



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ



WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ
I MATEMATYKI STOSOWANEJ

Imię i nazwisko autora rozprawy: Kacper Dzierzgowski
Dyscyplina naukowa: Fizyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: ***Właściwości i struktura niobianu lantanu domieszkowanego pierwiastkami ziem rzadkich***

Tytuł rozprawy w języku angielskim: ***Structure and properties of rare earth doped lanthanum orthoniobate***

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

Gdańsk, rok 2021





Rodzinie



Podziękowania

Chciałbym w tym miejscu serdecznie podziękować wszystkim, dzięki którym realizowanie badań w ramach niniejszej pracy doktorskiej było nie tylko możliwe, ale także było przyjemnością i spełnieniem moich marzeń i planów.

W pierwszej kolejności chciałbym serdecznie podziękować mojej Promotor, **profesor Marii Gaździe**, za cierpliwość, życzliwość, okazane zaufanie jak również za zaangażowanie i życzliwość okazane mi podczas kilkuletniej opieki naukowej w trakcie studiów inżynierskich, magisterskich i doktoranckich. Bez otrzymanej pomocy, ta praca nigdy by nie powstała.

Podziękowania kieruje także do mojej Promotor pomocniczej, **profesor Aleksandrze Mielewczyk-Gryń**, której z całego serca dziękuję za pomoc w realizacji badań, opiekę merytoryczną, cenne uwagi i sugestie, które wpłynęły na ostateczny kształt tej pracy.

Dziękuję wszystkim członkom **Zakładu Ceramiki**. Panom, **dr. inż. Sebastianowi Wachowskiemu** oraz **dr. inż. Tadeuszowi Miruszewskiemu** za wprowadzenie mnie w fascynujący świat fizyki doświadczalnej oraz przekazanie wszelkiej wiedzy związanej z podstawami teoretycznymi oraz pomiarami właściwości elektrycznych. Dziękuję także **dr. inż. Wojciechowi Skubidzie**, **dr. inż. Piotrowi Winiarzowi**, **mgr inż. Idze Szpunar** za pomoc, merytoryczne i techniczne porady w pracy badawczej.

Dziękuję również osobom, które wsparły moją pracę udzielając swoje laboratorium oraz dzieląc się posiadaną wiedzą. **Profesorowi Piotrowi Jasińskiemu** za umożliwienie mi pracy w swoim laboratorium oraz **profesor Agnieszce Witkowskiej**, za pomoc w analizie wyników XPS.

Dziękuję też tym wszystkim, których nie wymieniłem tu z imienia i nazwiska, a którzy byli mi życzliwi i pomocni, w tym wszystkim **pracownikom i doktorantom Instytutu Nanotechnologii i Inżynierii Materiałowej** za pozytywną atmosferę i okazane wsparcie, które zawsze motywowały do pracy.

Osobne, równie ważne, podziękowania składam na ręce mojej żony **Mai**, na którą zawsze mogłem liczyć, która mnie wspierała i niejednokrotnie odciążała mnie w moich obowiązkach domowych oraz rodzicielskich. Słowa podziękowania należą się także moim **Rodzicom** oraz siostrze **Jagodzie**, którzy od samego początku wspierali mnie w moich wyborach.



SPIS TREŚCI

Streszczenie	I
Abstract	III
Wykaz ważniejszych skrótów oraz symboli użytych w pracy	V
1. Cel Pracy	1
2. Przewodnictwo protonowe w materiałach ceramicznych	3
2.1. Mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe	5
2.2. Defekty punktowe w kryształach	6
2.3. Notacja Krögera-Vinka	7
2.4. Reakcje powstawania defektów	8
2.5. Defekty w przewodniku jonowym na przykładzie domieszkowanego niobianu lantanu	10
2.6. Defekty protonowe w domieszkowanych przewodnikach jonowych na przykładzie domieszkowanego niobianu lantanu	15
2.6.1. Defekty protonowe w domieszkowanym przewodniku jonowym z niedomiarem tlenu	15
2.6.2. Defekty protonowe w domieszkowanym przewodniku jonowym z nadmiarem tlenu	17
3. Niobiany ziem rzadkich – $RENbO_4$	20
3.1. Struktura	20
3.2. Właściwości transportowe	22
3.3. Inne właściwości	24
3.4. Niobian lantanu	25
4. Metodyka badawcza	27
4.1. Badanie właściwości strukturalnych	27
4.1.1. Dyfraktometria rentgenowska	27
4.1.2. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego	29
4.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa	30
4.2. Badanie właściwości termicznych	32
4.2.1. Dylatometria	32
4.2.2. Termogravimetria	32
4.3. Badanie właściwości elektrycznych	34
4.3.1. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	34
4.3.2. Pomiary przewodności przewodników jonowych	36
4.3.3. Zastosowana procedura badawcza	39
5. Synteza badanych materiałów	41
6. Wyniki Badań	42
6.1. Wyniki badań strukturalnych	42
6.1.1. Dyfraktometria rentgenowska	42
6.1.2. Wysokotemperaturowa dyfraktometria rentgenowska	46
6.1.3. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X	49



6.1.4.	Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	53
6.1.5.	Badanie gęstości metodą Archimedesesa	56
6.1.6.	Dyskusja wyników badań strukturalnych	57
6.2.	Właściwości termiczne	59
6.2.1.	Współczynnik rozszerzalności termicznej.....	59
6.2.2.	Analiza termograwimetryczna – pomiary w funkcji ciśnienia parcjalego pary wodnej.....	62
6.2.3.	Analiza termograwimetryczna – pomiary w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu	64
6.2.4.	Właściwości termiczne – dyskusja wyników	66
6.3.	Wyniki badań właściwości elektrycznych.....	69
6.3.1.	Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	69
6.3.2.	Wyniki badań właściwości elektrycznych $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ i $\text{TbNbO}_{4+\delta}$	69
6.3.3.	Wyniki badań właściwości elektrycznych $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$	76
6.3.4.	Wyniki badań właściwości elektrycznych $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$	84
6.4.	Dyskusja wyników badań właściwości elektrycznych	95
6.4.1.	Niobiany lantanu	95
6.4.2.	Niobiany pierwiastków ziem rzadkich o zmiennej wartościowości	100
7.	Podsumowanie	102
8.	Wykaz literatury	104
9.	Wykaz rysunków	119
10.	Wykaz tabel	124

STRESZCZENIE

W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki badań wpływu domieszkowania niobianu lantanu pierwiastkiem metali ziem rzadkich o zmiennym stopniu utlenienia. Za pomocą metody syntezy w fazie stałej wytworzono: jednofazowe związki niobianu lantanu z podstawieniem prazeodymu oraz terbu, niobian prazeodymu oraz niobian terbu ($\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, $\text{RENbO}_{4+\delta}$ gdzie $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Tb}$; $0 \leq x \leq 0,3$). Syntezowane materiały zostały poddane badaniom struktury, mikrostruktury oraz właściwości termicznych i elektrycznych. Otrzymane wyniki są pierwszymi, które prezentują wpływ domieszkowania pierwiastkami metali ziem rzadkich o zmiennym stopniu utlenienia na właściwości niobianu lantanu. Wpływ zastosowanego podstawienia został przeanalizowany pod kątem promienia jonowego wykorzystanych pierwiastków oraz ich stopnia utlenienia.

Wpływ koncentracji zastosowanego podstawnika na właściwości struktury zbadano za pomocą kilku technik badawczych. Wyniki badań dyfraktometrii rentgenowskiej wykazały, że rosnąca zawartość prazeodymu oraz terbu w podsieci lantanu powoduje zmniejszenie objętości komórki elementarnej. Badania spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego wykonane na związkach niobianów ziem rzadkich wykazały, że pierwiastek metali ziem rzadkich znajduje się na mieszanym stopniu utlenienia przy zachowaniu stopnia utlenienia niobu na stopniu 5^+ . Względny stosunek pierwiastków na stopniu utlenienia $3^{+}/4^{+}$ w syntezowanych materiałach jest podobny do stosunku obserwowanego w tlenkach Pr_6O_{11} oraz Tb_4O_7 , które zostały wykorzystane w syntezie materiałów. Analizie poddano także wpływ koncentracji pierwiastka metali ziem rzadkich na temperaturę przemiany fazowej niobianu lantanu. Wyniki badań wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz pomiarów współczynnika rozszerzalności termicznej wykazały wzrost wartości temperatury przemiany fazowej wraz rosnącą zawartością terbu oraz prazeodymu w podsieci lantanu. Za przyczynę obserwowanych zmian struktury badanych materiałów w zależności od koncentracji pierwiastka metali ziem rzadkich uznano mniejszy promień jonowy podstawnika w porównaniu do promienia jonowego lantanu. Badania mikrostruktury nie wykazały wpływu zastosowanych podstawników na mikrostrukturę otrzymanych materiałów.

Analizę właściwości termicznych wytworzonych materiałów przeprowadzono z wykorzystaniem termogravimetrii oraz dylatometrii. Obecność defektów protonowych w badanych materiałach została potwierdzona w badaniach uwodnienia w temperaturze 300°C . Wraz z rosnącą zawartością podstawnika obserwowany jest spadek koncentracji defektów protonowych, gdzie najwyższa koncentracja wyniosła $6,5 \cdot 10^{-4}$ mol/mol w $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$ zaś najniższa - $1,7 \cdot 10^{-4}$ mol/mol w niobianie terbu. Przeprowadzone pomiary termogravimetryczne w powietrzu oraz azocie potwierdziły zmienny stopień utlenienia pierwiastka metali ziem rzadkich w materiałach z grupy $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, oraz $\text{RENbO}_{4+\delta}$. Badania współczynnika rozszerzalności termicznej wykazały, że wszystkie wytworzone materiały charakteryzowały się podobnymi wartościami współczynnika zarówno dla struktury jednoskośnej oraz tetragonalnej, dla których wyniosły odpowiednio około $15,0 \cdot 10^{-6}$ 1/K oraz $8,0 \cdot 10^{-6}$ 1/K.

Przeprowadzono szereg badań mających na celu zbadanie wpływu, na przewodnictwo elektryczne badanych materiałów, podstawienia lantanu pierwiastkiem metali ziem rzadkich. Wprowadzenie podstawnika spowodowało wzrost przewodności całkowitej, jednakże uzyskana zależność jest niemonotoniczna. W zakresie podstawienia od $x=0$ do $x=0,3$ najwyższe przewodności w mokrym powietrzu w temperaturze 700°C zostały zmierzone w próbkach zawierających 5% prazeodymu ($\sigma=1,0\cdot 10^{-4}$ S/cm) oraz 15% terbu ($\sigma=1,1\cdot 10^{-4}$ S/cm). Pomiary zależności przewodności całkowitej próbek z grupy $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej wykazały, że badane materiały są przewodnikami protonowymi. W zależności od temperatury otoczenia dominującym mechanizmem przewodnictwa protonowego może być proces wykorzystujący wakanse tlenowe (niskie temperatury) bądź proces bazujący na wbudowaniu jonu tlenu w pozycję międzywęzłową (wysokie temperatury). Podstawienie lantanu pierwiastkiem metali ziem rzadkich wpłynęło także na przewodność jonów tlenu oraz przewodnictwo dziurowe. Pomiary przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu wykazały, że wprowadzenie podstawnika prowadzi do wzrostu przewodności całkowitej w warunkach utleniających. Zjawisko to wynika z wzrostu przewodnictwa międzywęzłowych jonów tlenu oraz hoppingu małych polaronów RE_{La}^* . Przeprowadzone badania w mokrych atmosferach utleniających wykazały, że w badanej grupie $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ dominującą składową przewodnictwa całkowitego (w mokrych atmosferach) jest przewodność protonowa. Niobian prazeodymu oraz niobian terbu charakteryzowały się przewodnictwem charakterystycznym dla przewodników jonów tlenu oraz dziur elektronowych. Najwyższa przewodność w 700°C została wyznaczona dla niobianu prazeodymu w suchym powietrzu i wyniosła $1,4\cdot 10^{-3}$ S/cm. W niobianach ziem rzadkich występuje zjawisko przewodnictwa protonowego, jednakże zarówno koncentracja jak i ruchliwość defektów protonowych jest niższa względem niedomieszkowanego niobianu lantanu.

ABSTRACT

This dissertation presents the results of the research on the effect of lanthanum niobate doping with rare earth metal elements with a variable valence state $3+/4+$. Single-phase compounds of lanthanum niobate with praseodymium and terbium substitution, praseodymium niobate and terbium niobate ($\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, $\text{RENbO}_{4+\delta}$ where $\text{RE} = \text{Pr}, \text{Tb}$; $0 \leq x \leq 0.3$) were prepared using the solid-phase synthesis route. The structure, microstructure, and thermal and electrical properties of the synthesized materials were tested. The obtained results are the first ones that show the influence on the material properties of the doping with rare earth elements of variable oxidation state. The influence of the concentration and type of used substituent was analysed in terms of ionic radius and degree of oxidation.

The influence of the substituent concentration on the structural properties was investigated using several research techniques. X-ray diffraction studies have shown that the increasing content of praseodymium and terbium in the lanthanum sublattice reduces the volume of the unit cell. X-ray photoelectron spectroscopy studies carried out on rare earth niobate compounds showed that the rare earth metal element exists at mixed oxidation state while the niobium oxidation state was at the $5+$ degree. The relative ratio of rare earth elements in the $3+/4+$ oxidation state in the synthesized materials is similar to the ratio observed in the Pr_6O_{11} and Tb_4O_7 oxides, which were used for the synthesis. The influence of the concentration of the rare earth element on the phase transition temperature of lanthanum niobate was also analysed. The studies of high-temperature X-ray diffraction and measurements of the thermal expansion coefficient showed a linear increase in the value of the phase transition temperature with the increasing content of terbium and praseodymium in the lanthanum subnetwork. The reason for the observed changes was considered to be a smaller ion radius of the substituent compared to the ion radius of lanthanum. The study of the microstructure did not show the influence of the used substituents on the microstructure of the obtained materials.

The analysis of the thermal properties of the materials was carried out using thermogravimetry and dilatometry. The presence of proton defects in the materials was confirmed in hydration tests at the temperature of 300°C . With the increasing content of the substituent, a decrease of the concentration of proton defects was observed, where the highest concentration was $6.5 \cdot 10^{-4}$ mol/mol in $\text{La}_{0.95}\text{Tb}_{0.05}\text{NbO}_{4+\delta}$ and the lowest – $1.7 \cdot 10^{-4}$ mol/mol in terbium niobate. Thermogravimetric measurements performed in the air and nitrogen confirmed a variable degree of oxidation of the rare earth element in materials from the $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ and $\text{RENbO}_{4+\delta}$ groups. The study of the thermal expansion coefficient showed that all the materials were characterized by similar coefficient values for both the monoclinic and tetragonal structures for which they were respectively about $15.0 \cdot 10^{-6}$ 1/K and $8.0 \cdot 10^{-6}$ 1/K.

The effect of substitution of lanthanum with the rare earth metal element on the electrical conductivity of the tested materials was examined. The introduction of a substituent increased the total conductivity, however, the resulting trend is non-monotonic. In the substitution range from

$x=0$ to $x=0.3$, the highest conductivities in wet air at 700°C were obtained for samples containing 5% praseodymium ($\sigma=1.0\cdot 10^{-4}$ S/cm) and 15% terbium ($\sigma=1.1\cdot 10^{-4}$ S/cm). Measurements of the dependence of the total conductivity of the $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ samples on the partial pressure of water vapour showed that the tested materials are proton conductors. Depending on the ambient temperature, the dominant mechanism of protonic conductivity may be a process that uses oxygen vacancies (low temperatures) or a process based on the incorporation of an oxygen ion into the interstitial position. Substitution of lanthanum with a rare earth metal element also influenced the conductivity of oxygen ions and the hole conductivity. Measurements of the total conductivity as a function of oxygen partial pressure showed that the introduction of a substituent causes the appearance of an additional total conductivity component under oxidative conditions, which consists of the conductivity of interstitial oxygen ions and hopping of small polarons RE_{La}^* . The measurements carried out in wet, oxidizing atmospheres have shown that in the group of $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, the dominant component of total conductivity in wet atmospheres is protonic conductivity. Praseodymium niobate and terbium niobate were characterized as a good conductor of oxygen ions and electron holes. The highest conductivity at 700°C was determined for praseodymium niobate in dry air and amounted to $1.4\cdot 10^{-3}$ S/cm. The phenomenon of protonic conductivity also occurs in rare earth niobates, however both the concentration and mobility of protonic defects is lower compared to undoped lanthanum niobate.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH SKRÓTÓW ORAZ SYMBOLI UŻYTYCH W PRACY

SKRÓTY:

CPE – Element stałofazowy (z ang. *constant phase element*)

EIS – Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (z ang. *Electrochemical impedance spectroscopy*)

MIEC – Mieszany przewodnik jonowo-elektronowy (z ang. *Mixed Ionic-Electronic Conductor*)

PCFC – Protonowe ogniwa paliwowe (z ang. *Proton Conducting Fuel Cell*)

SEM – Skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. *Scanning Electron Microscopy*)

TCO – Tlenki trójprzewodzące (z ang. *Triple Conducting Oxides*)

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

XRD – Dyfraktometria rentgenowska (z ang. *X-ray Diffractometry*)

SYMBOLE:

[X] – Koncentracja defektu „X” zapisanego w notacji Krögera-Vinka

ΔG – Zmiana energii swobodna Gibbsa związana z powstaniem defektu

ΔH – Zmiana entalpii tworzenia defektu

ΔS – Zmiana entropii związana z powstawaniem defektu

α - Współczynnik rozszerzalności termicznej

μ_i – Ruchliwość ładunku i

$\sigma_{całkowita}$ – Całkowita przewodność materiału

σ_{ziaren} – Przewodność ziaren krystalicznych

σ_{granic} – Przewodność granic międzyziarnowych

$\sigma_{wł. granic}$ – Przewodność właściwa granic międzyziarnowych

χ^2 - Współczynnik jakości dopasowania

A – Współczynnik geometryczny

a - Parametr a komórki elementarnej

b - Parametr b komórki elementarnej

c - Parametr c komórki elementarnej



C_{granic} – Pojemność elektryczna granic międzyziarnowych

C_{ziaren} – Pojemność elektryczna ziaren krystalicznych

e – Ładunek elektryczny elektronu

E_a – Energia aktywacji procesu przewodnictwa wyrażona w eV

k – Stała Boltzmann

K_x – Stała reakcji „x”

n – Koncentracja elektronów

p – Koncentracja dziur elektronowych

p_{H_2O} – Ciśnienie parcjale pary wodnej

p_{O_2} – Ciśnienie parcjale tlenu

Q – Element o stałym kącie fazowym bądź admitancja tego elementu

R - Uniwersalna stała gazowa, opór elektryczny

RE – Pierwiastek metali ziem rzadkich

R_{ziaren} – Opór elektryczny ziaren krystalicznych

R_{granic} – Opór elektryczny granic międzyziarnowych

SL – Współczynnik nachylenia prostej

T – Temperatura

T_c – Temperatura przemiany fazowej

Z' – Część rzeczywista impedancji, rezystancja

Z'' - Część urojona impedancji, reaktancja

1. CEL PRACY

Materiały ceramiczne są jedną z najbardziej uniwersalnych grup związków. W wielu dziedzinach techniki wykorzystuje się ich wysoką wytrzymałość oraz stabilność w różnych warunkach. Możliwe jest wytworzenie ceramiki, która może być wykorzystana, z punktu widzenia jej właściwości elektrycznych, jako: izolator, półprzewodnik, przewodnik, a poniżej temperatury krytycznej - nadprzewodnik. Są to także materiały mogące się charakteryzować przewodnictwem jonowym lub mieszanym jonowo-elektronowym. Dzięki ich właściwościom elektrycznym, elektrochemicznym, termomechanicznym itd. możliwe jest konstruowanie urządzeń elektrochemicznych takich jak np. ogniwa paliwowe, elektrolizery lub czujniki gazów [1,2]. Pomimo opracowania wielu przeróżnych związków pozwalających na budowę i pracę wspomnianych urządzeń wciąż są prowadzone badania nad opracowaniem materiału, który łączyłby w sobie takie właściwości jak: wysoka przewodność jonowa, wysoka stabilność chemiczna, odpowiedni współczynnik rozszerzalności termicznej oraz niski koszt produkcji. Opracowanie przewodnika ceramicznego łączącego te cechy pozwoliłoby na przyspieszenie procesu wdrożenia energetyki wodorowej na rynek oraz zwiększenie jej konkurencyjności względem innych typów energetyki odnawialnej [3].

W ramach prac nad wysokowydajnymi ogniwami paliwowymi, trwają intensywne poszukiwania idealnego materiału, który mógłby pełnić funkcję katody. Poza wspomnianymi wcześniej cechami, dobra katoda powinna dobrze przewodzić zarówno elektrony/dziury jak i jony tlenowe i protony. Jedną z grup materiałów, która mogłaby być dobrym kandydatem, są niobiany pierwiastków metali ziem rzadkich - $RENbO_4$. W zależności od zastosowanego pierwiastka metalu ziem rzadkich charakteryzują się one albo czystym przewodnictwem protonowym, albo przewodnictwem jonowo-dziurowym [4,5]. Głównym reprezentantem tej grupy jest niobian lantanu – $LaNbO_4$. Jest to materiał o wysokiej stabilności chemicznej w szerokim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu oraz, po odpowiednim domieszkowaniu, względnie wysokim przewodnictwem protonowym [6]. Dzięki tym właściwościom jest dobrym kandydatem na materiał do zastosowania przy budowie urządzeń elektrochemicznych takich jak ogniwa paliwowe wykorzystujące elektrolit przewodzący protonowo – PCFC (z ang. *Proton Conducting Fuel Cell*). Zastosowanie domieszki o wyższym stopniu utlenienia od lantanu pozwala na uzyskanie materiału o mieszanym przewodnictwie protonów, jonów tlenu oraz elektronów. Wykorzystanie pierwiastków ziem rzadkich takich jak prazeodym oraz terb, ze względu na zbliżone promienie jonowe do promienia jonowego lantanu, może pozwolić na uzyskanie materiałów jednofazowych w szerokim zakresie domieszkowania. Dzięki wykonanym badaniom możliwe będzie lepsze zrozumienie procesów transportu nośników ładunku w wymienionych materiałach oraz zaprojektowanie nowych, wydajniejszych ogniw paliwowych. Wyniki zaprezentowane w ramach niniejszej pracy są pierwszymi wynikami w literaturze skupiającymi się na wpływie niewielkiej ilości pierwiastka metali ziem rzadkich o zmiennym stopniu utlenienia w podsiaci lantanu na strukturę oraz właściwości transportowe oraz termiczne analizowanych materiałów.

W niniejszej rozprawie doktorskiej zostały postawione następujące tezy badawcze:

- Możliwa jest synteza niobianu lantanu, $La_{1-x}RE_xNbO_{4+\delta}$, w którym pierwiastek metali ziem rzadkich o zmiennej wartościowości ($RE = Pr, Tb$) zastępuje lantan w szerokim zakresie zawartości ($0 \leq x \leq 0,3$);
- Pierwiastek metali ziem rzadkich, po wprowadzeniu w podsić lantanu, może przyjmować różne stopnie utlenienia w związku z czym materiał może charakteryzować się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym;
- Niedomieszkowany niobian terbu oraz niobian prazeodymu- $RENbO_{4+\delta}$ ($RE = Pr, Tb$), wykazują przewodnictwo elektronowe, jonów tlenu oraz protonów.

Głównym celem pracy było zbadanie struktury oraz właściwości elektrycznych i termicznych niobianu lantanu, w którym zastosowano podstawienie lantanu pierwiastkiem metali ziem rzadkich ($La_{1-x}RE_xNbO_{4+\delta}$, gdzie $RE = Pr, Tb$; $0 \leq x \leq 0,3$), oraz niobianu prazeodymu i niobianu terbu. W szczególności, przeanalizowano wpływ rodzaju i zawartości podstawnika na nośniki ładunku elektrycznego, a w rezultacie, na właściwości transportowe materiału obserwowane w różnych warunkach. Celem dodatkowym było zbadanie przewodności całkowitej niobianów ziem rzadkich $RENbO_{4+\delta}$ ($RE = La, Pr, Tb$).

W ramach badań strukturalnych wykorzystano takie techniki badawcze jak dyfraktometria rentgenowska, spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz skaningowa mikroskopia elektronowa. Właściwości termiczne zostały scharakteryzowane z użyciem dylatometrii oraz termograwimetrii. Właściwości elektryczne zostały wyznaczone na podstawie badań elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej wykonanej w zakresie różnych temperatur oraz ciśnień parcjalnych tlenu oraz pary wodnej.

Niniejsza praca składa się z 10 rozdziałów. Ogólne informacje dotyczące przewodnictwa protonowego w materiałach ceramicznych, przegląd literaturowy dotyczący niobianu lantanu oraz niobianów ziem rzadkich zestawiono w rozdziałach 2 oraz 3. Opis wykorzystanych technik badawczych oraz procedura syntezy badanych ceramiek zostały przedstawione w rozdziałach 4 i 5. Wyniki pomiarów wraz z dyskusją zostały przedstawione w rozdziale 6. W rozdziale 7 dokonano ogólnego podsumowania niniejszej rozprawy doktorskiej. W rozdziałach 8, 9 i 10 zawarto odpowiednio wykazy literatury, rysunków oraz tabel.

2. PRZEWODNICTWO PROTONOWE W MATERIAŁACH CERAMICZNYCH

W przewodnikach jonowych jony są nośnikami ładunku. Jeżeli w przewodniku zostanie wytworzony gradient potencjału elektrycznego przykładowo poprzez przyłożenie pola elektrycznego, przez materiał popłynie prąd:

$$j = \sigma \cdot E \quad (2.1)$$

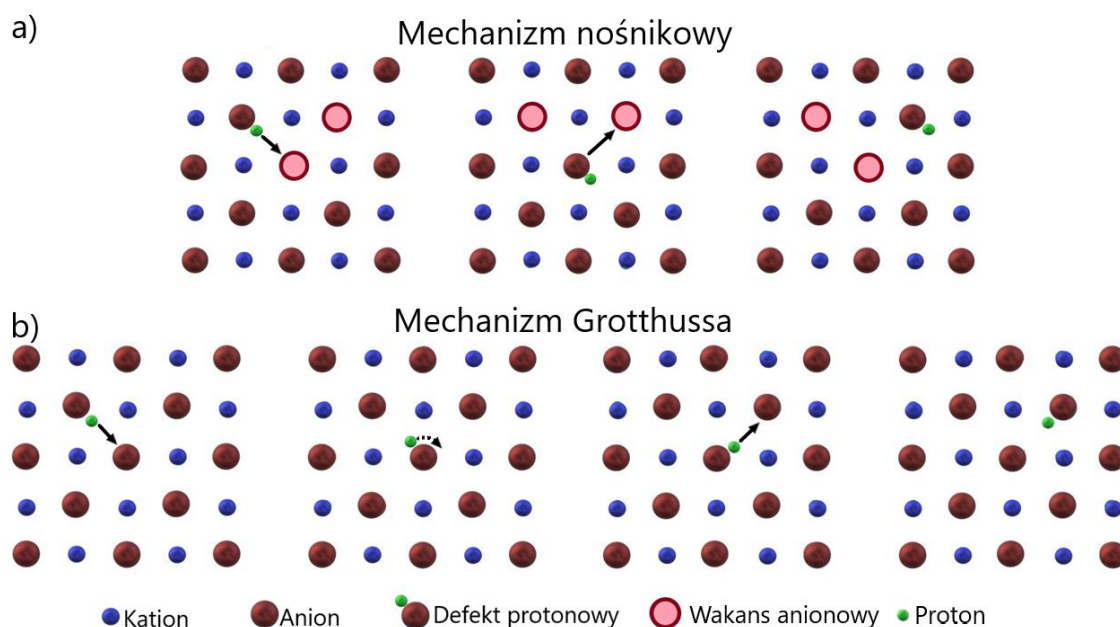
Gdzie j , σ i E oznaczają odpowiednio gęstość prądu, przewodność elektryczną i natężenie pola elektrycznego. W przypadku, gdy w materiale obecne są różne ruchliwe nośniki ładunku, wypadkowa przewodność jest sumą poszczególnych przewodności. Przewodność, σ_i , związana z transportem jonów i o koncentracji $[i]$, ruchliwości μ_i , oraz ładunku $q_i = eZ_i$, gdzie Z_i jest wartościowością jonu a e ładunkiem elektronu, opisuje równanie (2.2)

$$\sigma_i = Z_i \cdot e \cdot [i] \cdot \mu_i \quad (2.2)$$

Wśród przewodników jonowych są materiały, które przewodzą m.in.: jony magnezu, jony sodu, jony litu, jony potasu, jony srebra, jony tlenu lub wodoru [7–13]. Przewodnikami protonowymi nazywane są związki, w których możliwy jest transport jonów wodoru H^+ . Wśród materiałów przewodzących protonowo można wyróżnić grupę materiałów, do której zaliczane są tlenki. Najczęściej są one klasyfikowane w grupie tzw. wysokotemperaturowych przewodników protonowych, gdzie przewodnictwo protonowe obserwowane jest w temperaturach powyżej 500°C. Pierwsze doniesienie dotyczące przewodnictwa protonowego w materiałach ceramicznych pojawiło się w roku 1981, kiedy Hiroyasu Iwahara wraz z zespołem opublikował pracę zatytułowaną „*Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production*”, gdzie zostało opisane przewodnictwo protonowe w materiałach bazujących na $SrCeO_3$ [14]. Dalsze lata przyniosły bardzo intensywny rozwój badań nad przewodnictwem protonowym w ceramikach. Prowadzone prace pozwoliły na opracowanie takich materiałów jak $BaCe_xZr_{0,9-x}Y_{0,1}O_{3-\delta}$ (BCZY), który osiąga przewodności protonowe rzędu 10^{-1} - 10^{-2} S/cm, w mokrym wodorze w 900°C ($p_{H_2O}=0,017$ atm.) i jest uznawany za jeden z najlepszych przewodników protonowych [13,15,16]. Jednakże BCZY nie jest idealnym materiałem, a jego największą wadą jest niska stabilność w atmosferach zawierających H_2S . W związku z tym, wciąż prowadzone są próby optymalizacji tego materiału oraz poszukiwania nowych związków, które mogłyby połączyć wysoką przewodność protonową oraz stabilność: chemiczną oraz termiczną [17–20]. Główne zastosowanie tej grupy przewodników to urządzenia elektrochemiczne wykorzystujące zjawisko transportu protonów takie jak: ogniwa paliwowe, elektrolizery, membrany przewodzące protonowe, separatory gazu czy też czujniki gazów [2,21–25].

Jon H^+ nie ma chmury elektronowej i jego rozmiar jest znacznie mniejszy niż jakiegokolwiek innego kationu. Ze względu na niewielki rozmiar oraz silne oddziaływanie elektrostatyczne z kationami i anionami wchodzącymi w skład materiału, nie jest obserwowany ruch pojedynczego kationu wodorowego. Najczęściej występującym zjawiskiem jest

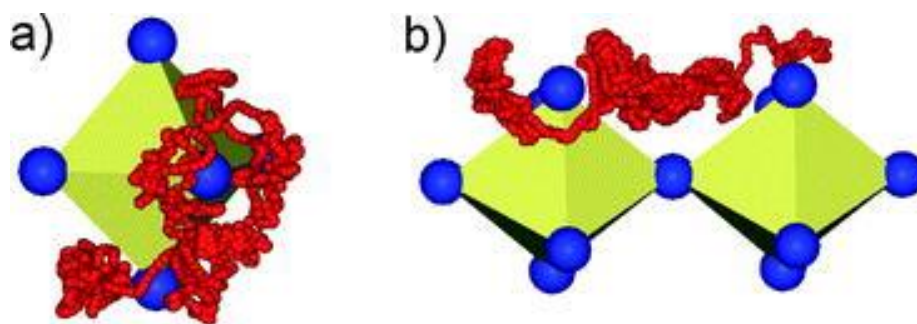
umieszczenie protonu w chmurze elektronowej najbardziej elektroujemnego anionu w strukturze, którym w przypadku tlenków jest anion tlenu. W literaturze jon tlenu złączony z protonem najczęściej nazywany jest defektem protonowym. W przypadku przewodnictwa protonowego możliwe jest wyróżnienie dwóch głównych mechanizmów transportu, są to: tzw. mechanizm Grotthussa (inaczej nazywany hoppingowym) oraz tzw. mechanizm nośnikowy [15]. W przypadku mechanizmu nośnikowego proton jest transportowany razem z „nośnikiem”, którym jest anion występujący w strukturze materiału (rysunek 2.1a). W takim przypadku proton wraz nośnikiem przemieszcza się w strukturze krystalicznej materiału przeskakując pomiędzy nieobsadzonymi pozycjami w podsieci anionowej. W zależności od materiału, w którym występuje nośnikowy mechanizm transportu, nośnikiem może być np. jon wodorotlenowy (OH^-), jon hydroniowy (H_3O^+) bądź jon amonowy (NH_4^+) [26]. Przeprowadzone badania wskazują, że ten mechanizm przewodnictwa jest najczęściej spotykany w przewodnikach niskotemperaturowych (poniżej 300°C), głównie w materiałach organicznych bazujących na związkach kwasowych i zasadowych [27–29].



Rysunek 2.1. Mechanizmy przewodnictwa protonowego: a) mechanizm nośnikowy oraz b) mechanizm Grotthussa.

W przypadku mechanizmu Grotthussa ruchliwość anionu, z którym związany jest proton, jest na tyle mała, że nie może on przemieszczać się w materiale. W związku z tym, transport protonu zachodzi poprzez przeskok protonu pomiędzy sąsiednimi anionami (rys. 2.1b). W wysokotemperaturowych przewodnikach protonowych transport protonu zachodzi z wykorzystaniem mechanizmu Grotthussa. Proton, po wbudowaniu się w strukturę i stworzeniu defektu protonowego jest związany z nieruchomym jonem tlenu, ale może przeskakiwać do kolejnych jonów tlenowych w strukturze krystalicznej. Transport można podzielić na dwa główne etapy. Jednym z nich jest przeskok protonu na sąsiadujący anion tlenowy w wyniku czego ten anion staje się defektem protonowym. W celu dalszego transportu protonu niezbędny jest także

etap drugi mechanizmu, w którym dochodzi do reorientacji defektu protonowego. Etap ten polega na obrocie wiązania wodór-tlen i zmianie odległości między protonem związanym z tlenem i sąsiednim jonem tlenu. W momencie, gdy odległość ta jest najkrótsza, proton może przeskoczyć do jonu tlenu. W tym mechanizmie jony tlenu w przeciwieństwie do „nośników” w mechanizmie nośnikowym są nieruchome i pozostają w tych samych pozycjach zaś protony poruszają się mechanizmem skokowym. W związku z tym mechanizm ten jest też często nazywany mechanizmem „hoppingowym” (z ang. *hopping*) bądź transportem protonów swobodnych [15,27,29,30]. Przykładowa droga, którą pokonuje proton w trakcie transportu przy pomocy tego mechanizmu, została zaprezentowana na rysunku 2.2 na przykładzie obliczeń wykonanych dla przewodnika protonowego o strukturze perowskitu [26,31].



Rysunek 2.2. Wynik symulacji komputerowej transportu protonu w mechanizmie Grotthussa w tlenkowym przewodniku protonowym o strukturze perowskitu dla a) transportu w obrębie tego samego oktaedru oraz b) pomiędzy sąsiadującymi oktaedrami [26]¹.

2.1. Mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe

Określenie mieszanych przewodników jonowo-elektronowych (z ang. *Mixed Ionic-Electronic Conductor*, w skrócie MIEC), jest stosowane, jeśli w materiale zachodzi transport dwóch typów nośników ładunku, tj. elektronów bądź dziur elektronowych oraz jonów. Z punktu widzenia teoretycznego graniczna wartość różnicy przewodności pomiędzy składową elektronową ($\sigma_{el/h}$) oraz składową jonową (σ_{jon}) powinna wynosić maksymalnie dwa rzędy wielkości. W literaturze nazwę „przewodniki mieszane” stosuje się w przypadku materiałów charakteryzujących się różnicą składowych przewodności o nawet sześć rzędów wielkości, jednakże minimalne wartości $\sigma_{el/h}$ oraz σ_{jon} powinny być wyższe niż 10^{-5} S/cm [32]. Przykładem mieszanych przewodników są m.in. tlenki o strukturze perowskitu takie jak: $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ [33], $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ [34], BaZrO_3 [35], CeO_2 [36], $\text{SrFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{3-\delta}$ [37] oraz LaNbO_4 domieszkowany akceptorowo, który w odpowiednich warunkach charakteryzuje się przewodnictwem dziurowo-protonowym [6]. Szczególnym przypadkiem mieszanych przewodników jonowo-elektronowych są tlenki trójprzewodzące (z ang. *Triple Conducting Oxides*, w skrócie TCO), które przewodzą jednocześnie trzy rodzaje ładunków, np. elektrony/dziury, kationy oraz defekty protonowe. Przykładowymi reprezentantami tej rodziny materiałów są $\text{BaCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Zr}_{0,1}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ [38],

¹ Przedrukowano za zgodą Springer Nature, Reprinted by permission from Springer Nature: Springer eBook, *Mechanisms of Proton Conduction in Perovskite-Type Oxides*, K. D. Kreuer, Copyright 2009.

$Ba_{0,95}La_{0,05}Fe_{0,8}Zn_{0,2}O_{2,4}$ [39], $BaGdCo_2O_{6-\delta}$ [40] oraz $NdBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{1,5}Fe_{0,5}O_{5+\delta}$ [41]. Dodatkowo ostatnie badania nad mieszanymi przewodnikami jonowo-elektronowymi jak $SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-\delta}$ oraz $Ba_{1-x}Sr_xTi_{0,9}Fe_{0,1}O_{3-\delta}$ wykazały obecność w ich strukturze defektów protonowych [42,43]. Ze względu na znacznie większą powierzchnię aktywną elektrochemicznie względem standardowej katody wykonanej z przewodnika o dwóch typach nośników ładunku, główne zastosowanie tego typu ceramiki to materiały katodowe dla urządzeń elektrochemicznych zbudowanych na bazie elektrolitu przewodzącego protonowo. W związku z tym, badania nad tego typu materiałami są ważne z punktu widzenia rozwoju ogniw paliwowych oraz innych urządzeń elektrochemicznych [3,41,44–47].

2.2. Defekty punktowe w kryształach

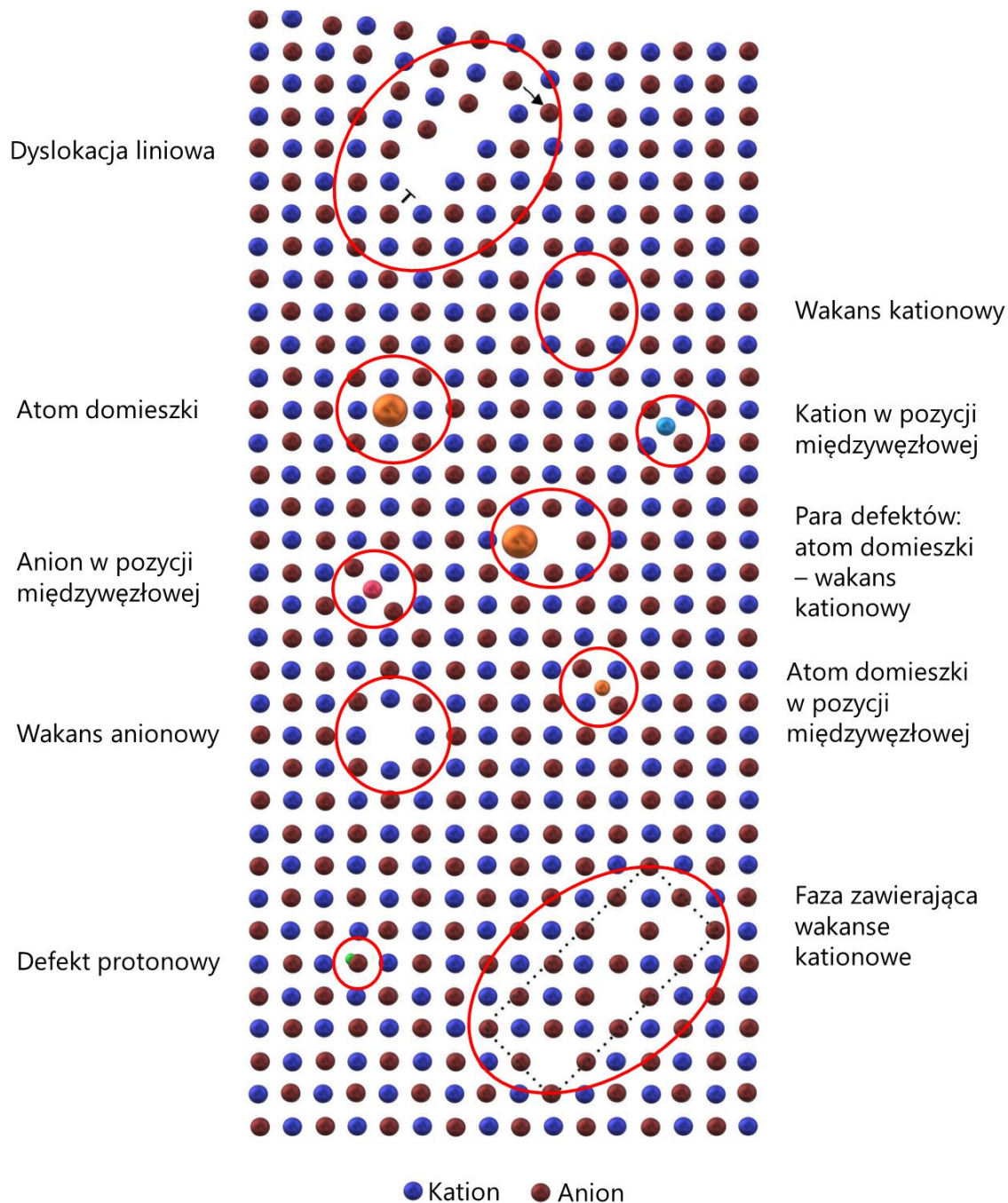
W większości przypadków zjawisko przewodnictwa jonowego jest możliwe dzięki obecności defektów występujących w strukturze krystalicznej materiału. Strukturę idealnego kryształu można opisać przy pomocy sieci Bravais'go oraz bazy atomowej. Sieć Bravais'go jest to uporządkowany, periodyczny oraz nieskończony układ punktów przestrzeni, które nazywane są węzłami. Otoczenie dowolnego węzła sieci Bravais'go jest takie samo. Kryształ jest zbudowany z atomów, jonów bądź molekuł, które zajmują określone położenia względem węzła sieci Bravais'go. W przypadku hipotetycznej idealnej struktury wszystkie położenia są obsadzone i nie dochodzi do wzajemnych przesunięć atomów w sieci, zamiany pozycji bądź tworzenia się tzw. wakansów czyli pozycji nieobsadzonych [48].

W rzeczywistych kryształach występuje wiele odstępstw od idealnej struktury a ich obecność wpływa na wiele właściwości kryształów takich jak: właściwości mechaniczne, optyczne czy też elektryczne. Defekty w zależności od wymiarowości mogą być sklasyfikowane jako: defekty objętościowe (3D, np. obce fazy), defekty powierzchniowe (2D, np. granice międzyziarnowe), defekty liniowe (1D, np. dyslokacje krawędziowe lub śrubowe) oraz defekty punktowe (0D, np. atomy domieszek). W przypadku właściwości elektrycznych, w tym przewodności jonowej kryształów, bardzo ważną rolę odgrywają defekty punktowe [23]. Przykładowe defekty, które są obserwowane w kryształach jonowych zostały zaprezentowane na rysunku 2.3. W materiałach jonowych można wyróżnić następujące typy defektów punktowych:

- Defekt Schottky'ego – w kryształach występuje para: wakans kationowy-wakans anionowy,
- Defekt anty-Schottky'ego – w kryształach występuje para: anion w pozycji międzywęzłowej-kation w pozycji międzywęzłowej,
- Defekt Frenkla - w kryształach występuje para: wakans kationowy-kation w pozycji międzywęzłowej,
- Anionowy defekt Frenkla (defekt anty-Frenkla) - w kryształach występuje para: wakans anionowy-anion w pozycji międzywęzłowej,

- Domieszki – domieszki mogą zajmować położenia węzłowe lub międzywęzłowe. W zależności od stopnia utlenienia domieszki, jej obecność może spowodować powstanie innych defektów punktowych.

Defekty Schottky'ego i Frenkla są defektami samoistnymi.



Rysunek 2.3. Przykładowe defekty występujące w kryształach jonowych z dwu-elementową bazą atomową, przygotowane na podstawie [49].

2.3. Notacja Krögera-Vinka

W ramach fizyko-chemii defektów ciał stałych powstało wiele sposobów opisywania defektów punktowych w strukturze ciała stałego. Jedną z często stosowanych metod opisu jest



notacja Krögera-Vinka opracowana przez Ferdynanda Krögera oraz Hendrika Vinka w 1956 roku [50,51]. W tym systemie defekt lub dowolny składnik kryształu jest opisywany za pomocą symbolu A_B^C . Poszczególne elementy symbolu oznaczają: A - chemiczny rodzaj defektu lub składnika kryształu natomiast indeks dolny (B) oraz górny (C), opisują odpowiednio położenie defektu w sieci krystalicznej oraz względny ładunek defektu. Względny ładunek defektu jest obliczany jako różnica ładunku elektrycznego defektu i elementu, który powinien znajdować się w danym położeniu w kryształach idealnych. Jeżeli względny ładunek jest ujemny, wtedy oznacza się go przez przecinek, ładunek dodatni przez kropkę zaś zerowy ładunek względny prezentuje litera x. Jeżeli defektem jest wakans w pozycji jednego z jonów, wówczas głównym symbolem defektu jest litera v. Dla jonów występujących w pozycjach międzywęzłowych indeksem służącym do opisu położenia defektu jest litera i. W przypadku ładunków swobodnych nie stosuje się indeksu opisującego położenie ładunku w kryształach [50].

W przypadku niezdefektowanego tlenku metalu M_2O_3 pozycje jonów tlenu oraz jonów metalu z wykorzystaniem notacji Krögera-Vinka można zapisać za pomocą następujących symboli: M_M^x oraz O_O^x . Przykłady symboli defektów, które mogą być obecne w tlenku M_2O_3 w notacji Krögera-Vinka zostały zaprezentowane w tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Przykłady symboli wybranych defektów w kryształach tlenku metalu M_2O_3 z wykorzystaniem notacji Krögera-Vinka.

Zapis	Opis defektu
$v_O^{\bullet\bullet}$	Wakans tlenowy
v_M'''	Wakans w pozycji jonu metalu
O_i''	Jon tlenowy w pozycji międzywęzłowej
Na_M''	Podstawienie trójwartościowego jonu metalu przez jednowartościowy jon sodu
OH_O^{\bullet}	Defekt protonowy w pozycji tlenu
e'	Swobodny elektron
h^{\bullet}	Swobodna dziura elektronowa

2.4. Reakcje powstawania defektów

Defekty punktowe w kryształach powstają w wyniku różnych procesów takich jak np. domieszkowanie, utlenienie, uwodnienie lub redukcja. Z wykorzystaniem notacji Krögera-Vinka możliwe jest zapisanie reakcji tworzenia danego defektu w podobny sposób, w jaki zapisuje się ogólne reakcje chemiczne. Przykładowe reakcje tworzenia defektów zostały zaprezentowane w tabeli 2.2. W celu zapisania reakcji należy zastosować 3 reguły: zasadę zachowania masy, zasadę zachowania ładunku oraz zasadę mówiącą o tym, że liczba węzłów sieci musi być całkowita.

Tabela 2.2. Przykładowe reakcje oraz stałe reakcji powstawania defektów w kryształ M_2O_3 zawierającym tlen w podsięci anionowej oraz kation metalu o zmiennej wartościowości.

Reakcja	Równanie reakcji	Zredukowana stała reakcji
Utlenienie tlenu	$\frac{1}{2}O_{2(g)} = O_i'' + 2h^{\bullet}$ (2.3)	$K'_{UTL} = [O_i''] \cdot p^2 \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$ (2.4)
	$\frac{1}{2}O_{2(g)} = O_i'' + 2M^{\bullet}$ (2.5)	$K'_{UTL} = [O_i''] \cdot [M^{\bullet}]^2 \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$ (2.6)
Redukcja tlenu	$O_O^X = \frac{1}{2}O_{2(g)} + v_O^{\bullet\bullet} + 2e'$ (2.7)	$K'_{RED} = [v_O^{\bullet\bullet}] \cdot n^2 \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ (2.8)
Powstawanie anionowego defektu Frenkla	$O_O^X = v_O^{\bullet\bullet} + O_i''$ (2.9)	$K'_{AF} = [v_O^{\bullet\bullet}] \cdot [O_i'']$ (2.10)
Powstawanie pary elektron-dziura	$0 = e' + h^{\bullet}$ (2.11)	$K'_{pn} = p \cdot n$ (2.12)

Przy założeniu, że kryształ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej, możliwe jest wyznaczenie stałej równowagi reakcji tworzenia defektu. Stała ta określa stopień prawdopodobieństwa zajęcia opisywanej reakcji oraz wytworzenia określonych defektów. Jeżeli reakcję można zapisać jako:



wtedy, korzystając z prawa Guldberga-Waagego, możliwe jest powiązanie stałej równowagi reakcji z aktywnością poszczególnych elementów biorących udział w reakcji (2.14) [52].

$$K = \frac{\alpha_Y^d \alpha_Z^e}{\alpha_W^b \alpha_X^c} \quad (2.14)$$

Elementy biorące udział w reakcji (2.13) zostały oznaczone jako W, X, Y i Z; ilość elementów oznaczono jako b, c, d i e zaś α_W , α_X , α_Y i α_Z reprezentują ich aktywności chemiczne. Aktywność chemiczna jonu bądź defektu punktowego może być wyrażona jako stosunek jego koncentracji rzeczywistej i koncentracji w idealnym kryształ. Aktywność elektronów i dziur określa się jako stosunek ich koncentracji i efektywnej gęstości stanów, odpowiednio, w pasmie przewodnictwa lub walencyjnym. Aktywność gazów jest zdefiniowana jako stosunek ciśnienia parcjalego gazu do jego ciśnienia standardowego (1 bar).

Na podstawie powyższych zasad przeprowadzono analizę równania utleniania tlenu (reakcja 2.3), gdzie dochodzi do wbudowania tlenu z atmosfery w strukturę materiału. W wyniku tego procesu w strukturze materiału pojawia się jon tlenowy w pozycji międzywęzłowej oraz ładunek elektryczny w postaci dwóch dziur elektronowych. Na podstawie równania reakcji (2.3), korzystając z równania (2.14) stała reakcji utleniania (K'_{UTL}), przyjmie postać opisaną równaniem (2.15), gdzie $[O]$ oraz $[O_i'']$ oznaczają koncentrację jonów tlenu w pozycji jonów tlenu w niezdefektowanym kryształ oraz koncentrację jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej. Koncentracja dziur elektronowych oraz efektywna gęstość stanów w pasmie walencyjnym są oznaczone przy pomocy symboli p oraz N_V zaś rzeczywiste i standardowe ciśnienie parcjale tlenu są prezentowane przez p_{O_2} i $p_{O_2}^0$.

$$K_{UTL} = \frac{\frac{[O_i'']}{[O]} \left(\frac{p}{N_V}\right)^2}{\left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.15)$$

Jeżeli otrzymane równanie zostanie przemnożone przez odwrotność standardowego ciśnienia parcjalego tlenu oraz efektywną gęstość stanów w pasmie walencyjnym, wówczas możliwe jest otrzymanie zredukowanego wyrażenia opisującego stałą reakcji:

$$K'_{UTL} = [O_i''] \cdot p^2 \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.16)$$

Gdzie:

$$K'_{UTL} = K_{UTL} \cdot [O] \cdot p_{O_2}^0^{-\frac{1}{2}} \cdot N_V^2 \quad (2.17)$$

$$K_{UTL} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (2.18)$$

Zależność od temperatury stałej reakcji K_{UTL} opisuje równanie (2.18), gdzie ΔG to zmiana energii swobodnej Gibbsa związana z powstaniem defektu, ΔH – zmiana entalpii tworzenia defektu, ΔS – zmiana entropii związana z powstawaniem defektu, R - stała gazowa a T - temperatura w skali bezwzględnej. Przykładowe zredukowane stałe reakcji zostały zaprezentowane w tabeli 2.2.

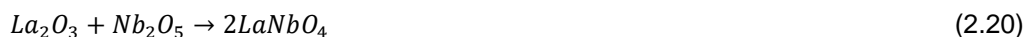
2.5. Defekty w przewodniku jonowym na przykładzie domieszkowanego niobianu lantanu

Równania stałych reakcji pozwalają określić relacje pomiędzy koncentracjami poszczególnych defektów, a także ich zależność od ciśnienia parcjalego poszczególnych gazów, które biorą udział w reakcji. Jednakże znajomość wyłącznie stałej reakcji nie pozwala na wyznaczenie koncentracji defektów. W tym celu należy także uwzględnić zasadę elektroobojętności, która mówi, że ciało stałe aby było stabilne, musi być obojętne elektrycznie. Zasada elektroobojętności mówi, że suma wszystkich dodatnich ładunków jest równa sumie wszystkich ładunków ujemnych (równanie 2.19). Regułę tę można również wyrazić poprzez równanie opisujące sumę iloczynów koncentracji rozważanych nośników ładunku i ich efektywnego (lub rzeczywistego) ładunku elektrycznego.

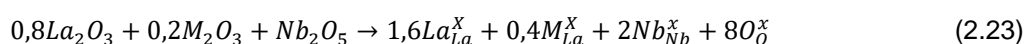
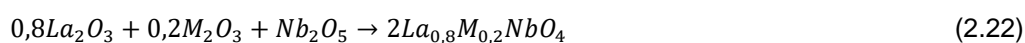
$$\sum \text{ładunki ujemne} = \sum \text{ładunki dodatnie} \quad (2.19)$$

Jeśli w równaniu rozważa się wszystkie nośniki ładunku istniejące w materiale to warunek nazywany jest całkowitym warunkiem obojętności, jeśli natomiast na mocy odpowiednich założeń ilość nośników się redukuje do kilku wybranych (zazwyczaj do pary) to mówimy o uproszczonym warunku obojętności. Na przykładzie domieszkowanego niobianu lantanu zostanie przedstawiony sposób wyznaczania koncentracji poszczególnych ładunków w omawianym materiale. Równania (2.20) oraz (2.21) przedstawiają reakcje syntezy niedomieszkowanego materiału z wykorzystaniem tlenku lantanu La_2O_3 oraz tlenku niobu Nb_2O_5 . Reakcje syntezy

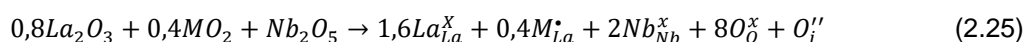
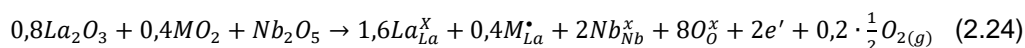
materiału zawierającego 20% mol. metalu M w podsieci lantanu przedstawiają równania od (2.22) do (2.25).



Dla niobianu lantanu domieszkowanego prazeodymem lub terbem, gdzie lantan charakteryzuje się stopniem utlenienia wynoszącym 3+, natomiast możliwe stopnie utlenienia terbu i prazeodymu to 3+ i 4+, istnieją dwa możliwe scenariusze reakcji syntezy. Domieszka może być izowalentna, dla stopnia utlenienia 3+, lub donorowa dla stopnia utlenienia co najmniej 4+. Domieszkowanie izowalentne nie wymaga kompensacji ładunku, zatem nie powstają w tym przypadku dodatkowe nośniki ładunku. Obrazują to równania (2.22) oraz (2.23).



