



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej

Imię i nazwisko autora rozprawy: Piotr Winiarz
Dyscyplina naukowa: Fizyka

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim: **Właściwości strukturalne i elektryczne domieszkowanego niobianu i tytanianu itru**

Tytuł rozprawy w języku angielskim: **Structural and electrical properties of doped yttrium niobate and yttrium titanate**

Promotor	Promotor pomocniczy
<i>podpis</i>	<i>podpis</i>
prof. dr hab. inż. Maria Gazda, prof. zw. PG	dr inż. Sebastian Wachowski

Gdańsk, rok 2019

Rodzicom

Podziękowania

Największe podziękowania kieruję do mojej Promotor – **profesor Marii Gazdy**, dzięki której wszystkie badania, analiza wyników i rozwiązywanie problemów, sprawiały przyjemność i rodziły coraz większe chęci do szukania odpowiedzi na kolejne pytania oraz zachęcały do zdobywania dalszej wiedzy.

Serdecznie dziękuję również Promotorowi pomocniczemu, **dr. inż. Sebastianowi Wachowskiemu**, któremu wyjaśnianie mi najtrudniejszych zagadnień przychodziło z wielką lekkością i łatwością, co zaowocowało przyswojeniem olbrzymiej wiedzy i dokładniejszym zrozumieniem fizyki oraz chemii.

Z całego serca pragnę podziękować **dr inż. Aleksandrze Mielewczyk – Gryń**, za wskazywanie właściwej naukowej drogi, za nieocenioną pomoc oraz porady, które za każdym razem dawały satysfakcję z osiągniętych rezultatów.

Podziękowania kieruję także do **profesora Piotra Jasińskiego**, za możliwość korzystania ze specjalistycznej aparatury pomiarowej, jak również za cenne wskazówki z dziedziny elektrochemii ciała stałego.

Chciałbym gorąco podziękować **profesor Agnieszce Witkowskiej**, za pomoc w analizie XPS i XAS, oraz za pomoc przy pomiarach synchrotronowych.

Dziękuję również całemu **zespółowi Przewodników Protonowych** – dr. inż. Tadeuszowi Miruszewskiemu, mgr. inż. Kacprowi Dzierzgowskiemu i mgr inż. Idze Lewandowskiej, za merytoryczne i techniczne porady w pracy badawczej.

Mgr inż. Karolinie Górnickiej i **mgr inż. Zuzannie Sobczak** dziękuję za wykonanie pomiarów ciepła właściwego i pomoc przy analizie wyników.

Dla całej **Katedry Fizyki Ciała Stałego** kieruję podziękowania za pozytywną atmosferę, która zawsze motywowała do pracy.

Całej rodzinie i wszystkim znajomym, dziękuję za ogromne wsparcie.

Spis treści

I. Streszczenie.....	VI
II. Abstract.....	IX
III. Wykaz skrótów i symboli użytych w pracy.....	XII
1. Cel pracy.....	1
2. Przewodnictwo jonowe w kryształach.....	3
2.1. Defekty punktowe w kryształach. Notacja Krögera – Vinka	3
2.2. Defekty w przewodnikach jonów tlenu	5
2.3. Defekty protonowe i przewodnictwo protonowe w tlenkach.....	8
3. Niobian itru	10
3.1. Struktura krystaliczna	10
3.2. Właściwości elektryczne	12
3.3. Wpływ domieszkowania na właściwości strukturalne i elektryczne	12
4. Tytanium itru.....	13
4.1. Struktura krystaliczna	13
4.2. Właściwości elektryczne	14
4.3. Roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$	15
5. Metody pomiarowe	16
5.1. Badanie właściwości strukturalnych	16
5.1.1. Rentgenografia strukturalna	16
5.1.2. Analiza Rietvelda	17
5.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa	19
5.1.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	21
5.1.5. Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna.....	23
5.2. Badanie właściwości termicznych.....	25
5.2.1. Dylatomia	25
5.2.2. Ciepło właściwe. Temperatura Debye’a i Einsteina	26
5.2.3. Termogravimetria	28
5.3. Badanie właściwości elektrycznych	29
5.3.1. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna.....	29
6. Wytwarzanie materiałów.....	35
6.1. Warunki wytwarzania materiałów z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$	36
6.2. Warunki wytwarzania materiałów z grupy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$	36

6.3.	Podsumowanie	37
7.	Wyniki badań.....	38
7.1.	Wyniki badań strukturalnych	38
7.1.1.	Rentgenografia strukturalna	38
7.1.2.	Wyniki analizy Rietvelda dyfraktogramów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$	40
7.1.3.	Wyniki analizy Rietvelda roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$	42
7.1.4.	Skaningowa mikroskopia elektronowa.....	44
7.1.5.	Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów	46
7.1.6.	Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna	47
7.1.6.1.	XANES	47
7.1.6.2.	EXAFS.....	50
7.2.	Wyniki badań termicznych	52
7.2.1.	Dylatometria.....	52
7.2.2.	Ciepło właściwe. Temperatura Debye'a i Einsteina	53
7.2.3.	Termograwimetria.....	56
7.3.	Wyniki badań właściwości elektrycznych.....	58
7.3.1.	Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna	58
7.3.2.	Przewodność całkowita w funkcji temperatury materiałów z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$...	59
7.3.3.	Przewodność całkowita w funkcji temperatury materiałów z grupy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$..	62
7.3.4.	Przewodność całkowita w funkcji pO_2 Y_3NbO_7 i $Y_2Ti_2O_7$	65
8.	Dyskusja wyników.....	67
8.1	Właściwości strukturalne i termiczne $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$	67
8.2	Właściwości strukturalne i termiczne $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$	74
8.3	Właściwości elektryczne $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$	77
8.4	Właściwości elektryczne $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$	80
9.	Podsumowanie	83
10.	Spis rysunków i tabel	85
	Rysunki:	85
	Tabele:	88
11.	Spis literatury.....	90

I. Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań strukturalnych i elektrycznych domieszkowanego niobianu itru Y_3NbO_7 , tytanianu itru $Y_2Ti_2O_7$ oraz ich roztworów stałych o wzorze sumarycznym $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Materiały te ze względu na ich własności fizykochemiczne można potencjalnie wykorzystać w wielu urządzeniach elektrochemicznych, np.: w ogniwach paliwowych typu SOFC, IT-SOFC oraz PCFC, lub w czujnikach gazów.

Niobian itru o wzorze sumarycznym Y_3NbO_7 krystalizuje w strukturze tzw. zdefektowanego fluorytu, która posiada niecałkowicie obsadzoną podsieć tlenową. Powoduje to istnienie samoistnych wakansów tlenowych, które są niezbędne do przewodnictwa jonowego, w tym również protonowego. Najciekawszą i niezbadaną dotąd własnością tej struktury jest fakt, iż położenia kationów itru i niobu nie są identyczne w sąsiednich komórkach elementarnych, choć z punktu widzenia krystalografii jony te zajmują takie same położenia węzłowe. Efektem tego jest lokalne zaburzenie struktury, które wpływa na własności elektryczne tego materiału. Ponadto, akceptorowe domieszkowanie tytanem w podsieci niobu powoduje zwiększenie ilości wakansów tlenowych, zgodnie z zasadą zachowania elektroobojętności materiału. W efekcie może prowadzić to do zwiększenia przewodności całkowitej. Istnieje zatem kilka zjawisk fizycznych występujących jednocześnie, które wpływają na zwiększenie i/lub zmniejszenie przewodności jonowej niobianu itru.

Tytanian itru posiada strukturę pirochloru o stechiometrii $A_2B_2O_7$, gdzie A i B to kationy metali. Jony itru oraz tytanu są ułożone wzdłuż rodziny kierunków krystalograficznych $\langle 110 \rangle$. Podsieć tlenowa jest również niecałkowicie obsadzoną, podobnie jak w przypadku Y_3NbO_7 . Wakanse tlenowe tworzą się w lukach tetraedrycznych pomiędzy sąsiadującymi jonami tytanu. Struktura cechuje się wysoką symetrią przestrzenną, pomimo tego, że komórka elementarna jest dosyć duża ($a \approx 10,1 \text{ \AA}$).

Istnieje kilka czynników, które mogą sugerować, że możliwe jest wytworzenie jednofazowego roztworu stałego niobianu itru i tytanianu itru. Pierwszym z nich jest fakt, iż z punktu widzenia krystalografii, struktura zdefektowanego fluorytu i struktura pirochloru są superstrukturami fluorytu. Obydwie z nich cechuje wysoka symetria – odpowiednio $Fm\bar{3}m$ (nr grupy 225) oraz $Fd\bar{3}m$ (nr grupy 227). Ponadto, wartości promieni jonowych oraz stopnie utlenienia tytanu i niobu są zbliżone. Entalpie tworzenia tych związków z tlenków są porównywalne, co może świadczyć o podobnych własnościach termodynamicznych. W związku z powyższym, zsyntezowano i zbadano własności wyżej wymienionych roztworów stałych dwóch związków.

W badaniach poświęconych $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, skupiono się na związkach, w których zawartość tytanu mieściła się w zakresie od $x = 0$ do $x = 0,15$. Wartość $x = 0,15$ uznano za limit rozpuszczalności, ponieważ dla większych ilości tytanu, wytworzone materiały nie

były jednofazowe. Wszystkie próbki materiału zostały wytworzone metodą syntezy w fazie stałej, którą zoptymalizowano w celu uzyskania próbek cechujących się najniższą porowatością. Badania mikrostruktury otrzymanych ceramik wykazały, że zawartość tytanu nie wpływa znacząco na średni rozmiar ziaren krystalicznych, a w objętości próbek występuje porowatość otwarta i zamknięta. Analiza wyników otrzymanych metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów umożliwiły wyznaczenie stopni utlenienia itru oraz niobu, które wynosiły odpowiednio 3+ oraz 5+. Jednakże tytan w materiale może występować zarówno w 3+ jak i 4+ stopniu utlenienia, chociaż w objętości materiału Ti^{4+} znacznie przewyższa udział Ti^{3+} . Wyznaczone stopnie utlenienia pierwiastków są zgodne z wynikami otrzymanymi metodą spektroskopii absorpcyjnej. Ponadto metoda ta, dzięki szczegółowej analizie pasm tytanu przed jego krawędzią absorpcji, umożliwiła wyznaczenie energii centroidu pasm tytanu. Dzięki temu ustalono, że tytan może zastępować niob w strukturze posiadając otoczenie tetraedryczne lub oktaedryczne, w zależności od lokalnej koordynacji wynikającej z rozmieszczenia wakansów tlenowych w sąsiednich komórkach elementarnych. Badania termogravimetryczne potwierdziły, że w próbkach materiału dochodzi do procesu uwodnienia, co sugeruje potencjalną możliwość przewodzenia protonowego. Koncentracja defektów protonowych rośnie liniowo wraz ze wzrostem zawartości tytanu w badanych próbkach. Analiza wyników dylatometrycznych pokazała, że materiały z różną zawartością tytanu mają zbliżony oraz niezmienny wraz ze zmianą temperatury, współczynnik rozszerzalności cieplnej. Jest to ważna cecha w przypadku zastosowania takich materiałów np. w ogniwie paliwowym jako elektrolit stały. Wartości tych współczynników są rzędu $10^{-6} K^{-1}$. Dzięki pomiarom elektrycznym wykonanym przy pomocy elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej, określono charakter przewodnictwa, wyznaczono przewodności całkowite zbadanych próbek oraz energie aktywacji na podstawie równania typu Arrheniusa. Z wykresów Nyquista, na podstawie pojemności dopasowanych obwodów zastępczych ustalono, że przewodnictwo jonowe w tych materiałach odbywa się za pośrednictwem ziaren krystalicznych. Otrzymane przewodności całkowite w atmosferze mokrego powietrza są wyższe w porównaniu do przewodności w atmosferze suchego powietrza. Jest to jeden z dowodów na to, że materiały przewodzą protonowo. Ponadto wartości energii aktywacji były niższe w atmosferze mokrego powietrza. Pomiaru przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu pokazały, że w atmosferach silnie redukujących niobian itru charakteryzuje się przewodnictwem elektronowym.

