międzyziarnowe wypełniają jedynie znikomy fragment objętości materiału, a więc wprowadzony czynnik geometryczny nie jest wystarczający do wyznaczenia przewodności właściwej granic międzyziarnowych. Aby tego dokonać, należy przyjąć model opisujący mikrostrukturę materiału. W tej pracy posłużono się podejściem, które zakłada że materiał polikrystaliczny zbudowany jest z sześciennych ziaren rozmieszczonych równomiernie w układzie charakterystycznym dla ceglanej ściany. Taki model zwany jest modelem ceglanej ściany lub w skrócie BLM (z ang. Brick Layer Model), a jego szczegółowy opis teoretyczny można znaleźć w pracy Haile ¹⁶¹. Na podstawie takiego przybliżenia mikrostruktury można wyznaczyć wzór na przewodność właściwą granic międzyziarnowych:

$$\sigma_{gb,spec} \cong \sigma_{gb} \frac{c_{gi}}{c_{gb}} \quad (4.36)$$

gdzie c_{gi} i c_{gb} to pseudo-pojemność odpowiednio procesów przewodnictwa w ziarnach i granicach międzyziarnowych.

4.4.3. Efekt izotopowy

Bardzo istotnym aspektem zjawiska przewodnictwa protonowego jest tzw. efekt izotopowy, który polega na tym, że przewodność protonowa materiału zależy od masy izotopu wodoru transportowanego w materiale. Doświadczenie polega na tym, że wodór w defekcie protonowym zastępuje się innym izotopem tego pierwiastka, zazwyczaj deuterem. Właściwości chemiczne deuteru są bardzo podobne do wodoru, ale jest on dwa razy cięższy. W związku z tym, zamiana izotopów wpływa na ruchliwość defektu protonowego.

W literaturze ^{162,163} przedstawiane są dwa modele teoretyczne opisujące wpływ efektu izotopowego na przewodność protonową materiału: klasyczny i pseudo-klasyczny. W podejściu klasycznym rozpatruje się jedynie zmianę częstości wibracji własnych ω wiązania OH (OD) wynikającej ze zmiany masy zredukowanej układu m^* spowodowanej zamianą izotopów:

$$\frac{\omega_{O-H}}{\omega_{O-D}} = \sqrt{\frac{m_{O-D}^*}{m_{O-H}^*}} \approx \sqrt{2} \quad (4.37)$$

Ruchliwość protonów μ w wysokotemperaturowym przewodniku protonowym jest proporcjonalna do częstości drgań wiązania wodorowego, a zatem $\mu_H/\mu_D \approx \sqrt{2}$. Przy założeniu, że proces wymiany izotopów nie wpływa na koncentrację nośników ładunku można oczekiwać, że stosunek przewodności wynosi $\sigma_{H_2O}/\sigma_{D_2O} \approx \sqrt{2}$.

Model pseudo-klasyczny uwzględnia dodatkowo efekty kwantowe pojawiające się w wyniku zamiany izotopowej. Zmiana częstości drgań protonu (deuteronu) w studni potencjału w ciele stałym powoduje zmianę energii stanu podstawowego tej cząstki. Wyznaczona na podstawie obliczeń ¹⁶² różnica energii stanu podstawowego ΔE_0 dla protonu i deuteronu wynosi 0,054 eV. Różnica powinna być widoczna jako zmiana energii aktywacji przewodnictwa protonowego. Zatem korzystając z wyrażenia (2.49), w ramach modelu pseudo-klasycznego przewodność protonowa (deuteronowa) wynosi:

$$\begin{cases} \sigma_{H_2O} = \frac{\sigma_{0,H}}{T} e^{-\frac{E_{a,H}}{kT}} \\ \sigma_{D_2O} = \frac{\sigma_{0,H}}{\sqrt{2}T} e^{-\frac{E_{a,H} + \Delta E_0}{kT}} \end{cases} \quad (4.38)$$

4.4.4. Opis procedur zastosowanych w pomiarach właściwości elektrycznych

Próbki przeznaczone do pomiarów właściwości elektrycznych miały kształt pastylek, a ich gęstość względna wynosiła co najmniej 90% gęstości teoretycznej. Na próbki naniesiono symetrycznie na obie strony identyczne warstwy pasty platynowej ElectroScience ESL 5542 Pt. Następnie warstwy wysuszono w temperaturze 100°C w suszarce laboratoryjnej, po czym wypalono je w piecu komorowym w temperaturze 1000°C przez 1 godzinę.

Pomiary przewodności w funkcji temperatury oraz w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu wykonano we współpracy z prof. P. Jasińskim z Katedry Inżynierii Biomedycznej na Wydziale Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej.

W celu zmierzenia zależności temperaturowych przewodności całkowitej, ziaren krystalicznych oraz granic międzyziarnowych wykonano pomiar metodą spektroskopii impedancyjnej przy użyciu analizatora częstotliwości Solartron 1260 FRA pracującego w trybie stand-alone. Impedancję mierzono w zakresie częstotliwości od 10 MHz do 1 Hz mierząc 25 punktów na każdą dekadę częstotliwości. Pomiary przeprowadzano co 50°C w zakresie temperatur 250-900°C w atmosferze suchego oraz wilgotnego powietrza. Do wytworzenia suchej atmosfery wykorzystano gaz pobierany bezpośrednio z butli ze sprężonym powietrzem. Wilgotną atmosferę uzyskano poprzez przepuszczanie gazu przez płuczkę Dreschla zawierającą wodę. Zawartość pary wodnej wynosiła około 2,5%. W celu zbadania efektu izotopowego wykonano pomiary zależności temperaturowej przewodności w warunkach takich samych jak w przypadku pomiarów w wilgotnym powietrzu, z tym że zamiast zwykłej wody w płuczce zastosowano wodę ciężką.

Pomiary zależności przewodności od ciśnienia parcjalnego tlenu wykonano w temperaturach 400, 600, 800 oraz 900°C zarówno w suchej jak i w wilgotnej atmosferze. W celu uzyskania odpowiedniej wartości ciśnienia parcjalnego tlenu mieszano gazy O₂ i N₂. Każde widmo impedancyjne zostało zmierzone przy takich samych ustawieniach aparaturowych, jak w przypadku pomiarów zależności temperaturowych.

Pomiary zależności przewodności od ciśnienia parcjalnego pary wodnej zostały przeprowadzone na Uniwersytecie w Oslo we współpracy z prof. R. Haugsrudem oraz prof. T. Norby'm. Do osiągnięcia pożądanego zawartości wody w atmosferze został wykorzystany mieszacz gazów, którego szczegółowy opis znajduje się w pracy Sutija¹⁶⁴. Urządzenie to jest wyposażone w układ zwilżający oraz osuszający. Proces zwilżania odbywa się podczas

przepływu gazu przez układ dwóch płuczek Dreschla: jednej wypełnionej wodą dejonizowaną, a drugą przesyconym wodnym roztworem KBr. Taka konstrukcja umożliwia precyzyjne określenie zawartości pary wodnej na wyjściu stopnia zwilżającego. Osuszanie odbywało się dzięki zastosowaniu filtra wypełnionego absorberem wody w postaci P_2O_5 , który pozwala na zredukowanie zawartości pary wodnej do poziomu 30 ppm. W celu uzyskania pożądanej wartości ciśnienia parcjalego pary wodnej mieszano gaz wilgotny z suchym. Dokładną wartość ciśnień parcjalnych wyznaczono na podstawie wartości przepływu ustawionych w mieszaczu gazów wykorzystując oprogramowanie GasMix firmy NorECS¹⁶⁵. Wartości przewodności wyznaczono na podstawie widm impedancyjnych zmierzonych analizatorem częstotliwości Novocontrol Alpha-A wyposażonym w przystawkę ZG4. Pomiar wykonano w temperaturze 800°C w zakresie częstotliwości 20 MHz – 1 Hz mierząc 10 punktów na dekadę częstotliwości.

Modelowanie i analizę widm impedancyjnych uzyskanych w wyniku wszystkich pomiarów przeprowadzonych w tej pracy wykonano z wykorzystaniem oprogramowania EqC¹⁶⁶. Przewodności całkowite oraz cząstkowe wyznaczono na podstawie parametrów uzyskanych z modelowania w ramach procedur matematycznych opisanych w podrozdziale 4.4.1. oraz 4.4.2.

4.4.5. Pomiary współczynnika dyfuzji tlenu

Pomiar współczynnika dyfuzji tlenu w strukturze domieszkowanego niobianu lantanu został przeprowadzony w laboratorium Department of Materials w Imperial College London w Wielkiej Brytanii we współpracy z prof. S. Skinnerem. Pomiary wykonano techniką spektrometrii mas jonów wtórnych w pomiarze czasu przelotu SIMS (z ang. time-of-flight secondary ions mass spectrometry)^{167,168} wykorzystując spektrometr TOF.SIMS 5 firmy IONTOF. Metoda ta polega na bombardowaniu materiału jonami o energiach rzędu kiloelektronowoltów, w wyniku czego z powierzchni materiału wybijany jest szereg cząstek i cząsteczek, zarówno neutralnych, jak i posiadających ładunek elektryczny. Analizie poddawane są jedynie wyemitowane jony, które powstały w wyniku wybicia z powierzchni i nazywane są jonami wtórnymi. W pomiarach wykorzystano pomiar czasu przelotu jonów. W związku z tym, że wszystkie generowane jony wtórne posiadają taką samą energię kinetyczną pomiar czasu ich przelotu pozwala na określenie prędkości oraz, na jej podstawie, masy jonu.

Powierzchnię próbki przeznaczonej do pomiaru współczynnika dyfuzji przygotowano w następujący sposób: najpierw szlifowano papierem ściernym z węgla krzemu, a potem polerowano pastą diamentową o różnej granulacji. Ostateczny etap polerowania został wykonany z użyciem pasty o granulacji $\frac{1}{4}$ μm . Następnie próbkę wygrzewano w atmosferze tlenu o wysokiej czystości (99,6%) i ciśnieniu 210 mbar. Użyty gaz zawierał rozkład koncentracji poszczególnych izotopów tlenu zgodnie z ich występowaniem w środowisku naturalnym. Po wygrzaniu zmieniono atmosferę na gaz zawierający 54,1% izotopów tlenu ^{18}O . Wymiany izotopowej dokonano w temperaturze 800 i 900°C, a czas wymiany wynosił odpowiednio 1056 i 823 sekundy. Następnie metodą SIMS mierzono profil koncentracji izotopów ^{18}O w funkcji odległości od powierzchni. Powierzchnię trawiono wiązką jonów Cs^+ o energii 2keV i stałym prądzie wiązki wynoszącym 96 nA. Trawiony krater miał wymiary 300 na 300 μm , a mniejszą powierzchnię o wymiarach 150 na 150 μm znajdującą się w jego środku skanowano wykorzystując wiązkę pierwotną jonów Bi^+ . Intensywność wiązki wtórnych jonów tlenu $^{18}\text{O}^{2-}$ była mierzona w funkcji czasu. Głębokość wytrawionego krateru zmierzono wykorzystując interferometr Zygo NewView 200. Zakładając stałą szybkość trawienia oraz znając końcową głębokość wytrawionego krateru, wyznaczono zależność intensywności wiązki jonów tlenu w funkcji odległości od powierzchni. Tak uzyskany profil wykorzystano do obliczenia współczynnika dyfuzji korzystając z rozwiązania Cranka ¹⁶⁹ dla drugiego prawa Ficka:

$$\text{conc}'(x, t) = \frac{\text{conc}(x, t) - \text{conc}_{bg}}{\text{conc}_{gas} - \text{conc}_{bg}} = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_b^* t}}\right) - \exp\left(\frac{k^* x}{D_b^*} + \frac{k^{*2} t}{D_b^*}\right) \times \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_b^* t}} + \sqrt{\frac{k^{*2} t}{D_b^*}}\right) \quad (4.39)$$

gdzie $\text{conc}(x, t)$ to procentowa zawartość izotopu ^{18}O otrzymana z pomiaru SIMS, conc_{bg} ($= 0,2\%$) to procentowa zawartość tego izotopu w warunkach normalnych, a conc_{gas} w gazie użytym w wymianie, natomiast t to czas wymiany izotopowej, k^* współczynnik wymiany powierzchniowej, a D_b^* współczynnik dyfuzji własnej.

5. Wytwarzanie materiałów do badań

Próbki $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Nb}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$ gdzie $A = \text{As, Sb, Ta, V}$; $0 \leq x \leq 0,3$; $y = \{0; 0,02\}$ wytworzono metodą reakcji w fazie stałej. Wykaz wszystkich wytworzonych związków wraz z ich oznaczeniami skrótowymi przedstawiono w tabeli 5.1. Do przeprowadzenia syntezy wykorzystano następujące odczynniki:

- La_2O_3 99,9%, Alfa-Aesar, Niemcy
- Nb_2O_3 99,9985% , Alfa-Aesar, Niemcy
- CaCO_3 99,9%, POCH, Polska
- V_2O_5 99,9%, Alfa-Aesar, Niemcy
- Ta_2O_5 99,8%, STREM, Niemcy
- Sb_2O_3 99,999%, Alfa-Aesar, Niemcy
- As_2O_3 99,99%, Alfa-Aesar, Niemcy

Z uwagi na higroskopijność tlenku lantanu przed pierwszym etapem syntezy wygrzewano go w piecu w temperaturze 900°C przez 12 godzin. Następnie wygrzany tlenek oraz pozostałe odczynniki odważano zgodnie z proporcjami wynikającymi ze stechiometrii wytwarzanego związku. W pierwszym etapie proszki mieszano wstępnie w moździerzu agatowym. Następnie po dodaniu alkoholu izopropylowego umieszczano w kubkach z tlenku cyrkonu wraz z kulkami wykonanymi z tego samego materiału. Kubki umieszczono w planetarnym młynie kulowym Fritsch Pulverisette 7. Proces mielenia składał się z dwunastu identycznych etapów, w których przez 50 minut kubki obracały się w młynie z prędkością 350 obr/min po czym następowała 10-cio minutowa pauza. Pomiędzy kolejnymi etapami zmieniano kierunek obrotu kubków. Po zakończeniu programu mielenia zawiesinę przelewano przez sito ze stali nierdzewnej, w celu oddzielenia cyrkonowych kulek, po czym suszono ją w 90°C przez 6 godzin. Wysuszone proszki, w celu wytworzenia próbek o kształcie pastylek, umieszczano w stalowej matrycy i prasowano pod ciśnieniem 180 MPa w prasie hydraulicznej. Końcowym etapem syntezy było wygrzewanie pastylek w 1200°C przez 8 godzin. Szybkość grzania oraz chłodzenia zastosowana w programie temperaturowym wynosiła $2^\circ/\text{min}$. W tym celu pastylki umieszczano w tyglu z tlenku glinu z przykrywką. W przypadku materiałów zawierających arsen podczas syntezy dodatkowo stosowano podsypkę z tlenku arsenu. Pastylki po syntezie kruszono, a następnie mielono w młynie kulowym w procesie takim samym jak w poprzednich etapach. Po wytworzeniu, proszki były poddawane badaniu XRD w celu określenia ich

struktury krystalicznej i składu fazowego. Proszki o potwierdzonym składzie były przeznaczane do dalszych badań.

Tabela 5.1 Wykaz wytworzonych związków wraz z ich oznaczeniem skrótowym.

Związek	Skrót	Związek	Skrót
Sb		As	
$\text{LaNb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_4$	LNSO5	$\text{LaNb}_{0,95}\text{As}_{0,05}\text{O}_4$	LNAO5
$\text{LaNb}_{0,90}\text{Sb}_{0,10}\text{O}_4$	LNSO10	$\text{LaNb}_{0,90}\text{As}_{0,10}\text{O}_4$	LNAO10
$\text{LaNb}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_4$	LNSO15	$\text{LaNb}_{0,85}\text{As}_{0,15}\text{O}_4$	LNAO15
$\text{LaNb}_{0,80}\text{Sb}_{0,20}\text{O}_4$	LNSO20	$\text{LaNb}_{0,80}\text{As}_{0,20}\text{O}_4$	LNAO20
$\text{LaNb}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{O}_4$	LNSO25	$\text{LaNb}_{0,75}\text{As}_{0,25}\text{O}_4$	LNAO25
$\text{LaNb}_{0,70}\text{Sb}_{0,30}\text{O}_4$	LNSO30	$\text{LaNb}_{0,70}\text{As}_{0,30}\text{O}_4$	LNAO30
$\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{0,90}\text{Sb}_{0,10}\text{O}_4$	LCNSO10		
$\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{0,70}\text{Sb}_{0,30}\text{O}_4$	LCNSO30		
V		Ta	
$\text{LaNb}_{0,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_4$	LNVO5	$\text{LaNb}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_4$	LNTO5
$\text{LaNb}_{0,90}\text{V}_{0,10}\text{O}_4$	LNVO10	$\text{LaNb}_{0,90}\text{Ta}_{0,10}\text{O}_4$	LNTO10
$\text{LaNb}_{0,85}\text{V}_{0,15}\text{O}_4$	LNVO15	$\text{LaNb}_{0,85}\text{Ta}_{0,15}\text{O}_4$	LNTO15
$\text{LaNb}_{0,80}\text{V}_{0,20}\text{O}_4$	LNVO20	$\text{LaNb}_{0,80}\text{Ta}_{0,20}\text{O}_4$	LNTO20
$\text{LaNb}_{0,75}\text{V}_{0,25}\text{O}_4$	LNVO25	$\text{LaNb}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_4$	LNTO25
$\text{LaNb}_{0,70}\text{V}_{0,30}\text{O}_4$	LNVO30	$\text{LaNb}_{0,70}\text{Ta}_{0,30}\text{O}_4$	LNTO30

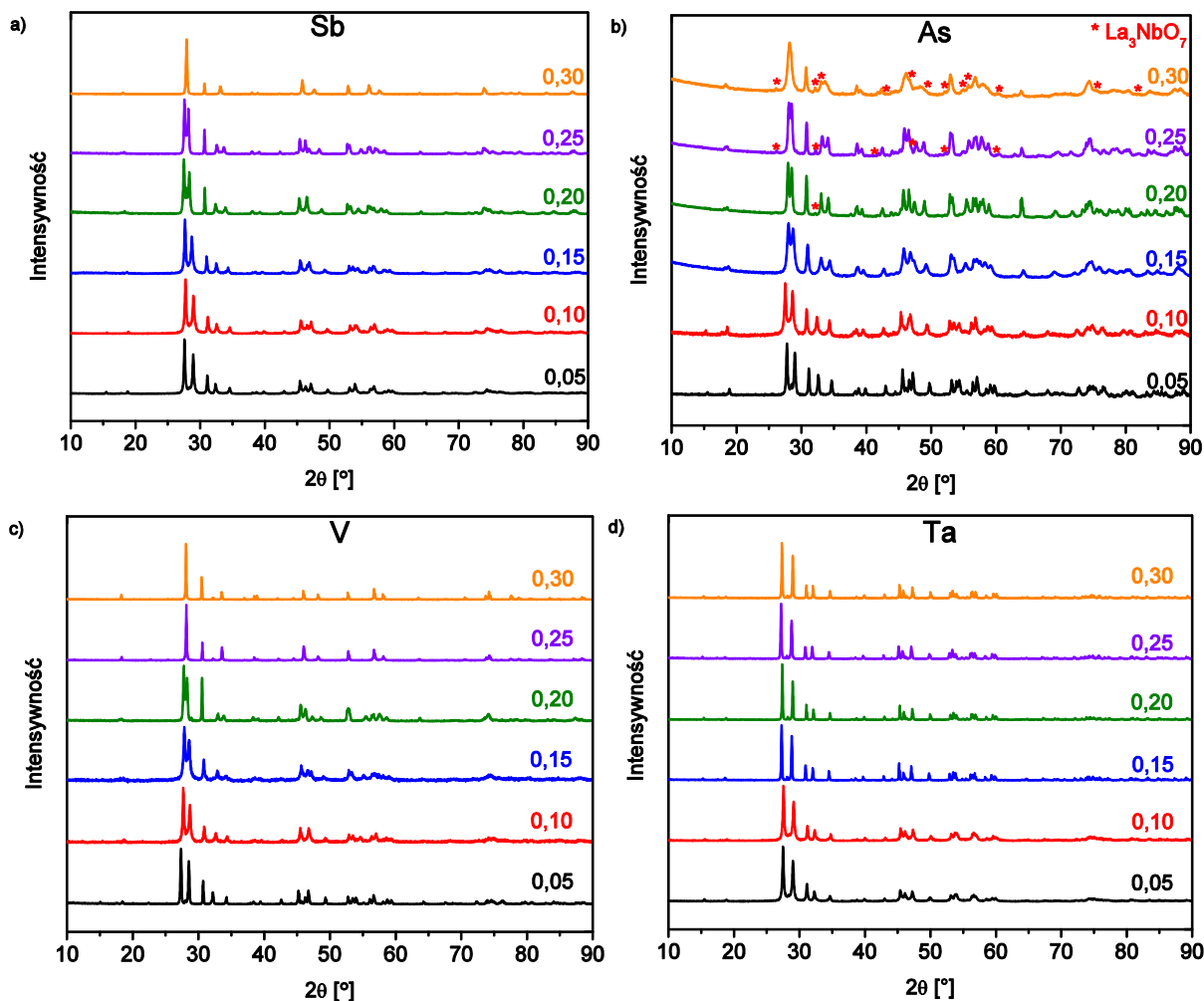
W przypadku części metod badawczych niezbędne było wytworzenie próbek o dużej gęstości względnej. Na przykład, w przypadku pomiarów dyfuzji tlenu konieczna była gęstość powyżej 95% gęstości teoretycznej. W tym celu zsyntetyzowane proszki ponownie prasowano pod ciśnieniem 180 MPa, po czym spiekano je w temperaturze 1400°C bądź 1500°C przez 8 godzin. Szybkość grzania oraz chłodzenia w procesie spiekania wynosiła 2°C/min.

6. Wyniki badań

6.1. Wyniki badań strukturalnych

6.1.1. Struktura materiałów w temperaturze pokojowej

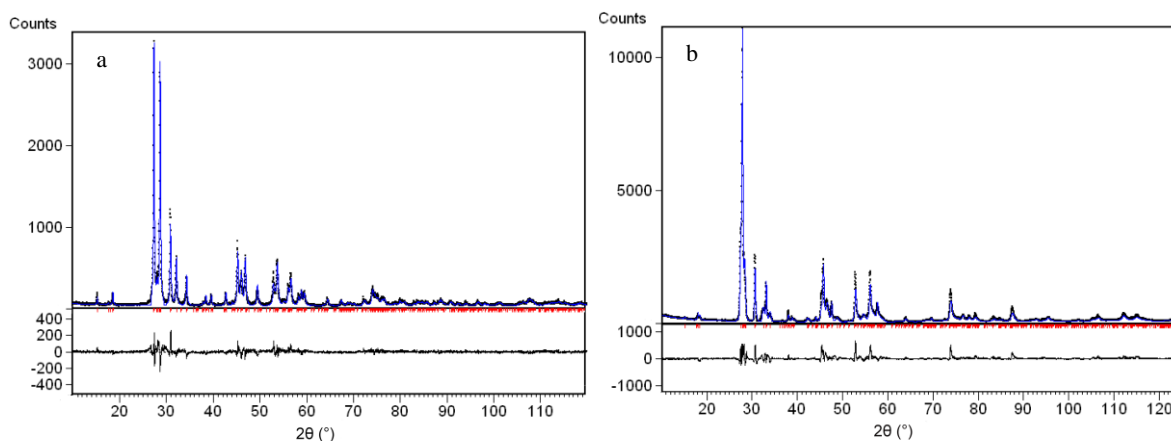
Strukturę związków niobianu lantanu domieszkowanego tantalum, wanadem, antymonem lub arsenem badano w temperaturze pokojowej metodą dyfraktometrii rentgenowskiej.



Rysunek 6.1 Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej a) $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ ¹⁷⁰, b) $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$, c) $\text{LaNb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ¹⁷⁰ oraz d) $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ¹⁷⁰

Wyniki badań w temperaturze pokojowej przedstawiono na rysunku 6.1. Analiza porównawcza otrzymanych wyników z krystalograficznymi bazami danych^{134,135} wykazała, że w materiałach domieszkowanych antymonem (rys. 6.1.a), w których zawartość antymonu x (ułamek molowy) jest mniejsza lub równa 0,25 wszystkie refleksy odpowiadają strukturze jednoskośnej fergusonitu. Natomiast refleksy obecne na dyfraktogramie związku LNSO30 są charakterystyczne dla struktury tetragonalnej szelitu.

Podobna zależność jest widoczna w materiałach domieszkowanych arsenem (rys. 6.1.b). Należy jednak zauważyć, że w materiałach domieszkowanych arsenem w 20% mol. i powyżej nie wszystkie zarejestrowane refleksy należą do struktur odpowiednio szelitu i fergusonitu. W tych próbkach wykryto dodatkowe refleksy, które zidentyfikowano jako pochodzące od La_3NbO_7 (numer referencyjny w bazie danych krystalograficznych COD¹³⁴ 96-100-1652). Obecność tej fazy wskazuje na niedobór arsenu w trakcie syntezy. Próbki związków domieszkowanych arsenem cechowały się niską powtarzalnością, a zastosowana metoda syntezy nie zawsze prowadziła do otrzymania materiałów jednofazowych – nawet w przypadku koncentracji domieszki niższej niż 20% mol. Wyniki przedstawione na wykresach dotyczą wyselekcjonowanych próbek, które były jednofazowe lub zawierały najmniejszą ilość niepożądanych składników.



Rysunek 6.2 Graficzne porównanie danych pomiarowych (punkty, górny wykres) i dopasowania uzyskanego metodą Rietvelda (linia, górny wykres) wraz z wykresem różnicowym (wykres dolny) dla próbek a) $\text{LaNb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_4$ oraz b) $\text{LaNb}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_4$.¹⁷⁰

W związkach domieszkowanych wanadem (rys. 6.1.c) już zawartość 25% mol. domieszki prowadzi do powstania materiału o strukturze tetragonalnej. W przypadku materiałów zawierających tantal wszystkie zmierzone próbki posiadają strukturę jednoskośną. W żadnej z próbek domieszkowanych antymonem, wanadem lub tantalem nie wykryto refleksów, które wskazywałyby na obecność w materiale faz innych niż te przypisane strukturze jednoskośnej lub tetragonalnej.