Domieszka donorowa jest defektem o efektywnym ładunku dodatnim, którego kompensacja może odbyć się na różne sposoby. Przykładowo, może to być dodatkowy elektron w paśmie przewodnictwa lub jon tlenu w pozycji międzywęzłowej. Równania uwzględniające oba wymienione sposoby kompensacji ładunku, zostały zaprezentowane odpowiednio w równaniach (2.24) oraz (2.25). W przedstawionych równaniach założono, że efektywny ładunek dodatni (dziura elektronowa) jest zlokalizowany przy kationie metalu M.



W przypadku prazeodymu i terbu należy uwzględnić, że ich stopień utlenienia zależy od ciśnienia parcjalnego tlenu oraz temperatury, w związku z czym nie można takiego układu traktować jako tlenku domieszkowanego ze stałą koncentracją domieszki donorowej. Zatem jeżeli dojdzie do wbudowania tlenu w strukturę materiału (równanie 2.3), wówczas dojdzie do utlenienia np. prazeodymu np. z 3+ na 4+ stopień utlenienia. Dodatkowym czynnikiem, który należy uwzględnić jest lokalizacja lub delokalizacja dziur elektronowych. W zależności od warunków termodynamicznych dziury mogą być zlokalizowane w okolicach kationów RE⁴⁺ tworząc mały polaron (równania 2.24 i 2.25) albo może dojść do jonizacji domieszki w wysokich temperaturach, wówczas dziury zostają wzbudzone do pasma walencyjnego, co opisuje równanie (2.5). Zatem w ogólnym przypadku koncentrację dodatniego ładunku elektrycznego można opisać za pomocą sumy koncentracji zlokalizowanych dziur elektronowych, tzn. koncentracji małych polaronów [RE_{La}^{*}] oraz dziur elektronowych *p* w paśmie walencyjnym, tak jak w równaniu (2.26).

$$[RE^{4+}] = [RE_{La}^*] + p \quad (2.26)$$

Ze względu na to, iż nie jest znana temperatura jonizacji dziur elektronowych w opisywanych materiałach, nie jest możliwe określenie dominującego rodzaju dodatniego

ładunku. W ramach tej pracy, założono, że podobnie do wielu tlenków zawierających kationy na różnych stopniach utlenienia, takich jak ortoniobian bizmutu [53], tlenek ceru domieszkowany tlenkiem gadolinu [54] oraz wanadian ceru [55–57], dominującym nośnikiem ładunku są małe polarony. W związku z tym, w równaniach koncentracja dziur elektronowych zostanie wyrażona przy pomocy koncentracji pierwiastka metali ziem rzadkich na 4 stopniu utlenienia znajdującego się w podsieci lantanu - $[RE_{La}^{\bullet}]$. Przy uwzględnieniu przedstawionych warunków, najbardziej odpowiednimi równaniami opisującymi reakcję syntezy domieszkowanego niobianu lantanu pierwiastkami ziemi rzadkiej są równania (2.23) i (2.25). Dla niobianu lantanu, zawierającego podstawienie pierwiastkiem metali ziem rzadkich w podsieci lantanu, warunek elektrobojętności przyjmie następującą postać:

$$2[v_O^{\bullet\bullet}] + [RE_{La}^{\bullet}] = 2[O_i^{\prime\prime}] + n \quad (2.27)$$

Jednym ze sposobów na podsumowanie wszystkich informacji dotyczących koncentracji poszczególnych defektów w zależności od warunków jest przedstawienie diagramu Brouwera, który pozwala na graficzne zobrazowanie wyniku analizy poszczególnych równań. Przykładowy diagram Brouwera, który został skonstruowany na podstawie równań (2.28)-(2.42), został przedstawiony na rysunku 2.4. Na rysunku 2.4 jednostki ciśnienia parcjalego tlenu są umowne, w związku z czym skrajny prawy punkt osi x nie musi być równy ciśnieniu parcjalnemu równym 1 atm.

Zazwyczaj przyjmuje się, że w określonych warunkach dominują dwa wybrane nośniki ładunku – jeden dodatni oraz jeden ładunek ujemny. Z tego powodu analiza koncentracji poszczególnych ładunków w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu została podzielona na różne zakresy, w których dominują różne pary nośników ładunku. W warunkach silnie redukujących, dominującą reakcją w materiale jest redukcja tlenku, zatem dominującymi defektami w tych warunkach są wakanse tlenowe oraz elektrony (zakres I na rysunku 2.4). W takiej sytuacji ogólne równanie elektrobojętności można uprościć do postaci:

$$2[v_O^{\bullet\bullet}] = n \quad (2.28)$$

Podstawiając wyrażenie na stałą reakcji redukcji tlenku (2.8) do uproszczonego równania elektrobojętności (2.28) można wyznaczyć koncentrację elektronów oraz wakansów tlenowych.

$$n = K'_{RED} \frac{1}{3} \cdot 2^{\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.29)$$

$$[v_O^{\bullet\bullet}] = K'_{RED} \frac{1}{3} \cdot 2^{-\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.30)$$

Znając koncentrację elektronów oraz wakansów tlenowych możliwe jest wyznaczenie koncentracji małych polaronów $[RE_{La}^{\bullet}]$.

$$[RE_{La}^{\bullet}] = K'_{pn} \cdot K'_{RED} \frac{1}{3} \cdot 2^{-\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.31)$$

$$[O_i^{\prime\prime}] = K'_{AF} \cdot K'_{RED} \frac{1}{3} \cdot 2^{\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.32)$$

Równania (2.29) - (2.32) pokazują, że koncentracje defektów w danej temperaturze zależą od ciśnienia parcjnego tlenu. Zależności koncentracji defektów od ciśnienia parcjnego przedstawiono graficznie na diagramie Brouwera na rysunku 2.4. Wraz ze wzrostem ciśnienia parcjnego tlenu koncentracja elektronów oraz wakansów tlenowych maleje. Równocześnie koncentracja defektów mniejszościowych rośnie. W odpowiednio wysokim ciśnieniu parcjnym tlenu koncentracja jednego z defektów mniejszościowych staje się równa koncentracji nośników większościowych i ustala się nowa para ładunków dominująca w równaniu elektroobojętności (zakres II na rysunku 2.4). W przypadku niedomieszkowanego niobianu lantanu dominującą parą defektów samoistnych jest para: wakans tlenowy - jon tlenu w pozycji międzywęzłowej, tzn. anionowy defekt Frenkla, który charakteryzuje się najniższą energią powstawania spośród wszystkich defektów samoistnych [58]. Energie tworzenia poszczególnych defektów zostały przedstawione w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Energie powstawania defektów samoistnych w niedomieszkowanym LaNbO_4 [58].

Typ defektu	Równanie powstawania defektu	Energia [eV/defekt]
Defekt Frenkla	$\text{La}_{\text{La}}^{\text{X}} \rightarrow \text{La}_{\text{La}}^{\bullet\bullet} + \text{V}_{\text{La}}^{\prime\prime\prime}$	7,45
Anionowy defekt Frenkla	$\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} \rightarrow \text{O}_{\text{O}}^{\prime\prime} + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	3,53
Defekt Schottky'ego	$\text{La}_{\text{La}}^{\text{X}} + \text{Nb}_{\text{Nb}}^{\text{X}} + 4\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} \rightarrow \text{V}_{\text{La}}^{\prime\prime\prime} + \text{V}_{\text{Nb}}^{\prime\prime\prime\prime} + 4\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{LaNbO}_4$	5,60
Defekt Schottky'ego $2\text{V}_{\text{La}}^{\prime\prime\prime}$ i $3\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	$2\text{La}_{\text{La}}^{\text{X}} + 3\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} \rightarrow 2\text{V}_{\text{La}}^{\prime\prime\prime} + 3\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{La}_2\text{O}_3$	4,08
Defekt Schottky'ego $2\text{V}_{\text{Nb}}^{\prime\prime\prime\prime}$ i $5\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$	$2\text{Nb}_{\text{Nb}}^{\text{X}} + 5\text{O}_{\text{O}}^{\text{X}} \rightarrow 2\text{V}_{\text{Nb}}^{\prime\prime\prime\prime} + 5\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{Nb}_2\text{O}_5$	6,62

W tym zakresie ciśnień parcjnych tlenu, równanie elektroobojętności będzie można przybliżyć do postaci:

$$[\text{O}_{\text{O}}^{\prime\prime}] = [\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (2.33)$$

Korzystając z równania (2.33) oraz równań (2.4), (2.10) i (2.12), możliwe jest wyznaczenie koncentracji pozostałych defektów w materiale:

$$n = K'_{\text{RED}}{}^{\frac{1}{2}} \cdot K'_{\text{AF}}{}^{-1} \cdot p_{\text{O}_2}{}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.34)$$

$$[\text{RE}_{\text{La}}^{\bullet}] = K'_{\text{UTL}}{}^{\frac{1}{2}} \cdot K'_{\text{AF}}{}^{-1} \cdot p_{\text{O}_2}{}^{\frac{1}{4}} \quad (2.35)$$

$$[\text{O}_{\text{O}}^{\prime\prime}] = K'_{\text{AF}}{}^{\frac{1}{2}} \quad (2.36)$$

$$[\text{v}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] = K'_{\text{AF}}{}^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

W tym zakresie ciśnień parcjnych tlenu koncentracja anionowych defektów Frenkla jest znacząco wyższa w porównaniu z koncentracją pozostałych nośników ładunku, tzn. elektronów i polaronów $\text{RE}_{\text{La}}^{\bullet}$. Są to zatem warunki, w których materiał może być głównie przewodnikiem jonowym. Niemniej, warunkiem koniecznym dla przewodnictwa jonowego w tym zakresie jest to,

żeby ruchliwość defektów elektronowych nie była zbyt wysoka, gdyż w takim przypadku przewodność materiału jest zdominowana przez polarony RE_{La}^* , lub elektrony- pomimo ich niższej koncentracji. W omawianym zakresie ciśnień parcjalnych tlenu koncentracja jonów tlenu jest niezależna od ciśnienia zaś koncentracja RE_{La}^* rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia. Dla pewnej wartości ciśnienia parcjalnemu tlenu, koncentracja RE_{La}^* staje się wyższa niż koncentracja jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej. W związku z tym, dla wysokich ciśnień parcjalnych tlenu, równanie elektroobojętności (zakres III na rysunku 2.4) przyjmuje postać:

$$[RE_{La}^*] = 2[O_i''] \quad (2.38)$$

Korzystając z równania (2.38) oraz równań (2.6), (2.10) i (2.12), możliwe jest wyznaczenie koncentracji pozostałych defektów w materiale:

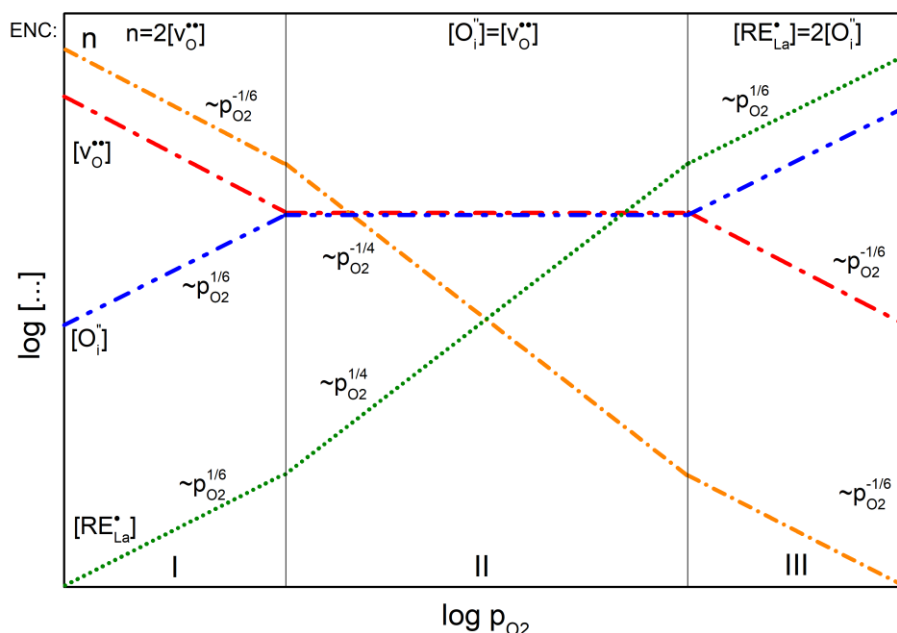
$$n = K'_{pn} \cdot K'_{UTL}{}^{-\frac{1}{3}} \cdot 2^{-\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}{}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.39)$$

$$[RE_{La}^*] = K'_{UTL}{}^{\frac{1}{3}} \cdot 2^{\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}{}^{\frac{1}{6}} \quad (2.40)$$

$$[O_i''] = K'_{UTL}{}^{\frac{1}{3}} \cdot 2^{-\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}{}^{\frac{1}{6}} \quad (2.41)$$

$$[v_O^{**}] = K'_{AF}{}^{\frac{1}{2}} \cdot K'_{UTL}{}^{-\frac{1}{3}} \cdot 2^{\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}{}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.42)$$

W wysokich ciśnieniach parcjalnych tlenu defektami o najwyższej koncentracji, są małe polarony RE_{La}^* oraz jony tlenu w pozycjach międzywęzłowych. Koncentracja tych defektów oraz defektów mniejszościowych (elektrony oraz wakanse tlenowe) jest zależna od ciśnienia parcjalnemu tlenu.



Rysunek 2.4. Przykładowy diagram Brouwera skonstruowany dla przewodnika jonowego o szerokiej przerwie energetycznej charakteryzującego się niestechiometrią w podsieci tlenu, w którym transport dziur elektronowych zachodzi przez hopping małych polaronów RE_{La}^* .

2.6. Defekty protonowe w domieszkowanych przewodnikach jonowych na przykładzie domieszkowanego niobianu lantanu

Przeprowadzone badania nad tlenkowymi przewodnikami protonowymi wykazują, iż w zależności od charakterystyki materiału istnieje wiele możliwości tworzenia defektów protonowych [15,26,43,45,59–64]. Równania (2.43)-(2.46) przedstawiają przykładowe reakcje tworzenia tych defektów.



Reakcje 2.43 i 2.44 przedstawiają reakcje uwodornienia, które są charakterystyczne dla materiałów, w których dominują elektronowe nośniki ładunku [43,45,59]. Reakcja (2.43) opisuje reakcję tworzenia defektu protonowego w materiałach, gdzie dominującymi ładunkami są elektrony, natomiast równanie (2.44) opisuje reakcję, w której tworzenie się defektu protonowego jest kompensowane poprzez anihilację dziury elektronowej.

Dwie kolejne reakcje nazywane są reakcjami uwodnienia i są charakterystyczne dla materiałów, w których dominują jonowe nośniki ładunku. W materiałach, w których istnieje możliwość kompensacji ładunku poprzez wytworzenie międzywęzłowego jonu tlenu, powstawanie defektów protonowych można opisać za pomocą reakcji (2.45) [60,61]. Najczęściej obserwowany w tlenkach przewodzących protonowo mechanizm opisuje równanie (2.46), które ma zastosowanie w materiałach charakteryzujących się wysoką koncentracją wakansów tlenowych [15,26,62–64]. W związku z tym, iż w analizowanej w ramach tej pracy grupie materiałów – niobianie lantanu domieszkowanym pierwiastkiem ziemi rzadkiej – spodziewaną formą kompensacji ładunku może być jon tlenu w pozycji międzywęzłowej bądź elektrony, dla reakcji (2.43) oraz (2.45) zostaną zaprezentowane relacje opisujące koncentracje poszczególnych defektów oraz diagramy Brouwera. Jak wspomniano wcześniej dla dalszej analizy założono, że dziury elektronowe są zlokalizowane w okolicach atomów domieszki tworząc polarony RE_{La}^\bullet .

2.6.1. Defekty protonowe w domieszkowanym przewodniku jonowym z niedomiarem tlenu

Model opisuje reakcję materiału na obecność pary wodnej w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu, czyli w zakresie I na rysunku 2.4. W pierwszej kolejności zostanie rozważony materiał w warunkach niskiego ciśnienia parcjalnego pary wodnej. W tym przypadku koncentracja defektów protonowych też jest niska i można ją zaniedbać. Zatem, w tlenku z niedomiarem tlenu, przy niskim ciśnieniu parcjalnemu pary wodnej dominującymi nośnikami ładunku są wakanse tlenowe i elektrony, a warunek elektroobojętności opisuje równanie:

$$n = 2[v_O^{\bullet\bullet}] \quad (2.47)$$

Zredukowana stała reakcji uwodnienia (2.43), K'_{OH1} wynosi:

$$K'_{OH1} = [OH_0^*] \cdot n \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{H_2O}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.48)$$

Korzystając z równań (2.47) oraz (2.8) możliwe jest wyznaczenie koncentracji wakansów tlenowych oraz elektronów, które wynoszą odpowiednio:

$$[v_O^{**}] = K'_{RED}{}^{\frac{1}{3}} \cdot 2^{-\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.49)$$

$$n = K'_{RED}{}^{\frac{1}{3}} \cdot 2^{-\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.50)$$

Bazując na koncentracjach defektów wyznaczonych z równań (2.49) oraz (2.50) możliwe jest wyznaczenie koncentracji defektów protonowych, polaronów RE_{La}^* oraz jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej, które są dane odpowiednio wzorami (2.51), (2.52) oraz (2.53).

$$[OH_0^*] = K'_{OH1} \cdot K'_{RED}{}^{-\frac{1}{3}} \cdot 2^{\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \cdot p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (2.51)$$

$$[RE_{La}^*] = K'_{pn} \cdot K'_{RED}{}^{-\frac{1}{3}} \cdot 2^{\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.52)$$

$$[O_i''] = K'_{AF} \cdot K'_{RED}{}^{-\frac{1}{3}} \cdot 2^{\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (2.53)$$

W warunkach, w których zawartość pary wodnej w atmosferze jest wystarczająco duża, tak że koncentracja defektów protonowych osiąga poziom koncentracji elektronów, uproszczone równanie elektroobojętności można zapisać w postaci:

$$n = [OH_0^*] \quad (2.54)$$

Znając koncentrację elektronów oraz stałą reakcji uwodnienia, na podstawie wzorów (2.48) oraz (2.54) możliwe jest wyznaczenie koncentracji wszystkich pozostałych defektów w materiale:

$$[OH_0^*] = K'_{OH1}{}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \cdot p_{H_2O}^{\frac{1}{4}} \quad (2.55)$$

$$n = K'_{OH1}{}^{\frac{1}{2}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \cdot p_{H_2O}^{\frac{1}{4}} \quad (2.56)$$

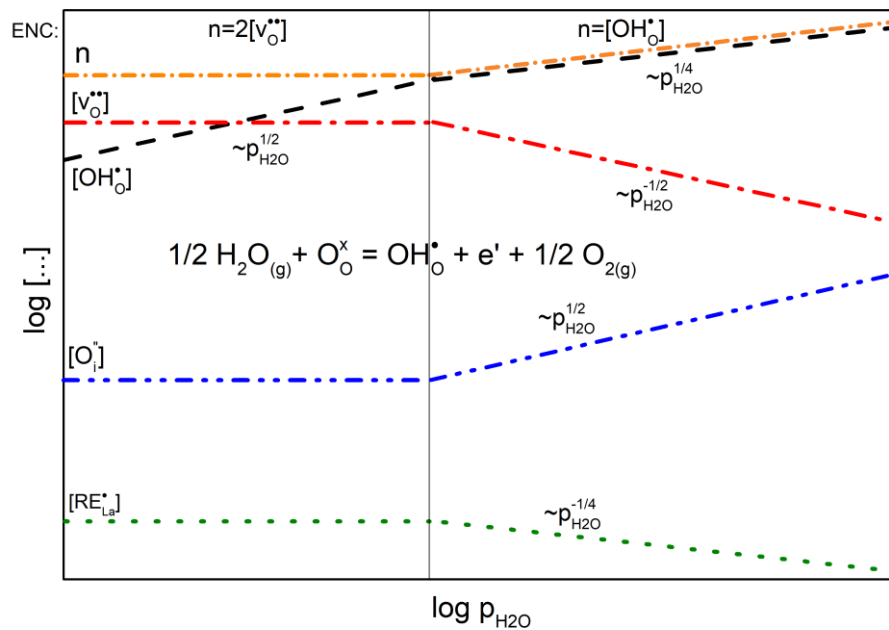
$$[RE_{La}^*] = K'_{pn} \cdot K'_{OH1}{}^{-\frac{1}{2}} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot p_{H_2O}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.57)$$

$$[v_O^{**}] = K'_{RED} \cdot K'_{OH1}{}^{-1} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \cdot p_{H_2O}^{-\frac{1}{2}} \quad (2.58)$$

$$[O_i''] = K'_{AF} \cdot K'_{RED}{}^{-1} \cdot K'_{OH1} \cdot p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \cdot p_{H_2O}^{\frac{1}{2}} \quad (2.59)$$

Na podstawie wyznaczonych koncentracji poszczególnych defektów z równań od 2.47 do 2.59, przygotowano przykładowy diagram Brouwera, który został zaprezentowany na rysunku 2.5. Zgodnie z otrzymanymi zależnościami, na diagramie można zaobserwować dwie strefy charakterystyczne dla niskich oraz wysokich ciśnień parcjalnych pary wodnej. W początkowej fazie wzrostu p_{H_2O} koncentracja elektronów jako nośników większościowych, jest równa

dwukrotności koncentracji wakansów tlenowych. Koncentracja wszystkich defektów poza koncentracją defektów protonowych, jest niezależna od stopnia nawodnienia gazu, zaś koncentracja defektów protonowych rośnie proporcjonalnie do $\sim p_{H_2O}^{1/2}$ do momentu, w którym osiąga poziom koncentracji elektronów. Dalszy wzrost ciśnienia parcjalego pary wodnej w atmosferze prowadzi do dalszego wzrostu koncentracji elektronów, które stają się nośnikami większościowymi z punktu widzenia koncentracji. Jednocześnie dochodzi do zmniejszenia się koncentracji wakansów tlenowych i małych polaronów oraz wzrostu koncentracji jonów tlenu w pozycjach międzywęzłowych.



Rysunek 2.5. Przykładowy diagram Brouwera skonstruowany dla reakcji wbudowania defektów protonowych (2.50) w warunkach niskiego ciśnienia parcjalego tlenu.

Omawiany model został wyprowadzony przy założeniu, że domieszka RE_{La}^* nie ulega jonizacji. Podobne rozważania można przeprowadzić również dla materiału, w których dominuje reakcja (2.39). W tej sytuacji zamiast polaronów w modelu muszą zostać uwzględnione dziury elektronowe.

2.6.2. Defekty protonowe w domieszkowanym przewodniku jonowym z nadmiarem tlenu

Nadmiar tlenu w tlenku występuje dla wysokiego ciśnienia parcjalego tlenu (obszar III na rysunku 2.4). W tym przypadku, przy niskich ciśnieniach parcjalenych pary wodnej dominują dwa nośniki ładunku:

$$2[O_i^{..}] = [RE_{La}^*] \quad (2.60)$$

W tej sytuacji można skorzystać z równania (2.52) do opisu uwodnienia. Zredukowana stała tej reakcji jest następująca:

$$K'_{OH_2} = [OH_O^*]^2 \cdot [O_i^{..}] \cdot p_{H_2O}^{-1} \quad (2.61)$$

Znajomość warunku uproszczonej elektroobojętności (2.60) oraz stałej reakcji (2.61) pozwala na wyznaczenie koncentracji wszystkich ładunków występujących w tym materiale:

$$[OH_0^*] = K'_{OH_2} \frac{1}{2} \cdot K'_{UTL} \frac{1}{6} \cdot 2^{-\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{12}} \cdot p_{H_2O} \frac{1}{2} \quad (2.62)$$

$$n = K'_{pn} \cdot K'_{UTL} \frac{1}{3} \cdot 2^{-\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.63)$$

$$[RE_{La}^*] = K'_{UTL} \frac{1}{3} \cdot 2^{\frac{1}{3}} \cdot p_{O_2} \frac{1}{6} \quad (2.64)$$

$$[v_0^{**}] = K'_{AF} \cdot K'_{UTL} \frac{1}{3} \cdot 2^{\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.65)$$

$$[O_i''] = K'_{UTL} \frac{1}{3} \cdot 2^{-\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2} \frac{1}{6} \quad (2.66)$$

Dla pewnego ciśnienia parcjalego pary wodnej koncentracja defektów protonowych osiąga poziom koncentracji polaronów RE_{La}^* . Dalszy wzrost ciśnienia parcjalego pary wodnej powoduje, że defekty protonowe stają się nośnikiem dominującym, zaś koncentracja jonów tlenu w pozycjach międzywęzłowych jest związana z koncentracją wytworzonych defektów $[OH_0^*]$. W tym zakresie ciśnień p_{H_2O} , uproszczone równanie elektroobojętności ma postać następującą:

$$2[O_i''] = [OH_0^*] \quad (2.67)$$

Korzystając z równań (2.61) oraz (2.67) możliwe jest wyznaczenie koncentracji wszystkich defektów dla omawianego zakresu ciśnień parcjalnych pary wodnej:

$$[OH_0^*] = K'_{OH_2} \frac{1}{3} \cdot 2^{-\frac{1}{3}} \cdot p_{H_2O} \frac{1}{3} \quad (2.68)$$

$$n = K'_{pn} \cdot K'_{UTL} \frac{1}{2} \cdot K'_{OH_2} \frac{1}{6} \cdot 2^{-\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \cdot p_{H_2O} \frac{1}{6} \quad (2.69)$$

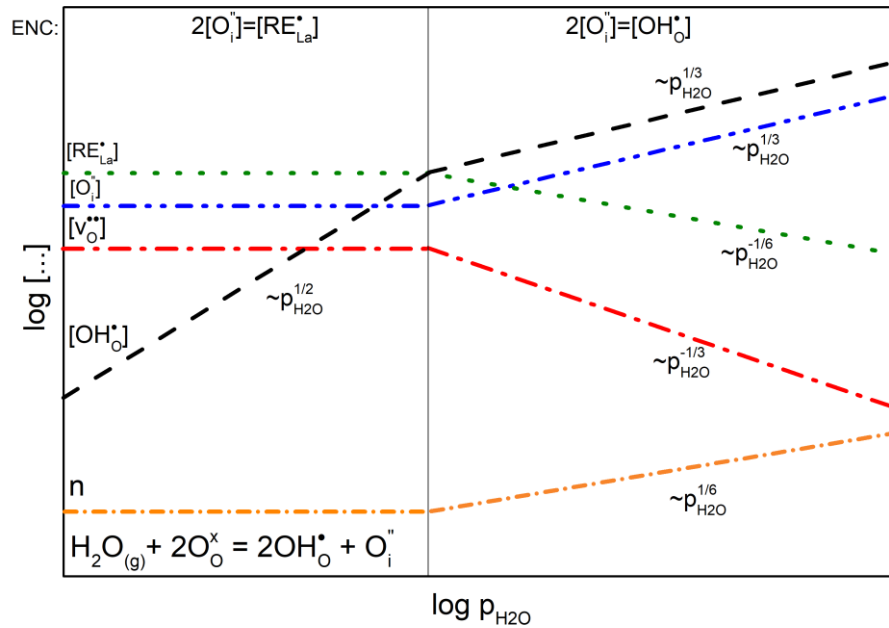
$$[RE_{La}^*] = K'_{UTL} \frac{1}{2} \cdot K'_{OH_2} \frac{1}{6} \cdot 2^{\frac{2}{3}} \cdot p_{O_2} \frac{1}{4} \cdot p_{H_2O} \frac{1}{6} \quad (2.70)$$

$$[v_0^{**}] = K'_{AF} \cdot K'_{OH_2} \frac{1}{3} \cdot 2^{\frac{4}{3}} \cdot p_{H_2O}^{-\frac{1}{3}} \quad (2.71)$$

$$[O_i''] = K'_{OH_2} \frac{1}{3} \cdot 2^{-\frac{4}{3}} \cdot p_{H_2O} \frac{1}{3} \quad (2.72)$$

Na podstawie wyznaczonych równań opisujących koncentrację defektów protonowych w zależności od ciśnienia parcjalego pary wodnej, został przygotowany diagram Brouwera, który pokazano na rysunku 2.6. Zgodnie z otrzymanymi zależnościami dla niskich ciśnień parcjalnych pary wodnej defektem dominującym ze względu na koncentrację są jony tlenu w pozycji międzywęzłowej oraz polarony RE_{La}^* , których koncentracja jest niezależna od ciśnienia parcjalego pary wodnej tak jak w przypadku wakansów tlenowych oraz elektronów. Jedynym defektem, którego koncentracja rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalego pary wodnej jest defekt protonowy. Gdy koncentracja defektów protonowych zaczyna przekraczać koncentrację polaronów RE_{La}^* , defekty protonowe stają się nośnikiem większościowym, którego koncentracja rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalego pary wodnej tak samo jak dla $[O_i'']$. Koncentracja

polaronów RE_{La}^{\bullet} oraz wakansów tlenowych maleje, natomiast koncentracja elektronów rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia parcyjnego pary wodnej.



Rysunek 2.6. Przykładowy diagram Brouwera skonstruowany dla reakcji wbudowania defektów protonowych (2.52) w warunkach wysokiego ciśnienia parcyjnego tlenu.

Powyższy model został wyprowadzony przy założeniu, że domieszka RE_{La}^{\bullet} nie ulega jonizacji. Podobne rozważania można przeprowadzić również dla materiału, w których dominuje reakcja (2.73). W tej sytuacji zamiast polaronów w modelu muszą zostać uwzględnione dziury elektronowe.

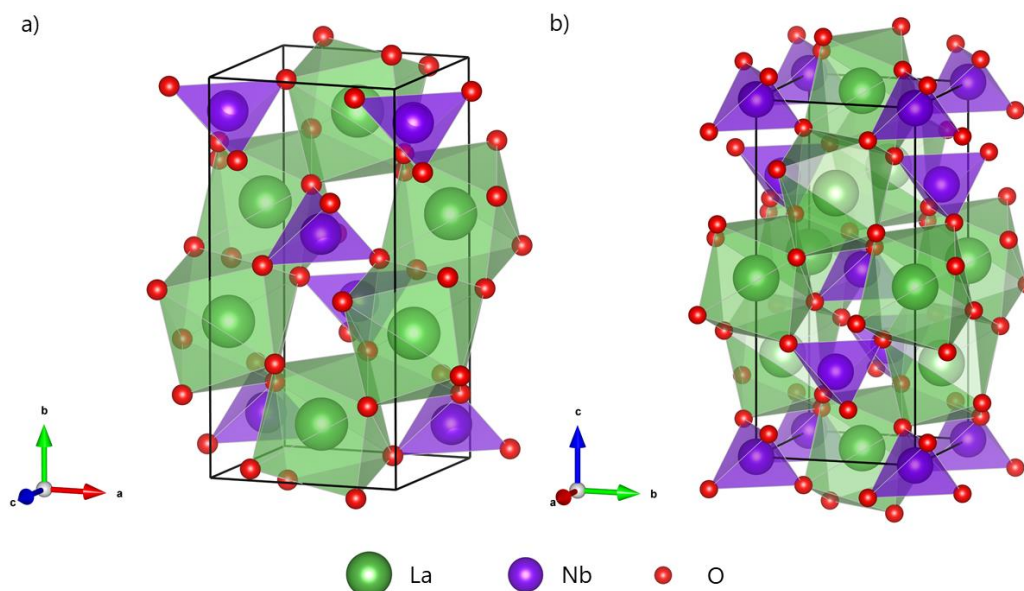


3. NIOBIANY ZIEM RZADKICH – RENbO₄

Niobiany ziem rzadkich, RENbO₄, zalicza się do grupy materiałów o stechiometrii ABO₄, gdzie A i B to kationy o różnej wartościowości. Związki te są bardzo ciekawe, ponieważ można w szerokim zakresie modyfikować ich skład chemiczny (na przykład, poprzez domieszkowanie), dzięki czemu możliwe jest otrzymanie niobianów ziem rzadkich o różnej strukturze i właściwościach. Pierwsza praca poświęcona związkom typu ABO₄, opublikowana w 1962 roku, przedstawiała wyniki badań strukturalnych niobianów i tantalatów pierwiastków ziem rzadkich oraz m.in. Fe, Cr, V, Ti i Sb [65]. W kolejnych latach, badano cały szereg różnych właściwości niobianów ziem rzadkich. Na przykład, badano ich przewodnictwo jonowe [4,6,66–70], właściwości dielektryczne w zakresie częstotliwości mikrofalowych [71,72], właściwości mechaniczne [73] oraz optoelektryczne [74,75].

3.1. Struktura

W wielu tlenkach należących do grupy ABO₄ obserwuje się strukturalne przemiany fazowe. Na przykład, w niobianie lantanu, w temperaturze około 500°C zachodzi przemiana pomiędzy strukturą fergusonitu i szelitu. Fergusonit to struktura jednoskośna stabilna poniżej temperatury przemiany fazowej, natomiast szelit to struktura tetragonalna, co oznacza, że w wyższej temperaturze jest stabilna struktura o wyższej symetrii. Komórki elementarne fergusonitu i szelitu zostały odpowiednio zaprezentowane na rysunku 3.1a oraz rysunku 3.1b [76–78].



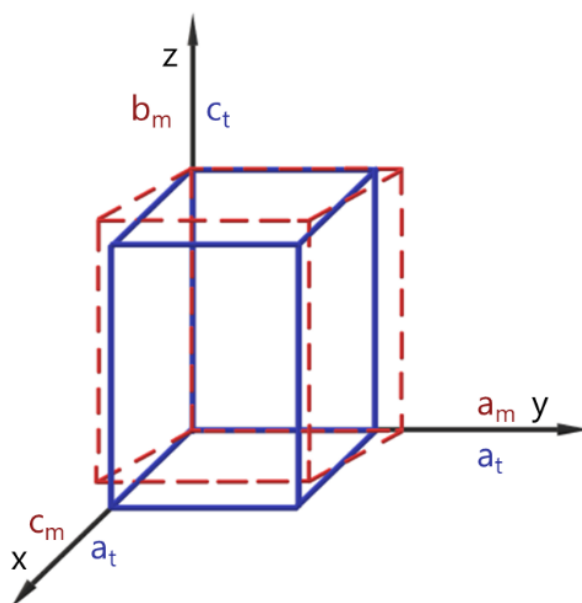
Rysunek 3.1. Schemat komórki elementarnej struktury a) jednoskośnej oraz b) tetragonalnej, zaprezentowany na przykładzie niobianu lantanu [79].

W strukturze jednoskośnej, trójwartościowe jony pierwiastka metali ziem rzadkich znajdują się w otoczeniu ośmiu jonów tlenu, zaś pięciowartościowy jon niobu otoczony jest przez cztery jony tlenu. W niezdefektowanej strukturze RENbO₄, każdy oktaedr REO₈ może być



zdefiniowany za pomocą czterech par długości wiązań RE-O. W przypadku tetraedrów NbO_4 wystarczą dwie pary wiązań Nb-O. Struktura tetragonalna jest bardzo podobna do struktury jednoskośnej z punktu widzenia otoczenia poszczególnych atomów. Jony RE^{3+} oraz Nb^{5+} znajdują się w otoczeniu tej samej liczby jonów tlenu formując odpowiednio wielościany REO_8 oraz NbO_4 . Jednakże oktaedry REO_8 są mniej zdeformowane i można je opisać przy pomocy dwóch par długości wiązań RE-O. Podobna sytuacja ma także miejsce w przypadku tetraedrów NbO_4 , które można opisać za pomocą jednego wiązania Nb-O [77].

Jeżeli materiał o strukturze jednoskośnej zostanie ogrzany do odpowiedniej temperatury, wówczas zachodzi przemiana fazowa, w wyniku której dochodzi do zmiany symetrii układu z niskiej (struktura jednoskośna) na wyższą (struktura tetragonalna). Oś krystalograficzna c_t w strukturze tetragonalnej odpowiada osi b_m w strukturze jednoskośnej. Zgodnie z tą notacją na rysunku 3.2, wartości parametrów a_m i c_m odpowiadają parametrowi a_t . Kąt β_m odpowiada kątowi γ_t , którego wartość jest stała i wynosi 90° . Ze względu na to, że w trakcie przemiany fazowej zmiany pozycji atomów oraz parametrów komórki elementarnej są ciągłe w całym zakresie temperatur, przemiana ta jest zaliczana do przemian fazowych drugiego rodzaju, co potwierdzają także m.in. badania ciepła właściwego różnych niobianów ziem rzadkich [80–82].

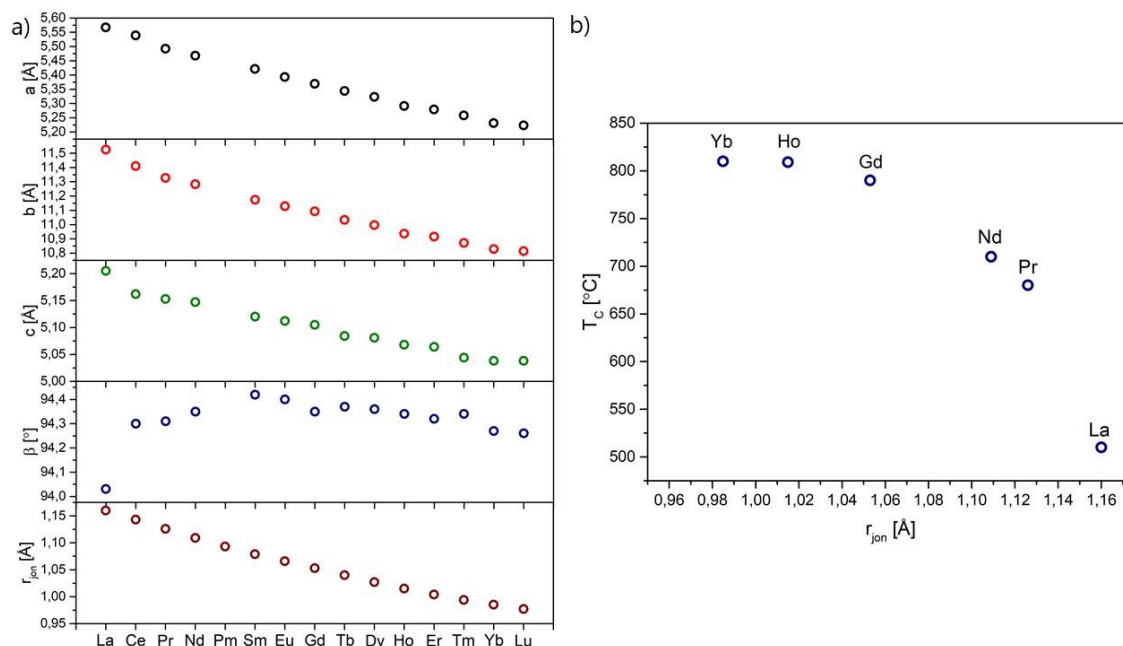


Rysunek 3.2. Schemat transformacji parametrów komórki elementarnej niobianu lantanu podczas przemiany fazowej z struktury jednoskośnej (czerwona linia przerywana) do struktury tetragonalnej (niebieska linia ciągła). Na podstawie [83].

Wpływ promienia jonowego pierwiastka metalu ziem rzadkich na strukturę w tej rodzinie materiałów był przedmiotem wielu badań [77,80,84–86]. Przeprowadzone prace badawcze wskazują na silną zależność parametrów komórki elementarnej od zastosowanego pierwiastka, co zostało pokazane m.in. przez McCarthy'ego i in. w 1971 roku [77]. Zależność ta została



zaprezentowana na rysunku 3.3, gdzie zaprezentowano także wartości promieni jonowych RE^{3+} dla liczby koordynacyjnej równej 8.



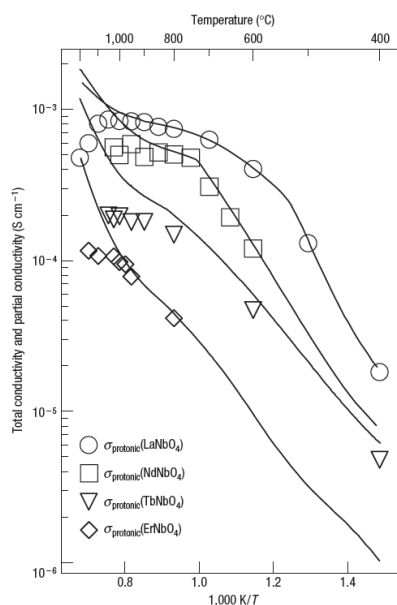
Rysunek 3.3. Zależność: a) parametrów komórki elementarnej $RENbO_4$ od zastosowanego pierwiastka metali ziem rzadkich, wartość promienia jonowego RE^{3+} dla CN=8 dla poszczególnych pierwiastków oraz b) temperatury przemiany fazowej od wartości promienia jonowego pierwiastka metali ziem rzadkich w $RENbO_4$, przygotowane na podstawie [77,80,87].

Kolejną cechą, która jest zależna od zastosowanego pierwiastka metalu ziem rzadkich, jest temperatura przemiany fazowej (T_c). Przeprowadzone badania nad naturą tego zjawiska wskazują na powiązanie wartości tej temperatury z promieniem jonowym pierwiastka znajdującego się w podsieci RE [80,84]. Dla lantanu, który z całej grupy lantanowców charakteryzuje się największym promieniem jonowym, T_c wynosi około 500°C. Następnie wraz z malejącym promieniem jonowym dochodzi do wzrostu wartości tej temperatury, w wyniku czego np. dla $YbNbO_4$ temperatura przemiany fazowej wynosi około 800°C [80].

3.2. Właściwości transportowe

R. Haugsrud oraz T. Norby przeprowadzili serię badań nad kilkoma związkami z tej grupy w celu zbadania przewodnictwa protonowego w tych materiałach, co zostało zaprezentowane na rysunku 3.4. W przypadku niobianu lantanu, zastosowanie domieszki akceptorowej (1% Ca) w podsieci RE pozwoliło na uzyskanie przewodności całkowitej rzędu 10^{-3} S/cm, w temperaturze 800°C w mokrym wodorze. W tych warunkach jedynym nośnikiem ładunku były protony [6]. Wraz z rosnącym promieniem jonowym RE w $RENbO_4$, przewodność całkowita maleje. Wyznaczone entalpie procesu uwodnienia próbek wykazały, że najwyższa wartość, -115 kJ/mol, została osiągnięta dla $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$ i wraz ze spadkiem promienia jonowego ulega zmniejszeniu i osiąga wartość -165 kJ/mol dla $Er_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$. Przeprowadzone badania nad uwodnieniem niobianu lantanu domieszkowanego wapniem oraz antymonem ($La_{1-x}Ca_xNb_{1-y}Sb_yO_{4.5}$) wykazały, że koncentracja defektów protonowych rośnie wraz z efektywną koncentracją domieszki

akceptorowej. Badania w funkcji temperatury wykazały, że koncentracja defektów protonowych jest niezależna od temperatury w szerokim zakresie temperatur. Brak zależności koncentracji defektów protonowych od temperatury jest wyjątkowy na tle innych przewodników protonowych takich jak np. $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, gdzie koncentracja defektów protonowych jest silnie zależna od temperatury [63]. Kolejnym aspektem przewodnictwa protonowego w niobianach ziem rzadkich, który został przebadany, to zależność energii aktywacji przewodnictwa od struktury krystalicznej. W przypadku domieszkowanego niobianu lantanu energia aktywacji przewodnictwa protonowego maleje z 0,77 eV do 0,57 eV wskutek przemiany fazowej ze struktury jednoskośnej do tetragonalnej [4].



Rysunek 3.4. Przewodność całkowita (linia ciągła) oraz przewodność protonowa (symbole) wybranych niobianów ziem rzadkich domieszkowanych 1% Ca, zmierzona w nawodnionym wodorze [4].²

Przewodnictwo protonowe nie jest jedynym rodzajem przewodnictwa, który był badany w grupie niobianów ziem rzadkich. Odrębny kierunek badań skupia się na przewodnictwie międzywęzłowych jonów tlenu. Gruntownie zbadanym materiałem pod tym kątem jest niobian ceru – $\text{CeNbO}_{4+\delta}$, gdzie defekty O_i'' powstają wskutek wygrzewania materiału w powietrzu lub tlenie. Ładunek tych defektów jest kompensowany poprzez zmianę stopnia utlenienia ceru z 3^+ na 4^+ [5,86,88–91]. W temperaturze 800°C niobian ceru osiąga przewodność całkowitą $0,03 \text{ S/cm}$, gdzie składowa przewodności związana z międzywęzłowymi jonami tlenu wynosi około $0,01 \text{ S/cm}$ zaś ich współczynnik dyfuzji wyniósł $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Pozostałą część przewodności całkowitej stanowi przewodność dziur elektronowych. Największą wadą opisywanego materiału jest jego niska stabilność. W niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu oraz niskich temperaturach dochodzi do redukcji ceru z IV na III stopień utlenienia, w wyniku czego maleje współczynnik

² Przedrukowano za zgodą Springer Nature, Reprinted by permission from Springer Nature: Nature Materials, *Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates*, R. Haugsrud and T. Norby, Copyright 2006.

dyfuzji jonów tlenu [67]. Innym sposobem na wprowadzenie międzywęzłowych jonów tlenu do struktury jest zastosowanie odpowiedniej domieszki donorowej. Przeprowadzone badania nad $\text{RENb}_{0,92}\text{W}_{0,08}\text{O}_{4,04}$ (RE= La, Pr, Nd) wykazały, że zastosowanie domieszki o wyższej walencyjności względem niobu także prowadzi do wbudowania jonów tlenu w pozycjach międzywęzłowych [92,93].

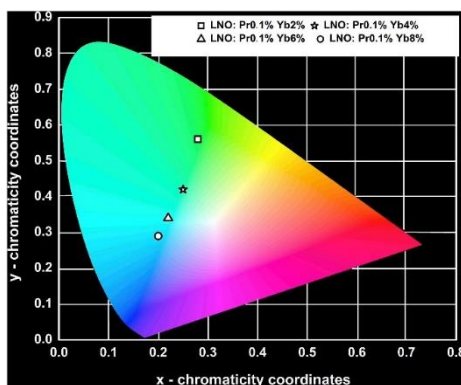
3.3. Inne właściwości

Niobiany ziem rzadkich są także badane pod kątem właściwości dielektrycznych oraz luminescencyjnych [71,94–97]. Ze względu na wysoką wartość współczynnika jakościowego ($Q \times f$), który definiuje stopień tłumienia sygnału, oraz wysoką wartość względnej przenikalności dielektrycznej (ϵ_r), rozważane jest zastosowanie tych materiałów do budowy rezonatorów wykorzystywanych w bezprzewodowych urządzeniach telekomunikacyjnych operujących w zakresie mikrofal. Przykładowe właściwości dielektryczne niobianów ziem rzadkich zostały zaprezentowane w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Właściwości dielektryczne wybranych niobianów ziem rzadkich [71].

Związek	LaNbO ₄	NdNbO ₄	SmNbO ₄	DyNbO ₄	ErNbO ₄	LuNbO ₄
ϵ_r	19,3	19,6	18,8	17,8	16,6	17,4
$Q \times f$ (GHz)	54400	33000	56300	38500	49300	56600

Wiele badań właściwości luminescencyjnych wykazało interesujące własności opisywanych materiałów [75,98–100]. W zależności od zastosowanego pierwiastka metali ziem rzadkich oraz odpowiedniej domieszki, możliwe jest uzyskanie np. domieszkowanego YNbO₄, charakteryzującego się emisją światła czerwonego o długości fali wynoszącej $\lambda = 613$ nm oraz w zakresie bliskiego nadfioletu $\lambda = 397$ nm [101]. W przypadku niobianu lantanu, domieszkowanie prazeodymem oraz iterbem pozwala na wzbudzenie promieniowania w zakresie światła widzialnego. Wyniki tych badań zostały zaprezentowane na rysunku 3.5 i wskazują na to, że w analizowanych materiałach uzyskana barwa światła jest zależna od stopnia domieszkowania podsięci lantanu [102,103].



Rysunek 3.5. Wykres chromatyczności uzyskany dla próbek $\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_x\text{Yb}_y\text{NbO}_4$ [103].³

3.4. Niobian lantanu

Niobian lantanu ze względu na zachowanie stabilnej struktury w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych tlenu oraz najwyższe wartości przewodności protonowych spośród niobianów ziem rzadkich stał się głównym obiektem badań pod kątem zastosowania w energetyce wodorowej. Pierwsze monokryształy tego związku, które były bezbarwne, zostały wyhodowane przez H. Takei'a i S. Tsunekawę w 1977 roku [78]. Od tego momentu do roku 2006 większość badań nad tym materiałem skupiała się głównie na jego właściwościach strukturalnych [104–107]. Od 2006 roku, kiedy Haugrud oraz Norby opublikowali w *Nature* publikację dotyczącą przewodnictwa protonowego w niobianach ziem rzadkich [4], rozpoczęły się intensywne badania nad właściwościami elektrycznymi oraz próbami zbudowania ogniwa paliwowego wykorzystującego elektrolit wykonany z $\text{La}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}\text{NbO}_4$ [4,21,108–110]. Najwyższe osiągnięte moce w zbudowanych ogniwach wyniosły 8 mW/cm^2 w 900°C [110] oraz 65 mW/cm^2 w 800°C [111], jednakże do dnia dzisiejszego nie udało się powtórzyć innym zespołom eksperymentu, który pozwoliłby na uzyskanie tak wysokiej mocy. W pierwszym eksperymencie, jako materiał anodowy wykorzystywano kompozyt $\text{NiO-La}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}\text{NbO}_4$. Katoda została wykonana z kompozytu stworzonego z mieszaniny $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3\text{-La}_{0,995}\text{Ca}_{0,005}\text{NbO}_4$. Badania zbudowanego ogniwa wskazały, że niska wydajność układu wynika z niskiej przewodności protonowej elektrolitu oraz niskiej wydajności katody połączonej z wysokimi powierzchniowymi opornościami właściwymi (ASR, z ang. *Area Specific Resistance*) [21].

Przewodność całkowita niedomieszkowanego niobianu lantanu w 800°C wynosi około $2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ w mokrym powietrzu [112]. Jego szerokość przerwy energetycznej wynosi $4,8 \text{ eV}$ i jeśli zostanie oświetlony promieniowaniem z zakresu promienia rentgenowskiego bądź ultrafioletu, emituje słabe promieniowanie z zakresu UV-VIS o długości fali wynoszącej około 408 nm [113,114]. W temperaturze pokojowej niobian lantanu charakteryzuje się strukturą

³ Przedrukowano za zgodą Elsevier, Reprinted by permission from Elsevier: *Optical Materials, Visible and near-infrared luminescent properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum orthoniobate*, J. P. C. do Nascimento et al., Copyright 2019.

jednoskością a w temperaturze wynoszącej około 500°C ulega przemianie fazowej do struktury tetragonalnej [115]. Podstawowe dane strukturalne LaNbO₄ zostały przedstawione w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Parametry komórki elementarnej oraz współczynnik liniowej rozszerzalności termicznej (α) niobianu lantanu [115,116].

Struktura	Grupa przestrzenna	Grupa punktowa	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	α [$\times 10^{-6} \frac{1}{^\circ\text{C}}$]
Jednoskośna	I2/a	2/m	5,2021	11,5208	5,5617	94,046	14
Tetragonalna	I4 ₁ /a	4/m	5,4069	-	11,7011	-	8,4

Względnie niska przewodność całkowita oraz obecność przemiany fazowej w zakresie temperatur roboczych dla ogniw paliwowych stały się powodem poszukiwania sposobu na zniwelowanie tych wad. Jednym ze sposobów m.in. na zwiększenie przewodności niobianu lantanu oraz zmianę temperatury przemiany fazowej jest wprowadzenie odpowiednich domieszek w podsieci lantanu bądź podsieci niobu. Wprowadzenie domieszki akceptorowej w podsięć pierwiastka ziemi rzadkiej pozwoliło na zwiększenie przewodności protonowej i całkowitej o ponad jeden rząd wielkości. Wśród tych domieszek można wyróżnić takie pierwiastki jak: bar [117], cynk [118], magnez [119,120], stront [121] oraz wapń [6,112]. Badany był także wpływ domieszkowania izowalentnego z wykorzystaniem ceru (III) [122], iterbu [122], neodymu [85], prazeodymu (III) [123] oraz samaru [85]. W charakterze domieszki donorowej zostały zbadane takie pierwiastki jak cer (IV) [90], prazeodym (IV) [68] oraz terb [69]. Badania nad domieszkowaniem akceptorowym, donorowym oraz izowalentnym podsieci niobu obejmują: antymon [124,125], arsen [126], bizmut [127], chrom [123], cynę [128], cyrkon [127,129], fosfor [127], gal [127], german [127], glin [127], kobalt [130], krzem [127], mangan [123], molibden [131], tantal [125], tytan [127,132], wolfram [93,133] oraz wanad [125]. Zastosowanie wspomnianych domieszek pozwala na podniesienie bądź obniżenie temperatury przemiany fazowej, co pozwala na stabilizację struktury tetragonalnej bądź jednoskośnej w całym zakresie temperatury roboczej.

4. METODYKA BADAWCZA

4.1. Badanie właściwości strukturalnych

W celu określenia właściwości strukturalnych wytworzonych materiałów, składu chemicznego i fazowego wykonano badania metodami dyfraktometrii rentgenowskiej, spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

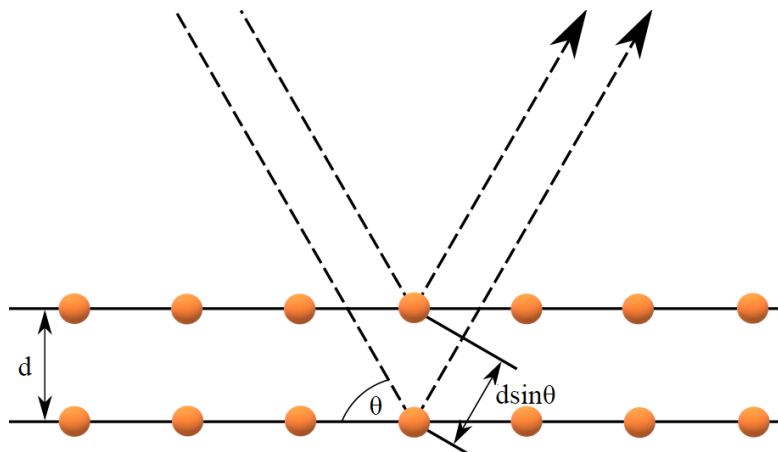
4.1.1. Dyfraktometria rentgenowska

Dyfraktometria rentgenowska lub rentgenografia strukturalna jest metodą wykorzystującą zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (z ang. *X-ray diffraction*, *XRD*) do badania materiałów krystalicznych. Na podstawie analizy dyfraktometrycznej materiału można potwierdzić jego strukturę krystaliczną, wyznaczyć wartości parametrów komórki elementarnej oraz oszacować rozmiar krystalitów oraz wielkość odkształceń resztkowych. Porównanie otrzymanego dyfraktogramu z danymi zgromadzonymi w bazach dyfraktometrycznych i/lub krystalograficznych umożliwia przeprowadzenie analizy fazowej. Oznacza to, że o ile fazy krystaliczne obecne w materiale były już wcześniej zbadane i ich dyfraktogramy znajdują się w bazie, to można je zidentyfikować. Ponadto, po wykorzystaniu odpowiednich metod eksperymentalnych i matematycznych można określić zawartość poszczególnych faz w badanym materiale. W dyfraktometrii rentgenowskiej stosuje się promieniowanie rentgenowskie o długości fali w zakresie od 0,7 Å do 2 Å. Długość fali zależy od wykorzystanego źródła promieniowania rentgenowskiego. Ponieważ promieniowanie rentgenowskie słabo oddziałuje z atomami o małej liczbie elektronów, badania strukturalne prowadzi się również metodami dyfraktometrycznymi stosującymi zamiast fali elektromagnetycznej fale de Broglie'a, np. wiązkę rozprzeczonych elektronów lub neutronów. Niezależnie od tego, czy badania strukturalne prowadzone są metodą dyfraktometrii rentgenowskiej, elektronowej (z ang. *electron diffraction*, ED) czy dyfraktometrii neutronowej (z ang. *neutron diffraction*, ND), podstawą analizy wyników dyfraktometrycznych są te same prawa oddziaływania fali z ośrodkiem periodycznym [134].