Przeprowadzono również szereg badań strukturalnych, termicznych oraz elektrycznych dla roztworów stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, gdzie $0 \leq x \leq 1$. Badania zostały poprzedzone optymalizacją metody syntezy. Sprawdzone wpływ: wysokoenergetycznego mielenia w młynie kulowym, temperatury wygrzewania oraz czas spiekania ceramik. Analiza Rietvelda pokazała, że w zależności od zawartości x, materiał krystalizuje w strukturze zdefektowanego fluorytu lub pirochloru. Objętość komórki elementarnej rośnie wraz ze wzrostem zawartości x w całym zakresie. Stopnie utlenienia pierwiastków występujących w materiale $Y_2Ti_2O_7$ wyznaczono przy pomocy rentgenowskiej spektroskopii

fotolektronów. Itr oraz tytan występuje w strukturze odpowiednio na 3+ i 4+ stopniu utlenienia. W pomiarach termogravimetrycznych w każdej zbadanej próbce po zmianie atmosfery z suchej na moką, obserwuje się wzrost masy. Wyznaczona na tej podstawie koncentracja defektów protonowych, rośnie wraz ze wzrostem x w roztworach stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Przewodności całkowite zmierzone w atmosferze mokrego powietrza były wyższe w porównaniu do atmosfery suchej. Energie aktywacji były niższe w powietrzu mokrym. Ze względu na to, że w niskich pO_2 tytanian itru wykazuje przewodnictwo typu n , przewodność całkowita próbek roztworów stałych w atmosferze wodoru były wyższe w porównaniu z atmosferą powietrza. Wykreślono zależność stosunku przewodności całkowitej w wodrze do powietrza, w której zauważono ciekawą tendencję związaną ze zmianami energii aktywacji. Stosunek przewodności maleje wraz ze wzrostem x .

II. Abstract

In this dissertation the results of structural and electrical investigations of titanium-doped yttrium niobate Y_3NbO_7 , yttrium titanate $Y_2Ti_2O_7$ and their solid solutions with chemical formula $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ are presented. These materials, due to their physicochemical properties, can be potentially applied in various electrochemical devices, e.g. in solid oxide fuel cells SOFCs, IT-SOFCs, and PCFCs, or gas sensors.

Yttrium niobate with chemical formula of Y_3NbO_7 crystallizes in a so-called defect-fluorite structure with anion deficient site. This causes intrinsic oxygen vacancies formation, which are necessary for ionic conductivity including protonic conductivity. The most interesting and unexplored structural property is a difference in positions of yttrium and niobium cations in neighbouring unit cells, despite the fact that from the crystallographic point of view, these ions occupy the same positions. That affects the local structural distortion, which influences the electrical properties of these materials. Moreover, acceptor titanium doping in niobium sublattice causes oxygen vacancies concentration increase (according to electroneutrality condition in the material). This may lead to increase of the total conductivity. Therefore, there are multiple phenomena occurring simultaneously increasing and/or decreasing the ionic conductivity in yttrium niobate.

Yttrium titanate crystallizes in a pyrochlore structure with $A_2B_2O_7$ stoichiometry, where A and B are metal cations. Yttrium and titanium ions are arranged along the family of crystallographic directions $\langle 110 \rangle$. The oxygen sublattice is not fully occupied as in Y_3NbO_7 . The oxygen vacancies are forming tetrahedral voids between neighbouring titanium ions. Despite the relatively big unit cell ($a \approx 10.1 \text{ \AA}$), the structure exhibits high spatial symmetry.

There are a few factors, which may suggest, that the formation of single-phase solid solution of yttrium niobate and yttrium titanate is possible. The first one is fact, that from the crystallographic point of view, the defect fluorite structure and pyrochlore structure are fluorite superstructures. Both of them have high symmetry – $Fm\bar{3}m$ (group number 225) and $Fd\bar{3}m$ (group number 227), respectively. Moreover, the ionic radii and oxidation states of titanium and niobium are close to each other. Enthalpies of formation of these compounds from oxides are comparable, which suggests that they have similar thermodynamic properties. Accordingly, samples of above mentioned solid solution of these two compounds, have been synthesized and examined.

The investigations were focused on $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, where x was in the range from 0, to 0.15. 15 mol% was considered to be the solubility limit. All of the samples have been synthesized through a solid state reaction route, which had been optimized in order to obtain the samples with the lowest porosity.

The micro-structural examinations of obtained ceramics show that the titanium content does not significantly influence on the average grains size and that in the volume of the samples, open and close porosity is present. The analysis of the X-ray photoelectron

spectroscopy results allowed to determine the oxidation states of yttrium and niobium, which were respectively 3+ and 5+. However, on the surface of the material, titanium may exist both in 3+ and 4+ oxidation state. In the volume of the material, Ti^{4+} greatly exceeds the presence of Ti^{3+} . The determined oxidation states of the elements are in agreement with the results obtained by the X-ray absorption spectroscopy. Moreover, X-ray absorption spectroscopy, due to a thorough analysis of titanium bands near absorption edge, allowed the determination of centroid energy of titanium bands. Thanks to that, it was determined that the titanium may replace niobium in the crystal structure, having a tetrahedral or octahedral arrangement. This arrangement depends on the local coordination, resulting from oxygen vacancies distribution in neighbouring unit cells.

The thermogravimetry have suggested, that in the materials samples, the hydration process takes place, which suggests the potential possibility of proton conduction. Concentration of the protonic defects increases linearly with increasing titanium content in examined samples. The analysis of dilatometry results shows, that the materials with different amount of titanium, have similar thermal expansion coefficients. This is an important factor in case of application of these materials for example in a fuel cell as a solid electrolyte. The values of these coefficients are of the order of $10^{-6} K^{-1}$. Thanks to the electrical measurements performed by electrochemical impedance spectroscopy, the character of conductivity and total conductivity values were determined, as well as the activation energies were determined using the Arrhenius-type equation. Basing on the capacitances values of fitted equivalent circuits from Nyquist plots, It was determined that the ionic conductivity takes place via crystal grains. Obtained total conductivities in wet air atmosphere are greater than in dry air. This is the evidence that the investigated materials are protonic conductors. Moreover, the activation energies were lower in a wet air atmosphere. The measurements of total conductivity as a function of oxygen partial pressures show that in strongly reducing atmospheres, yttrium niobate exhibit electronic conductivity.

A number of studies, namely the structural, thermal and electrical studies, were performed for solid solutions of $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, where $0 \leq x \leq 1$. The tests were preceded by the optimization of the synthesis method. The high-energy ball milling, annealing temperature and time of annealing were checked for those ceramics. The Rietveld refinement showed that, depending on x content, the material crystallizes in defect fluorite or pyrochlore structure. The volume of the unit cell increases with increasing x in its whole range. Oxidation states of elements in $Y_2Ti_2O_7$ materials were determined by the means of x-ray photoelectron spectroscopy. Yttrium and titanium are present on 3+ and 4+ oxidation states respectively. In thermogravimetric measurements, in every sample, the mass increase is visible after changing the atmosphere from dry to wet. The concentration of protonic defects, determined on the basis of these results, increases with increasing x in $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ solid solutions. The total conductivities measured in wet air were greater when compared to dry air. Activation energies were lower in wet air. Due to the fact, that in low pO_2 yttrium titanate exhibits n-type conductivity, the total conductivities of solid solution samples in hydrogen atmosphere were greater than in air atmosphere. The ratio of total conductivities in hydrogen, to total conductivities in the air,

was plotted, in which interesting tendency connected with activation energies was noticed. The ratio of conductivities decreases with increasing x .

III. Wykaz skrótów i symboli użytych w pracy

CPE – Constant Phase Element – element stałofazowy obwodu zastępczego

DIL – Dilatometry – dylatometria

EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy – elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

EXAFS – Extended X-ray Absorption Fine Structure – rentgenowska spektroskopia absorpcyjna w zakresie energetycznym za krawędzią absorpcji

HT-XRD – High Temperature X-Ray Diffraction – dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w wysokich temperaturach

SEM – Scanning Electron Microscopy – skaningowa mikroskopia elektronowa

TEC – Thermal Expansion Coefficient – współczynnik rozszerzalności termicznej

TG – Thermogravimetry – termograwimetria

XANES – X-Ray Absorption Near Edge Structure – rentgenowska spektroskopia absorpcyjna w zakresie energetycznym przed krawędzią absorpcji

XAS – X-Ray Absorption Spectroscopy – rentgenowska spektroskopia absorpcyjna

XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy – rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa

XRD – X-Ray Diffraction – dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego

α , $\alpha_{kryst.}$ – współczynnik rozszerzalności termicznej materiału oraz struktury krystalicznej

C_p – molowe ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu

d_{AVG} – średni rozmiar ziaren krystalicznych

E_A – energia aktywacji danego procesu

\hbar – stała Diraca, $\hbar = 1,06 \cdot 10^{-34}$ J·s

k_B – Stała Boltzmana, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹

μ – współczynnik absorpcji

p – w zależności od kontekstu: porowatość materiału [%] lub ciśnienie [Pa]

p_{O_2} – ciśnienie parcjale tlenu

ρ , ρ_m , ρ_t – gęstość względna, zmierzona oraz teoretyczna

R_{wp} – współczynnik dopasowania w metodzie Rietvelda

R_{exp} – wartość oczekiwana współczynnika dopasowania w metodzie Rietvelda

σ_0 – czynnik przedeksponencjalny

σ_m – przewodność zmierzona

σ – przewodność całkowita

T – temperatura

Z' – składowa rzeczywista impedancji (opór)

Z'' – składowa urojona impedancji (reaktancja)

χ^2 – współczynnik jakości dopasowania w metodzie Rietvelda i w metodzie EIS

Część badań w ramach tej rozprawy doktorskiej została sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS-12, o numerze 2016/23/B/ST5/02137

1. Cel pracy

Ceramiki przewodzące jonowo są bardzo rozległą grupą należącą do rodziny materiałów funkcjonalnych [1–3]. Jednym z ich ważnych zastosowań są urządzenia elektrochemiczne np. ogniwa paliwowe, elektrolizery lub czujniki gazów [4]. W zastosowaniach tych, istotnymi właściwościami są: wysoka przewodność jonowa, duża stabilność chemiczna, porównywalna rozszerzalność cieplna z innymi komponentami urządzeń elektrochemicznych, oraz niski koszt produkcji w przypadku zastosowań na skalę przemysłową. Znalazienie najlepszego kompromisu pomiędzy tymi właściwościami wyznacza obecny kierunek badań w tej dziedzinie nauki.

Przedmiotem tej pracy są dwie grupy materiałów:

- 1) Niobian itru domieszkowany akceptorowo tytanem o wzorze sumarycznym $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$);
- 2) Roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru o wzorze sumarycznym $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ ($0 \leq x \leq 1$).

Związki te są przewodnikami jonów tlenu w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych tlenu. Ponadto, tytanian itru w atmosferach redukujących wykazuje przewodnictwo elektronowe. Dodatkowe zalety takie jak: stabilność chemiczna oraz termiczna, wyróżniają te tlenki spośród innych materiałów ceramicznych.

W rozprawie doktorskiej postawiono następujące tezy badawcze:

- Niobian itru, Y_3NbO_7 , i tytanian itru, $Y_2Ti_2O_7$, oprócz przewodnictwa jonowego jonów tlenu, wykazują również przewodnictwo protonowe
- Częściowe zastąpienie niobu tytanem w niobianie itru $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ prowadzi do zwiększenia koncentracji wakansów tlenowych i w efekcie do zwiększenia przewodności całkowitej w stosunku do wyjściowego materiału
- Możliwe jest uzyskanie jednofazowego roztworu stałego niobianu itru i tytanianu itru, tzn. $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, w zakresie $0 \leq x \leq 1$
- Roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru są elektrolitami stałymi, wykazującymi przewodnictwo zarówno jonów tlenu jak i protonów

Głównym celem pracy było zbadanie właściwości strukturalnych, elektrycznych i termicznych niobianu itru domieszkowanego tytanem oraz roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru. W szczególności, jako cel postawiono przeanalizowanie wpływu obecności tytanu oraz proporcji pomiędzy zawartością tytanu w stosunku do pozostałych kationów w badanych tlenkach na ich właściwości. Celem dodatkowym było przestudiowanie występowania przewodnictwa protonowego w tych związkach. Realizacja celów pracy wymagała dobrania metod i warunków syntezy materiałów, wytworzenia materiałów oraz zbadania ich właściwości. Badania strukturalne obejmują

metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wraz z analizą Rietvelda, skaningową mikroskopię elektronową, rentgenowską spektroskopię fotoelektronów oraz rentgenowską spektroskopię absorpcyjną. Właściwości termiczne przeanalizowano metodą dylatometrii, termogravimetrii oraz wykonując pomiary ciepła właściwego. Właściwości elektryczne zbadano wykorzystując elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Warto podkreślić, że niobian itru, $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, to materiał nowy, który został po raz pierwszy wytworzony i zbadany w ramach tej pracy, a część jego właściwości zostały zaprezentowane w pracy [5].