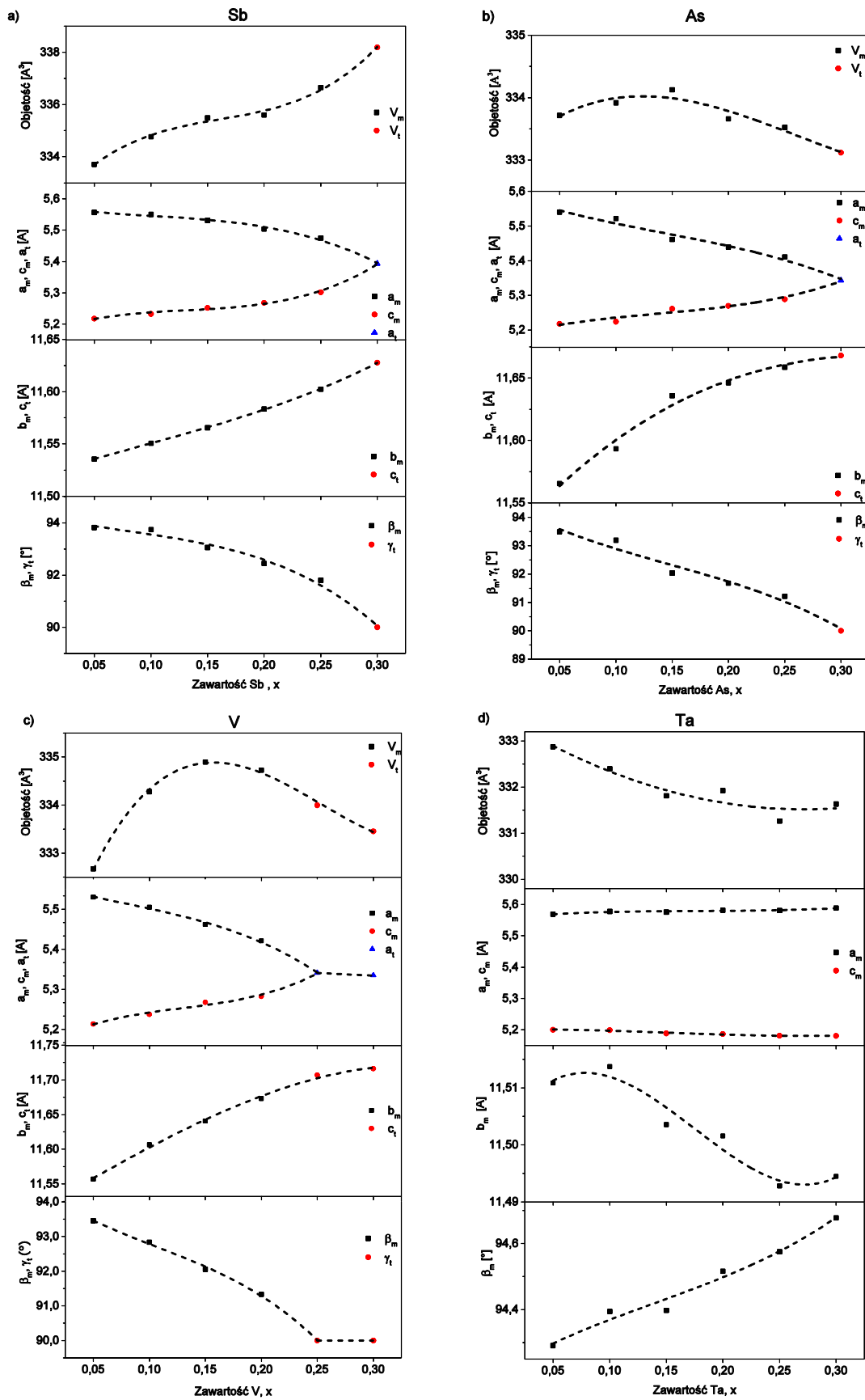
Wyniki pomiarów metodą dyfraktometri rentgenowskiej poddano analizie Rietvelda. Jakość dopasowania określano za pomocą parametrów R_{wp} i GOF oraz porównania graficznego. Przykład takiego porównania zaprezentowano na rysunku 6.2, natomiast wartości R_{wp} i GOF dla wszystkich zbadanych materiałów przedstawiono zbiorczo w tabeli 6.1. Analiza Rietvelda potwierdza wnioski ze wstępnej identyfikacji fazowej na podstawie

krystalograficznej bazy danych. Zastosowana metoda posłużyła również do określenia parametrów komórki elementarnej każdego z materiałów.

Tabela 6.1 Parametry jakości dopasowania metodą Rietvelda dla poszczególnych materiałów $La_{1-y}Ca_yNb_{1-x}A_xO_{4-\delta}$ ($y=0$, chyba że podano inaczej).

A	x	GOF	R _{wp}	R _{exp}
Sb	0,05	1,7	0,20	0,11
	0,10	1,8	0,20	0,11
	0,15	1,5	0,21	0,15
	0,20	2,1	0,32	0,15
	0,25	2,0	0,34	0,17
	0,30	1,8	0,33	0,18
	Sb (Ca; y=0,02)	0,10	2,0	0,27
0,30		2,1	0,33	0,16
As	0,05	1,3	0,16	0,12
	0,10	1,8	0,22	0,12
	0,15	3,2	0,16	0,05
	0,20	4,0	0,20	0,05
	0,25	4,8	0,24	0,05
	0,30	3,7	0,22	0,06
	V	0,05	1,4	0,27
0,10		1,1	0,16	0,15
0,15		1,1	0,16	0,15
0,20		1,4	0,25	0,19
0,25		1,5	0,30	0,20
0,30		2,0	0,40	0,20
Ta		0,05	1,5	0,23
	0,10	1,4	0,20	0,14
	0,15	2,0	0,36	0,18
	0,20	1,5	0,16	0,11
	0,25	1,6	0,28	0,17
	0,30	1,4	0,25	0,18

Na rysunku 6.3 przedstawiono parametry komórki elementarnej w funkcji ułamka molowego x domieszki izowalencyjnej w $LaNb_{1-x}A_xO_4$.



Rysunek 6.3 Parametry komórki elementarnej materiałów domieszkowanych a) Sb^{170} , b) As , c) V^{170} oraz d) Ta^{170} . Linie na wykresach służą jedynie jako graficzne zobrazowanie trendów i nie reprezentują matematycznego dopasowania.

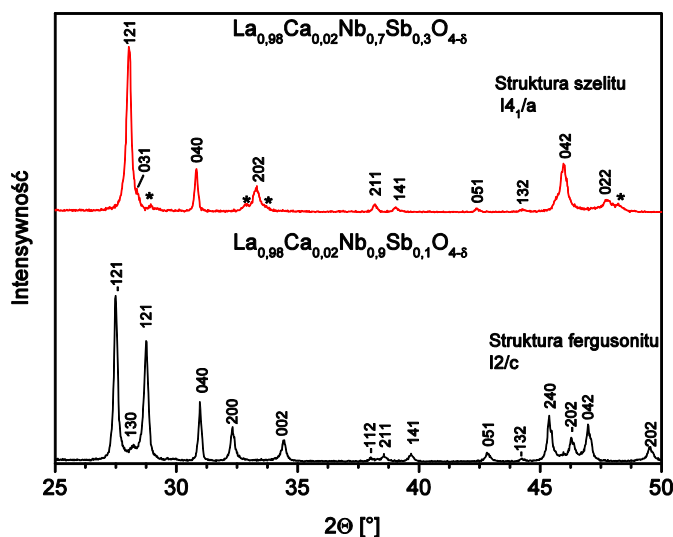
Rysunek 6.3.a prezentuje parametry komórki elementarnej materiałów domieszkowanych antymonem. Na wykresie widać, że wraz ze wzrostem zawartości Sb wartości parametrów a_m oraz c_m zmieniają się – pierwszy z nich rośnie, a drugi maleje. Są to parametry opisujące podstawę komórki elementarnej w strukturze jednoskośnej (tak, jak ją przedstawiono m.in. na rysunku 3.2). Natomiast w sytuacji gdy x osiąga wartość 0,3 materiał ma strukturę tetragonalną, której podstawą jest kwadrat o boku a_t . Wraz ze wzrostem koncentracji domieszki a_m oraz c_m zmierzają do wartości a_t i jednocześnie maleje kąt jednoskośny β_m , tak aby ostatecznie wynieść 90° (dla LNSO30). Widać zatem, że wraz ze wzrostem koncentracji antymonu (dla $x \leq 0,25$) komórka elementarna kształtem coraz bardziej przypomina tetragonalną. Oprócz wymienionych zmian rośnie również parametr b_m oraz objętość komórki elementarnej.

Parametry komórek elementarnych związków domieszkowanych arsenem przedstawiono na rysunku 6.3.b. Obserwowana zależność ma podobny charakter do tej dla próbek domieszkowanych antymonem. Inna zależność obserwowana jest jedynie w przypadku zmiany objętości komórki elementarnej, która dla małych koncentracji rośnie, osiąga maksimum dla $x = 0,15$, po czym maleje. Należy zauważyć, że istnienie fazy obcej w związkach zawierających powyżej 20% molowych arsenu powoduje, że rzeczywista koncentracja domieszki w tych materiałach jest inna niż wynikająca z obliczonej stechiometrii. W efekcie dane przedstawione na rysunku 6.3.b, zwłaszcza dla wyższych zawartości arsenu, należy rozpatrywać bardziej w charakterze jakościowym niż ilościowym. Określona na podstawie metody Rietvelde zawartość wagowa La_3NbO_7 w próbkach LNAO20, LNAO25 i LNAO30 wynosiła odpowiednio 1%, 6% i 27%.

Związki domieszkowane wanadem (rys. 6.3.c) to kolejna grupa materiałów, w której kąt jednoskośny i parametr a_m maleją, natomiast b_m i c_m rosną wraz z koncentracją domieszki. Szczególnie duże podobieństwo w charakterze obserwowanych zależności widać pomiędzy materiałami zawierającymi arsen i wanad. Na przykład przebieg zależności b_m od zawartości domieszki jest bardzo podobny w obu materiałach. Objętość komórki elementarnej zmienia się podobnie w przypadku związków z arsenem i wanadem, tzn. przechodzi przez maksimum w $x = 0,15$, podczas gdy w związkach z antymonem objętość rośnie monotonicznie z x . Związki z wanadem, w których $x \geq 0,25$ mają strukturę tetragonalną, a pozostałe jednoskośną.



Na rysunku 6.3.d przedstawiona jest zależność od x parametrów komórek elementarnych $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$. Ta grupa materiałów odróżnia się od pozostałych tym, że wraz ze wzrostem koncentracji domieszki wartości parametrów a_m i c_m są coraz bardziej rozbieżne, a kąt β_m rośnie. Oznacza to, że komórka elementarna jest coraz bardziej jednoskośna. Równocześnie wysokość komórki elementarnej b_m , oraz jej objętość, maleją. Wszystkie związki domieszkowane tantalum mają strukturę jednoskośną w temperaturze pokojowej.



Rysunek 6.4 Wyniki badania metodą dyfraktometrii rentgenowskiej materiałów domieszkowanych równocześnie wapniem i antymonem. * oznacza obcą fazę bogatą w wapń.¹⁷¹

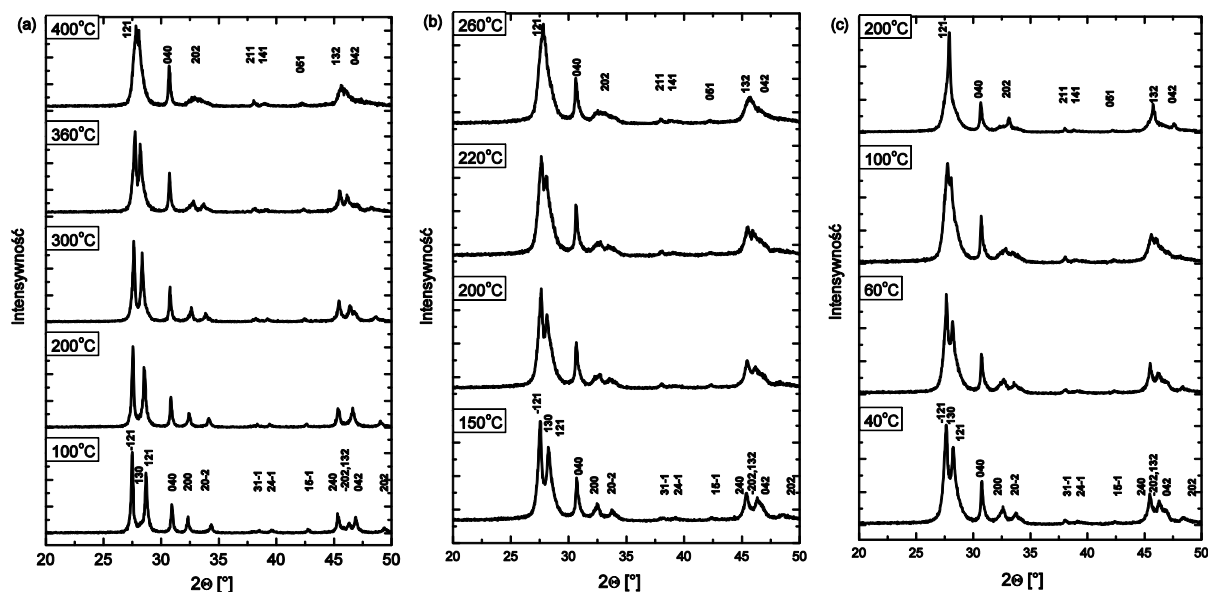
Do badań właściwości elektrycznych wytworzono dodatkową serię próbek domieszkowanych równocześnie akceptorowo i izowalencyjnie. Dyfraktogramy próbek LCNSO10 oraz LCNSO30 przedstawiono na rysunku 6.4. W niobianie lantanu domieszkowanym w 2% mol. wapniem i 30% mol. antymonem zidentyfikowano obecność dodatkowej fazy $\text{Ca}_{0.92}\text{La}_{1.62}\text{Nb}_{1.46}\text{O}_7$ (numer referencyjny w bazie krystalograficznej¹³⁵ 00-040-0438) co oznacza, że próg rozpuszczalności wapnia w tym materiale został przekroczony.

Tabela 6.2 Wpływ domieszkowania akceptorowego na rozmiar komórki elementarnej.

Związek	$\text{LaNb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_4$	$\text{La}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{LaNb}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_4$	$\text{La}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Nb}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$
Grupa przestrzenna	I2/c	I2/c	I4 ₁ /a	I4 ₁ /a
Parametry komórki elementarnej	$a=5,5503(3) \text{ \AA}$ $b=11,5507(4) \text{ \AA}$ $c=5,2329(3) \text{ \AA}$ $\beta=93,738(3)^\circ$ $V=334,77(3) \text{ \AA}^3$	$a=5,5439(3) \text{ \AA}$ $b=11,5429(5) \text{ \AA}$ $c=5,2196(3) \text{ \AA}$ $\beta=93,623(4)^\circ$ $V=333,67(3) \text{ \AA}^3$	$a=5,3975(3) \text{ \AA}$ $c=11,6385(9) \text{ \AA}$ $V=338,17(1) \text{ \AA}^3$	$a=5,3906(5) \text{ \AA}$ $c=11,623(1) \text{ \AA}$ $V=337,74(5) \text{ \AA}^3$

Porównanie parametrów komórek elementarnych materiałów domieszkowanych akceptorowo i odpowiadających im materiałów bez wapnia przedstawiono w tabeli 6.2. Na podstawie tego zestawienia stwierdzono, że domieszkowanie akceptorowe powoduje zmniejszenie komórki elementarnej.

6.1.2. Zmiany strukturalne zachodzące pod wpływem temperatury



Rysunek 6.5 Wynik pomiaru metodą dyfraktometrii rentgenowskiej w różnych temperaturach próbek niobianu lantanu zawierającego a) 5% mol., b) 15% mol. oraz c) 25% mol Sb.¹⁷²

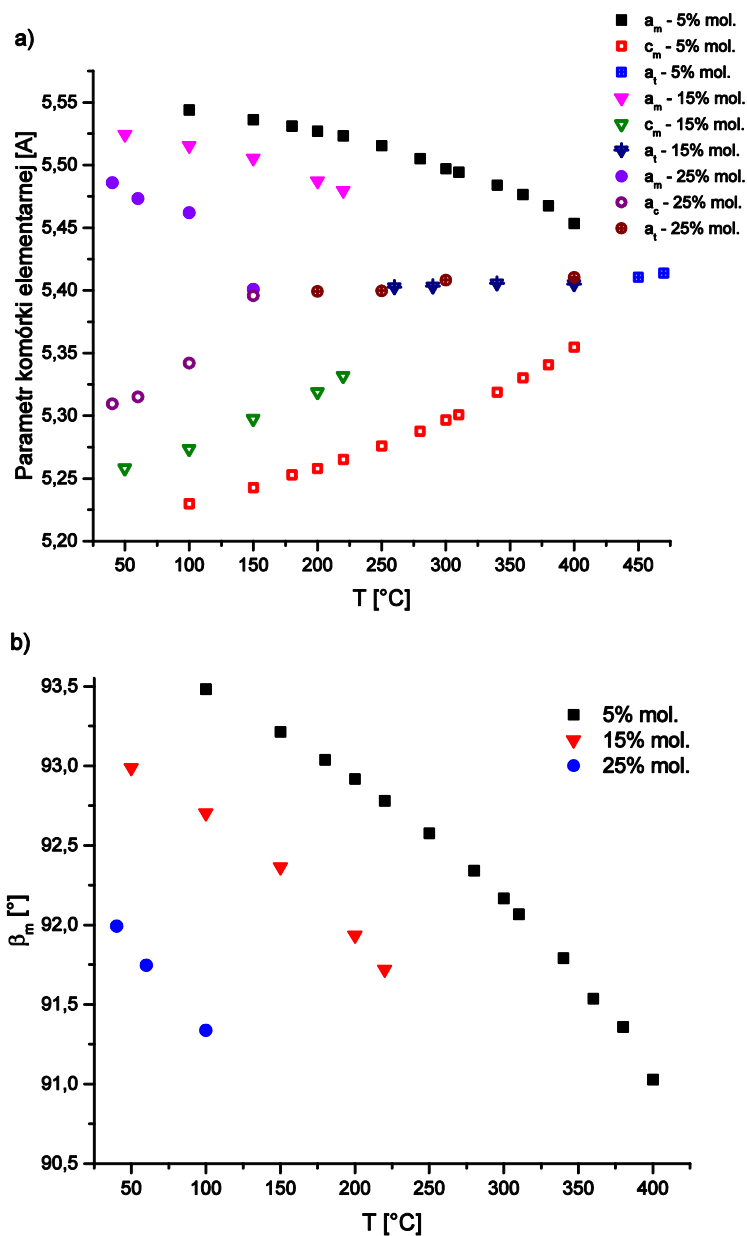
Na rysunku 6.5 przedstawiono dyfraktogramy $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ (dla $x = 0,05, 0,10$ i $0,15$) zmierzone w różnych temperaturach. Na wykresach przedstawiono, jak układ refleksów charakterystycznych dla struktury jednoskośnej (dolna część rysunku) przechodzi do struktury tetragonalnej (górna część). Można to zaobserwować na przykładzie dwóch najbardziej intensywnych refleksów fazy jednoskośnej (-121) oraz (121) – gdy temperatura rośnie zbliżają się one do siebie. W temperaturze, w której dochodzi do ich całkowitego połączenia w nowy refleks struktury tetragonalnej (121) zachodzi przemiana fazowa ze struktury fergusonitu do szelitu. Wartość temperatury przemiany fazowej oszacowaną na podstawie badań strukturalnych przedstawiono w tabeli 6.3. Można zauważyć, że wraz z rosnącą koncentracją antymonu temperatura przemiany fazowej maleje.

Tabela 6.3 Temperatura przemiany fazowej wyznaczona na podstawie wysokotemperaturowych badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej.

Zawartość Sb, x	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
T_0 [°C]	500 ⁶⁵	425±25	350±25	240±20	175±25	125±25	<25

Wykorzystując analizę Rietvelda wyznaczono parametry komórki elementarnej badanych związków i przedstawiono je w funkcji temperatury na rysunku 6.6. Widać, że wraz ze wzrostem temperatury a_m i c_m dążą do jednej wartości, a kąt β_m zmierza do 90° , co oznacza że komórka elementarna przekształca się w tetragonalną. Oznacza to, że w odpowiednio wysokiej temperaturze kąt pomiędzy bokami podstawy wynosi 90° , a długość obu boków jest równa a_t . Wyniki analizy Rietvelda potwierdzają obserwacje dotyczące temperatury przemiany

fazowej. Zaobserwowano także, że próbka domieszkowana w 30% mol. ma strukturę tetragonalną w całym mierzonym zakresie temperatur, a zatem jej temperatura przemiany fazowej musi być niższa od temperatury pokojowej.

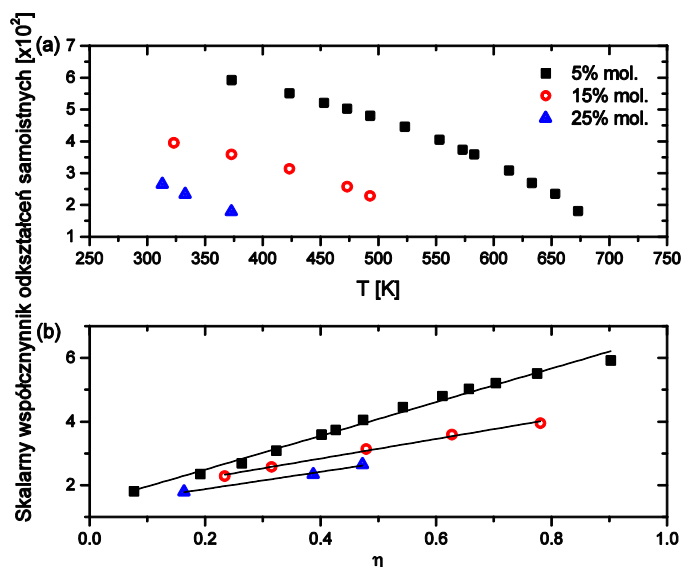


Rysunek 6.6 Zależność temperaturowa parametrów komórek elementarnych w próbkach domieszkowanych antymonem.¹⁷²

Na podstawie parametrów komórki elementarnej obliczono skalarny parametr odkształcenia samoistnego korzystając z równań (4.13–4.19). Zmianę wartości tego parametru w funkcji temperatury oraz parametru uporządkowania Landau'a $\left(\eta = \sqrt{\frac{T-T_0}{T_0}}\right)$ przedstawiono na rysunku 6.7.

Tabela 6.4 Współczynnik liniowy k_s niobianu lantanu domieszkowanego różnymi pierwiastkami.

Material	k_s
LaNbO_4 ⁸⁸	10,52
$\text{LaNb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_4$	18,86±0,56
$\text{LaNb}_{0,85}\text{Sb}_{0,15}\text{O}_4$	32,5±1,4
$\text{LaNb}_{0,75}\text{Sb}_{0,25}\text{O}_4$	36,8±3,8
$\text{La}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{NbO}_{4-\delta}$ ¹¹²	11,191±0,002
$\text{LaNb}_{0,80}\text{Ta}_{0,20}\text{O}_4$ ⁹²	10,0
$\text{LaNb}_{0,60}\text{Ta}_{0,40}\text{O}_4$ ⁹²	9,1



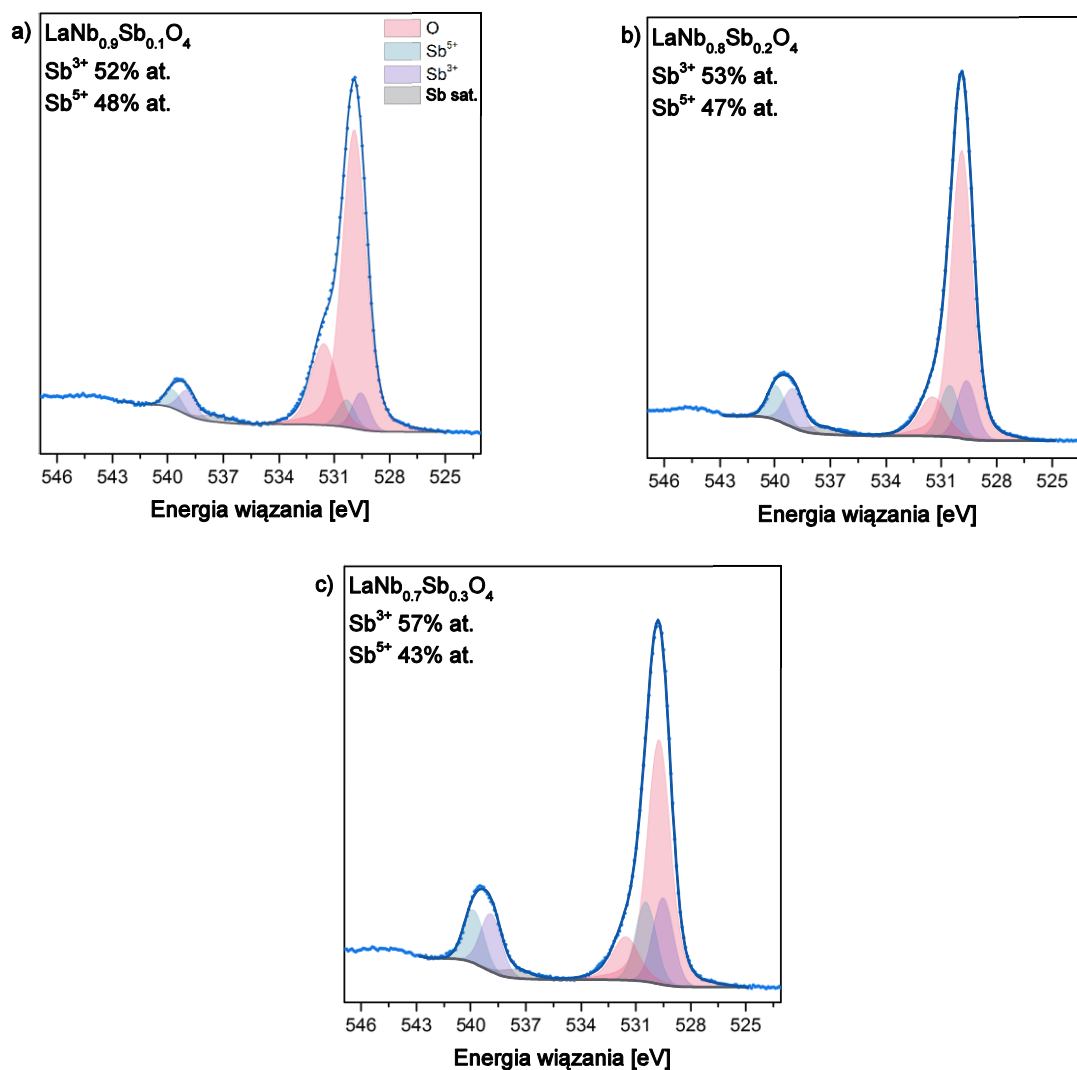
Rysunek 6.7 Skalarny współczynnik odkształceń samoistnych w funkcji a) temperatury oraz b) parametru uporządkowania Landau'a.¹⁷²

Zależność pomiędzy odkształceniami samoistnymi i parametrem uporządkowania jest liniowa. Oznacza to, że podobnie jak w innych do tej pory badanych niobianach lantanu^{88,112,142,144} skalarnie odkształcenie samoistne może pełnić funkcję parametru uporządkowania Landau'a, służącego do opisu przemiany fazowej drugiego rodzaju. Współczynnik liniowy k_s , wyznaczony metodą regresji liniowej na podstawie wyników dla materiałów domieszkowanych antymonem, został zestawiony z danymi literaturowymi w tabeli 6.4. Obserwowany jest wzrost wartości współczynnika k_s wraz z rosnącą zawartością antymonu w próbce. Porównując otrzymane wyniki z niedomieszkowanym niobianem lantanu lub domieszkowanym akceptorowo magnezem widać, że dla zawartości antymonu 5% mol. parametr k_s jest blisko dwukrotnie większy, a dla 25% mol. jego wartość rośnie blisko czterokrotnie. Zależność pomiędzy skalarnym parametrem odkształcenia i parametrem uporządkowania dana jest wzorem $\eta = k_s \varepsilon_s$ co oznacza niższe wartości naprężeń dla większych koncentracji domieszek.

6.1.3. Wyniki badań metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X

Na rysunku 6.8. znajdują się wyniki pomiarów XPS przedstawiające intensywność w funkcji energii wiązania w zakresie zbliżonym do energii charakterystycznej dla poziomów Sb $3d_{3/2}$ oraz $3d_{5/2}$. Energia charakterystyczna dla poziomu zarówno $3d_{3/2}$ jak i $3d_{5/2}$ jest inna w przypadku trzeciego i piątego stopnia utlenienia antymonu. Dodatkowo linia spektralna antymonu $3d_{5/2}$ nakłada się z linią tlenu 1s, co uwzględniono w analizie. Dekonwolucja widma w tym zakresie energii wykazała, że dla energii wynoszących około 540 eV obecne są dwie

linie spektralne, pierwsza związana z obecnością Sb^{3+} oraz druga z Sb^{5+} . Wyniki badań pokazały, że składowa Sb^{3+} rośnie wraz z całkowitą koncentracją antymonu w materiale. Różnica pomiędzy zawartością antymonu 3+ a 5+ pomiędzy próbką zawierającą 10% mol. Sb a 30% mol. Sb wynosiła 5%.