Warunek dyfrakcji Braggów podaje warunki, jakie muszą być spełnione, aby zaobserwować dyfrakcję promieniowania na kryształach złożonym z równoległych płaszczyzn krystalicznych. Na rysunku 4.1 pokazano dwie równoległe płaszczyzny krystaliczne, oddalone od siebie o odległość d . Promienie odbite od tych płaszczyzn, symbolicznie przedstawione w postaci przerywanych linii, ulegają interferencyjnemu wzmocnieniu wtedy, gdy różnica przebytych przez nie dróg optycznych wynosi $n\lambda$. Warunek Braggów przedstawia równanie (4.1), [48]:

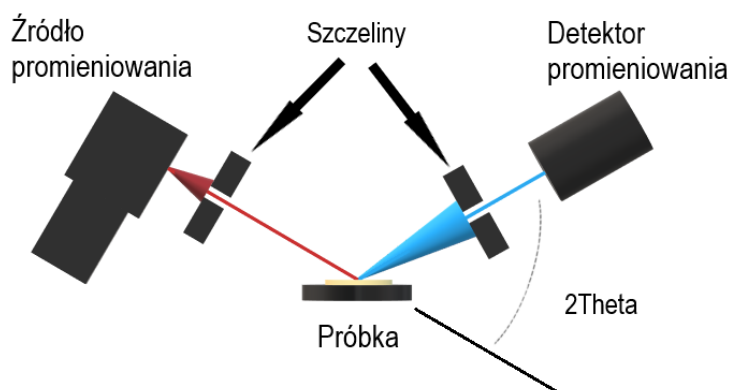
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Gdzie n jest liczbą naturalną oznaczającą rząd refleksu dyfrakcyjnego, λ to długość fali promieniowania rentgenowskiego, d - odległość międzypłaszczyznowa, a kąt θ jest kątem pomiędzy wiązką promieniowania padającego i płaszczyzną krystaliczną.



Rysunek 4.1. Schemat odbicia promieniowania rentgenowskiego od sąsiednich, równoległych płaszczyzn krystalicznych.

Badania dyfraktometryczne przedstawione w tej pracy prowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert Pro MPD. Dyfraktometr pracuje w geometrii Bragga-Brentano, w której jak pokazano na schemacie na rysunku 4.2, badana próbka polikrystaliczna jest nieruchoma. Pozostałe części układu, czyli źródło promieniowania wraz z maską i szczelinami oraz detektor proporcjonalny promieniowania rentgenowskiego PM3011/20, szczeliny wyjściowe i monochromator są ruchome, poruszane przy pomocy goniometru PW 3050/60. Źródłem promieniowania rentgenowskiego jest lampa z anodą miedzianą, która wytwarza promieniowanie charakterystyczne o długościach fali $\lambda_{CuK\alpha1} = 1,541 \text{ \AA}$ oraz $\lambda_{CuK\alpha2} = 1,544 \text{ \AA}$. Napięcie oraz natężenie prądu lampy wyniosły odpowiednio 40 kV oraz 30 mA. Pomiary w temperaturze pokojowej, prowadzone w celu wykonania analizy strukturalnej (analiza Rietvelde) odbywały się w zakresie kątów od 10° do 125° z krokiem $0,02^\circ$ i czasem na krok 10 s, natomiast pomiary prowadzone w celu wykonania analizy fazowej: od 10° do 90° z krokiem $0,02^\circ$ i czasem na krok 2 s. W celu przeprowadzenia badań wysokotemperaturowych zastosowano przystawkę wysokotemperaturową Anton Paar HTK-1200N. Komorę pomiarową, w której na ceramicznej podstawie umieszczano próbkę, ogrzewano od temperatury pokojowej w tempie $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Pomiary wykonywano w sposób dynamiczny, prowadząc serię ciągłych pomiarów w wąskim zakresie kątów od 25° do 37° z krokiem $0,02^\circ$ i czasem na krok 2 s.



Rysunek 4.2. Schemat budowy dyfraktometru rentgenowskiego wykorzystującego geometrię Bragga-Brentano.

W niniejszej pracy analiza otrzymanych dyfraktogramów została wykonana w pakiecie oprogramowania FullProf z wykorzystaniem metody Le Baila [135]. Metoda Le Baila jest jedną z metod wykorzystywanych do udokładnienia modelu strukturalnego badanego materiału krystalicznego poprzez dopasowanie obliczonego dyfraktogramu do całkowitego zmierzonego profilu dyfraktogramu. Została ona opracowana przez Armela Le Baila jako dodatkowe narzędzie w analizie struktur materiałów polikrystalicznych [136]. Metoda ta powstała na bazie metody Rietvela i pozwala na rozkład zmierzonego dyfraktogramu na część opisującą tło oraz na refleksy pochodzące od poszczególnych odbić spełniających prawo Braggów, gdzie do każdego refleksu jest dopasowywany indywidualny zestaw parametrów. W ramach analizy Le Baila możliwie jest określenie parametrów komórki elementarnej, przy czym konieczna jest znajomość układu krystalograficznego i przybliżonych wartości parametrów komórki elementarnej. Analiza fazowa została wykonana z wykorzystaniem oprogramowania HighScore oraz rentgenograficznych baz danych PDF-2004 [137,138].

4.1.2. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego

Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (z ang. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) jest jedną z metod badań fizyko-chemicznych właściwości ciał stałych. Metoda XPS wykorzystuje zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne, tzn. wybitego elektronu z powierzchni próbki wskutek absorpcji kwantu promieniowania rentgenowskiego padającego na materiał. Wielkością mierzoną jest liczba wybitych elektronów w funkcji ich energii kinetycznej. Energia kinetyczna elektronów jest zazwyczaj w zakresie od 200 eV do 1500 eV. Zasada zachowania energii w zjawisku fotoelektrycznym zewnętrznym jest opisana równaniem Einsteina (4.2), gdzie $h\nu$ oznacza energię fotonu w wiązce padającej na powierzchnię, E_K - energię kinetyczną wybitych elektronów a E_B - ich energię wiązania [139,140]. Oznacza to, że spektroskopia XPS umożliwia wyznaczenie energii wiązania elektronu w atomie znajdującym się w ciele stałym.

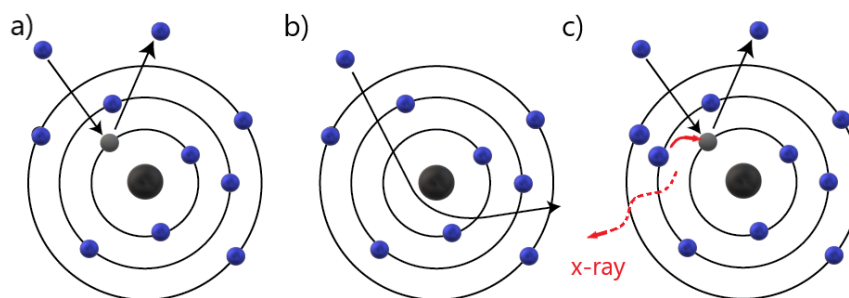
$$E_B = h\nu - E_K \quad (4.2)$$

Analizę metodą spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego przeprowadza się zazwyczaj dwuetapowo. Najpierw otrzymuje się widmo przeglądowe, obejmujące szeroki zakres energii wiązania a następnie przeprowadza się badania o wyższej rozdzielczości otrzymane w kilku wąskich zakresach energii odpowiadających energiom wiązania elektronów w atomach znajdujących się w badanym materiale. Widmo, tzn. liczba zarejestrowanych elektronów w funkcji energii wiązania składa się z tła oraz linii spektralnych. Linie spektralne tworzą te elektrony, które dotarły do detektora bez straty energii kinetycznej, natomiast tło odpowiada tym elektronom, które po wybiciu z materiału utraciły część energii kinetycznej w wyniku m.in. zderzeń niesprężystych [141].

Badania metodą XPS przeprowadzone tej pracy wykonano stosując system Omicron NanoTechnology. Źródłem promieniowania rentgenowskiego w spektrometrze jest lampa z anodą Mg emitująca promieniowanie charakterystyczne $K\alpha$ o energii 1253,6 eV. Lampa pracuje przy napięciu przyspieszającym 15 kV i prądzie 20 mA. Badane próbki w postaci pastylek mocowano za pomocą taśmy węglowej. Ciśnienie w komorze pomiarowej jest poniżej 10^{-8} mbar. Detektorem fotoelektronów jest hemisferyczny, 128 kanałowy detektor Omicron Argus. Analiza otrzymanych widm XPS była prowadzona w programie XPSPEAK 4.0 [142]. Jako sygnał referencyjny został wykorzystany sygnał C 1s, którego energia wiązania wynosi 285,0 eV. W zależności od analizowanej części widma stosowano tło typu Shirleya bądź Tougaard [143]. W celu wykonania jakościowej analizy składu chemicznego badanych materiałów zostały wykonane widma poglądowe w zakresie energii wiązania od 0 eV do 1150 eV.

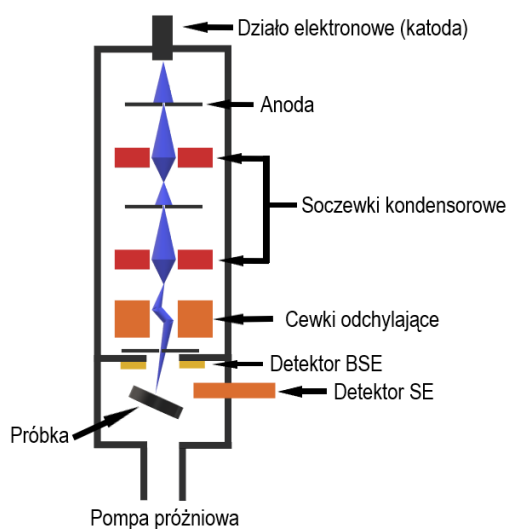
4.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. *scanning electron microscopy*, SEM) jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod obrazujących mikrostrukturę powierzchni próbki. Obrazowanie powierzchni polega na rejestrowaniu elektronów wtórnych bądź wstecznie rozproszonych powstałych w wyniku interakcji skanującej wiązki elektronów z powierzchnią próbki. Schemat powstawania różnych sygnałów rejestrowanych przez detektory mikroskopu elektronowego został przedstawiony na rysunku 4.3. Elektrony wtórne (Rysunek 4.3a) są niskoenergetycznymi elektronami o energii nie większej niż 50 eV, których głównym źródłem są zderzenia niesprężyste pomiędzy elektronami wiązki skanującej a elektronami znajdującymi się w powłokach elektronowych pierwiastków. Na podstawie detekcji tego typu elektronów możliwe jest określenie topografii badanej próbki. Elektrony wstecznie rozproszone (Rysunek 4.3b) są elektronami wysokoenergetycznymi pochodzącymi z wiązki skanującej, które uległy odbiciu od jądra atomowego w wyniku zderzenia sprężystego. Zjawisko to zachodzi na powierzchni badanego materiału zaś jego intensywność jest zależna od liczby atomowej pierwiastków. Najczęstszym zastosowaniem pomiarów elektronów wstecznie rozproszonych jest sprawdzenie zróżnicowania fazowego w materiale [134].



Rysunek 4.3. Schemat: a) emisji elektronu wtórnego, b) rozproszenia elektronu wiązki padającej na atomie materiału (tzw. elektron wstecznie rozproszony) oraz c) emisji kwantu promieniowania rentgenowskiego (kolor czerwony).

Ideowy schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiono na rysunku 4.4. Źródłem elektronów może być źródło wykorzystujące termoemisję, ale obecnie najczęściej jest działo z emisją polową (z ang. *field emission gun*, FEG). Elektrony uzyskiwane poprzez zjawisko emisji polowej są przyspieszone w polu elektrycznym, przy czym napięcie przyłożone między anodą a katodą jest w zakresie od 1 do 40 kV. Wiązka elektronowa jest formowana za pomocą układu soczewek kondensorowych, cewek odchylających oraz apertury.



Rysunek 4.4. Ideowy schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego.

Skaningowy mikroskop elektronowy może być również wyposażony w detektor promieniowania rentgenowskiego. Detektor promieniowania rentgenowskiego rejestruje promieniowanie charakterystyczne emitowane przez atomy próbki. Promieniowanie charakterystyczne jest emitowane w procesie powracania do stanu podstawowego atomów próbki wzbudzonych w wyniku oddziaływania z elektronami wiązki skanującej. Dzięki wykorzystaniu takiego detektora można przeprowadzić badania spektroskopii dyspersji energii (z ang. *energy dispersion spectroscopy*, EDS bądź z ang. *energy dispersive X-ray analysis*, EDX), której wyniki umożliwiają m.in. określenie składu chemicznego badanego materiału.

W wykonanych badaniach wykorzystano mikroskop FEI Quanta FEG 250, pracujący w trybie wysokiej próżni wykorzystując detektor Everharta-Thornleya umożliwiający rejestrację zarówno elektronów wtórnych, jak i wstecznie rozproszonych. Zdjęcia wykonano przy powiększeniach 1000-krotnych. Analiza składu chemicznego próbek metodą EDX została wykonana z wykorzystaniem dedykowanej przystawki EDX EDAX Apollo-SD.

4.2. Badanie właściwości termicznych

W ramach niniejszej pracy wykonano badania pozwalające na charakteryzację badanych materiałów pod kątem ich właściwości termicznych. W szczególności, przeprowadzono badania dylatometryczne oraz analizy termogravimetryczne.

4.2.1. Dylatometria

Dylatometria jest metodą termomechaniczną służącą do analizy wpływu temperatury na wymiary materiału. W tej metodzie odpowiednio ukształtowana próbka, przeważnie w kształcie prostopadłościanu, umieszczana jest w układzie pomiarowym pomiędzy nieruchomą ścianą komory pomiarowej a prętym dociskającym. Cała komora jest umieszczona wewnątrz pieca pomiarowego. Zmiany długości próbki są rejestrowane jako zmiana położenia stykającego się z próbką końca pręta. Przed pomiarem właściwym dokonuje się pomiaru, tzw. korekcyjnego, z wykorzystaniem próbki o znanym współczynniku rozszerzalności termicznej. Taką procedurę stosuje się ze względu na to, że materiały z których został wykonany układ także podlegają zjawisku rozszerzalności termicznej. Pomiar polega na rejestracji wydłużenia próbki w funkcji czasu oraz temperatury. Na podstawie danych pomiarowych możliwe jest wyznaczenie współczynnika rozszerzalności termicznej α wykorzystując wzór (4.3), gdzie $\frac{\Delta L}{L_0}$ oznacza względną zmianę długości próbki względem jej początkowej wartości zaś ΔT jest różnicą temperatur, przy której zostało zarejestrowane względne wydłużenie [144].

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (4.3)$$

Pomiary współczynnika rozszerzalności termicznej wykonane w ramach niniejszej pracy doktorskiej zostały wykonane z wykorzystaniem dylatometru Netzsch DIL 402 PC/4 w atmosferze ochronnej argonu z przepływem 50 ml/min. Jako materiał referencyjny do pomiaru korekcyjnego został wykorzystany materiał wzorcowy Al_2O_3 firmy Netzsch. W trakcie pomiaru próbki były ogrzewane z tempem $2^\circ\text{C}/\text{min}$ do temperatury 1000°C , która była utrzymywana przez 2 godziny. Po tym układ był chłodzony do temperatury pokojowej z takim samym tempem, jakie było stosowane przy grzaniu.

4.2.2. Termogravimetria

Termogravimetria polega na pomiarze masy próbki w funkcji czasu, temperatury lub ciśnienia parcjalnego gazu. Interpretacja wyników pozwala na uzyskanie informacji o zachodzących zjawiskach fizykochemicznych, w wyniku których dochodzi do zmiany masy materiału. Są to zjawiska takie jak np. absorpcja, adsorpcja, desorpcja, dekompozycja oraz

procesy utlenienia i redukcji [145,146]. Celem analiz termogravimetrycznych prowadzonych w ramach niniejszej pracy było zbadanie utlenienia oraz uwodnienia. Każda procedura pomiarowa została poprzedzona pomiarem korekcyjnym.

4.2.2.1. Pomiary utlenienia

Pomiary utlenienia wybranych próbek zostały wykonane z wykorzystaniem wagi termicznej Netzsch Tarsus TG209 F3. Pomiar zmian masy próbek odbywał się trakcie ogrzewania komory pomiarowej, z tempem grzania 2°C/min, od temperatury 40°C do 900°C. Cały proces zachodził w atmosferze powietrza technicznego charakteryzującego się ciśnieniem parcyjnym tlenu (p_{O_2}) równym 0,2 atm., które było podawane do komory pomiarowej z przepływem 40 ml/min. Jako gaz ochronny stosowano azot (20 ml/min). Dodatkowo jedna próbka została zmierzona w warunkach obojętnych, tzn. w atmosferze azotu (przepływ 40 ml/min, $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-6}$ atm.) z wykorzystaniem analizatora termicznego Netzsch STA 449 F1 i takiego samego programu temperaturowego dla pieca.

4.2.2.2. Pomiary uwodnienia

Pomiary uwodnienia wybranych próbek zostały wykonane z wykorzystaniem analizatora termicznego Netzsch STA 449 F1 wyposażonego w układ nawadniający gaz. Układ nawadniający był złożony z szeregowo połączonych płuczek zawierających kolejno wodę destylowaną oraz przesycony roztwór KBr w wodzie destylowanej. Tak przygotowany układ pozwala na uzyskanie stałej zawartości pary wodnej w mokrych gazach wynoszącej około 80% wilgotności względnej. W pierwszym etapie procedury pomiarowej badany materiał był ogrzewany w suchym powietrzu (przepływ 40 ml/min, $p_{O_2} = 0,20$ atm., $p_{H_2O} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) do temperatury 1000°C w tempie 5°C/min a następnie wygrzewany przez 1 godzinę w celu usunięcia z materiału wody oraz zaadsorbowanego dwutlenku węgla. Jako gaz ochronny stosowano azot (20 ml/min). Następnie komora pomiarowa została chłodzona do temperatury 300°C, gdzie przez 2 godziny próbka była stabilizowana w suchym powietrzu. Po zakończeniu okresu stabilizacji, przy stałej temperaturze, zmieniano gaz z suchego na mokry (przepływ 40 ml/min, $p_{O_2} = 0,195$ atm., $p_{H_2O} = 2,36 \cdot 10^{-2}$ atm.) i prowadzono pomiary zmiany masy w funkcji czasu.

Koncentracja defektów protonowych $[OH_0^*]$ została wyznaczona na podstawie równania (4.4). Równanie (4.4) pozwala na wyznaczenie koncentracji defektów protonowych zarówno dla mechanizmu uwodnienia wykorzystującego wakans tlenowy (równanie (2.46)) jak i mechanizmu, w wyniku którego powstaje jon tlenu w pozycji międzywęzłowej (równanie (2.45)), ponieważ w obydwu przypadkach powstają 2 mole defektów protonowych na 1 mol zaabsorbowanej wody.

$$[OH_0^*] = \frac{2 \cdot \Delta m \cdot M_{pr}}{m_0 \cdot M_{H_2O}} \quad (4.4)$$

Do wyznaczenia koncentracji defektów są potrzebne takie informacje jak: zmiana masy próbki w wyniku zmiany gazu z suchego na mokry - Δm , masa molowa materiału badanej próbki - M_{pr} , masa próbki przed zmianą gazu - m_0 oraz masa molowa wody - M_{H_2O} .

4.3. Badanie właściwości elektrycznych

W ramach niniejszej pracy wszystkie badania właściwości elektrycznych zostały wykonane, z wykorzystaniem elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Metoda ta poza określeniem przewodności całkowitej, umożliwia także oszacowanie przewodności ziaren oraz granic międzyziarnowych w materiale. W celu określenia poszczególnych właściwości materiału, pomiary przewodności zostały wykonane w funkcji: temperatury, ciśnienia parcjalego tlenu oraz ciśnienia parcjalego pary wodnej. Platynowe elektrody, o średnicy 7 mm, nanoszono ręcznie na spieczonych pastylkach z wykorzystaniem pasty ESL 5542. Próbki z naniesionymi w ten sposób elektrodami wygrzewano przed pomiarami właściwości elektrycznych w piecu komorowym, w temperaturze 930°C przez 1 godzinę przy tempie grzania/chłodzenia 5°C/min.

4.3.1. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (z ang. *Electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) jest metodą wykorzystującą sygnał zmienny. Dzięki temu istnieje możliwość wyznaczenia części rzeczywistej oraz urojonej impedancji w funkcji częstotliwości wykorzystywanego sygnału. W zależności od typu sygnału możliwe jest wyróżnienie dwóch metod pomiaru impedancji. W pierwszej metodzie, tzw. metodzie potencjostatycznej, sygnałem wzbudzającym jest sygnał napięciowy o zmiennej częstotliwości a wielkością wyznaczaną jest impedancja. W drugim przypadku do wzbudzenia jest wykorzystywany sygnał prądowy, wówczas mowa jest o metodzie galwanostatycznej i wartością mierzoną jest admitancja układu. W badaniach przewodników jonowych najczęściej wykorzystywana jest metoda potencjostatyczna.

W metodzie potencjostatycznej napięcie wzbudzające próbkę może być opisane przy pomocy relacji (4.5), gdzie U_0 jest amplitudą napięcia zaś ω oznacza częstotliwość sygnału.

$$U = U_0 \sin(\omega t) \quad (4.5)$$

W wyniku wzbudzenia sygnałem napięciowym w materiale płynie prąd, który charakteryzuje się pewnym przesunięciem fazowym φ oraz amplitudą I_0 . Rezystancja materiału jest odpowiedzialna za zmianę amplitudy sygnału zaś reaktancja (pochodząca od np. indukcyjności albo pojemności) wpływa na przesunięcie fazowe sygnału. Tego typu sygnał można opisać przy pomocy relacji (4.6).

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (4.6)$$

Impedancja badanego materiału może być wyznaczona na podstawie zależności analogicznej do prawa Ohma jako iloraz napięcia i natężenia prądu, co opisuje wzór (4.7).

$$Z = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (4.7)$$

Istnieją różne metody prezentacji wyników jednakże najczęściej stosowanymi rodzajami wykresów są wykresy Bodego oraz Nyquista. W wykresach Bodego wykreśla się zależność

modułu impedancji oraz kąta fazowego w funkcji częstotliwości. W przypadku wykresów Nyquista, prezentowana jest zależność reaktancji (część urojona impedancji) w funkcji rezystancji (część rzeczywista impedancji). W celu wykreślenia wykresu Nyquista należy skorzystać z zależności Eulera, zapisanej przy pomocy wzoru (4.8), która pozwala na wyznaczenie rezystancji oraz reaktancji. Jednostka urojona w tych wyrażeniach została oznaczona literą i .

$$e^{ix} = \cos(x) + i \sin(x) \quad (4.8)$$

Korzystając z wzorów (4.7) oraz (4.8) otrzymuje się relację (4.9), którą można uprościć do postaci (4.10).

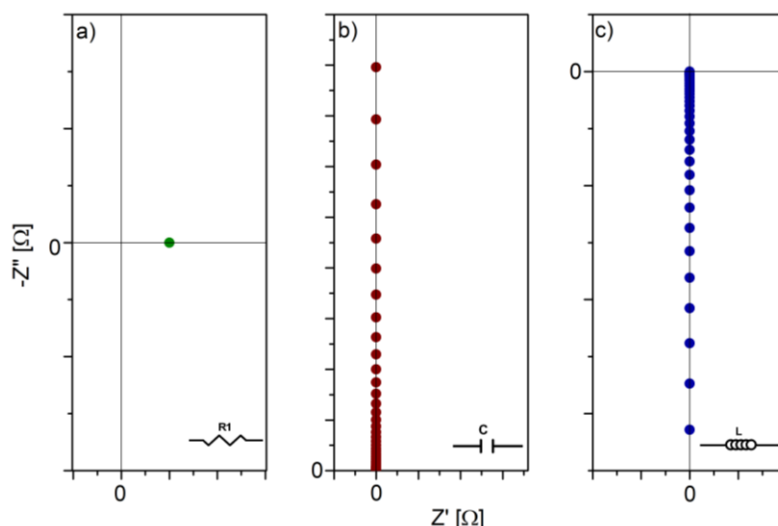
$$Z = Z_0 e^{i\varphi} = \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}} \quad (4.9)$$

$$U_0 = I_0 Z_0 e^{i\varphi} \quad (4.10)$$

Wyznaczone wyrażenia wskazują, że impedancja materiału, może być opisana przy pomocy parametru Z_0 oraz kąta przesunięcia fazowego φ . Są to dane, które pozwalają na przygotowanie wykresu Arganda z wykorzystaniem biegunowego układu współrzędnych, który graficznie prezentuje składową rzeczywistą oraz urojoną impedancji dla danej częstotliwości. Połączenie wszystkich wykresów Arganda dla całego zakresu częstotliwości jest nazywane wykresem w przestrzeni zespolonej, potocznie zwanym także wykresem Nyquista. W celu uproszczenia prezentacji najczęściej wykorzystuje się kartezjański układ współrzędnych. Wówczas impedancja materiału jest opisywana wzorem (4.11), gdzie Z' oznacza rezystancję zaś Z'' – reaktancję [147,148].

$$Z = Z' + iZ'' \quad (4.11)$$

Analiza otrzymanych wyników pomiarów EIS polega na dopasowaniu zestawu danych teoretycznych do zestawu danych pomiarowych. Wyniki teoretyczne są otrzymywane w wyniku symulacji obwodu zastępczego, którego charakterystyka powinna być jak najbardziej zbliżona do rzeczywistej charakterystyki materiału. Jednym ze sposobów wspomagających zaprojektowanie obwodu zastępczego jest obserwacja uzyskanych wyników na wykresie Nyquista. W zależności od charakteru materiału możliwe jest zaobserwowanie kilku charakterystycznych przebiegów funkcji $Z''(Z')$, które zostały zaprezentowane na rysunku 4.5.



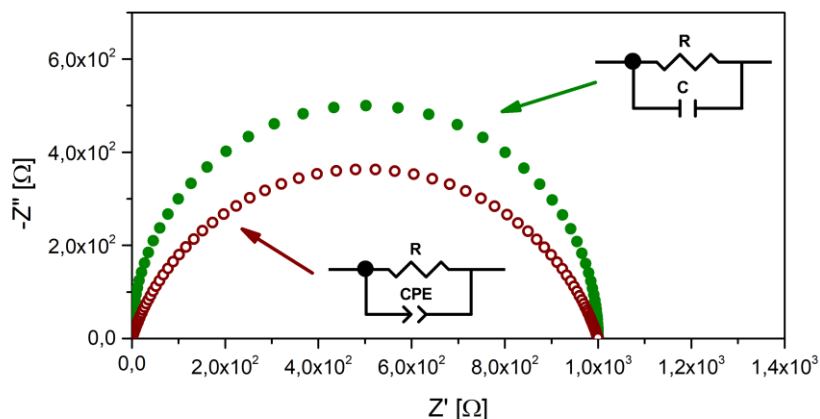
Rysunek 4.5. Przykładowe wykresy Nyquista przygotowane dla: a) idealnego rezystora, b) idealnego kondensatora oraz c) idealnego elementu indukcyjnego.

Jeżeli wykres stanowi pojedynczy punkt bądź punkty pomiarowe znajdujące się wokół jednego punktu (Rysunek 4.5a), wówczas mówi się o charakterze rezystancyjnym materiału. W przypadku punktów układających się w pionową linię (Rysunek 4.5b), gdzie wartość części urojonej impedancji rośnie wraz ze spadkiem częstotliwości zaś wartość Z' jest bliska zeru, wtedy układ zachowuje się jak idealny kondensator. Jeżeli materiał zachowuje się jak idealny element indukcyjny (Rysunek 4.5c), wówczas ponownie obserwujemy punkty układające się w pionową linię, jednakże wartość części urojonej impedancji spada wraz ze spadkiem częstotliwości. Zaprezentowane przypadki stanowią jedynie modelowe przykłady zaś w pomiarach spektroskopii impedancyjnej często spotykane są układy, których obwody zastępcze składają się z wielu połączeń szeregowych i równoległych przedstawionych elementów. W związku z tym obserwowane widma impedancyjne często charakteryzują się innym przebiegiem niż te przedstawione na rysunku 4.5.

4.3.2. Pomiary przewodności przewodników jonowych

W przypadku przewodników jonowych wykres Nyquista przypomina wykres będący półokręgiem bądź sumą kilku półokręgów. Tego typu kształt widma jest obserwowany ze względu na fakt, iż materiały ceramiczne charakteryzują się jednocześnie określoną rezystancją oraz pojemnością. Takie układy najczęściej opisuje się przy pomocy układu zastępczego, na który składa się równoległe połączenie rezystora oraz kondensatora. Ze względu na to, że przenikalność elektryczna przewodników jonowych jest zależna od częstotliwości przyłożonego sygnału, nie można traktować elementu pojemnościowego jako idealnego kondensatora. W celu uwzględnienia tych niedoskonałości został wprowadzony tzw. element stałofazowy oznaczany często w literaturze literą Q bądź CPE (z ang. *constant phase element*) [147], który uwzględnia opisane zjawisko. Porównanie widm impedancyjnych dla układów różniących się założonym typem elementu pojemnościowego zostało zaprezentowane na rysunku 4.6.





Rysunek 4.6. Porównanie wykresów Nyquista dla układów zastępczych zawierających kondensator (pełne punkty) oraz element stałofazowy (puste punkty).

W przypadku zastosowania układu zastępczego składającego się z równoległego połączenia elementu stałofazowego z rezystancją możliwe jest wyznaczenie rezystancji oraz pojemności danego elementu materiału za pomocą równania (4.12), gdzie R oznacza rezystancję materiału, n reprezentuje parametr stałej fazy, zaś Q jest odpowiednikiem pojemności elementu stałofazowego, jednakże z punktu widzenia fizycznego charakteryzuje się niefizyczną jednostką pojemności – S^n . W zależności od przyjętej wartości parametru stałej fazy n możliwe jest zdefiniowanie charakterystyki użytego elementu stałofazowego, przy czym n równe 1 oznacza element o charakterystyce idealnego kondensatora, 0 jest charakterystyczne dla rezystora zaś wartość -1 odzwierciedla element indukcyjny.

$$C = \frac{(RQ)^{\frac{1}{n}}}{R} \quad (4.12)$$

W ceramicznych przewodnikach jonowych często obserwuje się widma impedancyjne, które składają się więcej niż z jednego półokręgu. Jest to związane z fizyczną budową materiału polikrystalicznego, który składa się z ziaren, które są połączone ze sobą przy pomocy granic międzyziarnowych, co opisuje m.in. model ściany ceglanej (z ang. *brick layer model*) [149]. Obecność kilku półokręgów na wykresie Nyquista jest powiązana z różną kinetyką procesów elektrochemicznych zachodzących, np. w ziarnach krystalicznych i obszarów międzyziarnowych. Na podstawie wyznaczonych pojemności istnieje możliwość przypisania każdego półokręgu poszczególnym rodzajom procesów. Przykładowe zakresy pojemności oraz odpowiadające im zjawiska elektrochemiczne zostały przedstawione w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Przykładowe wartości pojemności odpowiadających poszczególnym procesom elektrochemicznym [150].

Pojemność [F]	Proces elektrochemiczny
10^{-12}	Przewodnictwo ziaren
10^{-11} - 10^{-9}	Przewodnictwo granic międzyziarnowych
10^{-9} - 10^{-7}	Procesy zachodzące przy powierzchni materiału
10^{-7} - 10^{-5}	Wymiana ładunku pomiędzy materiałem a elektrodą
10^{-4}	Inne procesy elektrochemiczne

W przypadku przewodników jonowych najczęściej spotykanym układem zastępczym jest układ składający się z szeregowo połączonych dwóch obwodów RQ, gdzie pierwszy z nich jest odpowiedzialny za przewodnictwo objętościowe ziaren zaś drugi jest charakterystyczny dla przewodności granic międzyziarnowych. Wówczas możliwe jest wyznaczenie przewodności objętościowej ziaren (σ_{ziaren}) oraz granic międzyziarnowych (σ_{granic}), które można wyznaczyć odpowiednio przy pomocy wzorów (4.13), (4.14), gdzie R_x są wyznaczonymi rezystancjami dla każdego z tych procesów zaś A jest współczynnikiem geometrycznym. Znajomość przewodności ziaren oraz granic międzyziarnowych z kolei pozwala na wyznaczenie przewodności całkowitej ($\sigma_{całk.}$), która została opisana wzorem (4.15). We współczynniku geometrycznym poza takimi parametrami jak grubość i powierzchnia próbki została także zawarta poprawka Bruggemana uwzględniająca porowatość materiału [145].

$$\sigma_{ziaren} = A \frac{1}{R_{ziaren}} \quad (4.13)$$

$$\sigma_{granic} = A \frac{1}{R_{granic}} \quad (4.14)$$

$$\sigma_{całk.} = A \frac{1}{R_{granic} + R_{ziaren}} \quad (4.14)$$

Przedstawiony model przewodności nie jest w pełni dokładny w odniesieniu do przewodności granic międzyziarnowych, do wyznaczenia przewodności właściwej granic międzyziarnowych ($\sigma_{wł. granic}$) opisanej wzorem (4.15), wykorzystano model ściany ceglanej [149]. Model ten wprowadza poprawkę, która uwzględnia objętość ziaren oraz granic wykorzystując odpowiednio ich pojemności C_{ziaren} i C_{granic} .

$$\sigma_{wł. granic} = \sigma_{granic} \frac{C_{ziaren}}{C_{granic}} \quad (4.15)$$

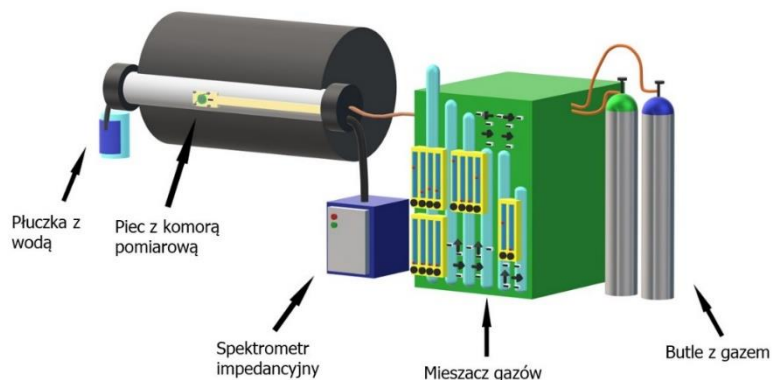
Dla uzyskanych wyników przewodności w funkcji temperatury istnieje możliwość wyznaczenia energii aktywacji przewodnictwa. W badanej pracy energie aktywacji przewodnictwa całkowitego, ziaren oraz granic międzyziarnowych zostały wyznaczone z równania Arrheniusa danego równaniem (4.16), które można także zapisać w postaci (4.17). W opisanych równaniach E_a oznacza energię aktywacji przewodnictwa wyrażoną w elektronowoltach, k - stałą Boltzmanna zaś σ_0 jest czynnikiem przedeksponencjalnym [151].

$$\sigma T = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (4.16)$$

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k} \frac{1}{T} \quad (4.17)$$

4.3.3. Zastosowana procedura badawcza

Pomiary przewodności w ramach niniejszej pracy zostały przeprowadzone z wykorzystaniem układu pomiarowego zaprezentowanego na rysunku 4.7. Komora pomiarowa, której schemat został zaprezentowany na rysunku 4.8, znajdowała się w szczelnie zamkniętej rurze kwarcowej umieszczonej w piecu rurowym. Skład atmosfery wewnątrz komory był kontrolowany za pomocą mieszacza gazów, który pozwala na otrzymanie mieszanki gazów o określonym ciśnieniu parcjalnym tlenu oraz pary wodnej. W celu uniknięcia zjawiska cofania się powietrza do komory pomiarowej, wylot gazu z pieca został wyprowadzony przez płuczkę Dreschla napełnioną wodą. W zależności od potrzeby, mieszanka gazów była przepuszczana przez stopień osuszający składający się z płuczek zawierających krzemionkę oraz P₂O₅ bądź przez układ płuczek z wodą destylowaną oraz przesyconym roztworem wody destylowanej z KBr. Dzięki temu, w ramach prowadzonych doświadczeń, istniała możliwość regulacji p_{H₂O} w zakresie od 6·10⁻⁵ atm. do 2,36·10⁻² atm. Do pomiarów w zakresie różnych p_{O₂} wykorzystano 4 stopnie mieszające pozwalające na uzyskanie mieszanek gazów w proporcji 1:100 na każdym z nich. Jako gazy wejściowe wykorzystano: azot (99,9999% N₂, Air Liquide), tlen (99,995% O₂, Air Liquide) i powietrze syntetyczne (mieszanina 80%-20% N₂-O₂, 99,999%, Air Liquide). Źródłem wodoru w przeprowadzonych pomiarach był generator Precision Hydrogen 200 -H₂ (99,9995% H₂). W trakcie pomiarów przepływ gazu w komorze wynosił 20 ml/min. Pomiary spektroskopii impedancyjnej zostały wykonane z wykorzystaniem interfejsu Gamry 3000+. Amplituda sygnału wzbudzającego wynosiła od 10 mV do 1 V w zależności od badanego materiału. Pomiary były wykonywane w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz stosując 13 punktów pomiarowych na dekadę. Analiza uzyskanych widm impedancyjnych została wykonana w oprogramowaniu ZView 3.0a [152]. Całkowita niepewność wyznaczonej przewodności została określona jako 10% zmierzonej wartości.

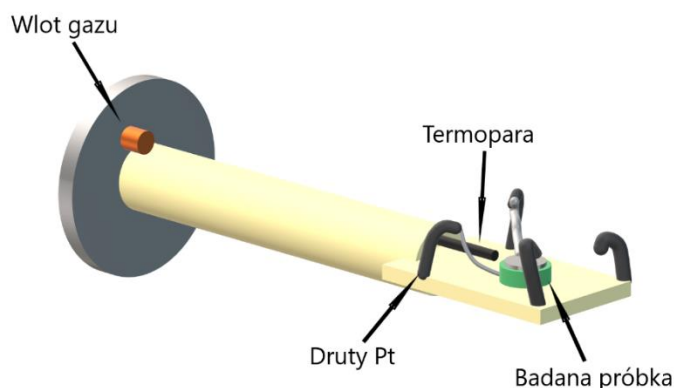


Rysunek 4.7. Schemat układu pomiarowego wykorzystanego w pomiarach.

Pomiary przewodności w funkcji temperatury zostały przeprowadzone w atmosferze suchego ($p_{O_2} = 0,200 \text{ atm.}$, $p_{H_2O} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ atm.}$) i mokrego powietrza ($p_{O_2} = 0,195 \text{ atm.}$, $p_{H_2O} = 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ atm.}$) oraz w suchym ($p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-30} \text{ atm.}$, $p_{H_2O} = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ atm.}$) i mokrym wodorze ($p_{O_2} = 8,5 \cdot 10^{-25} \text{ atm.}$, $p_{H_2O} = 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ atm.}$). Pomiary zostały wykonane w zakresie temperatur od 350°C do 750°C z krokiem co 50°C . Po każdej zmianie temperatury monitorowano moduł impedancji dla częstotliwości 1 kHz w celu sprawdzenia, czy próbka ustabilizowała się termicznie.

Pomiary przewodności w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu zostały przeprowadzone w osuszonych atmosferach ($p_{H_2O} = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ atm.}$) w zakresie p_{O_2} od 10^{-6} atm. do 1 atm. oraz dodatkowo w wodorze ($p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-30} \text{ atm.}$) w temperaturach 500°C , 600°C oraz 700°C . Dodatkowo przewodność kilku wybranych próbek została zmierzona w funkcji p_{O_2} w atmosferach mokrych ($p_{H_2O} = 2,36 \cdot 10^{-2} \text{ atm.}$) w temperaturze 700°C .

Pomiary przewodności w funkcji ciśnienia parcjalego pary wodnej zostały przeprowadzone w powietrzu ($p_{O_2} = 0,200 \text{ atm.}$) w zakresie p_{H_2O} od $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ atm.}$ do $2,36 \cdot 10^{-2} \text{ atm.}$ w temperaturach 500°C , 600°C oraz 700°C .



Rysunek 4.8. Schemat wykorzystywanej komory pomiarowej.

5. SYNTEZA BADANYCH MATERIAŁÓW

Próbki $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{RENbO}_{4+\delta}$, gdzie $\text{RE}=\text{Pr}, \text{Tb}$; $0 \leq x \leq 0,3$ wytworzono za pomocą metody reakcji w fazie stałej. W tym celu zostały wykorzystane następujące odczynniki chemiczne: La_2O_3 (99,99%, Sigma Aldrich), Nb_2O_5 (99,99%, Alfa Aesar), Pr_6O_{11} (99,99%, Sigma Aldrich) oraz Tb_4O_7 (99,99%, Sigma Aldrich). Tlenek lantanu, przed ważeniem, został wygrzany w temperaturze 900°C przez 12 h w celu usunięcia zaadsorbowanego dwutlenku węgla oraz wody. W pierwszym etapie syntezy, naważone w odpowiedniej proporcji odczynniki chemiczne były ucierane w moździerz agatowym przez 30 min. Ucieranie odbywało się w izopropanolu w celu zwiększenia dyspersji tlenków w objętości całego proszku. W celu odparowania pozostałego izopropanolu, moździerz umieszczano w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100°C na 30 min. Wysuszone proszki prasowano jednoosiowo, pod ciśnieniem 400 MPa, w okrągłe pastylki z wykorzystaniem prasy hydraulicznej oraz matrycy o średnicy 12 mm. Następnie pastylki wygrzewano w piecu komorowym w temperaturze 1200°C przez 12 godzin, gdzie tempo grzania i chłodzenia pieca wynosiło $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Pastylki po I etapie syntezy zostały skruszone i utarte w moździerz agatowym oraz ponownie sprasowane z użyciem tych samych parametrów prasowania. W II etapie syntezy pastylki zostały spieczone w piecu komorowym w temperaturze 1400°C przez 24 godziny, gdzie tempo grzania i chłodzenia wynosiło $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

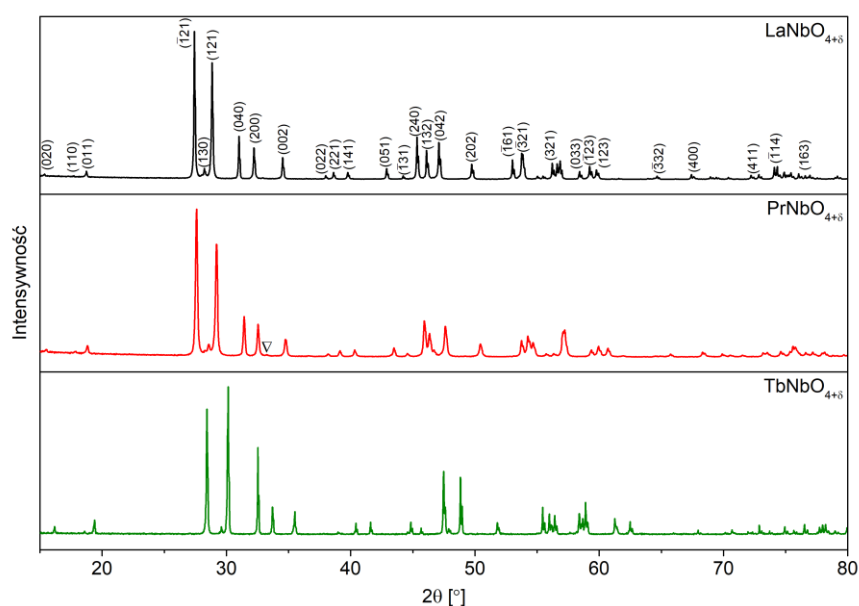
Po II etapie syntezy pastylki zostały skruszone. Część proszku została przeznaczona do badań strukturalnych, w tym badań dyfraktometrii rentgenowskiej zaś pozostała część proszków została sprasowana i spieczona w tych samych warunkach, jak w II etapie w celu otrzymania pastylek do badań mikrostruktury oraz przewodności. Pastylki przed naniesieniem elektrod platynowych zostały zbadane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej oraz poddane badaniom gęstości metodą Archimedesesa.

6. WYNIKI BADAŃ

6.1. Wyniki badań strukturalnych

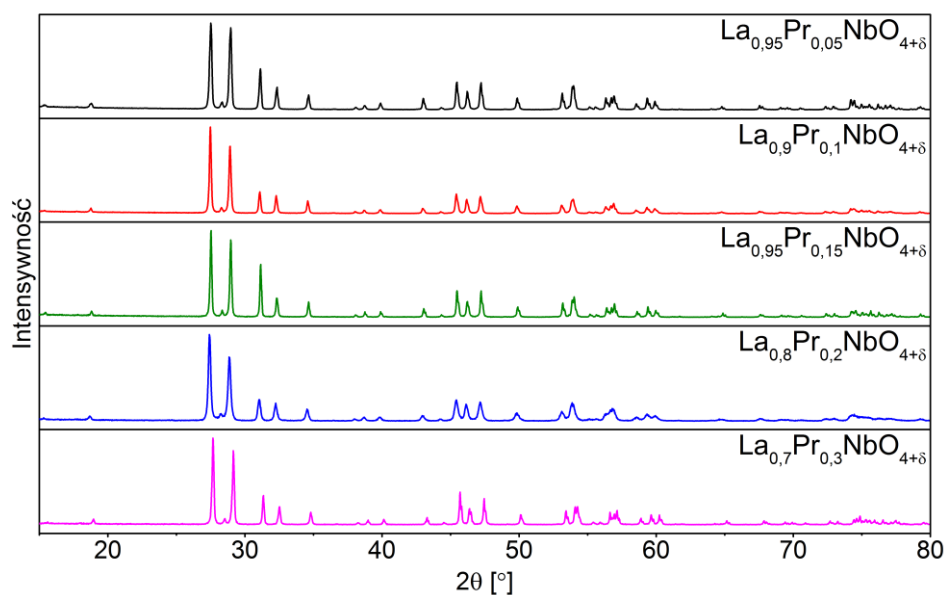
6.1.1. Dyfraktometria rentgenowska

Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej w temperaturze pokojowej, zmierzone dla próbek niedomieszkowanych zostały zaprezentowane na rysunku 6.1. Na dyfraktogramie zostały zaznaczone wskaźniki Millera płaszczyzn pochodzących od fazy jednoskośnej fergusonitu, charakterystycznej dla niedomieszkowanego niobianu lantanu (I 2/c) [115]. W próbce niobianu prazeodymu zaobserwowano dodatkowy refleks o niskiej intensywności (oznaczony trójkątem na dyfraktogramie), który może być przypisany do fazy Pr_3NbO_7 [153]. Faza RE_3NbO_7 nie została zaobserwowana w pozostałych próbkach.

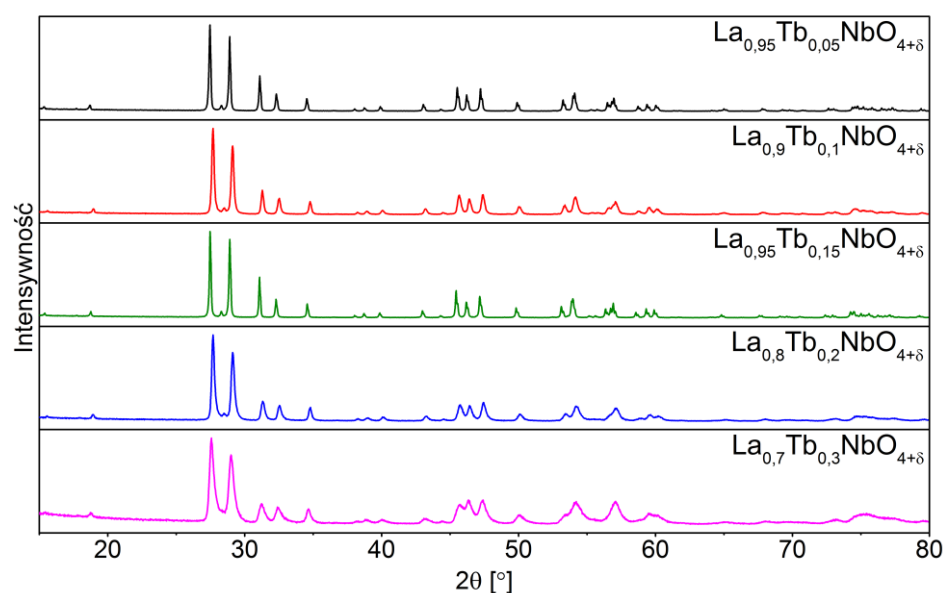


Rysunek 6.1. Dyfraktogramy próbek $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$, zmierzone w temperaturze pokojowej.

Zmierzone w temperaturze pokojowej dyfraktogramy dla próbek $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zostały przedstawione odpowiednio na rysunku 6.2 oraz rysunku 6.3. Analiza dyfraktogramów wykazała, że wszystkie zsyntezowane materiały mają strukturę jednoskośną, podobnie jak niedomieszkowany niobian lantanu. W pełnym zakresie zastosowanego podstawienia pierwiastkiem metali ziem rzadkich (od $x=0,05$ do $x=0,3$) nie zauważono refleksów pochodzących od obcych faz, co świadczy o nieprzekroczeniu progu rozpuszczalności zastosowanej domieszki.

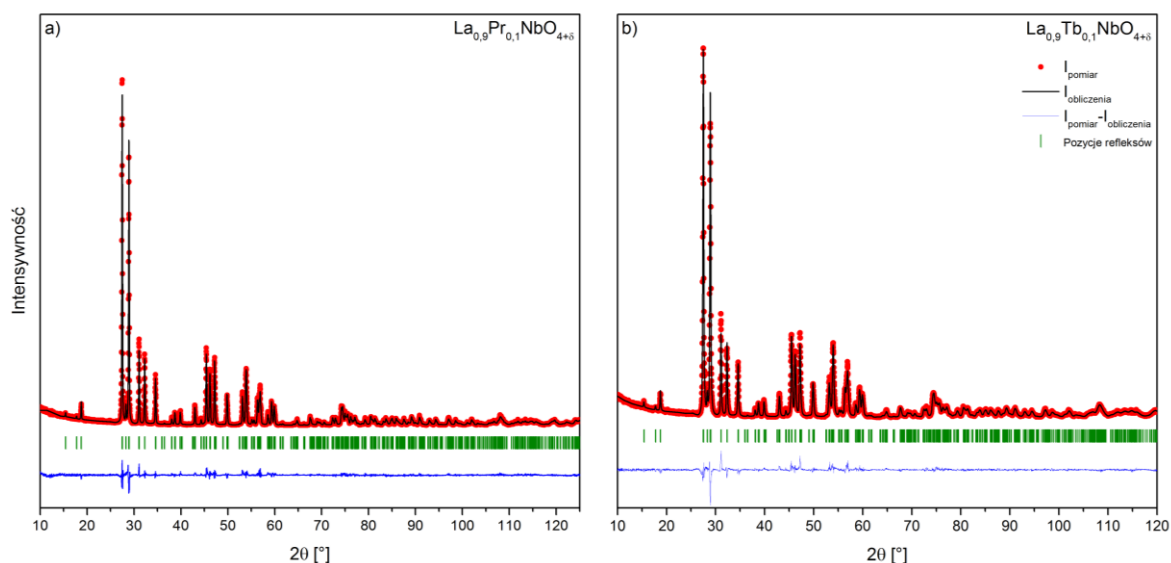


Rysunek 6.2. Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zmierzone w temperaturze pokojowej.



Rysunek 6.3. Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zmierzone w temperaturze pokojowej.

Wszystkie dyfraktogramy zostały poddane analizie Le Baila za pomocą oprogramowania FullProf Suite w celu wyznaczenia parametrów komórek elementarnych [154]. Jakość uzyskanych modeli określano za pomocą parametrów dopasowania - R_{wp} (z ang. *Rietveld weighted profile*), χ^2 oraz porównania krzywej różnicowej danych pomiarowych oraz danych uzyskanych na podstawie symulacji wykonanej na bazie uzyskanych parametrów komórki elementarnej. Jako strukturę początkową, na podstawie której otrzymano parametry komórek elementarnych poszczególnych związków, użyto odpowiednio struktury: jednoskośną niobianu lantanu, niobianu prazeodymu i niobianu terbu [65,78]. Przykładowe wyniki przeprowadzonej analizy Le Baila zostały zaprezentowane na rysunku 6.4, natomiast wyznaczone wartości parametrów komórki elementarnej dla analizowanych próbek zostały przedstawione w tabeli 6.1.

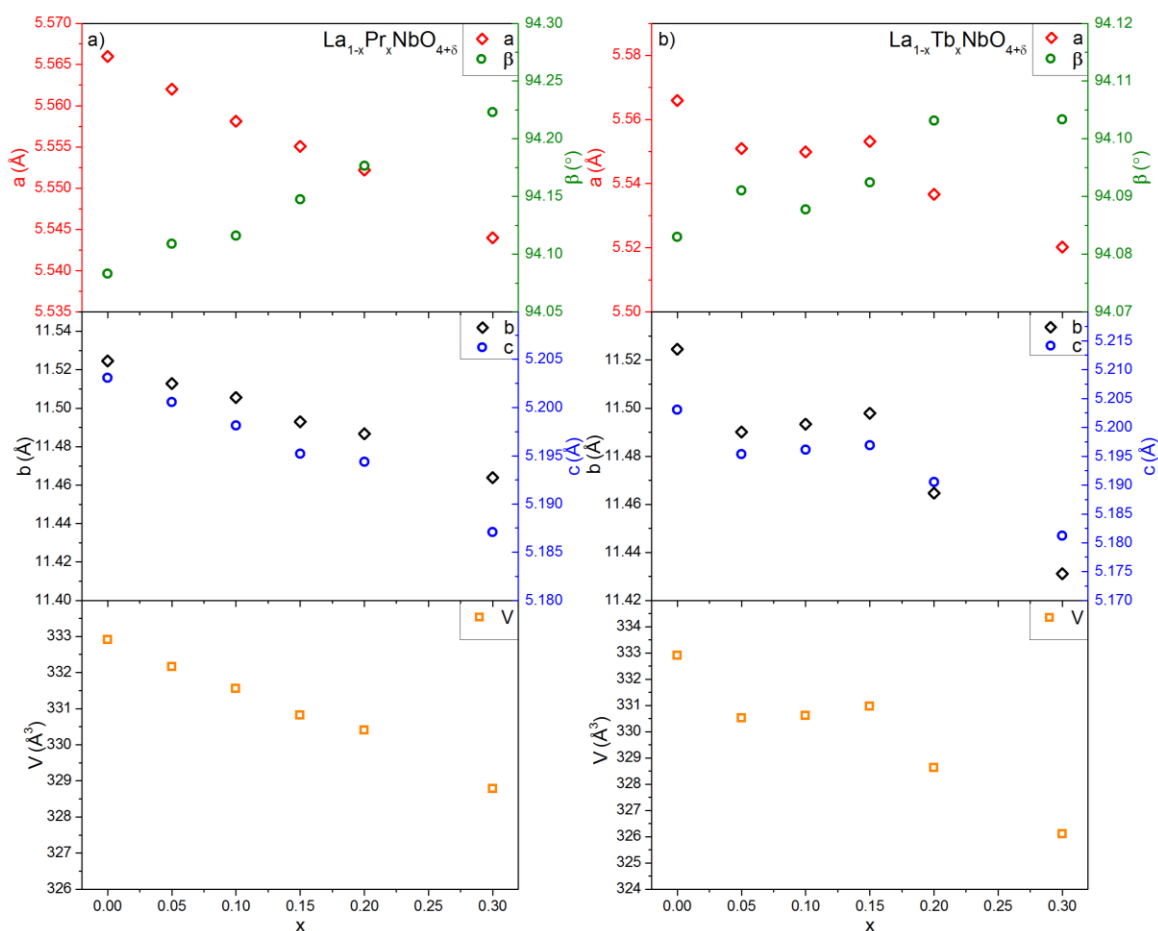


Rysunek 6.4. Graficzna reprezentacja wyników analizy Le Baila dla próbek a) $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$. Czerwone punkty oraz czarna linia prezentują dane pomiarowe oraz dopasowany profil zaś niebieska linia wykres różnicowy. Zielonymi znacznikami oznaczono pozycje refleksów dyfrakcyjnych.