Praca składa się z jedenastu rozdziałów. Wiadomości wstępne dotyczące przewodnictwa jonowego opisano w rozdziale 2. Szczegółowa charakterystyka i przegląd literaturowy dotyczący niobianu itru oraz tytanianu itru zestawiono odpowiednio w rozdziałach 3 i 4. Wykorzystane metody badawcze oraz procedury pomiarowe opisano w rozdziale 5. Szósty rozdział rozprawy został poświęcony wytwarzaniu próbek. Wyniki pomiarów zgromadzono w rozdziale 7 z podziałem na wyniki badań strukturalnych, termicznych oraz elektrycznych. Dyskusję wyników przeprowadzono w rozdziale 8. Całość pracy podsumowano w rozdziale 9. W rozdziale 10 wykonano listę tabel oraz spis wszystkich rysunków zawartych w rozprawie. Rozdział 11 zawiera spis literatury.

2. Przewodnictwo jonowe w kryształach

Przewodnictwo elektryczne jest procesem przenoszenia nośników ładunku elektrycznego. W metalach i półprzewodnikach głównymi nośnikami ładunku elektrycznego są elektrony. Miarą przewodnictwa związanego z obecnością jednego rodzaju nośników ładunku jest przewodność elektryczna σ , która jest iloczynem ładunku q , koncentracji n oraz ruchliwości μ :

$$\sigma = qn\mu \quad (2.1)$$

Innym, wartym uwagi zjawiskiem jest przewodnictwo jonowe w ciałach stałych. Warunkiem przewodnictwa jonowego w ciałach stałych, jest obecność jonów o dużej ruchliwości. Przykładami ruchliwych jonów o ładunku dodatnim (kationy) mogą być np. Ag^+ , Li^+ , Ca^{2+} , lub bardziej złożone: H_3O^+ , NH_4^+ . Ruchliwymi jonami ujemnymi (anionami) mogą być np.: O^{2-} , F^- , ClO_4^- [6]. Przewodnikami jonowymi są te ciała stałe, w których dominują wiązania jonowe [7]. W większości materiałów przewodzących jonowo, przewodnictwo jest procesem aktywowanym termicznie, a zależność przewodności elektrycznej σ od temperatury T jest opisana równaniem typu Arrheniusa:

$$\sigma = \frac{A}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.2)$$

Gdzie A jest stałą, σ_0 jest czynnikiem przedeksponencjalnym, E_A jest energią aktywacji procesu przewodnictwa, a k_B stałą Boltzmanna. Wyrażenie (2.2) można przekształcić do postaci funkcji liniowej której nachylenie jest wyrażone poprzez energię aktywacji procesu przewodnictwa E_A :

$$\ln(\sigma T) = -\frac{E_A}{k_B} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2.3)$$

Przewodnictwo jonowe w ciałach stałych wymaga obecności defektów strukturalnych, a w szczególności – defektów punktowych. Ponieważ przedmiotem niniejszej pracy są związki, które są przewodnikami jonów tlenu oraz przewodnikami protonowymi w atmosferze nasyconej parą wodną, główny nacisk zostanie położony na defekty punktowe związane z tymi zjawiskami.

2.1. Defekty punktowe w kryształach. Notacja Krögera – Vinka

Kryształ jest to stabilny i uporządkowany geometrycznie układ atomów, jonów lub molekuł. Zajmują one określone pozycje przypisane węzłom sieci Bravais'go, która jest nieskończoną periodyczną siecią punktów o identycznym otoczeniu. W rzeczywistości, kryształy idealne nie istnieją, dlatego wprowadza się pojęcie defektów strukturalnych.

W zależności od ich wymiarowości, mogą to być: defekty punktowe (0-wymiarowe), defekty liniowe (1-wymiarowe), defekty powierzchniowe (2-wymiarowe) oraz defekty objętościowe (3-wymiarowe). Przykładami tych defektów, kolejno od 0-wymiarowych do 3-wymiarowych mogą być odpowiednio: wakanse, dyslokacje krawędziowe, granice międzyziarnowe oraz pory. Wszystkie typy defektów wpływają na własności danego kryształu.

Do opisu defektów punktowych często stosuje się tzw. notację Krögera-Vinka (w skrócie notacja K-V) [8], która również może być wykorzystana do zapisu reakcji chemicznych z udziałem defektów.

Przykładowy symbol defektu X_Y^Z oznacza atom/ion pierwiastka X, znajdujący się w pozycji Y w kryształce, z ładunkiem względnym Z. Z jest to różnica ładunku pomiędzy X i Y. Względny ładunek ujemny oznaczany jest primem, ładunek dodatni przez kropkę, a iksem oznacza się ładunek obojętny. Pozycja międzywęzłowa oznaczona jest literą i (z ang. interstitial). W przypadku swobodnych elektronów e' i dziur h^* , nie przypisuje się im konkretnego położenia w kryształce. Wakans w notacji Krögera-Vinka zapisuje się literą „v”. Przykłady zapisu w tej notacji zestawiono w tabeli 2.1.

Tabela 2.1 Wybrane przykłady symboli defektów punktowych w kryształkach w notacji K-V

Zapis w notacji K-V	Opis defektu
v_{O}^{\bullet}	Wakans w pozycji jonu tlenu
$\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}$	Defekt protonowy w pozycji jonu tlenu
O_i''	Jon tlenu w pozycji międzywęzłowej
$\text{La}_{\text{Ca}}^{\bullet}$	3-wartościowy jon lantanu w pozycji 2-wartościowego jonu wapnia
Ti_{Nb}'	4-wartościowy jon tytanu w pozycji 5-wartościowego jonu niobu
Eu_{Eu}'	2-wartościowy jon europu w pozycji 3-wartościowego jonu europu

Korzystając z notacji K-V można zapisać równania reakcji tworzenia defektów. Przykładowe reakcje przedstawiono w tabeli 2.2.

Tabela 2.2 Przykładowe reakcje tworzenia defektów zapisane w notacji K-V

Równanie reakcji	Opis reakcji	Zredukowana stała reakcji
$\text{Na}_{\text{Na}}^x + v_i^x = v'_{\text{Na}} + \text{Na}_i^{\bullet}$	Powstawanie defektu Frenkla w NaCl	$K'_F = [v'_{\text{Na}}][\text{Na}_i^{\bullet}]$ (2.4 a)
$\text{O}_{\text{O}}^x + v_i^x = v_{\text{O}}^{\bullet} + \text{O}_i''$	Powstawanie anionowego defektu Frenkla w tlenku	$K'_{ADF} = [v_{\text{O}}^{\bullet}][\text{O}_i'']$ (2.4 b)
$\text{Mg}_{\text{Mg}}^x + \text{O}_{\text{O}}^x = v''_{\text{Mg}} + v_{\text{O}}^{\bullet} + \text{MgO}$	Powstawanie defektu Schottky'ego w tlenku MgO	$K'_S = [v''_{\text{Mg}}][\text{O}_i'']$ (2.4 c)

$O_O^x = \frac{1}{2} O_{2(g)} + v_O^{\bullet\bullet} + 2e'$	Redukcja tlenku z kompensacją poprzez elektrony swobodne	$K'_{Red.} = [v_O^{\bullet\bullet}] n^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ (2.4 d)
$2Cu_{Cu}^x + 2O_O^x = \frac{1}{2} O_{2(g)} + v_O^{\bullet\bullet} + O_O^x + 2Cu'_{Cu}$	Redukcja tlenku z kompensacją poprzez elektrony związane np. w CuO	$K'_{Red.} = [v_O^{\bullet\bullet}] [Cu'_{Cu}]^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$ (2.4 e)
$\frac{1}{2} O_{2(g)} = O_i'' + 2h^\bullet$	Wprowadzenie tlenu do tlenku, np. La ₂ NiO _{4+δ}	$K'_{Utl.} = [O_i''] p^2 p_{O_2}^{-\frac{1}{2}}$ (2.4 f)
$e' + h^\bullet = 0$	Powstanie pary elektron – dziura w pasmie przewodnictwa i walencyjnym	$K'_{eh} = np$ (2.4 g)

Należy zwrócić uwagę, że przy zapisywaniu reakcji tworzenia defektów, obowiązują trzy zasady zachowania. Są to: zasada zachowania całkowitej ilości węzłów sieci w kryształce, zasada zachowania ładunku oraz zasada zachowania masy.

2.2. Defekty w przewodnikach jonów tlenu

Defekty istotne dla przewodnictwa jonów tlenu to wakanse tlenowe i jony tlenu w położeniach międzywęzłowych. Koncentracja defektów tego typu może zależeć od rodzaju i zawartości domieszek, od temperatury oraz od ciśnienia parcjalego tlenu w atmosferze. Zgodnie z zasadą elektroobojętności, suma ładunków dodatnich w kryształce musi być równa sumie ładunków ujemnych. W przypadku niedomieszkowanego tlenku MO, w którym możliwe jest istnienie niestechiometrii tlenowej, można to zapisać równaniem (2.5), gdzie nawias kwadratowy oznacza koncentrację danego defektu zapisanego w notacji K-V:

$$2[v_O^{\bullet\bullet}] + p = 2[O_i''] + n \quad (2.5)$$

W równaniu (2.5) symbole „p” oraz „n” oznaczają odpowiednio koncentrację swobodnych dziur i swobodnych elektronów. W przypadku obecności niestechiometrii tlenowej, dla ustalonego stanu termodynamicznego, gdy dominujące są wyłącznie dwa typy defektów wzajemnie się kompensujące, równanie (2.5) można zapisać za pomocą dwóch uproszczonych równań (2.6) i (2.7). Równanie (2.6) opisuje kompensację wakansów tlenowych przez swobodne elektrony, natomiast (2.7) jako kompensację tlenu w położeniu międzywęzłowym przez swobodne dziury.

$$2[v_O^{\bullet\bullet}] \approx n \quad (2.6)$$

$$2[O_i''] \approx p \quad (2.7)$$

Zgodnie z prawem Guldberga – Waagego (prawem działania mas), szybkość reakcji chemicznej (2.8) zależy od aktywności wszystkich reagentów A, B, C, D , biorących w niej udział [9].



Stałą reakcji K , można zapisać jako:

$$K = \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \quad (2.9)$$

gdzie:

a, b, c, d oraz $\alpha_A, \alpha_B, \alpha_C, \alpha_D$ – to odpowiednio ilości moli i aktywności reagentów A, B, C, D biorących udział w reakcji.

Przykładowo, dla redukcji tlenku MO, w której ładunek wakansów tlenowych jest kompensowany obecnością elektronów swobodnych w pasmie przewodnictwa, stała reakcji $K_{Red.}$, zgodnie z równaniem (2.9) ma postać (2.10):

$$K_{Red.} = \frac{\frac{[v_{\ddot{O}}]}{[O]} \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{n}{N_C} \right)^2}{\frac{[O_{\ddot{O}}^x]}{[O]}} \quad (2.10)$$

Przyjmując uproszczenie, dla którego $[O_{\ddot{O}}^x] \approx [O]$, oraz mnożąc obustronnie przez kwadrat efektywnej gęstości stanów N_C^2 i pierwiastek standardowego ciśnienia parcjalego tlenu $p_{O_2}^{0 \frac{1}{2}}$, otrzymujemy zredukowaną stałą równowagi:

$$K'_{Red.} = [v_{\ddot{O}}] n^2 p_{O_2}^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

gdzie

$$K'_{Red.} = K_{Red.} [O] N_C^2 p_{O_2}^{0 \frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Wyrażenie na stałą reakcji można zapisać jako funkcję entalpii ΔH oraz entropii ΔS , w następującej postaci:

$$K_{Red.} = \exp\left(\frac{\Delta S_{Red.}}{k_B}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{Red.}}{k_B T}\right) \quad (2.13)$$

gdzie odpowiednio $\Delta S_{Red.}$ i $\Delta H_{Red.}$ oznaczają zmianę entropii wibracyjnej i entalpii, która związana jest z powstaniem defektu w reakcji redukcji. Korzystając z równania (2.6) oraz równania (2.11), można zapisać:

$$[v_{\ddot{O}}] = 2^{-\frac{2}{3}} K'_{Red.} \frac{1}{3} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.14)$$

oraz:

$$n = 2^{\frac{1}{3}} K'_{Red.}{}^{\frac{1}{3}} p_{O_2}^{-\frac{1}{6}} \quad (2.15)$$

W ten sam sposób można postąpić wykorzystując równanie (2.7) oraz (2.4 g) i wyznaczyć koncentrację pozostałych nośników ładunku :

$$[O_i''] = 2^{\frac{2}{3}} K'_{ADF} K'_{Red.}{}^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.16)$$

oraz:

$$p = 2^{-\frac{1}{3}} K'_{eh} K'_{Red.}{}^{-\frac{1}{3}} p_{O_2}^{\frac{1}{6}} \quad (2.17)$$