Rysunek 6.8 Wyniki badań metodą XPS w zakresie energii charakterystycznym dla linii $\text{Sb } 3d_{3/2}$ i $3d_{5/2}$ zmierzone dla związków a) $\text{LaNb}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_4$, b) $\text{LaNb}_{0.8}\text{Sb}_{0.2}\text{O}_4$ oraz c) $\text{LaNb}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_4$.

Pomiary linii spektralnych pozostałych pierwiastków wykazały, że mają one stopnie utlenienia charakterystyczne dla tych związków, mianowicie lantan jest na trzecim a niob na piątym stopniu utlenienia.

6.1.4. Dyskusja wyników badań strukturalnych

Analiza wyników badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej wskazuje na to, że wanad, arsen i antymon jako domieszki powodują zmniejszenie temperatury przemiany fazowej i rozszerzenie zakresu temperaturowego, w którym materiał ma strukturę szelitu –

domieszki te działają jako stabilizatory struktury tetragonalnej. Domieszkowanie tantalem ma przeciwny efekt, a zatem jest to stabilizator struktury jednoskośnej.

Wyniki badań wpływu domieszkowania wanadem i tantalem są zgodne z innymi danymi dotyczącymi tych materiałów dostępnymi w literaturze^{92,93,121,122}. Otrzymane zależności dobrze się wpisują w teorię wiążącą strukturę związków ABO_4 z promieniami jonowymi, u podstaw której leży diagram Bastide'a z późniejszymi zmianami wprowadzonymi przez Errandonea'ę i Manjóna¹²⁵. W myśl tej teorii domieszka o promieniu jonowym mniejszym niż Nb jest stabilizatorem struktury tetragonalnej, a o większym – jednoskośnej. Jon niobu w strukturze niobianu lantanu występuje na piątym stopniu utleniania, ma liczbę koordynacyjną 4 oraz promień jonowy równy 0,48 Å¹²⁶. Wanad w tej samej konfiguracji ma promień jonowy wynoszący 0,355 Å¹²⁶, natomiast tantal na piątym stopniu utlenienia występuje jedynie w otoczeniu o liczbie koordynacyjnej 6 i ma promień jonowy równy 0,64 Å¹²⁶. Zatem te jony są odpowiednio mniejsze i większe od Nb⁵⁺, a ich wpływ na strukturę jest zgodny z oczekiwaniami wynikającymi z teorii.

Analiza właściwości związków zawierających arsen wymaga szczególnej uwagi, ze względu na to, że w niektórych z tych materiałów obecna jest faza obca La_3NbO_7 . Niemniej jednak czterokrotnie skoordynowany jon arsenu na piątym stopniu utleniania ma promień równy 0,335 Å¹²⁶, czyli mniejszy od promienia jonowego wanadu. Można zatem oczekiwać, że w związkach $LaNb_{1-x}As_xO_4$ w temperaturze pokojowej struktura tetragonalna powinna być obserwowana dla mniejszych koncentracji domieszki, niż ma to miejsce w przypadku materiałów domieszkowanych wanadem. Wyniki doświadczalne pokazały jednak, że nominalna zawartość arsenu konieczna do stabilizacji struktury tetragonalnej w temperaturze pokojowej (0,30) jest większa niż odpowiednia zawartość wanadu (0,25). Może to tłumaczyć niedobór arsenu w tych związkach, który jest spowodowany wysoką lotnością par As_2O_3 w temperaturach powyżej 315°C¹⁷³. Z uwagi na małą powtarzalność próbek domieszkowanych arsenem i tendencję do formowania fazy La_3NbO_7 pominięto te związki w dalszej części pracy badawczej.

Wpływ domieszkowania antymonem na właściwości strukturalne także nie jest zgodny z teorią opartą o wpływ promienia jonowego na strukturę materiału. Badania XPS wykazały, że mniej więcej połowa jonów antymonu występujących w materiale jest zredukowana do Sb³⁺. Uwzględniając to w rozważaniach zauważono że, zarówno Sb⁵⁺, jak i Sb³⁺ mają większe promienie jonowe niż Nb⁵⁺ wynoszące odpowiednio 0,6 oraz 0,76 Å¹²⁶. Zatem można sądzić,

że antymon powinien stabilizować strukturę jednoskośną, a nie jak pokazują wyniki eksperymentu tetragonalną. Taki efekt wskazuje na istnienie innego czynnika zmieniającego właściwości strukturalne.

Jednym z czynników mających wpływ na wiązania chemiczne, a co za tym idzie na właściwości strukturalne materiałów jest konfiguracja elektronowa pierwiastków. Konfiguracje elektronowe Nb, V, Ta, As oraz Sb przedstawiono w tabeli 6.5. Nb^{5+} oraz V^{5+} mają podobną konfigurację elektronową, która odpowiada zamkniętym powłokom gazów szlachetnych. Natomiast Ta^{5+} , As^{5+} , Sb^{5+} oraz Sb^{3+} posiadają elektrony na podpowłokach, odpowiednio, $4f$, $3d$ i $4d$. Wpływ konfiguracji elektronowej niobu i antymonu na właściwości strukturalne analizowali Saines i współpracownicy¹⁷⁴ badając związki o strukturze podwójnego perowskitu $\text{Ba}_2\text{LnSbO}_6$ i $\text{Ba}_2\text{LnNbO}_6$ (Ln – lantanowiec). Autorzy tej pracy zasugerowali, że skoro Nb^{5+} ma pustą podpowłokę $4d$, a Sb^{5+} wypełnioną, to jony niobu mogą tworzyć wiązanie π z anionami tlenowymi, podczas gdy te drugiej takiej możliwości nie mają. Podążając tym tokiem rozumowania jeśli wiązanie π ma znaczący wpływ na właściwości strukturalne niobianu lantanu, to można się spodziewać, że domieszkowanie antymonem lub arsenem powinno dawać efekty podobne do domieszkowania tantalem. W związku z tym, że taka sytuacja nie ma miejsca stwierdzono, że konfiguracja elektronowa domieszek nie ma kluczowego znaczenia dla właściwości strukturalnych badanych związków.

Tabela 6.5 Konfiguracja elektronowa, elektroujemność niobu oraz pierwiastków zastosowanych domieszek izowalencyjnych.

Pierwiastek	Konfiguracja elektronowa	Elektroujemność wg. Paulinga
Nb	[Kr] $4d^4 5s^1$	1,60
V	[Ar] $3d^3 4s^2$	1,63
Ta	[Xe] $4f^4 5d^3 6s^2$	1,50
As	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$	2,18
Sb	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	2,05

Jony metali o wyższej elektroujemności tworząc wiązanie z jonami tlenu mają większą zdolność przyciągania elektronów, przez co wiązanie ma bardziej kowalencyjny charakter. Kowalencyjność wiązań, oprócz długości, jest ważnym czynnikiem wpływającym na właściwości strukturalne materiałów. W związku z tym, rozważono elektroujemność pierwiastków w kontekście jej potencjalnego wpływu na strukturę badanych związków. Rozpatrując elektroujemność wg. Paulinga (tabela 6.5) dla przedstawionych pierwiastków zauważono, że wszystkie domieszki stabilizujące strukturę tetragonalną w niobianie lantanu

mają wartości niższe niż niob, podczas gdy tantal wyższą. Wynika z tego, że wiązania tworzone pomiędzy tlenem i domieszkami takimi jak wanad, antymon czy arsen mają bardziej kowalencyjny charakter, niż ma to miejsce w przypadku domieszki tantalowej. Tsunekawa i współpracownicy⁷⁵ wykazali, że temperatura przemiany fazowej w niobianach i tantalach jest związana z kowalencyjnością wiązania (Ta,Nb)–O, które ulega największemu skróceniu podczas przejścia ze struktury jednoskośnej do tetragonalnej. Podsumowując wyniki badań niobianu lantanu domieszkowanego antymonem wskazują na to, że elektryczność domieszek jest czynnikiem decydującym o właściwościach strukturalnych domieszkowanego niobianu lantanu.

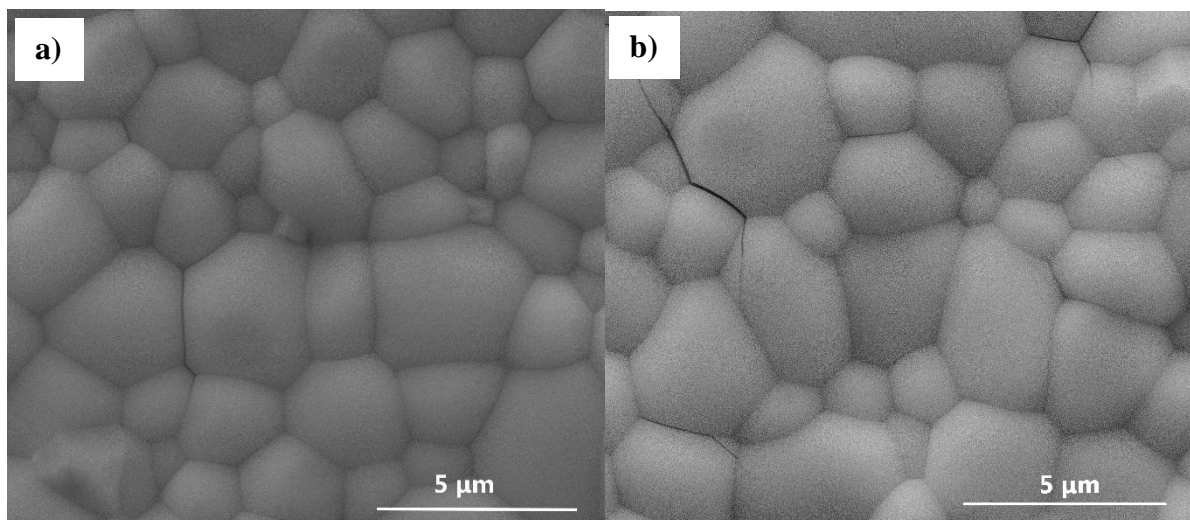
Większość badań zjawiska przewodnictwa protonowego w literaturze dotyczy materiałów domieszkowanych akceptorowo^{62,74,114,115}, a zatem w niniejszej pracy w celu porównania wyników z literaturą wytworzono dodatkowo serię materiałów domieszkowanych równocześnie izowalencyjnie i akceptorowo. Doniesienia literaturowe^{91,105,112} wskazują na to, że domieszkowanie akceptorowe, w porównaniu do izowalencyjnego, ma niewielki wpływ na właściwości strukturalne niobianu lantanu. Podobne wnioski płyną z analizy strukturalnej związków zbadanych w tej pracy. Niemniej jednak rozpuszczalność domieszek akceptorowych jest ważnym aspektem badań przewodników jonowych. Do tej pory nie ma zgody w sprawie granicy rozpuszczalności akceptorów w strukturze niobianu lantanu. Istnieje wiele doniesień, w których badania metodą dyfraktometrii rentgenowskiej związków domieszkowanych w 2% mol. wapniem^{109,119}, strontem¹¹⁹ lub magnezem^{112,118} nie wykazały obecności faz obcych. Z drugiej strony badania odstępstw od stechiometrii w niobianie lantanu domieszkowanym wapniem¹⁰⁵ wykazały, że przy koncentracji wapnia przekraczającej 0,5% mol. w materiale może powstawać związek $\text{Ca}_{0,92}\text{La}_{1,62}\text{Nb}_{1,46}\text{O}_7$. Jest to taki sam związek jak ten, który został wykryty na dyfraktogramie materiału $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_{4-\delta}$. Druga zbadana próbka – $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ była jednofazowa. Różnica w poziomie rozpuszczalności w obu zbadanych związkach wskazuje na niższą stabilność materiału zawierającego 30% mol. antymonu w porównaniu do związku domieszkowanego w 10% mol.

6.2. Mikrostruktura materiałów

6.2.1. Badania morfologii powierzchni oraz gęstości spieczonych ceramiek

Rysunek 6.9 przedstawia zdjęcia powierzchni spieczonych pastylek niobianu lantanu domieszkowanego antymonem wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym. Mikrostruktura przedstawiona na zdjęciach jest charakterystyczna dla polikrystalicznego

materiału o dużej gęstości względnej - świadczą o tym dobrze ze sobą spieczone ziarna krystaliczne oraz nieobecność porów. Widoczne są nieliczne pęknięcia (np. na rys. 6.9.b) zazwyczaj zlokalizowane wzdłuż granic międzyziarnowych. Nie obserwuje się znaczących zmian morfologii dla materiałów o różnej zawartości antymonu.



Rysunek 6.9 Zdjęcia mikroskopowe powierzchni $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ dla a) $x=0,15$ oraz b) $x=0,30$.¹⁷⁰

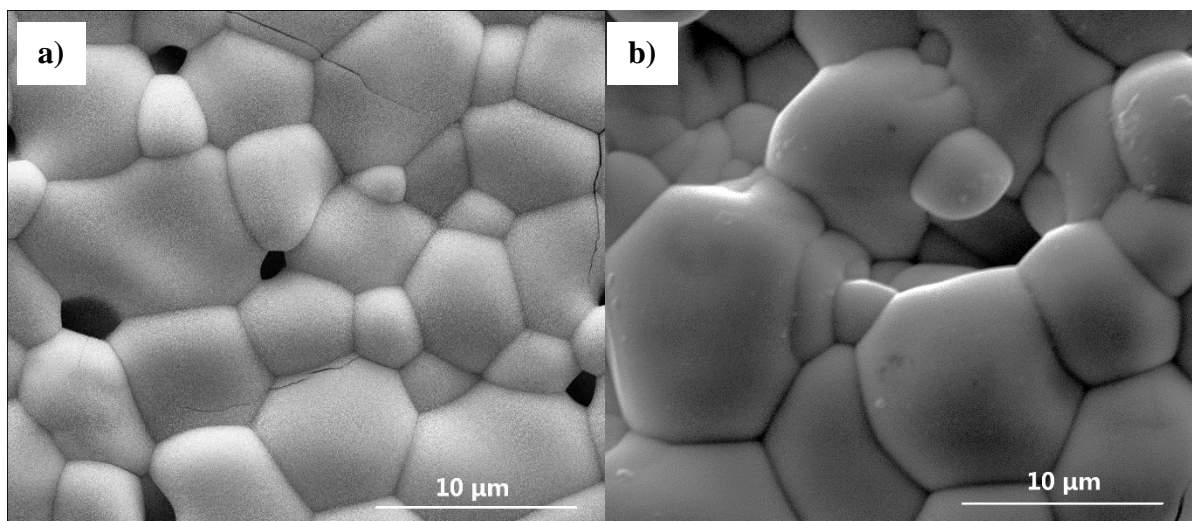
Wykorzystując metodę liniową wyznaczono średnią wielkość ziaren ceramiki, której wartości przedstawiono w tabeli 6.6. Średnia wielkość ziaren rośnie wraz z koncentracją antymonu od 1,6 do 2,8 μm , odpowiednio dla $x = 0,05$ oraz 0,30. Średnia gęstość względna pastylek niobianu lantanu domieszkowanego antymonem wynosi $94\pm 3\%$, a więc jest duża, co jest zgodne z analizą mikroskopową.

Tabela 6.6. Średnia wielkość ziaren krystalicznych w zależności od rodzaju i koncentracji domieszki.

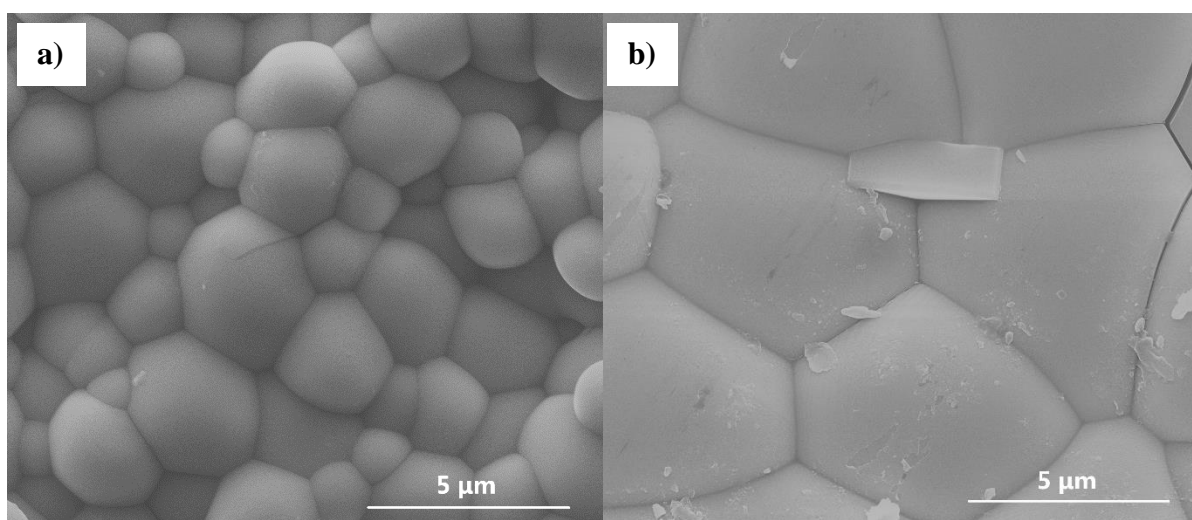
Domieszka	Sb	V	Ta
x	D [μm]		
0,05	1,6 \pm 0,2	5 \pm 1	1,5 \pm 0,1
0,10	1,6 \pm 0,2	7 \pm 2	1,6 \pm 0,2
0,15	1,9 \pm 0,3	7 \pm 2	1,8 \pm 0,2
0,20	2,1 \pm 0,3	7 \pm 2	2,6 \pm 0,5
0,25	2,7 \pm 0,4	9 \pm 2	7,4 \pm 1,0
0,30	2,8 \pm 0,4	10 \pm 2	7,8 \pm 1,5

Na rysunku 6.10 przedstawiono powierzchnię próbek niobianu lantanu domieszkowanego wanadem. Ich cechą charakterystyczną są duże ziarna krystaliczne, których średnia wielkość, podobnie jak w przypadku domieszkowania antymonem, rośnie wraz z koncentracją. Na powierzchni obserwowane są izolowane pory, które nie tworzą ścieżek

perkolacyjnych. Zmierzona średnia gęstość względna dla próbek domieszkowanych wanadem wynosi $95\pm 3\%$, co wskazuje, że pory obecne są jedynie na powierzchni materiału.



Rysunek 6.10 Zdjęcia mikroskopowe powierzchni $\text{LaNb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ dla a) $x=0,15$ oraz b) $x=0,30$.¹⁷⁰



Rysunek 6.11 Zdjęcia mikroskopowe powierzchni $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ dla a) $x=0,15$ oraz b) $x=0,30$.¹⁷⁰

Rysunek 6.11 prezentuje mikrostrukturę powierzchni materiałów domieszkowanych tantalumem. Obserwowane ziarna są dobrze spieczone oraz brak jest widocznych porów. Pęknięcia występują jedynie sporadycznie. Podobnie, jak w pozostałych przypadkach, średnia wielkość ziaren rośnie wraz z rosnącą koncentracją domieszki. Cechą odróżniającą te materiały jest to, że dla $x \leq 0,20$ wielkość ziaren jest zbliżona do $2\ \mu\text{m}$, natomiast gdy x osiąga wartość $0,25$ średnia wielkość ziaren gwałtownie się zwiększa do wartości $7,4\ \mu\text{m}$. Gęstość względna pastylek niobianu lantanu domieszkowanych tantalumem średnio wynosi $96\pm 4\%$, co jest zgodne z analizą mikroskopową.

6.2.1. Dyskusja wyników badań mikrostrukturalnych

Mikrostruktury wszystkich badanych materiałów przedstawiają cechy charakterystyczne dla dobrze spieczonych ceramiek. Niemniej jednak można zaobserwować pewne różnice występujące w ceramikach zawierających różne domieszki izowalencyjne (rysunki 6.9–6.11 oraz tabela 6.6). Wskazuje to na różnice w procesie zarodkowania i wzrostu ziaren krystalicznych. Z uwagi na to, że wszystkie materiały wytworzono w takich samych warunkach różnice w przebiegu tych procesów muszą zależeć od rodzaju pierwiastków (lub ich tlenków) użytych w trakcie wytwarzania. Materiały zostały przygotowane w procesie składającym się z dwóch etapów: syntezy w 1200°C oraz spiekania w 1400°C. Pomiędzy pierwszym i drugim etapem ceramiki były kruszone i mielone w młynie kulowym. Mielenie doprowadziło do rozdzielenia istniejących krystalitów, ale energia wytworzona podczas tego procesu jest zbyt mała, aby doprowadzić do ich zmiażdżenia. W związku z tym, spiekanie w 1400°C polegało raczej na zagęszczeniu i dalszym wzroście ziaren niż na ponownym zarodkowaniu krystalitów. Założono zatem, że pierwszy etap wytwarzania był kluczowy w formowaniu mikrostruktury materiału.

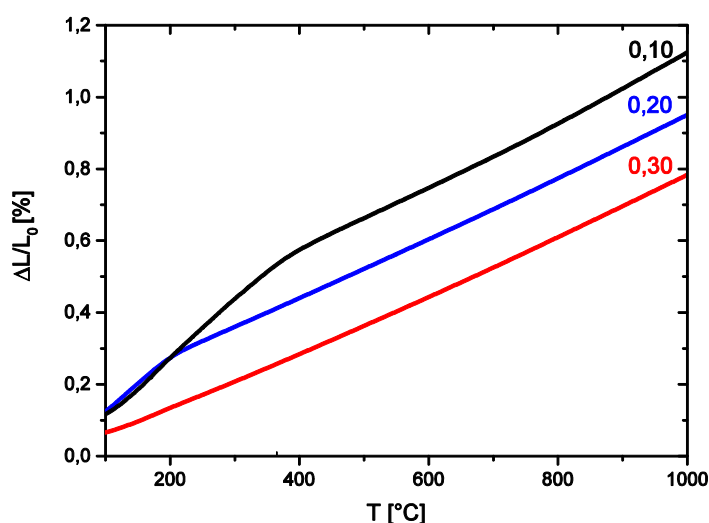
Temperatura topnienia związków La_2O_3 , Nb_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_5 oraz Ta_2O_5 wynosi odpowiednio 2316°C¹⁷⁵, 1512°C¹⁷⁶, 656°C¹⁷⁷, 690°C¹⁷⁸ oraz 1872°C¹⁷⁹. Oznacza to, że synteza $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ oraz $\text{LaNb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ zachodziła częściowo w fazie ciekłej, w której dyfuzja zazwyczaj zachodzi szybciej niż w fazie stałej. Zatem można się spodziewać, że w tych materiałach tempo wzrostu ziaren jest większe i tym samym większa powinna być wielkość ziaren. Tłumaczy to, dlaczego ziarna krystaliczne materiałów domieszkowanych wanadem są największe, natomiast nie wyjaśnia dlaczego ziarna ceramiki domieszkowanej antymonem są względnie małe. Stopień utlenienia antymonu w Sb_2O_3 jest niższy niż w strukturze $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$. Reakcja syntezy tych materiałów może zajść jedynie kiedy dostępny jest dodatkowy tlen, a zatem wolna dyfuzja tlenu z powierzchni mogła być czynnikiem, który ograniczył wzrost ziaren w trakcie syntezy.

Mikrostruktura związków domieszkowanych tantalum różni się od reszty zbadanych materiałów. Większa średnica ziaren krystalicznych próbek $\text{LaNb}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{O}_4$ i $\text{LaNb}_{0,7}\text{Ta}_{0,3}\text{O}_4$ świadczy o tym, że zawartość tantalu ma znaczący wpływ na reakcje zachodzące w ciele stałym. Badania przeprowadzone przez Cho i współpracowników¹⁸⁰ wykazały, że dyfuzja pomiędzy Ta_2O_5 i Nb_2O_5 zachodzi nawet w temperaturach tak niskich jak 550°C. Zatem zbliżone zawartości tlenków niobu i tantalu w materiale umożliwiają szybką dyfuzję pomiędzy nimi co w efekcie może przyspieszyć proces wzrostu ziaren.

Z uwagi na to, że materiały domieszkowane wanadem i tantalem zostały w przeszłości zbadane przez innych autorów pod kątem właściwości cieplnych i transportowych nie uwzględniono tych próbek w późniejszych etapach prac badawczych. W dalszej części pracy przedstawione zostaną jedynie wyniki pomiarów niobianu lantanu domieszkowanego antymonem.

6.3. Wyniki badań właściwości termicznych

6.3.1. Współczynnik rozszerzalności cieplnej



Rysunek 6.12 Wydłużenie względne próbek $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ w funkcji temperatury. ¹⁷⁰

Przykładowe wyniki pomiaru zmiany długości względnej w funkcji temperatury niobianu lantanu domieszkowanego antymonem zaprezentowano na rysunku 6.12. Dla próbek $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ o $x = 0,10$ i $0,20$ widoczne są dwa przedziały o liniowej charakterystyce: niski- i wysokotemperaturowy. Natomiast w przypadku materiału domieszkowanego w 30% mol. antymonem względne wydłużenie próbki rośnie liniowo wraz z temperaturą w całym zakresie pomiarowym.

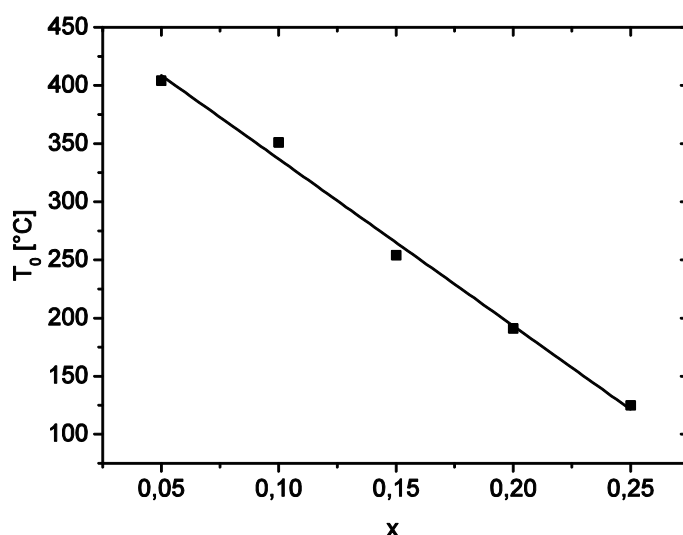
Wiadomo, że współczynnik rozszerzalności cieplnej poszczególnych odmian polimorficznych niobianu lantanu znacząco się różni. Stwierdzono zatem, że zmiana współczynnika nachylenia widoczna na rysunku 6.12 związana jest ze zmianą struktury krystalicznej w materiałach. W próbkach, w których $x \leq 0,25$ współczynnik wyznaczony dla zakresu niskotemperaturowego odpowiada fazie jednoskośnej, a wysokotemperaturowego tetragonalnej. Potwierdzają to wyniki otrzymane z wysokotemperaturowych pomiarów metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Współczynniki rozszerzalności cieplnej wyznaczono na podstawie nachylenia prostej w danym zakresie liniowym, a temperaturę przemiany fazowej

określono na podstawie położenia punktu przegięcia. Wyznaczone wartości wyznaczonych parametrów przedstawiono w tabeli 6.7.

Tabela 6.7 Współczynniki rozszerzalności cieplnej dla poszczególnych faz oraz temperatura przemiany fazowej $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$.

x	Współczynnik rozszerzalności cieplnej [$10^{-6}/\text{K}$]		Temperatura przemiany fazowej [$^{\circ}\text{C}$]
	jednoskośnej	tetragonalnej	
0,05	16,2±0,3	8,5±0,3	404±5
0,10	16,7±0,4	9,1±0,7	351±5
0,15	17,3±0,5	8,4±0,3	254±7
0,20	15,7±1,2	8,3±0,3	191±9
0,25	14±2	8,1±0,4	125±15
0,30	—	8,1±0,3	<25

Temperatury przemiany fazowej wyznaczone metodą dylatometryczną są, w zakresie niepewności pomiarowych, zgodne z wartościami otrzymanymi metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Krok temperaturowy pomiędzy poszczególnymi punktami pomiarowymi w dylatometrii jest mniejszy niż ma to miejsce w przypadku wysokotemperaturowych pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej, a zatem temperaturę przemiany fazowej wyznaczono z większą precyzją. W związku z tym, wyniki zaprezentowane w tabeli 6.7 uznano za lepiej odzwierciedlające rzeczywiste właściwości materiałów niż dane z tabeli 6.3 i użyto w pozostałych częściach pracy (np. do obliczenia parametru uporządkowania Landau'a).