Tabela 6.1. Wartości wyznaczonych parametrów komórki elementarnej badanych próbek.

Próbka	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	R _{wp} (%)	χ^2 (%)
LaNbO _{4+δ}	5,566(1)	11,524(1)	5,203(1)	94,083(1)	332,90(1)	19,4	4,17
PrNbO _{4+δ}	5,498(1)	11,340(1)	5,158(1)	94,554(1)	320,60(1)	16,9	2,89
TbNbO _{4+δ}	5,350(1)	11,038(1)	5,088(1)	94,700(1)	299,45(1)	24,0	2,36
La _{0,95} Pr _{0,05} NbO _{4+δ}	5,562(1)	11,513(1)	5,201(1)	94,109(1)	332,16(1)	26,0	3,93
La _{0,9} Pr _{0,1} NbO _{4+δ}	5,558(1)	11,505(1)	5,198(1)	94,115(1)	331,56(1)	15,4	2,13
La _{0,85} Pr _{0,15} NbO _{4+δ}	5,555(1)	11,493(1)	5,195(1)	94,147(1)	330,81(1)	17,1	1,82
La _{0,8} Pr _{0,2} NbO _{4+δ}	5,552(1)	11,487(1)	5,194(1)	94,176(1)	330,65(1)	16,8	2,49
La _{0,7} Pr _{0,3} NbO _{4+δ}	5,544(1)	11,464(1)	5,187(1)	94,223(1)	328,77(1)	22,9	2,56
La _{0,95} Tb _{0,05} NbO _{4+δ}	5,551(1)	11,490(1)	5,195(1)	94,091(1)	330,52(1)	21,9	4,99
La _{0,9} Tb _{0,1} NbO _{4+δ}	5,550(1)	11,493(1)	5,196(1)	94,087(1)	330,61(1)	12,4	2,14
La _{0,85} Tb _{0,15} NbO _{4+δ}	5,543(1)	11,498(1)	5,197(1)	94,092(1)	330,97(1)	17,6	8,42
La _{0,8} Tb _{0,2} NbO _{4+δ}	5,537(1)	11,465(1)	5,190(1)	94,103(1)	328,63(1)	13,3	1,89
La _{0,7} Tb _{0,3} NbO _{4+δ}	5,520(1)	11,431(1)	5,181(1)	94,103(1)	326,11(1)	13,6	2,16

Zmiana wartości parametrów komórki elementarnej w funkcji ilości zastosowanego podstawnika została zaobserwowana zarówno dla próbki z podstawnikiem terbowym oraz prazeodymowym, zmiany te zostały zaprezentowane graficznie na rysunku 6.5. Wraz ze wzrostem zawartości pierwiastka metali ziem rzadkich w obydwu grupach zaobserwowano spadek wartości stałych sieci oraz objętości komórki elementarnej oraz wzrost wartości kąta beta. Dla próbek z prazeodymem zmiany te są monotoniczne w całym zakresie zawartości podstawnika, zaś dla próbek zawierających terb – zależność ta jest niemonotoniczna.

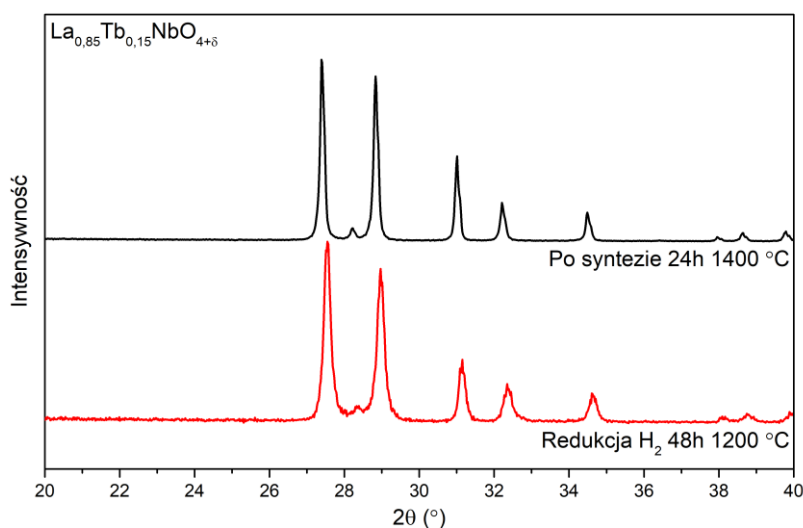


Rysunek 6.5. Wartości parametrów oraz objętości komórki elementarnej w funkcji zawartości zastosowanej domieszki dla próbek: a) $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$.

Badanie wpływu warunków redukujących na strukturę próbek z grupy domieszkowanego niobianu lantanu zostało przeprowadzone na przykładzie próbki $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$. Wyniki zostały przedstawione na rysunku 6.6 zaś wyniki analizy Le Baila w tabeli 6.2. Wyniki badań pokazały, że wygrzewanie w wodorze przez 48 godzin bardzo słabo wpłynęło na wartości parametrów komórki elementarnej, z kolei objętość komórki elementarnej zmalała o $0,5 \text{ \AA}^3$. Poza przesunięciem pozycji refleksów dyfrakcyjnych w kierunku większych wartości kąta 2θ nie zaobserwowano dodatkowych efektów takich jak zmiana względnych intensywności refleksów lub pojawienie się nowych refleksów, co świadczy o tym, że materiał jest stabilny w warunkach redukujących.

Tabela 6.2. Wyniki analizy Le Baila dla próbki $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ po syntezie badanego proszku w atmosferze powietrza oraz po wygrzewaniu w wodorze.

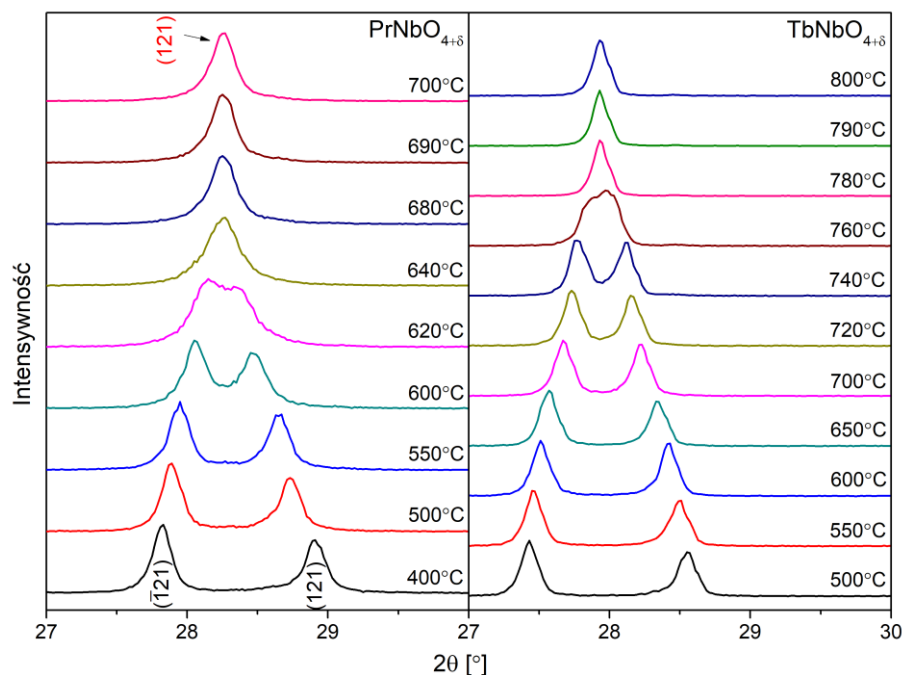
Próbka	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	R _{wp} (%)	χ^2 (%)
Wytworzona w powietrzu	5,543(1)	11,498(1)	5,197(1)	94,09(1)	330,97(1)	17,6	8,42
Wygrzana w wodorze	5,548(1)	11,494(1)	5,196(1)	94,07(1)	330,49(1)	13,5	5,02



Rysunek 6.6. Porównanie dyfraktogramów uzyskanych dla proszku po syntezie oraz proszku poddanego próbie redukcji dla próbki $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$.

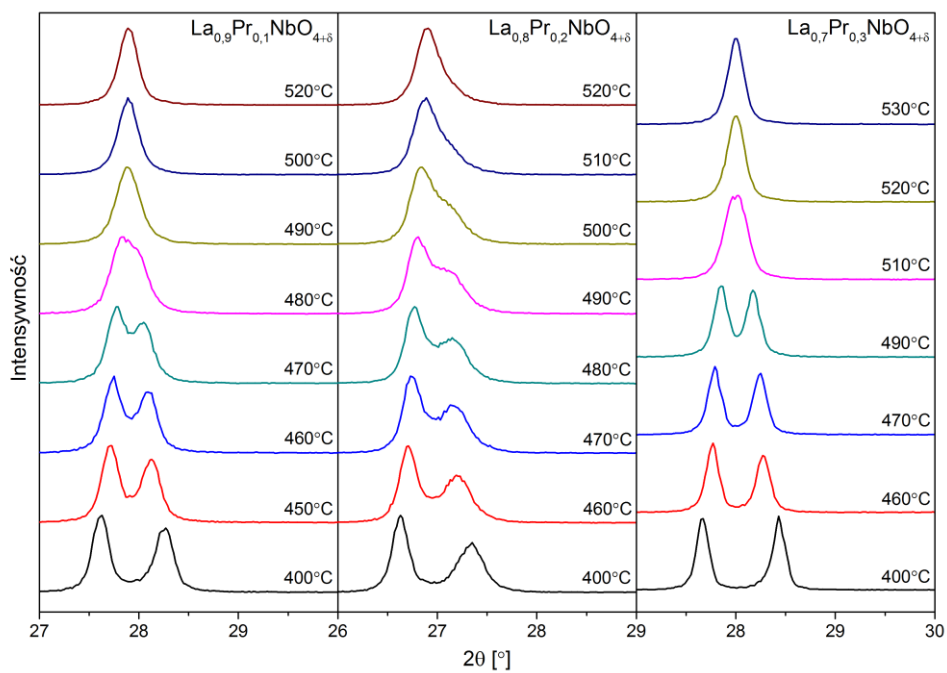
6.1.2. Wysokotemperaturowa dyfraktometria rentgenowska

Wyniki badań metodą wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej zmierzone dla niobianu prazeodymu oraz niobianu terbu zostały przedstawione na rysunku 6.7.

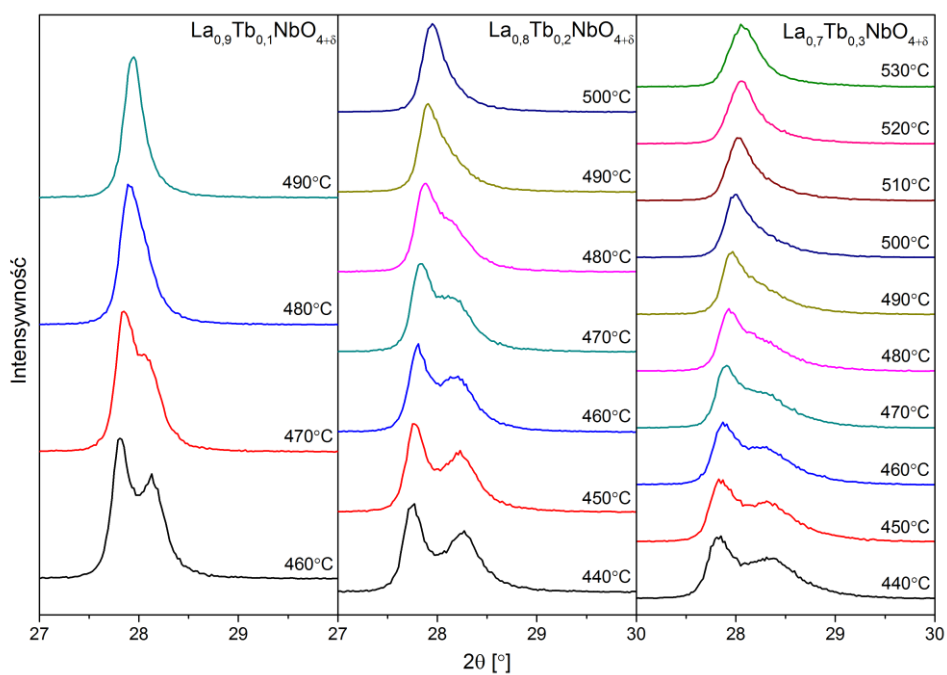


Rysunek 6.7. Dyfraktogramy próbek $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ zmierzone w wysokich temperaturach. Wskaźniki Millera dla struktury jednoskośnej zostały opisane czarnym kolorem zaś dla struktury tetragonalnej – kolorem czerwonym.

W obydwu przypadkach możliwe są do zaobserwowania zmiany strukturalne zachodzące w materiałach wraz ze wzrostem temperatury. Zmiany te są widoczne poprzez przesunięcie dwóch refleksów charakterystycznych dla fazy jednoskośnej o wskaźnikach Millera wynoszących odpowiednio $(\bar{1}21)$ oraz (121) . W miarę wzrostu temperatury refleksy te zbliżają się do siebie i w pewnym zakresie temperatur łączą w jeden pojedynczy refleks, który odpowiada płaszczyźnie o wskaźnikach Millera (121) fazy tetragonalnej. Wyniki dla niobianu lantanu z dodatkiem prazeodymu i terbu zostały przedstawione odpowiednio na rysunku 6.8 oraz rysunku 6.9. Dla tej serii próbek także są obserwowane podobne zmiany strukturalne zachodzące wraz ze wzrostem temperatury, jednakże w zależności od zawartości zastosowanego podstawnika zmienia się wartość temperatury, przy której obserwowany jest pojedynczy refleks charakterystyczny dla fazy tetragonalnej. Ze względu na bardzo wąski zakres kątowy pomiarów nie jest możliwe określenie parametrów komórki elementarnej ani zawartości poszczególnych faz w materiale. Dyfraktogramy pokazane na rysunkach 6.7-6.9 pokazują, że we wszystkich przypadkach fazy o strukturze jednoskośnej i tetragonalnej współistnieją ze sobą w pewnym zakresie temperatur. Nawet w dyfraktogramach otrzymanych w najwyższych temperaturach niesymetryczny kształt refleksu (121) sugeruje obecność dwóch faz. Ze względu na to wartości temperatury przemian fazowych (Tabela 6.3) mają charakter jedynie szacunkowy z niepewnością wynoszącą $\pm 30^\circ\text{C}$.



Rysunek 6.8. Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zmierzone w wysokich temperaturach.



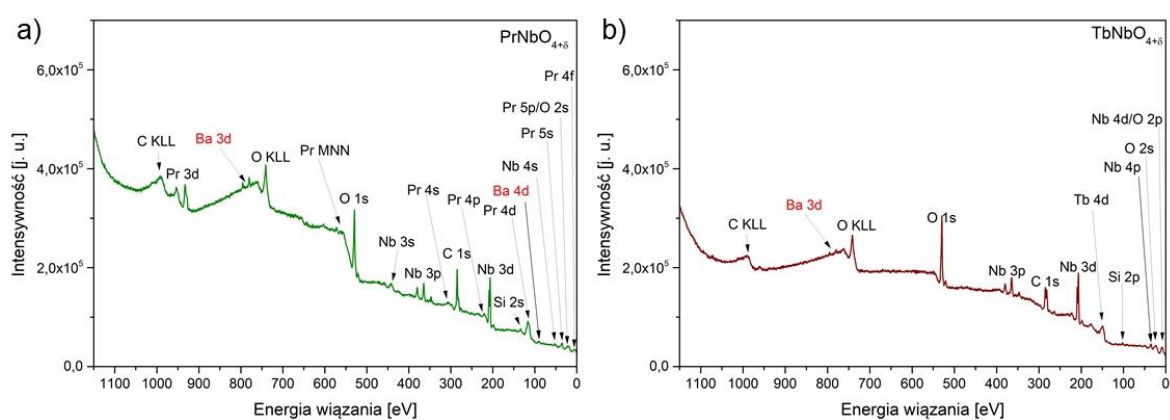
Rysunek 6.9. Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zmierzone w wysokich temperaturach.

Tabela 6.3. Oszacowane temperatury przemian fazowych – T_c , badanych próbek przy pomocy wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Próbka	T_c (°C)
PrNbO _{4+δ}	700
TbNbO _{4+δ}	800
La _{0,9} Pr _{0,1} NbO _{4+δ}	500
La _{0,8} Pr _{0,2} NbO _{4+δ}	520
La _{0,7} Pr _{0,3} NbO _{4+δ}	530
La _{0,9} Tb _{0,1} NbO _{4+δ}	490
La _{0,8} Tb _{0,2} NbO _{4+δ}	500
La _{0,7} Tb _{0,3} NbO _{4+δ}	520

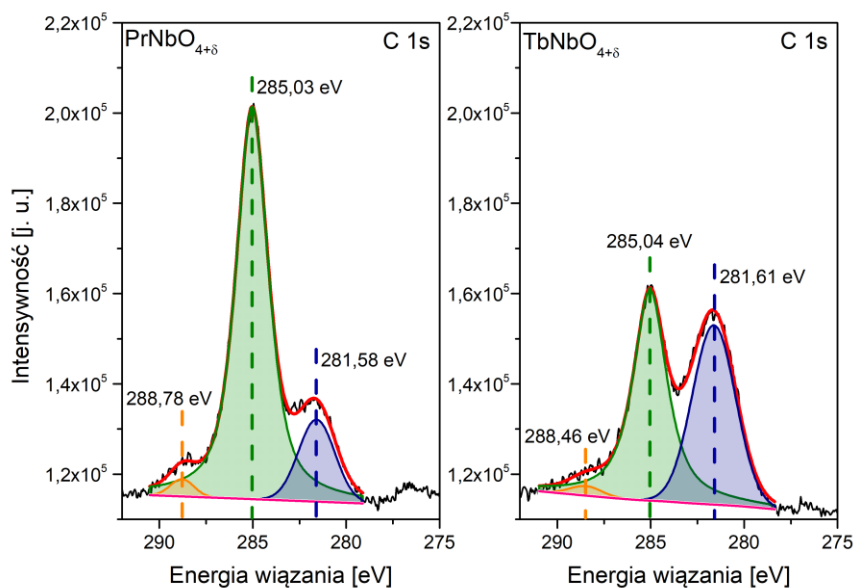
6.1.3. Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

Widma poglądowe próbek PrNbO_{4+δ} oraz TbNbO_{4+δ} zostały przedstawione na rysunku 6.10. Sygnały pochodzące od poszczególnych pierwiastków reprezentują ich obecność na powierzchni próbek. Poza sygnałami charakterystycznymi dla prazeodymu, terbu, niobu oraz tlenu zarejestrowane zostały także sygnały charakterystyczne dla węgla, krzemu oraz baru [143,155,156].



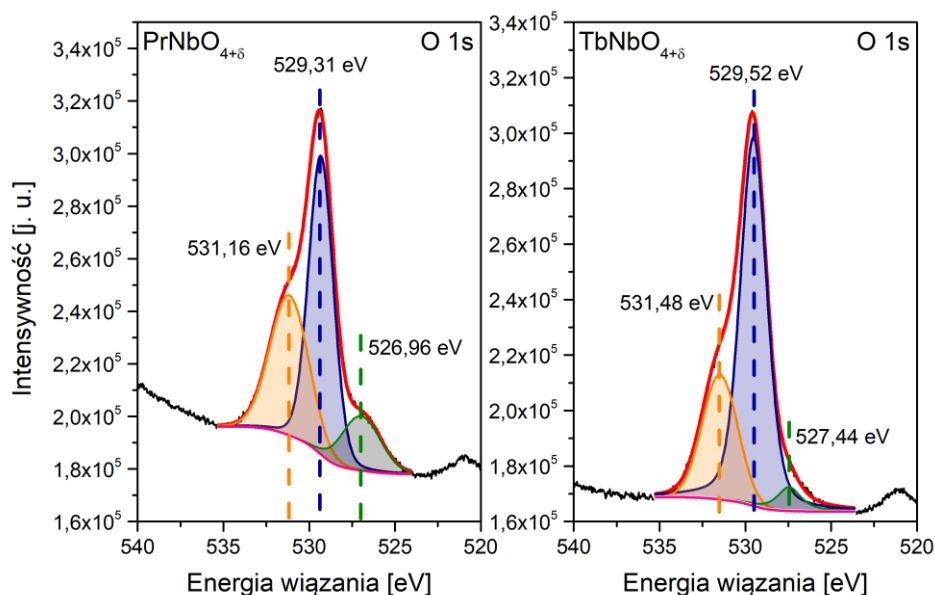
Rysunek 6.10. Widma poglądowe XPS dla próbek: a) PrNbO_{4+δ} oraz b) TbNbO_{4+δ}.

Wyniki badań oraz analizy spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego dla energii wiązania charakterystycznej dla pasma 1s węgla zostały zaprezentowane na rysunku 6.11. Zielonym kolorem zostały oznaczone maksima o energii wiązania 285,0 eV, które są charakterystyczne dla zawsze obecnego w układzie węgla. Maksima o energiach wiązania 288,8 eV oraz 288,5 eV (kolor pomarańczowy) są sygnałem pochodzącym od wiązań C-O oraz C=O, w tym np. tlenku oraz dwutlenku węgla. Maksima o energiach wiązania 281,6 eV (kolor niebieski) pochodzą od wiązania Si-C, które występuje min. w taśmie węglowej, użytej do montażu próbki w aparaturze pomiarowej [156,157].



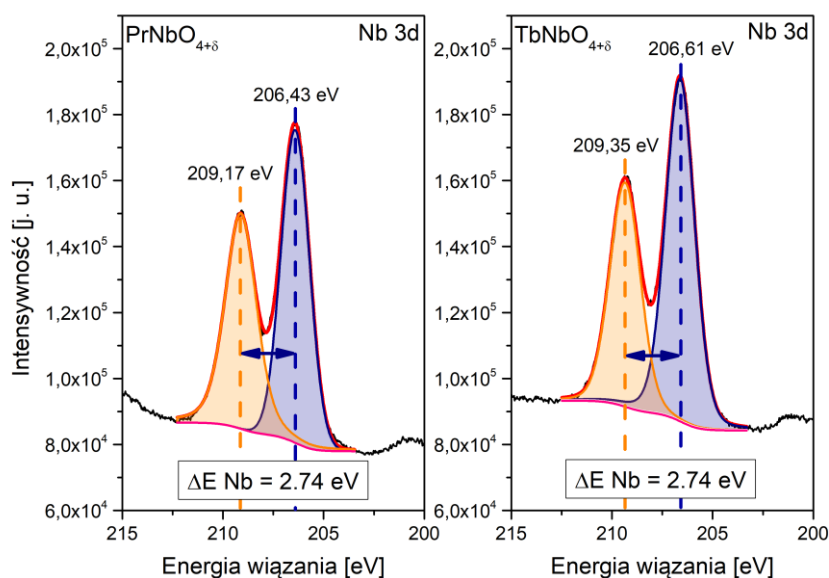
Rysunek 6.11. Widma XPS pasma C 1s w próbkach $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$.

Wyniki badań w zakresie energii wiązania charakterystycznej dla pasma 1s tlenu zostały zaprezentowane na rysunku 6.12. Zmierzone widmo można przedstawić jako profil składający się z trzech składowych. Składowa oznaczona niebieskim kolorem o energii wiązania wynoszącej 529,3 eV dla niobianu prazeodymu oraz 529,5 eV dla niobianu terbu charakteryzuje się największą intensywnością. Wyznaczone energie wiązania są charakterystyczne dla wiązań jonów tlenu z atomami znajdującymi się w strukturze badanych materiałów tj. niobu, prazeodymu oraz terbu [156,158,159]. Maksima o energiach 531,2 eV oraz 531,5 eV (kolor pomarańczowy) odpowiadają wiązaniom O-H [156]. Na rysunku widać także maksima o energiach wiązania 527,0 eV oraz 527,4 eV (kolor zielony) odpowiednio dla niobianu prazeodymu oraz niobianu terbu. Obecność sygnału o podobnych energiach została także zauważona przez innych autorów w materiałach, w których prazeodym mógł znajdować się na mieszanym stopniu utlenienia [158,160–162]. W większości przypadków geneza sygnału dla tych energii wiązania nie została określona. W przypadku badań nad SrPrGaO_4 oraz PrAlO_3 autorzy próbowali powiązać obecność tego sygnału z istnieniem jonów tlenu w pozycjach międzywęzłowych, jednakże ta teza nie znajduje potwierdzenia w innych pracach doświadczalnych oraz teoretycznych [161,162].



Rysunek 6.12. Widma XPS pasma O 1s w próbkach $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$.

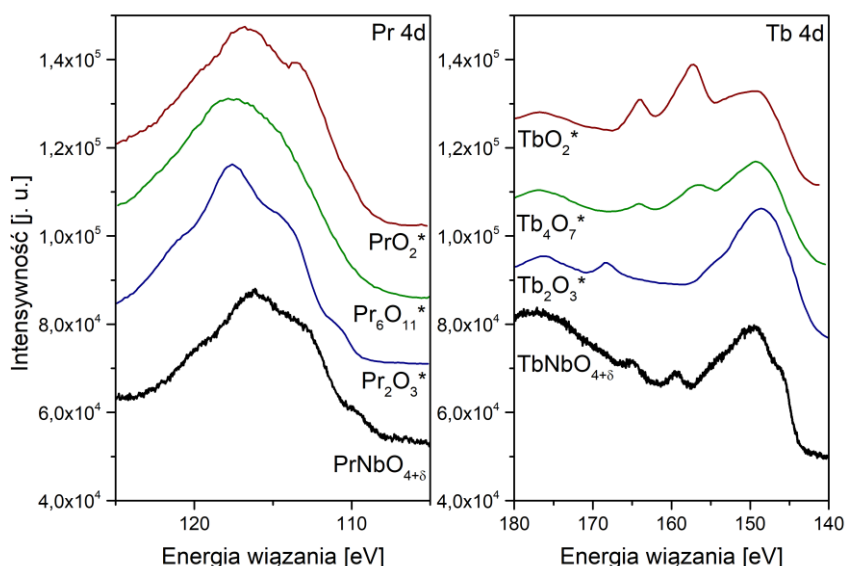
Wyniki badań w przedziale energii wiązania charakterystycznej dla pasma 3d niobu zostały zaprezentowane na rysunku 6.13. Dla niobianu prazeodymu i niobianu terbu wyznaczone pozycje maksimum wyniosły odpowiednio 206,4 eV oraz 206,6 eV (kolor niebieski). W obydwu przypadkach widmo można opisać przy pomocy pojedynczego dubletu o energii rozszczepienia wynoszącej 2,7 eV. Wyznaczone wartości energii rozszczepienia oraz wiązania są charakterystyczne dla niobu charakteryzującego się 5^+ stopniem utlenienia [156,163].



Rysunek 6.13. Widma XPS pasma Nb 3d w próbkach $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$.

Wyniki badań w przedziale energii wiązania charakterystycznej dla pasma 4d prazeodymu oraz 4d terbu zostały zaprezentowane na rysunku 6.14. Wysoki poziom skomplikowania pasma 4d zarówno w przypadku prazeodymu jak i terbu, utrudnia jednoznaczną dekonwolucję widma na pojedyncze sygnały i dublety ($4d_{5/2}$ - $4d_{3/2}$) powiązane z 3^+ lub 4^+ stopniem

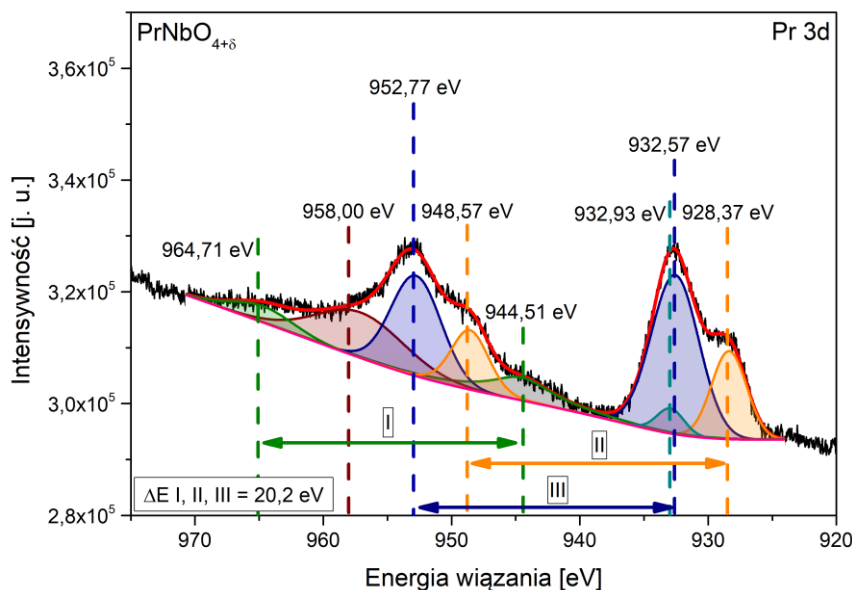
utlenienia pierwiastka [164–167]. Na wykresach poza zmierzonymi widmami XPS (czarna linia) zostały także dodane, w celach porównawczych, widma XPS tlenków prazeodymu oraz terbu o różnych stopniach utlenienia [158,164]. Analiza wykreślonych widm pozwala na stwierdzenie, że dla prazeodymu otrzymane widmo pasma 4d jest podobne jednocześnie do wyników uzyskanych dla Pr_2O_3 oraz Pr_6O_{11} . Dla terbu otrzymany przebieg jest zbliżony do widma otrzymanego dla Tb_4O_7 . Otrzymane relacje pozwalają na postawienie hipotezy, iż w obydwu próbkach pierwiastek metali ziem rzadkich znajduje się na mieszanym stopniu utlenienia $3^+/4^+$.



Rysunek 6.14. Widma XPS pasma Pr 4d, Tb 4d w próbkach $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$. Gwiazdką zostały oznaczone wyniki literaturowe zmierzone dla różnych stopni utlenienia prazeodymu oraz terbu [158,164].

Wyniki badań w zakresie energii wiązania charakterystycznej dla pasma 3d prazeodymu w próbce $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ zostały zaprezentowane na rysunku 6.15. Dekonwolucja widma została przeprowadzona na podstawie ostatnich doniesień literaturowych dotyczących analizy widma tlenku prazeodymu na różnych stopniach utlenienia [168,169]. W przypadku zmierzonego widma możliwe było dopasowanie trzech dubletów $3d_{5/2}$ - $3d_{3/2}$ oraz dwóch pojedynczych sygnałów. Maksima o energiach wiązania 958,0 eV oraz 932,9 eV, są efektem obserwacji innych wzbudzeń w wyniku oddziaływania wewnątrzatomowych [167,170]. Wyznaczone 3 pary pasm charakteryzujące się energią rozszczepienia wynoszącą 20,2 eV, która jest zgodna co do wartości z danymi dostępnymi w bazie danych XPS [156]. Dublety II oraz III są sygnałem pochodzącym odpowiednio od stanów $3d^9 4f^3$ oraz $3d^9 4f^2$ i są one obserwowane zarówno dla prazeodymu na 4^+ stopniu utlenienia (PrO_2) jak i na 3^+ (Pr_2O_3). Dublet I reprezentuje konfigurację $3d^9 4f^1$ i także jest obserwowany niezależnie od stopnia utlenienia prazeodymu, jednakże jego intensywność rośnie wraz z zawartością Pr^{4+} . Ze względu na fakt, iż maksima dubletów I oraz II dla PrO_2 pokrywają się z maksimami dubletów Pr_2O_3 , nie jest możliwe przeprowadzenie

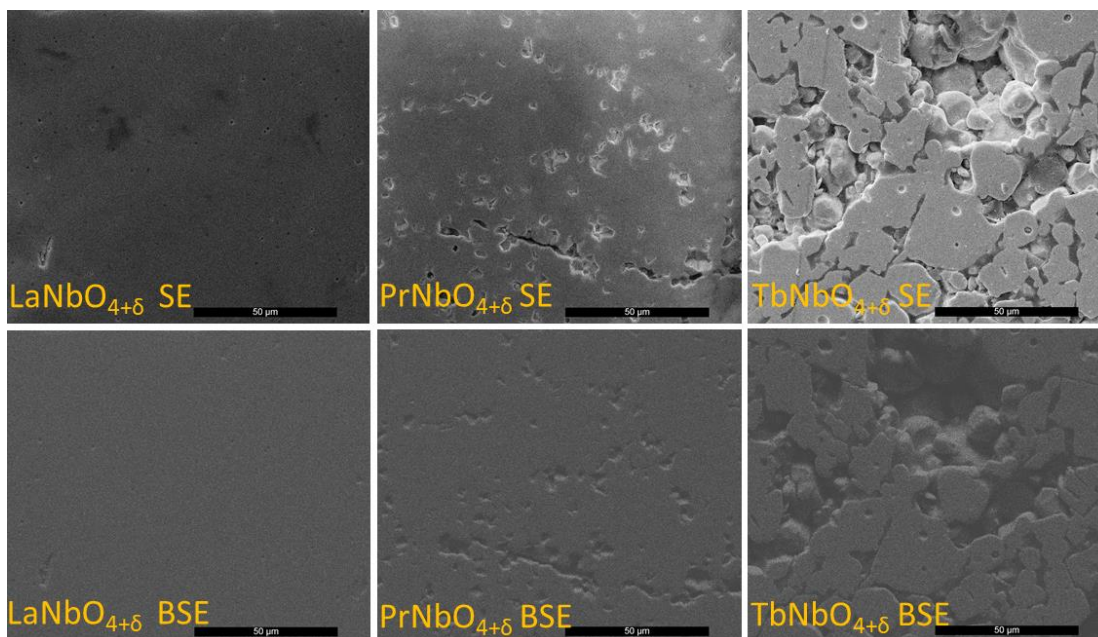
dekonwolucji sygnału, która pozwoliłaby na określenie względnej zawartości prazeodymu na 4+ stopniu utlenienia w próbce [169].



Rysunek 6.15. Widmo XPS pasma Pr 3d w próbce $\text{PrNbO}_{4+\delta}$.

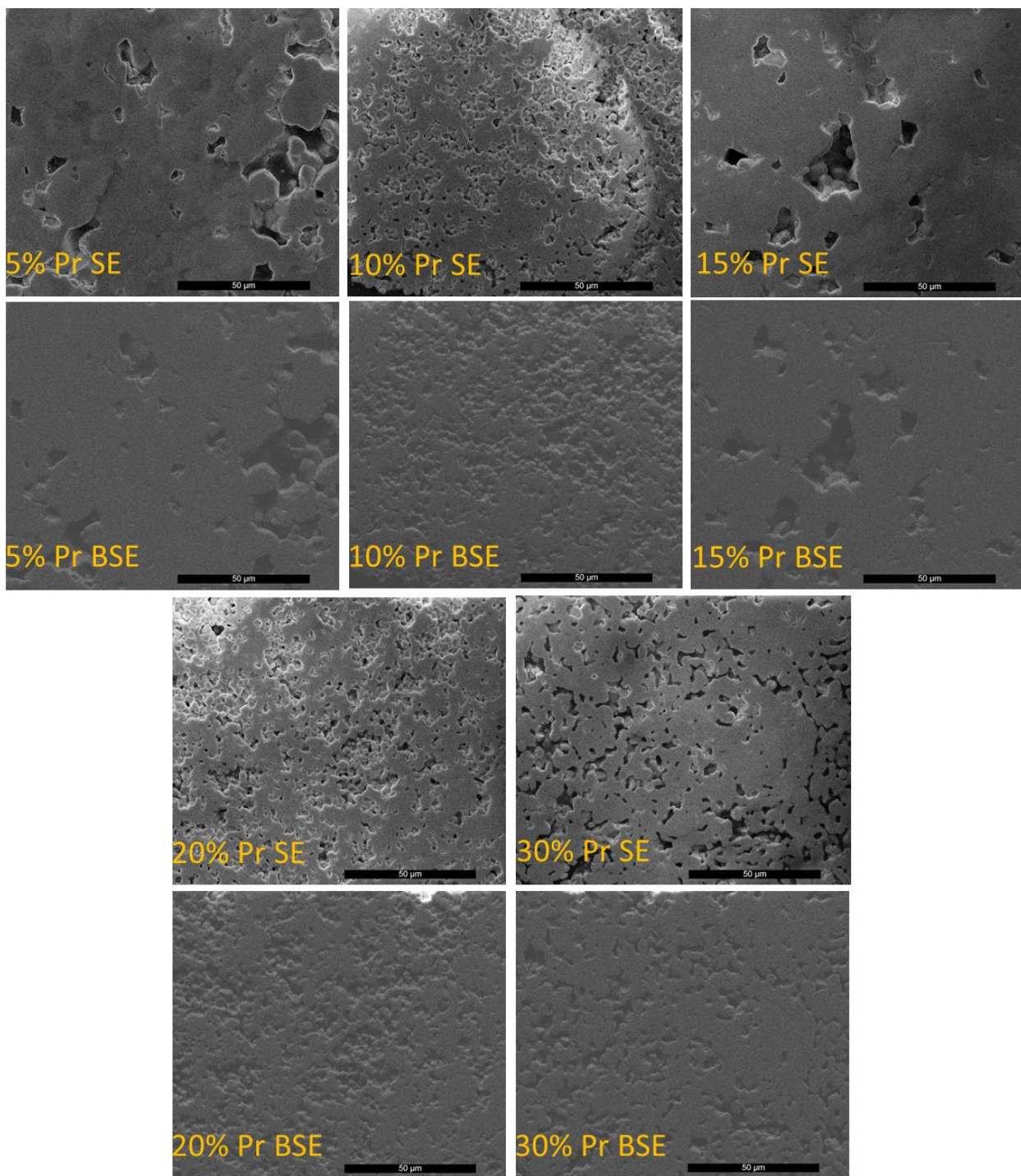
6.1.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Wyniki badań mikrostruktury wypolerowanych przełomów pastylek niobianów ziem rzadkich zostały zaprezentowane na rysunku 6.16. Zsyntezowane pastylki niobianu lantanu charakteryzują się najwyższą gęstością zaś dla niobianu terbu uzyskana gęstość jest najniższa. Jest to związane z obecnością porów. Niobian terbu charakteryzuje się najniższym stopniem spieczenia próbki w porównaniu do pozostałych związków. Na jego powierzchni można zauważyć dużą liczbę porów o różnych rozmiarach nawet do o rozmiarze rzędu kilku mikrometrów. Widoczne pojedyncze ziarna charakteryzują się dużym rozrzutem wielkości od kilku do ponad 20 mikrometrów. W przypadku niobianu prazeodymu średnice porów są rzędu kilku mikrometrów i charakteryzują się niskim rozrzutem rozmiarów. Wyniki badań powierzchni próbek przy pomocy detektora elektronów wstecznie rozproszonych pozwoliły na określenie składu fazowego materiałów, jako jednorodny.



Rysunek 6.16. Zdjęcia mikrostruktury wypolerowanych przełomów niobianów ziem rzadkich – $\text{RENbO}_{4+\delta}$ w trybie pomiaru elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).

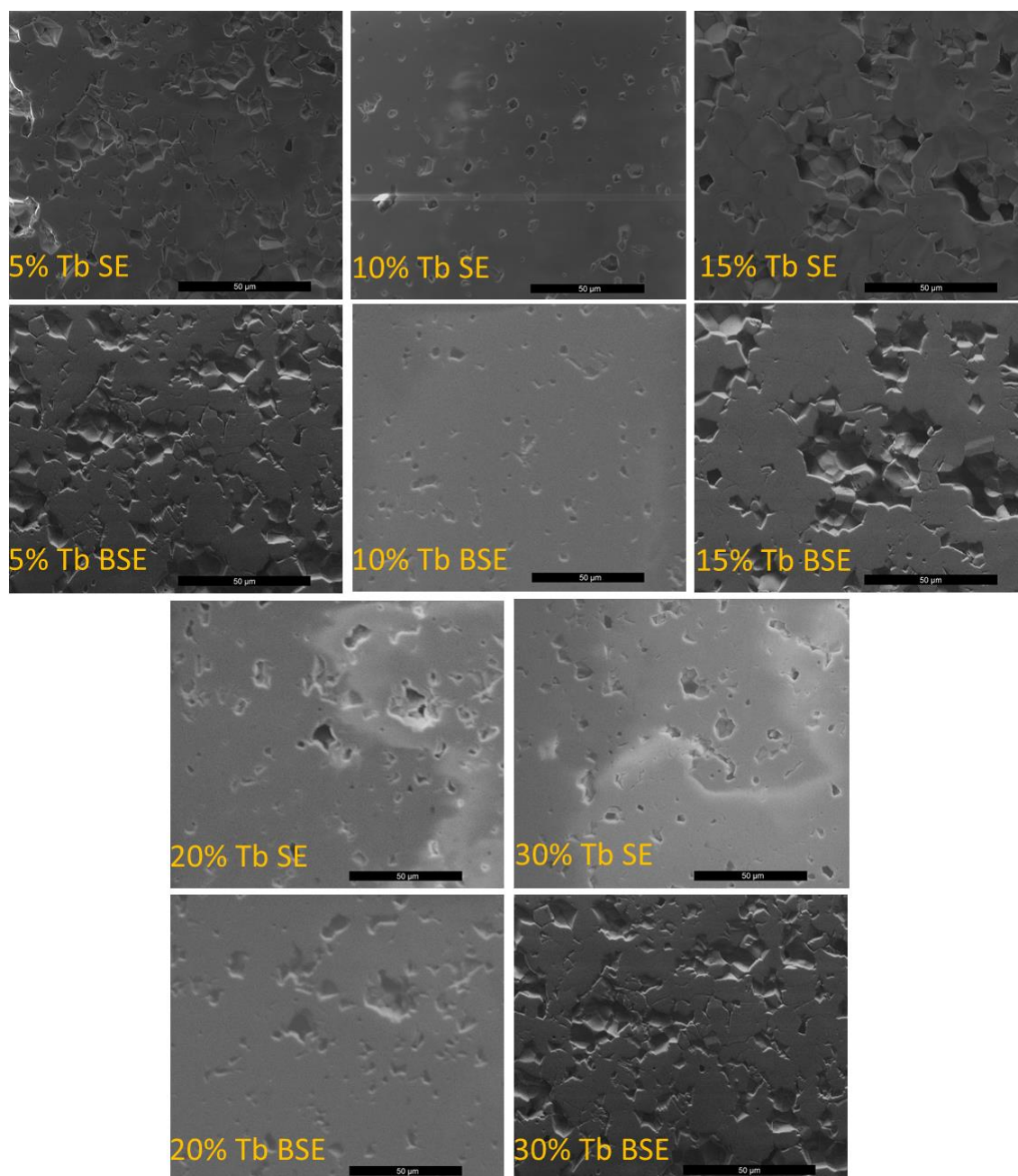
Zdjęcia przełomów próbek $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zostały zaprezentowane na rysunku 6.17. Wszystkie otrzymane próbki charakteryzują się wyższą porowatością niż niedomieszkowany niobian lantanu i niobian prazeodymu. Pastylki znacznie różnią się pod względem mikrostruktury. Próbka zawierająca 5% prazeodymu charakteryzuje się niską porowatością, na którą składają się nieliczne duże pory o przekroju do nawet 20 μm . Mikrostruktura materiału zawierającego 10% prazeodymu znacznie różni się od mikrostruktury opisanej dla próbki zawierającej 5% podstawnika. W tym przypadku obserwowana jest duża porowatość przekroju, na którą składają się liczne pory o rozmiarze znacznie poniżej 10 μm . Mikrostruktura próbek zawierających 20% oraz 30% prazeodymu, jest podobna do mikrostruktury próbki zawierającej 10% prazeodymu. W przypadku próbki zawierającej 15% prazeodymu, mikrostruktura jest podobna do mikrostruktury opisanej dla próbki z 5% podstawnika. W przypadku wszystkich pastylek badania wykonane przy pomocy detektora elektronów wstecznie rozproszonych nie wykazały obecności obcych faz bądź faz charakteryzujących się inną stechiometrią względem całego materiału.



Rysunek 6.17. Zdjęcia mikrostruktury wypolerowanych przełamów próbek niobianu lantanu domieszkowanego prazeodymem – $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w trybie pomiaru elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).

Zdjęcia wypolerowanych przełamów pastylek niobianu lantanu z dodatkiem terbu zostały zaprezentowane na rysunku 6.18. Mikrostruktura otrzymanych pastylek jest podobna do tej otrzymanej w przypadku niobianu lantanu z prazeodymem. Próbki zawierające 10%, 20% oraz 30% terbu charakteryzują się niską porowatością. Na powierzchni ich przełamów obserwowane są pory o rozmiarach dochodzących do $10\ \mu\text{m}$. W próbkach zawierających 20% oraz 30% terbu, możliwe do zaobserwowania są także pojedyncze pory o rozmiarze wynoszącym maksymalnie

25 μm . W przypadku próbek zawierających 5% oraz 15% terbu obserwowane pory charakteryzują się rozmiarami wynoszącymi ponad 10 μm . Pory w tych materiałach są znacznie większe niż pozostałych próbkach oraz zajmują większą powierzchnię przekroju próbki. Badania wykonane z wykorzystaniem detektora elektronów wstecznie rozproszonych, podobnie jak w przypadku pozostałych próbek, nie wykazały obecności obcych faz.



Rysunek 6.18. Zdjęcia mikrostruktury wypolerowanych przełomów próbek niobianu lantanu domieszkowanego terbem – $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w trybie pomiaru elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).

6.1.5. Badanie gęstości metodą Archimedesesa

Wyniki badań gęstości wytworzonych pastylek przy pomocy metody Archimedesesa zostały zaprezentowane w tabeli 6.4. W niobianach ziem rzadkich najwyższa gęstość względna została

zmierzona dla niobianu lantanu i wyniosła ona 100 ± 2 %. Najniższą gęstością spośród wszystkich próbek charakteryzował się niobian terbu, gdzie zmierzona wartość wyniosła 78 ± 1 % gęstości teoretycznej. Gęstości próbek niobianu lantanu zawierających pierwiastki metali ziem rzadkich mieszczą się w przedziale od 85 % do 99 % gęstości teoretycznej. Gęstość względna materiałów nie zależy wprost od zawartości terbu i prazeodymu.

Tabela 6.4. Wyniki badań gęstości badanych próbek metodą Archimedesusa.

Próbka	Gęstość [g/cm^3]		Porowatość [%]			
	Teoretyczna	Doświadczalna	Względna	Całkowita	Otwarta	Zamknięta
LaNbO_4	5,900	5,901	100	x	x	x
$\text{PrNbO}_{4+\delta}$	6,168	6,017	97,5	2,5	x	x
$\text{TbNbO}_{4+\delta}$	7,003	5,319	78,0	22,0	x	x
$\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$	5,915	5,700	96,4	3,6	x	x
$\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$	5,928	5,041	85,0	15,0	7,0	8,0
$\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$	5,943	5,564	93,6	6,4	2,3	4,1
$\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$	5,948	5,771	97,0	3,0	x	x
$\text{La}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$	5,986	5,408	90,3	9,7	x	x
$\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$	5,963	5,904	99,0	1,0	x	x
$\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$	5,981	5,960	99,6	0,4	x	x
$\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$	5,995	5,260	87,8	12,3	3,1	9,2
$\text{La}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$	6,058	5,536	91,4	8,6	4,6	4,0
$\text{La}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$	6,145	5,525	89,9	10,1	5,4	4,7

6.1.6. Dyskusja wyników badań strukturalnych

Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej wskazują, iż w zastosowanym zakresie podstawienia lantanu w podsięci A zarówno prazeodymem jak i terbem możliwe jest uzyskanie jednofazowych materiałów. Jedynie próbka $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ zawierała bardzo niewielką ilość obcej fazy. Brak obecności faz zawierających bar sugeruje, że obecność baru zaobserwowana w widmie XPS wynika najprawdopodobniej z zanieczyszczenia powierzchniowego. Wyniki badań mikrostruktury wskazują, że zastosowane warunki syntezy były właściwe dla niobianu lantanu, niobianu prazeodymu oraz domieszkowanego niobianu lantanu a ich mikrostruktura słabo zależy od zawartości podstawnika.

Związki $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w temperaturze pokojowej mają taką samą strukturę krystaliczną jak niedomieszkowany niobian lantanu, przy czym, wraz z rosnącą zawartością podstawnika maleją długości krawędzi komórki elementarnej oraz jej objętość. Ponadto, zaobserwowany wzrost wartości kąta β (Rysunek 6.5) wraz ze wzrostem zawartości terbu i prazeodymu oznacza, że ich obecność zwiększa odkształcenie jednoskośne komórki elementarnej. Stabilizację struktury jednoskośnej potwierdziła również wysokotemperaturowa

dyfraktometria rentgenowska, która wykazała wzrost temperatury strukturalnej przemiany fazowej ze struktury jednoskośnej do tetragonalnej wraz ze wzrostem zawartości Tb i Pr.

Możliwą przyczyną zmiany objętości komórki elementarnej przy podstawianiu lantanu terbem lub prazeodymem jest duża różnica promieni jonowych zastosowanych domieszek w porównaniu do promienia jonowego lantanu (1,16 Å). W zależności od stopnia utlenienia ($3+/4+$) promienie jonowe prazeodymu i terbu wynoszą odpowiednio 1,13 Å i 0,96 Å oraz 1,04 Å i 0,88 Å [87]. Wszystkie podane wartości zostały podane dla założonej liczby koordynacyjnej wynoszącej 8 dla atomu znajdującego się w podsieci A strukturze fergusonitu ABO_4 . Zmniejszenie promienia jonowego prowadzi do skrócenia wiązania RE-O1 od wartości 2,48 Å dla lantanu do 2,35 Å dla terbu. W rezultacie, objętość komórki elementarnej również maleje. O ile w przypadku podstawnika prazeodymowego parametry i objętość komórki elementarnej są monotoniczną funkcją zawartości podstawnika, tak w przypadku terbu monotoniczność nie jest zachowana. Odchylenie od monotonicznej zależności widoczne dla próbek o zawartości terbu między 5% i 15% jest niewielkie, np. w przypadku objętości komórki elementarnej jest związane z odchyleniami rzędu $\pm 0,5 \text{ \AA}^3$. Może być związane np. z różnicami w stopniu utlenienia terbu w poszczególnych próbkach. Wiadomo, na podstawie wyników badań spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego próbek $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$, że zarówno terb jak i prazeodym znajdują na mieszanym stopniu utlenienia, przy czym względny stosunek pierwiastków na $3+/4+$ stopniu utlenienia wydaje się być podobny do stosunku obserwowanego w tlenkach Pr_6O_{11} oraz Tb_4O_7 . Analiza pasma Nb 3d potwierdziła, że pomimo zmiany stopnia utlenienia pierwiastka w podsieci A z $3+$ na $4+$ stopień utlenienia, stopień utlenienia niobu nie ulega zmianie. W przypadku próbek o różnej zawartości podstawnika badania XPS nie zostały przeprowadzone, można jednak oczekiwać podobnego względnego stosunku $\text{RE}^{3+}/\text{RE}^{4+}$ do tego w $\text{RENbO}_{4+\delta}$. Jednocześnie, nie można wykluczyć różnic pomiędzy poszczególnymi domieszkowanymi próbkami. Na przykład, $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ charakteryzuje się najwyższą porowatością wśród próbek zawierających terb, co sugeruje, że kontakt ziaren tlenku z atmosferycznym tlenem w procesie wysokotemperaturowego spiekania tej próbki był większy w porównaniu z pozostałymi próbkami, co mogło spowodować różnice w stopniu utlenienia Tb.

Wzrost temperatury przemiany fazowej wskutek wprowadzenie podstawnika, można również wyjaśnić na podstawie relacji pomiędzy promieniami jonowymi La, Pr i Tb. Promienie jonowe prazeodymu oraz terbu, dla 3 stopnia utlenienia, są niższe niż dla lantanu. W związku z tym maleje odległość pomiędzy atomem RE a tlenem w wielościanie koordynacyjnym REO_8 w komórce elementarnej, co wiąże się ze zwiększeniem energii wiązania zaś większa energia wiązania oznacza, że zmiany strukturalne wymagają większej energii, co z kolei wiąże się z wyższą temperaturą przemiany fazowej [80]. Podobne zjawisko było także obserwowane w przypadku niobianu ceru domieszkowanego lantanem, gdzie wraz z rosnącą zawartością ceru w podsieci lantanu także był obserwowany wzrost temperatury przemiany fazowej [90].

Wyniki wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej pokazały też, że fazy jednoskośna i tetragonalna współistnieją ze sobą w przedziale temperatur około kilkudziesięciu

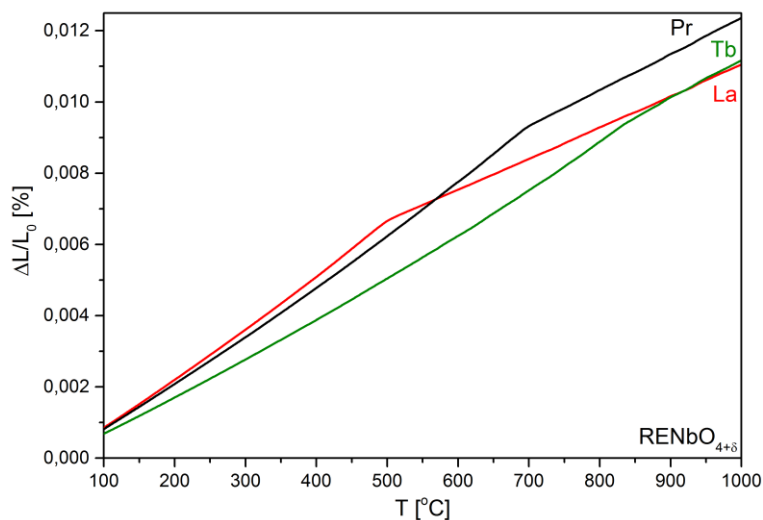
stopni. Takie zjawisko nie powinno być obserwowane w przemianach fazowych drugiego rodzaju, jednakże jest ono obserwowane także w innych badaniach strukturalnych niobianu lantanu [126,171,172]. Współistnienie dwóch faz może być spowodowane mikrostrukturą materiału i/lub nierównomiernym rozkładem zawartości podstawnika w poszczególnych ziarnach. Wpływ mikrostruktury na temperaturę przemiany polega na tym, że ziarna krystaliczne o różnych rozmiarze, charakteryzują się różnymi energiami powierzchniowymi [80]. Duża dystrybucja rozmiaru krystalitów prowadzi do sytuacji, w której w pewnym zakresie temperatury mniejsze (nanometryczne) krystality ulegają przemianie fazowej do struktury tetragonalnej zaś większe wciąż charakteryzują się strukturą jednoskośną. W przypadku próbek zawierających pierwiastek ziem rzadkich, którego zawartość wpływa na temperaturę przemiany fazowej obecność ziaren różniących się zawartością podstawnika oznacza, że różne ziarna charakteryzują się różnymi temperaturami przemiany fazowej.

Badania stabilności struktury próbki pokazały, iż pomimo zastosowania pierwiastka o zmiennej walencyjności oraz poddania materiału wygrzewaniu w warunkach silnie redukujących, nie nastąpiły ani zmiany strukturalne, ani chemiczne. Niewielka zmiana objętości komórki elementarnej sugeruje, iż w wyniku redukcji międzywęzłowy jon tlenu został usunięty ze struktury. Wysoką odporność na warunki redukujące LaNbO_4 potwierdzają także obserwacje Norby'ego i in. [4,6] oraz Lina i in. [111] dla niobianu lantanu domieszkowanego wapniem, gdzie warunki redukujące nie miały wpływu na strukturę materiału.