W warunkach równowagi stechiometrycznej, tj. gdy kompensacja ładunku wynika z obecności anionowych defektów Frenkla:

$$[v_{\ddot{O}}] \approx [O_i''] \quad (2.18)$$

stałe równowagi:

$$K'_{ADF}{}^{\frac{1}{2}} = [v_{\ddot{O}}] \quad (2.19)$$

$$K'_{ADF}{}^{\frac{1}{2}} = [O_i''] \quad (2.20)$$

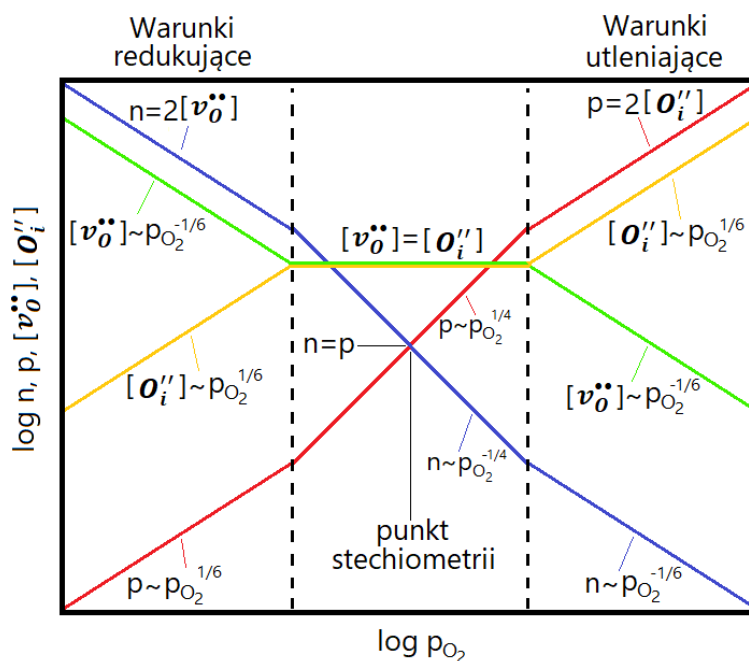
oraz:

$$n = K'_{Red.}{}^{\frac{1}{2}} K'_{ADF}{}^{-1} p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.21)$$

$$p = K'_{Utl.}{}^{\frac{1}{2}} K'_{ADF}{}^{-1} p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \quad (2.22)$$

Można zauważyć, że w zależności od dominującego mechanizmu kompensacji ładunku, koncentracje poszczególnych nośników ładunku w różny sposób zależą od ciśnienia parcjalego tlenu. Graficznie zależności te wykreśla się jako tzw. diagram Brouwera [10,11], który przedstawia zależność koncentracji defektów od ciśnienia parcjalego tlenu dla danego materiału. Diagramy Brouwera wykorzystuje się w celu określenia dominujących nośników ładunku.

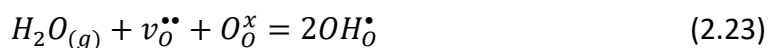
Diagram Brouwera dla tlenku MO analizowanego w tym rozdziale, utworzony na podstawie wzorów (2.5) – (2.22) przedstawiono na rysunku 2.1.



Rysunek 2.1 Diagram Brouwera dla tlenku z odstępstwem od stechiometrii w podsieci tlenowej

2.3. Defekty protonowe i przewodnictwo protonowe w tlenkach

Szczególnym przypadkiem przewodnictwa jonowego jest przewodnictwo protonowe. Proton, czyli kation wodoru H^+ jest najmniejszy wśród wszystkich kationów. W tlenku, wódór, ze względu na mały rozmiar, nie może ani zastąpić żadnego kationu, ani zajmować położeń międzywęzłowych, zatem wódór nie występuje w strukturze materiału. Aby możliwe było przewodnictwo protonowe, protony, w postaci tzw. defektów protonowych, muszą zostać wprowadzone do materiału. Tworzenie defektów protonowych zachodzi poprzez oddziaływanie materiału z parą wodną. Jedna cząsteczka pary wodnej, wchodząc w reakcję z wakansami tlenowymi znajdującymi się w strukturze, tworzy dwa defekty protonowe, co przedstawia równanie (2.23) zapisane w notacji K-V:

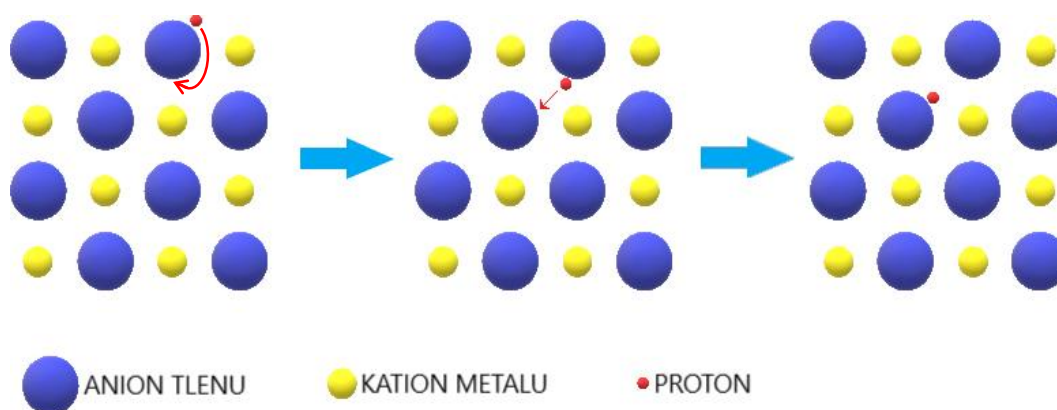


Jeżeli defekty protonowe są ruchliwe, wówczas w tlenku, w atmosferze zawierającej parę wodną, zachodzi przewodnictwo protonowe.

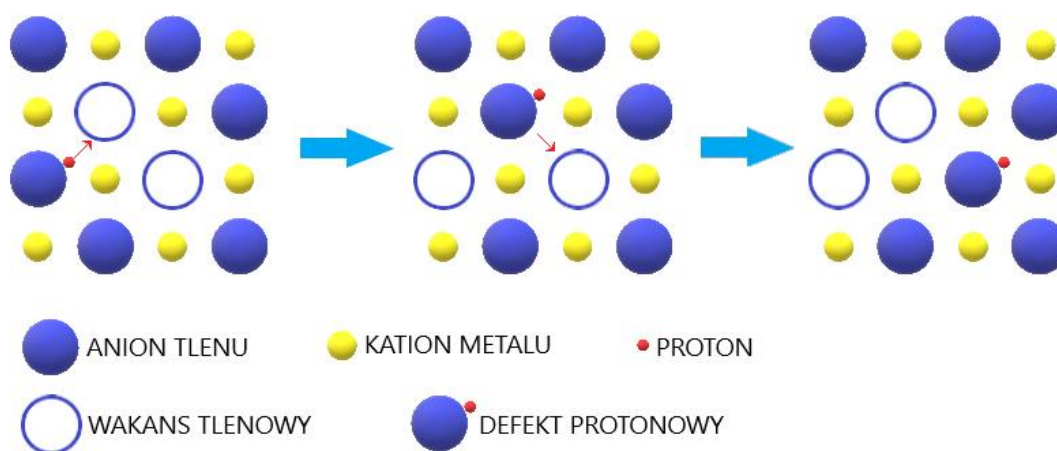
W różnych materiałach obserwuje się różne mechanizmy przewodnictwa protonowego. Można je podzielić na dwie główne grupy: tzw. mechanizm Grotthussa i mechanizm nośnikowy.

W roku 1806 Theodor Grotthuss zaproponował mechanizm przewodnictwa protonowego dla wody [12]. Według hipotezy Grotthussa, transport kationu wodoru odbywa się dwuetapowo. Najpierw proton przyłącza się do jonu tlenu, tworząc chwilowe wiązanie wodorowe. W następnym etapie odbywa się obrót wiązania O-H w kierunku najbliższego jonu tlenu, co nazywane jest dyfuzją rotacyjną. Ostatecznie, w najbardziej korzystnym termodynamicznie stanie, proton przeskakuje do innego najbliższego mu jonu tlenowego i tworzy z nim wiązanie wodorowe. Mechanizm ten, dzięki kolejnym przeskokom nazywany jest mechanizmem „hoppingowym” (z ang. hopping – przeskakiwanie). Mechanizm Grotthussa obecnie jest głównie używany do opisu przewodnictwa w ceramicznych materiałach tlenkowych, ale także w materiałach biologicznych [13]. Schemat mechanizmu Grotthussa przedstawiono na rysunku 2.2.

Innym mechanizmem transportu protonu jest mechanizm nośnikowy (z ang. vehicle mechanism, vehicle – nośnik, środek transportu), zobrazowany na rysunku 2.3, w którym proton przemieszcza się w strukturze razem z nośnikiem, np. jonem tlenu. Mechanizm nośnikowy dominuje w materiałach organicznych bazujących na kwasach i zasadach, oraz w zakresie niższych temperatur [14,15].



Rysunek 2.2 Mechanizm Grotthussa przewodnictwa protonowego



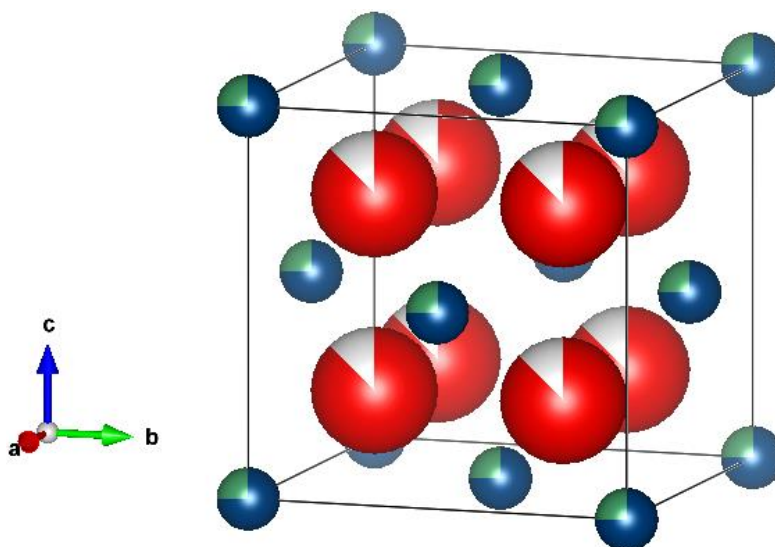
Rysunek 2.3 Mechanizm nośnikowy przewodnictwa protonowego

3. Niobian itru

Niobian itru będący przedmiotem tej pracy jest materiałem z grupy RE_3NbO_7 , gdzie RE jest pierwiastkiem ziemi rzadkiej, np. Y, La, Ce itd. Związki te skupiają uwagę wielu grup badawczych ze względu na swoje szerokie spektrum właściwości fizycznych. Są to m.in. antyferromagnetyzm Nd_3NbO_7 i Tb_3NbO_7 [16], przezroczystość i wysoka transmitancja Lu_3NbO_7 [17], właściwości fotoluminescencyjne domieszkowanego erbem Y_3NbO_7 [18], aktywność fotokatalityczna RE_3NbO_7 (RE=Y, Gd, La) [19], oraz ciekawe właściwości strukturalne [20,21]. Wiele badań poświęconych jest właściwościom elektrycznym tych tlenków [22–25], jednak do tej pory doniesienia literaturowe, które wiążą ze sobą własności strukturalne oraz elektryczne tych związków są niekompletne.

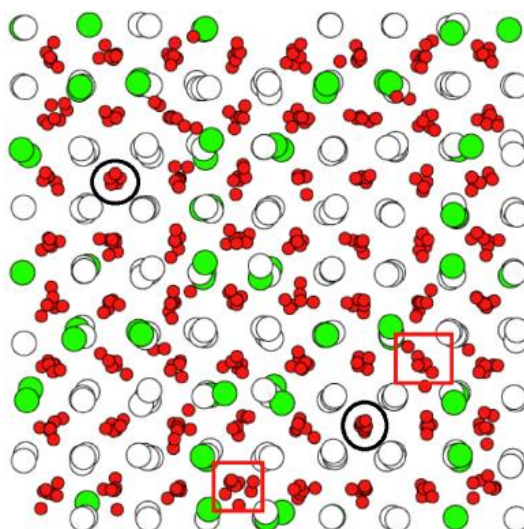
3.1. Struktura krystaliczna

Niobian itru o wzorze sumarycznym Y_3NbO_7 z punktu widzenia krystalografii należy do grupy materiałów o strukturze tzw. zdefektowanego fluorytu. Struktura ta może być rozpatrywana jako pochodna struktury fluorytu o stechiometrii AB_2 , gdzie A jest kationem, a B anionem. Zdefektowany fluoryt powstaje, gdy z komórki elementarnej fluorytu AB_2 , 4 kationy czterowartościowe zostaną zastąpione przez 3 kationy trójwartościowe oraz 1 kation pięciowartościowy. Warunek neutralności elektrycznej wymusza w podsieci anionowej powstanie jednego wakansu, który z różnym prawdopodobieństwem zajmuje pozycję jednego z jonów tlenu. Komórkę elementarną niobianu itru przedstawiono na rysunku 3.1.