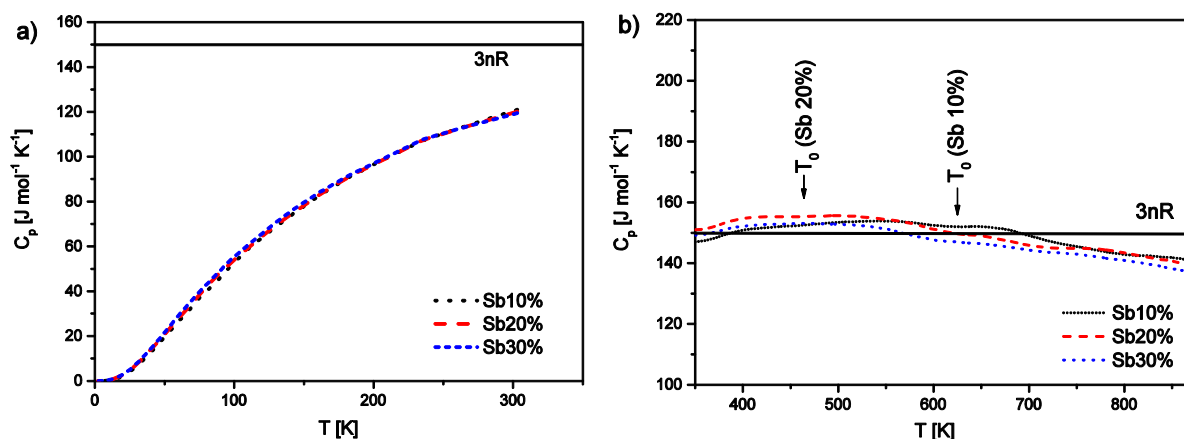
Rysunek 6.13 Temperatura przemiany fazowej w funkcji zawartości Sb. ¹⁷⁰

Na podstawie danych z tabeli 6.7 stwierdzono, że współczynniki rozszerzalności cieplnej dla poszczególnych odmian polimorficznych (odpowiednio jednoskośnej i tetragonalnej) nie ulegają znaczącym zmianom. Natomiast temperatura przemiany fazowej

maleje liniowo wraz ze wzrostem zawartości antymonu, co graficznie przedstawiono na rysunku 6.13.

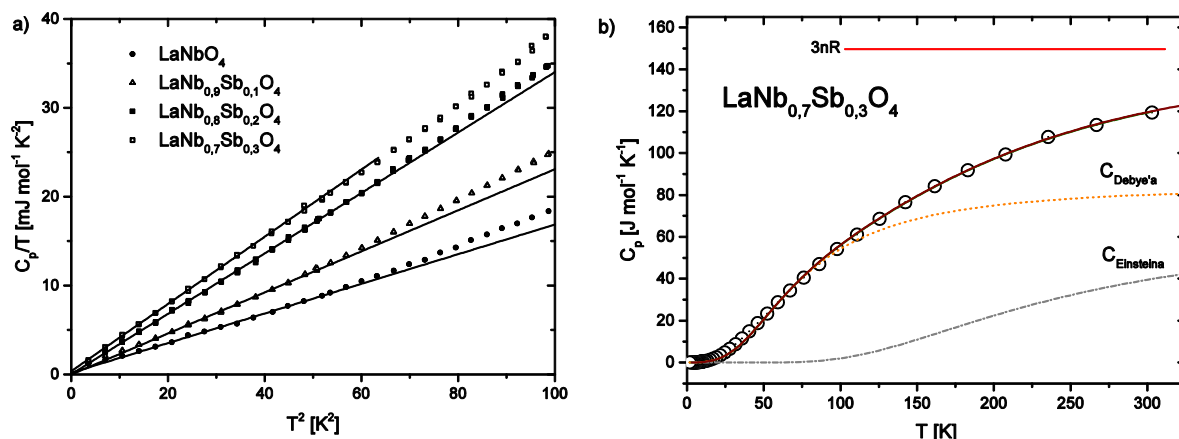
6.3.2. Ciepło właściwe, temperatura Debye'a i Einsteina

Wyniki pomiarów ciepła właściwego związków niobianu lantanu domieszkowanego antymonem w zakresie niskich temperatur (2–300 K) przedstawiono na rysunku 6.14.a, a w wysokich temperaturach (350–870 K) na rysunku 6.14.b. W niskich temperaturach widoczny jest wzrost ciepła właściwego wraz z temperaturą, natomiast w wysokich wartości ciepła właściwego jest zbliżona do tej wynikającej z reguły Dulonga-Petita. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że w temperaturach powyżej 550 K zaobserwowano spadek wartości ciepła właściwego. Opisane zależności dotyczą wszystkich zmierzonych materiałów.



Rysunek 6.14 Wyniki pomiarów ciepła właściwego niobianu lantanu domieszkowanego antymonem w a) niskich i b) wysokich temperaturach.¹⁸¹

Wyniki niskotemperaturowego pomiaru posłużyły do obliczenia temperatury Debye'a i Einsteina. Na rysunku 6.15 przedstawiono wyniki eksperymentalne wraz z krzywymi obliczonymi na podstawie modelu matematycznego, który posłużył do wyznaczenia tych temperatur. Rysunek 6.15.a prezentuje linie dopasowania z pierwszego etapu obliczeniowego, w którym analizowano tylko wkład elektronów i fononów akustycznych do ciepła właściwego. Temperatura Debye'a wyznaczona w tej części analizy posłużyła jako parametr wejściowy do dalszych rachunków, gdzie uwzględniono dodatkowo wpływ fononów optycznych. Na rysunku 6.15.b przedstawiono przykładową krzywą dopasowania dla materiału $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$ w drugim etapie analizy z wyszczególnionymi składowymi ciepła wynikającymi z modeli Debye'a i Einsteina. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wyznaczono współczynnik γ , temperaturę Einsteina oraz, dokładniej niż w etapie pierwszym, Debye'a. Wszystkie współczynniki wyznaczone na podstawie obliczeń zestawiono wraz z danymi dostępnymi w literaturze w tabeli 6.8.



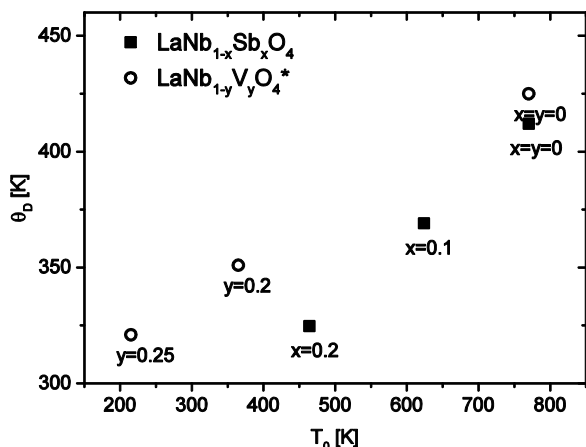
Rysunek 6.15 Wyniki eksperymentalne C_p oraz odpowiadające im krzywe dopasowania otrzymane z a) pierwszego i b) drugiego etapu obliczeniowego.¹⁸¹

Parametr γ dla wszystkich badanych związków jest bliski zeru co oznacza mały wkład elektronów do ciepła właściwego. Jest to cecha charakterystyczna dla izolatorów. Taki wynik jest zgodny z przewidywaniami, ponieważ niobian lantanu jest materiałem o szerokiej przerwie energetycznej.

Tabela 6.8 Otrzymane i/lub literaturowe wartości współczynnika γ , temperatury Debye'a, (θ_D), temperatury Einsteina (θ_E) oraz współczynnika wagowego (w).

Związek	$\gamma \left[\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2} \right]$	θ_D [K]	θ_E [K]	w	Źródło
LaNbO ₄	0,19±0,10	412±2	670±3	0,49±0,01	Ta praca
LaNbO ₄	—	425±2	—	—	124
LaNb _{0,9} Sb _{0,1} O ₄	0,0±0,1	369±1	672±4	0,48±0,02	Ta praca
LaNb _{0,8} Sb _{0,2} O ₄	0,01±0,04	325±2	685±5	0,48±0,01	Ta praca
LaNb _{0,7} Sb _{0,3} O ₄	0,36±0,05	313±1	700±6	0,50±0,01	Ta praca
LaNb _{0,8} V _{0,2} O ₄	—	351±2	—	—	124
LaNb _{0,75} V _{0,25} O ₄	—	321±1	—	—	124

Temperatury Debye'a maleją wraz ze wzrostem koncentracji antymonu. Można to powiązać z większą masą molową tego pierwiastka w stosunku do masy niobu. Niemniej jednak należy zauważyć temperatura Debye'a związków niobianu lantanu domieszkowanego wanadem¹²⁴ wykazuje taką samą charakterystykę pomimo tego, że wanad jest pierwiastkiem lżejszym niż niob. Musi zatem istnieć inny czynnik, który sprawia, że w obu grupach materiałów obserwowana jest podobna zależność. Cechą wspólną dla obu materiałów jest to, że wraz ze wzrostem koncentracji domieszki, zarówno wanadowej jak i antymonowej, maleje temperatura przemiany fazowej. Na rysunku 6.16 przedstawiono wykres θ_D w funkcji temperatury przemiany fazowej. Obserwowana zależność dla obu grup materiałów jest podobna.



Rysunek 6.16 Temperatura Debye'a w funkcji temperatury przemiany fazowej domieszkowanego izowalencyjnie niobianu lantanu.

* oznacza dane literaturowe [124].

W przeciwieństwie do temperatury Debye'a, temperatura Einsteina w związkach niobianu lantanu domieszkowanego antymonem rośnie wraz z koncentracją antymonu. Względna zmiana tego parametru jest jednak o wiele mniejsza niż w przypadku θ_D , przykładowo temperatura Einsteina związku $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$ w porównaniu do materiału niedomieszkowanego wzrosła w przybliżeniu o 4%, podczas

gdy temperatura Debye'a zmalała o 24%.

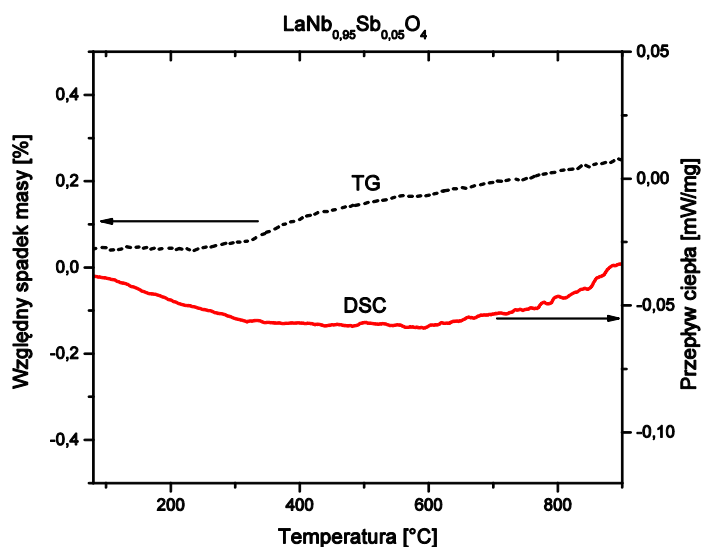
Na podstawie wyników pomiarów cieplnych obliczono entalpię i entropię standardową związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ korzystając z wzorów $\Delta H_m^0 = \int_0^T C_p dT$ oraz $\Delta S_m^0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$. Przykładowe wartości wyznaczonych parametrów termodynamicznych zebrano w tabeli 6.9. Zarówno entalpia jak i entropia standardowa dla danej temperatury rosną z koncentracją domieszki. Niemniej jednak wzrost wartości nie przekracza kilku procent, przy czym względnie większe zmiany obserwowane są w przypadku entropii.

Tabela 6.9 Wyniki obliczeń entalpii i entropii standardowej związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$.

T	LaNb _{0,9} Sb _{0,1} O ₄			LaNb _{0,8} Sb _{0,2} O ₄			LaNb _{0,7} Sb _{0,3} O ₄		
	C _p	$\Delta_0^T H_m^0$	$\Delta_0^T S_m^0$	C _p	$\Delta_0^T H_m^0$	$\Delta_0^T S_m^0$	C _p	$\Delta_0^T H_m^0$	$\Delta_0^T S_m^0$
2	0,0030	3×10^{-6}	0,0021	0,0032	3×10^{-6}	0,0023	0,0038	3×10^{-6}	0,0025
50	19,6018	0,3101	8,6399	20,8051	0,3408	9,6403	21,6258	0,3546	10,0544
100	52,7955	2,1310	32,5684	53,9130	2,2456	34,7013	55,3835	2,3186	35,9338
150	77,8624	5,4350	59,0216	78,2970	5,5810	61,4149	79,5519	5,7183	63,1687
200	96,4859	9,8227	84,1378	96,4520	9,9809	86,6049	96,9566	10,1565	88,5847
250	110,2847	15,0182	107,2663	110,2510	15,1775	109,7370	110,3456	15,3709	111,7980
298	120,0141	20,5480	127,475	119,1634	20,6870	129,8727	118,5334	20,8677	131,8899
300	120,4125	20,7884	128,2791	119,5259	20,9255	130,6710	118,8647	21,1051	132,6839

6.3.3. Badania metodą termogravimetrii oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej

Rysunek 6.17 przedstawia wynik pomiaru metodą termogravimetrii (TG) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) związku $\text{LaNb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_4$. Obserwowana zmiana masy w całym zakresie pomiarowym nie przekracza 0,25%, co świadczy o śladowych ilościach zaadsorbowanych gazów na powierzchni próbki.



Rysunek 6.17. Przykładowy wynik pomiaru metodą termogravimetrii i skaningowej kalorymetrii różnicowej niobianu lantanu domieszkowanego w 5% mol. antymonem.

Pomiar metodą kalorymetrii różnicowej w całym zakresie pomiarowym nie wykazał zmiany przepływu ciepła, powyżej poziomu niepewności pomiarowych. Temperatura przemiany fazowej badanego materiału wynosi $404 \pm 5^\circ\text{C}$. Również w tym zakresie temperaturowym nie widać zmian w przepływie ciepła, a zatem dla tego materiału nie obserwuje się ciepła utajonego przemiany. Jest to kolejne potwierdzenie, że niobian lantanu domieszkowany antymonem ulega przemianie fazowej drugiego rodzaju.

Badania pozostałych związków z tej grupy przedstawiały podobne charakterystyki. Przedstawiony wynik oraz jego analizę uznano zatem za reprezentatywną dla wszystkich zbadanych związków niobianu lantanu domieszkowanego antymonem.

6.3.4. Entalpia tworzenia z tlenków

W pierwszej kolejności wyznaczono entalpię „drop-solution” tlenków użytych w syntezie, tj. La_2O_3 , Sb_2O_3 oraz Nb_2O_5 . Entalpię „drop-solution” dla każdego tlenku wyznaczono na podstawie średniej z wartości z szeregu pomiarów, a jako niepewność przyjęto podwojoną wartość odchylenia standardowego od wartości średniej. Uzyskane wartości

zebrano w tabeli 6.10. Następnie zmierzono entalpię „drop-solution” związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$, po czym na podstawie wzoru (4.29) wyznaczono entalpię tworzenia dla każdego z nich.

Wykres entalpii „drop-solution” oraz entalpii tworzenia z tlenków w zależności

Tabela 6.10 Entalpia "drop solution" tlenków użytych w syntezie $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$. Wielkość w nawiasie oznacza ilość pomiarów.

Związek	ΔH_{ds} [kJ/mol]
La_2O_3	$-221,81 \pm 2,25$ (7)
Nb_2O_5	$217,48 \pm 0,80$ (10)
Sb_2O_3	$62,73 \pm 0,91$ (8)

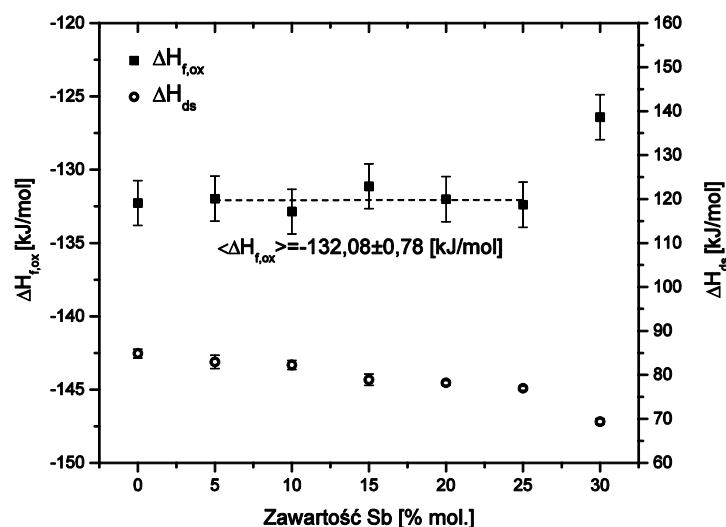
od zawartości antymonu przedstawiono graficznie na rysunku 6.18 i liczbowo w tabeli 6.11. Średnia entalpia tworzenia materiałów domieszkowanych antymonem o strukturze jednoskośnej ($-132,0 \pm 0,8$ kJ/mol) jest zbliżona do entalpii niedomieszkowanego niobianu lantanu. Natomiast wartość mniej ujemną o około $5,7 \pm 2,3$ kJ/mol

zmierzono dla związku $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$, który ma strukturę tetragonalną. Im bardziej ujemna entalpia tworzenia, tym materiał może być uznany za bardziej stabilny w temperaturze pokojowej.

Tabela 6.11 Entalpia tworzenia z tlenków wyznaczona dla związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$

x	0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
$\Delta H_{f,ox}$ [kJ/mol]	$-132,3 \pm 1,5$	$-132,0 \pm 1,5$	$-132,9 \pm 1,5$	$-131,1 \pm 1,5$	$-132,0 \pm 1,5$	$-132,4 \pm 1,5$	$-126,4 \pm 1,5$

Korzystając ze wzoru $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ obliczono parametry termodynamiczne reakcji tworzenia związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ z tlenków oraz z pierwiastków. Wszystkie obliczenia przeprowadzono dla temperatury 298 K, a odpowiednie wartości entropii odczytano z tabeli 6.9. W przypadku reakcji tworzenia z tlenków do obliczeń wykorzystano wartości entalpii z tabeli 6.11, natomiast gdy rozważano reakcję tworzenia z pierwiastków wykorzystano dane



Rysunek 6.18 Entalpie "drop-solution" oraz tworzenia z tlenków związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ w funkcji koncentracji antymonu. Linia reprezentuje wartość średnią entalpii tworzenia materiałów domieszkowanych w 5–25% mol.¹⁷²

tablicowe¹⁸². Wyniki obliczeń zostały zaprezentowane w tabeli 6.12. Energia Gibbsa wyznaczona dla reakcji tworzenia z tlenków podobnie jak entalpia tworzenia z tlenków, dla związków o strukturze jednoskośnej w temperaturze pokojowej nie zmienia się. Natomiast wartość $\Delta G_{f,ox}^0$ materiału o strukturze tetragonalnej jest mniejsza. Entalpia tworzenia z pierwiastków jest maleje wraz ze wzrostem koncentracji domieszki. Niemniej jednak energia Gibbsa wyznaczona dla tej reakcji jest w zakresie niepewności niezależna od zawartości antymonu.

Tabela 6.12 Parametry termodynamiczne reakcji tworzenia związku $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$ z tlenków ($\Delta G_{f,ox}^0$) oraz z pierwiastków (ΔG_f^0).

Związek	$\Delta G_{f,ox}^0$ [kJ/mol]	ΔH_f [kJ/mol]	ΔG_f^0 [kJ/mol]
$LaNb_{0,9}Sb_{0,1}O_4$	-131,3±2,4	-1706,9±2,5	-1553±30
$LaNb_{0,8}Sb_{0,2}O_4$	-131,2±2,4	-1707,8±2,5	-1550±30
$LaNb_{0,7}Sb_{0,3}O_4$	-126,2±2,4	-1713,3±2,5	-1552±30

6.3.5. Dyskusja wyników pomiarów właściwości cieplnych

Badania właściwości cieplnych pozwoliły na określenie kluczowych właściwości strukturalnych oraz parametrów termodynamicznych badanych materiałów.

Badania dylatometryczne wykazały, że domieszkowanie antymonem nie wpływa znacząco na wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej dla poszczególnych struktur (jednoskośnej i tetragonalnej) badanych materiałów. Określenie temperatury, w której dochodzi do zmiany tego parametru, pozwoliła na dokładniejsze niż w przypadku badań dyfrakcyjnych wyznaczenie temperatury przemiany fazowej. W przypadku niobianu lantanu domieszkowanego w 30% mol. antymonem współczynnik rozszerzalności jest stały, co potwierdza brak przemiany fazowej w zakresie od temperatury pokojowej do 1000°C.

Pomiar ciepła właściwego w niskich temperaturach umożliwił określenie temperatur Debye'a i Einsteina związków $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$. Wykazano, że temperatura Debye'a maleje wraz z rosnącą koncentracją antymonu. Wyniki te są zgodne z badaniami Nevitta i Knappa¹²⁴, które dotyczyły związków niobianu lantanu domieszkowanego wanadem. Z uwagi na różne stosunki masowe wanad-niob oraz antymon-niob przyczyną zmniejszającej się temperatury Debye'a nie może być zmiana masy molowej domieszkowanego związku.

Czynnik Debye'a w cieple właściwym jest związany z właściwościami fononów akustycznych, które w niobianie lantanu podczas przemiany fazowej szelit-fergusonit ulegają „zmiękczeniu”¹⁸³. Wyniki badań spektroskopii Ramana związków domieszkowanych

wanadem wykazały, że współczynnik sprężystości pomiędzy najbliższymi tetraedrami $(\text{Nb},\text{V})\text{O}_4$ mierzony w temperaturze przemiany fazowej maleje wraz z rosnącą zawartością wanadu¹²³. Nevitt i Knapp¹²⁴ tłumaczyli zmianę temperatury Debye'a w $\text{LaNb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ zwiększającą się gęstością stanów fononów akustycznych, która z kolei miała być związana ze zmniejszającą się temperaturą przemiany fazowej. Podobną zależność obserwuje się w materiałach domieszkowanych antymonem, a mianowicie równoczesną redukcję temperatury przemiany fazowej i temperatury Debye'a wraz z rosnącą koncentracją domieszki. Niewielkie różnice obserwowanych charakterystyk dla obu grup materiałów można wytłumaczyć tym, że wanad, jako pierwiastek lżejszy niż antymon, powoduje wzrost wartości temperatury Debye'a. Drugim czynnikiem, mogącym wywołać takie różnice, może być to, że model matematyczny zastosowany w tej pracy różnił się od tego zastosowanego przez Nevitta i Knappa¹²⁴, w którym nie uwzględniono udziału fononów optycznych i elektronów. Niemniej jednak zaprezentowane wyniki są jakościowo podobne, a zatem pomiary związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ potwierdzają słuszność hipotezy zaproponowanej przez Nevitta i Knappa oraz wskazują na podobny wpływ domieszki antymonowej i wanadowej w niobianie lantanu.

Domieszkowanie izowalencyjne sprawia, że temperatura Einsteina rośnie wraz z koncentracją domieszki. Mody optyczne najprawdopodobniej nie są związane z przemianą fazową niobianu lantanu. Badania właściwości fononowych grupy związków o wzorze ogólnym ABO_4 ^{184,185} pokazały, że wkład do fononów optycznych mają dwa rodzaje drgań. Pierwsze drgania, występujące w zakresie niższych częstotliwości (liczby falowe z zakresu $79\text{--}219\text{ cm}^{-1}$), są to tzw. drgania zewnętrzne jonu A względem tetraedru BO_4 , w których ten ostatni jest rozpatrywany jako bryła sztywna. Drugim rodzajem drgań, w zakresie średnich częstotliwości (liczby falowe $202\text{--}925\text{ cm}^{-1}$), są tzw. oscylacje wewnętrzne tetraedru polegające na względnym ruchu jonu B i jonów tlenowych. Zakładając, że w niobianie lantanu fonony optyczne mają podobny charakter jak w zbadanych związkach ABO_4 , można poddać analizie wpływ domieszkowania antymonem na temperaturę Einsteina. Zatem w temperaturze 300 K energia termiczna pozwala na wzbudzenie głównie oscylacji zewnętrznych pomiędzy $(\text{Nb},\text{Sb})\text{O}_4^{3-}$ i La^{3+} . Z uwagi na to, że antymon ma większą masę niż niob to wraz z rosnącą koncentracją domieszki częstość drgań, a zatem również temperatura Einsteina, powinna maleć. Obserwuje się odwrotną charakterystykę, a zatem przyczyną zmiany jest zwiększająca się wraz z koncentracją domieszki stała sprężystości wiązania pomiędzy tetraedrem i jonom lantanu.

W wysokich temperaturach wartości ciepła właściwego są zbliżone do granicy Dulonga-Petita. Niewielki spadek obserwowany powyżej 550 K może być związany ze zmianą przepływu ciepła wywołaną reakcją materiału z otaczającą atmosferą gazową. Mielewczyk-Gryń i współpracownicy¹¹⁸ wykazali, że w domieszkowanym akceptorowo niobianie lantanu dochodzi do desorpcji wody oraz dwutlenku węgla w temperaturach 633, 733 oraz 948 K co pokrywa się ze zmianami obserwowanymi zmianami. Także Sarin i współpracownicy⁸⁶ zaobserwowali spadek ciepła właściwego w wysokich temperaturach w niobianach ziem rzadkich. Brak znaczącej zmiany ciepła właściwego w sąsiedztwie temperatury przemiany fazowej potwierdza, że przemiana jest drugiego rodzaju. Badania metodą kalorymetrii różnicowej również nie wykazują znaczących zmian przepływu ciepła w zakresie wysokich temperatur. Również niewielka różnica entalpii tworzenia z tlenków pomiędzy próbkami o strukturze jednoskośnej a tymi o strukturze tetragonalnej ($5,7 \pm 2,3$ kJ/mol) obrazuje różnicę energii pomiędzy tymi fazami oraz uzasadnia brak obserwowanych zmian w sygnale C_p i DSC.

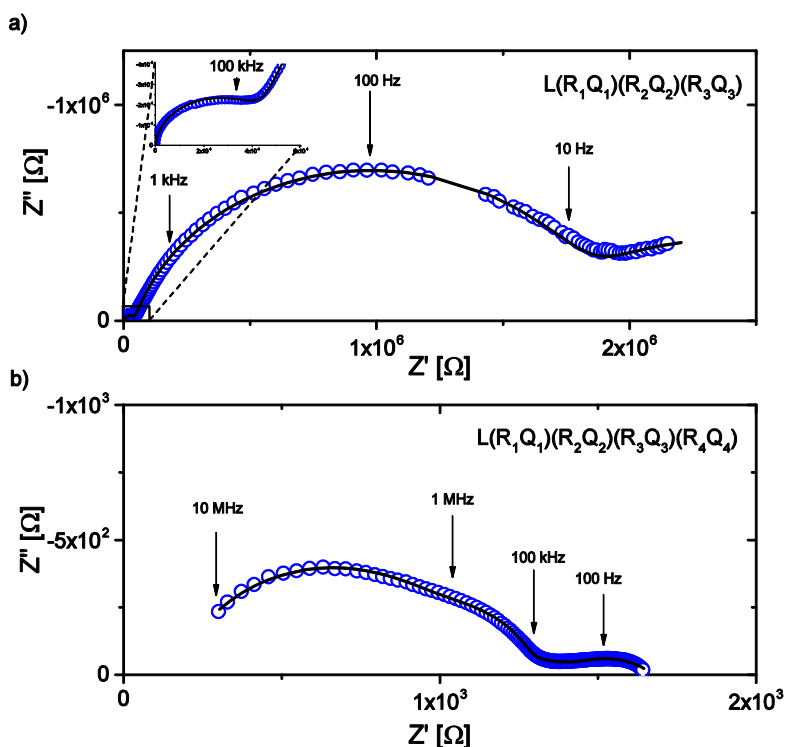
Wyznaczone parametry termodynamiczne dostarczają dodatkowych cennych informacji o badanych związkach. Entropia standardowa rośnie wraz z koncentracją domieszek, co wskazuje na rosnące zdefektowanie struktury domieszkowanych związków.