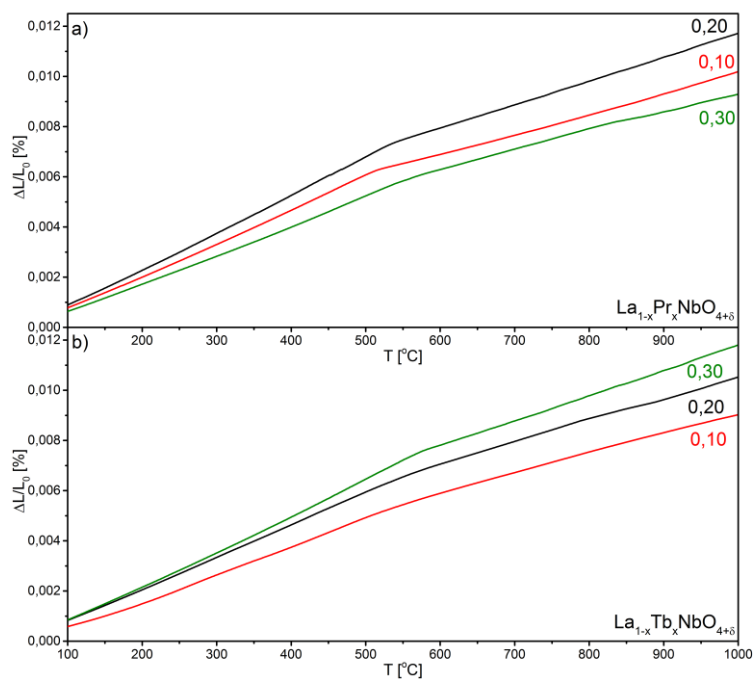
6.2. Właściwości termiczne

6.2.1. Współczynnik rozszerzalności termicznej

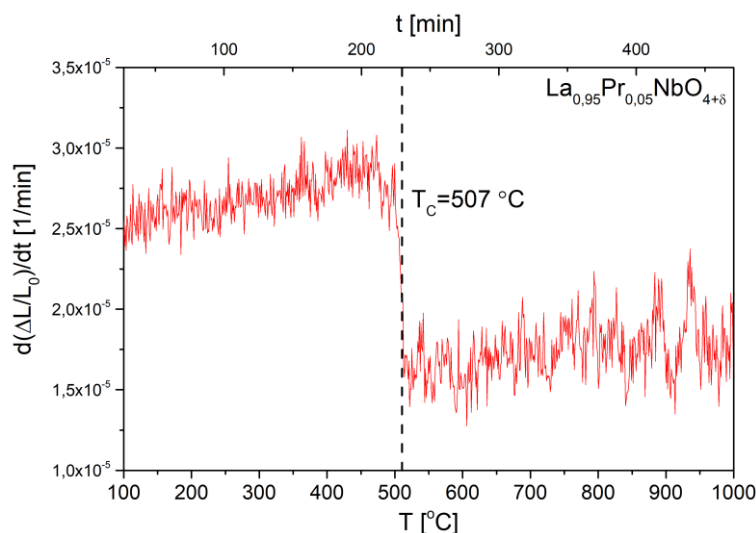
Wyniki pomiarów liniowej rozszerzalności termicznej $\text{RENbO}_{4+\delta}$ (RE= La, Pr, Tb) oraz $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zostały zaprezentowane odpowiednio na rysunku 6.19 oraz rysunku 6.20. W celu zachowania przejrzystości wykresów, zostały zaprezentowane jedynie krzywe dla zawartości odpowiedniego pierwiastka metali ziem rzadkich równej $x= 0,1; 0,2$ oraz $0,3$. W przypadku wszystkich analizowanych próbek obserwowane są dwa obszary o charakterystyce liniowej, z różnymi współczynnikami nachylenia prostych przy czym przejście pomiędzy tymi obszarami jest ciągłe. Obserwowana zmiana współczynnika nachylenia jest związana ze zmianą struktury krystalicznej z niskotemperaturowej, jednoskośnej do wysokotemperaturowej, tetragonalnej [173].



Rysunek 6.19. Wydłużenie względne próbek $\text{RENbO}_{4+\delta}$ (RE= La, Pr, Tb) w funkcji temperatury.



Rysunek 6.20. Wydłużenie względne próbek: a) $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, b) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury.



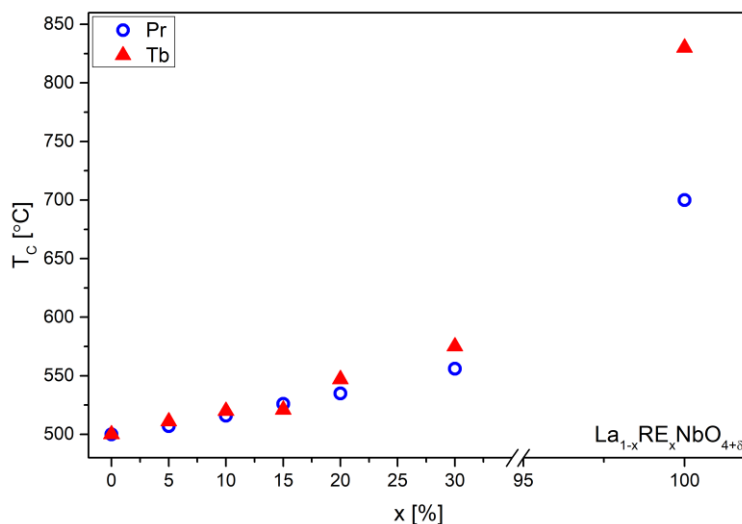
Rysunek 6.21. Pochodna po czasie względnej zmiany długości próbki $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$ wykreślona w funkcji temperatury dla krzywej grzania wraz z zaznaczoną temperaturą, w której zachodzi przemiana fazowa.

Wyznaczone współczynniki rozszerzalności liniowej α zostały zaprezentowane w tabeli 6.5. Dla wszystkich próbek współczynniki dopasowania prostych, R^2 , były większe niż 0,9999. Niepewności zostały oszacowane na podstawie niepewności wyznaczenia współczynnika kierunkowego prostej. Temperatura przemiany fazowej, T_c , była określana jako temperatura, w której obserwowano nieciągłość pierwszej pochodnej zmiany wydłużenia próbki po czasie/temperaturze, co zostało zaprezentowane na rysunku 6.21. Niepewność wyznaczanych wartości temperatury przemiany fazowej była określana na podstawie zakresu temperatury, w którym wartość pochodnej $d(\Delta L)/dt$ ulegała zmianie w wyniku przemiany fazowej w materiale.

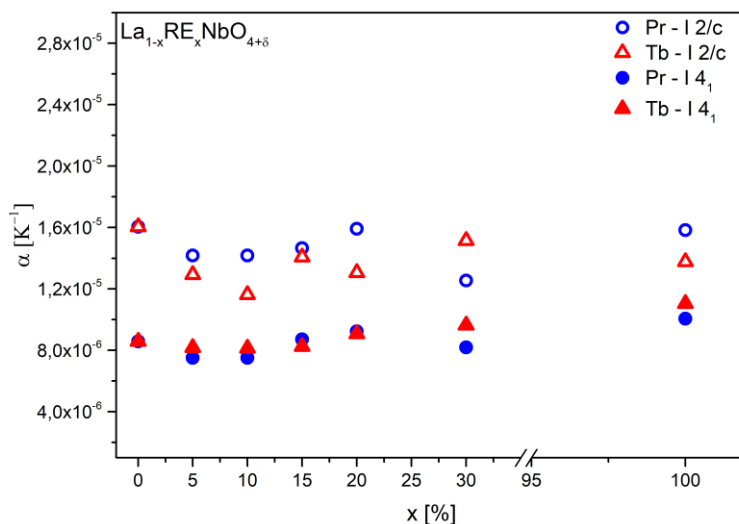
Tabela 6.5. Wyznaczone współczynniki rozszerzalności termicznej (α) dla struktury jednoskośnej i tetragonalnej oraz temperatury przemiany fazowej (T_c) badanych materiałów.

Próbka	α [$10^{-6}/\text{K}$]		T_c [$^{\circ}\text{C}$]
	jednoskośna	tetragonalna	
LaNbO_4	16,0(1)	8,6(1)	500(5)
$\text{PrNbO}_{4+\delta}$	15,8(1)	10,0(1)	700(4)
$\text{TbNbO}_{4+\delta}$	13,8(1)	11,1(1)	850(10)
$\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$	14,2(1)	7,5(1)	507(5)
$\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$	14,2(1)	7,5(1)	516(4)
$\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$	14,6(1)	8,7(1)	526(3)
$\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$	15,9(1)	9,2(1)	535(6)
$\text{La}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$	12,5(1)	8,2(1)	556(9)
$\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$	12,9(1)	8,2(1)	511(3)
$\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$	11,6(1)	8,1(1)	520(9)
$\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$	14,1(1)	8,2(1)	521(9)
$\text{La}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$	13,1(1)	9,1(1)	547(8)
$\text{La}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$	15,1(1)	9,6(1)	575(5)

Temperatura przemiany fazowej rośnie wraz ze wzrostem zawartości zastosowanego podstawnika, zarówno dla prazeodymu jak i dla terbu, co zostało przestawione na rysunku 6.22. Współczynniki liniowej rozszerzalności termicznej (Tabela 6.5), dla struktury jednoskośnej są w zakresie od $11,6$ do $16 \cdot 10^{-6}/K$, natomiast dla struktury tetragonalnej są mniejsze ($7,7$ – $11 \cdot 10^{-6}/K$). Rysunek 6.23 ilustruje zależność współczynników rozszerzalności termicznej od zawartości podstawnika. W przypadku struktury jednoskośnej nie można zauważyć żadnej systematycznej zależności, natomiast α struktury jednoskośnej wydaje się nieznacznie rosnać wraz ze zwiększaniem zawartości Tb i Pr.



Rysunek 6.22. Temperatura przemiany fazowej $La_{1-x}RE_xNbO_{4+\delta}$ ($RE = Pr, Tb$) w funkcji zawartości pierwiastka ziem rzadkich w podsiatki lantanu.

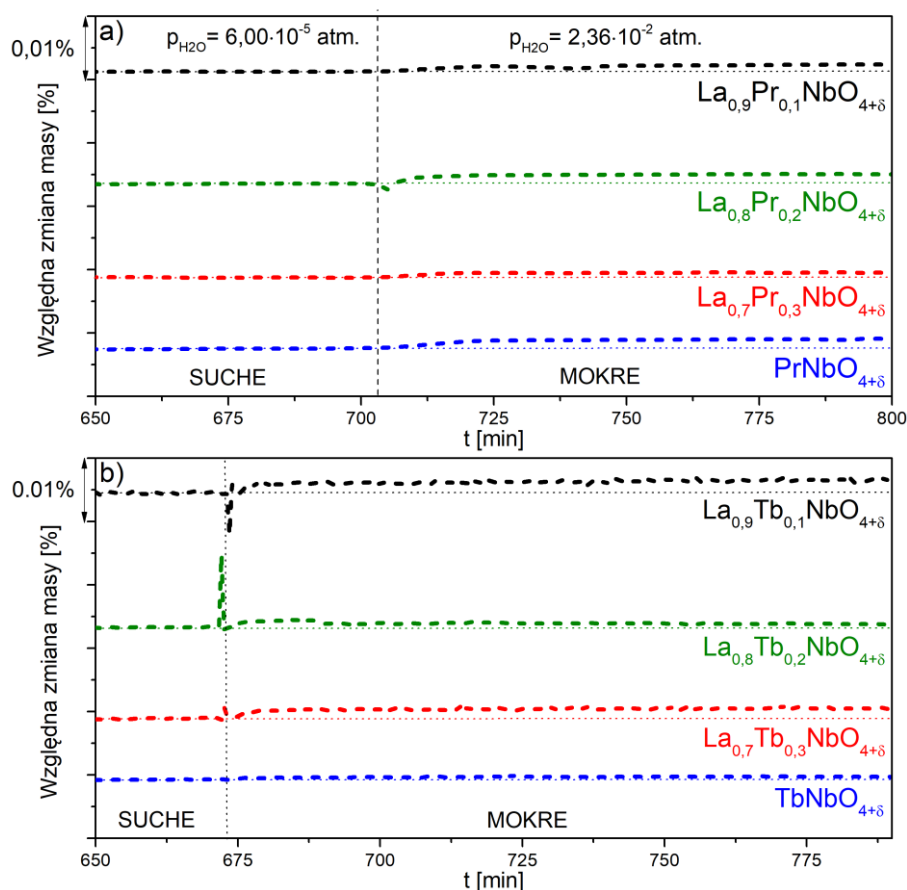


Rysunek 6.23. Wartości współczynników rozszerzalności termicznej $La_{1-x}RE_xNbO_{4+\delta}$ ($RE = Pr, Tb$) w funkcji zawartości pierwiastka ziem rzadkich w podsiatki lantanu dla fazy jednoskośnej (I 2/c) oraz tetragonalnej (I 4₁).

6.2.2. Analiza termogravimetryczna – pomiary w funkcji ciśnienia parcjalej pary wodnej

Zmiany masy badanych próbek w temperaturze $300^\circ C$, zachodzące wskutek zmiany gazu nośnego, z suchego na mokry, zostały zaprezentowane na rysunku 6.24. Zgodnie

z mechanizmem powstawania defektów protonowych zaprezentowanym w równaniach (2.45) oraz (2.46), w wyniku umieszczenia próbki w atmosferze zawierającej parę wodną obserwowany jest wzrost masy dla wszystkich badanych materiałów. Obserwowane zmiany masy są niewielkie, nie przekraczają 0,002% masy początkowej próbki. We wszystkich pomiarach, przed zmianą gazu z suchego na mokry, nie były obserwowane zmiany mas próbek.

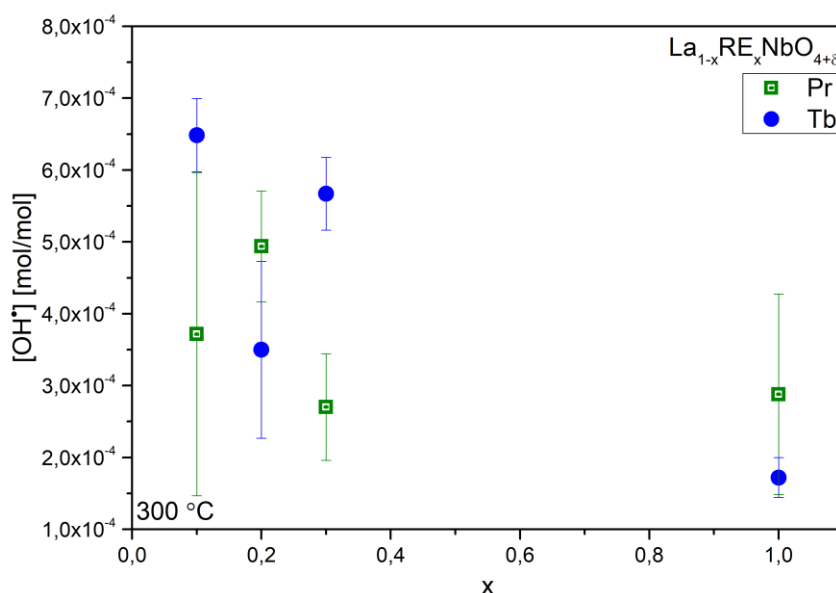


Rysunek 6.24. Względna zmiana masy a) $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji czasu podczas zmiany ciśnienia parcjalnego pary wodnej. Linia przerywana oznacza moment, w którym zmieniono gaz w komorze pomiarowej z suchego na mokry.

Na podstawie zmierzonych zmian mas próbek, korzystając z równania (4.4), wyznaczono koncentrację defektów protonowych, która została zaprezentowana w tabeli 6.6. Koncentracja defektów protonowych w $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ wyznaczona na podstawie pomiarów termogravimetrycznych jest podobna co do rzędu wielkości (10^{-4} mol/mol). Najwyższą koncentracją defektów protonowych charakteryzuje się niobian lantanu domieszkowany w 10% terbem, natomiast najniższą - niobian prazeodymu oraz niobian terbu. Na rysunku 6.25 przedstawiono koncentrację defektów protonowych w funkcji zawartości prazeodymu i terbu. Niepewność pomiarowa poszczególnych punktów jest duża, można jednak zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości pierwiastka ziemi rzadkiej koncentracja defektów protonowych maleje.

Tabela 6.6. Względna zmiana masy wskutek uwodnienia oraz koncentracja defektów protonowych.

Próbka	$\Delta m/m$ (10^{-4} %)	$[\text{OH}^*]$ (10^{-4} mol/mol)
PrNbO _{4+δ}	14,8	2,9(14)
TbNbO _{4+δ}	0,49	1,7(3)
La _{0,9} Pr _{0,1} NbO _{4+δ}	11,3	3,7(22)
La _{0,8} Pr _{0,2} NbO _{4+δ}	15,0	4,9(7)
La _{0,7} Pr _{0,3} NbO _{4+δ}	8,2	2,7(7)
La _{0,9} Tb _{0,1} NbO _{4+δ}	19,6	6,5(5)
La _{0,8} Tb _{0,2} NbO _{4+δ}	10,5	3,5(10)
La _{0,7} Tb _{0,3} NbO _{4+δ}	16,9	1,7(3)

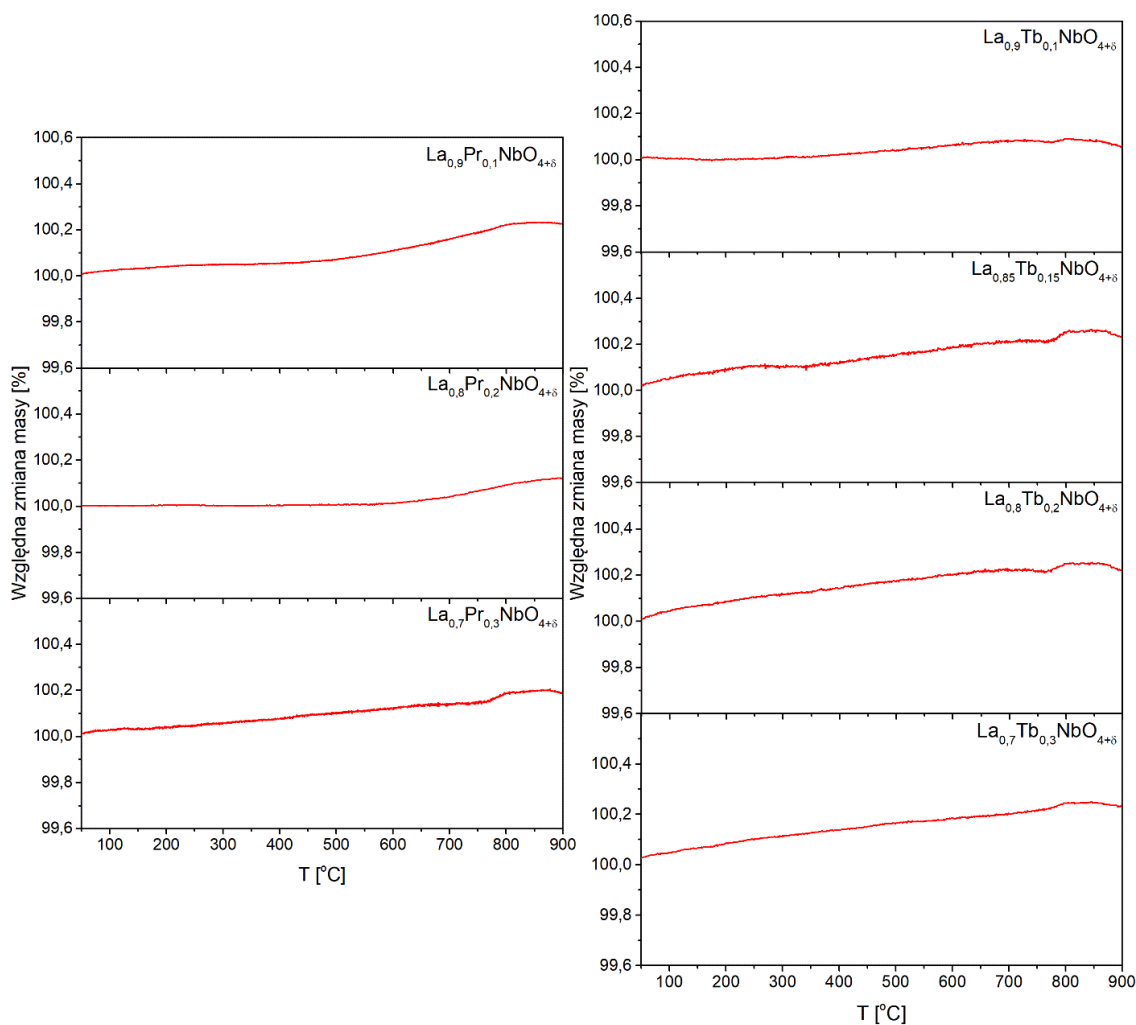


Rysunek 6.25. Koncentracja defektów protonowych w funkcji zawartości podstawnika w La_{1-x}RE_xNbO_{4+δ} (RE=Pr, Tb).

6.2.3. Analiza termograwimetryczna – pomiary w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu

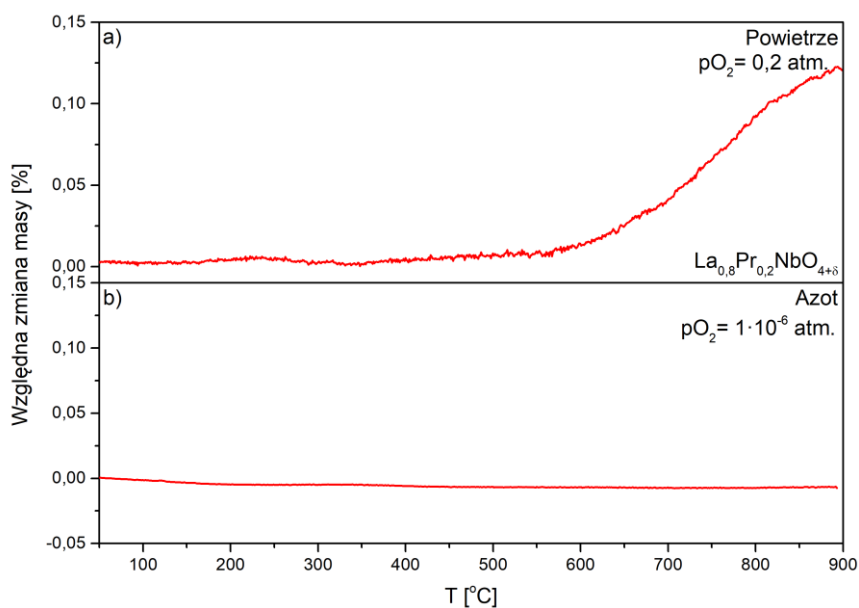
Wyniki pomiarów utlenienia La_{1-x}Pr_xNbO_{4+δ} oraz La_{1-x}Tb_xNbO_{4+δ} zostały przedstawione na rysunku 6.26. Przebiegi charakterystyk poszczególnych materiałów są bardzo zbliżone. Podczas ogrzewania, masa próbki powoli rośnie do momentu, kiedy temperatura osiąga wartość 800°C. W tej temperaturze obserwowany jest znaczący wzrost masy materiału w porównaniu do wcześniejszych zmian. W temperaturze bliskiej 900°C w części badanych materiałów można zauważyć początek spadku masy. W La_{1-x}Tb_xNbO_{4+δ} największe całkowite zmiany masy (0,22 %) zostały zaobserwowane w próbkach zawierających 20% oraz 30% terbu. Dla serii próbek La_{1-x}Pr_xNbO_{4+δ} najwyższa zmiana (0,22 %) została zmierzona dla La_{0,9}Pr_{0,1}NbO_{4+δ}. Porównanie zmian masy próbki La_{0,8}Pr_{0,2}NbO_{4+δ} ogrzewanej w atmosferze powietrza i azotu zostało

zaprezentowane na rysunku 6.27. Przy ogrzewaniu próbki w azocie, w całym zakresie temperatury masa nie zmienia się.

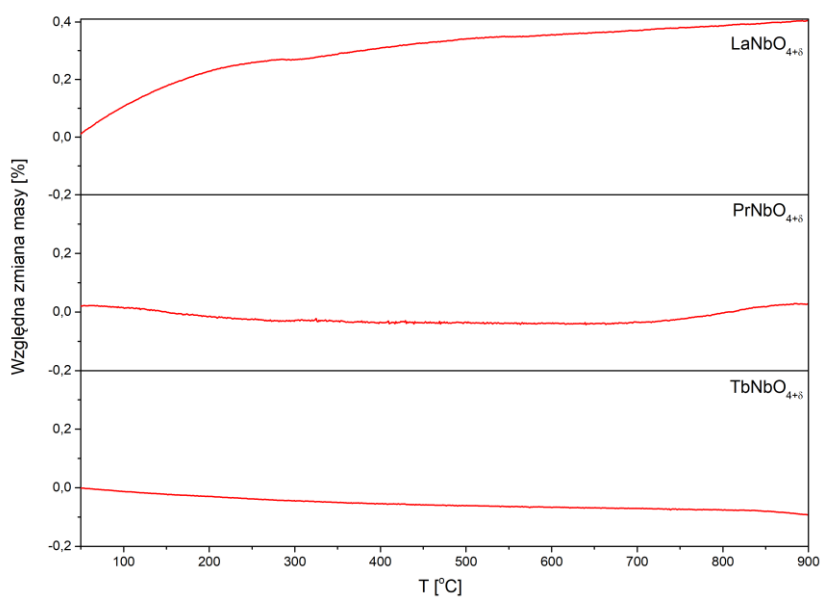


Rysunek 6.26. Zależność względnej zmiany masy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od temperatury.

Termogramy dla niobianów lantanu, prazeodymu i terbu zostały zaprezentowane na rysunku 6.28. Obserwowane charakterystyki różnią się od wyników uzyskanych dla domieszkowanego niobianu lantanu. Dla niedomieszkowanego niobianu lantanu obserwowany jest wzrost masy wraz ze wzrostem temperatury w całym zakresie temperatur. W przypadku niobianu prazeodymu, do temperatury około 700°C obserwowany jest spadek masy, natomiast powyżej tej temperatury obserwowany jest ponownie wzrost masy. W przypadku niobianu terbu w całym zakresie temperatur masa maleje.



Rysunek 6.27. Zależność względnej zmiany masy próbki $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{NbO}_{4+\delta}$ od temperatury w atmosferze a) powietrza oraz b) azotu.



Rysunek 6.28. Zależność względnej zmiany masy próbek $\text{RENbO}_{4+\delta}$ od temperatury.

6.2.4. Właściwości termiczne – dyskusja wyników

Wyniki badań przedstawione w tym rozdziale wskazują, iż zastosowanie podstawnika o zmiennym stopniu utlenienia w różny sposób wpływa na właściwości termiczne niobianu lantanu. Wpływ zawartości i rodzaju pierwiastka ziemi rzadkiej w położeniu lantanu na wartość temperatury przemiany fazowej został już wstępnie przedyskutowany w kontekście wyników wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej. Ponadto, można stwierdzić, że metoda pomiaru względnego wydłużenia próbki w funkcji temperatury pozwala na wyznaczanie wartości T_c z wyższą dokładnością w porównaniu do wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Różnice pomiędzy wartościami współczynników rozszerzalności termicznej poszczególnych związków o tej samej strukturze krystalicznej są niewielkie. We wszystkich przypadkach faza jednoskośna charakteryzuje się wyższym współczynnikiem rozszerzalności termicznej niż faza tetragonalna. Nie można jednoznacznie stwierdzić systematycznej zależności pomiędzy zawartością podstawnika a współczynnikiem rozszerzalności termicznej. Brak monotonicznej zależności może być spowodowany obecnością granic międzyziarnowych i różnicami między mikrostrukturą poszczególnych ceramiek. Niobian lantanu charakteryzuje się dużą anizotropią rozszerzalności termicznej [174], co przy różnej wielkości krystalitów oraz obecności wyróżnionego kierunku krystalicznego w ceramice może prowadzić do różnic w uśrednionych, mierzonych eksperymentalnie współczynnikach rozszerzalności termicznej. Aby zweryfikować tę hipotezę, przeanalizowano kształt refleksów dyfrakcyjnych. Stwierdzono, że refleksy dyfrakcyjne $\text{La}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$ są najszerze, co oznacza że zawierają one mniejsze krystality niż pozostałe materiały. Próbkę te charakteryzują się też najwyższymi w swoich grupach współczynnikami rozszerzalności termicznej. Z kolei, dla $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ można zauważyć wyższą niż w dyfraktogramach pozostałych próbek względną intensywność refleksu (040), co wydaje się nie mieć znaczącego wpływu na rozszerzalność termiczną. Wyznaczone wartości współczynników rozszerzalności termicznej oraz temperatur przemian fazowych dla niedomieszkowanego niobianu lantanu, niobianu prazeodymu oraz niobianu terbu są zgodne z poprzednimi doniesieniami literaturowymi [90,174,175].

Analiza termogravimetryczna pokazała, że w badanych tlenkach w podwyższonej temperaturze, w atmosferze powietrza masa próbek zmienia się. Wynik otrzymany na przykładzie $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$ pokazujący, że w atmosferze azotu masa jest stała, pośrednio potwierdza, że wzrost lub spadek masy niobianów ziemi rzadkiej obserwowany w atmosferze powietrza jest związany z wiązaniem lub uwalnianiem tlenu przez materiał. Znajomość stechiometrii tlenowej i jej zmian w zależności od temperatury jest ważna w przypadku przewodników protonowych. Wyniki analizy termogravimetrycznej otrzymane w ramach tej pracy pokazały, że zawartość tlenu zmienia się wraz ze wzrostem temperatury, jednak z powodu braku możliwości określenia początkowej stechiometrii tlenowej, można je analizować tylko jakościowo. We wszystkich badanych tlenkach nie są widoczne żadne efekty, które można by powiązać z przemianą fazową.

W przypadku niedomieszkowanego niobianu lantanu oraz niobianu lantanu zawierającego terb lub prazeodym obserwowane jest utlenianie materiału wraz ze wzrostem temperatury, przy czym około 900°C w większości materiałów pojawia się tendencja przeciwna. Można zatem sądzić, że dalsze ogrzewanie tych materiałów powoduje ich zubożenie w tlen. Z kolei, niobian terbu i niobian prazeodymu w bardzo niewielkim stopniu zmieniają zawartość tlenu. Ponieważ wszystkie tlenki były wytworzone w atmosferze powietrza w temperaturze 1400°C , tzn. w temperaturze znacznie przewyższającej najwyższą temperaturę osiąganą w badaniach TGA, a następnie były chłodzone w zamkniętym piecu komorowym, można zaproponować hipotezę, że niobian lantanu i niobian lantanu z podstawieniem Tb lub Pr,

w porównaniu z niobianem terbu i prazeodymu, miały niższą początkową zawartość tlenu. Absorpcja tlenu w tlenku może być związana z zajmowaniem przez jony tlenu albo wakansów tlenowych albo połączeń międzywęzłowych. Doświadczalne [90,176] i teoretyczne [177] prace pokazały, że w tlenkach ABO_4 możliwa jest dyfuzja jonów tlenu przez połączenia międzywęzłowe lub za pośrednictwem mechanizmu spiętrzania, który również wiąże się z obecnością tlenu w połączeniach międzywęzłowych. Zajmowaniu przez tlen połączeń międzywęzłowych sprzyja obecność domieszek donorowych. Na przykład, w $CeNbO_{4+\delta}$ [178] i niobianie ceru domieszkowanym lantanem [90] zaobserwowano względną zmianę masy związaną z absorpcją tlenu odpowiednio równą 1,1% i 0,2 %. Obecność domieszek donorowych w $CeNbO_{4+\delta}$ i $Ce_{0,2}La_{0,8}NbO_{4+\delta}$ jest związana z częściową zmianą stopnia utlenienia ceru z 3^+ na 4^+ . Wiadomo, na podstawie wyników badań spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego próbek $PrNbO_{4+\delta}$ oraz $TbNbO_{4+\delta}$, że zarówno terb jak i prazeodym znajdują na mieszanym stopniu utlenienia. Można zatem sądzić, że w wyniku procesu utlenienia w strukturę niedomieszkowanego niobianu lantanu oraz niobianu lantanu zawierającego terb lub prazeodym jest wbudowywany tlen w pozycji międzywęzłowej. Odmienne zachowanie $PrNbO_{4+\delta}$ jak i $TbNbO_{4+\delta}$, w których obserwowano głównie redukcję, a nie utlenianie może wynikać z wysokiej zawartości jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej osiągniętej w wyniku procesu syntezy.

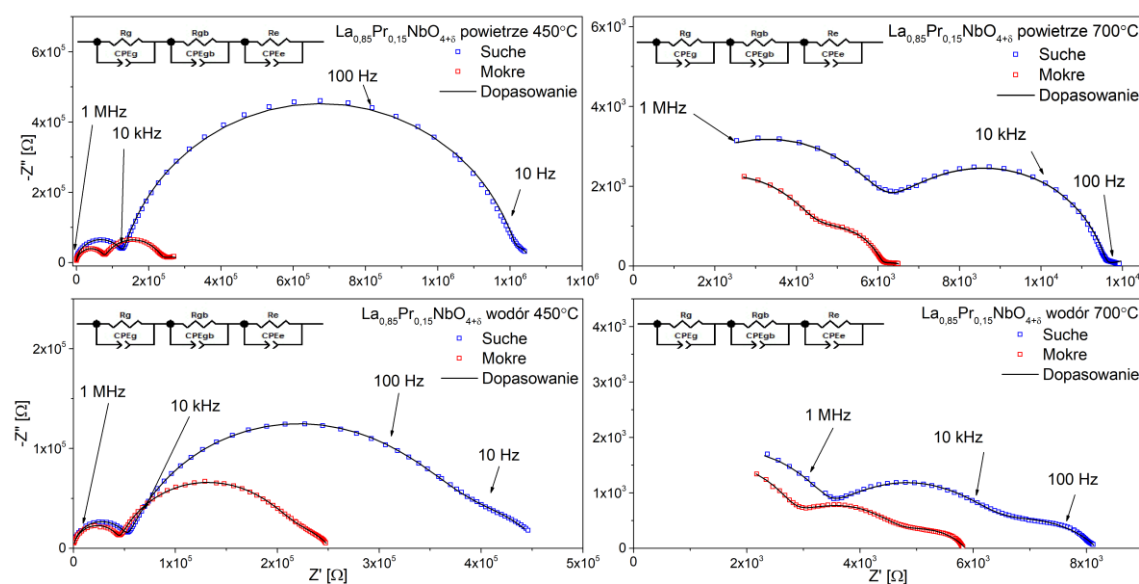
Wzrost masy badanych materiałów, w wyniku zwiększenia zawartości pary wodnej w powietrzu, wskazuje na wbudowanie defektów protonowych w ich strukturę. Zastosowana technika nie pozwala na identyfikację, czy dominującym typem reakcji jest tworzenie defektu protonowego wraz z wbudowaniem tlenu w pozycję międzywęzłową (Równanie 2.45) bądź reakcja, w wyniku której defekt protonowy powstaje z wykorzystaniem wakansu tlenowego (Równanie 2.46). Wzrost zawartości pierwiastka ziemi rzadkiej w podsieci lantanu powoduje spadek koncentracji defektów protonowych. Z jednej strony badania poziomu utlenienia próbek wskazują, że w materiale mogą być obecne jony tlenu w pozycji międzywęzłowej w związku z czym koncentracja defektów protonowych nie powinna maleć, lecz rosnąć w funkcji zawartości podstawnika. Z drugiej strony spadek omawianej koncentracji sugeruje, że w temperaturze $300^\circ C$ prawdopodobnie dominującym mechanizmem wbudowywania defektu protonowego jest mechanizm wykorzystujący wakanse tlenowe. Wyniki pomiarów przewodnictwa całkowitego omawianych materiałów w funkcji ciśnienia parcjalego w temperaturze $500^\circ C$ wskazują, że dominującą reakcją tworzenia defektów protonowych w tej temperaturze jest reakcja opisana równaniem (2.45), co wynika najprawdopodobniej z wyższej koncentracji pierwiastka metali ziem rzadkich na 4 stopniu utlenienia. Podsumowując, dominujący mechanizm reakcji tworzenia defektów jest zależny od temperatury, gdzie w niskich temperaturach defekty protonowe powstają z wykorzystaniem wakansów tlenowych. W wysokich temperaturach z kolei powstaniu defektu protonowego towarzyszy wbudowanie jonu tlenu w pozycji międzywęzłowej. Wyznaczone wartości koncentracji defektów protonowych w temperaturze $300^\circ C$ są niższe niż w klasycznych przewodnikach protonowych takich jak np. $BaZr_{0,8}Y_{0,2}O_{3-\delta}$, w którym koncentracja defektów protonowych jest o 2 rzędy wielkości wyższa i wynosi około $4 \cdot 10^{-2}$ mol/mol [179]. Uzyskana

koncentracja protonów jest także niższa, o co najmniej jeden rząd wielkości względem domieszkowanego akceptorowo niobianu lantanu [63].

6.3. Wyniki badań właściwości elektrycznych

6.3.1. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Przykładowe wyniki badań metodą spektroskopii impedancyjnej, wykreślone w przestrzeni zespolonej, zostały zaprezentowane na rysunku 6.29. Linia ciągłą został zaznaczony wynik dopasowania wynikający z zastosowanego modelu układu zastępczego. Można zauważyć, że dopasowanie dobrze odwzorowuje dane pomiarowe.



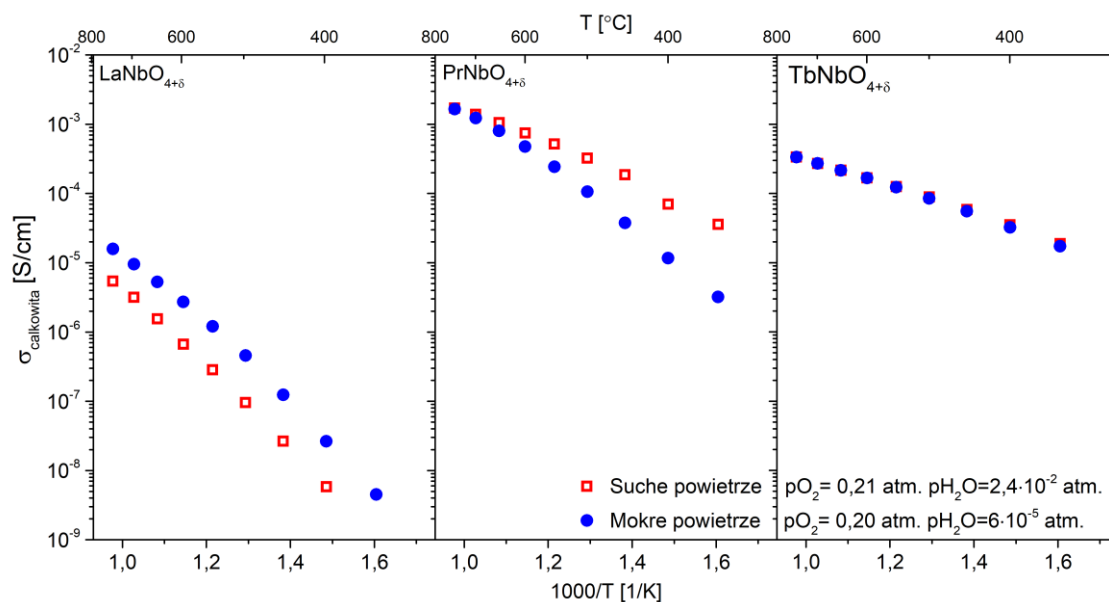
Rysunek 6.29. Wyniki pomiarów EIS przedstawione w przestrzeni zespolonej dla próbki $\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 450°C oraz 700°C w atmosferach powietrza i wodoru o różnej zawartości pary wodnej.

Na podstawie wyznaczonych rezystancji obliczono wartości przewodności ziaren, granic międzyziarnowych oraz przewodności całkowitej. W porównaniu do obserwowanych wartości impedancji związanych z przewodnością ziaren oraz granic międzyziarnowych, wartość impedancji pochodzącej od procesów zachodzących na granicy materiał-elektroda jest niska. Ze względu na to, że procesy elektrodowe nie są przedmiotem niniejszej rozprawy, nie były one dalej analizowane.

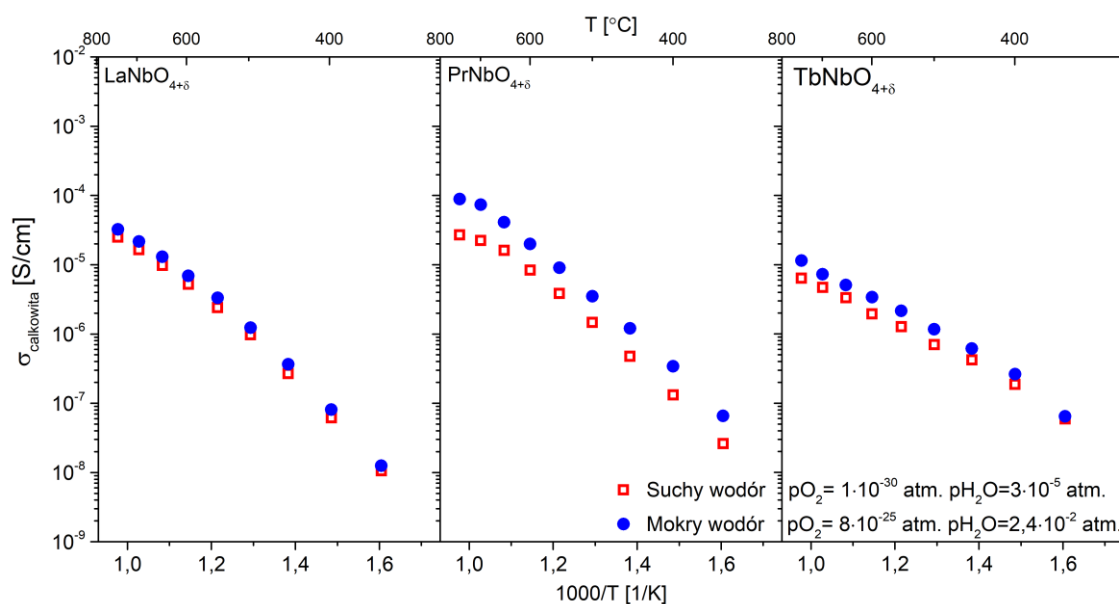
6.3.2. Wyniki badań właściwości elektrycznych $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ i $\text{TbNbO}_{4+\delta}$

Zależność przewodności całkowitej $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ i $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ od temperatury została wykreślona w układzie typowym dla zależności Arrheniusa. Na rysunku 6.30 przedstawiono temperaturowe zależności przewodności całkowitej w suchym i wilgotnym powietrzu dla trzech materiałów $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$. Analogiczna zależność dla pomiarów wykonanych w suchym i wilgotnym wodrze jest przedstawiona na rysunku 6.31.

Wartości przewodności całkowitej związków $\text{RENbO}_{4+\delta}$ w temperaturze 400°C i 700°C zostały przedstawione w tabeli 6.7.



Rysunek 6.30. Przewodność całkowita $\text{RENbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.) powietrzu.



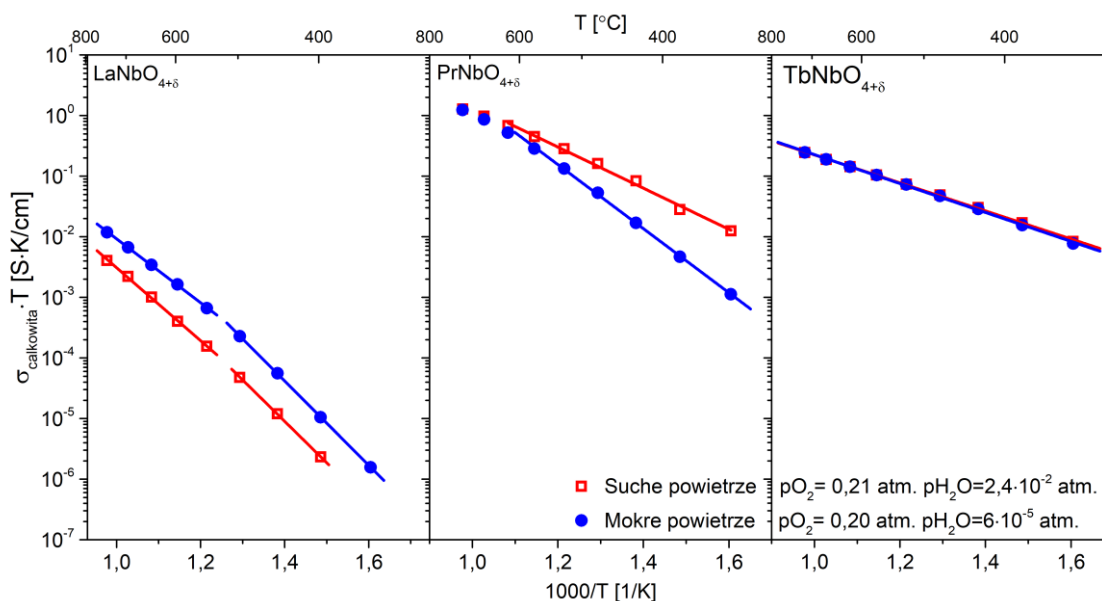
Rysunek 6.31. Przewodność całkowita $\text{RENbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,36 \cdot 10^{-2}$ atm.) wodorze.

Charakter zależności przewodności całkowitej od temperatury jest we wszystkich badanych $\text{RENbO}_{4+\delta}$ podobny, natomiast wpływ atmosfery na wartości przewodności poszczególnych niobianów jest różny. Przewodność całkowita niobianu lantanu w suchym powietrzu jest stosunkowo niska. W atmosferze suchego wodoru, tzn. w warunkach redukujących, przewodność jest wyższa niż w powietrzu o około rząd wielkości. Wprowadzenie pary wodnej do atmosfery spowodowało wzrost przewodności, przy czym, w całym zakresie

badanych temperatur, różnica pomiędzy przewodnościami w mokrym i suchym powietrzu jest znacznie większa niż w przypadku mokrego i suchego wodoru.

W przypadku niobianu prazeodymu najwyższe przewodności całkowite zostały zmierzone w atmosferze suchego powietrza. Wprowadzenie pary wodnej do powietrza spowodowało spadek przewodności, przy czym różnica pomiędzy przewodnością w suchym i mokrym powietrzu maleje wraz ze wzrostem temperatury. Przewodność w atmosferze wodoru jest o prawie 2 rzędy wielkości mniejsza niż w powietrzu. Obecność pary wodnej w wodorze prowadzi do wzrostu przewodności materiału o niecały rząd wielkości.

Zależność przewodności niobianu terbu od temperatury i ciśnienia parcjalego tlenu oraz pary wodnej jest podobna do zależności opisanej dla niobianu prazeodymu. Główna różnica względem niobianu prazeodymu jest obserwowana w przypadku zmiany ciśnienia parcjalego pary wodnej w gazie. W przypadku niobianu terbu, różnice przewodności rejestrowane po wprowadzeniu pary wodnej do atmosfery są znacznie mniejsze niż te obserwowane w niobianie prazeodymu. Przykładowo, dla $TbNbO_{4+\delta}$ w $400^{\circ}C$ przewodność w suchym powietrzu wynosi $3,4 \cdot 10^{-5}$ S/cm, zaś w mokrym $5,2 \cdot 10^{-6}$ S/cm, podczas gdy dla $PrNbO_{4+\delta}$ wynosi ona odpowiednio $7,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm oraz $1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm. W wodorze względna zmiana przewodności także jest mniejsza niż zaobserwowana w niobianie prazeodymu.



Rysunek 6.32. Zależność iloczynu przewodności całkowitej i temperatury od odwrotności temperatury w suchym ($p_{H_2O} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym powietrzu ($p_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).

W celu wyznaczenia energii aktywacji przewodnictwa, na rysunku 6.32 wykreślono iloczyny przewodności i temperatury w funkcji $1/T$ bazując na równaniu Arrheniusa charakterystycznym dla przewodności typu dyfuzyjnego (równanie 4.17). W przypadku $LaNbO_{4+\delta}$ oraz $PrNbO_{4+\delta}$ można zaobserwować dwa charakterystyczne zakresy, w których trend zmiany wartości przewodności wraz ze zmianą temperatury jest różny. W zakresie niższych temperatur wartość tangensa kąta nachylenia wykresu, czyli również energia aktywacji przewodnictwa, jest

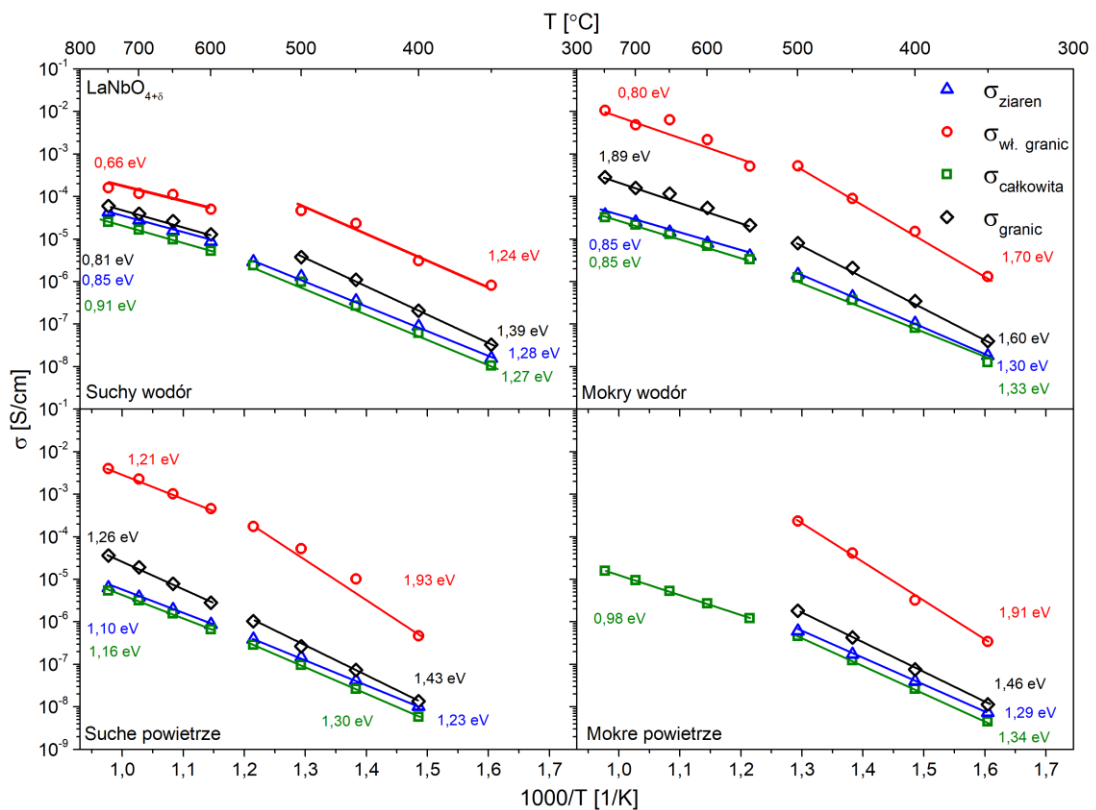
wyższa niż w wyższych temperaturach. Temperatura rozgraniczająca te dwa zakresy wynosi około 500°C dla niobianu lantanu oraz około 700°C dla niobianu prazeodymu. Zmiana energii aktywacji wynika z przemiany fazowej ze struktury jednoskośnej do tetragonalnej [6]. Temperatura, w której dochodzi do zmiany energii aktywacji zarówno dla LaNbO_4 i $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ jest zgodna z wartościami T_c wyznaczonymi na podstawie badań wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz dylatometrii, które zostały przedstawione w rozdziale 6.2.1. W przypadku niobianu terbu temperatura przemiany fazowej (850°C) jest wyższa od górnej granicy zakresu pomiarowego badań przewodności elektrycznej. W związku z tym obserwacja zmiany energii aktywacji przewodnictwa nie była możliwa.

Wyznaczone wartości energii aktywacji przewodnictwa całkowitego umieszczono w tabeli 6.8. Najwyższymi wartościami energii aktywacji przewodnictwa całkowitego charakteryzuje się niobian lantanu o strukturze jednoskośnej, natomiast niobian terbu, który w całym zastosowanym zakresie temperatur ma strukturę jednoskośną, charakteryzuje się najniższymi energiami aktywacji przewodnictwa całkowitego. Można zatem stwierdzić, że wraz z rosnącą liczbą atomową pierwiastka ziem rzadkich zaobserwowano spadek energii aktywacji przewodnictwa całkowitego. W przypadku $\text{LaNbO}_{4+\delta}$ i $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ o strukturze tetragonalnej energia aktywacji przewodnictwa całkowitego jest niższa niż odpowiednia E_a niobianu o strukturze jednoskośnej. Zmiana powietrza na wodór w przypadku niobianu lantanu prowadzi do niewielkiego spadku wartości energii aktywacji. W niobianie terbu oraz niobianie prazeodymu obserwowany jest wzrost, który najbardziej jest widoczny w $\text{PrNbO}_{4+\delta}$. Wpływ obecności pary wodnej w atmosferze na energię aktywacji przewodnictwa całkowitego jest różny w różnych materiałach. W $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ energie aktywacji przewodnictwa w suchym i mokrym powietrzu są podobne, natomiast w $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ energia aktywacji w suchym- jest niższa niż w mokrym powietrzu. Obecność pary wodnej w atmosferze wodoru prawie nie wpływa na energię aktywacji przewodnictwa niobianu terbu i prazeodymu. W przypadku niobianu lantanu wpływ obecności pary wodnej na energię aktywacji przewodnictwa całkowitego zależy od temperatury. W zakresie niższych temperatur, w których niobian lantanu ma strukturę jednoskośną, energia aktywacji w mokrym- jest nieco wyższa niż w suchym powietrzu lub wodorze. Z kolei powyżej 500°C obecność pary wodnej w atmosferze powoduje obniżenie energii aktywacji. Wyznaczone wartości E_a , podobnie jak przewodność całkowita, $\text{LaNbO}_{4+\delta}$ są zgodne z doniesieniami literaturowymi [112].

Tabela 6.7. Wartości przewodności całkowitej niobianów ziem rzadkich w wybranych temperaturach oraz atmosferach: suchego powietrza ($p_{O_2}=2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}=6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{O_2}=1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}=2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{O_2}=1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{H_2O}=3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{O_2}=8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{H_2O}=2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).

Przewodność całkowita [S/cm]								
Atmosfera	700°C				400°C			
	Powietrze		Wodór		Powietrze		Wodór	
	Suche	Mokre	Suchy	Mokry	Suche	Mokre	Suchy	Mokry
LaNbO _{4+δ}	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$8,1 \cdot 10^{-8}$
PrNbO _{4+δ}	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
TbNbO _{4+δ}	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$

Na podstawie wyników badań EIS, zostały wyznaczone: przewodność ziaren, przewodność granic międzyziarnowych, przewodność właściwa granic międzyziarnowych oraz przewodność całkowita. Wyznaczone przewodności zostały zaprezentowane na rysunku 6.33. Niezależnie od zastosowanej atmosfery najwyższą przewodnością charakteryzują się granice międzyziarnowe, ich przewodność jest wyższa od przewodności ziaren we wszystkich atmosferach.



Rysunek 6.33. Zależność przewodności ziaren, granic międzyziarnowych, właściwej granic międzyziarnowych oraz całkowitej od temperatury dla atmosfer: suchego powietrza, mokrego powietrza, suchego wodoru oraz mokrego wodoru wyznaczone dla LaNbO_{4+δ}.