Rysunek 3.1 Komórka elementarna Y_3NbO_7 narysowana w programie VESTA [26]. Kolor czerwony – jon tlenu, kolor niebieski – jon itru, kolor zielony – jon niobu, kolor biały – wakans tlenowy

Ze względu na przypadkowe rozmieszczenie poszczególnych kationów i anionów w strukturze, można spodziewać się braku lokalnego uporządkowania. Niemniej jednak, w pracy Marrocchelliego i innych [27] pokazano, że istnieją pewne obszary lokalnego uporządkowania, w których jony tlenu są otoczone tylko jonami itru, natomiast w pozostałych miejscach jony tlenu otoczone są zarówno jonami niobu i itru, co obrazuje rysunek 3.2.



Rysunek 3.2 Zaburzenie lokalnego uporządkowania w strukturze Y_3NbO_7 [27]. Kolor biały – itr, zielony – niob, czerwony – tlen. Czarne okręgi – miejsca, w których jony tlenowe otoczone są wyłącznie jonami itru, czerwone kwadraty – miejsca, w których jony tlenu otoczone są zarówno jonami itru i niobu

Wyniki symulacji przeprowadzone metodą dynamiki molekularnej dla tego związku pokazują, że rozmiar obszarów, w których obserwuje się lokalne uporządkowanie kationów w Y_3NbO_7 , może sięgać nawet do 22 Å. Ponadto, co do tej pory nie zostało zbadane, taki nieporządek strukturalny może wpływać na własności strukturalne i elektryczne.

Wakanse tlenowe występujące w strukturze niobianu itru mają tendencję do tworzenia klastrów wzdłuż określonych kierunków. W pracy Hulla pokazano, że w związkach o strukturze fluorytu z deficytem tlenu, wakanse tlenowe mogą porządkować się wzdłuż rodziny kierunków $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ oraz $\langle 111 \rangle$ [28]. Wyniki otrzymane metodą modelowania „Reverse Monte Carlo”, pokazały, że wraz ze zwiększaniem niestechiometrii w podsieci tlenu, najbardziej preferowaną orientacją porządkowania się wakansów jest rodzina kierunków $\langle 111 \rangle$.

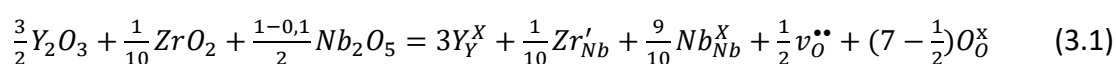
Pozostałe niobiany ziem rzadkich RE_3NbO_7 , w których promień jonowy RE jest mały, tj. Lu, Yb, Dy podobnie jak w przypadku Y_3NbO_7 przyjmują symetrię grupy przestrzennej $Fm\bar{3}m$ [20]. Dla największych kationów, np. Ce_3NbO_7 i La_3NbO_7 mają one symetrię $Pnma$ [29,30].

3.2. Właściwości elektryczne

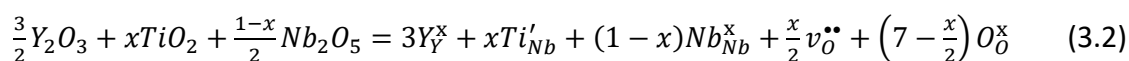
Z dostępnych danych literaturowych wynika, że niobiany ziem rzadkich RE_3NbO_7 są przewodnikami jonów O^{2-} w szerokim zakresie ciśnień parcjalnych tlenu. W temperaturze $800^\circ C$ wartości przewodności całkowitej Lu_3NbO_7 i La_3NbO_7 są odpowiednio rzędu $10^{-1} Scm^{-1}$ i $10^{-3} Scm^{-1}$ [23]. Pytaniem otwartym pozostaje, czy w tych związkach zachodzi zjawisko uwodnienia i zjawiska przewodności protonowej w wilgotnych atmosferach.

3.3. Wpływ domieszkowania na właściwości strukturalne i elektryczne

Domieszkowanie jest jednym z procesów, które mogą mieć wpływ na zmianę własności fizycznych danego materiału nawet o kilka rzędów wielkości. Np. dla Y_3NbO_7 Yamamura zaobserwował, że zastąpienie 10% jonów niobu cyrkonem, powoduje zwiększenie przewodności całkowitej ponad dziesięciokrotnie w temperaturze $800^\circ C$. Ponadto, towarzyszy temu obniżenie energii aktywacji przewodnictwa z 1,21 eV do 0,97 eV [22]. Jest to spowodowane kompensacją ładunku elektrycznego, która powoduje zwiększenie koncentracji wakansów tlenowych wskutek częściowego zastąpienia jonu o wyższej walencyjności jonem o niższej walencyjności. Proces zastąpienia Nb^{5+} przez Zr^{4+} można zapisać, w notacji K-V, za pomocą reakcji (3.1):



W tej pracy niob zastępowano tytanem. Zakładając, że ułamek molowy tytanu wynosił x , ten proces można zapisać w sposób przedstawiony w reakcji (3.2) [5]:



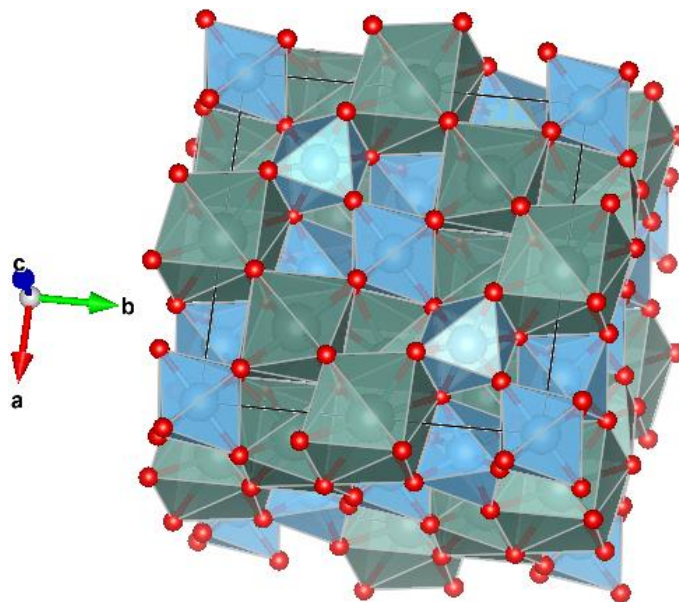
Również jak w przypadku podstawienia cyrkonem, kompensacja ładunku wymusza tworzenie się dodatkowych wakansów tlenowych. Zatem, domieszkowanie tytanem może spowodować zwiększenie przewodności jonowej jonów tlenu i wodoru.

4. Tytanian itru

Tytanian itru należy do grupy tytanianów ziem rzadkich o stechiometrii $RE_2Ti_2O_7$. Materiały te, w zależności od zastosowanego pierwiastka ziem rzadkich, domieszek i innych modyfikacji mogą znaleźć wiele zastosowań dzięki szerokiemu spektrum właściwości fizycznych. Są to na przykład, wysoka przewodność jonów tlenu akceptorowo domieszkowanego tytanianu itru [31], egzotyczne właściwości magnetyczne i multiferroiczne $Dy_2Ti_2O_7$ [32]. Ponadto, dzięki stabilności chemicznej i możliwości tworzenia roztworów stałych z wieloma kationami, związki te mogą być użyte jako matryca do pochłaniania promieniowania odpadów jądrowych [33].

4.1. Struktura krystaliczna

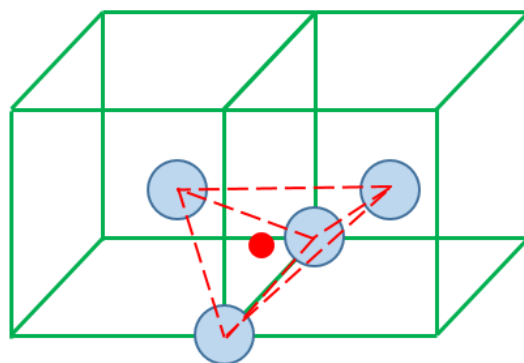
Tytanian itru krystalizuje w strukturze pirochloru, tzn. w strukturze regularnej ściennie centrowanej (grupa przestrzenna nr 227 $Fd\bar{3}m$). Struktura ta może być rozpatrywana jako uporządkowana superstruktura fluorytu z deficytem tlenu, o wzorze sumarycznym $RE_{0,5}Ti_{0,5}O_{2-0,25}$ [34]. W strukturze tej kationy ułożone są wzdłuż rodziny kierunków krystalicznych $\langle 110 \rangle$. Komórkę elementarną tego związku przedstawiono na rysunku 4.1. Parametr komórki elementarnej wynosi $a \approx 10,1 \text{ \AA}$.



Rysunek 4.1 Komórka elementarna tytanianu itru. Kolor czerwony – jony tlenu, kolor niebieski – jony tytanu, kolor zielony – jony itru. Rysunek wykonany w programie VESTA: [26]

Na rysunku kolorem oliwkowym zaznaczone są zniekształcone wielościany YO_8 natomiast kolorem niebieskim ośmiościany TiO_6 [35].

W związku z niecałkowicie obsadzoną podsięcią tlenową, wakanse tlenowe tworzą się w lukach tetraedrycznych pomiędzy sąsiednimi kationami tytanu. Luka tetraedryczna schematycznie przedstawiona jest na rysunku 4.2. Zielone sześciiany reprezentują komórki elementarne, z niebieskimi atomami w środku, tworzącymi tetraedr. Czerwona kulka przedstawia położenie luki tetraedrycznej.



Rysunek 4.2 Luka tetraedryczna

4.2. Właściwości elektryczne

Z punktu widzenia własności elektrycznych $Y_2Ti_2O_7$ jest przewodnikiem jonów tlenu, w szerokim zakresie ciśnienia parcjalego tlenu. Jednak dla niższych wartości pO_2 dominuje składowa elektronowa [36]. Szerokość zakresu, w którym przewodność całkowita nie zależy od ciśnienia parcjalego tlenu, zależy od temperatury. Zakres ten się zmniejsza wraz ze wzrostem temperatury. Przewodność całkowita $Y_2Ti_2O_7$ zmierzona przez Singha i innych, w zakresie temperatur $900^\circ\text{C} - 680^\circ\text{C}$ była odpowiednio $\sigma = 8 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1} - 2,23 \cdot 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ [37], a energia aktywacji $E_A = 0,59 \text{ eV}$. W próbkach domieszkowanych akceptorowo, najwyższą przewodność uzyskano dla związku $Y_{1,8}Ca_{0,2}Ti_2O_{7-\delta}$. W temperaturze 900°C zmierzona przewodność wyniosła $\sigma = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ [31], a energia aktywacji $E_A = 0,261 \text{ eV}$. W pracy Kramera i współpracowników, mierzono przewodność całkowitą zwiększając zawartość domieszki wapnia od 0% mol do 10% mol i zaobserwowano znaczny wzrost przewodności, prawie o trzy rzędy wielkości [38]. Zależność przewodności całkowitej od ciśnienia parcjalego tlenu dla $Y_2Ti_2O_7$, można zapisać następująco:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h = A + B(pO_2)^{-1/4} + C(pO_2)^{1/4} \quad (4.1)$$

Poszczególne składniki σ_i , σ_e oraz σ_h oznaczają kolejno: składową jonową przewodnictwa (niezależną od ciśnienia parcjalego tlenu), składową elektronową i dziurową. W przypadku gdy akceptor jest metalem przejściowym z dwoma możliwymi stanami walencyjnymi, np. Ru (innymi słowy, gdy możliwe są podstawienia Ru_{Ti}^X , Ru_{Ti}' , Ru_{Ti}''),

to orbitale elektronów 4d nakładają się tworząc wąskie pasma energetyczne, które dają dodatkowy wkład hoppingowy do przewodności całkowitej. Zależność przewodności od temperatury można zapisać zgodnie z równaniem zaproponowanym w roku 1994 dla akceptorowo domieszkowanego tytanianu itru [38]:

$$\sigma_H = c(1 - c)(\sigma_H^\circ/T)\exp(-E_H/kT) \quad (4.2)$$

gdzie c oznacza ułamek defektów na danym stopniu utlenienia (np. Ru_{Ti}''), E_H – energię aktywacji przeskoku, a σ_H°/T – wyraz przedeksponencjalny.