Wartości entalpii tworzenia związków z tlenków wyznaczone dla materiałów o strukturze jednoskośnej są niezależne od koncentracji domieszek, z kolei dla związku $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$ entalpia jest mniej ujemna. Podobną zależność przedstawiają wartości energii Gibbsa reakcji tworzenia z tlenków co oznacza, że materiały o strukturze jednoskośnej są nieco bardziej stabilne w temperaturze pokojowej. Ta różnica w stabilności tłumaczy zatem dlaczego w związkach domieszkowanych równocześnie antymonem i wapniem obserwowano mniejszą rozpuszczalność domieszki akceptorowej w próbce o strukturze tetragonalnej.

Wszystkie badane związki mają mniej ujemne wartości entalpii tworzenia w porównaniu do entalpii tworzenia związku LaPO_4 , którego $\Delta H_{f,ox} = -321,4 \pm 1,6$ kJ/mol¹⁸⁶. Jest to zgodne z dużo niższą kwasowością tlenków Nb_2O_5 i Sb_2O_5 w porównaniu do P_2O_5 .

6.4. Wyniki badań przewodności elektrycznej i współczynnika dyfuzji jonów tlenowych

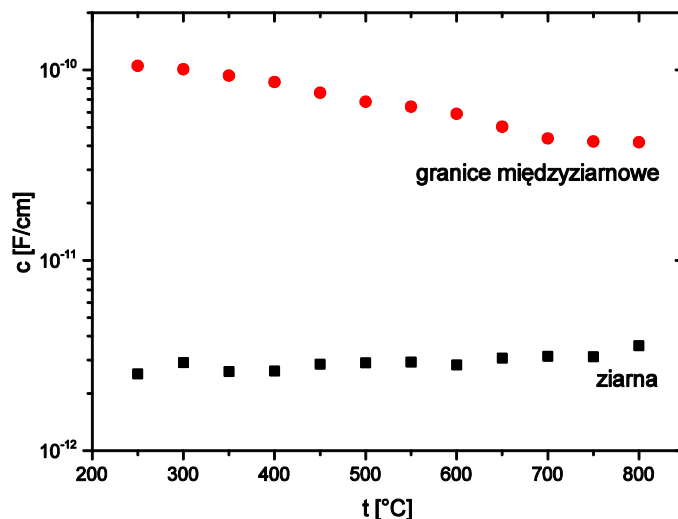
Pomiary właściwości elektrycznych przeprowadzono na następujących próbkach: $\text{LaNb}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_4$ (LNSO10), $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$ (LNSO30), $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_{4-\delta}$ (LCNSO10) oraz $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_{4-\delta}$ (LCNSO30).



Rysunek 6.19 Wyniki pomiaru metodą spektroskopii impedancyjnej próbki LNSO30 w wilgotnym powietrzu w a) 300°C i b) 800°C. ¹⁷¹

Rysunek 6.19 przedstawia wyniki pomiaru metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykreślone jako wykresy Nyquista. Punktami oznaczono dane pomiarowe a linią ciągłą wynik dopasowania nieliniową metodą najmniejszych kwadratów. Na wykresach przedstawiono także układy zastępcze, które zostały użyte do analizy wyników. Typowy układ zastępczy składał się z elementu indukcyjnego L oraz szeregu elementów (RQ), które reprezentowały poszczególne półokręgi widoczne na wykresie. Przyjęto, że w stosunku do oporu próbek (najmniejsze wartości były rzędu setek omów) opór przewodów doprowadzających (typowo $R_p < 1 \Omega$) jest pomijalnie mały i nie był rozpatrywany. Półokręgi widoczne na wykresach Nyquista obrazują różne procesy transportu. Przyjęto, że dwa z nich rejestrowane dla najwyższych częstotliwości (pierwsze patrząc od lewej strony wykresu) odpowiadają procesom przewodnictwa odpowiednio w ziarnach krystalicznych i na granicach międzyziarnowych. Zaobserwowano, że półokręgi są łatwo rozróżnialne w temperaturze 300°C (rys.6.19.a), natomiast w 800°C nieznacznie zachodzą na siebie (rys.6.19.b). Zatem w przypadku pomiarów przeprowadzonych w temperaturach nieprzekraczających 800°C określono składowe przewodności ziaren i granic międzyziarnowych. W wyższych temperaturach nałożenie się tych dwóch półokręgów jest na tyle znaczące, że możliwe było określenie jedynie całkowitej przewodności materiału.

Ważnym parametrem w analizie wyników pomiarów materiałów polikrystalicznych metodą spektroskopii impedancyjnej jest pojemność elektryczna obwodów (RQ), której wartość jest cechą charakterystyczną dla poszczególnych procesów transportowych i służy do ich identyfikacji. Ponadto zależności temperaturowe pojemności dostarczają informacji o jakości dopasowania, przykładowo pojemności wyznaczone dla obwodów przypisanych przewodnictwom ziaren i granic międzyziarnowych nie mogą wykazywać nieciągłości w funkcji temperatury.



Rysunek 6.20 Pojemność ziaren i granic międzyziarnowych próbki LNSO30 wyznaczona na podstawie pomiarów impedancyjnych.¹⁷¹

Rysunek 6.20 przedstawia wykres zależności temperaturowej pojemności ziaren i granic międzyziarnowych na przykładzie wyników wyznaczonych dla próbki LNSO30. Na wykresie nie obserwuje się nieciągłości. Pojemność ziaren słabo zależy od temperatury. Podobne wyniki otrzymano dla wszystkich próbek LNSO. Wartość pojemności ziaren mieści się w zakresie $(2-5) \times 10^{-12}$ F/cm.

Wyznaczono również pojemności ziaren dla próbek LCNSO10 i LCNSO30. Wyznaczone wartości wynoszące $(4-9) \times 10^{-12}$ F/cm są podobne do pojemności ziaren związków bez domieszki wapnia. Na podstawie współczynnika przenikalności elektrycznej niobianu lantanu^{73,96} oszacowano teoretyczną wartość pojemności ziaren tego materiału, która mieści się w zakresie $(1,5-4,5) \times 10^{-12}$ F/cm. Oszacowana pojemność ziaren niobianu lantanu jest zbliżona do tej wyznaczonej na podstawie eksperymentu zarówno w przypadku związków domieszkowanych jedynie antymonem jak i równocześnie antymonem i wapniem.

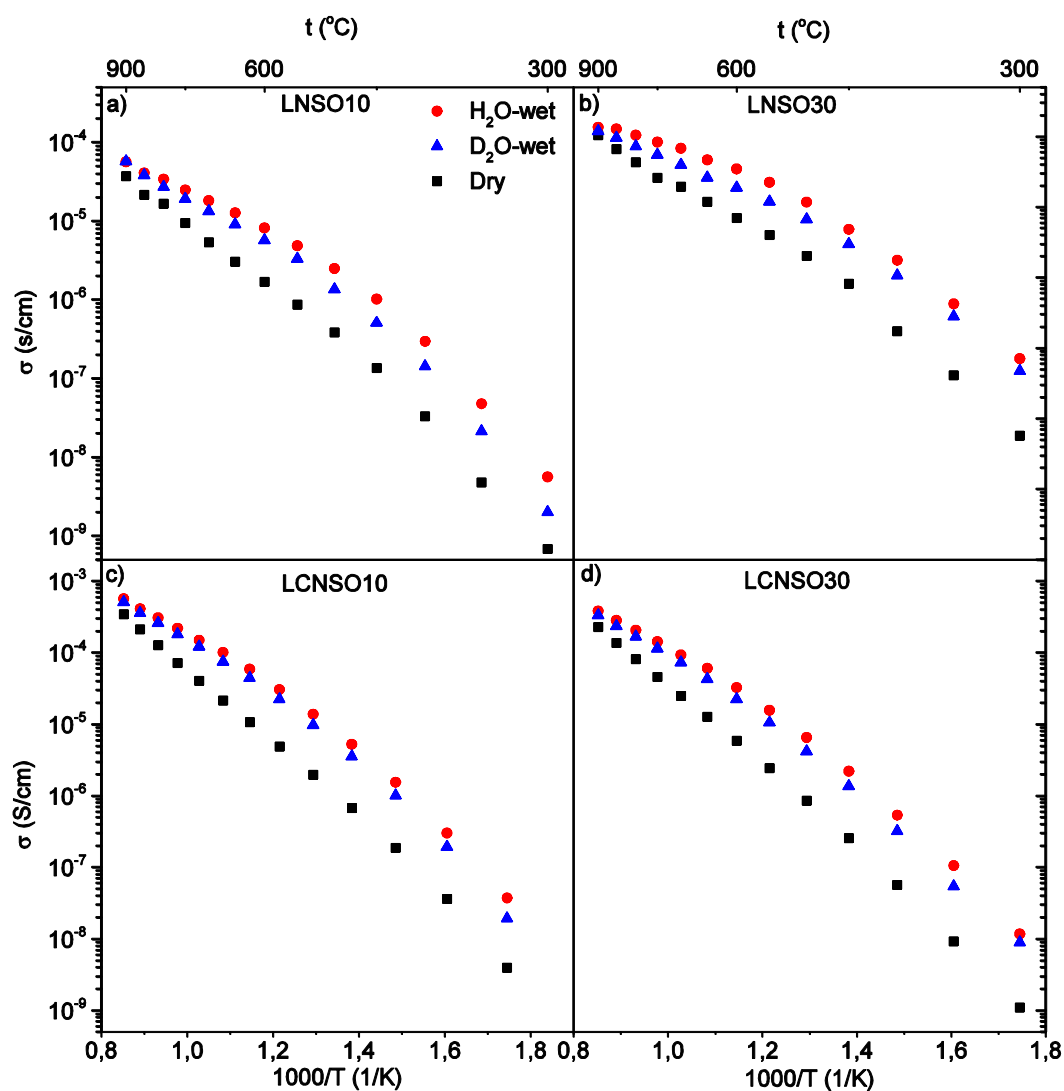
Granice międzyziarnowe z punktu widzenia ich elektrycznych właściwości mogą być przedstawione jako warstwa ładunku przestrzennego wytworzona na złączu utworzonym przed dwa sąsiadujące ziarna krystaliczne^{5,24}. Kjølseth i współpracownicy stwierdzili, że efektywna

grubość warstwy rośnie wraz z temperaturą⁵⁶. Rozpatrując granicę międzyziarnową w przybliżeniu kondensatora płaskiego można zatem przyjąć, że jej pojemność maleje wraz z rosnącą grubością. Tłumaczy to spadek pojemności granic międzyziarnowych obserwowany na rysunku 6.20.

Analiza zależności temperaturowych wyznaczonych pojemności wskazuje na zasadność uznania pierwszego obwodu (RQ) jako odpowiadającego przewodności ziaren, a drugiego granic międzyziarnowych.

6.4.1. Przewodność całkowita w funkcji temperatury

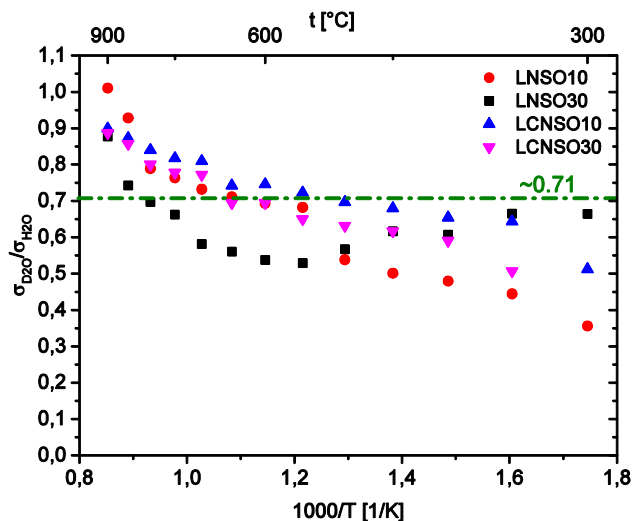
W pierwszej kolejności rozpatrzono przewodność całkowitą jako obrazującą właściwości materiału jako całości. Przewodność mierzono w atmosferze suchego powietrza oraz nasyconego parą wodną lub parą ciężkiej wody.



Rysunek 6.21 Przewodność całkowita w funkcji temperatury związku a) LNSO10, b) LNSO30, c) LCNSO10 oraz d) LCNSO30.

Wykres Arrheniusa zależności temperaturowej przewodności całkowitej zmierzonej w tych trzech atmosferach przedstawiono na rysunku 6.21. Widać, że wraz ze zmianą stechiometrii materiału zmieniają się wartości przewodności. Przewodność materiału domieszkowanego w 10% mol. antymonem jest mniejsza niż w przypadku domieszkowania w 30% mol. Należy zauważyć także różny efekt dodatkowego domieszkowania akceptorowego próbek z antymonem. Porównując materiały zawierające 10% mol. antymonu w całym zakresie pomiarowym, zaobserwowano, że przewodność jest większa w próbce zawierającej domieszkę akceptorową. Inną charakterystykę przejawiają materiały z 30% mol. antymonu, gdzie przewodność materiału z wapniem jest większa od przewodności materiału bez wapnia jedynie dla temperatur wyższych niż 650°C. Dodatkowo w przeciwieństwie do próbek bez domieszki akceptorowej przewodność LCNSO10 jest większa niż LCNSO30.

Cechą wspólną wszystkich zbadanych materiałów jest to, że w warunkach mokrych w zakresie temperatur 300–800°C przewodność jest o około rząd wielkości wyższa niż w suchym powietrzu. Powyżej 800°C różnica pomiędzy przewodnościami zmniejsza się. Natomiast porównując zależności zmierzonych w gazie nasyconym parą wodną i parami ciężkiej wody zauważono, że obie charakterystyki są bardzo do siebie podobne. Jednakże wartości przewodności zmierzone w atmosferze zawierającej ciężką wodę są niższe.



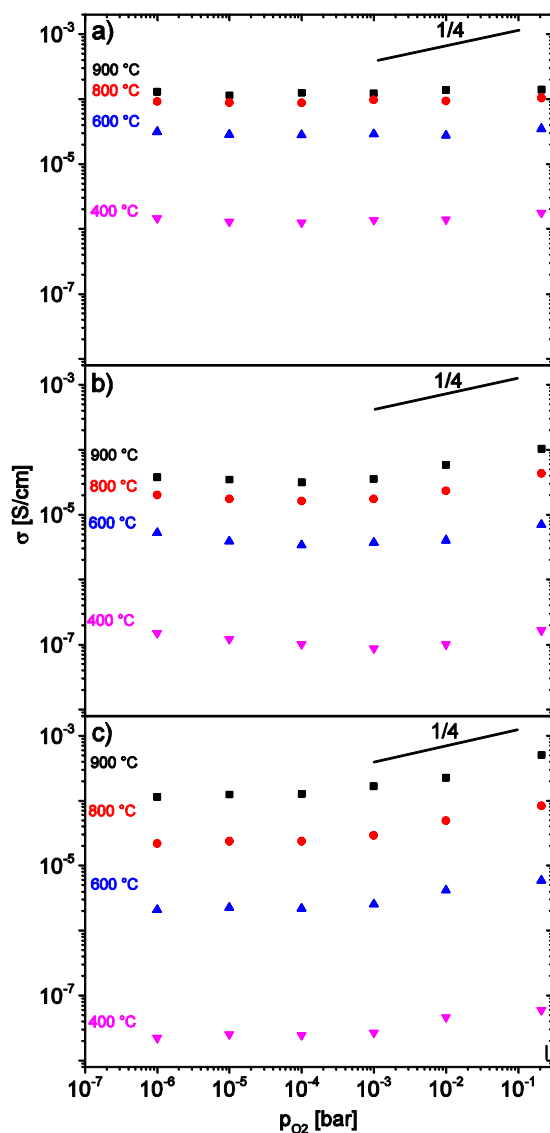
Rysunek 6.22 Stosunek przewodności całkowitej w powietrzu zawierającym parę ciężkiej wody do pary wodnej. ¹⁷¹

Wpływ wymiany izotopowej na właściwości elektryczne badanych materiałów lepiej obrazuje rysunek 6.22, gdzie przedstawiono stosunek przewodności w atmosferze zawierającej parę ciężkiej wody (σ_{D_2O}) do przewodności w wilgotnym powietrzu (σ_{H_2O}) próbek LNSO10, LNSO30, LCNSO10 oraz LCNSO30. Na wykresie linią przerywaną oznaczono wartość stosunku przewodności jaki wykazywałby „idealny” przewodnik protonowy w ramach teorii klasycznej efektu izotopowego. Wartości wyznaczone dla prawie wszystkich materiałów

monotonicznie rosną wraz z temperaturą. Wyjątkiem jest LCNSO30, dla którego stosunek najpierw maleje, przechodzi przez minimum w temperaturze około 550°C po czym rośnie. Stosunek przewodności wszystkich materiałów w temperaturze poniżej 800°C jest zbliżona do wartości teoretycznej, natomiast powyżej tej temperatury zmierza ona do jedynki.

6.4.2. Przewodność całkowita w funkcji ciśnień parcjalnych tlenu oraz pary wodnej

Izotermy przewodności całkowitej próbek LNSO30 oraz LCNSO30 w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu w gazach suchych oraz nasyconych parą wodną przedstawia rysunek 6.23. W wilgotnych warunkach (rys.6.23.a) przewodność nie zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu. Inaczej jest w atmosferach suchych (rys.6.23.b i c). W temperaturach 400 i 600°C przewodność

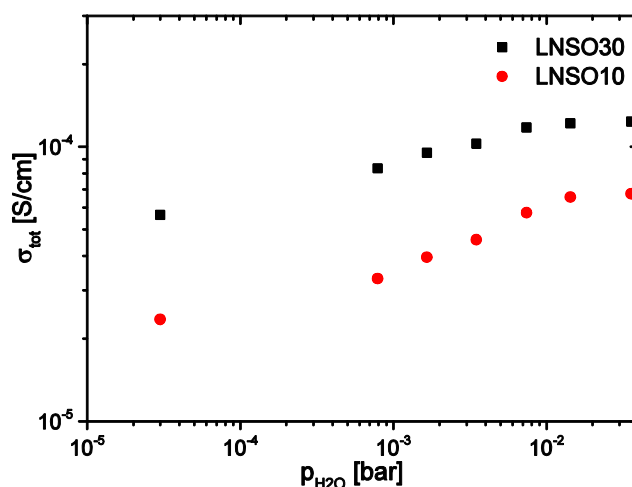


Rysunek 6.23 Przewodność całkowita w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu związku LNSO30 w warunkach a) mokrych i b) suchych oraz c) LCNSO30 w warunkach suchych.¹⁷¹

materiałów niezawierających domieszki akceptorowej najpierw maleje wraz z ciśnieniem parcyjnym tlenu aż do momentu gdy ciśnienie osiągnie wartość około 10^{-3} baru, wtedy dochodzi do przegięcia krzywej i przewodność zaczyna rosnąć. W wyższych temperaturach przewodność jest stała dla ciśnień nieprzekraczających 10^{-4} baru, a powyżej tej wartości przewodność rośnie z ciśnieniem.

W próbkach domieszkowanych akceptorowo przewodność jest niemalże stała w niższych ciśnieniach parcyjnych dla wszystkich temperatur. Gdy ciśnienie przekracza wartość 10^{-3} lub 10^{-4} baru, w zależności od temperatury, przewodność zaczyna rosnąć. Zarówno w materiałach z domieszką akceptorową, jak i bez niej nachylenie krzywej wzrostowej jest zbliżone do $\frac{1}{4}$.

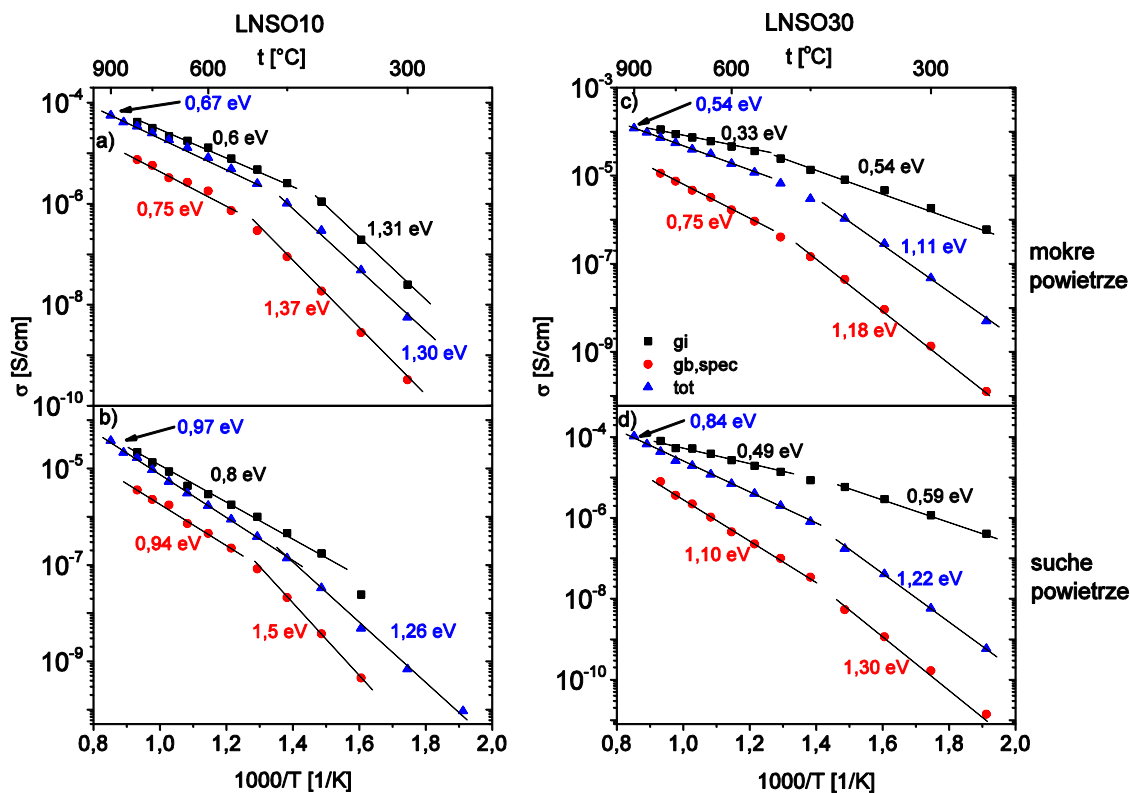
Wynik pomiaru przewodności próbek LNSO10 i LNSO30 w funkcji ciśnienia parcyjnego pary wodnej w temperaturze 800°C przedstawiono na rysunku 6.24. Przewodność rośnie wraz z rosnącą zawartością pary wodnej aż do momentu gdy ciśnienie przekracza około 10^{-2} baru, powyżej którego obserwuje się nasycenie materiału, a przewodność nie jest już zależna od ciśnienia pary wodnej.



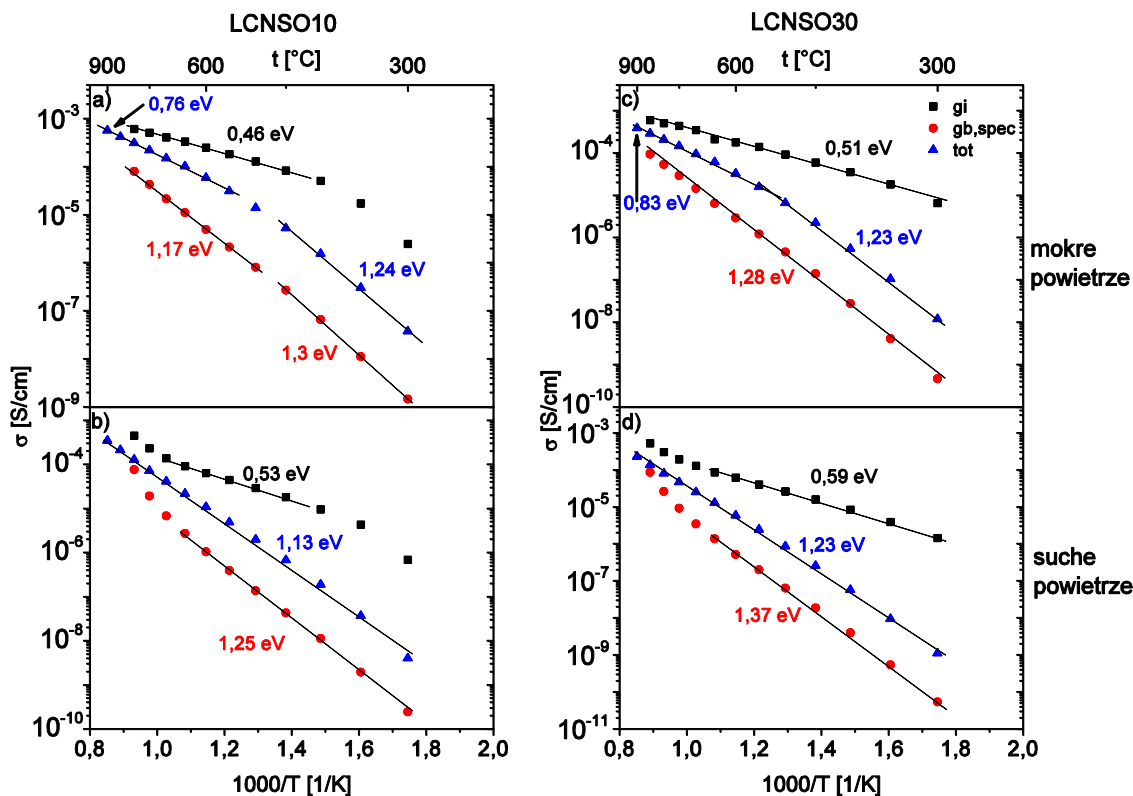
Rysunek 6.24 Zależność przewodności całkowitej próbek LNSO10 i LNSO30 od ciśnienia parcyjnego pary wodnej w 800°C .
171

6.4.3. Przewodność ziaren i granic międzyziarnowych

Analiza wyników pomiarów impedancyjnych pozwoliła na rozdzielenie udziału ziaren i granic międzyziarnowych w przewodność całkowitej badanych materiałów. Na rysunku 6.25 przedstawiono zależność przewodności całkowitej (σ_{tot}), przewodności ziaren (σ_{gi}) oraz przewodności właściwej granic międzyziarnowych ($\sigma_{\text{gb,spec}}$) od odwrotności temperatury dla próbek LNSO10 i LNSO30. Analogiczne wykresy dla materiałów dodatkowo domieszkowanych akceptorowo przedstawia rysunek 6.26.



Rysunek 6.25 Przewodność całkowita, ziaren i granic międzyziarnowych niobianu lantanu domieszkowanego antymonem.¹⁷¹



Rysunek 6.26 Przewodność całkowita, ziaren i granic międzyziarnowych niobianu lantanu domieszkowanego antymonem i wapniem.¹⁷¹

Tabela 6.13 Energie aktywacji przewodnictwa w powietrzu suchym ($\Delta E_{a,suche}$), nasyconym parą wodną ($\Delta E_{a,H}$) i nasyconym parą ciężkiej wody ($\Delta E_{a,D}$).