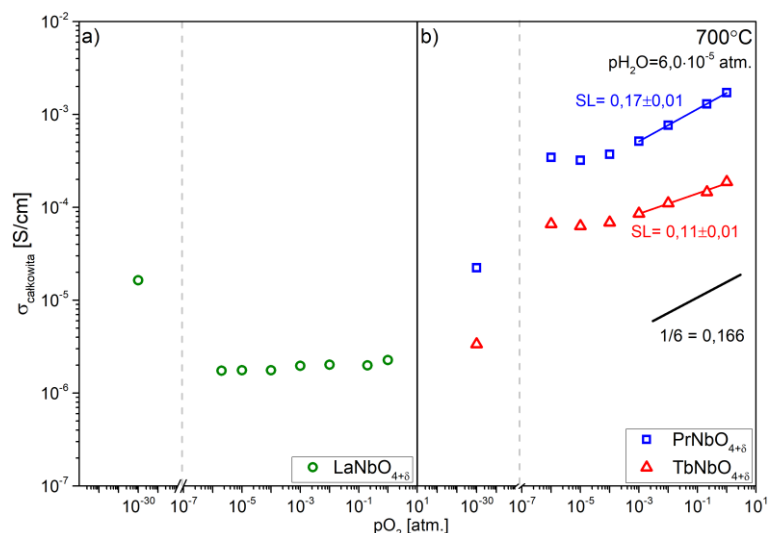
Podobnie jak w przypadku przewodności całkowitej, wykorzystując relację Arrheniusa (równanie (4.17)), wyznaczono energie aktywacji (E_a) przewodnictwa ziaren oraz przewodnictwa właściwego granic międzyziarnowych, które zostały zaprezentowane w tabeli 6.8. Wartości

energii aktywacji przewodnictwa ziaren oraz właściwej granic międzyziarnowych dla struktury jednoskośnej są wyższe od wartości energii wyznaczonych dla struktury tetragonalnej. Zmiana powietrza z suchego na mokre prowadzi do wzrostu wartości energii aktywacji przewodnictwa ziaren w strukturze jednoskośnej. Dla struktury tetragonalnej zależność jest odwrotna, czyli obecność pary wodnej prowadzi do zmniejszenia wartości energii aktywacji przewodnictwa ziaren oraz przewodnictwa całkowitego. Zmiana warunków z utleniających w powietrzu na redukujące, w wodorze, spowodowała niewielki spadek wartości energii aktywacji przewodnictwa ziaren oraz właściwego granic międzyziarnowych.

Tabela 6.8. Energie aktywacji przewodnictwa całkowitego niobianu lantanu, prazeodymu i terbu oraz przewodnictwa ziaren i granic międzyziarnowych $\text{LaNbO}_{4+\delta}$ w atmosferach: suchego powietrza ($p_{\text{O}_2} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{\text{O}_2} = 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{\text{O}_2} = 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{\text{O}_2} = 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.). Kolumny oznaczone symbolami I 2/c i I 4₁ odpowiadają odpowiednio zakresom temperatury, w których $\text{RENbO}_{4+\delta}$ ma strukturę jednoskośną lub tetragonalną.

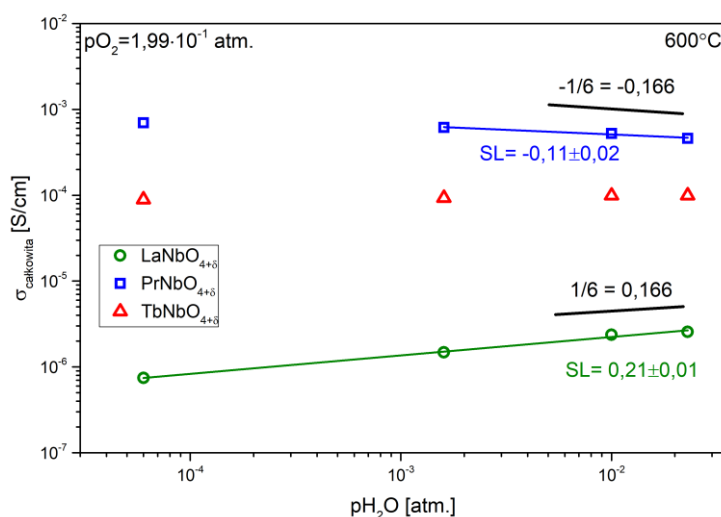
Przewodnictwo	Atmosfera		Energia aktywacji przewodnictwa [eV]				
			$\text{LaNbO}_{4+\delta}$		$\text{PrNbO}_{4+\delta}$		$\text{TbNbO}_{4+\delta}$
			I 2/c	I 4 ₁	I 2/c	I 4 ₁	I 2/c
Całkowite	Powietrze	Suche	1,30(8)	1,16(10)	0,65(6)	0,47(3)	0,46(3)
		Mokre	1,34(8)	0,98(6)	1,01(6)	0,63(6)	0,47(3)
	Wodór	Suchy	1,27(9)	0,91(7)	1,15(7)	0,57(8)	0,67(4)
		Mokry	1,33(10)	0,85(6)	1,13(8)	0,61(13)	0,70(5)
Ziaren	Powietrze	Suche	1,23(8)	1,10(3)	X	X	X
		Mokre	1,29(7)	X	X	X	X
	Wodór	Suchy	1,28(7)	0,85(5)	X	X	X
		Mokry	1,30(8)	0,85(2)	X	X	X
Właściwe granic międzyziarnowych	Powietrze	Suche	1,93(12)	1,21(9)	X	X	X
		Mokre	1,91(11)	X	X	X	X
	Wodór	Suchy	1,24(7)	0,66(4)	X	X	X
		Mokry	1,70(15)	0,80(6)	X	X	X

Wyniki badań przewodności niobianów pierwiastków metali ziem rzadkich w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu zostały przedstawione na rysunku 6.34. Dla niobianu lantanu w zakresie wysokich ciśnień ($p_{\text{O}_2} \geq 0,21$ atm.) widoczny jest jedynie niewielki wzrost przewodności całkowitej w funkcji p_{O_2} . W atmosferze redukującej przewodność niobianu lantanu jest wyższa od przewodności w atmosferze obojętnej ($p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ atm.) o około 1 rząd wielkości. W przypadku $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$, w zakresie wartości p_{O_2} pomiędzy 10^{-4} i 1 atm., obserwuje się wzrost przewodności o około pół rzędu wielkości. Współczynniki nachylenia prostych opisujących tę zależność wyniosły $0,17 \pm 0,01$ oraz $0,11 \pm 0,01$ odpowiednio dla niobianu prazeodymu oraz niobianu terbu. W warunkach redukujących, w przeciwieństwie do $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, przewodność $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ jest niższa o ponad jeden rząd wielkości niż przewodność w atmosferze obojętnej.



Rysunek 6.34. Zależność przewodności całkowitej a) $\text{LaNbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ i $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalnego tlenu w temperaturze 700°C . SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{O}_2)$.

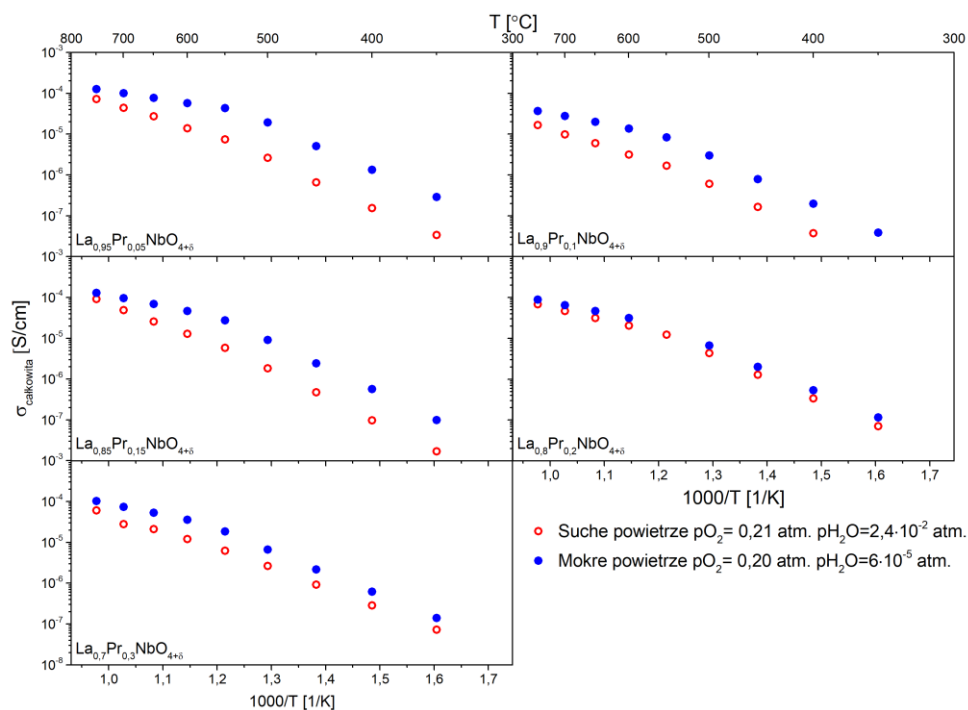
Wyniki badań przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalnego pary wodnej zostały przedstawione na rysunku 6.35. Dla $\text{LaNbO}_{4+\delta}$ obserwowany jest, w całym badanym zakresie $p\text{H}_2\text{O}$, wzrost przewodności wraz ze wzrostem ciśnieniem pary wodnej. Współczynnik nachylenia prostej opisującej tę zależność wyniósł $0,21 \pm 0,01$. W $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ przewodność całkowita materiału jest niezależna od zawartości pary wodnej i w całym zakresie ciśnień parcjalnych nie ulega ona zmianie. W $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ obserwowany jest niewielki spadek przewodności dla wysokich $p\text{H}_2\text{O}$, dla którego współczynniki nachylenia prostej opisującej tę zależność wyniosły $-0,11 \pm 0,01$.



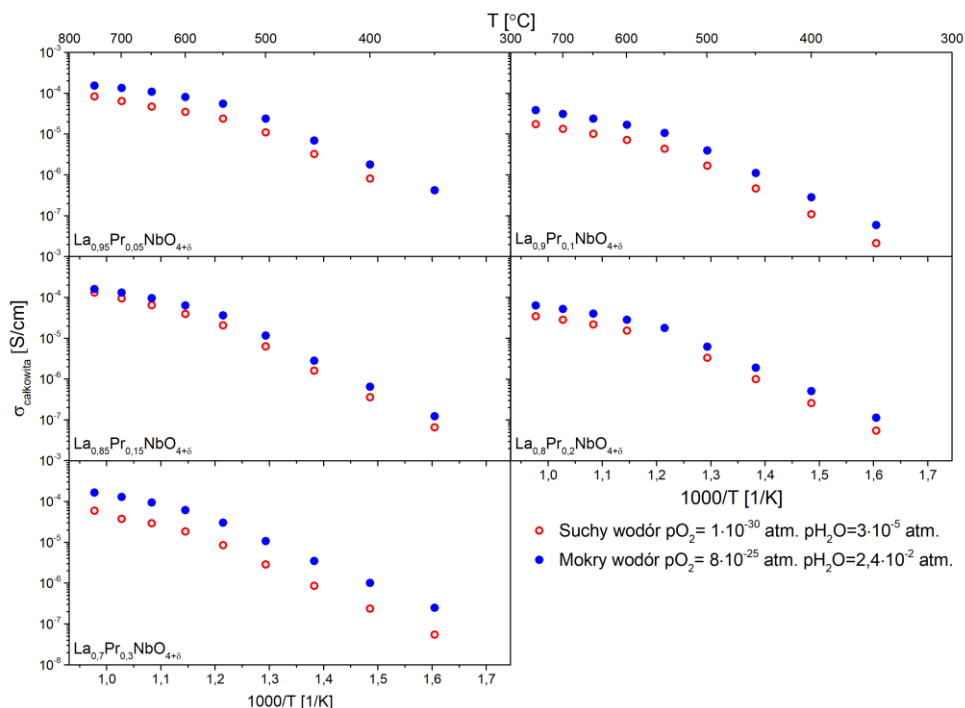
Rysunek 6.35. Zależność przewodności całkowitej $\text{RENbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalnego pary wodnej w temperaturze 600°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{H}_2\text{O})$.

6.3.3. Wyniki badań właściwości elektrycznych $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$

Na podstawie wyznaczonych wartości pojemności oraz rezystancji poszczególnych elementów w układzie zastępczym wyznaczono przewodności całkowite $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$. Wyniki przedstawiono na rysunku 6.36 oraz rysunku 6.37 - odpowiednio dla pomiarów wykonanych w powietrzu oraz w wodrze.



Rysunek 6.36. Przewodność całkowita $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($p_{H_2O} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($p_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.) powietrzu.

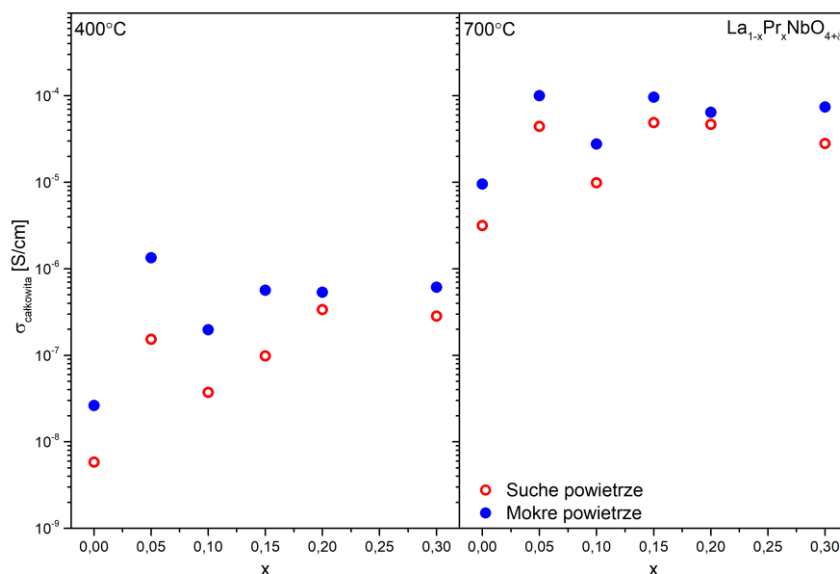


Rysunek 6.37. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,36 \cdot 10^{-2}$ atm.) wodorze.

Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zależy od zawartości prazeodymu, ciśnienia parcjalego tlenu oraz ciśnienia parcjalego pary wodnej. We wszystkich przypadkach, przewodność całkowita w suchym powietrzu lub wodorze była niższa niż w odpowiedniej atmosferze zawierającej parę wodną. Obserwowana różnica pomiędzy przewodnościami w suchym i mokrym powietrzu jest największa dla niższych temperatur i maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zmiana atmosfery z utleniającej na redukującą spowodowała wzrost przewodności całkowitej. Jedynie dla $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$ można zauważyć nieco niższą przewodność w wodorze względem wyników uzyskanych w powietrzu, jednak zależności między przewodnościami w suchym i mokrym gazie pozostają takie jak w pozostałych związkach z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. W tabeli 6.9 oraz na rysunku 6.38 zestawiono przewodność całkowitą badanych materiałów w temperaturze 400°C oraz 700°C .

Tabela 6.9. Wartości przewodności niobianów ziem rzadkich domieszkowanych prazeodymem w wybranych temperaturach w atmosferach: suchego powietrza ($p_{O_2}= 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{O_2}= 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{O_2}= 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{H_2O}= 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{O_2}= 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{H_2O}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).

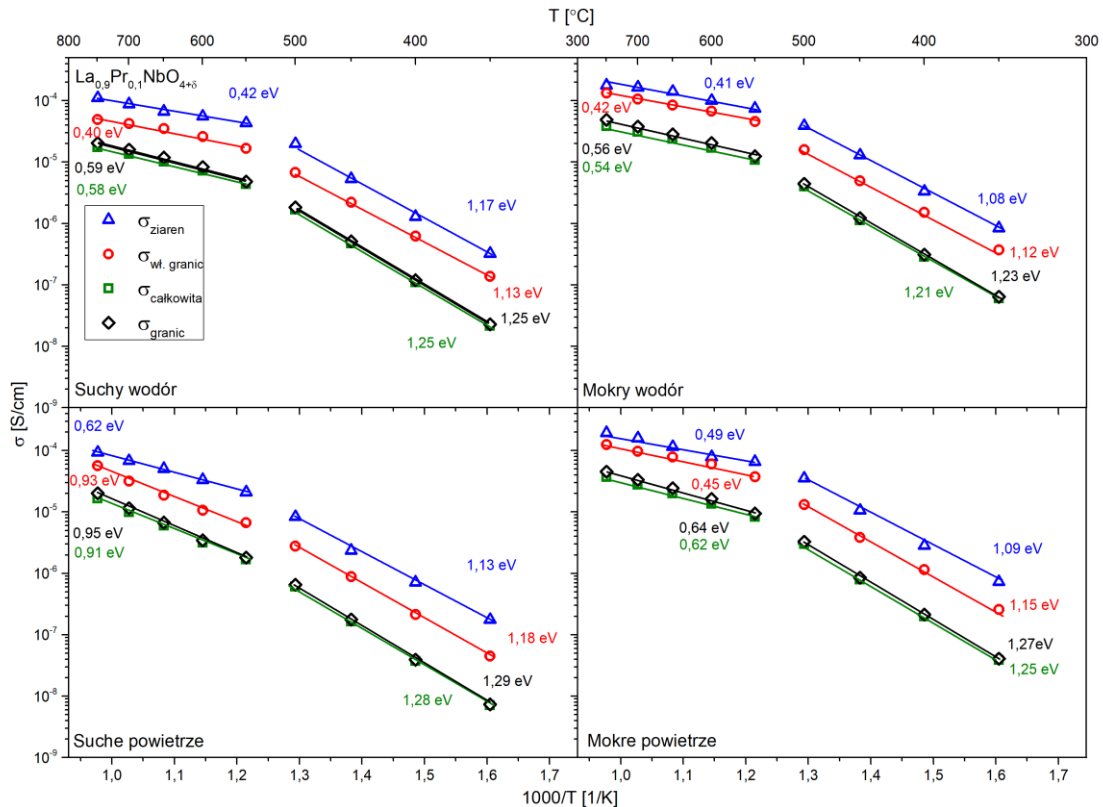
Przewodność całkowita [S/cm]								
Atmosfera	700°C				400°C			
	Powietrze		Wodór		Powietrze		Wodór	
	Suche	Mokre	Suchy	Mokry	Suche	Mokre	Suchy	Mokry
$La_{0,95}Pr_{0,05}NbO_{4+\delta}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$
$La_{0,9}Pr_{0,1}NbO_{4+\delta}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$5,2 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$
$La_{0,85}Pr_{0,15}NbO_{4+\delta}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$
$La_{0,8}Pr_{0,2}NbO_{4+\delta}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
$La_{0,7}Pr_{0,3}NbO_{4+\delta}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$



Rysunek 6.38. Przewodność całkowita $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$ w temperaturach 400°C i 700°C w powietrzu, w funkcji zawartości prazeodymu.

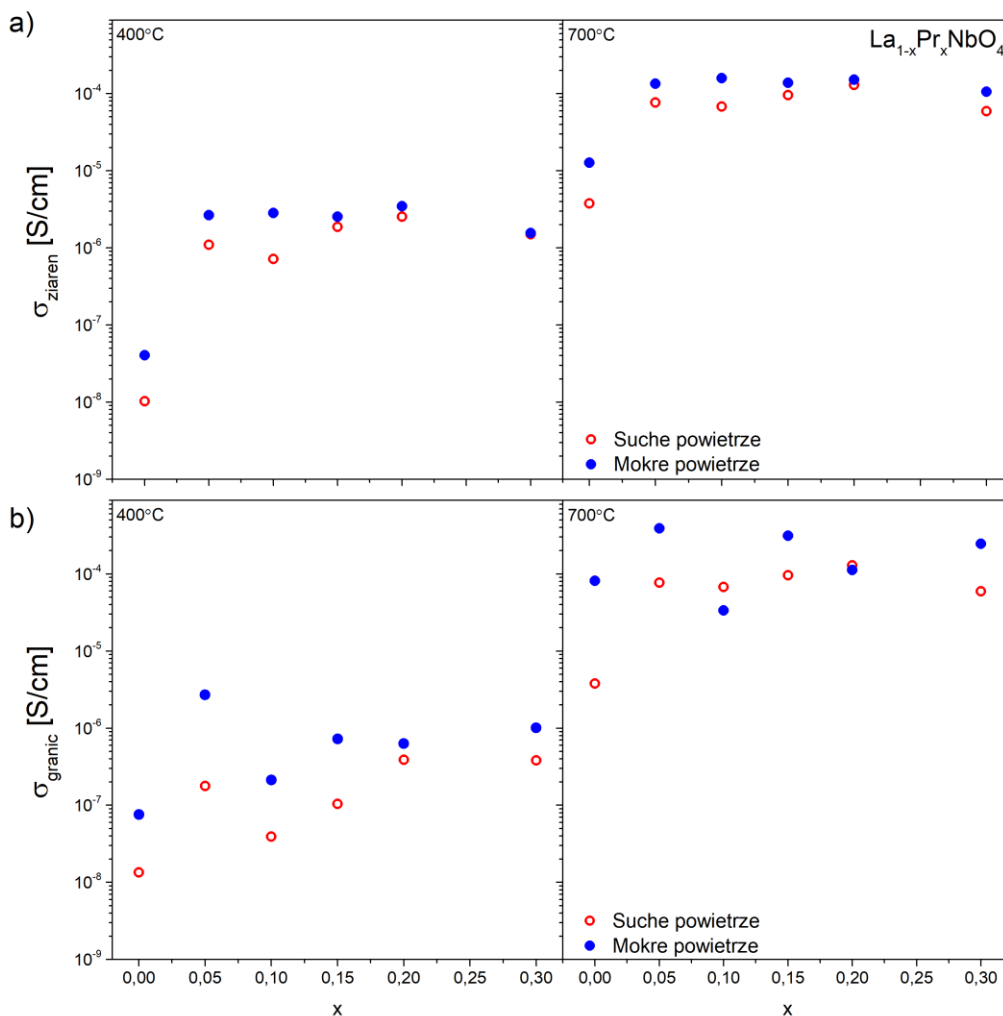
Wszystkie materiały zawierające prazeodym charakteryzują się wyższą przewodnością całkowitą w porównaniu do niedomieszkowanego niobianu lantanu. Co ciekawe, najwyższą przewodność całkowitą ($1,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm) w temperaturze 700°C w mokrym powietrzu charakteryzuje się $La_{0,95}Pr_{0,05}NbO_{4+\delta}$, natomiast przewodność materiałów o większej zawartości prazeodymu nie wydaje się zależeć monotonicznie od zawartości prazeodymu.

W celu dalszej analizy wpływu zawartości prazeodymu na właściwości elektryczne wyznaczono składowe przewodności całkowitej, czyli przewodność ziaren oraz granic międzyziarnowych. Wykres przedstawiający przewodność ziaren oraz granic międzyziarnowych w funkcji temperatury dla $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$ został zaprezentowany na rysunku 6.39. Najwyższą przewodnością charakteryzują się ziarna zaś elementem blokującym przewodnictwo całkowite w tym przypadku są granice międzyziarnowe. Wyznaczone przewodności ziaren (σ_{ziaren}) oraz granic międzyziarnowych (σ_{granic}) w funkcji zawartości prazeodymu zostały zaprezentowane na rysunku 6.40.



Rysunek 6.39. Zależność przewodności ziaren, granic międzyziarnowych, przewodności właściwej granic międzyziarnowych oraz całkowitej od temperatury dla atmosfer: suchego powietrza, mokrego powietrza, suchego wodoru oraz mokrego wodoru wyznaczone dla próbki $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$.

Przewodność ziaren niobianów zawierających prazeodym jest wyższa niż przewodność ziaren niedomieszkowanego niobianu lantanu i charakteryzuje się podobnymi wartościami dla materiałów zawierających więcej niż 5% prazeodymu. Przewodność granic międzyziarnowych zmienia się wraz z zawartością prazeodymu i nie jest widoczny wyraźny trend dla tej zależności. Niska przewodność granic międzyziarnowych świadczy o ich blokującym charakterze w procesie przewodzenia ładunku elektrycznego. Najniższą przewodnością granic międzyziarnowych charakteryzuje się $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$, natomiast najwyższą $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$. Dla granic międzyziarnowych został zaobserwowany większy wzrost przewodności przy zmianie z atmosfery suchej na mokrą niż w przypadku ziaren.

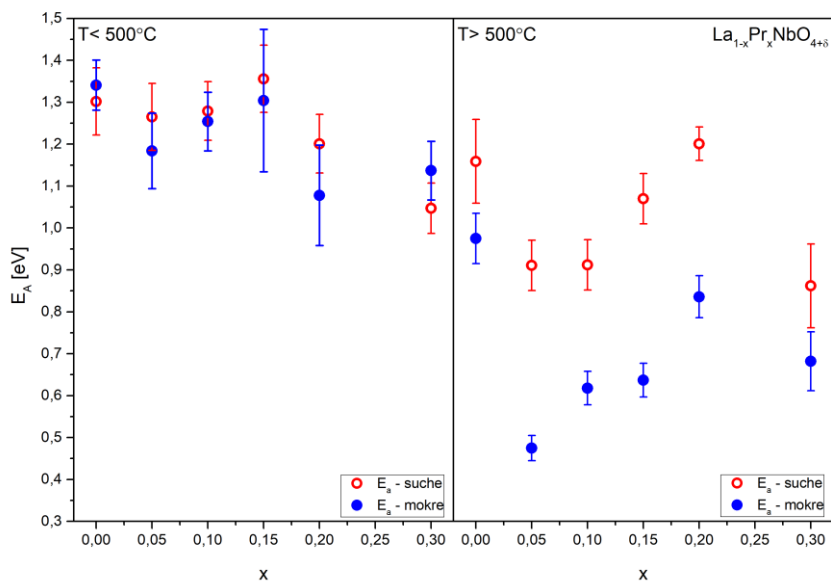


Rysunek 6.40. Przewodność: a) ziaren oraz b) granic międzyziarnowych $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$ w funkcji ilości zastosowanego podstawnika, w temperaturach 400°C i 700°C w powietrzu.

Wyznaczone energie aktywacji poszczególnych przewodności parcjalnych zostały zaprezentowane w tabeli 6.10 zaś wartość energii aktywacji przewodnictwa całkowitego w powietrzu dla różnych zawartości prazeodymu została przedstawiona na rysunku 6.41. Energie aktywacji przewodnictwa ziaren oraz przewodnictwa właściwego granic międzyziarnowych są zbliżone do tych wyznaczonych dla przewodnictwa całkowitego w zakresie niskich i wysokich temperatur.

Tabela 6.10. Energie aktywacji przewodnictwa ziaren, właściwego granic i całkowitego $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w zakresie temperatur, w których stabilna jest struktura jednoskośna (I 2/c) lub tetragonalna (I 4₁) w atmosferach: suchego powietrza ($p_{\text{O}_2}= 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{\text{O}_2}= 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{\text{O}_2}= 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{\text{O}_2}= 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).

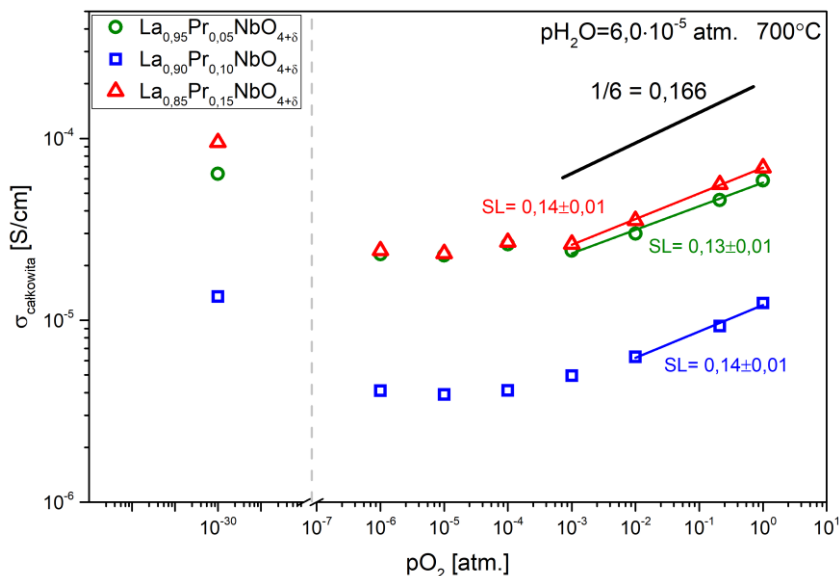
Próbka	Atmosfera		Energia aktywacji przewodnictwa [eV]					
			Ziaren		Właściwego granic międzyziarnowych		Całkowitego	
			I 2/c	I 4 ₁	I 2/c	I 4 ₁	I 2/c	I 4 ₁
$\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	1,05(8)	0,62(5)	1,24(10)	1,08(8)	1,27(8)	0,91(6)
		Mokre	1,07(8)	0,39(3)	1,18(10)	0,66(9)	1,18(9)	0,69(3)
	Wodór	Suchy	1,05(10)	0,32(3)	1,16(11)	0,77(9)	1,15(11)	0,55(5)
		Mokry	1,04(8)	0,35(3)	1,26(7)	0,76(9)	1,16(8)	0,46(5)
$\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	1,13(8)	0,62(4)	1,18(8)	0,93(9)	1,28(7)	0,91(6)
		Mokre	1,09(9)	0,49(5)	1,15(8)	0,45(3)	1,25(7)	0,69(4)
	Wodór	Suchy	1,17(9)	0,42(4)	1,13(7)	0,40(4)	1,25(8)	0,58(5)
		Mokry	1,08(8)	0,41(5)	1,12(8)	0,42(3)	1,22(7)	0,54(5)
$\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	0,83(8)	0,68(6)	1,34(8)	1,32(13)	1,36(8)	1,07(6)
		Mokre	1,05(8)	0,42(3)	1,35(8)	0,88(11)	1,30(17)	0,73(4)
	Wodór	Suchy	1,03(8)	0,40(3)	1,33(9)	0,79(8)	1,33(8)	0,75(7)
		Mokry	1,03(8)	0,40(3)	1,37(10)	0,80(9)	1,32(8)	0,62(7)
$\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	1,02(7)	0,39(9)	1,16(9)	0,56(7)	1,20(7)	0,74(4)
		Mokre	0,95(11)	0,51(11)	1,09(7)	0,75(5)	1,08(12)	0,61(5)
	Wodór	Suchy	1,15(11)	0,36(3)	1,07(9)	0,43(6)	1,20(7)	0,50(5)
		Mokry	1,04(7)	0,45(3)	1,19(12)	0,54(6)	1,18(7)	0,54(6)
$\text{La}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	0,77(6)	0,74(7)	1,09(6)	0,76(6)	1,07(6)	0,86(10)
		Mokre	1,02(7)	0,57(6)	1,19(7)	0,61(6)	1,12(7)	0,68(7)
	Wodór	Suchy	0,97(8)	0,38(3)	1,15(7)	0,79(11)	1,17(8)	0,75(10)
		Mokry	0,97(8)	0,43(6)	1,15(16)	0,76(6)	1,12(7)	0,69(8)



Rysunek 6.41. Energia aktywacji przewodnictwa całkowitego $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w powietrzu, dla struktury jednoskośnej ($T < 500^\circ\text{C}$) oraz tetragonalnej ($T > 500^\circ\text{C}$) w zależności od ilości zastosowanego podstawnika.

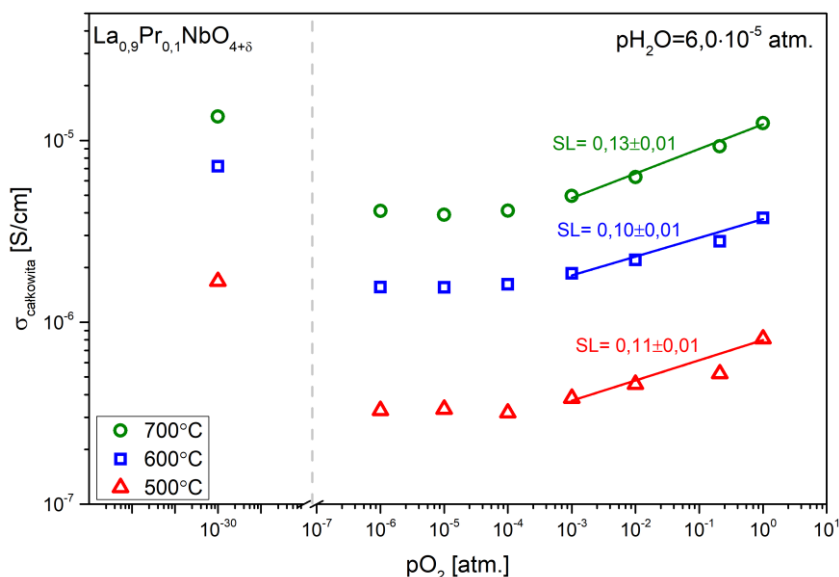
Wartości energii aktywacji przewodnictwa struktury jednoskośnej są wyższe od wartości wyznaczonych dla struktury tetragonalnej. Dla wszystkich materiałów z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ we wszystkich atmosferach, energie aktywacji są niższe niż odpowiednie energie aktywacji przewodnictwa materiału niedomieszkowanego. Dla większości związków, poza $\text{La}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$, energie aktywacji w wilgotnych atmosferach są nieznacznie niższe od tych wyznaczonych dla suchych. W przypadku $\text{La}_{0,7}\text{Pr}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$ o strukturze jednoskośnej, energia aktywacji przewodnictwa w mokrym powietrzu jest wyższa niż w suchym powietrzu, ale różnica mieści się w przedziale niepewności pomiarowej. Możliwy jest do zaobserwowania pewien trend, który jest najbardziej widoczny dla struktury jednoskośnej. Wraz ze wzrostem zawartości podstawnika w podsięci lantanu, wartość energii aktywacji nie ulega dużym zmianom i osiąga lokalne maksimum dla próbki zawierającej 15% prazeodymu. Z dalszym zwiększaniem ilości prazeodymu, wartość energii aktywacji zaczyna maleć. Podobne relacje są możliwe do zaobserwowania dla E_a przewodnictwa całkowitego w wodorze dla struktury jednoskośnej. Dla struktury tetragonalnej nie jest widoczny jakikolwiek trend.

Wyniki pomiarów przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu zostały przedstawione na rysunku 6.42. Wyznaczone współczynniki nachylenia dla materiałów zawierających prazeodym są większe niż w przypadku niedomieszkowanego niobianu lantanu i odpowiednio dla materiałów zawierających 5%, 10% oraz 15% prazeodymu wynoszą: $0,13 \pm 0,01$; $0,14 \pm 0,01$ oraz $0,14 \pm 0,01$. Podobnie jak w $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, obserwowany jest wzrost przewodności w wodorze.



Rysunek 6.42. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego tlenu w temperaturze 700°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{\text{O}_2})$.

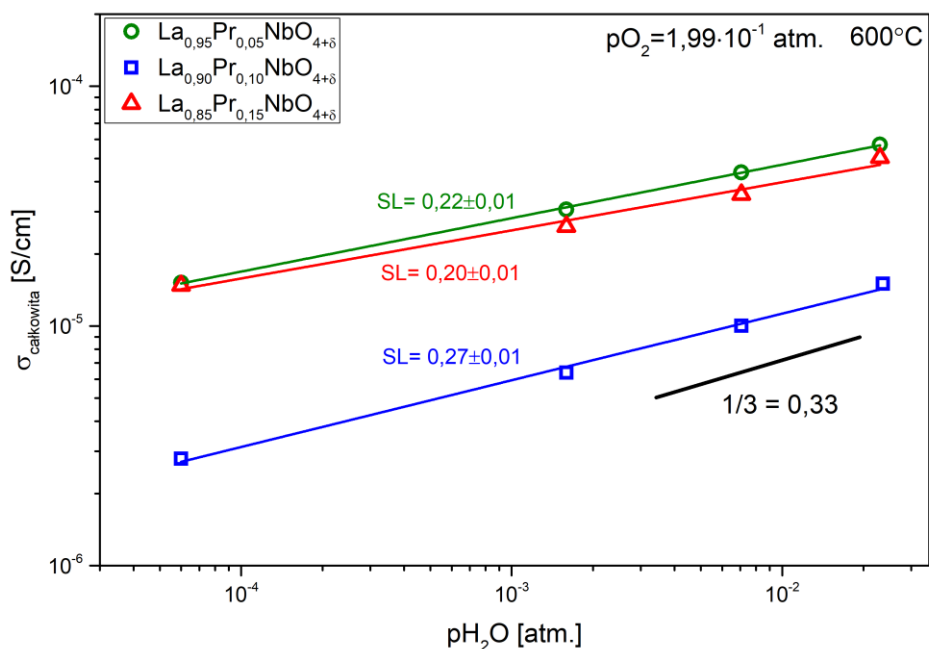
W przypadku $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$ zbadano także zależność przewodności całkowitej od ciśnienia parcjalego tlenu w trzech temperaturach: 500°C , 600°C i 700°C , co zostało zaprezentowane na rysunku 6.43. Charakterystyka nie ulega dużym zmianom, jednakże współczynniki nachylenia prostych są różne. Oszacowane dla temperatury 500°C , 600°C oraz 700°C współczynniki nachylenia wynoszą odpowiednio: $0,11 \pm 0,01$; $0,10 \pm 0,01$ oraz $0,13 \pm 0,01$.



Rysunek 6.43. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego tlenu zmierzona w temperaturach 500°C , 600°C oraz 700°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{\text{O}_2})$.

Wyniki pomiarów przewodności całkowitej materiałów w funkcji ciśnienia parcjalego pary wodnej zostały przedstawione na rysunku 6.44. Podobnie jak dla niedomieszkowanego

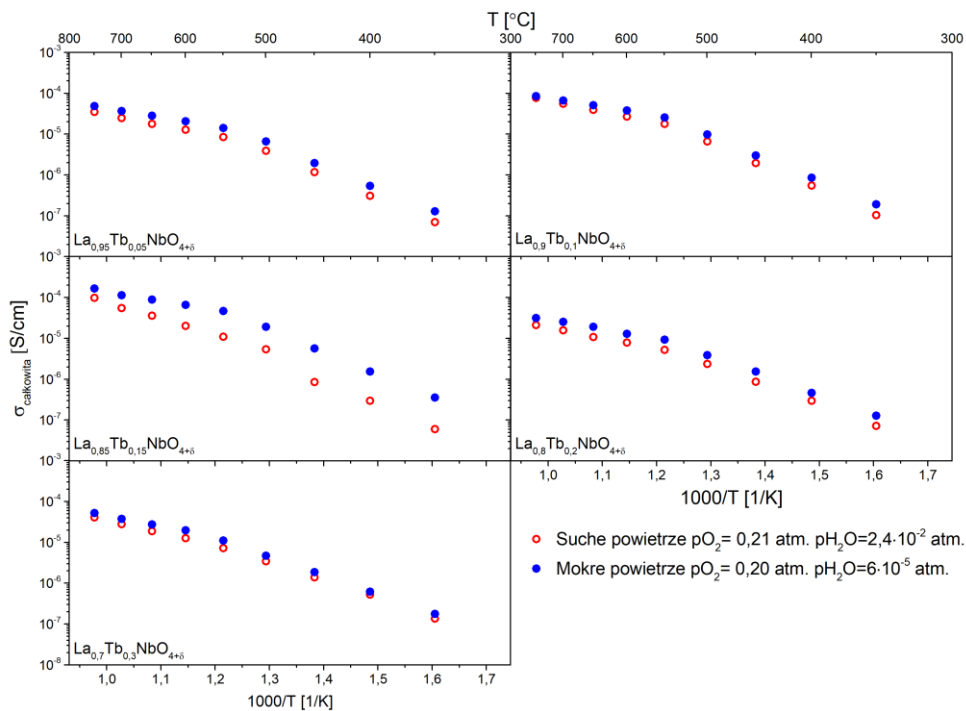
niobianu lantanu, dla niobianu lantanu z podstawnikiem w postaci prazeodymu, w całym badanym zakresie p_{H_2O} , przewodność całkowita rośnie wraz z rosnącym ciśnieniem. Niezależnie od zawartości prazeodymu obserwowane zmiany przewodności są bardzo podobne. Wyznaczone współczynniki nachylenia dla związków zawierających 5%, 10% oraz 15% prazeodymu wyniosły odpowiednio: $0,22 \pm 0,01$; $0,20 \pm 0,01$ oraz $0,27 \pm 0,01$.



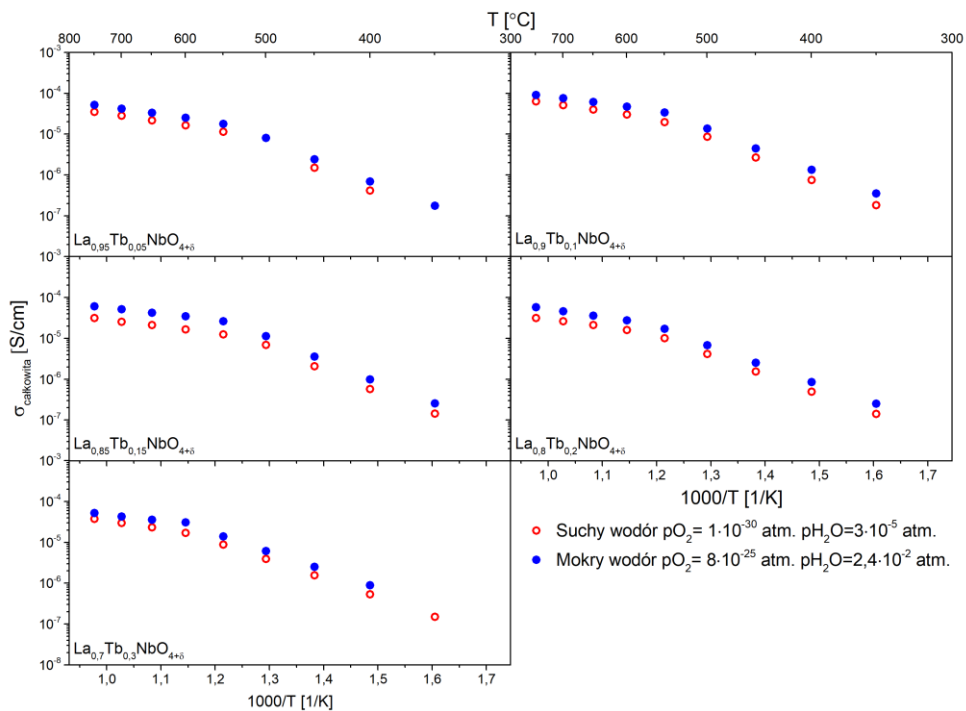
Rysunek 6.44. Zależność przewodności całkowitej $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej w temperaturze 600°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{H_2O})$.

6.3.4. Wyniki badań właściwości elektrycznych $La_{1-x}Tb_xNbO_{4+\delta}$

Przewodności całkowite niobianu lantanu domieszkowanego terbem w zakresie temperatur od 300 do 800°C w różnych atmosferach, zostały przedstawione na rysunku 6.45 oraz rysunku 6.46.



Rysunek 6.45. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.) powietrzu.

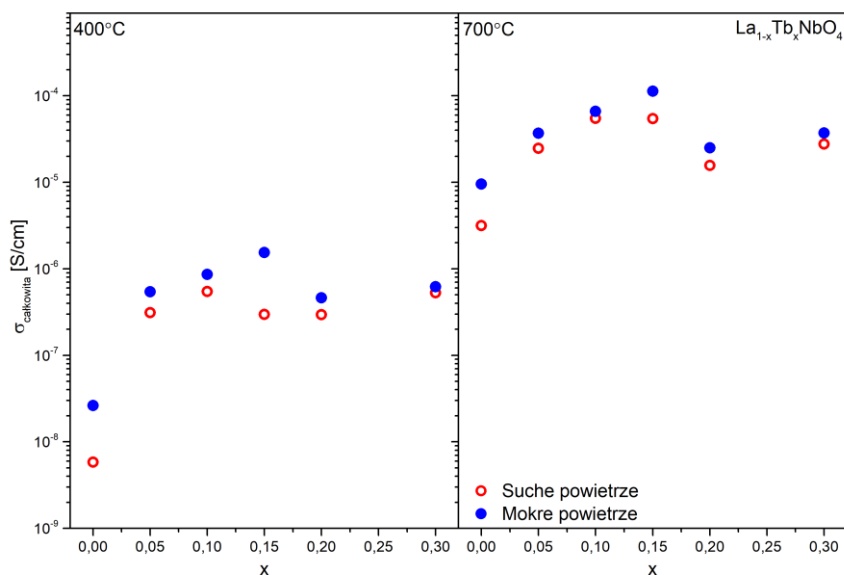


Rysunek 6.46. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2,36 \cdot 10^{-2}$ atm.) wodorze.

Wpływ atmosfery na przewodność całkowitą niobianu lantanu domieszkowanego terbem jest podobny jak w przypadku niobianu lantanu domieszkowanego prazeodymem. Badane materiały charakteryzowały się najniższą przewodnością całkowitą w suchym powietrzu względem mokrego powietrza oraz warunków redukujących. Obserwowana różnica pomiędzy $\sigma_{\text{całk.}}$ w suchym i mokrym powietrzu jest największa dla niższych temperatur i maleje wraz ze wzrostem temperatury. Zmiana atmosfery z powietrza na suchy wodór spowodowała wzrost przewodności. Obecność pary wodnej w wodorze spowodowała wzrost $\sigma_{\text{całk.}}$, która dla większości materiałów była większa od przewodności w mokrym powietrzu. Jedynie dla $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ można zauważyć niższą $\sigma_{\text{całk.}}$ w mokrym wodorze niż w powietrzu, jednak zależności między suchym a mokrym gazem pozostają takie jak w pozostałych próbkach z grupy $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. W tabeli 6.11, oraz na rysunku 6.47, zestawiono przewodność całkowitą badanych materiałów w temperaturze 400°C oraz 700°C.

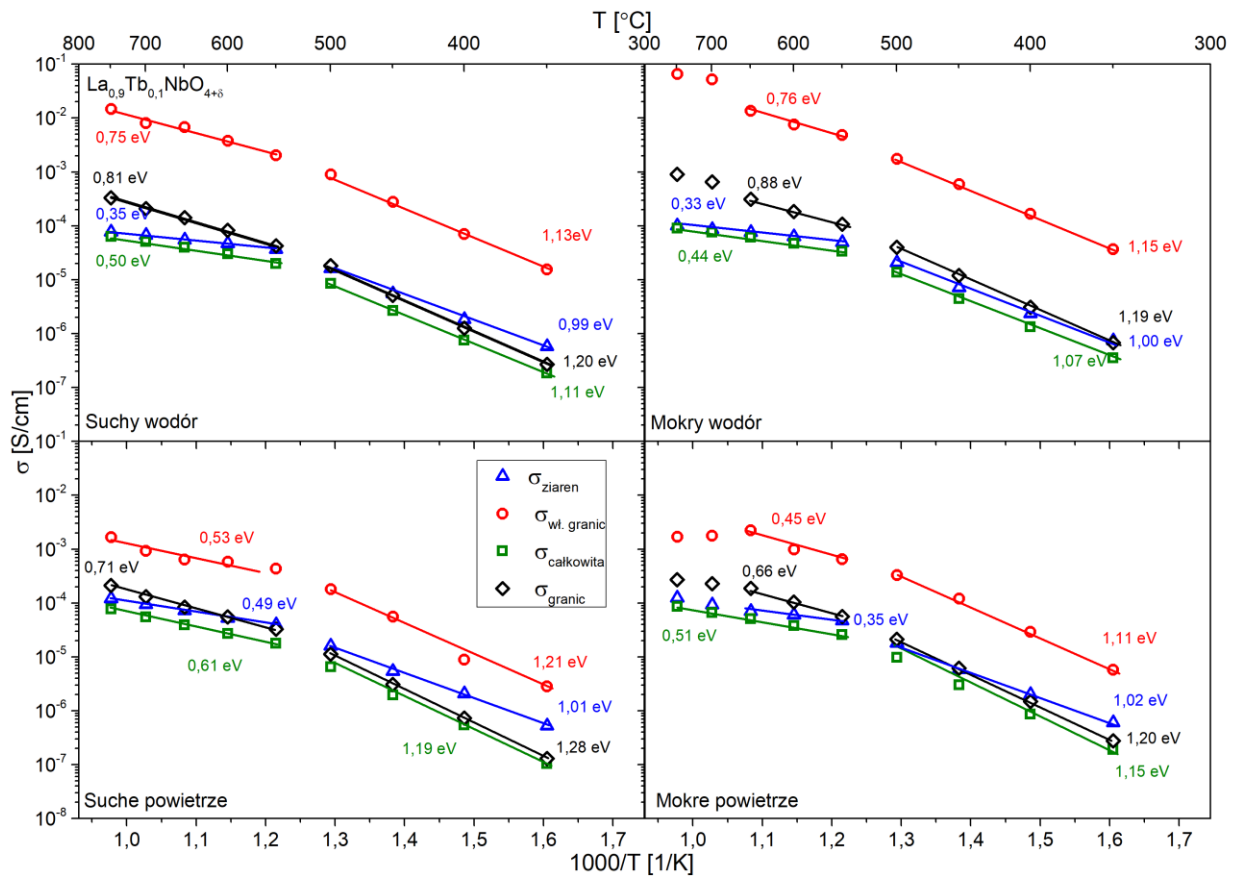
Tabela 6.11. Wartości przewodności całkowitej niobianów ziem rzadkich domieszkowanych terbem w wybranych temperaturach w atmosferach: suchego powietrza ($p_{\text{O}_2}= 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{\text{O}_2}= 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{\text{O}_2}= 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{\text{O}_2}= 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).

Przewodność całkowita [S/cm]								
700°C					400°C			
Atmosfera	Powietrze		Wodór		Powietrze		Wodór	
	Suche	Mokre	Suchy	Mokry	Suche	Mokre	Suchy	Mokry
$\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$6,9 \cdot 10^{-7}$
$\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$
$\text{La}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$
$\text{La}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	$8,9 \cdot 10^{-7}$



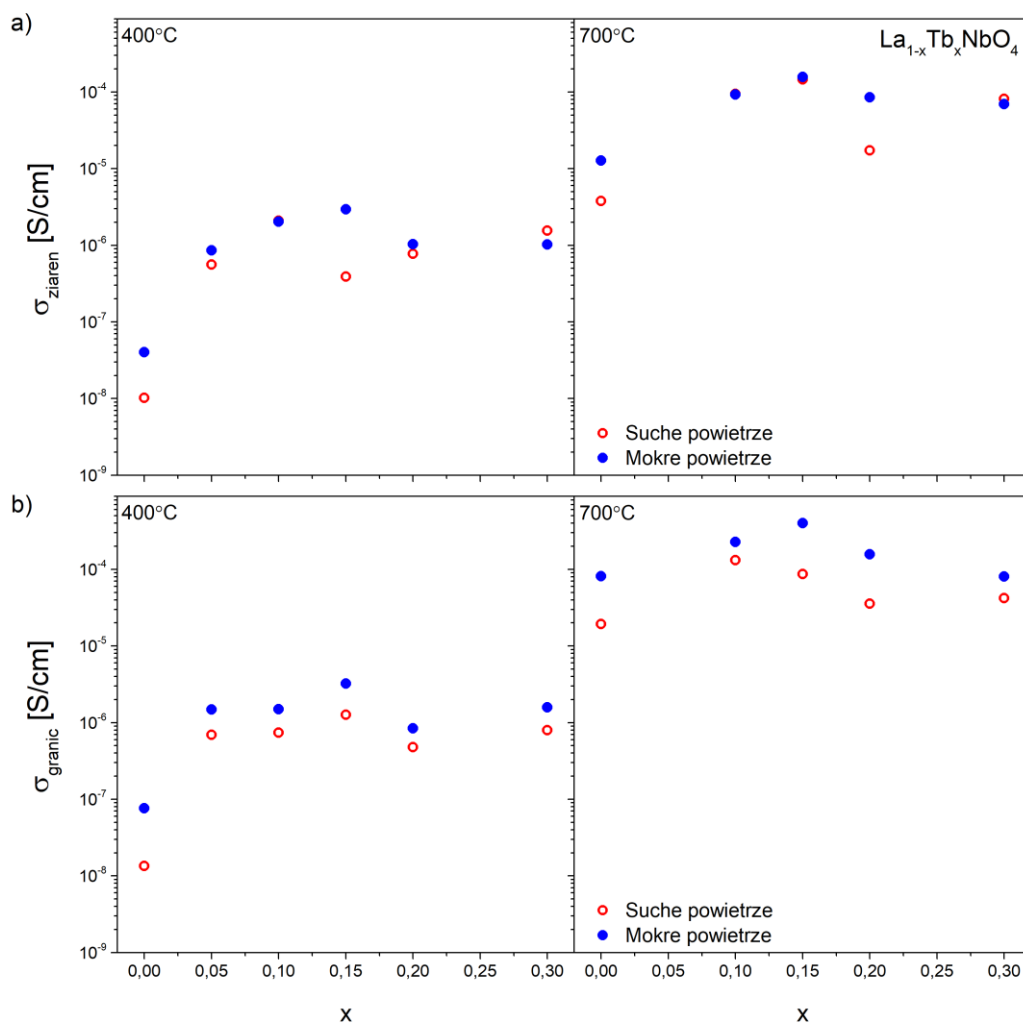
Rysunek 6.47. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w temperaturach 400°C i 700°C w powietrzu, w funkcji zawartości terbu.

Wszystkie materiały $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ charakteryzują się przewodnością całkowitą wyższą o około rząd wielkości, w porównaniu do niedomieszkowanego niobianu lantanu. Przewodności w mokrym powietrzu, zarówno dla struktury jednoskośnej jak i tetragonalnej, są wyższe niż w suchym powietrzu. Najwyższą przewodnością ($\sigma(700^\circ\text{C})$ wynosiła odpowiednio $1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm i $5,1 \cdot 10^{-5}$ S/cm w mokrym powietrzu lub wodorze) charakteryzował się $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$. Wpływ zawartości terbu na przewodność całkowitą nie jest ściśle monotoniczny, jednak można zauważyć pewien trend. Ilustrują to wyniki otrzymane w temperaturze 400°C oraz 700°C: przewodność całkowita rośnie wraz ze wzrostem zawartości terbu do wartości wynoszącej 10-15% terbu, osiąga maksimum a następnie wraz z dalszym wzrostem zawartości podstawnika zaczyna maleć. W atmosferze redukującej, obserwowane zależności są bardzo podobne do tych zmierzonych w powietrzu, jednakże względne różnice $\sigma_{\text{całk.}}$ pomiędzy poszczególnymi próbkami są mniejsze.



Rysunek 6.48. Zależność przewodności ziaren, granic międzyziarnowych, właściwej granic międzyziarnowych oraz całkowitej od temperatury dla atmosfer: suchego powietrza, mokrego powietrza, suchego wodoru oraz mokrego wodoru wyznaczone dla próbki $\text{La}_{0.9}\text{Tb}_{0.1}\text{NbO}_{4+\delta}$.

Wykres przedstawiający przykładowe σ_{ziaren} oraz σ_{granic} został zaprezentowany na rysunku 6.48. W niskich temperaturach przewodność ziaren jest wyższa niż przewodność granic międzyziarnowych. Wraz ze wzrostem temperatury różnica pomiędzy σ_{ziaren} oraz σ_{granic} maleje i w temperaturze około 550°C przewodność granic międzyziarnowych jest wyższa niż przewodność ziaren. Omawiane różnice w przewodnościach są niezależne od ciśnienia parcjalego pary wodnej. Jedynie w mokrym wodrze σ_{granic} jest wyższa od σ_{ziaren} w całym zakresie temperatur. Na rysunku 6.49 wykreślono zależność przewodności granic międzyziarnowych oraz ziaren od zawartości terbu w podsieci lantanu.



Rysunek 6.49. Przewodność: a) ziaren oraz b) granic międzyziarnowych w $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji zawartości terbu, w temperaturach 400°C i 700°C w powietrzu.

Przewodność ziaren w funkcji zawartości terbu w powietrzu zarówno dla struktury jednoskośnej jak i tetragonalnej zachowuje się podobnie jak przewodność całkowita tych materiałów. W strukturze jednoskośnej zmiana powietrza z suchego na mokre powoduje wzrost przewodności granic międzyziarnowych. Zmiana przewodności ziaren jest niższa względem zmian zaobserwowanych dla przewodności granic zaś dla próbki zawierającej 10% terbu, opisywana zmiana nie występuje. W strukturze tetragonalnej zmiana powietrza z suchego na mokre także powoduje wzrost przewodności granic międzyziarnowych. Przewodność ziaren w materiałach zawierających 10%, 15% oraz 30% terbu nie uległa zmianie zaś dla pozostałych materiałów wzrost przewodności jest podobny do tego zaobserwowanego dla granic międzyziarnowych.

Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono energie aktywacji przewodnictwa ziaren, właściwego granic międzyziarnowych oraz całkowitego. Wyniki zostały przedstawione w tabeli 6.12, zaś graficzna prezentacja zależności energii aktywacji przewodnictwa całkowitego w funkcji zawartości terbu została zaprezentowana na rysunku 6.50.

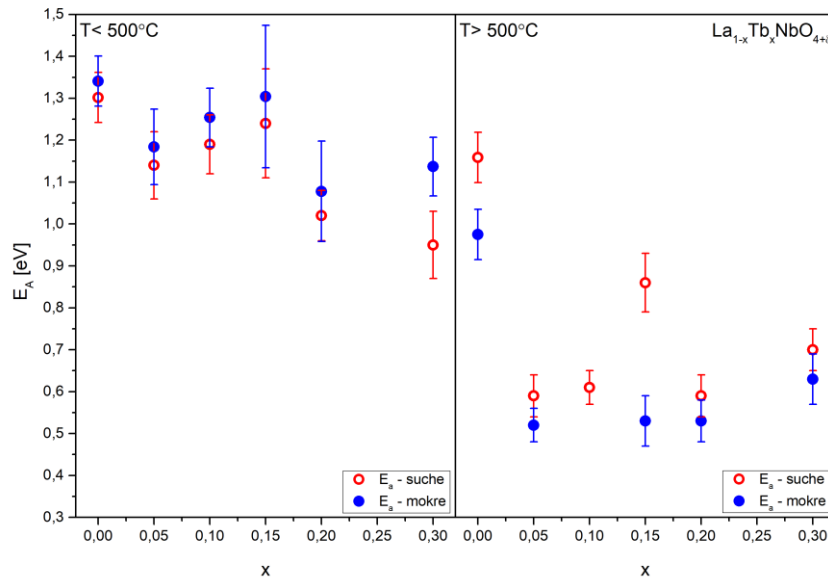
Tabela 6.12. Energie aktywacji przewodnictwa ziaren, właściwego granic i całkowitego $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w zakresie temperatur, w których stabilna jest struktura jednoskośna (I 2/c) lub tetragonalna (I 4₁) w atmosferach: suchego powietrza ($p_{\text{O}_2}= 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{\text{O}_2}= 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{\text{O}_2}= 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{\text{O}_2}= 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).

Próbka	Atmosfera		Energia aktywacji przewodnictwa [eV]					
			Ziaren		Właściwego granic międzyziarnowych		Całkowitego	
			I 2/c	I 4 ₁	I 2/c	I 4 ₁	I 2/c	I 4 ₁
$\text{La}_{0,95}\text{Tb}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	1,08(7)	0,81(13)	1,13(12)	X	1,14(8)	0,59(5)
		Mokre	1,09(8)	X	1,10(12)	X	1,12(8)	0,52(4)
	Wodór	Suchy	1,19(17)	0,53(4)	1,02(18)	X	1,21(18)	0,49(3)
		Mokry	1,08(8)	0,56(5)	1,04(8)	X	1,10(8)	0,45(3)
$\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	1,01(8)	0,49(5)	1,21(11)	0,53(9)	1,19(7)	0,61(4)
		Mokre	1,02(8)	0,35(5)	1,11(11)	0,45(7)	1,15(7)	0,51(4)
	Wodór	Suchy	0,99(7)	0,35(3)	1,15(8)	0,76(9)	1,11(7)	0,50(5)
		Mokry	1,00(7)	0,33(3)	1,13(7)	0,75(8)	1,07(6)	0,44(3)
$\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	1,30(16)	X	1,02(9)	X	1,24(13)	0,86(7)
		Mokre	1,06(9)	0,37(15)	1,25(9)	X	1,16(8)	0,53(6)
	Wodór	Suchy	1,23(11)	0,40(6)	1,02(8)	X	1,13(9)	0,40(3)
		Mokry	1,20(10)	0,50(16)	1,19(15)	X	1,11(8)	0,38(3)
$\text{La}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	0,93(8)	0,90(14)	X	X	1,02(6)	0,59(5)
		Mokre	1,01(9)	0,89(11)	X	X	1,01(6)	0,53(5)
	Wodór	Suchy	0,91(7)	0,61(7)	X	X	0,99(6)	0,48(5)
		Mokry	0,93(8)	0,37(4)	X	X	0,95(6)	0,46(5)
$\text{La}_{0,7}\text{Tb}_{0,3}\text{NbO}_{4+\delta}$	Powietrze	Suche	0,77(5)	0,88(9)	X	X	0,95(8)	0,70(5)
		Mokre	1,03(7)	0,61(9)	X	X	0,97(6)	0,63(5)
	Wodór	Suchy	0,87(5)	0,48(6)	X	X	0,96(6)	0,59(6)
		Mokry	0,89(6)	0,44(10)	X	X	0,94(6)	0,52(12)

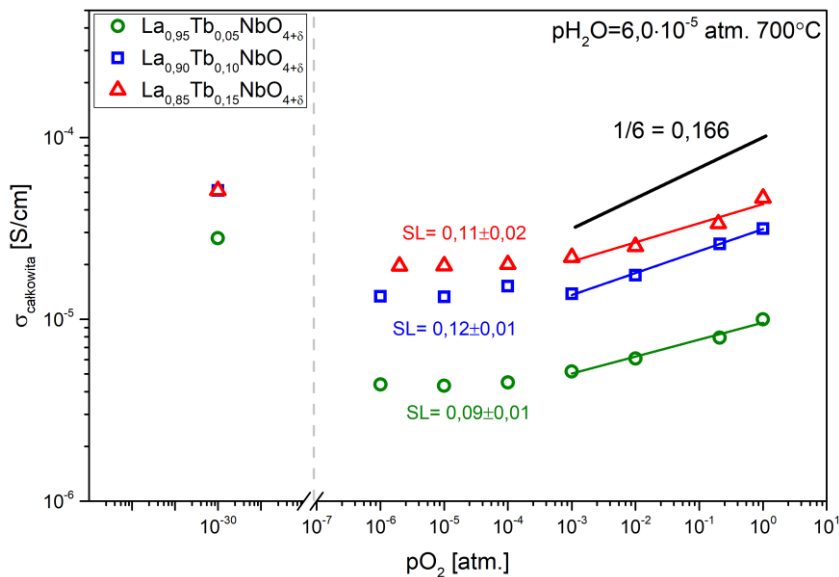
Wartości energii aktywacji przewodnictwa struktury niskotemperaturowej są wyższe od wartości wyznaczonych dla struktury wysokotemperaturowej. Dla wszystkich materiałów $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, we wszystkich atmosferach, wyznaczone E_a są niższe niż odpowiednie energie aktywacji przewodnictwa materiału niedomieszkowanego. W temperaturach poniżej i powyżej 500°C zmiana powietrza suchego na mokre prowadzi odpowiednio do podniesienia i obniżenia energii aktywacji.

Zależność wartości E_a od ilości zastosowanego podstawnika dla struktury jednoskośnej jest inna niż w przypadku $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. Energie aktywacji przewodnictwa całkowitego materiałów $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ są niższe niż dla $\text{LaNbO}_{4+\delta}$. Wraz ze wzrostem koncentracji terbu, wartość E_a rośnie i osiąga maksimum dla 15% terbu w podsięci lantanu a następnie maleje z dalszym wzrostem koncentracji podstawnika. Dla struktury tetragonalnej wprowadzenie terbu

w podsić lantanu powoduje ogólny spadek wartości E_a . W strukturze tetragonalnej zależność wartości energii aktywacji od zawartości terbu jest niemonotoniczna.



Rysunek 6.50. Energia aktywacji przewodnictwa całkowitego w $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w powietrzu, dla struktury jednoskośnej ($T < 500^\circ\text{C}$) oraz tetragonalnej ($T > 500^\circ\text{C}$).

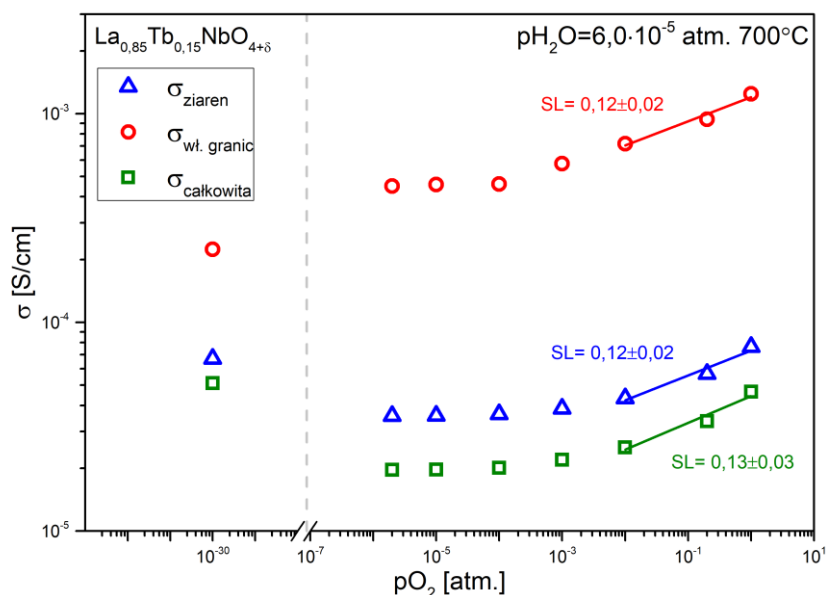


Rysunek 6.51. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjnego tlenu w temperaturze 700°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{O}_2)$.

Wyniki pomiarów przewodności całkowitej materiałów w funkcji ciśnienia parcjnego tlenu zostały przedstawione na rysunku 6.51. Dla materiałów domieszkowanych terbem jest obserwowany wzrost przewodności w funkcji ciśnienia parcjnego tlenu powyżej $p\text{O}_2 = 10^{-4}$ atm., co jest bardzo podobnym zachowaniem jak w $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. Innym podobieństwem do $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, jest wzrost przewodności w wodorze w porównaniu do przewodności zmierzonej w atmosferze obojętnej argonu ($p\text{O}_2 = 2 \cdot 10^{-6}$ atm.). Dla punktów pomiarowych w zakresie ciśnienia

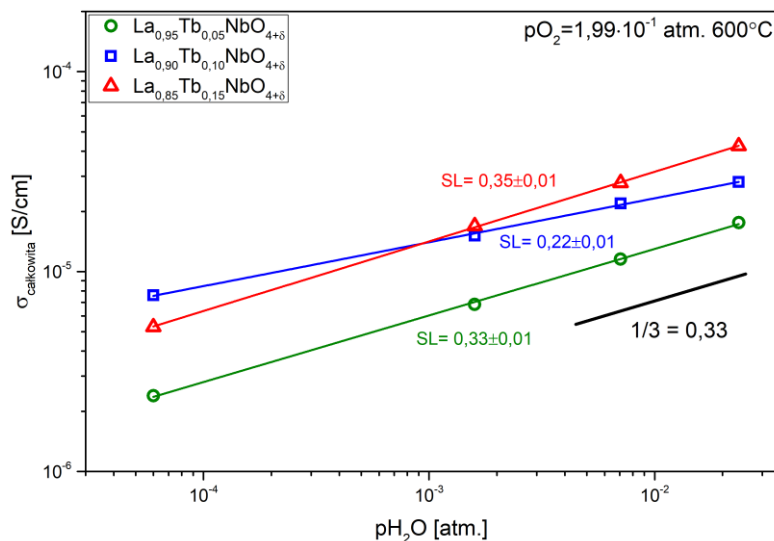
parcjnego tlenu od 10^{-3} atm. do 1 atm. możliwe jest dopasowanie prostych, których współczynniki kierunkowe dla związków zawierających 5%, 10% oraz 15% terbu wynoszą odpowiednio: $0,09 \pm 0,01$; $0,12 \pm 0,01$ oraz $0,11 \pm 0,01$.

Na przykładzie próbki $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ wyznaczono także zależności przewodności ziaren i granic międzyziarnowych od ciśnienia parcjnego tlenu (Rysunek 6.52). Obserwowane zmiany przewodności ziaren oraz granic międzyziarnowych od ciśnienia parcjnego tlenu są podobne do zmian przewodności całkowitej.

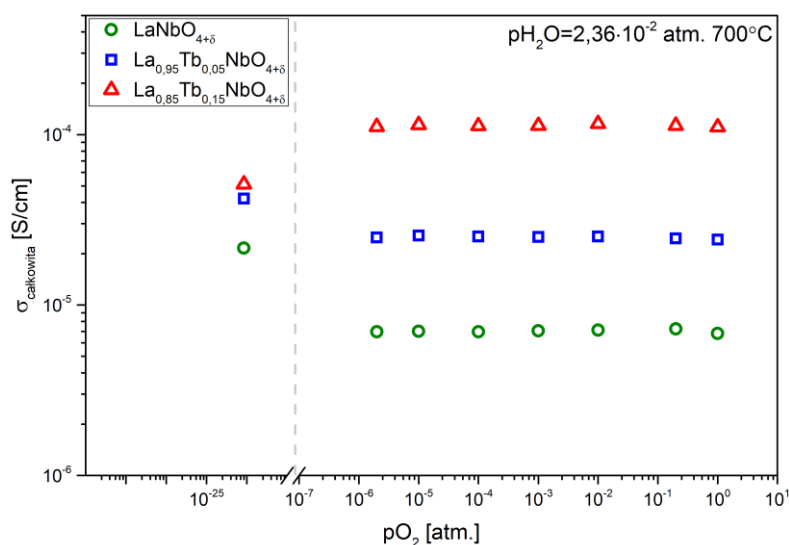


Rysunek 6.52. Zależność przewodności całkowitej, ziaren oraz właściwej granic międzyziarnowych dla próbki $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjnego tlenu w temperaturze 700°C. Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{O}_2)$.

Wyniki pomiarów przewodności $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji ciśnienia parcjnego pary wodnej zostały przedstawione na rysunku 6.53. Podobnie jak dla $\text{LaNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, w całym badanym zakresie $p\text{H}_2\text{O}$ obserwowany jest wzrost przewodności wraz z rosnącym ciśnieniem. Dla punktów pomiarowych w pełnym zakresie ciśnienia parcjnego pary wodnej dopasowano proste, których współczynniki nachylenia dla materiałów zawierających 5%, 10% oraz 15% terbu wynoszą odpowiednio: $0,33 \pm 0,01$; $0,22 \pm 0,01$ oraz $0,34 \pm 0,01$.



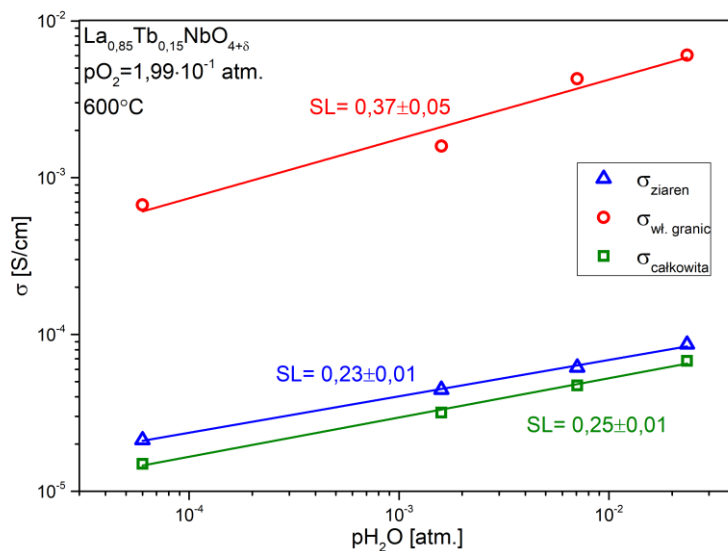
Rysunek 6.53. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjnego pary wodnej w temperaturze 600°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{\text{H}_2\text{O}})$.



Rysunek 6.54. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ dla $x = 0, 0,05$ i $0,15$ od ciśnienia parcjnego tlenu w atmosferze zawierającej parę wodną w temperaturze 700°C [69].

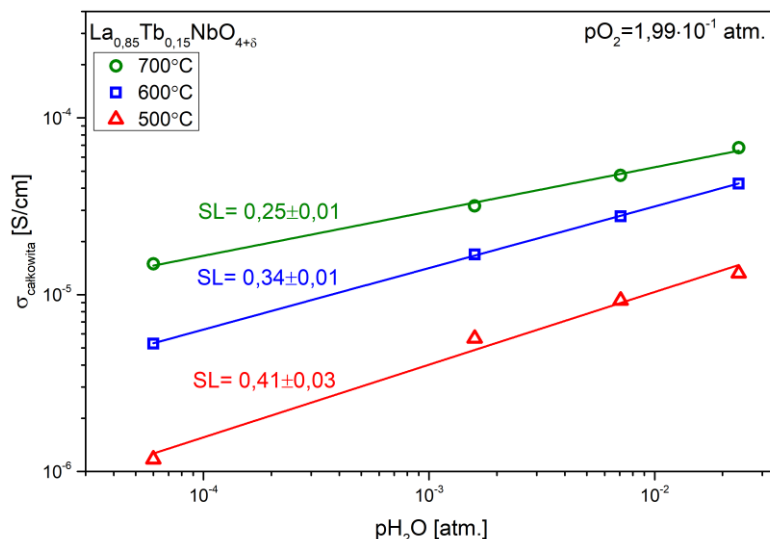
Przewodność całkowita niedomieszkowanego niobianu lantanu oraz niobianu lantanu zawierającego 5% oraz 15% terbu została zmierzona dodatkowo w funkcji ciśnienia parcjnego tlenu w atmosferze zawierającej parę wodną, co zostało zaprezentowane na rysunku 6.54. Dla wszystkich badanych materiałów nie zaobserwowano zmian przewodności $\sigma_{\text{całkowita}}$ w zakresie wysokich ciśnień parcjnych tlenu. W wodorze przewodność całkowita próbki niedomieszkowanej oraz próbki zawierającej 5% terbu wzrosła zaś dla próbki zawierającej 15% terbu przewodność zmalała.

Zależności przewodności ziaren, przewodności właściwej granic międzyziarnowych oraz przewodności całkowitej od p_{H_2O} zostały przedstawione na rysunku 6.55. Wyznaczone współczynniki nachylenia wskazują, że przewodność właściwa granic międzyziarnowych jest silniej zależna od ciśnienia parcyjnego pary wodnej, niż w przypadku przewodności ziaren.



Rysunek 6.55. Zależność przewodności całkowitej, ziaren oraz właściwej granic międzyziarnowych dla próbki $La_{0,85}Tb_{0,15}NbO_{4+\delta}$ od ciśnienia parcyjnego pary wodnej w temperaturze $600^{\circ}C$. Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{H_2O})$.

Zależność przewodności całkowitej $La_{0,85}Tb_{0,15}NbO_{4+\delta}$ od ciśnienia parcyjnego pary wodnej w trzech temperaturach została przedstawiona na rysunku 6.56. Charakterystyki otrzymane w różnych temperaturach są podobne. Oszacowane dla temperatury $500^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ oraz $700^{\circ}C$ współczynniki nachylenia wynoszą odpowiednio: $0,41 \pm 0,01$; $0,34 \pm 0,01$ oraz $0,25 \pm 0,01$.



Rysunek 6.56. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej zmierzona w temperaturach 500°C, 600°C oraz 700°C. Linie ciągłe prezentują dopasowane proste. Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{H_2O})$.

6.4. Dyskusja wyników badań właściwości elektrycznych

Ze względu na to, iż badane materiały charakteryzują się odmiennymi charakterystykami przewodności całkowitej, dyskusja wyników została podzielona na dwie części. W pierwszej części przedyskutowane zostaną wyniki dla grupy materiałów, których przewodność w suchym powietrzu jest niższa niż w powietrzu zawierającym parę wodną. Do grupy tej należą niobiany lantanu, tzn. $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, gdzie $0 \leq x \leq 0,3$. W drugiej części dyskusji została przeanalizowana grupa materiałów, których przewodność w suchym powietrzu jest wyższa niż w powietrzu zawierającym parę wodną. Te materiały to niobian prazeodymu i niobian terbu.

Główna część dyskusji dotyczy wyników pomiarów przewodności w suchym i mokrym powietrzu ze względu na podobne ciśnienia parcjale tlenu. Analiza wyników przewodności w wodorze jest znacznie utrudniona ze względu na to, że mokry i suchy wodór różnią się nie tylko ciśnieniem parcjale pary wodnej ale także ciśnieniem parcjale tlenu. Z tego względu zmiany obserwowane w wyniku zmiany stopnia nawodnienia wodoru są efektem jednoczesnej zmiany przewodnictwa jonów tlenu i małych polaronów RE_{La}^{\bullet} oraz przewodnictwa protonowego, co utrudnia analizę uzyskanych wyników.

6.4.1. Niobiany lantanu

Analiza wyników badań właściwości elektrycznych niobianów lantanu, tzn. $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, gdzie $0 \leq x \leq 0,3$ pokazuje, że materiały te mają wiele wspólnych cech. Wpływ wprowadzenia pierwiastka metali ziem rzadkich na właściwości elektryczne niobianu lantanu wynika z dwóch głównych grup czynników. Po pierwsze, typ i zawartość pierwiastka ziem rzadkich może wpływać na koncentrację i/lub ruchliwość poszczególnych typów nośników ładunku dominujących w danych warunkach. Zatem, niobiany

lantanu $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,3$), w różnych atmosferach i temperaturach charakteryzują się różnymi przewodnościami jonów tlenu, protonów oraz elektronową związaną z hoppingiem małych polaronów RE_{La}^* , co w konsekwencji decyduje o obserwowanej przewodności całkowitej. Druga grupa czynników wynika z mikrostruktury materiału, która także może zależeć od rodzaju i zawartości pierwiastka ziem rzadkich. Mikrostruktura, poprzez wpływ na przewodność granic międzyziarnowych oraz na porowatość materiału, wpływa na przewodność całkowitą materiału.

Pierwsza część dyskusji wyników dotyczy możliwego wpływu terbu i prazeodymu oraz ich zawartości na koncentrację i/lub ruchliwość poszczególnych typów nośników ładunku. Wpływ na przewodnictwo jonowe badanych materiałów jest najlepiej zaprezentowany przez wyniki badań przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu. Niedomieszkowany niobian lantanu w suchych atmosferach jedynie w tlenie staje się słabym przewodnikiem dziurowym i/lub jonów tlenu, co jest zgodne z wynikami symulacji komputerowych przeprowadzonych przez K. Toyourę i in. [180]. Wyznaczone charakterystyki dla $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ dla $x > 0$ wskazują na zmianę charakteru przewodnictwa poprzez znacznie bardziej zauważalne zmiany przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu w porównaniu do $\text{LaNbO}_{4+\delta}$. Współczynnik nachylenia zależności $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{O}_2)$ bliski wartości 1/6 sugeruje, iż model defektów, w którym ładunek domieszki donorowej jest kompensowany obecnością jonu tlenu w pozycji międzywęzłowej (równanie (2.25)), może prawidłowo opisywać proces tworzenia defektów w materiale. Przedstawioną tezę potwierdzają również wyniki analizy termogravimetrycznej, gdzie obserwowane zmiany masy powiązano ze zjawiskiem wbudowania i wybudowania międzywęzłowych jonów tlenu. Przy założeniu, że w atmosferze suchej koncentracja defektów protonowych jest pomijalnie mała, przewodność całkowita jest sumą przewodności małych polaronów oraz jonów tlenu (6.1):

$$\sigma_{\text{całkowita}} = \sigma_{\text{RE}_{La}^*} + \sigma_{\text{O}} + \sigma_{\text{OH}^*} \approx e\mu_{\text{RE}_{La}^*}[\text{RE}_{La}^*] + 2e\mu_{\text{O}_i''}[\text{O}_i''] \quad (6.1)$$

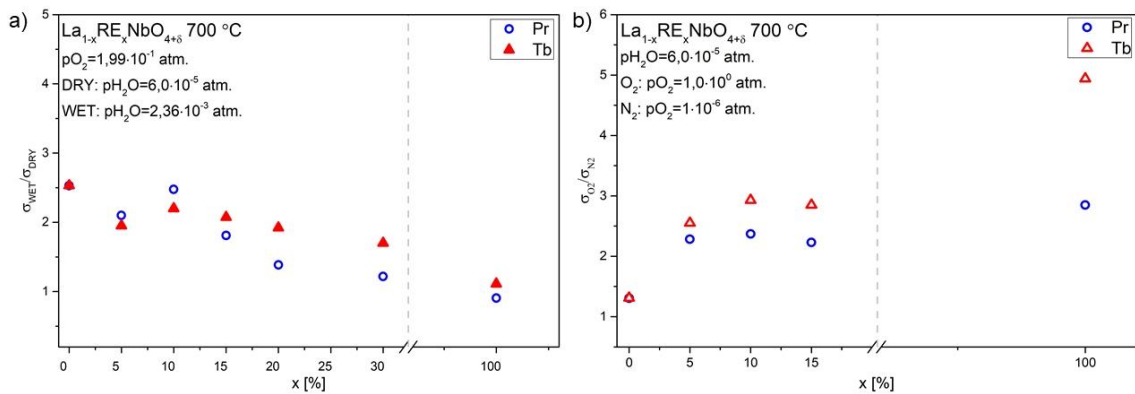
Poza zmianami w przewodnictwie jonowym tlenu oraz hoppingu małych polaronów, podstawienie lantanu pierwiastkiem metali ziem rzadkich ma także wpływ na przewodnictwo protonowe w badanych materiałach. Protonowy charakter przewodnictwa $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ jest widoczny zarówno w wynikach pomiarów przewodności całkowitej w funkcji temperatury jak i w wynikach pomiarów wykonanych w funkcji $p\text{H}_2\text{O}$, gdzie wzrost zawartości pary wodnej w atmosferze powoduje wzrost przewodności całkowitej. Zależność ta jest bardzo wyraźnie obserwowana w pomiarach przewodności w funkcji ciśnienia parcjalego pary wodnej. Wartości współczynników nachylenia zależności $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{H}_2\text{O})$ (od 0,20 do 0,34) wskazują jednak na odmienny mechanizm przewodnictwa protonowego w porównaniu do akceptorowo domieszkowanego niobianu lantanu [6,181]. W przypadku tlenku, w którym koncentracja defektów protonowych jest proporcjonalna do koncentracji wakansów tlenowych kompensujących ładunek domieszki akceptorowej, współczynnik nachylenia powinien wynieść 0,5. W badanych materiałach w atmosferze utleniającej, z powodu obecności pierwiastka metali ziem rzadkich na 4 stopniu utlenienia oraz jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej, koncentracja



wakansów tlenowych jest bardzo niska i w wyniku tego analizowany proces nie może być opisany za pomocą równania (2.46). Współczynnik nachylenia bliski $\frac{1}{3}$ sugeruje mechanizm, w którym powstaje defekt protonowy w pozycji jonu tlenu, natomiast jon tlenu zostaje przemieszczony do pozycji międzywęzłowej (równanie (2.45)). Odchylenie współczynnika nachylenia od wartości $\frac{1}{3}$ w kierunku wartości $\frac{1}{6}$ sugeruje, że wraz z tworzeniem się defektów protonowych koncentracja polaronów RE_{La}^* maleje w relacji: $p \sim p_{H_2O}^{-\frac{1}{6}}$. Badania przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu dla mokrych atmosfer pozwalają na stwierdzenie, że w mokrych atmosferach badane materiały są głównie przewodnikami protonowymi, gdzie przewodność związana z transportem jonów tlenowych oraz polaronów RE_{La}^* jest niższa od przewodności protonowej.

Interesującym wynikiem jest zmiana zależności przewodności od ciśnienia parcjalego pary wodnej wraz ze zmianą temperatury, obserwowana jako zmiana współczynnika nachylenia zależności $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{H_2O})$ (Rysunek 6.56). W badaniach wykonanych przez Haugsruda i in. podobne zachowanie było także zaobserwowane w niobianie lantanu zawierającym 1% wapnia, gdzie współczynnik nachylenia osiągnął wartość 0,40 dla temperatury 800°C w wodorze [6]. Takie zmiany są powiązane głównie z relacją pomiędzy koncentracją defektów protonowych a koncentracją wakansów tlenowych w materiałach domieszkowanych akceptorowo. W przypadku $La_{1-x}RE_xNbO_{4+\delta}$ wzrost temperatury prowadzi do wzrostu koncentracji jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej, co z kolei powoduje zmniejszenie koncentracji wakansów tlenowych. Wówczas może zmienić się dominujący mechanizm tworzenia defektów protonowych. W zakresie niskich temperatur dominuje mechanizm wykorzystujący wakanse tlenowe zaś w wysokich temperaturach jest to reakcja uwodnienia, gdzie wraz z powstaniem defektu protonowego jon tlenu przechodzi do pozycji międzywęzłowej. W związku z tym wyznaczone nachylenia zależności $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{H_2O})$ w 600°C są niższe niż te obserwowane w literaturze dla akceptorowo domieszkowanego niobianu.

Wpływ zastosowanych podstawników na przewodności jonów tlenu, polaronów RE_{La}^* oraz protonów może być także zobrazowany za pomocą wyznaczenia stosunku przewodności: $\frac{\sigma_{WET}}{\sigma_{DRY}}$ oraz $\frac{\sigma_{O_2}}{\sigma_{N_2}}$, gdzie σ_{WET} oznacza przewodność całkowitą materiału w mokrym powietrzu, σ_{DRY} – przewodność całkowitą w suchym powietrzu, σ_{O_2} - przewodność całkowitą w suchym tlenie zaś σ_{N_2} - przewodność całkowitą w suchym azocie. Wyznaczone w ten sposób stosunki przewodności przedstawione na rysunku 6.57 potwierdzają wcześniej postulowany wpływ podstawienia lantanu terbem bądź prazeodymem. Wraz ze wzrostem zawartości zastosowanego podstawnika obserwowany jest spadek $\frac{\sigma_{WET}}{\sigma_{DRY}}$, co oznacza względny spadek udziału przewodności protonowej w przewodności całkowitej. Jednocześnie analiza zmiany przewodności wraz ze zmianą p_{O_2} , poprzez współczynnik $\frac{\sigma_{O_2}}{\sigma_{N_2}}$, wskazuje na wzrost koncentracji małych polaronów RE_{La}^* . Wyniki badań są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami dla niobianu ceru domieszkowanego lantanem [90], gdzie wraz ze wzrostem zawartości ceru w podsieci lantanu obserwowany był spadek przewodności jonowej połączony ze zwiększeniem się składowej przewodności dziurowej.



Rysunek 6.57. Zależność stosunku przewodności (a) $\frac{\sigma_{WET}}{\sigma_{DRY}}$ oraz (b) $\frac{\sigma_{O_2}}{\sigma_{N_2}}$ od x w $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. σ_{WET} oznacza przewodność całkowitą materiału w mokrym powietrzu, σ_{DRY} – przewodność całkowitą w suchym powietrzu, σ_{O_2} - przewodność całkowitą w suchym tlenie zaś σ_{N_2} - przewodność całkowitą w suchym azocie.

Wpływ zawartości pierwiastka metali ziem rzadkich na wartość przewodności całkowitej badanych niobianów nie był monotoniczny. W przypadku $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zaobserwowano obecność maksimum przewodności całkowitej dla $x=0,15$, natomiast w $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ najwyższą przewodnością charakteryzował się związek o $x=0,05$. Tego typu wynik może być efektem współlistnienia wielu czynników związanych z zawartością podstawnika, różnie wpływających na przewodność całkowitą. Może to mieć związek np. z wpływem na koncentrację i ruchliwość nośników ładunku związaną z pułpkowaniem nośników ładunku, ze stechiometrią, strukturą i mikrostrukturą materiału lub stopniem utlenienia pierwiastków.

Ważnym aspektem mogącym mieć wpływ na zależność przewodności całkowitej od zawartości podstawnika są zjawiska związane z koncentracją oraz ruchliwością poszczególnych defektów w materiale. Pułpkowanie defektów, obecne przy wyższych zawartościach domieszek prowadzi do spadku przewodności całkowitej. Na przykład, badania Koettgena i in. tlenku ceru domieszkowanego pierwiastkami ziem rzadkich wykazały, że dla wielu zastosowanych domieszek obserwowane jest maksimum przewodności jonów tlenu [182]. Pułpkowanie międzywęzłowych jonów tlenu, powodujące zmniejszenie ich ruchliwości, zostało także przewidziane w wyniku symulacji dla niobianu lantanu domieszkowanego wolframem w podsieci niobu, gdzie wraz ze wzrostem zawartości wolframu znacząco obniża się ruchliwość wspomnianych defektów [183]. Często spotykanym zjawiskiem towarzyszącym pułpkowaniu defektów jest także tworzenie klastrów defektów. Jest to często spotykane zjawisko towarzyszące domieszkowaniu materiałów, które zostało dobrze opisane między innymi dla perowskitów bazujących na tlenku cyrkonu [184–186], domieszkowanego strontem galanu lantanu ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{GaO}_{3-\delta}$) [187], tlenku ceru domieszkowanym gadolinem [188] lub akceptorowo domieszkowanego niobianu lantanu, gdzie dochodzi do klastrowania atomów domieszki akceptorowej razem z towarzyszącymi im wakansami tlenowymi [189]. W przypadku $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ wzrost koncentracji domieszki prowadzi do zwiększenia ilości międzywęzłowych jonów tlenu, jednakże jednocześnie może także rosnąć ilość spułpkowanych jonów tlenu bądź/oraz może zmaleć ich ruchliwość w wyniku czego po przekroczeniu pewnej zawartości

domieszki obserwowany jest spadek przewodności całkowitej dla badanego zakresu stosowanego podstawnika.

Na przewodność całkowitą wpływ ma także mikrostruktura, co jest widoczne przy porównaniu przewodności ziaren oraz granic międzyziarnowych, w szczególności dla próbki $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$. Wyznaczona przewodność całkowita sugeruje, że materiał nie jest tak dobrym przewodnikiem jak pozostałe materiały $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. Porównanie pomiędzy tą próbką a np. $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$ pokazuje, że o ile w obu materiałach przewodność ziaren jest porównywalna tak przewodność granic międzyziarnowych różni się o około jeden rząd wielkości, zarówno w suchych jak i mokrych atmosferach. Jeżeli wniosek ten zostanie zestawiony z wynikami pomiarów gęstości oraz zdjęciami mikrostruktury, wówczas można zauważyć, że materiał o niskiej przewodności granic międzyziarnowych jest także materiałem o najniższej gęstości względnej (85 %) wśród materiałów z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. W przypadku materiałów z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ podobne efekty nie zostały zauważone.

Dalsza analiza przewodności ziaren oraz przewodności granic międzyziarnowych wskazuje, że wprowadzenie pierwiastka metali ziem rzadkich zmieniło relację pomiędzy przewodnością ziaren a przewodnością granic międzyziarnowych. O ile w niedomieszkowanym niobianie lantanu przewodność granic była wyższa niż przewodność ziaren, tak w próbkach zawierających praeodym relacja była odwrotna, wyższą przewodnością względem granic charakteryzowały się ziarna. Wyniki są zgodne z dotychczasowymi doniesieniami literaturowymi dla niobianu lantanu [64,68,69]. Wyjątkiem od opisanej relacji jest $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$, gdzie w niskich temperaturach w powietrzu ziarna charakteryzują się wyższą przewodnością niż granice. Różnica pomiędzy tymi przewodnościami jest niewielka i wraz ze wzrostem temperatury maleje do temperatury, w której przewodność granic międzyziarnowych zaczyna przewyższać przewodność ziaren. Wachowski i in. badali przewodnictwo jonów tlenu w granicach międzyziarnowych oraz ziarnach w niobianie lantanu domieszkowanym antymonem w podsieci niobu, który w analizowanym materiale jest domieszką akceptorową. Pomiar współczynnika dyfuzji izotopu tlenu O^{18} wykazały znacznie większą przewodność jonową granic międzyziarnowych niż ziaren [181]. Podobnie, jak w przypadku badań Wachowskiego i in., w badanych materiałach w ramach niniejszej pracy także możliwą przyczyną wystąpienia różnicy pomiędzy przewodnościami ziaren i granic międzyziarnowych może być różny stopień utlenienia zastosowanego pierwiastka metali ziem rzadkich w pobliżu granic międzyziarnowych i wewnątrz ziarna. Wyniki badań termogravimetrycznych wykazały także, że wraz z temperaturą zmienia się koncentracja jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej. Zmiana koncentracji międzywęzłowych jonów tlenu w granicach międzyziarnowych oraz ziarnach może spowodować zmianę stosunku przewodności ziaren do przewodności granic międzyziarnowych.

Wpływ różnego stopnia utlenienia terbu na przewodność jest także najprawdopodobniej przyczyną niższej przewodności próbek $\text{La}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ w porównaniu z innymi materiałami z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. W tych materiałach nie występują efekty związane z niską gęstością próbki, tak jak w przypadku $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$. Gęstości względne tych

materiałów są podobne do gęstości pozostałych próbek z grupy $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. Wyraźnie niższa przewodność ziaren w tych materiałach, może wynikać z innej stechiometrii bądź innego stopnia utlenienia terbu w ziarnach. Przedstawiony przypadek świadczy o tym, że pomimo zastosowania takich samych warunków syntezy dla każdego z materiałów możliwe było uzyskanie różnych stopni utlenienia, które znacząco mogły wpłynąć na koncentrację i ruchliwość poszczególnych nośników ładunku.

Analiza przewodności protonowej ziaren oraz granic międzyziarnowych (Rysunek 6.40, rysunek 6.49 oraz rysunek 6.55) wskazuje, że przewodność protonowa w $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ związana z granicami międzyziarnowymi jest większa niż przewodność ziaren. Jednym z możliwych powodów takich właściwości może być jedynie częściowe utlenienie pierwiastka ziem rzadkich, inne wewnątrz ziaren i inne na granicach międzyziarnowych materiału. Możliwe jest, że w obszarze granic międzyziarnowych mogą istnieć warunki bardziej sprzyjające powstawaniu defektów protonowych w wyniku uwodnienia niż wewnątrz ziaren.

6.4.2. Niobiany pierwiastków ziem rzadkich o zmiennej wartościowości

Zbadane niobiany ziem rzadkich charakteryzują się innymi właściwościami niż materiały z grupy $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, choć z punktu widzenia chemii defektów, materiały te są bardzo podobne. Różne właściwości niobianów terbu i prazeodymu w porównaniu z właściwościami niobianu lantanu domieszkowanego terbem lub prazeodymem wynikają z różnych koncentracji poszczególnych defektów. Na przykład, znacznie wyższa przewodność całkowita w powietrzu $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ i $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ względem przewodności $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ pośrednio świadczy o tym, że koncentracja polaronów RE_{RE}^* oraz tlenu w położeniach międzywęzłowych jest znacznie wyższa w tych materiałach.

O obecność składowej przewodnictwa jonów tlenu oraz hoppingu małych polaronów RE_{RE}^* świadczy wzrost m.in. przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu. Podobnie jak w przypadku $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ na podstawie wyznaczonych współczynników nachylenia zależności $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{O}_2)$ (od 0,11 do 0,17) można stwierdzić, że omawiane materiały mogą być opisane przy pomocy modelu tlenku metalu z niestechiometrią w podsieci tlenu. Zastosowanie w tym przypadku ma równanie (2.25), gdzie dodatni ładunek RE_{RE}^* jest kompensowany obecnością międzywęzłowego jonu tlenu. Koncentracja międzywęzłowych jonów tlenu oraz małych polaronów jest znacznie wyższa niż w materiałach z grupy $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. Potwierdzają to również, w szczególności dla niobianu prazeodymu, wyniki pomiarów przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalego pary wodnej. W wysokich ciśnieniach parcjalnych, w przewodniku jonowym z nadmiarem tlenu, zgodnie z równaniem (2.70) koncentracja małych polaronów RE_{RE}^* maleje wraz ze wzrostem ciśnienia parcjalego pary wodnej w relacji: $p \sim p_{\text{H}_2\text{O}}^{-\frac{1}{6}}$. Jednocześnie, zgodnie z równaniami (2.68) oraz (2.72), koncentracja odpowiednio defektów protonowych oraz jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej rośnie w relacji $p \sim p_{\text{H}_2\text{O}}^{\frac{1}{3}}$. W $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ spadek przewodności całkowitej w wysokich ciśnieniach parcjalnych pary

wodnej o współczynniku nachylenia zależności $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(pH_2O)$ bliskiemu wartości $-\frac{1}{6}$ wskazuje, że w tym materiale defektem większościowym ze względu na koncentrację są małe polarony RE_{RE}^* . W niobianie terbu brak widocznego spadku przewodności całkowitej w wysokich wartościach pH_2O może wynikać z m.in. niskiej koncentracji małych polaronów RE_{RE}^* .

W niobianie prazeodymu oraz niobianie terbu zaobserwowano przewodnictwo protonowe, jednakże w porównaniu do domieszkowanego niobianu lantanu - $La_{1-x}RE_xNbO_{4+\delta}$ składowa protonowa przewodnictwa jest znacznie niższa. W niobianie prazeodymu różnica pomiędzy przewodnościami całkowitymi w funkcji temperatury, wyznaczonymi na podstawie pomiarów przeprowadzonych w suchym i mokrym powietrzu, jest większa dla niskich temperatur i maleje wraz ze wzrostem temperatury. Spadek przewodności całkowitej niobianu prazeodymu w mokrym powietrzu względem przewodności całkowitej w suchym powietrzu wynika ze spadku koncentracji małych polaronów RE_{RE}^* . Spadek koncentracji małych polaronów jest efektem wbudowania w strukturę materiału defektów protonowych zgodnie z równaniem (2.45). W atmosferach utleniających oraz charakteryzujących się wysoką wartością pH_2O , w materiałach z grupy $La_{1-x}RE_xNbO_{4+\delta}$ defektem dominującym z punktu widzenia koncentracji jest defekt protonowy zaś w $PrNbO_{4+\delta}$ jest to mały polaron RE_{RE}^* . W wyniku tego wraz ze wzrostem pH_2O w niobianie prazeodymu obserwowany jest spadek przewodności całkowitej, zaś w $La_{1-x}RE_xNbO_{4+\delta}$ wraz ze wzrostem koncentracji defektów protonowych przewodność całkowita rośnie. W niobianie terbu różnica pomiędzy przewodnością całkowitą zmierzoną w suchym powietrzu a przewodnością całkowitą w mokrym powietrzu jest mniejsza, ponieważ powstaje znacznie mniej defektów protonowych. Różnica ta wskazuje, że entalpia tworzenia defektów protonowych w obu materiałach znacząco się różni. Dostępne informacje na temat przewodnictwa protonowego w akceptorowo domieszkowanych niobianach ziem rzadkich wskazują, że wraz z malejącym promieniem jonowym kationu pierwiastka metali ziem rzadkich obserwuje się spadek wartości bezwzględnej entalpii tworzenia, koncentracji i ruchliwości defektów protonowych [4]. Na podstawie tych informacji dla $PrNbO_{4+\delta}$ i $TbNbO_{4+\delta}$ można założyć, że w niobianie prazeodymu proces tworzenia defektów protonowych silniej egzotermiczny, niż w niobianie terbu.

Analizowane niobiany ziem rzadkich są typowymi przedstawicielami przewodników jonowych gdzie dominującym nośnikami są jony tlenu oraz małe polarony RE_{RE}^* . W niobianie prazeodymu została zaobserwowana zwiększona koncentracja defektów protonowych w porównaniu do niobianu terbu. Wyniki dla $PrNbO_{4+\delta}$ i $TbNbO_{4+\delta}$ są podobne do wyników badań innych grup badawczych dla niobianu ceru - $CeNbO_{4+\delta}$. Niobian ceru ze względu na mieszany stopień utlenienia ceru (3+/4+) charakteryzuje się podobnymi właściwościami przewodzącymi i jest uznawany za dobry mieszany przewodnik jonowo-dziurowy [190–192].

7. PODSUMOWANIE

W ramach prac nad rozprawą zbadano wpływ domieszkowania niobianu lantanu pierwiastkiem metali ziem rzadkich na strukturę, mikrostrukturę, właściwości termiczne oraz elektryczne. Wytworzono i zbadano jednofazowe próbki niobianu lantanu z podstawieniem prazeodymowym oraz terbowym, niobianu prazeodymu i niobianu terbu. Określono szereg parametrów wytworzonych materiałów, m.in. parametry komórki elementarnej, temperaturę przemiany fazowej i współczynnik rozszerzalności cieplnej. Przeanalizowano także kinetykę procesu utlenienia i uwodnienia materiału oraz stopień utlenienia poszczególnych pierwiastków. Ponadto, zbadano zależności całkowitej przewodności elektrycznej od temperatury, ciśnienia parcjalnego tlenu oraz ciśnienia parcjalnego pary wodnej. Otrzymane wyniki są pierwszymi, które prezentują wpływ wprowadzenia pierwiastka metali ziem rzadkich o zmiennym stopniu utlenienia na przewodnictwo protonowe niobianu lantanu. Wpływ zastosowanego podstawnika na właściwości badanych materiałów został przeanalizowany pod kątem różnicy promieni jonowych kationów w strukturze oraz pod kątem zmiennego stopnia utlenienia podstawników.

Na podstawie wyników badań dyfrakcyjnych stwierdzono, że rosnąca zawartość prazeodymu oraz terbu w podsiaci lantanu powoduje zmniejszenie objętości komórki elementarnej. Mniejszy promień jonowy podstawnika spowodował także zmianę w stabilności struktury jednoskośnej, tzn. wpłynął na temperaturę przemiany fazowej. Wysokotemperaturowa dyfraktometria rentgenowska oraz pomiary współczynnika rozszerzalności termicznej wykazały, że temperatura przemiany fazowej rośnie wraz z rosnącą zawartością terbu oraz prazeodymu. Określono stopień utlenienia poszczególnych pierwiastków w niobianach ziem rzadkich. Przeprowadzona analiza pozwoliła na stwierdzenie, że pierwiastek metali ziem rzadkich znajduje się na mieszanym stopniu utlenienia przy zachowaniu stopnia utlenienia niobu wynoszącego 5⁺. Względny stosunek prazeodymu i terbu na stopniu utlenienia 3⁺/4⁺ w syntezowanych materiałach jest podobny do stosunku obserwowanego w tlenkach typu Pr₆O₁₁ oraz Tb₄O₇.

Obecność pierwiastka o zmiennym stopniu utlenienia ma także wpływ na właściwości termiczne domieszkowanego niobianu lantanu, w tym na uwodnienie, utlenianie i redukcję materiału, co oznacza wpływ na koncentrację defektów protonowych oraz niestechiometrię tlenową. Wraz z rosnącą zawartością podstawnika obserwowany jest spadek koncentracji defektów protonowych w temperaturze 300°C, gdzie najniższa wyznaczona wartość wyniosła 1,7·10⁻⁴ mol/mol w niobianie terbu. Najwyższa wartość koncentracji defektów protonowych została wyznaczona dla niobianu lantanu zawierającego najniższą ilość terbu (5%) i wyniosła 6,5·10⁻⁴ mol/mol. Postawiono hipotezę, że w zależności od temperatury dominującym mechanizmem tworzenia defektów protonowych może być proces wykorzystujący wbudowanie się protonu w strukturę poprzez wakanse tlenowe (niskie temperatury) bądź proces bazujący na wbudowaniu jonu tlenu w pozycję międzywęzłową (wysokie temperatury). Na podstawie wyników pomiarów termogravimetrii przeprowadzonych w atmosferze powietrza oraz w azocie stwierdzono, że zmienny stopień utlenienia pierwiastka metali ziem rzadkich ma wpływ na proces utlenienia i redukcji materiału. Zaproponowano, że w wyniku procesu utlenienia LaNbO_{4+δ},

$\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ jest wbudowywany tlen w pozycji międzywęzłowej, natomiast $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ i $\text{TbNbO}_{4+\delta}$, wysoką zawartość jonów tlenu w pozycji międzywęzłowej zawierały w wyniku syntezy. Zmiany koncentracji tlenu międzywęzłowego obserwowano także pośrednio, poprzez wyniki pomiarów właściwości elektrycznych w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu, gdzie zmiana przewodności w zależności od ciśnienia parcjalego tlenu dla $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ jest większa niż przypadku $\text{LaNbO}_{4+\delta}$. Jedynie w przypadku zjawiska rozszerzalności termicznej nie jest obserwowany wpływ zmiany zawartości pierwiastka metali ziem rzadkich na wartość współczynnika rozszerzalności termicznej. Wszystkie wytworzone materiały charakteryzowały się zbliżonymi wartościami współczynnika zarówno dla struktury jednoskośnej oraz tetragonalnej dla których wyniosły odpowiednio około $15,0 \cdot 10^{-6}$ 1/K oraz $8,0 \cdot 10^{-6}$ 1/K.

Właściwości elektryczne $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ (dla x między 0,0 i 0,3), $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ w różnych atmosferach i zakresach temperatur silnie zależą od składu materiału. Przeprowadzone badania potwierdziły, że nośnikami ładunku w tych materiałach są jony tlenu, małe polarony oraz defekty protonowe. Najwyższa przewodność elektryczna spośród wszystkich zbadanych w niniejszej pracy materiałów została wyznaczona dla niobianu prazeodymu w suchym powietrzu i wyniosła $1,4 \cdot 10^{-3}$ S/cm w 700°C . W materiałach z grupy $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zaobserwowano wzrost przewodności całkowitej przy wprowadzeniu podstawnika metali ziem rzadkich. Zależność przewodności właściwej od ilości wprowadzonego podstawnika jest niemonotoniczna. W zakresie podstawienia od $x=0$ do $x=0,3$ najwyższe wartości przewodności elektrycznej w mokrym powietrzu w temperaturze 700°C zostały zmierzone w materiałach zawierających 5% prazeodymu ($\sigma=1,0 \cdot 10^{-4}$ S/cm) oraz 15% terbu ($\sigma=1,1 \cdot 10^{-4}$ S/cm).

Pomiary zależności przewodności całkowitej próbek z grupy $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej wykazały, że badane materiały są przewodnikami protonowymi, jednak różnice przewodności materiałów zawierających prazeodym oraz terb, zaobserwowane przed i po wprowadzeniu gazu mokrego, są niewielkie. Podstawienie lantanu pierwiastkiem metali ziem rzadkich wpłynęło także na przewodność jonów tlenu oraz przewodność dziur elektronowych. Widać więc, że wprowadzenie podstawnika spowodowało pojawienie się w warunkach utleniających składowej elektronowej przewodnictwa, co doprowadziło do wzrostu przewodności całkowitej. Badania w mokrych atmosferach utleniających wykazały, że w badanej grupie $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ dominującą składową przewodnictwa jest przewodnictwo protonowe. Niobian prazeodymu oraz niobian terbu charakteryzowały się wartościami przewodności, charakterystycznej dla przewodników mieszanych.

8. WYKAZ LITERATURY

- [1] Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R.: *Proton-conducting oxides for energy conversion and storage*. Applied Physics Reviews, Vol. 7, Nr 1, 2020, s. 011314.
- [2] Zhao H., Liu L., Lin X., Dai J., Liu S., i in.: *Proton-Conductive Gas Sensor: a New Way to Realize Highly Selective Ammonia Detection for Analysis of Exhaled Human Breath*. ACS Sensors, Vol. 5, Nr 2, 2020, s. 346–352.
- [3] Duan C., Kee R., Zhu H., Sullivan N., Zhu L., i in.: *Highly efficient reversible protonic ceramic electrochemical cells for power generation and fuel production*. Nature Energy, Vol. 4, Nr 3, 2019, s. 230–240.
- [4] Haugrud R., Norby T.: *Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates*. Nature Materials, Vol. 5, Nr 3, 2006, s. 193–196.
- [5] Packer R.J., Barlow J., Cott A., Skinner S.J.: *Structure and transport properties of vanadium substituted cerium niobate*. Solid State Ionics, Vol. 179, Nr 21, 2008, s. 1094–1100.
- [6] Haugrud R., Norby T.: *High-temperature proton conductivity in acceptor-doped LaNbO₄*. Solid State Ionics, Vol. 177, Nr 13–14, 2006, s. 1129–1135.
- [7] Le Ruyet R., Berthelot R., Salager E., Florian P., Fleutot B., i in.: *Investigation of Mg(BH₄)(NH₂)-Based Composite Materials with Enhanced Mg²⁺ Ionic Conductivity*. The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 123, Nr 17, 2019, s. 10756–10763.
- [8] Small L.J., Wheeler J.S., Ihlefeld J.F., Clem P.G., Spoerke E.D.: *Enhanced alkaline stability in a hafnium-substituted NaSICON ion conductor*. Journal of Materials Chemistry A, Vol. 6, Nr 20, 2018, s. 9691–9698.
- [9] Aono H., Imanaka N., Adachi G.: *High Li⁺ Conducting Ceramics*. Accounts of Chemical Research, Vol. 27, Nr 9, 1994, s. 265–270.
- [10] Yuan H., Li H., Zhang T., Li G., He T., i in.: *A K₂Fe₄O₇ superionic conductor for all-solid-state potassium metal batteries*. J. Mater. Chem. A, Vol. 6, Nr 18, 2018, s. 8413–8418.
- [11] Parrinello M., Rahman A., Vashishta P.: *Structural Transitions in Superionic Conductors*. Phys. Rev. Lett., Vol. 50, Nr 14, 1983, s. 1073–1076.
- [12] Brinkman H.W., Briels W.J., Verweij H.: *Molecular dynamics simulations of yttria-stabilized zirconia*. Chemical Physics Letters, Vol. 247, Nr 4–6, 1995, s. 386–390.
- [13] Katahira K., Kohchi Y., Shimura T., Iwahara H.: *Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃*. Solid State Ionics, Vol. 138, Nr 1–2, 2000, s. 91–98.
- [14] 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, Vol. 3–4,

1981, s. 359–363.

- [15] Marrony M.: *Proton-Conducting Ceramics*, Jenny Stanford Publishing, 2015.
- [16] Kreuer K.D.: *Proton-Conducting Oxides*. Annual Review of Materials Research, Vol. 33, Nr 1, 2003, s. 333–359.
- [17] Zagórski K., Wachowski S., Szymczewska D., Mielewczyk-Gryń A., Jasiński P., i in.: *Performance of a single layer fuel cell based on a mixed proton-electron conducting composite*. Journal of Power Sources, Vol. 353, 2017, s. 230–236.
- [18] Kraia T., Wachowski S., Vøllestad E., Strandbakke R., Konsolakis M., i in.: *Electrochemical performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ electrodes in $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$ atmospheres in a proton-conducting ceramic symmetrical cell with $\text{BaZr}_{0.7}\text{Ce}_{0.2}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ solid electrolyte*. Solid State Ionics, Vol. 306, 2017, s. 31–37.
- [19] Barison S., Battagliarin M., Cavallin T., Doubova L., Fabrizio M., i in.: *High conductivity and chemical stability of $\text{BaCe}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors prepared by a sol-gel method*. Journal of Materials Chemistry, 2008,.
- [20] Molenda J., Kupecki J., Baron R., Blesznowski M., Brus G., i in.: *Status report on high temperature fuel cells in Poland – Recent advances and achievements*. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 42, Nr 7, 2017, s. 4366–4403.
- [21] Norby T., Magrasó A.: *On the development of proton ceramic fuel cells based on Ca-doped LaNbO_4 as electrolyte*. Journal of Power Sources, Vol. 282, 2015, s. 28–33.
- [22] Wu W., Ding D., He T.: *Development of High Performance Intermediate Temperature Proton-Conducting Solid Oxide Electrolysis Cells*. {ECS} Transactions, Vol. 80, Nr 9, 2017, s. 167–173.
- [23] Zhou W., Malzbender J., Zeng F., Deibert W., Guillon O., i in.: *Mechanical properties of $\text{BaCe}_{0.65}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-d}$ proton-conducting material determined using different nanoindentation methods*. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 40, Nr 15, 2020, s. 5653–5661.
- [24] Phair J.W., Badwal S.P.S.: *Review of proton conductors for hydrogen separation*. Ionics, Vol. 12, Nr 2, 2006, s. 103–115.
- [25] Balamurugan C., Lee D.W., Subramania A.: *Preparation and LPG-gas sensing characteristics of p-type semiconducting LaNbO_4 ceramic material*. Applied Surface Science, Vol. 283, 2013, s. 58–64.
- [26] Ishihara T.: *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer US, Boston, MA, 2009.
- [27] Norby T.: *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*. Solid State Ionics, Vol. 125, Nr 1–4, 1999, s. 1–11.