Zgodnie z powyższymi równaniami, zarówno przewodność jonowa, jak i elektronowa i dziurowa może być zwiększona poprzez odpowiednie domieszkowanie, lub/i zmianę koncentracji wakansów tlenowych.

4.3. Roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$

Zarówno niobian itru Y_3NbO_7 jak i tytanian itru $Y_2Ti_2O_7$ krystalizują w strukturze regularnej ściennie centrowanej. Z punktu widzenia krystalografii, obydwie te struktury cechują się wysoką symetrią a ich grupy przestrzenne to odpowiednio $Fm\bar{3}m$ oraz $Fd\bar{3}m$ (numer grupy 225 oraz 227), co oznacza, że różnią się jedynie płaszczyzną symetrii. Komórka elementarna Y_3NbO_7 może być więc rozpatrywana jako fragment komórki elementarnej $Y_2Ti_2O_7$. Promienie jonowe Nb oraz Ti dla ośmiokrotnej koordynacji, są takie same [39] i wynoszą $r = 0,74 \text{ \AA}$, a walencyjności tych jonów są odpowiednio równe 5+ i 4+. Ponadto, jak zostało pokazane w pracy Mielewczyk-Gryń i innych, entalpie tworzenia związków z grup RE_3NbO_7 i $RE_2Ti_2O_7$ z tlenków, są zbliżone, szczególnie dla $RE = Y$, i wynoszą około $\Delta H_{f,ox} \approx -85 \text{ kJmol}^{-1}$ [40]. W związku z powyższym w tej pracy zaproponowano tezę, iż możliwe jest uzyskanie jednofazowego roztworu stałego niobianu itru i tytanianu itru, o wzorze sumarycznym $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. W literaturze opisany został podobny związek o tej samej stechiometrii, ale z innym metalem przejściowym: $Y_{2+x}Zr_{2-2x}Nb_xO_7$ [41]. W pracy opisano wpływ podstawienia kationów na przewodnictwo jonowe tych związków. W tym celu wykorzystano obliczenia ab initio struktury elektronowej metodą dynamiki molekularnej. Tego typu roztwory stałe nie zostały do tej pory zbadane metodami eksperymentalnymi, a zrozumienie relacji występujących pomiędzy strukturą a własnościami elektrycznymi tych związków jest kluczowe do zbadania przewodnictwa protonowego w tych materiałach.

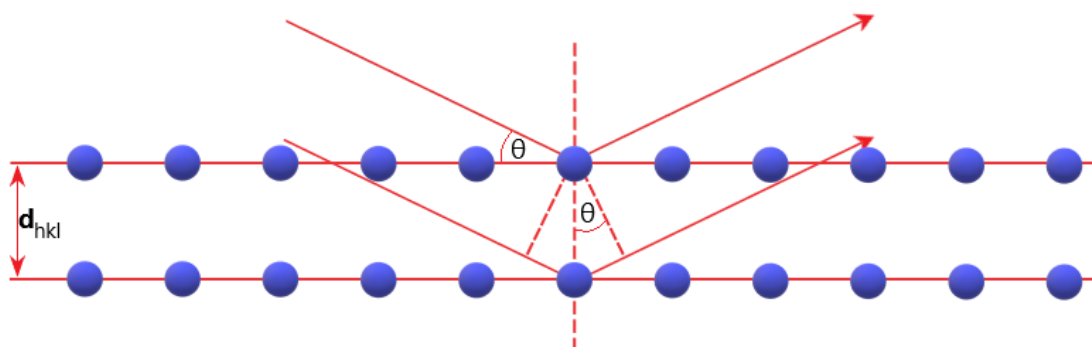
5. Metody pomiarowe

5.1. Badanie właściwości strukturalnych

Skład fazowy oraz właściwości strukturalne tlenków badanych w tej pracy analizowano przy pomocy dyfraktometrii rentgenowskiej, skaningowej mikroskopii elektronowej, rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów oraz rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej.

5.1.1. Rentgenografia strukturalna

Rentgenografia strukturalna (XRD) należy do objętościowych technik analizy struktury i identyfikacji głównych faz krystalicznych materiału. W tej metodzie wykorzystywana jest dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na atomach w krystalicznym ciele stałym. Metoda badawcza opiera się na prawie Braggów, które zostało sformułowane w roku 1913 przez Williama i Lawrence'a Braggów [42]. Równanie Braggów (5.1) opisuje warunek zajścia interferencji konstruktywnej promieniowania ugiętego na atomach rozmieszczonych na płaszczyznach w kryształach. Schemat przedstawiono na rysunku 5.1.



Rysunek 5.1 Schemat dyfrakcji Braggów zachodzącej na płaszczyznach krystalicznych

Aby doszło do konstruktywnej interferencji, różnica dróg optycznych promieniowania ugiętego na sąsiednich płaszczyznach musi być równa całkowitej wielokrotności długości fali padającego promieniowania. Można to opisać równaniem:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) \quad (5.1)$$

gdzie:

n – rząd refleksu dyfrakcyjnego, $n = 1, 2, 3, \dots$

λ – długość fali padającego promieniowania

d_{hkl} – odległość międzypłaszczyznowa sąsiednich płaszczyzn o wskaźnikach Millera h, k, l

θ – kąt odbłyску

W ramach tej pracy wszystkie otrzymane proszki materiałów polikrystalicznych zostały zbadane w temperaturze pokojowej za pomocą dyfraktometru Phillips X'Pert Pro. Urządzenie wyposażone jest lampę o anodzie miedzianej, tzn. długość fali emitowanego promieniowania wynosiła $\lambda_{CuK\alpha1} = 1,541 \text{ \AA}$ oraz $\lambda_{CuK\alpha2} = 1,544 \text{ \AA}$. Pomiary przeznaczone do analizy fazowej wykonywano w zakresie kątów od 20° do 90° z krokiem $0,025^\circ$ i czasem 1 s na krok, natomiast te wykorzystane do analizy Rietvelda przeprowadzono w zakresie kątów od 10° do 125° z krokiem $0,02^\circ$ i czasem na krok 10 s . Część pomiarów wykonano powyżej temperatury pokojowej. W tym celu zastosowano przystawkę wysokotemperaturową Anton Paar HTK-1200N. Temperaturę komory pomiarowej zmieniano co 50°C od temperatury pokojowej do temperatury 750°C .

5.1.2. Analiza Rietvelda

Analiza Rietvelda jest techniką opisaną przez Hugo Rietvelda i zastosowaną po raz pierwszy w roku 1967. Metoda polega na dopasowaniu pewnego modelowego profilu teoretycznego do danych pomiarowych zmierzonych metodą dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji neutronowej lub elektronowej [43,44]. Celem analizy Rietvelda jest określenie parametrów komórki elementarnej, wyznaczenie położenia poszczególnych atomów oraz wyznaczenie parametrów termodynamicznych takich jak np. średnie przesunięcie kwadratowe. Procedura dopasowania polega na minimalizacji funkcji χ^2 , zdefiniowanej jako:

$$\chi^2 = \sum_i w_i (y_{Mi} - y_{Ci})^2 \quad (5.2)$$

Minimalizację prowadzi się używając algorytmu nieliniowej metody najmniejszych kwadratów. Parametry y_{Mi} oraz y_{Ci} są to odpowiednio wartości zmierzonych i obliczonych intensywności promieniowania dla danego kąta padania promieniowania, gdzie wagą statystyczną jest $w_i = y_i^{-1}$. Wartości obliczonych intensywności promieniowania są obliczane na podstawie wzoru:

$$y_{Ci} = b(S_i, x_B) + \sum_k I_k(x_S) \Psi(S_i - S_k, x_P) \quad (5.3)$$

Pierwszy składnik, $b(S_i, x_B)$, jest funkcją tła pomiarowego, $I_k(x_S)$ jest scałkowaną intensywnością k-tego refleksu Bragga, a $\Psi(S_i - S_k, x_P)$ jest funkcją kształtu dopasowywanego profilu. x_B , x_S , x_P są to odpowiednio parametry tła, struktury i kształtu profilu, natomiast $S_i = 2 \sin \theta_i \lambda_i^{-1}$. W zależności od wybranego modelu profilu, krzywa dopasowania może być opisana różnymi parametrami kształtu. W przypadku zastosowanej funkcji Split Pseudo-Voigt kształt profilu Ψ opisywany jest wzorem (5.4):

$$\Psi(S_i - S_k, x_P) = pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x) \quad (5.4)$$

Gdzie: $pV(x)$ jest kombinacją liniową Lorentzianu $L(x)$ i Gaussianu $G(x)$ opisanych odpowiednio wzorami (5.5) i (5.6), a η to współczynnik wagowy z zakresu $0 \leq \eta \leq 1$.

$$G(x) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{H^2} x^2\right) \quad (5.5)$$

$$L(x) = \frac{\frac{2}{\pi H}}{1 + \frac{4}{H^2} x^2} \quad (5.6)$$

Parametr H jest szerokością połówkową.

Jakość dopasowania modelu teoretycznego do danych eksperymentalnych, wykonanego metodą Rietvelda jest tym lepsza, im wartości parametrów R_{wp} i R_{exp} są niższe. Pierwszy parametr nazywany jest wskaźnikiem rozbieżności [45] i jest zdefiniowany jako:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i [y_{Mi} - y_{Ci}]^2}{\sum_i w_i y_{Mi}^2}} \quad (5.7)$$

Drugi z parametrów nazywany wskaźnikiem zgodności [46], opisany jest następująco:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{n-p}{\sum_i w_i y_{Mi}^2}} \quad (5.8)$$

Gdzie n oraz p , są odpowiednio ilością punktów pomiarowych i ilością parametrów. Wartość parametru R_{exp} szacuje najlepszą wartość dla zbioru danych i nie może być większa od R_{wp} .

Dopasowując dane obliczone do danych pomiarowych, można wyznaczyć stosunek parametrów R_{wp}/R_{exp} , który matematycznie odwzorowuje jakość dopasowania. Stosunek ten powinien mieć jak najniższą wartość, jednak nie mniejszą od 1. W takim przypadku oznaczałoby to błędnie założony model.

Ostatecznie, w wyniku poprawnego dopasowania otrzymuje się informacje o strukturze krystalicznej, tj. udoładnione parametry komórki elementarnej, współrzędne położeń atomów oraz inne parametry takie jak obsadzenie położeń lub izotropowe/anizotropowe średnie przesunięcia kwadratowe – nazywane również współczynnikami termodynamicznymi β . Uzyskuje się również dane makroskopowe takie jak rozmiar krystalitów, dystrybucję mikronaprężeń oraz zawartość poszczególnych faz krystalicznych w przypadku próbek wielofazowych.

W ramach tej pracy, analizę Rietvelda wykonano w programie FullProf Suite [47] dopasowując każdy refleks dyfrakcyjny profilem Split Pseudo-Voigt. Profil ten charakteryzuje się tym, że każdy refleks dyfrakcyjny uznawany jest za niesymetryczny i osobno jest dopasowywana jego lewa i prawa część.



W pierwszym etapie wygenerowano tło pomiarowe przy użyciu podprogramu WinPLOTR-2006 dołączonego do pakietu FullProf. Następnie dopasowywano parametry komórki elementarnej i niezależnie, przesunięcie próbki. W kolejnym etapie dopasowywano parametry „U”, „V” oraz „W” związane z kształtem refleksu. Parametry te są powiązane z funkcją Cagliotiego zgodnie z równaniem (5.9) :

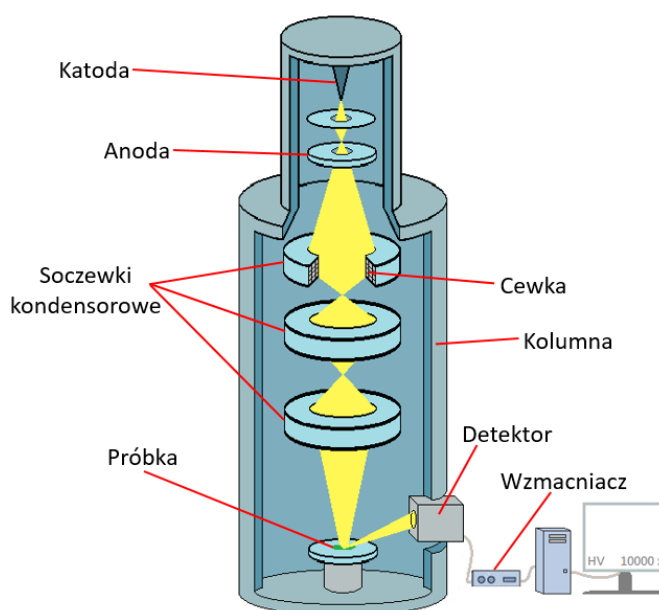
$$H = \sqrt{U \cdot \text{tg}^2\theta + V \cdot \text{tg}\theta + W} \quad (5.9)$$

gdzie H jest szerokością połówkową, a θ jest zmierzoną wartością kąta. Funkcja Cagliotiego może przybierać inną formę np. dla funkcji Lorentza. [48]

Minimalizując wartość funkcji χ^2 w ostatnich etapach dopasowania dobierano odpowiednie wartości parametrów kształtu, tj. „Eta_0” i „X”, oraz parametry asymetrii. Dopasowanie uznawano za poprawne, gdy wartość funkcji χ^2 była niższa niż 4, a wartość R_{wp} była niższa od 15 [45,49]. Po wykonaniu poprawnego dopasowania, wartości parametrów komórki elementarnej i objętość komórki elementarnej oraz gęstość teoretyczna zostały zestawione w odpowiednich tabelach.