Związek	Typ przewodności	Zakres temperatur [°C]	$\Delta E_{a,H}$ [eV]	$\Delta E_{a,D}$ [eV]	$\Delta E_{a,suche}$ [eV]	$\Delta E_{a,D} - \Delta E_{a,H}$ [eV]
LNSO10	σ_{Tot}	450-250	1,30±0,04	1,38±0,06	1,26±0,04	0,08±0,10
		900-500	0,67±0,01	0,74±0,01	0,97±0,01	0,07±0,02
	σ_{gi}	350-250	1,31±0,13	1,39±0,14		0,08±0,27
		800-400	0,60±0,01	0,63±0,02	0,80±0,02	0,03±0,03
	$\sigma_{gb,spec}$	450-250	1,37±0,02	1,38±0,05		0,01±0,07
		800-500	0,76±0,06	0,85±0,07		0,09±0,13
		550-400			1,50±0,03	
		800-600			0,94±0,04	
LNSO30	σ_{Tot}	450-250	1,11±0,03	1,10±0,03		-0,01±0,06
		900-550	0,54±0,01	0,63±0,01		0,09±0,02
		450-250			1,22±0,02	
		900-450			0,84±0,01	
	σ_{gi}	500-250	0,54±0,01	0,56±0,02		0,02±0,03
		800-650	0,33±0,01	0,43±0,01		0,10±0,02
		400-250			0,60±0,01	
		800-500			0,49±0,02	
	$\sigma_{gb,spec}$	500-250	1,18±0,01	1,18±0,02		0,00±0,03
		800-650	0,75±0,04	0,84±0,04		0,09±0,08
		450-250			1,30±0,03	
		800-450			1,10±0,02	
LCNSO10	σ_{Tot}	450-300	1,23±0,04	1,30±0,06		0,06±0,10
		900-550	0,76±0,01	0,82±0,01		0,06±0,02
		900-300			1,13±0,02	
	σ_{gi}	800-400	0,46±0,01	0,50±0,01		0,04±0,02
		650-450			0,53±0,01	
	$\sigma_{gb,spec}$	450-300	1,30±0,01	1,39±0,04		0,09±0,05
800-500		1,17±0,01	1,24±0,03		0,07±0,04	
550-300				1,25±0,01		
LCNSO30	σ_{Tot}	550-300	1,23±0,03	1,22±0,02		-0,01±0,05
		900-550	0,83±0,02	0,87±0,01		0,04±0,03
		900-300			1,23±0,01	
	σ_{gi}	850-300	0,51±0,01	0,55±0,01		0,04±0,02
		650-300			0,59±0,01	
	$\sigma_{gb,spec}$	850-400	1,28±0,02	1,28±0,02		0,00±0,02
650-300				1,37±0,01		

We wszystkich zbadanych materiałach przewodność właściwa granic międzyziarnowych jest niższa od przewodności ziaren i to ona w znaczącym stopniu ogranicza transport nośników ładunku w materiale. Dla zakresów temperatur, w których zależność

przewodności od temperatury na wykresach Arrheniusa ma liniowy charakter, wyznaczono energie aktywacji dopasowując parametry E_A i σ_0 równania $\ln(\sigma T) = -\frac{E_A}{k} \frac{1}{T} + \ln(\sigma_0)$ do danych pomiarowych. Obliczone wartości znajdują się na rysunkach 6.25 i 6.26 oraz w tabeli 6.13.

Należy zauważyć, że w przypadku wszystkich materiałów wartości przewodności w atmosferze wilgotnej są większe, natomiast energie aktywacji są mniejsze w porównaniu z warunkami suchymi. Istnieje też istotna różnica pomiędzy materiałami zawierającymi 10% mol. i 30% mol. antymonu. W tych pierwszych widoczna jest zmiana nachylenia charakterystyki temperaturowej około 400°C. Energia aktywacji znacząco wzrasta poniżej tej temperatury. Taki efekt nie jest obserwowany w materiałach domieszkowanych w 30% mol.

6.4.4. Współczynnik dyfuzji samoistnej jonów tlenowych

Badanie dyfuzji samoistnej jonów tlenowych przeprowadzono dla związku $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$. Pomiar prowadzono w stałej temperaturze, poprzez ekspozycję materiału na gaz o zwiększonej zawartości izotopu ^{18}O przez określony czas. Następnie wykorzystując metodę SIMS mierzono profil koncentracji ^{18}O w funkcji odległości od powierzchni próbki.

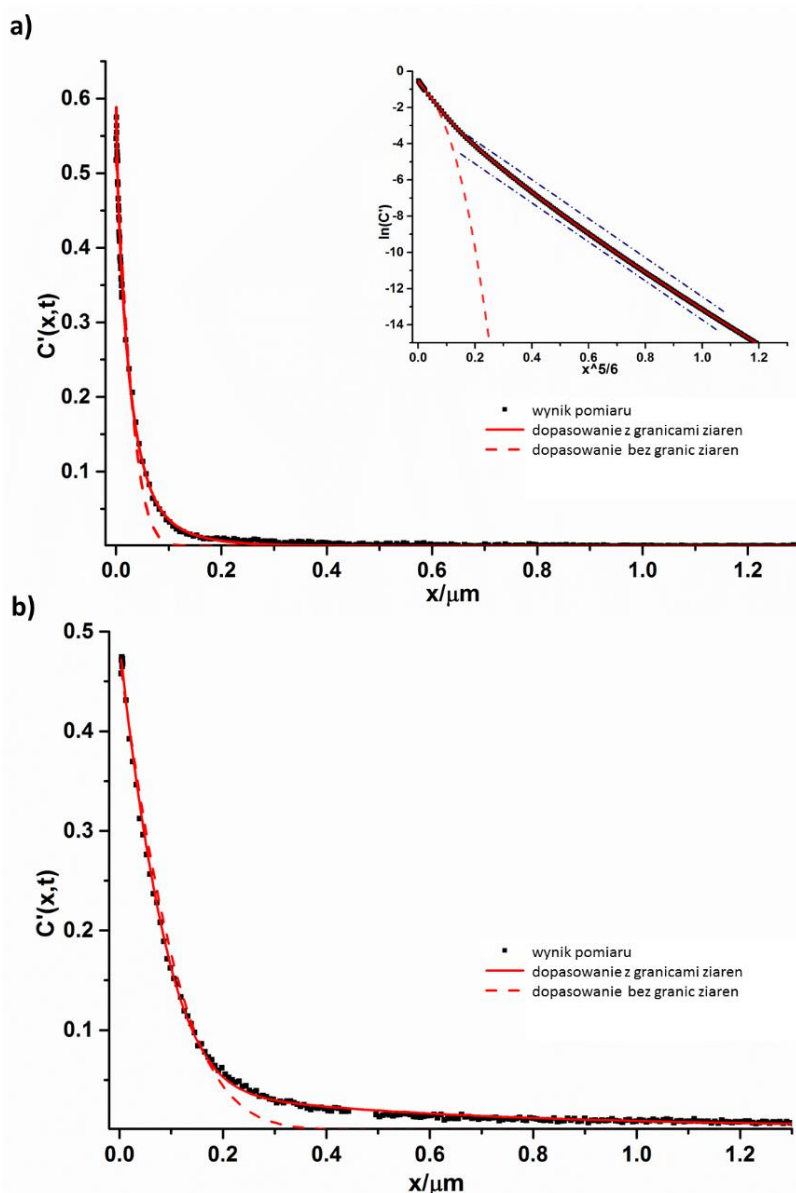
Tabela 6.14 Obliczony współczynnik dyfuzji własnej jonów tlenu i wymiany powierzchniowej związku LNSO30.

Temperatura [°C]	D_b^* [cm ² /s]	k^* [cm/s]
800	$9,60 \times 10^{-15}$	$3,30 \times 10^{-10}$
900	$7,50 \times 10^{-14}$	$5,40 \times 10^{-9}$

Rysunek 6.27 przedstawia zmierzone profile koncentracji w próbkach materiału LNSO30, które były poddane wymianie izotopowej w 800°C przez 1056 s (rys. 6.27.a) oraz w 900°C przez 823 s. Widać, że zawartość ^{18}O maleje gwałtownie przy powierzchni próbki, przy czym dla większych odległości nachylenie krzywej zmniejsza się przez co tworzy się tzw. „ogon profilu”. Próba użycia rozwiązania Cranka drugiego prawa Ficka opisanego równaniem (4.39) doprowadziła do niedoszacowania profilu dyfuzyjnego. Na wykresie logarytmu koncentracji w funkcji $x^{5/6}$ (przykład zaprezentowano we wstawce na rysunku 6.27.a) zidentyfikowano dwa zakresy liniowe z różnymi współczynnikami nachylenia. Oznacza to, że we wzorze Cranka brakuje wyrażenia, które odpowiada za drugi zakres. Zastosowano zatem nowe równanie, które jest uzupełnione o człon (pogrubiony w równaniu 6.1) reprezentujący dyfuzję na granicach międzyziarnowych:

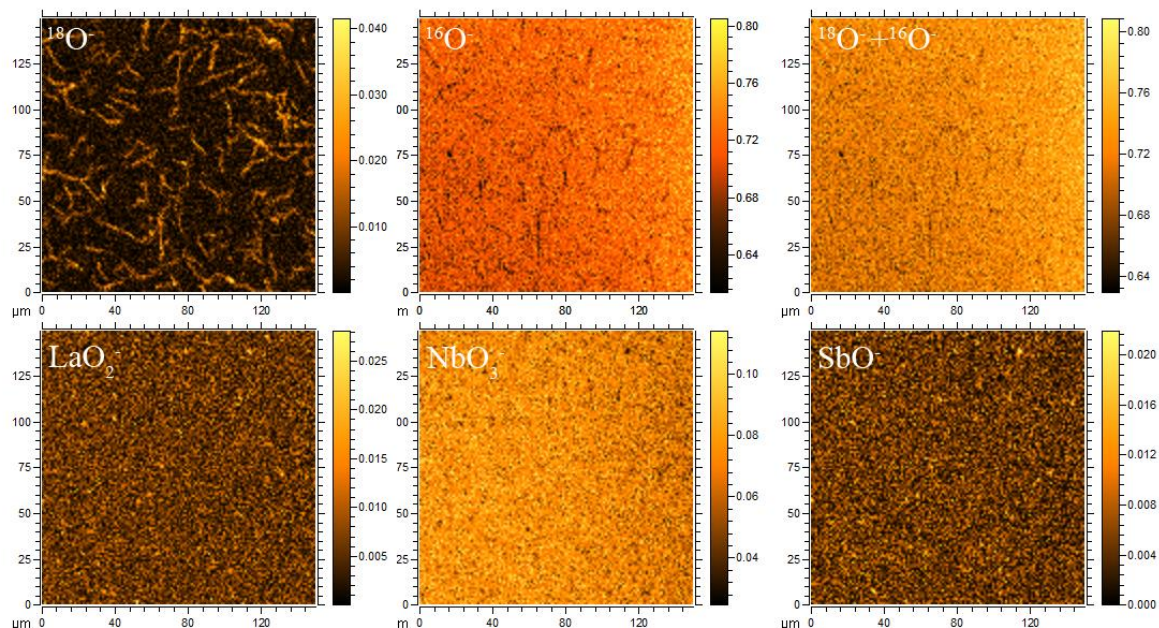
$$\text{conc}'(x, t) = \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_b^*t}}\right) - \exp\left(\frac{k^*x}{D_b^*} + \frac{k^{*2}t}{D_b^*}\right) \times \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_b^*t}} + \sqrt{\frac{k^{*2}t}{D_b^*}}\right) + A_{gb} \exp\left(-Z_{gb}x^{5/6}\right) \quad (6.1)$$

gdzie A_{gb} i Z_{gb} to parametry odwzorowujące „ogon” profilu wynikający z dyfuzji na granicach międzyziarnowych. Wzór (6.1) pozwala na lepsze dopasowanie profilu koncentracji. Na jego podstawie wyznaczono parametry dyfuzji samoistnej jonów tlenu oraz wymiany powierzchniowej przedstawione w tabeli 6.14.



Rysunek 6.27 Profil koncentracji izotopu ^{18}O w funkcji odległości od powierzchni próbki LNSO30 poddanej wymianie izotopowej w a) 800°C i b) 900°C . Niebieskie linie pokazują zakres, w którym dominuje dyfuzja na granicach międzyziarnowych.

Rysunek 6.28 przedstawia skany powierzchni próbki podczas pomiaru z podziałem na wyszczególnione sygnały wybranych jonów wtórnych. Zauważono, że intensywność ^{18}O rozkłada się nierównomiernie – widoczne są jaśniejsze linie na tle ciemniejszego tła. Odwrotną charakterystykę obserwuje się na obrazie sygnału ^{16}O . Skany sygnałów pozostałych jonów pokazują, że pierwiastki metali są rozłożone równomiernie.



Rysunek 6.28 Obrazy wytrawionej powierzchni materiału otrzymane na podstawie sygnału z poszczególnych rodzajów jonów wtórnych.¹⁷¹

Analizę wyników pomiarów spektrometrii mas jonów wtórnych należy przeprowadzać z dużą ostrożnością, gdyż lokalne zmiany topografii powierzchni¹⁸⁷ czy też właściwości chemicznych¹⁶⁸ wpływają na intensywność mierzonego sygnału. Należy jednak zwrócić uwagę na to że, izotopy ^{18}O i ^{16}O mają takie same właściwości chemiczne, a zatem miejsca ich preferencyjnych punktów wiązania powinny być takie same. Wyniki pomiaru przedstawionego na rysunku 6.28. pokazują, że punkty cechujące się wysoką intensywnością ^{18}O odpowiadają punktom o niskim sygnale ^{16}O . Widać to w szczególności po zsumowaniu ^{18}O i ^{16}O , w wyniku którego powstaje jednorodny obraz. Po pierwsze wyklucza to istnienie takich punktów, w których tlen występowałby preferencyjnie wynikających z topografii lub właściwości chemicznych. Po drugie wskazuje to na szybszą dyfuzję izotopu ^{18}O wzdłuż granic międzyziarnowych (jaśniejsze linie) od tej występującej w ziarnach krystalicznych. Taki wynik dodatkowo uzasadnia zastosowanie rozwiązania Cranka uwzględniającego szybką dyfuzję na granicach międzyziarnowych.

6.4.5. Dyskusja wyników pomiarów właściwości elektrycznych i transportowych

Wyniki pomiarów przewodności elektrycznej w powietrzu suchym, nasyconym parą wodną oraz parą ciężkiej wody jednoznacznie wskazują na istnienie przewodnictwa protonowego w badanych materiałach. Różnica wartości przewodności w wilgotnej i suchej atmosferze wskazuje na silną zależność przewodności od ciśnienia parcjalego pary wodnej.

Efekt ten zanika powyżej 800°C, co oznacza że powyżej tej temperatury udział protonów w całkowitym przewodnictwie zmniejsza się.

Dodatkowych informacji o charakterze przewodnictwa dostarcza analiza zmiany przewodności podczas wymiany izotopów wodoru. Również w tym przypadku obserwowana jest zmiana powyżej 800°C. Poniżej tej temperatury stosunek przewodności $\frac{\sigma_{D_2O}}{\sigma_{H_2O}}$ jest zbliżony do wartości $\frac{1}{\sqrt{2}}$ co, zgodnie z modelem klasycznym, wskazuje na dominację przewodnictwa protonowego. Powyżej 800°C stosunek zmierza do jedynki co świadczy o tym, że zmniejsza się udział protonów w przewodnictwie.

Bardziej szczegółowa analiza efektu izotopowego wymaga użycia modelu pseudo-klasycznego, który uwzględnia efekty kwantowe związane z zamianą wodoru na deuter. Obserwowana zmiana wartości stosunku $\frac{\sigma_{D_2O}}{\sigma_{H_2O}}$ wraz z temperaturą (rysunek 6.22) sugeruje różnicę energii aktywacji przewodnictwa mierzonego w obecności pary wodnej i pary ciężkiej wody. Taki efekt przewiduje model pseudo-klasyczny, w myśl którego różnica energii aktywacji powinna wynosić 0,054 eV¹⁶². Obliczona różnica energii aktywacji zaprezentowanych w tabeli 6.13 jest zbliżona do tej wartości. Należy jednak zauważyć, że zmiana energii aktywacji wywołana wymianą izotopów jest mała i w wielu przypadkach nie przekracza niepewności wyznaczenia tej wielkości.

Podsumowując otrzymane wyniki można stwierdzić, że obserwowane różnice w charakterystykach temperaturowych przewodności w powietrzu suchym, nasyconym parą wodną oraz parą ciężkiej wody wskazują na dominację przewodnictwa protonowego w temperaturach poniżej 800°C we wszystkich zmierzonych materiałach. Co więcej, przeprowadzona analiza wskazuje, że przewodnictwo protonowe dominuje zarówno w ziarnach krystalicznych jak i na granicach międzyziarnowych. Podobne właściwości wykazuje niobian lantanu domieszkowany wapniem ¹¹⁵.

Interpretacja wyników pomiarów przewodności w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu oraz ciśnienia parcjalego pary wodnej wymaga rozważenia modelu opisującego koncentrację defektów w materiale. W części teoretycznej niniejszej rozprawy omówiono model defektów teoretycznego przewodnika protonowego, w ramach którego wykazano, że przewodnik protonowy w warunkach suchych staje się przewodnikiem jonów tlenowych lub mieszanym przewodnikiem jonowo-elektronowym w zależności od ruchliwości poszczególnych nośników

ładunku (zakres II, na rys. 2.2). Koncentracje poszczególnych defektów w ramach opisanego modelu są opisane zależnościami (2.32–2.35) czyli:

$$[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [A'_M] \quad (2.32)$$

$$[O_i^{\prime\prime}] = 2K_{AF} [A'_M]^{-1} \quad (2.33)$$

$$n = 2^{\frac{1}{2}} K_{red}^{\frac{1}{2}} [A'_M]^{-\frac{1}{2}} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.34)$$

$$p = 2^{-\frac{1}{2}} K_{pn} K_{red}^{-\frac{1}{2}} [A'_M]^{\frac{1}{2}} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (2.35)$$

Należy zauważyć, że w przyjętym modelu w zakresie ciśnień parcjalnych, w którym materiał przewodzi jony tlenu dominującym nośnikiem ładunku są wakanse tlenowe, natomiast pozostałe naładowane cząstki są nośnikami mniejszościowymi. Przewodność jest proporcjonalna do koncentracji i ruchliwości nośników ładunków, a zatem przy założeniu, że ruchliwość nie zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu można przyjąć, że przewodności cząstkowe (tlenowe lub elektronowe) zależą od ciśnienia parcjalnego tak, jak koncentracja danego nośnika ładunku.

W analizie porównawczej wyników eksperymentu i przedstawionego modelu należy zachować wyjątkową ostrożność. Przytoczony model zakłada, że warunki są „absolutnie suche”, co oznacza że żaden z wakansów tlenowych nie uległ reakcji uwodnienia, a materiał w ogóle nie zawiera defektów protonowych. W warunkach eksperymentalnych taka sytuacja jest niemożliwa, ponieważ gaz znajdujący się w butli, która została użyta do pomiaru zawiera pewną ilość pary wodnej, która zależy od ciśnienia całkowitego gazu i nie może zostać dokładnie określona. Co więcej, para wodna zawarta w powietrzu może dyfundować poprzez rurki i złącza aparatury badawczej i dostać się w głąb komory pomiarowej. Jeśli badany materiał posiada cechy charakterystyczne dla przewodnika protonowego (tzn. ma tendencję do reagowania z parą wodną) to w takiej sytuacji część wakansów tlenowych zostanie zamieniona na defekty protonowe zgodnie z reakcją (2.11):



Zatem w analizie wyników pomiarów warunków suchych przyjęto, że zakres przewodnictwa odpowiadający przewodnictwu jonów tlenowych należy raczej traktować jako

zakres, w którym istnieje mieszane przewodnictwo jonów tlenowych oraz protonów. Takie mieszane przewodnictwo będzie od tej pory nazywane przewodnictwem „jonowym”.

Na podstawie otrzymanych wyników w warunkach suchych (rys. 6.23.b i c) i przyjętego modelu stwierdzono, że w zakresie w którym przewodność nie zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu dominuje przewodnictwo jonowe. Natomiast w wyższych ciśnieniach parcjalnych ($p_{O_2} \geq 10^{-3}$ lub 10^{-4} bar w zależności od temperatury) przewodność rośnie jak funkcja $p_{O_2}^{\frac{1}{4}}$. Zakładając, że ruchliwość dziur jest większa niż jonów (co jest prawdą dla wielu tlenków przewodzących jonowo¹⁹, w tym dla niobianu lantanu⁷⁴), taki wynik pokazuje, że znaczący wkład do przewodności całkowitej mają dziury elektronowe (równanie 2.35). Zatem w warunkach suchych w wysokich ciśnieniach parcjalnych tlenu materiał jest mieszanym przewodnikiem jonowo-elektronowym.

W warunkach mokrych analiza zależności przewodnictwa od ciśnienia parcjalnego tlenu wskazuje na to, że materiał przewodzi jedynie jonowo. W takich warunkach ciśnienie parcjalne pary wodnej jest dużo większe niż w warunkach suchych, a zatem większość wakansów tlenowych jest zamieniona na defekty protonowe. Słuszność tej hipotezy potwierdza wynik eksperymentu wymiany izotopów H-D. W rezultacie można przyjąć, że w warunkach mokrych w całym zakresie mierzonych ciśnień parcjalnych tlenu w materiale dominuje przewodnictwo protonowe.

Analiza zależności pomiędzy ciśnieniem parcjalnym pary wodnej i przewodnością dostarcza dodatkowych informacji o właściwościach badanych materiałów. Teoretycznie koncentracja defektów protonowych w takim przewodniku jonowym (protonowo-tlenowym) powinna w następujący sposób zależeć od ciśnienia pary wodnej:

$$[OH_O] = 2^{-2} K_{OH} \left(\sqrt{1 + \frac{8[A'_M]}{p_{H_2O} * K_{OH}}} - 1 \right) p_{H_2O} \quad (2.44)$$

Równanie (2.44) dobrze odzwierciedla wyniki eksperymentalne (rys. 6.25), gdzie przewodność najpierw rośnie wraz z ciśnieniem, a następnie dla pewnej wartości osiąga stałą wartość. Podobny charakter ma krzywa przedstawiona na rysunku 2.3 gdzie rozważano teoretyczny kształt krzywej wynikającej z równania (2.44).

Uzyskane zależności przewodności od temperatury i ciśnień parcjalnych (tlenu oraz pary wodnej) wskazują na to, że w warunkach mokrych do temperatury 800°C wszystkie

ze zbadanych materiałów są przewodnikami protonowymi w całym zakresie badanych ciśnień parcjalnych. Powyżej tej temperatury udział protonów w przewodnictwie maleje, natomiast rośnie udział dziur elektronowych. W warunkach suchych materiały są przewodnikami jonów w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu, a w wysokich mieszanymi przewodnikami jonów i dziur elektronowych.

W celu przeanalizowania wpływu protonów i jonów tlenowych na przewodnictwo jonowe w warunkach suchych wykorzystano wyniki z pomiarów współczynnika dyfuzji. Na podstawie znajomości współczynnika dyfuzji jonów tlenowych wyznaczonego dla temperatury 800°C można oszacować wartość przewodności jonowej. Zakładając maksymalną możliwą koncentrację wakansów tlenowych w związku LNSO30 (tj. taką jaką miałyby materiał w sytuacji gdyby wszystkie jony antymonu zostałyby zredukowane do Sb^{3+} , a każdemu zredukowanemu kationowi odpowiadałaby jeden wakans tlenowy) obliczono, że przewodność jonów tlenowych w tej temperaturze byłaby rzędu 10^{-10} S/cm. W danej temperaturze przewodność jonowa wyznaczona eksperymentalnie z zależności przewodności od ciśnienia parcjalnego tlenu jest rzędu 10^{-5} S/cm. Oznacza to, że nawet w warunkach suchych przewodnictwo jonowe materiału jest zdominowane przez protony, a nie jony tlenowe.

Innym istotnym czynnikiem mającym wpływ na właściwości elektryczne materiału mają właściwości strukturalne, w szczególności przemiana fazowa. Wpływ zmiany struktury widać w zależnościach temperaturowych przewodności próbek LNSO10 i LCNSO10. Materiały domieszkowane w 10% mol. antymonem przechodzą przemianę fazową w temperaturze około 350°C. W efekcie tego zmienia się energia aktywacji przewodnictwa obu próbek, co jest widoczne na rysunkach 6.25 i 6.26. W materiałach domieszkowanych w 30% mol. antymonem nie obserwuje się takiego zjawiska, co jest zgodne z wynikami badań strukturalnych tego materiału.

Niskotemperaturowa energia aktywacji przewodnictwa LNSO10 jest wyższa niż w przypadku wartości przedstawionych w literaturze dotyczących domieszkowanego niobianu lantanu^{93,109,118,121}. Na energię aktywacji przewodnictwa struktury jednoskośnej niobianu lantanu składają się dwa czynniki – jeden wynikający z entalpii ruchliwości protonów w strukturze jednoskośnej oraz drugi wynikający ze zmian położenia atomowych w temperaturach zbliżonych do temperatury przemiany fazowej.

Badania mechanizmu transportu protonów w niobianie lantanu^{76,78} wykazały, że najbardziej istotne dla dalekozasięgowego transportu protonów są przeskoki protonów

między sąsiadującymi tetraedrami. Pomiary ciepła właściwego niobianu lantanu domieszkowanego antymonem pokazały, że wraz ze zwiększającą się koncentracją domieszki antymonowej zmniejsza się temperatura Debye'a – co zostało zinterpretowane jako wynik osłabienia wiązań pomiędzy tetraedrami. W rezultacie maksymalna częstość drgań takich wiązań jest mniejsza, co z kolei może zmniejszyć prawdopodobieństwo przeskoku protonu pomiędzy tlenami z sąsiednich tetraedrów i w efekcie zwiększyć entalpię ruchliwości protonów. Również zmiany strukturalne będące wynikiem wprowadzenia domieszki izowalencyjnej mogły doprowadzić do zwiększenia energii aktywacji, która jest zależna od odległości pomiędzy pozycjami jonów tlenowych w strukturze, a te z kolei zmieniają swoje położenia najbardziej w pobliżu przemiany fazowej.

Istotnym wynikiem przeprowadzonych badań było stwierdzenie szybkiej dyfuzji na granicach międzyziarnowych w domieszkowanym izowalencyjnie niobianie lantanu. Jest to bardzo interesujące, ponieważ badania właściwości elektrycznych przeprowadzone w ramach tej pracy oraz wyniki dostępne w literaturze¹¹⁵ wskazują na blokujący charakter granic międzyziarnowych w niobianie lantanu. Należy zauważyć, że zjawisko szybkiej dyfuzji tlenu na granicach międzyziarnowych oraz ich niska przewodność właściwa są sobie przeciwstawne jedynie pozornie. Po pierwsze pomiar dyfuzji tlenu polegający na wymianie izotopowej tlenu dostarcza informacji dotyczących transportu jedynie jonów tlenowych, a nie protonów czy dziur elektronowych, które są istotnymi składowymi zmierzonych przewodności. Po drugie, w trakcie pomiaru właściwości elektrycznych metodą spektroskopii impedancyjnej opór mierzony jest „w poprzek” granicy międzyziarnowej, która w takim wypadku ma charakter blokujący wynikający z przestrzennego rozkładu ładunku. Stąd rozbieżności pomiarów właściwości transportowych i elektrycznych nie są całkowicie zaskakujące.

Kolejnym wnioskiem wynikającym z pomiarów SIMS jest niski współczynnik dyfuzji własnej jonów tlenowych. Biorąc pod uwagę to, że badania metodą XPS pokazały, że około połowa jonów antymonu jest zredukowana do trzeciego stopnia utlenienia, za prawdopodobną przyczynę niskiego współczynnika dyfuzji można uznać asocjację defektów Sb_{Sb}'' i v_{O}^{\bullet} . Na to, że dodatnie defekty w podsieci Nb w niobianie lantanu mogą prowadzić do pułapkowania wakansów tlenowych wskazują między innymi wyniki symulacji komputerowych¹⁰⁶.