- [28] Oesten R., Huggins R.A.: *Proton conduction in oxides: A review*. Ionics, Vol. 1, Nr 5–6, 1995, s. 427–437.
- [29] Zuo Z., Fu Y., Manthiram A.: *Novel Blend Membranes Based on Acid-Base Interactions for Fuel Cells*. Polymers, Vol. 4, Nr 4, 2012, s. 1627–1644.
- [30] Kreuer K.-D.: *Proton Conductivity: Materials and Applications*. Chemistry of Materials, Vol. 8, Nr 3, 1996, s. 610–641.
- [31] Münch W., Seifert G., Kreuer K., Maier J.: *A quantum molecular dynamics study of the cubic phase of BaTiO₃ and BaZrO₃*. Solid State Ionics, Vol. 97, Nr 1–4, 1997, s. 39–44.
- [32] Riess I.: *Mixed ionic–electronic conductors—material properties and applications*. Solid State Ionics, Vol. 157, Nr 1–4, 2003, s. 1–17.
- [33] Godoi G.S., de Souza D.P.F.: *Electrical and microstructural characterization of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM), Ce_{0.8}Y_{0.2}O₂ (CY) and LSM–CY composites*. Materials Science and Engineering: B, Vol. 140, Nr 1–2, 2007, s. 90–97.
- [34] Luo H., Efimov K., Jiang H., Feldhoff A., Wang H., i in.: *CO₂-Stable and Cobalt-Free Dual-Phase Membrane for Oxygen Separation*. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 50, Nr 3, 2011, s. 759–763.
- [35] Fabbri E., Markus I., Bi L., Pergolesi D., Traversa E.: *Tailoring mixed proton-electronic conductivity of BaZrO₃ by Y and Pr co-doping for cathode application in protonic SOFCs*. Solid State Ionics, Vol. 202, Nr 1, 2011, s. 30–35.
- [36] RIESS I., BRAUNSHTEIN D., TANNHAUSER D.S.: *Density and Ionic Conductivity of Sintered (CeO₂)_{0.82}(GdO_{1.5})_{0.18}*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, Nr 8, 1981, s. 479–485.
- [37] Zhou H.D., Goodenough J.B.: *Polaron morphologies in SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ}*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 177, Nr 6, 2004, s. 1952–1957.
- [38] Duan C., Tong J., Shang M., Nikodemski S., Sanders M., i in.: *Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures*. Science (New York, N.Y.), Vol. 349, Nr 6254, 2015, s. 1321–1326.
- [39] Zohourian R., Merkle R., Raimondi G., Maier J.: *Mixed-Conducting Perovskites as Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Understanding the Trends in Proton Uptake*. Advanced Functional Materials, Vol. 28, Nr 35, 2018, s. 1–10.
- [40] Malyshkin D., Novikov A., Ivanov I., Sereda V., Tsvetkov D., i in.: *The origin of triple conductivity and water uptake in layered double perovskites: A case study on lanthanum-substituted GdBaCo₂O_{6-δ}*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 845, 2020, s. 156309.

- [41] Kim J., Sengodan S., Kwon G., Ding D., Shin J., i in.: *Triple-Conducting Layered Perovskites as Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells*. ChemSusChem, Vol. 7, Nr 10, 2014, s. 2811–2815.
- [42] Merkle R., Sitte W., Maier J.: *Water incorporation into materials with three mobile carriers: Two-fold relaxation of the electromotive force in Fe-doped SrTiO₃ and importance of hole trapping*. Solid State Ionics, Vol. 347, 2020, s. 115174.
- [43] Miruszewski T., Dzierzgowski K., Winiarz P., Wachowski S., Mielewczyk-Gryń A., i in.: *Structural Properties and Water Uptake of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-x/2-δ}*. Materials, Vol. 13, Nr 4, 2020, s. 965.
- [44] Xia Y., Jin Z., Wang H., Gong Z., Lv H., i in.: *A novel cobalt-free cathode with triple-conduction for proton-conducting solid oxide fuel cells with unprecedented performance*. J. Mater. Chem. A, Vol. 7, Nr 27, 2019, s. 16136–16148.
- [45] Poetzsch D., Merkle R., Maier J.: *Proton uptake in the H⁺-SOFC cathode material Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Zn_{0.2}O_{3-δ}: transition from hydration to hydrogenation with increasing oxygen partial pressure*. Faraday Discuss., Vol. 182, Nr 0, 2015, s. 129–143.
- [46] Choi S., Kucharczyk C.J., Liang Y., Zhang X., Takeuchi I., i in.: *Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells*. Nature Energy, Vol. 3, Nr 3, 2018, s. 202–210.
- [47] Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R.: *Proton-conducting oxides for energy conversion and storage*. Applied Physics Reviews, Vol. 7, Nr 1, 2020.
- [48] Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M.: *Krystalografia*, 3. wyd., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- [49] Kofstad P., Norby T.: *Defects and transport in Crystalline Solids - Compendium for the advanced level course Defect Chemistry and Reactions in Solids*, University of Oslo, 2007.
- [50] Kröger F.A., Vink H.J. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, w: Solid State Phys. - Adv. Res. Appl., 1956: ss. 307–435.
- [51] Kröger F.A., Nachtrieb N.H.: *The Chemistry of Imperfect Crystals*. Physics Today, Vol. 17, Nr 10, 1964, s. 66–69.
- [52] Waage P., Gulberg C.M.: *Studies concerning affinity*. Journal of Chemical Education, Vol. 63, Nr 12, 1986, s. 1044.
- [53] Pati B., Choudhary R.N.P., Das P.R., Parida B.N., Padhee R.: *Dielectric and Impedance Spectroscopy of Barium Orthoniobate Ceramic*. Journal of Electronic Materials, Vol. 42, Nr 6, 2013, s. 1225–1234.

- [54] Navarro I., Marques F., Frade J.: *N-Type Conductivity in Gadolinia-Doped Ceria*. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 144, Nr 1, 1997, s. 267–273.
- [55] Petit C.T.G., Lan R., Cowin P.I., Irvine J.T.S., Tao S.: *Novel redox reversible oxide, Sr-doped cerium orthovanadate to metavanadate*. J. Mater. Chem., Vol. 21, Nr 2, 2011, s. 525–531.
- [56] Tsipis E. V., Patrakeevev M. V., Kharton V. V., Vyshatko N.P., Frade J.R.: *Ionic and p-type electronic transport in zircon-type $Ce_{1-x}A_xVO_{4\pm\delta}$ ($A = Ca, Sr$)*. J. Mater. Chem., Vol. 12, Nr 12, 2002, s. 3738–3745.
- [57] Watanabe A.: *Highly Conductive Oxides, $CeVO_4$, $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Ca, Sr, Pb$) and $Ce_{1-y}Bi_yVO_4$, with Zircon-Type Structure Prepared by Solid-State Reaction in Air*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 153, Nr 1, 2000, s. 174–179.
- [58] Mather G.C., Fisher C.A.J., Islam M.S.: *Defects, Dopants, and Protons in $LaNbO_4$* . Chemistry of Materials, Vol. 22, Nr 21, 2010, s. 5912–5917.
- [59] Becker K.D.: *Johannesen, A. G. Andersen (Eds.): Selected Topics in High Temperature Chemistry, Defect Chemistry of Solids, Vol. 9 aus der Reihe: Studies in Inorganic Chemistry. Elsevier, Amsterdam 1989. 391 Seiten, Preis: Dfl 290,-*. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Vol. 94, Nr 10, 1990, s. 1171–1172.
- [60] Fisher C.A.J., Islam M.S.: *Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured $Ba_2In_2O_5$* . Solid State Ionics, Vol. 118, Nr 3–4, 1999, s. 355–363.
- [61] Xing W., Kalland L.E., Li Z., Haugsrud R.: *Defects and transport properties in $TiNb_2O_7$* . Journal of the American Ceramic Society, Vol. 96, Nr 12, 2013, s. 3775–3781.
- [62] Chueh W.C., Yang C.-K., Garland C.M., Lai W., Haile S.M.: *Unusual decrease in conductivity upon hydration in acceptor doped, microcrystalline ceria*. Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 13, Nr 14, 2011, s. 6442–6451.
- [63] Mielewczyk-Gryń A., Wachowski S., Przeźniak-Welenc M., Dzierzgowski K., Regoutz A., i in.: *Water uptake analysis of acceptor-doped lanthanum orthoniobates*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 138, Nr 1, 2019, s. 225–232.
- [64] Fjeld H., Kepaptsoglou D.M., Haugsrud R., Norby T.: *Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped $LaNbO_4$* . Solid State Ionics, Vol. 181, Nr 3–4, 2010, s. 104–109.
- [65] Keller C.: *Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO_4* . Journal of Inorganic and General Chemistry, Vol. 318, Nr 1–2, 1962, s. 89–106.
- [66] Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M., Eriksson S.G., Norby T., i in.: *Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in $LaNbO_4$ and its relation to proton mobility*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 187, 2012, s. 27–34.

- [67] P R., TSIPIS E., MUNNINGS C., KHARTON V., SKINNER S., i in.: *Diffusion and conductivity properties of cerium niobate*. Solid State Ionics, Vol. 177, Nr 19–25, 2006, s. 2059–2064.
- [68] Dzierzgowski K., Wachowski S., Gojtowska W., Lewandowska I., Jasiński P., i in.: *Praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: Electrical and structural properties*. Ceramics International, Vol. 44, Nr 7, 2018, s. 8210–8215.
- [69] Dzierzgowski K., Wachowski S., Gazda M., Mielewczyk-Gryń A.: *Terbium Substituted Lanthanum Orthoniobate: Electrical and Structural Properties*. Crystals, Vol. 9, Nr 2, 2019, s. 91.
- [70] Mokkelbost T., Kaus I., Haugsrud R., Norby T., Grande T., i in.: *High-temperature proton-conducting lanthanum ortho-niobate-based materials. Part II: Sintering properties and solubility of alkaline earth oxides*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91, Nr 3, 2008, s. 879–886.
- [71] Kim D.-W., Kwon D.-K., Yoon S.H., Hong K.S.: *Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Ortho-Niobates with Ferroelasticity*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 89, Nr 12, 2006, s. 3861–3864.
- [72] Lee H.-W., Park J.-H., Nahm S., Kim D.-W., Park J.-G.: *Low-temperature sintering of temperature-stable LaNbO₄ microwave dielectric ceramics*. Materials Research Bulletin, Vol. 45, Nr 1, 2010, s. 21–24.
- [73] Jian L., Wayman C.M.: *Compressive behavior and domain-related shape memory effect in LaNbO₄ ceramics*. Materials Letters, Vol. 26, Nr 1–2, 1996, s. 1–7.
- [74] Huang H., Wang T., Zhou H., Huang D., Wu Y., i in.: *Luminescence, energy transfer, and up-conversion mechanisms of Yb³⁺ and Tb³⁺ co-doped LaNbO₄*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 702, 2017, s. 209–215.
- [75] Nazarov M., Kim Y.J., Lee E.Y., Min K.-I., Jeong M.S., i in.: *Luminescence and Raman studies of YNbO₄ phosphors doped by Eu³⁺, Ga³⁺, and Al³⁺*. Journal of Applied Physics, Vol. 107, Nr 10, 2010, s. 103104.
- [76] Salje E.: *Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals*. Ferroelectrics, Vol. 104, Nr 1, 1990, s. 111–120.
- [77] McCarthy G.J.: *X-ray studies of RENbO₄ compounds*. Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry, Vol. 27, Nr 11, 1971, s. 2285–2286.
- [78] Takei H., Tsunekawa S.: *Growth and properties of LaNbO₄ and NdNbO₄ single crystals*. Journal of Crystal Growth, Vol. 38, 1977, s. 55–60.
- [79] Momma K., Izumi F.: *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. Journal of Applied Crystallography, Vol. 44, Nr 6, 2011, s. 1272–

1276.

- [80] 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 (LnNbO_4)*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 97, Nr 10, 2014, s. 3307–3319.
- [81] Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A. V, Khoroshilov A. V, Gurevich V.M., i in.: *Thermodynamic properties of, and fergusonite-to-scheelite phase transition in, gadolinium orthoniobate GdNbO_4 ceramics*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 779, 2019, s. 660–666.
- [82] Nikiforova G.E., Khoroshilov A. V., Gavrichev K.S., Knyazev A. V., Knyazeva S.S.: *Fergusonite–Scheelite Phase Transition of Praseodymium Orthoniobate*. Inorganic Materials, Vol. 55, Nr 9, 2019, s. 964–967.
- [83] Jian L., Wayman C.M.: *Monoclinic-to-tetragonal phase transformation in a ceramic rare-earth orthoniobate, LaNbO_4* . Journal of the American Ceramic Society, Vol. 80, Nr 3, 1997, s. 803–806.
- [84] Kriven W.M., Sarin P., Siah L.F.: *Phase Transformations in Rare Earth Niobates*, 2005.
- [85] Hakimova L., Kasyanova A., Farlenkov A., Lyagaeva J., Medvedev D., i in.: *Effect of isovalent substitution of La^{3+} in Ca-doped LaNbO_4 on the thermal and electrical properties*. Ceramics International, Vol. 45, Nr 1, 2019, s. 209–215.
- [86] Thompson J.G., Withers R.L., Brink F.J.: *Modulated Structures in Oxidized Cerium Niobates*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 143, Nr 1, 1999, s. 122–131.
- [87] Shannon R.D.: *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, Vol. 32, Nr 5, 1976, s. 751–767.
- [88] Vullum F., Grande T.: *Oxygen stoichiometry and transport properties of cerium niobate*. Solid State Ionics, Vol. 179, Nr 21, 2008, s. 1061–1065.
- [89] Gazda M., Jasinski P., Kusz B., Bochentyn B., Gdula-Kasica K., i in.: *Perovskites in Solid Oxide Fuel Cells*. Solid State Phenomena, Vol. 183, 2011, s. 65–70.
- [90] Packer R.J., Skinner S.J., Yaremchenko A.A., Tsipis E. V., Kharton V. V., i in.: *Lanthanum substituted CeNbO_{4+d} scheelites: mixed conductivity and structure at elevated temperatures*. Journal of Materials Chemistry, Vol. 16, Nr 34, 2006, s. 3503.
- [91] Harris C.M., Skinner S.J.: *Redox behaviour and solid solubility of cerium ortho-niobates*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 271, 2019, s. 135–143.
- [92] Li C., Bayliss R.D., Skinner S.J.: *Crystal structure and potential interstitial oxide ion conductivity of LnNbO_4 and $\text{LnNb}_{0.92}\text{W}_{0.08}\text{O}_{4.04}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)*. Solid State Ionics, Vol.

262, 2014, s. 530–535.

- [93] Li C., Pramana S.S., Bayliss R.D., Grey C.P., Blanc F., i in.: *Evolution of Structure in the Incommensurate Modulated $\text{LaNb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{4+x/2}$ ($x = 0.04\text{--}0.16$) Oxide Ion Conductors*. Chemistry of Materials, Vol. 32, Nr 6, 2020, s. 2292–2303.
- [94] Chen Y., Wang H., Pang L., Zhou H., Yao X.: *Effect of Zn^{2+} Substitution on Sintering Behavior and Dielectric Properties of NdNbO_4 Ceramics*. Ferroelectrics, Vol. 407, Nr 1, 2010, s. 61–68.
- [95] Song Z., Zhang P., Wang Y., Li L.: *Improved quality factor of NdNbO_4 microwave dielectric ceramic by Mn^{2+} substitution*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 583, 2014, s. 546–549.
- [96] Peng Y., Xia W.-S., Yi C.-J., Sang G.-H., Tang T.-L., i in.: *Effects of MgO additive on microwave dielectric properties of NdNbO_4 ceramics*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 31, Nr 1, 2020, s. 785–790.
- [97] Zhang Z.L., Xu C., Liu Q.P.: *Microwave Dielectric Properties of RENbO_4 ($\text{RE}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{Ce}$) Ceramics*. Key Engineering Materials, Vol. 434–435, 2010, s. 217–220.
- [98] Liu X., Lü Y., Chen C., Luo S., Zeng Y., i in.: *Synthesis and Luminescence Properties of $\text{YNbO}_4:\text{A}$ ($\text{A} = \text{Eu}^{3+}$ and/or Tb^{3+}) Nanocrystalline Phosphors via a Sol–Gel Process*. The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 118, Nr 47, 2014, s. 27516–27524.
- [99] Hirano M., Dozono H.: *Hydrothermal formation and characteristics of rare-earth niobate phosphors and solid solutions between YNbO_4 and TbNbO_4* . Materials Chemistry and Physics, Vol. 143, Nr 2, 2014, s. 860–866.
- [100] Xiao X., Yan B.: *Synthesis and luminescent properties of novel $\text{RENbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}; \text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$) micro-crystalline phosphors*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 351, Nr 46–48, 2005, s. 3634–3639.
- [101] Lee E.Y., Nazarov M., Kim Y.J.: *Red Emission Properties of $(\text{Y}, \text{M})\text{NbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M}: \text{Al}, \text{Ga}$) Phosphors under Near-UV Excitation*. Journal of The Electrochemical Society, Vol. 157, Nr 3, 2010, s. J102.
- [102] do Nascimento J.P.C., Oliveira R.G.M., do Carmo F.F., de Morais J.E. V, Sales J.C., i in.: *Effect of $(\text{Pr}-\text{Yb})$ Co-doping on the Luminescence and Dielectric Behaviour of LaNbO_4 Ceramic*. Journal of Electronic Materials, Vol. 49, Nr 10, 2020, s. 6016–6023.
- [103] do Nascimento J.P.C., do Carmo F.F., Façanha M.X., de Morais J.E. V, Sales A.J.M., i in.: *Visible and near-infrared luminescent properties of $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped lanthanum ortho-niobate phosphors*. Optical Materials, Vol. 97, 2019, s. 109399.
- [104] Tsunekawa S., Kamiyama T., Sasaki K., Asano H., Fukuda T.: *Precise structure analysis by neutron diffraction for RNbO_4 and distortion of NbO_4 tetrahedra*. Acta

Crystallographica Section A Foundations of Crystallography, Vol. 49, Nr 4, 1993, s. 595–600.

- [105] Tsunekawa S., Kasuya A., Nishina Y.: *Shape and size controls of micro-domains in LaNbO₄ crystals*. Materials Science and Engineering: A, Vol. 217–218, 1996, s. 215–217.
- [106] Tsunekawa S., Takei H.: *Twinning structure of ferroelastic LaNbO₄ and NdNbO₄ crystals*. Physica Status Solidi (a), Vol. 50, Nr 2, 1978, s. 695–702.
- [107] Hiroyuki H., Tadashi K., Shultz A.J.: *Time-of-Flight Pulsed Neutron Diffraction Study on Uniaxial Stress-Induced Domain Switching in LaNbO₄*. Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 30, Nr 9A, 1991, s. 2035–2039.
- [108] Magrasó A., Haugrud R., Norby T.: *Preparation and Characterization of Ni–LaNbO₄ Cermet Anode Supports for Proton-Conducting Fuel Cell Applications*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 93, Nr 9, 2010, s. 2650–2655.
- [109] Magrasó A., Fontaine M.-L., Larring Y., Bredesen R., Syvertsen G.E., i in.: *Development of Proton Conducting SOFCs Based on LaNbO₄ Electrolyte - Status in Norway*. Fuel Cells, Vol. 11, Nr 1, 2011, s. 17–25.
- [110] 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, Vol. 262, 2014, s. 382–387.
- [111] Lin B., Wang S., Liu X., Meng G.: *Stable proton-conducting Ca-doped LaNbO₄ thin electrolyte-based protonic ceramic membrane fuel cells by in situ screen printing*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 478, Nr 1–2, 2009, s. 355–357.
- [112] Bi Z., Peña-Martínez J., Kim J.H., Bridges C.A., Huq A., i in.: *Effect of Ca doping on the electrical conductivity of the high temperature proton conductor LaNbO₄*. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, Nr 17, 2012, s. 12751–12759.
- [113] Blasse G., Brixner L.H.: *Ultraviolet emission from ABO₄-type niobates, tantalates and tungstates*. Chemical Physics Letters, Vol. 173, Nr 5, 1990, s. 409–411.
- [114] Hsiao Y.J., Fang T.H., Chang Y.S., Chang Y.H., Liu C.H., i in.: *Structure and luminescent properties of LaNbO₄ synthesized by sol-gel process*. Journal of Luminescence, Vol. 126, Nr 2, 2007, s. 866–870.
- [115] Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M., Eriksson S.G., Norby T., i in.: *Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in LaNbO₄ and its relation to proton mobility*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 187, 2012, s. 27–34.
- [116] Mokkelbost T., Lein H.L., Vullum P.E., Holmestad R., Grande T., i in.: *Thermal and mechanical properties of LaNbO₄-based ceramics*. Ceramics International, Vol. 35, Nr 7,



2009, s. 2877–2883.

- [117] 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, Vol. 213, 2012, s. 45–52.
- [118] Cao Y., Tan Y., Yan D., Chi B., Pu J., i in.: *Electrical conductivity of Zn-doped high temperature proton conductor LaNbO₄*. Solid State Ionics, Vol. 278, 2015, s. 152–156.
- [119] Mielewczyk-Gryń A., Gdula K., Molin S., Jasinski P., Kusz B., i in.: *Structure and electrical properties of ceramic proton conductors obtained with molten-salt and solid-state synthesis methods*. Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 356, Nr 37–40, 2010, s. 1976–1979.
- [120] Bockute K., Virbukas D., Laukaitis G.: *A-site acceptor doped LaNbO₄ thin film formation and structural investigation*. JOURNAL OF MEASUREMENTS IN ENGINEERING, Vol. 3, Nr 4, 2015, s. 105–113.
- [121] Fjeld H., Kepaptsoglou D.M., Haugrud R., Norby T.: *Charge carriers in grain boundaries of 0.5% Sr-doped LaNbO₄*. Solid State Ionics, Vol. 181, Nr 3, 2010, s. 104–109.
- [122] Cao Y., Chi B., Pu J., Jian L.: *Effect of Ce and Yb co-doping on conductivity of LaNbO₄*. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 34, Nr 8, 2014, s. 1981–1988.
- [123] 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, Vol. 190, Nr 1, 2011, s. 38–45.
- [124] Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Strychalska J., Zagórski K., Klimczuk T., i in.: *Heat capacities and thermodynamic properties of antimony substituted lanthanum orthoniobates*. Ceramics International, Vol. 42, Nr 6, 2016, s. 7054–7059.
- [125] Wachowski S., Mielewczyk-Gryn A., Gazda M.: *Effect of isovalent substitution on microstructure and phase transition of LaNb_{1-x}M_xO₄ (M=Sb, v or Ta; x=0.05-0.3)*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 219, 2014, s. 201–209.
- [126] Wachowski S., Kamecki B., Winiarz P., Dzierzgowski K., Mielewczyk-Gryń A., i in.: *Tailoring structural properties of lanthanum orthoniobates through an isovalent substitution on the Nb-site*. Inorganic Chemistry Frontiers, Vol. 5, Nr 9, 2018, s. 2157–2166.
- [127] 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)*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 184, Nr 4, 2011, s. 863–870.
- [128] Lv Y., Geng S., Wei T., Liu J., Xu X., i in.: *Effects of Sn Doping and A-Site Deficiency on*

the Phases and Electrical Conductivities of the High-Temperature Proton Conductor LaNbO₄. Physica Status Solidi (B) Basic Research, 2020.

- [129] Virbukas D., Bočkutė K., Laukaitis G.: *The Investigation of the Zr-doped LaNbO₄ Thin Ceramic Films by Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Materials Science, Vol. 21, Nr 3, 2015.
- [130] Li M., Wu R., Zhu L., Cheng J., Hong T., i in.: *Enhanced sinterability and conductivity of cobalt doped lanthanum niobate as electrolyte for proton-conducting solid oxide fuel cell*. Ceramics International, Vol. 45, Nr 1, 2019, s. 573–578.
- [131] Cao Y., Duan N., Wang X., Chi B., JianPu, i in.: *Enhanced electrical conductivity of Mo-doped LaNbO₄*. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 35, Nr 6, 2015, s. 1979–1983.
- [132] Huse M., Norby T., Haugsrud R.: *Effects of A and B site acceptor doping on hydration and proton mobility of LaNbO₄*. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, Nr 9, 2012, s. 8004–8016.
- [133] Buyanova E.S., Mikhailovskaya Z.A., Emel'yanova Y. V, Levina A.A., Morozova M. V, i in.: *Production and characteristics of substituted lanthanum niobate LaNb_{1-x}W_xO_{4+δ}*. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 62, Nr 2, 2017, s. 211–217.
- [134] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M.: *Nanoscale Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2005.
- [135] Rodríguez-carvajal J.: *Recent developments for the program FULLPROF*, 2001.
- [136] Le Bail A., Duroy H., Fourquet J.L.: *Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction*. Materials Research Bulletin, 1988,.
- [137] Degen T., Sadki M., Bron E., König U., Nénert G. The high score suite, w: Powder Diffr., 2014.
- [138] Gates-Rector S., Blanton T.: *The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database*. Powder Diffraction, 2019,.
- [139] Vickerman J.C., Gilmore I.S.: *Surface Analysis – The Principal Techniques*, 2009.
- [140] Castle J.E.: *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. D. Briggs and M. P. Seah (Editors). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1983, 533 pp., £44.50. Surface and Interface Analysis, Vol. 6, Nr 6, 1984, s. 302–302.
- [141] Cheetham A.K., Day P.: *Solid State Chemistry - Techniques*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [142] Kwok R.: *XPS peak 4.1*.

- [143] Walton J., Wincott P., Fairley N., Carrick A.: *Peak Fitting with CasaXPS*. Casa XPS, 2010.
- [144] Løken A., Ricote S., Wachowski S.: *Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes*. Crystals, Vol. 8, Nr 9, 2018, s. 365.
- [145] Coats A.W., Redfern J.P.: *Thermogravimetric analysis. A review*. The Analyst, Vol. 88, Nr 1053, 1963, s. 906.
- [146] Bottom R.: *Thermogravimetric Analysis. Principles and Applications of Thermal Analysis*, Vol. 1, Nr 906, 2008, s. 87–118.
- [147] Lasia A.: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer New York, New York, NY, 2014.
- [148] Bogusz W., Krok F.: *Elektrolyty stałe, właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*, WNT Warszawa, 1995.
- [149] Haile S.M., West D.L., Campbell J.: *The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate*. Journal of Materials Research, Vol. 13, Nr 06, 1998, s. 1576–1595.
- [150] Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R.: *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*. Advanced Materials, Vol. 2, Nr 3, 1990, s. 132–138.
- [151] Arrhenius S.: *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 4, Nr 1, 1889,.
- [152] Jonhson D.: *Zview for Windows*. Scribner Associates, Inc. Charlottesville, Virginia, 2005.
- [153] Siqueira K.P.F., Soares J.C., Granado E., Bittar E.M., de Paula A.M., i in.: *Synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy of Ln_3NbO_7 ($Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu$) ceramics obtained by molten-salt synthesis*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 209, 2014, s. 63–68.
- [154] Rodriguez-Carvajal J.: *Fullprof suite*. LLB Sacley and LCSIM Rennes. France, 2003.
- [155] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E.: *Handbook of X-ray electron spectroscopy: A reference book of standard data for use in X-ray photoelectron spectroscopy*, 1979.
- [156] Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom C.J.P.: *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1*. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1, 2000.
- [157] Cabaret D., Bordage A., Juhin A., Arfaoui M., Gaudry E.: *First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals: an electronic structure*

- analysis of the pre-edge*. Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 12, Nr 21, 2010, s. 5619.
- [158] Lütkehoff S., Neumann M., Slebarski A.: *3d and 4d x-ray-photoelectron spectra of Pr under gradual oxidation*. Physical Review. B, Condensed Matter, Vol. 52, Nr 19, 1995, s. 13808–13811.
- [159] Guo J., Ren J., Cheng R., Dong Q., Gao C., i in.: *Growth, structural and thermophysical properties of TbNbO₄ crystals*. CrystEngComm, Vol. 20, Nr 10, 2018, s. 1455–1462.
- [160] Wei K., Guo W., Du C., Zhao N., Li X.: *Preparation of Pr_xZn_{1-x}O nanopowder with UV-visible light response*. Materials Letters, Vol. 63, Nr 21, 2009, s. 1781–1784.
- [161] Kruczek M., Talik E., Pawlak D.A., Łukasiewicz T.: *X-ray photoelectron spectroscopy studies of PrAlO₃ crystals before and after thermal treatment*. Optica Applicata, Vol. 35, Nr 4, 2005, s. 347–354.
- [162] Pajaczkowska A., Novoselov A., Klimm D., Talik E., Uecker R.: *Does valency of Pr ions influence color of SrPrGaO₄ single crystals?* Crystal Growth and Design, Vol. 4, Nr 3, 2004, s. 497–501.
- [163] Hellwig M., Milanov A., Barreca D., Deborde J.-L., Thomas R., i in.: *Stabilization of Amide-Based Complexes of Niobium and Tantalum Using Malonates as Chelating Ligands: Precursor Chemistry and Thin Film Deposition*. Chemistry of Materials, Vol. 19, Nr 25, 2007, s. 6077–6087.
- [164] Sarma D.D., Rao C.N.R.: *XPES studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 20, Nr 1, 1980, s. 25–45.
- [165] Glätzle M., Janka O., Svitlyk V., Chernyshov D., Bartsch M., i in.: *The High-Pressure Oxide Tb₃O₅ and its Non-Centrosymmetric Low-Temperature Polymorph–A Comprehensive Study*. Chemistry - A European Journal, Vol. 24, Nr 57, 2018, s. 15236–15245.
- [166] Dai H.X., Ng C.F., Au C.T.: *SrCl₂-Promoted REO_x (RE=Ce, Pr, Tb) Catalysts for the Selective Oxidation of Ethane: A Study on Performance and Defect Structures for Ethene Formation*. Journal of Catalysis, Vol. 199, Nr 2, 2001, s. 177–192.
- [167] Ogasawara H., Kotani A., Potze R., Sawatzky G.A., Thole B.T.: *Praseodymium 3d - and 4d -core photoemission spectra of Pr₂O₃*. Physical Review B, Vol. 44, Nr 11, 1991, s. 5465–5469.
- [168] Kuschel O., Dieck F., Wilkens H., Gevers S., Rodewald J., i in.: *Plasma enhanced complete oxidation of ultrathin epitaxial praseodymia films on Si(111)*. Materials, Vol. 8, Nr 9, 2015, s. 6379–6390.

- [169] Schaefer A., Gevers S., Zielasek V., Schroeder T., Falta J., i in.: *Photoemission study of praseodymia in its highest oxidation state: The necessity of in situ plasma treatment*. The Journal of Chemical Physics, Vol. 134, Nr 5, 2011, s. 054701.
- [170] Burroughs P., Hamnett A., Orchard A.F., Thornton G.: *Satellite structure in the X-ray photoelectron spectra of some binary and mixed oxides of lanthanum and cerium*. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, Nr 17, 1976, s. 1686.
- [171] Malavasi L., Ritter C., Chiodelli G.: *Investigation of the high temperature structural behavior of $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_4$ proton conducting material*. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 475, Nr 1–2, 2009, s. L42–L45.
- [172] Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M., Eriksson S.G., Norby T., i in.: *Neutron diffraction study of the monoclinic to tetragonal structural transition in $LaNbO_4$ and its relation to proton mobility*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 187, 2012, s. 27–34.
- [173] Mielewczyk-Gryn A., Wachowski S., Lilova K.I., Guo X., Gazda M., i in.: *Influence of antimony substitution on spontaneous strain and thermodynamic stability of lanthanum orthoniobate*. Ceramics International, Vol. 41, Nr 2, 2015, s. 2128–2133.
- [174] Løken A., Ricote S., Wachowski S.: *Thermal and chemical expansion in proton ceramic electrolytes and compatible electrodes*. Crystals, Vol. 8, Nr 9, 2018, s. 365.
- [175] Arulnesan S.W., Kayser P., Kimpton J.A., Kennedy B.J.: *Studies of the fergusonite to scheelite phase transition in $LnNbO_4$ orthoniobates*. Journal of Solid State Chemistry, Vol. 277, Nr April, 2019, s. 229–239.
- [176] Skinner S.J., Kang Y.: *X-ray diffraction studies and phase transformations of $CeNbO_{4+\delta}$ using in situ techniques*. Solid State Sciences, Vol. 5, Nr 11–12, 2003, s. 1475–1479.
- [177] Toyoura K., Sakakibara Y., Yokoi T., Nakamura A., Matsunaga K.: *Oxide-ion conduction: Via interstitials in scheelite-type $LaNbO_4$: A first-principles study*. Journal of Materials Chemistry A, Vol. 6, Nr 25, 2018, s. 12004–12011.
- [178] Vullum F., Grande T.: *Oxidation driven decomposition of $CeNbO_4$ in pure oxygen*. Chemistry of Materials, Vol. 20, Nr 16, 2008, s. 5434–5437.
- [179] Yamazaki Y., Blanc F., Okuyama Y., Buannic L., Lucio-Vega J.C., i in.: *Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate*. Nature Materials, Vol. 12, Nr 7, 2013, s. 647–651.
- [180] Toyoura K., Sakakibara Y., Yokoi T., Nakamura A., Matsunaga K.: *Oxide-ion conduction: Via interstitials in scheelite-type $LaNbO_4$: A first-principles study*. Journal of Materials Chemistry A, Vol. 6, Nr 25, 2018, s. 12004–12011.
- [181] Wachowski S., Mielewczyk-Gryn A., Zagórski K., Li C., Jasiński P., i in.: *Influence of Sb-substitution on ionic transport in lanthanum orthoniobates*. Journal of Materials Chemistry A, Vol. 4, Nr 30, 2016, s. 11696–11707.

- [182] Koettgen J., Grieshammer S., Hein P., Grope B.O.H., Nakayama M., i in.: *Understanding the ionic conductivity maximum in doped ceria: Trapping and blocking*. Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 20, Nr 21, 2018, s. 14291–14321.
- [183] Toyoura K., Sakakibara Y., Yokoi T., Nakamura A., Matsunaga K.: *Oxide-ion conduction: Via interstitials in scheelite-type LaNbO_4 : A first-principles study*. Journal of Materials Chemistry A, Vol. 6, Nr 25, 2018, s. 12004–12011.
- [184] Davies R.A., Islam M.S., Gale J.D.: *Dopant and proton incorporation in perovskite-type zirconates*. Solid State Ionics, Vol. 126, Nr 3, 1999, s. 323–335.
- [185] Clausen K.N., Hayes W.: *Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures*. Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, Vol. 59, Nr 22, 1999, s. 14202–14219.
- [186] Kilner J.A., Brook R.J.: *A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides*. Solid State Ionics, Vol. 6, Nr 3, 1982, s. 237–252.
- [187] Ishihara T., Matsuda H., Takita Y.: *Doped LaGaO_3 Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor*. Journal of the American Chemical Society, Vol. 116, Nr 9, 1994, s. 3801–3803.
- [188] Li Z.P., Mori T., Auchterlonie G.J., Zou J., Drennan J.: *Nanodomain formation and distribution in Gd-doped ceria*. Materials Research Bulletin, Vol. 47, Nr 3, 2012, s. 763–767.
- [189] Mather G.C., Fisher C.A.J., Islam M.S.: *Defects, dopants, and protons in LaNbO_4* . Chemistry of Materials, Vol. 22, Nr 21, 2010, s. 5912–5917.
- [190] Tsipis E., Munnings C., Kharton V., Skinner S., Frade J.: *Transport properties and structural stability of tetragonal $\text{CeNbO}_{4+\delta}$* . Solid State Ionics, Vol. 177, Nr 11–12, 2006, s. 1015–1020.
- [191] Zhang G., Wan W., Long P., Li Q., Deng C., i in.: *Synthesis and characterization of mixed conductor CeNbO_4* . Journal of Alloys and Compounds, Vol. 616, 2014, s. 328–332.
- [192] Pramana S.S., Baikie T., An T., Tucker M.G., Wu J., i in.: *Correlation of Local Structure and Diffusion Pathways in the Modulated Anisotropic Oxide Ion Conductor $\text{CeNbO}_{4.25}$* . Journal of the American Chemical Society, Vol. 138, Nr 4, 2016, s. 1273–1279.

9. WYKAZ RYSUNKÓW

Rysunek 2.1. Mechanizmy przewodnictwa protonowego: a) mechanizm nośnikowy oraz b) mechanizm Grotthussa.	4
Rysunek 2.2. Wynik symulacji komputerowej transportu protonu w mechanizmie Grotthussa w tlenkowym przewodniku protonowym o strukturze perowskitu dla a) transportu w obrębie tego samego oktaedru oraz b) pomiędzy sąsiadującymi oktaedrami [26].	5
Rysunek 2.3. Przykładowe defekty występujące w kryształach jonowych z dwu-elementową bazą atomową, przygotowane na podstawie [49].	7
Rysunek 2.4. Przykładowy diagram Brouwera skonstruowany dla przewodnika jonowego o szerokiej przerwie energetycznej charakteryzującego się niestechiometrią w podsiłci tlenu, w którym transport dziur elektronowych zachodzi przez hopping małych polaronów $RELa \bullet$	14
Rysunek 2.5. Przykładowy diagram Brouwera skonstruowany dla reakcji wbudowania defektów protonowych (2.50) w warunkach niskiego ciśnienia parcjalego tlenu.	17
Rysunek 2.6. Przykładowy diagram Brouwera skonstruowany dla reakcji wbudowania defektów protonowych (2.52) w warunkach wysokiego ciśnienia parcjalego tlenu.	19
Rysunek 3.1. Schemat komórki elementarnej struktury a) jednoskośnej oraz b) tetragonalnej, zaprezentowany na przykładzie niobianu lantanu [79].	20
Rysunek 3.2. Schemat transformacji parametrów komórki elementarnej niobianu lantanu podczas przemiany fazowej z struktury jednoskośnej (czerwona linia przerywana) do struktury tetragonalnej (niebieska linia ciągła). Na podstawie [83].	21
Rysunek 3.3. Zależność: a) parametrów komórki elementarnej $RENbO_4$ od zastosowanego pierwiastka metali ziem rzadkich, wartość promienia jonowego RE^{3+} dla CN=8 dla poszczególnych pierwiastków oraz b) temperatury przemiany fazowej od wartości promienia jonowego pierwiastka metali ziem rzadkich w $RENbO_4$, przygotowane na podstawie [77,80,87].	22
Rysunek 3.4. Przewodność całkowita (linia ciągła) oraz przewodność protonowa (symbole) wybranych niobianów ziem rzadkich domieszkowanych 1% Ca, zmierzona w nawodnionym wodorze [4].	23
Rysunek 3.5. Wykres chromatyczności uzyskany dla próbek $La_{1-x-y}Pr_xYb_yNbO_4$ [103].	25
Rysunek 4.1. Schemat odbicia promieniowania rentgenowskiego od sąsiednich, równoległych płaszczyzn krystalicznych.	28
Rysunek 4.2. Schemat budowy dyfraktometru rentgenowskiego wykorzystującego geometrię Bragga-Brentano.	29
Rysunek 4.3. Schemat: a) emisji elektronu wtórnego, b) rozproszenia elektronu wiązki padającej na atomie materiału (tzw. elektron wstecznie rozproszony) oraz c) emisji kwantu promieniowania rentgenowskiego (kolor czerwony).	31
Rysunek 4.4. Ideowy schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego.	31
Rysunek 4.5. Przykładowe wykresy Nyquista przygotowane dla: a) idealnego rezystora, b) idealnego kondensatora oraz c) idealnego elementu indukcyjnego.	36

Rysunek 4.6. Porównanie wykresów Nyquista dla układów zastępczych zawierających kondensator (pełne punkty) oraz element stałofazowy (puste punkty).	37
Rysunek 4.7. Schemat układu pomiarowego wykorzystanego w pomiarach.	40
Rysunek 4.8. Schemat wykorzystywanej komory pomiarowej.	40
Rysunek 6.1. Dyfraktogramy próbek $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$, zmierzone w temperaturze pokojowej.	42
Rysunek 6.2. Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zmierzone w temperaturze pokojowej.	43
Rysunek 6.3. Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zmierzone w temperaturze pokojowej.	43
Rysunek 6.4. Graficzna reprezentacja wyników analizy Le Baila dla próbek a) $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$. Czerwone punkty oraz czarna linia prezentują dane pomiarowe oraz dopasowany profil zaś niebieska linia wykres różnicowy. Zielonymi znacznikami oznaczono pozycje refleksów dyfrakcyjnych.	44
Rysunek 6.5. Wartości parametrów oraz objętości komórki elementarnej w funkcji zawartości zastosowanej domieszki dla próbek: a) $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$	45
Rysunek 6.6. Porównanie dyfraktogramów uzyskanych dla proszku po syntezie oraz proszku poddanego próbie redukcji dla próbki $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$	46
Rysunek 6.7. Dyfraktogramy próbek $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ zmierzone w wysokich temperaturach. Wskaźniki Millera dla struktury jednoskośnej zostały opisane czarnym kolorem zaś dla struktury tetragonalnej – kolorem czerwonym.	47
Rysunek 6.8. Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zmierzone w wysokich temperaturach.	48
Rysunek 6.9. Dyfraktogramy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ zmierzone w wysokich temperaturach.	48
Rysunek 6.10. Widma pogładowe XPS dla próbek: a) $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{TbNbO}_{4+\delta}$	49
Rysunek 6.11. Widma XPS pasma C 1s w próbkach $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$	50
Rysunek 6.12. Widma XPS pasma O 1s w próbkach $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$	51
Rysunek 6.13. Widma XPS pasma Nb 3d w próbkach $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$	51
Rysunek 6.14. Widma XPS pasma Pr 4d, Tb 4d w próbkach $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{TbNbO}_{4+\delta}$. Gwiazdką zostały oznaczone wyniki literaturowe zmierzone dla różnych stopni utlenienia prazeodymu oraz terbu [158,164].	52
Rysunek 6.15. Widmo XPS pasma Pr 3d w próbce $\text{PrNbO}_{4+\delta}$	53
Rysunek 6.16. Zdjęcia mikrostruktury wypolerowanych przełomów niobianów ziem rzadkich – $\text{RENbO}_{4+\delta}$ w trybie pomiaru elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).	54
Rysunek 6.17. Zdjęcia mikrostruktury wypolerowanych przełomów próbek niobianu lantanu domieszkowanego prazeodymem – $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w trybie pomiaru elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).	55

Rysunek 6.18. Zdjęcia mikrostruktury wypolerowanych przełamów próbek niobianu lantanu domieszkowanego terbem – $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w trybie pomiaru elektronów wtórnych (SE) oraz elektronów wstecznie rozproszonych (BSE).....	56
Rysunek 6.19. Wydłużenie względne próbek $\text{RENbO}_{4+\delta}$ (RE= La, Pr, Tb) w funkcji temperatury.	60
Rysunek 6.20. Wydłużenie względne próbek: a) $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$, b) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury.	60
Rysunek 6.21. Pochodna po czasie względnej zmiany długości próbki $\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{NbO}_{4+\delta}$ wykreślona w funkcji temperatury dla krzywej grzania wraz z zaznaczoną temperaturą, w której zachodzi przemiana fazowa.	61
Rysunek 6.22. Temperatura przemiany fazowej $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ (RE= Pr, Tb) w funkcji zawartości pierwiastka ziemi rzadkiej w podsieci lantanu.	62
Rysunek 6.23. Wartości współczynników rozszerzalności termicznej $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ (RE= Pr, Tb) w funkcji zawartości pierwiastka ziemi rzadkiej w podsieci lantanu dla fazy jednoskośnej (I 2/c) oraz tetragonalnej (I 4 ₁).	62
Rysunek 6.24. Względna zmiana masy a) $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji czasu podczas zmiany ciśnienia parcjnego pary wodnej. Linia przerywana oznacza moment, w którym zmieniono gaz w komorze pomiarowej z suchego na mokry.	63
Rysunek 6.25. Koncentracja defektów protonowych w funkcji zawartości podstawnika w $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ (RE=Pr, Tb).....	64
Rysunek 6.26. Zależność względnej zmiany masy próbek $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ oraz $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od temperatury.	65
Rysunek 6.27. Zależność względnej zmiany masy próbki $\text{La}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{NbO}_{4+\delta}$ od temperatury w atmosferze a) powietrza oraz b) azotu.	66
Rysunek 6.28. Zależność względnej zmiany masy próbek $\text{RENbO}_{4+\delta}$ od temperatury.	66
Rysunek 6.29. Wyniki pomiarów EIS przedstawione w przestrzeni zespolonej dla próbki $\text{La}_{0,85}\text{Pr}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 450°C oraz 700°C w atmosferach powietrza i wodoru o różnej zawartości pary wodnej.	69
Rysunek 6.30. Przewodność całkowita $\text{RENbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($p_{\text{H}_2\text{O}}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.) powietrzu.	70
Rysunek 6.31. Przewodność całkowita $\text{RENbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($p_{\text{H}_2\text{O}}= 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,36 \cdot 10^{-2}$ atm.) wodorze.	70
Rysunek 6.32. Zależność iloczynu przewodności całkowitej i temperatury od odwrotności temperatury w suchym ($p_{\text{H}_2\text{O}}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym powietrzu ($p_{\text{H}_2\text{O}}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).	71
Rysunek 6.33. Zależność przewodności ziaren, granic międzyziarnowych, właściwej granic międzyziarnowych oraz całkowitej od temperatury dla atmosfer: suchego powietrza, mokrego powietrza, suchego wodoru oraz mokrego wodoru wyznaczone dla $\text{LaNbO}_{4+\delta}$	73
Rysunek 6.34. Zależność przewodności całkowitej a) $\text{LaNbO}_{4+\delta}$ oraz b) $\text{PrNbO}_{4+\delta}$ i $\text{TbNbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjnego tlenu w temperaturze 700°C. SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p_{\text{O}_2})$	75

Rysunek 6.35. Zależność przewodności całkowitej $\text{RENbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej w temperaturze 600°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(\text{pH}_2\text{O})$.	75
Rysunek 6.36. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($\text{pH}_2\text{O}=6,0\cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($\text{pH}_2\text{O}=2,4\cdot 10^{-2}$ atm.) powietrzu.	76
Rysunek 6.37. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($\text{pH}_2\text{O}=3,0\cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($\text{pH}_2\text{O}=2,36\cdot 10^{-2}$ atm.) wodorze.	77
Rysunek 6.38. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w temperaturach 400°C i 700°C w powietrzu, w funkcji zawartości prazeodymu.	78
Rysunek 6.39. Zależność przewodności ziaren, granic międzyziarnowych, przewodności właściwej granic międzyziarnowych oraz całkowitej od temperatury dla atmosfer: suchego powietrza, mokrego powietrza, suchego wodoru oraz mokrego wodoru wyznaczone dla próbki $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$.	79
Rysunek 6.40. Przewodność: a) ziaren oraz b) granic międzyziarnowych $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji ilości zastosowanego podstawnika, w temperaturach 400°C i 700°C w powietrzu.	80
Rysunek 6.41. Energia aktywacji przewodnictwa całkowitego $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w powietrzu, dla struktury jednoskośnej ($T<500^\circ\text{C}$) oraz tetragonalnej ($T>500^\circ\text{C}$) w zależności od ilości zastosowanego podstawnika.	82
Rysunek 6.42. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego tlenu w temperaturze 700°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(\text{pO}_2)$.	83
Rysunek 6.43. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{0,9}\text{Pr}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego tlenu zmierzona w temperaturach 500°C , 600°C oraz 700°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(\text{pO}_2)$.	83
Rysunek 6.44. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej w temperaturze 600°C . Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(\text{pH}_2\text{O})$.	84
Rysunek 6.45. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($\text{pH}_2\text{O}=6,0\cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($\text{pH}_2\text{O}=2,4\cdot 10^{-2}$ atm.) powietrzu.	85
Rysunek 6.46. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji temperatury, w suchym ($\text{pH}_2\text{O}=3,0\cdot 10^{-5}$ atm.) i mokrym ($\text{pH}_2\text{O}=2,36\cdot 10^{-2}$ atm.) wodorze.	85
Rysunek 6.47. Przewodność całkowita $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w temperaturach 400°C i 700°C w powietrzu, w funkcji zawartości terbu.	87
Rysunek 6.48. Zależność przewodności ziaren, granic międzyziarnowych, właściwej granic międzyziarnowych oraz całkowitej od temperatury dla atmosfer: suchego powietrza, mokrego powietrza, suchego wodoru oraz mokrego wodoru wyznaczone dla próbki $\text{La}_{0,9}\text{Tb}_{0,1}\text{NbO}_{4+\delta}$.	88
Rysunek 6.49. Przewodność: a) ziaren oraz b) granic międzyziarnowych w $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w funkcji zawartości terbu, w temperaturach 400°C i 700°C w powietrzu.	89
Rysunek 6.50. Energia aktywacji przewodnictwa całkowitego w $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ w powietrzu, dla struktury jednoskośnej ($T<500^\circ\text{C}$) oraz tetragonalnej ($T>500^\circ\text{C}$).	91

- Rysunek 6.51. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego tlenu w temperaturze 700°C. Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{O}_2)$ 91
- Rysunek 6.52. Zależność przewodności całkowitej, ziaren oraz właściwej granic międzyziarnowych dla próbki $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego tlenu w temperaturze 700°C. Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{O}_2)$ 92
- Rysunek 6.53. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej w temperaturze 600°C. Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{H}_2\text{O})$ 93
- Rysunek 6.54. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ dla $x= 0, 0,05$ i $0,15$ od ciśnienia parcjalego tlenu w atmosferze zawierającej parę wodną w temperaturze 700°C [69]. 93
- Rysunek 6.55. Zależność przewodności całkowitej, ziaren oraz właściwej granic międzyziarnowych dla próbki $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej w temperaturze 600°C. Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{H}_2\text{O})$ 94
- Rysunek 6.56. Zależność przewodności całkowitej $\text{La}_{0,85}\text{Tb}_{0,15}\text{NbO}_{4+\delta}$ od ciśnienia parcjalego pary wodnej zmierzona w temperaturach 500°C, 600°C oraz 700°C. Linie ciągłe prezentują dopasowane proste. Wartość SL oznacza współczynnik nachylenia prostej opisującej zależność $\log(\sigma)$ w funkcji $\log(p\text{H}_2\text{O})$ 95
- Rysunek 6.57. Zależność stosunku przewodności (a) $\sigma_{WET}\sigma_{DRY}$ oraz (b) $\sigma_{O2}\sigma_{N2}$ od x w $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{NbO}_{4+\delta}$ i $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NbO}_{4+\delta}$. σ_{WET} oznacza przewodność całkowitą materiału w mokrym powietrzu, σ_{DRY} – przewodność całkowitą w suchym powietrzu, σ_{O2} - przewodność całkowitą w suchym tlenie zaś σ_{N2} - przewodność całkowitą w suchym azocie. 98

10. WYKAZ TABEL

Tabela 2.1. Przykłady symboli wybranych defektów w kryształach tlenku metalu M_2O_3 z wykorzystaniem notacji Krögera-Vinka.....	8
Tabela 2.2. Przykładowe reakcje oraz stałe reakcji powstawania defektów w kryształach M_2O_3 zawierającym tlen w podsieci anionowej oraz kation metalu o zmiennej wartościowości.	9
Tabela 2.3. Energie powstawania defektów samoistnych w niedomieszkowanym $LaNbO_4$ [58].	13
Tabela 3.1. Właściwości dielektryczne wybranych niobianów ziem rzadkich [71].	24
Tabela 3.2. Parametry komórki elementarnej oraz współczynnik liniowej rozszerzalności termicznej (α) niobianu lantanu [115,116].	26
Tabela 4.1. Przykładowe wartości pojemności odpowiadających poszczególnym procesom elektrochemicznym [150].	38
Tabela 6.1. Wartości wyznaczonych parametrów komórki elementarnej badanych próbek.	44
Tabela 6.2. Wyniki analizy Le Baila dla próbki $La_{0,85}Tb_{0,15}NbO_{4+\delta}$ po syntezie badanego proszku w atmosferze powietrza oraz po wygrzewaniu w wodorze.	46
Tabela 6.3. Oszacowane temperatury przemian fazowych – T_c , badanych próbek przy pomocy wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej.	49
Tabela 6.4. Wyniki badań gęstości badanych próbek metodą Archimedesesa.	57
Tabela 6.5. Wyznaczone współczynniki rozszerzalności termicznej (α) dla struktury jednoskośnej i tetragonalnej oraz temperatury przemiany fazowej (T_c) badanych materiałów.	61
Tabela 6.6. Względna zmiana masy wskutek uwodnienia oraz koncentracja defektów protonowych.	64
Tabela 6.7. Wartości przewodności całkowitej niobianów ziem rzadkich w wybranych temperaturach oraz atmosferach: suchego powietrza ($p_{O_2}= 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{O_2}= 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{O_2}= 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{H_2O}= 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{O_2}= 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{H_2O}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.)...	73
Tabela 6.8. Energie aktywacji przewodnictwa całkowitego niobianu lantanu, prazeodymu i terbu oraz przewodnictwa ziaren i granic międzyziarnowych $LaNbO_{4+\delta}$ w atmosferach: suchego powietrza ($p_{O_2}= 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{O_2}= 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{O_2}= 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{H_2O}= 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{O_2}= 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{H_2O}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.). Kolumny oznaczone symbolami I 2/c i I 4 ₁ odpowiadają odpowiednio zakresom temperatury, w których $RENbO_{4+\delta}$ ma strukturę jednoskośną lub tetragonalną.	74
Tabela 6.9. Wartości przewodności niobianów ziem rzadkich domieszkowanych prazeodymem w wybranych temperaturach w atmosferach: suchego powietrza ($p_{O_2}= 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}= 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{O_2}= 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{O_2}= 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{H_2O}= 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{O_2}= 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{H_2O}= 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).....	78
Tabela 6.10. Energie aktywacji przewodnictwa ziaren, właściwego granic i całkowitego $La_{1-x}Pr_xNbO_{4+\delta}$ w zakresie temperatur, w których stabilna jest struktura jednoskośna (I 2/c) lub	

tetragonalna (I 4₁) w atmosferach: suchego powietrza ($p_{O_2} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{O_2} = 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{O_2} = 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{H_2O} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{O_2} = 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.).. 81

Tabela 6.11. Wartości przewodności całkowitej niobianów ziem rzadkich domieszkowanych terbem w wybranych temperaturach w atmosferach: suchego powietrza ($p_{O_2} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{O_2} = 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{O_2} = 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{H_2O} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{O_2} = 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.). 86

Tabela 6.12. Energie aktywacji przewodnictwa ziaren, właściwego granic i całkowitego $La_{1-x}Tb_xNbO_{4+\delta}$ w zakresie temperatur, w których stabilna jest struktura jednoskośna (I 2/c) lub tetragonalna (I 4₁) w atmosferach: suchego powietrza ($p_{O_2} = 2,0 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O} = 6,0 \cdot 10^{-5}$ atm.), mokrego powietrza ($p_{O_2} = 1,9 \cdot 10^{-1}$ atm., $p_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.), suchego wodoru ($p_{O_2} = 1,3 \cdot 10^{-30}$ atm., $p_{H_2O} = 3,0 \cdot 10^{-5}$ atm.) oraz mokrego wodoru ($p_{O_2} = 8,5 \cdot 10^{-25}$ atm., $p_{H_2O} = 2,4 \cdot 10^{-2}$ atm.). . 90