5.1.3. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) jest techniką obrazowania mikrostruktury powierzchni materiału. Schemat budowy mikroskopu SEM przedstawiono na rysunku 5.2.



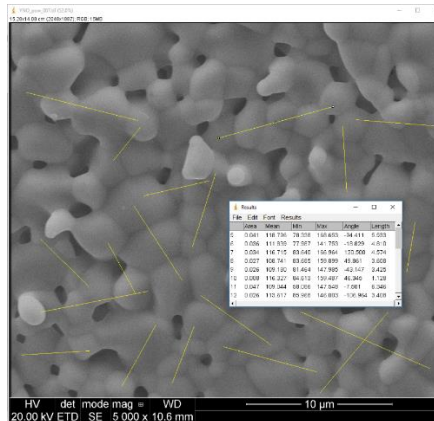
Rysunek 5.2 Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego

Wiązka elektronów generowana jest przez działo elektronowe dzięki emisji polowej lub termoemisji. Wytworzona wiązka elektronów przyspieszana jest pomiędzy katodą i anodą, a następnie skupiana przechodząc przez kolejne soczewki kondensorowe, ostatecznie trafiając w powierzchnię badanej próbki. Do obrazowania powierzchni materiału wykorzystuje się elektrony wybite z materiału próbki. W wyniku interakcji wiązki z próbką powstają elektrony wtórne, elektrony wstecznie rozproszone, elektrony Augera oraz promieniowanie rentgenowskie. W zależności od tego jakie informacje chce się uzyskać, wykorzystuje się różne detektory rejestrujące tylko wybrany typ elektronów lub promieniowania. Elektrony wtórne, czyli takie które są wybijane bezpośrednio przez wiązkę z powłok atomów próbki, pochodzą z objętości próbki znajdującej się najbliżej powierzchni. W związku z tym, sygnał z detektorów rejestrujących elektrony wtórne dostarcza najwięcej informacji o topografii powierzchni. Elektrony wstecznie rozproszone to elektrony wiązki skanującej, które zostały odbite od atomów próbki. Pochodzą one z większej objętości próbki, natomiast intensywność ich sygnału zależy od liczby atomowej pierwiastków w próbce. Elektrony wstecznie rozproszone wykorzystuje się do uzyskania informacji o składzie fazowym materiału. Promieniowanie rentgenowskie emitowane w wyniku oświetlania próbki wiązką elektronów dzieli się na ciągłe i charakterystyczne. Długość fali emitowanego promieniowania charakterystycznego zależy od pierwiastków, z których składa się materiał, stąd promieniowanie charakterystyczne wykorzystuje się do identyfikacji składu chemicznego materiału.

W ramach tej pracy skorzystano z mikroskopu Fei Quanta FEG 250 wyposażonego w działo elektronowe z emisją polową. Przed umieszczeniem próbek w komorze mikroskopu, naniesiono na ich powierzchnię cienką warstwę metalicznego złota o grubości 10 nm. W tym celu wykorzystano napyłarkę Leica EM SCD 500. Naniesiona warstwa zapobiegała gromadzeniu się ładunku elektrycznego na powierzchni badanego materiału.

Pracowano w trybie wysokiej próżni (ciśnienie w komorze pomiarowej równe $p = 10^{-3}$ mbar), wykorzystując detektor scyntylacyjny Everharta – Thornley’a, który może rejestrować sygnał zarówno elektronów wtórnych, jak i wstecznie rozproszonych. Zdjęcia wykonano w różnych powiększeniach, najczęściej 5000x, 2000x oraz 1000x.

Średnią wielkość ziaren krystalicznych wyznaczono przy pomocy średniej metody przecięć (z ang. average intercept method) analizując zdjęcia mikrostruktury powierzchni i przełomów. Metoda polega na nakreśleniu na analizowanym obrazie dużej ilości (około 20) linii o różnych długościach i następnie obliczeniu ilości przecięć granic międzyziarnowych z daną prostą. Długość linii podzielona przez ilość przecięć daje w przybliżoną wielkość ziarna na obrazie. Procedura jest powtarzana dla każdej prostej, uzyskując tym samym wartość uśrednioną. Znając skalę zdjęcia, można wyznaczyć średni rozmiar ziarna krystalicznego. Niepewność takiego pomiaru jest tym mniejsza, im więcej jest prostych [50]. Wyznaczona niepewność została obliczona jako średnie odchylenie standardowe. Do analizy skorzystano z darmowego oprogramowania ImageJ [51]. Na rysunku 5.3 przedstawiono zrzut ekranu z programu ImageJ podczas procedury wyznaczania średniej wielkości ziaren krystalicznych.



Rysunek 5.3 Zrzut ekranu z programu ImageJ podczas wyznaczania średniej wielkości ziaren

5.1.4. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów (XPS) jest techniką badania powierzchni. XPS pozwala na określenie stanów walencyjnych pierwiastków występujących w badanym materiale oraz jego skład chemiczny. Metoda wykorzystuje zjawisko fotoelektryczne zewnętrzne, a w wyniku pomiaru otrzymuje się m.in. wartości energii wiązania elektronów E_W (równanie 5.10) oraz intensywność sygnału.

$$E_W = E_f - (E_{kin.} + \Phi) \quad (5.10)$$

gdzie:

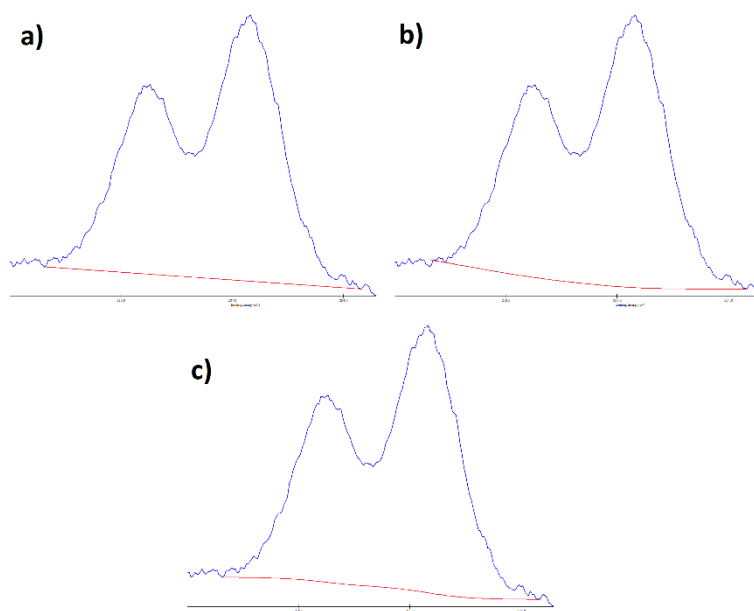
E_f – energia fotonu

$E_{kin.}$ – energia kinetyczna fotoelektronu

Φ – praca wyjścia elektronu z materiału

Promieniowanie rentgenowskie o znanej długości fali pada na badaną próbkę materiału, wybijając elektrony związane z atomami znajdującymi się blisko jej powierzchni. Energie fotonów padających na badaną próbkę są w zakresie 150 – 3000 eV [52]. W metodzie XPS mierzona jest ilość oraz energia kinetyczna wybitych fotoelektronów. Energia kinetyczna fotoelektronów, zgodnie z równaniem (5.10), pozwala na wyznaczenie energii wiązania elektronu, która jest charakterystyczna dla każdego atomu. Intensywność rejestrowanego w ten sposób sygnału, rośnie w sposób nieliniowy wraz ze wzrostem energii wiązania. W związku z tym, interpretacja poszczególnych pasm energetycznych i porównywanie ich z danymi literaturowymi jest problematyczne. Kluczowe jest więc odpowiednie dobranie tła, aby poprawnie wyliczyć np. stosunek pola pod wykresem pasma $Nb_{3d\ 3/2}$ i $Nb_{3d\ 5/2}$ w celu ustalenia jego walencyjności. Różnice pomiędzy różnymi typami tła przedstawiono

na rysunku 5.4. Tło liniowe może być stosowane tylko wtedy, gdy intensywności sygnału dla energii wiązania w otoczeniu danego pasma nie zmieniają się znacząco. Tło typu Tougaard jest funkcją wielomianową, która nie zawsze dobrze opisuje kształt w dopasowaniu. Tło typu Shirleya narasta w sposób skokowy wraz ze wzrostem energii wiązania, co najpoprawniej odzwierciedla zależność intensywności w funkcji energii wiązania.



Rysunek 5.4 Pasma niobu 3d. Kolor niebieski – dane pomiarowe, kolor czerwony – tło. a) tło liniowe, b) tło typu Tougaard, c) tło typu Shirleya

W przypadku gdy zarejestrowano sygnały pochodzące z różnych podpowłok elektronowych tego samego pierwiastka (np. s, p, d), do analizy wykorzystywano najintensywniejsze pasma, tj. Y_{3d} , Nb_{3d} . W przypadku dubletów, np. $Ti_{2p_{3/2}}$ i $Ti_{2p_{1/2}}$, $Nb_{3d_{3/2}}$ i $Nb_{3d_{5/2}}$, stosunek intensywności sygnałów poszczególnych pasm powinien wynosić odpowiednio 2:1 oraz 3:2 [53]. Wynika to z faktu, że stany dubletowe charakteryzowane są poprzez liczby kwantowe j i l relacją:

$$\left(2\left(l + \frac{1}{2}\right) + 1\right) : \left(2\left(l - \frac{1}{2}\right) + 1\right) \quad (5.11)$$

wynikającą z multipletowości stanu $2j + 1$, która spełnia warunek:

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad (5.12)$$

Dla elektronów z podpowłok p oraz d, liczba kwantowa l jest równa odpowiednio 1 i 2, co po podstawieniu wartości daje stosunki odpowiednio 2:1 oraz 3:2 dla dubletów $Ti_{2p_{3/2}}$ i $Ti_{2p_{1/2}}$, oraz $Nb_{3d_{3/2}}$ i $Nb_{3d_{5/2}}$.

W tej pracy korzystano ze spektrometru Omicron z niemonochromatycznym źródłem Mg $K\alpha$ o energii 1253,6 eV. Badane próbki przyklejono do stolika pomiarowego przy pomocy taśmy węglowej. Ciśnienie w komorze pomiarowej było równe $p = 10^{-10}$ mbar.

Zastosowano napięcie anodowe równe 15 kV oraz prąd emisji 20 mA, co daje moc promieniowania 300 W. Dopasowania otrzymanych pasm zostały wykonane w programie XPSPeak 4.1 [54]. Jako sygnał referencyjny dla kompensacji ładunku, użyto sygnału C 1s z energią równą 284,5 eV. Od każdego widma odjęto tło typu Shirleya [55]. Analizując każde widmo, dokonano dekonwolucji na poszczególne pasma. Do analizy wykorzystywano wartości energii wiązania z dwóch baz danych [56,57]. Wykonywano dwa typy pomiarów – tzw. pomiary poglądowe, które obejmowały szeroki zakres energii (np. od 50 eV do 600 eV) oraz pomiary dokładniejsze, które zakresem energetycznym obejmowały dane pasmo charakterystyczne dla analizowanego pierwiastka wykrytego w pomiarze poglądowym. Analiza widma poglądowego służy do jakościowej analizy składu chemicznego danego związku. Widmo danego pasma dostarcza wcześniej wspomnianych szczegółowych informacji strukturalnych.