Zaletą wytworzonych związków jest możliwość dalszej optymalizacji ich właściwości. Po pierwsze, przewodność materiału może być zmieniana poprzez zmianę koncentracji domieszki akceptorowej stosowanej w podsieci lantanu. Takie domieszkowanie w mniejszym

stopniu niż domieszkowanie w podsieci niobu prowadzi do pułapkowania defektów dodatnich¹⁰⁶. Badania Bi i współpracowników¹⁰⁹ wskazują na to, że przewodność protonowa niobianu lantanu nie rośnie monotonicznie wraz z koncentracją akceptorów. Przewodność dla małych koncentracji rośnie, osiąga maksimum dla wartości 1% mol. Ca, a dla wyższych koncentracji spada. Wynika z tego, że domieszkowanie 2% mol. Ca zastosowane w badanych związkach może nie być optymalne, a właściwości materiału mogą ulec poprawie poprzez odpowiednie dobranie koncentracji akceptorów.

Kolejnym aspektem, na który należy zwrócić uwagę jest to, że fazy obce wytrącają się głównie na granicach międzyziarnowych, a więc bogata w wapń faza zaobserwowana na dyfraktogramie LCNSO30 może negatywnie wpływać na przewodność granic i tym samym na całkowitą przewodność materiału. Powinny zostać także rozważone inne domieszki akceptorowe. Przykładowo Mielewczyk-Gryń i współpracownicy¹¹⁸ wykazali, że przewodność niobianu lantanu można znacząco zwiększyć poprzez domieszkowanie akceptorowe magnezem.

W końcu, ponieważ granice międzyziarnowe ograniczają przewodność całkowitą właściwości materiału można polepszyć poprzez optymalizację mikrostruktury. Może się to odbyć poprzez dopracowanie użytej metody syntezy lub zastosowanie innej, np. syntezy w stopionej soli¹¹⁸, mechanosyntezy¹⁸⁸ lub innej^{189,190}.

7. Podsumowanie otrzymanych wyników

W ramach pracy zbadano wpływ domieszkowania izowalencyjnego na własności strukturalne, mikrostrukturę oraz przewodnictwo protonowe niobianu lantanu LaNbO_4 . Wytworzono i zbadano niobian lantanu domieszkowany izowalencyjnie arsenem, antymonem, tantalem lub wanadem ($\text{LaNb}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_4$ gdzie $\text{A} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Ta}, \text{V}$; $0 \leq x \leq 0,3$). Wyniki otrzymane w pracy są pierwszymi, które prezentują wpływ domieszkowania antymonem i arsenem na właściwości materiału. Najbardziej wszechstronne badania przeprowadzono dla niobianu lantanu domieszkowanego antymonem ($\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$) oraz antymonem i wapniem ($\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$).

Badania strukturalne wykazały, że trzy z czterech użytych domieszek, tj. antymon, arsen i wanad są stabilizatorami struktury tetragonalnej. Natomiast domieszka tantalowa stabilizuje strukturę jednoskośną. Przeanalizowano otrzymane wyniki pod kątem teorii, według której zmiana promienia jonowego kationów w podsieci B ma decydujący wpływ na strukturę materiału i wykazano, że z uwagi na duży promień jonowy antymonu, ten czynnik nie jest jedynym czynnikiem odpowiedzialnym za zmiany strukturalne. Zaproponowano inny model teoretyczny, w którym elektroujemność domieszek jest również istotnym parametrem mającym wpływ na strukturę.

Przeanalizowano wpływ rodzaju oraz koncentracji domieszek na morfologię otrzymanych materiałów. Niezależnie od rodzaju domieszki wszystkie ceramiki spiekane w 1400°C mają wysoką gęstość względną (94–96%). Stwierdzono, że rodzaj domieszki izowalencyjnej wpływa na wielkość ziaren otrzymanych ceramik. Większe niż w pozostałych próbkach ziarna krystaliczne niobianu lantanu domieszkowanego wanadem przypisano ich przyspieszonemu wzrostowi wynikającego z obecności stopionej fazy V_2O_5 podczas syntezy. W związkach domieszkowanych tantalem zaobserwowano skokowy wzrost wielkości ziaren, który powiązano z szybką dyfuzją kationów zachodzącą pomiędzy tlenkami tantalu i niobu.

Na kolejnych etapach badań skupiono się na niobianie lantanu domieszkowanym antymonem. Zarówno wysokotemperaturowe badania metodą dyfraktometrii rentgenowskiej, jak i pomiary dylatometryczne wykazały, że temperatura przemiany fazowej maleje liniowo wraz z koncentracją antymonu, a zakres temperaturowy w którym materiał ma strukturę tetragonalną rozszerza się. Niobian lantanu, w którym koncentracja domieszek antymonu wynosi 30% mol. ma strukturę tetragonalną i nie obserwuje się przemiany fazowej w zakresie od temperatury pokojowej do 1000°C . Wytworzenie materiału o takich właściwościach było

jednym z celów doktoratu. Innym wnioskiem płynącym z badań dylatometrycznych jest to, że domieszkowanie antymonem nie wpływa w sposób znaczący na współczynnik rozszerzalności cieplnej poszczególnych faz (jednoskośnej lub tetragonalnej) badanych materiałów.

Wysokotemperaturowe badania strukturalne wykazały, że w materiałach domieszkowanych antymonem wartość skalarnego współczynnika odkształceń samoistnych w sposób liniowy związana jest z parametrem uporządkowania Landau'a. Stwierdzono, że podobnie jak w pozostałych do tej pory badanych niobianach lantanu przemiana fazowa w tych materiałach jest przemianą drugiego rodzaju. Potwierdzają to także badania ciepła właściwego w wysokich temperaturach oraz badania metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej.

Pomiary ciepła właściwego pozwoliły na wyznaczenie temperatury Debye'a oraz Einsteina badanych związków. Dostarczyło to dodatkowych informacji na temat wiązań w badanym materiale. Temperatura Debye'a maleje wraz z rosnącą koncentracją domieszek i jest związana z drganiami pomiędzy tetraedrami (Nb,Sb)O₄. Oznacza to, że wiązania pomiędzy tetraedrami ulegają osłabieniu. Odwrotny trend jest obserwowany w przypadku zależności temperatury Einsteina od koncentracji antymonu. Ten parametr jest związany z drganiami wewnętrznymi tetraedrów oraz pomiędzy tetraedrami i jonami lantanu, a zatem wraz z rosnącą zawartością antymonu te wiązania ulegają usztywnieniu. Zgadza się to z tym, że domieszka antymonowa zmienia charakter wiązania (Nb,Sb)O na bardziej kowalencyjny, który jest silniejszy od jonowego.

Badania spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania X pokazały, że w badanych związkach antymon występuje zarówno na trzecim jak i na piątym stopniu utlenienia. Udział Sb³⁺ w całkowitej zawartości antymonu w materiale rośnie wraz z koncentracją domieszkowania od 52% dla LaNb_{0,9}Sb_{0,1}O₄ do 57% dla LaNa_{0,7}Sb_{0,3}O₄. Obecność Sb³⁺, jako domieszki akceptorowej, może prowadzić do pułapkowania wakansów tlenowych, na co wskazuje bardzo niski współczynnik dyfuzji własnej jonów tlenowych.

Badania właściwości elektrycznych materiału wykazały, że w wilgotnych atmosferach utleniających materiały domieszkowane antymonem to przewodniki protonowe a w warunkach suchych materiał jest mieszanym przewodnikiem jonowo-elektronowym. Wyniki pomiarów dyfuzji jonów tlenowych pokazały, że nawet w warunkach suchych przewodnictwo protonowe dominuje, a wkład przewodności jonów tlenowych do całkowitego przewodnictwa jest minimalny.

Analiza wyników badań spektroskopii impedancyjnej pozwoliła na określenie składowych przewodności ziaren i granic międzyziarnowych. Wykazano, że ziarna i granice międzyziarnowe mają taki sam, protonowy, charakter przewodnictwa, przy czym przewodność granic międzyziarnowych jest dużo niższa od przewodności ziaren krystalicznych i jest czynnikiem ograniczającym przewodność całkowitą.

Badania wykazały, że wraz ze wzrostem koncentracji antymonu rośnie przewodność całkowita. W materiałach domieszkowanych równocześnie antymonem i wapniem przewodność jest wyższa w wysokich oraz niższa w niskich temperaturach. Mniejsze wartości przewodności w wysokich temperaturach w badanych materiałach mogą być spowodowane wytrącaniem się fazy bogatej w wapń na granicach międzyziarnowych. Maksymalne wartości przewodności, które można przypisać transportowi protonów, są rzędu 10^{-4} S/cm (600–800°C, $p_{O_2} = 0,21$ baru, $p_{H_2O} = 0,035$ baru). Są to wartości zbliżone do danych literaturowych dotyczących niobianu lantanu domieszkowanego akceptorowo wapniem^{103,109}. Wskazano możliwe ścieżki optymalizacji materiału prowadzące do otrzymania materiału o jeszcze wyższej przewodności protonowej. Potwierdzenie przewodnictwa protonowego w domieszkowanych izowalencyjnie materiałach było drugim celem badawczym tej pracy.

Podsumowując, zbadano wpływ domieszkowania izowalencyjnego na strukturę, właściwości cieplne i transportowe niobianu lantanu. W szczególności skupiono się na związkach domieszkowanych antymonem. Wykazano, że wszystkie zbadane związki przewodzą protonowo oraz że $LaNb_{0,7}Sb_{0,3}O_4$ nie ulega przemianie fazowej w badanym zakresie temperaturowym i ma stały współczynnik rozszerzalności cieplnej. W związku z tym wszystkie cele pracy zostały zrealizowane.

Badania przeprowadzone w tej pracy są częścią projektu badawczego „*Właściwości strukturalne i mechanizmy przewodnictwa jonowego w domieszkowanych związkach typu ABO_4* ” finansowanego w ramach programu PRELUDIUM 9 (nr ref. 2015/17/N/ST5/02813) przez Narodowe Centrum Nauki. W ramach projektu kontynuowane będą badania związków niobianu lantanu domieszkowanego antymonem i/lub arsenem. Szczególny nacisk zostanie położony na opracowanie nowej metody wytwarzania związków $LaNb_{1-x}As_xO_4$ oraz na badania struktury $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$ metodą dyfraktometrii neutronów. Pierwsze ma na celu wytworzenie jednofazowych związków zawierających arsen, a drugie dalsze badania nad wpływem antymonu na strukturę materiałów.

8. Wykaz tabel i rysunków

Tabele

Tabela 2.1 Przykładowe strukturalne defekty punktowe w tlenku żelaza (III) zapisane w notacji Krögera-Vinka.	7
Tabela 2.2 Równania reakcji tworzenia defektów i stałe tych reakcji charakterystyczne dla tlenkowego przewodnika protonowego.	10
Tabela 2.3 Przykładowe zastosowania przewodników protonowych w różnych urządzeniach elektrochemicznych.	27
Tabela 4.1 Termodynamiczne cykle użyte do określenia entalpii tworzenia z tlenków.....	55
Tabela 5.1 Wykaz wytworzonych związków wraz z ich oznaczeniem skrótowym.	65
Tabela 6.1 Parametry jakości dopasowania metodą Rietvelda dla poszczególnych materiałów $La_{1-y}Ca_yNb_{1-x}A_xO_{4-\delta}$ ($y=0$, chyba że podano inaczej).	68
Tabela 6.2 Wpływ domieszkowania akceptorowego na rozmiar komórki elementarnej.	71
Tabela 6.3 Temperatura przemiany fazowej wyznaczona na podstawie wysokotemperaturowych badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej.	72
Tabela 6.4 Współczynnik liniowy k_s niobianu lantanu domieszkowanego różnymi pierwiastkami.	74
Tabela 6.5 Konfiguracja elektronowa, elektryczność niobu oraz pierwiastków zastosowanych domieszek izowalencyjnych.	77
Tabela 6.6. Średnia wielkość ziaren krystalicznych w zależności od rodzaju i koncentracji domieszki.	79
Tabela 6.7 Współczynniki rozszerzalności cieplnej dla poszczególnych faz oraz temperatura przemiany fazowej $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$	83
Tabela 6.8 Otrzymane i/lub literaturowe wartości współczynnika γ , temperatury Debye'a, (θ_D), temperatury Einsteina (θ_E) oraz współczynnika wagowego (w).	85
Tabela 6.9 Wyniki obliczeń entalpii i entropii standardowej związków $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$	86
Tabela 6.10 Entalpia "drop solution" tlenków użytych w syntezie $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$. Wielkość w nawiasie oznacza ilość pomiarów.	88
Tabela 6.11 Entalpia tworzenia z tlenków wyznaczona dla związków $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$	88
Tabela 6.12 Parametry termodynamiczne reakcji tworzenia związku $LaNb_{1-x}Sb_xO_4$ z tlenków ($\Delta G_f, ox0$) oraz z pierwiastków (ΔG_f0).....	89
Tabela 6.13 Energie aktywacji przewodnictwa w powietrzu suchym ($\Delta E_{a,suche}$), nasyconym parą wodną ($\Delta E_{a,H}$) i nasyconym parą ciężkiej wody ($\Delta E_{a,D}$).	99

Tabela 6.14 Obliczony współczynnik dyfuzji własnej jonów tlenu i wymiany powierzchniowej związku LNSO30.	100
---	-----

Rysunki

Rysunek 2.1 Diagram Brouwera tlenku o szerokiej przerwie energetycznej wykazującego odstępstwa od stechiometrii w podsieci tlenu skonstruowany na podstawie równań (2.13) – (2.28).	13
Rysunek 2.2 Diagram Brouwera domieszkowanego akceptorowo tlenku o szerokiej przerwie energetycznej wykazującego odstępstwa od stechiometrii w podsieci tlenu skonstruowany na podstawie równań (2.14) – (2.39).	16
Rysunek 2.3 Zależność koncentracji defektów od ciśnienia parcjalego pary wodnej w wysokotemperaturowym przewodniku protonowym	20
Rysunek 2.4 Graficzne przedstawienie mechanizmu przewodnictwa protonowego w ciałach stałych: a) mechanizm nośnikowy, b) mechanizm Grotthussa.	21
Rysunek 2.5 Schemat protonowego ceramicznego ogniwa paliwowego.	23
Rysunek 2.6 Schemat elektrolizera pary wodnej z elektrolitem przewodzącym protonowo.	24
Rysunek 2.7 Schemat pompy wodorowej z elektrolitem przewodzącym protonowo.	25
Rysunek 2.8 Czujnik gazu wykorzystujący przewodnik protonowy.	26
Rysunek 3.1 Model komórki elementarnej LaNbO_4 o strukturze a) fergusonitu i b) szelitu przygotowany za pomocą oprogramowania Vesta ⁸³	30
Rysunek 3.2 Transformacja parametrów komórki elementarnej podczas przemiany fazowej w niobianie lantanu.	31
Rysunek 3.3 Diagram Bastide'a z późniejszymi zmianami naniesionymi przez Manjòn i Errandonea ¹²⁵	38
Rysunek 4.1 Dyfrakcja promieni rentgenowskich w kryształach.	40
Rysunek 4.2 Schemat kalorymetru o konstrukcji bliźniaczej do kalorymetrii typu "drop-solution".	54
Rysunek 4.3 Przykładowy wynik pomiaru metodą spektroskopii impedancyjnej modelowego ciała stałego przewodzącego jonowo.	56
Rysunek 4.4 Schematy przykładowych układów zastępczych a) Voigta, b) Maxwella oraz c) drabinkowy reprezentujących wynik symulowanego eksperymentu. Aby lepiej odzwierciedlić warunki rzeczywistego pomiaru, na początku każdego z układów dodano elementy L oraz R1, które reprezentują indukcyjność oraz rezystancję przewodów doprowadzających.	57
Rysunek 4.5 Schemat szeregowego połączenia układów LRQ.	58

Rysunek 6.1 Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej a) $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ ¹⁷⁰ , b) $\text{LaNb}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_4$, c) $\text{LaNb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ ¹⁷⁰ oraz d) $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ ¹⁷⁰	66
Rysunek 6.2 Graficzne porównanie danych pomiarowych (punkty, górny wykres) i dopasowania uzyskanego metodą Rietvelda (linia, górny wykres) wraz z wykresem różnicowym (wykres dolny) dla próbek a) $\text{LaNb}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_4$ oraz b) $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$ ¹⁷⁰	67
Rysunek 6.3 Parametry komórki elementarnej materiałów domieszkowanych a) Sb^{170} , b) As , c) V^{170} oraz d) Ta^{170} . Linie na wykresach służą jedynie jako graficzne zobrazowanie trendów i nie reprezentują matematycznego dopasowania.	69
Rysunek 6.4 Wyniki badania metodą dyfraktometrii rentgenowskiej materiałów domieszkowanych równocześnie wapniem i antymonem. * oznacza obcą fazę bogatą w wapń. ¹⁷¹	71
Rysunek 6.5 Wynik pomiaru metodą dyfraktometrii rentgenowskiej w różnych temperaturach próbek niobianu lantanu zawierającego a) 5% mol., b) 15% mol. oraz c) 25% mol Sb. ¹⁷²	72
Rysunek 6.6 Zależność temperaturowa parametrów komórek elementarnych w próbkach domieszkowanych antymonem. ¹⁷²	73
Rysunek 6.7 Skalarny współczynnik odkształceń samoistnych w funkcji a) temperatury oraz b) parametru uporządkowania Landau'a. ¹⁷²	74
Rysunek 6.8 Wyniki badań metodą XPS w zakresie energii charakterystycznym dla linii $\text{Sb } 3d_{3/2}$ i $3d_{5/2}$ zmierzone dla związków a) $\text{LaNb}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{O}_4$, b) $\text{LaNb}_{0,8}\text{Sb}_{0,2}\text{O}_4$ oraz c) $\text{LaNb}_{0,7}\text{Sb}_{0,3}\text{O}_4$	75
Rysunek 6.9 Zdjęcia mikroskopowe powierzchni $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ dla a) $x=0,15$ oraz b) $x=0,30$. ¹⁷⁰	79
Rysunek 6.10 Zdjęcia mikroskopowe powierzchni $\text{LaNb}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ dla a) $x=0,15$ oraz b) $x=0,30$. ¹⁷⁰	80
Rysunek 6.11 Zdjęcia mikroskopowe powierzchni $\text{LaNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_4$ dla a) $x = 0,15$ oraz b) $x = 0,30$. ¹⁷⁰	80
Rysunek 6.12 Wydłużenie względne próbek $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ w funkcji temperatury. ¹⁷⁰	82
Rysunek 6.13 Temperatura przemiany fazowej w funkcji zawartości Sb. ¹⁷⁰	83
Rysunek 6.14 Wyniki pomiarów ciepła właściwego niobianu lantanu domieszkowanego antymonem w a) niskich i b) wysokich temperaturach. ¹⁸¹	84
Rysunek 6.15 Wyniki eksperymentalne C_p oraz odpowiadające im krzywe dopasowania otrzymane z a) pierwszego i b) drugiego etapu obliczeniowego. ¹⁸¹	85
Rysunek 6.16 Temperatura Debye'a w funkcji temperatury przemiany fazowej domieszkowanego izowalencyjnie niobianu lantanu. * oznacza dane literaturowe [¹²⁴].	86

Rysunek 6.17. Przykładowy wynik pomiaru metodą termograwimetrii i skaningowej kalorymetrii różnicowej niobianu lantanu domieszkowanego w 5% mol. antymonem.....	87
Rysunek 6.18 Entalpie "drop-solution" oraz tworzenia z tlenków związków $\text{LaNb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_4$ w funkcji koncentracji antymonu. Linia reprezentuje wartość średnią entalpii tworzenia materiałów domieszkowanych w 5–25% mol. ¹⁷²	88
Rysunek 6.19 Wyniki pomiaru metodą spektroskopii impedancyjnej próbki LNSO30 w wilgotnym powietrzu w a) 300°C i b) 800°C. ¹⁷¹	92
Rysunek 6.20 Pojemność ziaren i granic międzyziarnowych próbki LNSO30 wyznaczona na podstawie pomiarów impedancyjnych. ¹⁷¹	93
Rysunek 6.21 Przewodność całkowita w funkcji temperatury związku a) LNSO10, b) LNSO30, c) LCNSO10 oraz d) LCNSO30.....	94
Rysunek 6.22 Stosunek przewodności całkowitej w powietrzu zawierającym pary ciężkiej wody do pary wodnej. ¹⁷¹	95
Rysunek 6.23 Przewodność całkowita w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu związku LNSO30 w warunkach a) mokrych i b) suchych oraz c) LCNSO30 w warunkach suchych. ¹⁷¹	96
Rysunek 6.24 Zależność przewodności całkowitej próbek LNSO10 i LNSO30 od ciśnienia parcjalego pary wodnej w 800°C. ¹⁷¹	97
Rysunek 6.25 Przewodność całkowita, ziaren i granic międzyziarnowych niobianu lantanu domieszkowanego antymonem. ¹⁷¹	98
Rysunek 6.26 Przewodność całkowita, ziaren i granic międzyziarnowych niobianu lantanu domieszkowanego antymonem i wapniem. ¹⁷¹	98
Rysunek 6.27 Profil koncentracji izotopu ¹⁸ O w funkcji odległości od powierzchni próbki LNSO30 poddanej wymianie izotopowej w a) 800°C i b) 900°C. Niebieskie linie pokazują zakres, w którym dominuje dyfuzja na granicach międzyziarnowych.....	101
Rysunek 6.28 Obrazy wytrawionej powierzchni materiału otrzymane na podstawie sygnału z poszczególnych rodzajów jonów wtórnych. ¹⁷¹	102

9. Bibliografia

1. Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*. (Wiley, 1976).
2. Parrinello, M., Rahman, A., Vashishta, P. Structural Transitions in Superionic Conductors. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1073–1076 (1983).
3. Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., Mitsui, A. A lithium superionic conductor. *Nat. Mater.* **10**, 682–686 (2011).
4. Goodenough, J. B. Oxide-Ion Electrolytes. *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 91–128 (2003).
5. Marrony, M., Berger, P., Mauvy, F., Grenier, J.-C., Sata, N., Magrasó, A., Haugrud, R., Slater, P. R., Taillades, G., Roziere, J., Dailly, J., Fukatsu, N., Briois, P., Matsumoto, H., Stoukides, M. *Proton-Conducting Ceramics. From Fundamentals to Applied Research*. (Pan Stanford Publishing, 2016).
6. Kreuer, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chem. Mater.* **8**, 610–641 (1996).
7. Kreuer, K. D. Proton-conducting oxides. *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 333–359 (2003).
8. Iwahara, H., Asakura, Y., Katahira, K., Tanaka, M. Prospect of hydrogen technology using proton-conducting ceramics. *Solid State Ionics* **168**, 299–310 (2004).
9. Coors, W. G. Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane. *J. Power Sources* **118**, 150–156 (2003).
10. Norby, T. Proton conduction in oxides. *Solid State Ionics* **40–41**, 857–862 (1990).
11. Iwahara, H. Proton conducting ceramics and their applications. *Solid State Ionics* **86–88**, 9–15 (1996).
12. Oesten, R., Huggins, R. A. Proton conduction in oxides: A review. *Ionics (Kiel)*. **1**, 427–437 (1995).
13. Norby, T. Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects. *Solid State Ionics* **125**, 1–11 (1999).
14. Bojarski, Z., Surowiec, M., Stróż, K., Gigla, M. *Krystalografia*. (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2008).

15. Kröger, F. A., Vink, H. J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Ionics* **3**, 307–435 (1956).
16. Smyth, D. M. *The Defect Chemistry of Metal Oxides*. (Oxford University Press Inc, 2000).
17. Kroger, F. A. Defect Chemistry in Crystalline Solids. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **7**, 449–475 (1977).
18. Guldberg, C. M., Waage, P. Studies Concerning Affinity. *Forh. Vidensk. i Christ.* **35** (1864).
19. Riess, I. w *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry* 223–268 (CRC Press, 1996).
20. de Grotthuss, C. J. T. Memoir on the decomposition of water and of the bodies that it holds in solution by means of galvanic electricity. 1805. *Biochim. Biophys. Acta* **1757**, 871–5 (2006).
21. Wachowski, S. w *Młodzi naukowcy dla polskiej nauki. Część 10* (red. Kuczera, M.) (Creativetime, 2013).
22. Wachowski, S. w *Nowe trendy w naukach inżynierskich 3* (red. Kuczera, M.) (Creativetime, 2012).
23. Bogusz, W., Krok, F. *Elektrolity stałe. Właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*. (WNT, 1995).
24. Gellings, P. J., Bouwmeester, H. J. M. *The CRC Handbook Of Solid State Electrochemistry*. **14**, (CRC Press, 1996).
25. Balamurugan, C., Lee, D.-W. D., Subramania, A. Preparation and LPG-gas sensing characteristics of p-type semiconducting LaNbO₄ ceramic material. *Appl. Surf. Sci.* **283**, 58–64 (2013).
26. Chen, X., Rieth, L., Miller, M. S., Solzbacher, F. High temperature humidity sensors based on sputtered Y-doped BaZrO₃ thin films. *Sensors Actuators B Chem.* **137**, 578–585 (2009).
27. Traversa, E. Ceramic sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments. *Sensors Actuators B Chem.* **23**, 135–156 (1995).

28. Grossmann, K., Pavelko, R. G., Barsan, N., Weimar, U. Interplay of H₂, water vapor and oxygen at the surface of SnO₂ based gas sensors – An operando investigation utilizing deuterated gases. *Sensors Actuators B Chem.* **166–167**, 787–793 (2012).
29. Yamazoe, N. Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors Actuators B Chem.* **108**, 2–14 (2005).
30. Kreuer, K. D., Paddison, S. J., Spohr, E., Schuster, M. Transport in proton conductors for fuel-cell applications: Simulations, elementary reactions, and phenomenology. *Chem. Rev.* **104**, 4637–4678 (2004).
31. Edwards, P. P., Kuznetsov, V. L., David, W. I. F., Brandon, N. P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. *Energy Policy* **36**, 4356–4362 (2008).
32. Pelletier, L., McFarlan, A., Maffei, N. Ammonia fuel cell using doped barium cerate proton conducting solid electrolytes. *J. Power Sources* **145**, 262–265 (2005).
33. Peterson, D., Winnick, J. A Hydrogen Sulfide Fuel Cell Using a Proton-Conducting Solid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **143**, L55 (1996).
34. Tan, W., Zhong, Q., Miao, M., Qu, H. H₂S Solid oxide fuel cell based on a modified Barium cerate perovskite proton conductor. *Ionics (Kiel)*. **15**, 385–388 (2008).
35. Iwahara, H. Hydrogen pumps using proton-conducting ceramics and their applications. *Solid State Ionics* **125**, 271–278 (1999).
36. Robinson, S., Manerbino, A., Coors, W. G. Galvanic hydrogen pumping in the protonic ceramic perovskite BaCe_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-δ}. *J. Memb. Sci.* **446**, 99–105 (2013).
37. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., Maeda, N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ionics* **3–4**, 359–363 (1981).
38. Iwahara, H. High temperature proton conducting oxides and their applications to solid electrolyte fuel cells and steam electrolyzer for hydrogen production. *Solid State Ionics* **28–30**, 573–578 (1988).
39. Ipsakis, D., Kraia, T., Marnellos, G. E., Ouzounidou, M., Voutetakis, S., Dittmeyer, R., Dubbe, A., Haas-Santo, K., Konsolakis, M., Figen, H. E., Güldal, N. O., Baykara, S. Z. An electrocatalytic membrane-assisted process for hydrogen production from H₂S in

- Black Sea: Preliminary results. *Int. J. Hydrogen Energy* **40**, 7530–7538 (2015).
40. Schober, T. Applications of oxidic high-temperature proton conductors. *Solid State Ionics* **162–163**, 277–281 (2003).
 41. Garagounis, I., Kyriakou, V., Skodra, A., Vasileiou, E., Stoukides, M. Electrochemical Synthesis of Ammonia in Solid Electrolyte Cells. *Front. Energy Res.* **2**, 1–10 (2014).
 42. Langguth, J., Dittmeyer, R., Hofmann, H., Tomandl, G. Studies on oxidative coupling of methane using high-temperature proton-conducting membranes. *Appl. Catal. A Gen.* **158**, 287–305 (1997).
 43. Hamakawa, S., Hibino, T., Iwahara, H. Electrochemical Hydrogen Permeation in a Proton-Hole Mixed Conductor and Its Application to a Membrane Reactor. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 1720 (1994).
 44. Sundmacher, K., Rihko-Struckmann, L. K., Galvita, V. Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends. *Catal. Today* **104**, 185–199 (2005).
 45. Saracco, G., Neomagus, H. W. J. P., Versteeg, G. F., Swaaij, W. P. M. va. High-temperature membrane reactors: potential and problems. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 1997–2017 (1999).
 46. Forrat, F., Dauge, G., Trevoux, P., Danner, G., Christian, M. Electrolyte solide a base de AlLaO_3 application aux piles à combustible. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **259**, 2813–2816 (1964).
 47. Stotz, S., Wagner, C. Die Löslichkeit von Wasserdampf und Wasserstoff in festen Oxiden. *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **70**, 781–788 (1966).
 48. Shores, D. a., Rapp, R. a. Hydrogen Ion (Proton) Conduction in Thoria-Base Solid Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **119**, 300 (1972).
 49. Uchida, H., Maeda, N., Iwahara, H. Relation between proton and hole conduction in SrCeO_3 -based solid electrolytes under water-containing atmospheres at high temperatures. *Solid State Ionics* **11**, 117–124 (1983).
 50. Iwahara, H., Uchida, H., Ono, K., Ogaki, K. Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO_3 . *J. Electrochem. Soc.* **135**, 529 (1988).
 51. Tanner, C. W., Virkar, A. V. Instability of BaCeO_3 in H_2O -Containing

- Atmospheres. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1386 (1996).
52. Iwahara, H., Yajima, T., Hibino, T., Ozaki, K., Suzuki, H. Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates. *Solid State Ionics* **61**, 65–69 (1993).
53. Babilo, P., Uda, T., Haile, S. Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity. *J. Mater. Res.* **22**, 1322–1330 (2007).
54. Ricote, S., Bonanos, N., Manerbino, A., Coors, W. G. Conductivity study of dense BaCe_xZr_(0.9-x)Y_{0.1}O_{3-δ} prepared by solid state reactive sintering at 1500 °C. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 7954–7961 (2012).
55. Tong, J., Clark, D., Hoban, M., O’Hayre, R. Cost-effective solid-state reactive sintering method for high conductivity proton conducting yttrium-doped barium zirconium ceramics. *Solid State Ionics* **181**, 496–503 (2010).
56. Kjølseth, C., Fjeld, H., Prytz, Ø., Dahl, P. I., Estournès, C., Haugrud, R., Norby, T. Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}. *Solid State Ionics* **181**, 268–275 (2010).
57. Iguchi, F., Sata, N., Tsurui, T., Yugami, H. Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO₃ (x=0.05, 0.10, 0.15) ceramics. *Solid State Ionics* **178**, 691–695 (2007).
58. Larring, Y., Norby, T. Protons in rare earth oxides. *Solid State Ionics* **77**, 147–151 (1995).
59. Chesnaud, A., Braida, M.-D., Estradé, S., Peiró, F., Tarancón, A., Morata, A., Dezanneau, G. High-temperature anion and proton conduction in RE₃NbO₇ (RE=La, Gd, Y, Yb, Lu) compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.* (2015). doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.014
60. Eurenium, K. E. J., Ahlberg, E., Knee, C. S. Proton conductivity in Sm₂Sn₂O₇ pyrochlores. *Solid State Ionics* **181**, 1577–1585 (2010).
61. Bjørheim, T. S., Norby, T., Haugrud, R. Hydration and proton conductivity in LaAsO₄. *J. Mater. Chem.* **22**, 1652 (2012).
62. Haugrud, R., Norby, T. Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates. *Nat. Mater.* **5**, 193–196 (2006).

63. Rooksby, H. P., White, E. A. D. The structures of 1:1 compounds of rare earth oxides with niobia and tantalum. *Acta Crystallogr.* **16**, 888–890 (1963).
64. Keller, C. Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO₄. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemier* **318**, 89–106 (1962).
65. Stubican, V. S. High-Temperature Transitions in Rare-Earth Niobates and Tantalates. *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 55–58 (1964).
66. Tsunekawa, S., Takei, H., Ishigame, M. Study on the room temperature phase of LaNbO₄ crystals. *Mater. Res. Bull.* **12**, 1087–1094 (1977).
67. Brixner, L. H., Whitney, J. F., Zumsteg, F. C., Jones, G. A. Ferroelasticity in the LnNbO₄-type rare earth niobates. *Mater. Res. Bull.* **12**, 17–24 (1977).
68. Takei, H., Tsunekawa, S. Growth and properties of LaNbO₄ and NdNbO₄ single crystals. *J. Cryst. Growth* **38**, 55–60 (1977).
69. Tsunekawa, S., Takei, H. Domain Switching Behaviour of Ferroelastic LaNbO₄ and NdNbO₄. *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 1523–1524 (1976).
70. Tsunekawa, S., Takei, H. Twinning structure of ferroelastic LaNbO₄ and NdNbO₄ crystals. *Phys. Status Solidi* **50**, 695–702 (1978).
71. Blasse, G., Bril, A. Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure. *J. Lumin.* **3**, 109–131 (1970).
72. Blasse, G. Luminescence processes in niobates with fergusonite structure. *J. Lumin.* **14**, 231–233 (1976).
73. Kim, D. W., Kwon, D. K., Yoon, S. H., Hong, K. S. Microwave dielectric properties of rare-earth ortho-niobates with ferroelasticity. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 3861–3864 (2006).
74. Haugrud, R., Norby, T. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO₄. *Solid State Ionics* **177**, 1129–1135 (2006).
75. Tsunekawa, S., Kamiyama, T., Sasaki, K., Asano, H., Fukuda, T. Precise structure analysis by neutron diffraction for R NbO₄ and distortion of NbO₄ tetrahedra. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **49**, 595–600 (1993).
76. Huse, M., Skilbred, A. W. B., Karlsson, M., Eriksson, S. G., Norby, T., Haugrud, R., Knee, C. S. Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition

- in LaNbO₄ and its relation to proton mobility. *J. Solid State Chem.* **187**, 27–34 (2012).
77. *International Tables for Crystallography. A*, (International Union of Crystallography, 2015).
78. Fjeld, H., Toyoura, K., Haugrud, R., Norby, T. Proton mobility through a second order phase transition: theoretical and experimental study of LaNbO₄. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 10313–10319 (2010).
79. Aldred, A. T. Unusual cell volume behavior in the LaNb_{1-x}V_xO₄ system. *Mater. Lett.* **1**, 197–199 (1983).
80. Hadidi, K., Hancke, R., Norby, T., Gunnæs, A. E., Løvvik, O. M. Atomistic study of LaNbO₄; surface properties and hydrogen adsorption. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 6674–6685 (2012).
81. Cavallaro, A., Solís, C., Garcia, P. R., Ballesteros, B., Serra, J. M., Santiso, J. L. Epitaxial films of the proton-conducting Ca-doped LaNbO₄ material and a study of their charge transport properties. *Solid State Ionics* **216**, 25–30 (2012).
82. Solís, C., Serra, J. M. Adjusting the conduction properties of La_{0.995}Ca_{0.005}NbO_{4-δ} by doping for proton conducting fuel cells electrode operation. *Solid State Ionics* **190**, 38–45 (2011).
83. Momma, K., Izumi, F. VESTA - Visualization for Electronic and Structural Analysis software. (2014).
84. David, W. I. F. The high-temperature paraelastic structure of LaNbO₄. *Mater. Res. Bull.* **18**, 749–756 (1983).
85. Jaeger, G. The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution. *Arch. Hist. Exact Sci.* **53**, 51–81 (1998).
86. Sarin, P., Hughes, R. W., Lowry, D. R., Apostolov, Z. D., Kriven, W. M. High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates (LnNbO₄). *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 3307–3319 (2014).
87. Aizu, K. Phenomenological lattice-dynamical theory of ferroelasticity. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1959–1969 (1971).
88. Jian, L., Wayman, C. M. Monoclinic-to-Tetragonal Phase Transformation in a Ceramic

- Rare-Earth Orthoniobate, LaNbO₄. *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 803–806 (1997).
89. Wood, I. G. Temperature dependence of domain walls in LaNbO₄ and their relation to the spontaneous strain. *Phase Transitions* **9**, 269–279 (1987).
90. David, W. I. F. High Resolution Neutron Powder Diffraction Studies of the Ferroelastic Phase Transition in LaNbO₄. *MRS Proc.* **166**, 203 (1989).
91. Mokkelbost, T., Lein, H. L., Vullum, P. E., Holmestad, R., Grande, T., Einarsrud, M.-A. Thermal and mechanical properties of LaNbO₄-based ceramics. *Ceram. Int.* **35**, 2877–2883 (2009).
92. Vullum, F., Nitsche, F., Selbach, S. M., Grande, T. Solid solubility and phase transitions in the system LaNb_{1-x}TaxO₄. *J. Solid State Chem.* **181**, 2580–2585 (2008).
93. Santibáñez-Mendieta, A. B., Fabbri, E., Licoccia, S., Traversa, E. Tailoring phase stability and electrical conductivity of Sr_{0.02}La_{0.98}Nb_{1-x}TaxO₄ for intermediate temperature fuel cell proton conducting electrolytes. *Solid State Ionics* **216**, 6–10 (2012).
94. Rovati, M. Directions of auxeticity for monoclinic crystals. *Scr. Mater.* **51**, 1087–1091 (2004).
95. Stavroulakis, G. E. Auxetic behaviour: appearance and engineering applications. *Phys. status solidi* **242**, 710–720 (2005).
96. Arai, M., Wang, Y. X., Kohiki, S., Matsuo, M., Shimooka, H., Shishido, T., Oku, M. Dielectric Property and Electronic Structure of LaNbO₄. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 6596–6599 (2005).
97. Kuwabara, A., Haugrud, R., Stølen, S., Norby, T. Local condensation around oxygen vacancies in t-LaNbO₄ from first principles calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5550–5553 (2009).
98. Blasse, G., Brixner, L. H. Ultraviolet emission from ABO₄-type niobates, tantalates and tungstates. *Chem. Phys. Lett.* **173**, 409–411 (1990).
99. Wood, I. G. Spontaneous birefringence of ferroelastic BiVO₄ and LaNBO₄ between 10K and T_c. *J. Phys. C Solid State Phys.* **17**, L539–L543 (1984).
100. Hsiao, Y. J., Fang, T. H., Chang, Y. S., Chang, Y. H., Liu, C. H., Ji, L. W., Jywe, W. Y. Structure and luminescent properties of LaNbO₄ synthesized by sol–gel process. *J.*

Lumin. **126**, 866–870 (2007).

101. Sun, P., Dai, P., Yang, J., Zhao, C., Zhang, X. Enhanced upconversion luminescence induced by structural evolution of lanthanum niobate phosphor. *Ceram. Int.* **41**, 1–8 (2014).
102. Lee, H. W., Park, J. H., Nahm, S., Kim, D. W., Park, J. G. Low-temperature sintering of temperature-stable LaNbO₄ microwave dielectric ceramics. *Mater. Res. Bull.* **45**, 21–24 (2010).
103. Haugrud, R., Norby, T. High-Temperature Proton Conductivity in Acceptor-Substituted Rare-Earth Ortho-Tantalates, LnTaO₄. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 1116–1121 (2007).
104. Magrasó, A., Fontaine, M.-L., Bredesen, R., Haugrud, R., Norby, T. Cathode compatibility, operation, and stability of LaNbO₄-based proton conducting fuel cells. *Solid State Ionics* **262**, 382–387 (2014).
105. Syvertsen, G. E., Magrasó, A., Haugrud, R., Einarsrud, M.-A., Grande, T. The effect of cation non-stoichiometry in LaNbO₄ materials. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 8017–8026 (2012).
106. Mather, G. C., Fisher, C. A. J., Islam, M. S. Defects, Dopants, and Protons in LaNbO₄. *Chem. Mater.* **22**, 5912–5917 (2010).
107. Mokkelbost, T., Kaus, I., Haugrud, R., Norby, T., Grande, T., Einarsrud, M.-A. High-Temperature Proton-Conducting Lanthanum Ortho-Niobate-Based Materials. Part II: Sintering Properties and Solubility of Alkaline Earth Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 879–886 (2008).
108. Norby, T., Magrasó, A. On the development of proton ceramic fuel cells based on Ca-doped LaNbO₄ as electrolyte. *J. Power Sources* **282**, 28–33 (2015).
109. Bi, Z., Peña-Martínez, J., Kim, J.-H., Bridges, C. A., Huq, A., Hodges, J. P., Paranthaman, M. P. Effect of Ca doping on the electrical conductivity of the high temperature proton conductor LaNbO₄. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 12751–12759 (2012).
110. Cao, Y., Tan, Y., Yan, D., Chi, B., Pu, J., Jian, L. Electrical conductivity of Zn-doped high temperature proton conductor LaNbO₄. *Solid State Ionics* **278**, 152–156 (2015).

111. Cao, Y., Chi, B., Pu, J., Jian, L. Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO₄. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34**, 1981–1988 (2014).
112. Mielewczyk-Gryn, A., Gdula-Kasica, K., Kusz, B., Gazda, M. High temperature monoclinic-to-tetragonal phase transition in magnesium doped lanthanum ortho-niobate. *Ceram. Int.* **39**, 4239–4244 (2013).
113. Syvertsen, G. E., Estournès, C., Fjeld, H., Haugrud, R., Einarsrud, M.-A., Grande, T. Spark Plasma Sintering and Hot Pressing of Hetero-Doped LaNbO₄. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1563–1571 (2012).
114. Ivanova, M., Ricote, S., Meulenberg, W. A., Haugrud, R., Ziegner, M. Effects of A- and B-site (co-)acceptor doping on the structure and proton conductivity of LaNbO₄. *Solid State Ionics* **213**, 45–52 (2012).
115. Fjeld, H., Kepaptsoglou, D. M., Haugrud, R., Norby, T. Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped LaNbO₄. *Solid State Ionics* **181**, 104–109 (2010).
116. Huse, M., Norby, T., Haugrud, R. Effects of A and B site acceptor doping on hydration and proton mobility of LaNbO₄. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 8004–8016 (2012).
117. Ivanova, M. E., Meulenberg, W. a., Palisaitis, J., Sebold, D., Solís, C., Ziegner, M., Serra, J. M., Mayer, J., Hänsel, M., Guillon, O. Functional properties of La_{0.99}X_{0.01}Nb_{0.99}Al_{0.01}O_{4-δ} and La_{0.99}X_{0.01}Nb_{0.99}Ti_{0.01}O_{4-δ} proton conductors where X is an alkaline earth cation. *J. Eur. Ceram. Soc.* **35**, 1–15 (2014).
118. Mielewczyk-Gryn, A., Wachowski, S., Zagórski, K., Jasiński, P., Gazda, M. Characterization of magnesium doped lanthanum orthoniobate synthesized by molten salt route. *Ceram. Int.* **41**, 7847–7852 (2015).
119. Mokkelbost, T., Andersen, Ø., Strøm, R. A., Wiik, K., Grande, T., Einarsrud, M.-A. High-Temperature Proton-Conducting LaNbO₄-Based Materials: Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 3395–3400 (2007).
120. Brandão, A. D., Gracio, J., Mather, G. C., Kharton, V. V., Fagg, D. P. B-site substitutions in LaNb_{1-x}M_xO_{4-δ} materials in the search for potential proton conductors (M=Ga, Ge, Si, B, Ti, Zr, P, Al). *J. Solid State Chem.* **184**, 863–870 (2011).
121. Bi, Z., Bridges, C. A., Kim, J.-H., Huq, A., Paranthaman, M. P. Phase stability and electrical conductivity of Ca-doped LaNb_{1-x}Ta_xO_{4-δ} high temperature proton

- conductors. *J. Power Sources* **196**, 7395–7403 (2011).
122. Brandão, A. D., Antunes, I., Frade, J. R., Torre, J., Kharton, V. V., Fagg, D. P. Enhanced Low-Temperature Proton Conduction in Sr 0.02 La 0.98 NbO 4- δ by Scheelite Phase Retention. *Chem. Mater.* **22**, 6673–6683 (2010).
123. Aldred, A. T., Chan, S.-K., Grimsditch, M. H., Nevitt, M. V. Displacive Phase Transformation in Vanadium - Substituted Lanthanum Niobate. *MRS Proc.* **24**, 81 (1983).
124. Nevitt, M., Knapp, G. Phonon properties of vanadium-substituted lanthanum niobate derived from heat-capacity measurements. *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 501–505 (1986).
125. Errandonea, D., Manjon, F. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX 4 scintillating crystals. *Prog. Mater. Sci.* **53**, 711–773 (2008).
126. Shannon, R. D., Prewitt, C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **25**, 925–946 (1969).
127. Massalski, J. *Fizyka dla inżynierów 2. Fizyka współczesna.* (WNT, 1975).
128. Langford, J. I., Louër, D. Powder diffraction. *Reports Prog. Phys.* **59**, 131–234 (1996).
129. Young, R. A. *The Rietveld Method.* (IUCr, 1995).
130. Speakman, S. A. Precision and Accuracy. *Massachusetts Inst. Technol.* (2010).
131. Toby, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr.* **21**, 67–70 (2006).
132. McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., Scardi, P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 36–50 (1999).
133. Sakata, M., Cooper, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. *J. Appl. Crystallogr.* **12**, 554–563 (1979).
134. Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N. R., Moeck, P., Downs, R. T., Le Bail, A. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for worldwide collaboration. *Nucleic Acids Res.* **40**, D420-7 (2012).
135. ICDD. *PDF-2.* (International Centre for Diffraction Data, 2002).

136. Rodriguez-Carvajal, J. Recent developments for the program FULLPROF. *Comm. powder Diffr.* **26**, 12–19 (2001).
137. Degen, T., Sadki, M., Bron, E., Konig, U., Nenert, G. The HighScore suite. *Powder Diffr.* **29**, S13–S18 (2014).
138. Arodz, H., Dziarmaga, J., Zurek, W. H. *Patterns of Symmetry Breaking*. (Springer Netherlands, 2003). doi:10.1007/978-94-007-1029-0
139. Mnyukh, Y. Second-order phase transitions, L. Landau and his successors. *Am. J. Condens. Matter Phys.* **3**, 25–30 (2013).
140. Sznajd-Weron, K. *Teoria przejść fazowych i zjawiska krytyczne*. (Uniwersytet Wrocławski Instytut Fizyki Teoretycznej, 2012).
141. Nobel Media AB. The Nobel Prize in Physics 1962. *Nobelprize.org* (2013). na <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1962>
142. Mielewczyk-Gryn, A. *Rozprawa doktorska: Właściwości strukturalne i transportowe ceramicznego przewodnika protonowego – domieszkowanego niobanu lantanu*. (Politechnika Gdańska, 2013).
143. Aizu, K. Determination of the State Parameters and Formulation of Spontaneous Strain for Ferroelastics. *J. Phys. Soc. Japan* **28**, 706–716 (1970).
144. Schlenker, J. L., Gibbs, G. V., Boisen, M. B. Strain-tensor components expressed in terms of lattice parameters. *Acta Crystallogr. Sect. A* **34**, 52–54 (1978).
145. Wagner, C. D., Riggs, W. M., Davis, L. E., Moulder, J. F., Muilenberg, G. E. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. (Perkin-Elmer Corporation, 1979).
146. Kwok, R. W. M. *XPS Peak v 4.1*. (2009).
147. A. Barbacki. *Mikroskopia elektronowa*. (Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, 2007).
148. Carter, B., Norton, G. *Ceramic Materials. Ceramic materials science and engineering* (Springer New York, 2007). doi:10.1007/978-0-387-46271-4
149. Gopal, E. S. R. *Specific Heats at Low Temperatures. Specific Heats at Low Temperatures* (Springer US, 1966). doi:10.1007/978-1-4684-9081-7
150. Kittel, C. *Wstęp do Fizyki Ciała Stałego*. (Wydawnictwo Naukowe PWN, 1999).

151. Hwang, J. S., Lin, K. J., Tien, C. Measurement of heat capacity by fitting the whole temperature response of a heat-pulse calorimeter. *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 94 (1997).
152. Hołyst, R., Poniewierski, A., Ciach, A. *Termodynamika dla chemików, fizyków i inżynierów.* (Instytut Chemii Fizycznej PAN i Szkoła Nauk Ścisłych, 2003).
153. Navrotsky, A. Progress and new directions in high temperature calorimetry. *Phys. Chem. Miner.* **2**, 89–104 (1977).
154. Navrotsky, A. Progress and new directions in high temperature calorimetry revisited. *Phys. Chem. Miner.* **24**, 222–241 (1997).
155. Navrotsky, A. Progress and New Directions in Calorimetry: A 2014 Perspective. *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 3349–3359 (2014).
156. Trzaska, M., Trzeska, Z. *Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna w inżynierii materiałowej.* (Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2010).
157. Lasia, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications.* (Springer New York, 2014). doi:10.1007/978-1-4614-8933-7
158. Zajt, T. *Metody woltoamperometryczne i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.* (Wydawnictwo Gdańskie, 2001).
159. Diard, J.-P., Gorrec, B., Le Montella, C. *Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy. Electrical circuits containing CPEs.* (BioLogic, 2013). na <<http://www.bio-logic.info/potentiostat-electrochemistry-ec-lab/apps-literature/eis-literature/hanbook-of-eis/>>
160. Boukamp, B. A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics* **20**, 31–44 (1986).
161. Haile, S. M., West, D. L., Campbell, J. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. *J. Mater. Res.* **13**, 1576–1595 (1998).
162. Bonanos, N., Huijser, A., Poulsen, F. W. H/D isotope effects in high temperature proton conductors. *Solid State Ionics* **275**, 9–13 (2015).
163. Bonanos, N. Oxide-based protonic conductors: point defects and transport properties. *Solid State Ionics* **145**, 265–274 (2001).

164. Sutija, D. P., Norby, T., Bjornbom, P. Transport number determination by the concentration-cell/open-circuit voltage method for oxides with mixed electronic, ionic and protonic conductivity. *Solid State Ionics* **77**, 167–174 (1995).
165. Norby, T. GasMix version 0.6. *NorECS* (2013).
166. Boukamp, B. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics* **18–19**, 136–140 (1986).
167. Yates, J. R. *Mass spectrometry. Trends in Genetics* **16**, (2000).
168. Vickerman, J. C., Gilmore, I. S. *Surface Analysis–The Principal Techniques. Techniques* (John Wiley & Sons Ltd, 2009). doi:10.1002/9780470721582
169. Crank, J. *The mathematics of diffusion*. (Oxford University Press Inc, 1975).
170. Wachowski, S., Mielewczyk-Gryn, A., Gazda, M. Effect of isovalent substitution on microstructure and phase transition of $\text{LaNb}_{1-x}\text{MxO}_4$ (M=Sb, V or Ta; $x=0.05\text{--}0.3$). *J. Solid State Chem.* **219**, 201–209 (2014).
171. Wachowski, S., Mielewczyk-Gryń, A., Zagórski, K., Li, C., Jasiński, P., Skinner, S. J., Haugsrud, R., Gazda, M. Influence of Sb-substitution on ionic transport in lanthanum orthoniobates. *J. Mater. Chem. A* **4**, 11696–11707 (2016).
172. Mielewczyk-Gryn, A., Wachowski, S., Lilova, K. I., Guo, X., Gazda, M., Navrotsky, A. Influence of antimony substitution on spontaneous strain and thermodynamic stability of lanthanum orthoniobate. *Ceram. Int.* **41**, 2128–2133 (2015).
173. Welch, H. V., Duschak, L. H. The vapor pressure of Arsenic Trioxide. *Dep. Inter. Bur. mines. Tech. Pap.* (1915).
174. Saines, P. J., Kennedy, B. J., Elcombe, M. M. Structural phase transitions and crystal chemistry of the series $\text{Ba}_2\text{LnB}'\text{O}_6$ (Ln=lanthanide and $\text{B}'=\text{Nb}^{5+}$ or Sb^{5+}). *J. Solid State Chem.* **180**, 401–409 (2007).
175. Tresvyatskii, S. G., Lopato, L. M. Calculation and determination of liquidus curves in the oxide systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgO}$, and $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--MgO}$. *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* **2**, 366–369 (1963).
176. Orr, R. L. High-temperature Heat Contents of Tantalum and Niobium Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2808–2809 (1953).

177. Orman, R. G., Holland, D. Thermal phase transitions in antimony (III) oxides. *J. Solid State Chem.* **180**, 2587–2596 (2007).
178. Holtzberg, F., Reisman, A., Berry, M., Berkenblit, M. Reactions of the Group VB Pentoxides with Alkali Oxides and Carbonates. II. Phase Diagram of the System $K_2CO_3 - V_2O_5$. *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1536–1540 (1956).
179. Reisman, A., Holtzberg, F., Berkenblit, M., Berry, M. Reactions of the Group VB Pentoxides with Alkali Oxides and Carbonates. III. Thermal and X-Ray Phase Diagrams of the System K_2O or K_2CO_3 with Ta_2O_5 . *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4514–4520 (1956).
180. Cho, K., Lee, J., Lim, J.-S., Lim, H., Lee, J., Park, S., Yoo, C.-Y., Kim, S.-T., Chung, U.-I., Moon, J.-T. Low temperature crystallized Ta_2O_5/Nb_2O_5 bi-layers integrated into RIR capacitor for 60 nm generation and beyond. *Microelectron. Eng.* **80**, 317–320 (2005).
181. Mielewczyk-Gryn, A., Wachowski, S., Strychalska, J., Zagórski, K., Klimczuk, T., Navrotsky, A., Gazda, M. Heat capacities and thermodynamic properties of antimony substituted lanthanum orthoniobates. *Ceram. Int.* **42**, 7054–7059 (2016).
182. Iorish, V., Jungmann, V. Baza Stałych Ciepłych Substancji „Термические Константы Веществ”. *Rosyjska Akademia Nauk oraz Uniwersytet Moskiewski* (2016). na <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>
183. Parlinski, K., Hashi, Y., Tsunekawa, S., Kawazoe, Y. Computer simulation of ferroelastic phase transition in $LaNbO_4$. *J. Mater. Res.* **12**, 2428–2437 (1997).
184. Senyshyn, A., Kraus, H., Mikhailik, V. B., Vasylechko, L., Knapp, M. Thermal properties of $CaMoO_4$: Lattice dynamics and synchrotron powder diffraction studies. *Phys. Rev. B* **73**, 14104 (2006).
185. Porto, S. P. S., Scott, J. F. Raman spectra of $CaWO_4$, $SrWO_4$, $CaMoO_4$, and $SrMoO_4$. *Phys. Rev.* **157**, 716–719 (1967).
186. Ushakov, S. V., Helean, K. B., Navrotsky, A., Boatner, L. A. Thermochemistry of rare-earth orthophosphates. *J. Mater. Res.* **16**, 2623–2633 (2001).
187. Chater, R. J., Carter, S., Kilner, J. A., Steele, B. C. H. Development of a novel SIMS technique for oxygen self-diffusion and surface exchange coefficient measurements in

- oxides of high diffusivity. *Solid State Ionics* **53–56**, 859–867 (1992).
188. Zagórski, K., Czarnowska, M., Czoska, P., Dzierzgowski, K., Wachowski, S., Mielewczyk-Gryń, A., Gazda, M. Synthesis of tetragonal LaNbO₄ nanopowders. w *Bulletin of the Polish Hydrogen and Fuel Cell Association* (red. Molenda, J.) 75 (AGH, 2015).
189. Miruszewski, T., Gdaniec, P., Karczewski, J., Bochentyn, B., Szaniawska, K., Kupracz, P., Prześniak-Welenc, M., Kusz, B. Synthesis and structural properties of (Y, Sr)(Ti, Fe, Nb)O_{3-δ} perovskite nanoparticles fabricated by modified polymer precursor method. *Solid State Sci.* **59**, 1–6 (2016).
190. Wang, Z., Liang, H., Zhou, L., Wang, J., Gong, M., Su, Q. NaEu_{0.96}Sm_{0.04}(MoO₄)₂ as a promising red-emitting phosphor for LED solid-state lighting prepared by the Pechini process. *J. Lumin.* **128**, 147–154 (2008).