5.1.5. Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna

Pomiary metodą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej w zależności od zakresu energetycznego można podzielić na:

- XANES (X – Ray Absorption Near Edge Structure) – spektroskopia absorpcyjna przy krawędzi absorpcji;
- EXAFS (Extended X – Ray Absorption Fine Structure) – spektroskopia absorpcyjna struktury subtelnej za krawędzią absorpcji.

Źródłem promieniowania w rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej jest promieniowanie synchrotronowe, które generowane jest poprzez zakrzywienie toru ruchu naładowanych elektronów poruszających się z prędkościami bliskimi prędkości światła, w polu magnetycznym. Wiązka promieniowania jest uzyskiwana w pierścieniach akumulacyjnych synchrotronu. Największą zaletą promieniowania synchrotronowego jest możliwość dostrajania energii wyjściowego promieniowania oraz intensywności i spójności wiązki. Ponadto, metodę cechuje bardzo wysoka dokładność w określaniu struktury lokalnej [58].

Metoda rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej polega na pomiarze współczynnika absorpcji μ , który zależy od energii padającego promieniowania i jest charakterystyczny dla danego pierwiastka. Gdy energia promieniowania jest bliska energii wiązania elektronu w atomie badanego pierwiastka, obserwowany jest nagły spadek intensywności transmitowanego promieniowania spowodowany jego silną absorpcją. Widma absorpcji przedstawia się jako unormowany wykres zależności $\mu(E)$, tak aby skok przy krawędzi absorpcji był równy jedności [59].

W ramach tej pracy pomiary wykonane metodą spektroskopii absorpcyjnej zostały przeprowadzone w ośrodku badawczym Elettra (Triest, Włochy) używając

promieniowania synchrotronowego. Materiały z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-6}$ zostały zbadane na krawędzi absorpcji tytanu Ti K, niobu Nb K oraz itru Y K. Zbadano również tytanian itru $Y_2Ti_2O_7$ przy krawędzi NbK i YK. Do badań użyto monochromatora wykonanego z monokryształu Si o orientacji (111) podczas pomiarów przy krawędzi absorpcji Ti K, oraz Si (311) dla krawędzi Nb K i Y K. Do analizy wykorzystano pastylki o średnicy 13 mm otrzymane po sprasowaniu badanego proszku wymieszanego w moździerz z poliwinylpiperolidonem (przy ciśnieniu 300 MPa). Dla próbek, w których molowa zawartość tytanu była równa lub wyższa niż 10% mol., pomiary przeprowadzono w trybie transmisji. Dla niższych zawartości tytanu pomiary wykonano z dodatkowym detektorem w trybie fluorescencji. Pomiary przy krawędzi absorpcji YK oraz NbK wykonano w trybie transmisji. Ze względu na różnice mierzonego współczynnika absorpcji wynikające z grubości próbek i zawartości PVP, wszystkie widma unormowano. Proces normowania polegał na odjęciu od całego widma, przedkrawędziowej linii bazowej, oraz na wygładzeniu krzywej za krawędzią absorpcji, tak aby oscylowała ona wokół prostej $\mu(E) = 1$. Dzięki temu można bezpośrednio porównywać wyniki pomiarów otrzymane dla różnych próbek [60].

Energie w widmie XAS za krawędzią absorpcji (tzw. obszar EXAFS) związane są z oscylacjami atomów. Wykorzystując równania funkcji EXAFS (5.13 a - c), można przeprowadzić dopasowanie krzywej doświadczalnej za krawędzią absorpcji [61], przedstawiając zależność funkcji $\chi(k)$, od wektora falowego.

$$\mu(E) = \mu_0(E) \cdot [1 + \chi(k)] \quad (5.13 \text{ a})$$

gdzie:

μ_0 – współczynnik absorpcji dla izolowanego atomu

$\chi(k)$ – funkcja EXAFS związana z oscylacjami atomów:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (5.13 \text{ b})$$

oraz:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \sin[2k R_j + \delta_j(k)] \quad (5.13 \text{ c})$$

gdzie:

$f(k), \delta(k)$ – właściwości rozpraszające atomów sąsiadujących do atomu wzbudzonego. f jest związana z amplitudą, δ z przesunięciem fazowym

N – ilość atomów sąsiadujących

R – odległość do sąsiadującego atomu

σ^2 – nieporządek (niepewność) odległości do sąsiadującego atomu

Wykorzystując te równania, można wyznaczyć parametr N oznaczający liczbę najbliższych sąsiadów. Wartość ta jest uśrednioną liczbą koordynacyjną, która daje informacje na temat lokalnego otoczenia. Wykonując transformację Fouriera, można przekształcić zależność $\chi(k)$ na $\chi(R)$, uzyskując funkcję rozkładu związaną z odległościami sąsiadujących atomów w strukturze.

5.2. Badanie właściwości termicznych

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej do pomiarów właściwości termicznych wykorzystano techniki badawcze takie jak: dylatometria, pomiary ciepła właściwego oraz termogravimetria. Wyniki otrzymane tymi metodami pozwoliły wyznaczyć współczynniki rozszerzalności termicznej, temperatury Einsteina i Debye'a, gęstości stanów elektronowych na poziomie Fermiego, współczynniki Sommerfelda, oraz uwodnienie materiałów.

5.2.1. Dylatometria

Dylatometria jest techniką badawczą służącą do rejestrowania zmian wymiarów danego materiału w funkcji czasu i/lub temperatury. Próbka w kształcie prostopadłościanu lub pręta umieszczona w komorze pomiarowej jest dociskana ze stałą siłą przez pręt dociskający. Komora pomiarowa jest umieszczona w piecu. W wyniku ogrzewania próbka zmienia długość, a pręt dociskający przesuwają się odpowiednio do zmiany rozmiaru. Zmiana położenia końca pręta rejestrującego, czas pomiaru oraz temperatura w komorze pomiarowej są rejestrowane. Wynikiem pomiaru jest zmiana długości próbki w funkcji temperatury i/lub czasu. Podczas pracy urządzenia, pręt oraz elementy, z których zbudowana jest komora, również ulegają wydłużeniu, w związku z czym, przeprowadzany jest pomiar korekcyjny w identycznych warunkach. Wynik pomiaru korekcyjnego jest odejmowany w taki sposób, aby skompensować wpływ rozszerzalności cieplnej elementów urządzenia. Wykorzystując dane pomiarowe, wyznacza się liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej, zgodnie ze wzorem:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_0 \Delta T} \quad (5.14)$$

gdzie:

$\frac{\Delta L}{L_0}$ – względna zmiana długości w odniesieniu do długości początkowej

α – liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej [K^{-1}]

ΔT – różnica temperatur [K]

W ramach tej rozprawy doktorskiej korzystano z dylatometru Netzsch DIL 402 PC/4. Pomiary wykonano w atmosferze argonu z przepływem 50 ml/min. Badane materiały grzane do temperatury 1000°C, temperatura ta utrzymywana była przez godzinę, a następnie ochładzano próbkę. Grzanie i chłodzenie odbywało się za stałą szybkością 2°C/min.

5.2.2. Ciepło właściwe. Temperatura Debye'a i Einsteina

Ciepło właściwe każdego kryształu jest związane z drganiami atomów w strukturze krystalicznej oraz z rozpraszaniem elektronów. Drgania termiczne ciała stałego składającego się z N atomów można traktować jako N niezależnych od siebie oscylatorów harmoniczych o trzech stopniach swobody. Wobec tego energia wewnętrzna takiego ciała jest równa:

$$U = 3N\langle E \rangle \quad (5.15)$$

Gdzie $\langle E \rangle$ jest to średnia energia oscylatora. W ramach modelu Einsteina, przyjmuje się, że wszystkie atomy drgają z taką samą częstotliwością, ω_E , tzw. częstotliwością Einsteina, zatem średnia energia oscylatora jest równa:

$$\langle E \rangle = \hbar\omega_E \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (5.16)$$

gdzie \hbar jest stałą Diraca ($1,054 \cdot 10^{-34}$ J·s). Ze względu na to, że fonony podlegają statystyce Bosego – Einsteina, n :

$$n = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1} \quad (5.17)$$

Molowe ciepło właściwe, tzn. pojemność cieplną mola substancji, wyznacza się jako pochodną energii wewnętrznej po temperaturze, przy czym $N = N_A$. Zatem:

$$C_E = \frac{d}{dT} \left(3N_A k_B \hbar\omega_E \left[\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \right] \right) = 3R \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1 \right)^2} \quad (5.18)$$

W granicy wysokich temperatur, tj. gdy $T \rightarrow \infty$, wartość $C_E \rightarrow 3R$, co jest zgodne z klasycznym prawem Dulonga Petita. W granicy niskich temperatur ciepło właściwe Einsteina zbyt szybko zmierza do zera wraz z malejącą temperaturą. Obserwowaną doświadczalnie zależność sieciowego ciepła właściwego od temperatury w zakresie niskich temperatur, tzn. $C \sim T^3$, można otrzymać w ramach modelu Debye'a, który zakłada, że ciało stałe składa się z oscylatorów drgających z różnymi częstotliwościami. Z drugiej strony, w modelu Debye'a przyjmuje się związek dyspersyjny taki jak dla ośrodka ciągłego,

co utrudnia uwzględnienie obecności optycznych gałęzi związku dyspersyjnego. W związku z tym, fononowe ciepło właściwe rzeczywistego ciała stałego opisuje się często jako sumę dwóch składników, pochodzących z modelu Einsteina i Debye'a z odpowiednim wagowym współczynnikiem liczbowym:

$$C_{fon.} = \alpha \cdot C_E + (1 - \alpha) \cdot C_D \quad (5.19)$$

gdzie C_E i C_D to odpowiednio ciepło właściwe Einsteina i Debye'a, gdzie C_D opisuje wyrażenie:

$$C_D = 9R \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 \cdot e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (5.20)$$

gdzie:

θ_D – temperatura Debye'a

R – stała gazowa, $R = 8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$

$$x_D = \frac{\theta_D}{T}$$

W temperaturach znacznie niższych od temperatury Debye'a, ciepło właściwe ciał stałych przewodzących elektronowo zawiera również składową pochodzącą od elektronów (elektronowe ciepło właściwe). Można więc zapisać:

$$C = C_{el.} + C_{fon.} = \gamma T + \beta T^3 \quad (5.21)$$

gdzie γ , tzw. współczynnik Sommerfelda i β są opisane wzorami odpowiednio 5.22 i 5.23.

$$\gamma = \frac{1}{3} \pi^2 g(E_F) k_B^2 \quad (5.22)$$

$$\beta = \frac{12nR\pi^4}{5\theta_D^3} \quad (5.23)$$

gdzie:

k_B – stała Boltzmanna $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

$g(E_F)$ - gęstość stanów na poziomie Fermiego

n – ilość atomów/jonów w komórce elementarnej w danym związku chemicznym (np. $n = 11$ dla Y_3NbO_7)

Wykres zależności $\frac{C}{T} (T^2)$ jest funkcją liniową, w której parametr γ jest przecięciem z osią OY, natomiast β jest współczynnikiem kierunkowym prostej. Wobec tego przekształcając równanie (5.23) można wyznaczyć temperaturę Debye'a dla zmierzonej próbki badanego materiału:

$$\theta_D = \sqrt[3]{\frac{12nR\pi^4}{\beta}} \quad (5.24)$$

Temperaturę Einsteina θ_E wyznacza się poprzez przekształcenie równania (5.21), do postaci (5.25):

$$C - C_{el.} = C_{fon.} \quad (5.25)$$

Wykreślając zależność $\frac{C_{fon.}}{T^3}(T)$ znajduje się lokalne maksimum w zakresie niskich temperatur. Temperatura, dla której osiągnane jest to maksimum jest równa pięciokrotnej wartości temperatury θ_E .

Pomiary ciepła właściwego zostały wykonane korzystając z urządzenia Quantum Design Physical Property Measurement System Evercool II w zakresie temperatur 300K – 2K. Wykorzystano metodę relaksacji czasu „2 τ ” [62].

5.2.3. Termograwimetria

Analiza termograwimetryczna (TGA) jest techniką pomiarową, w której badana próbka materiału jest poddawana obróbce termicznej, w trakcie której rejestrowane są jej zmiany masy w funkcji czasu. Przyrost lub spadek masy może być związany z różnymi procesami fizykochemicznymi takimi jak chemisorpcja, termiczna dekompozycja, utlenienie oraz redukcja [63–66].

Pomiary tą metodą umożliwiają m.in. zbadanie procesu uwodnienia danego materiału. Uwodnienie jest reakcją chemiczną, w której para wodna wbudowuje się do struktury materiału, przez co obserwowany jest wzrost masy na termogramie. W większości materiałów przewodzących protonowo dochodzi do procesu uwodnienia, co oznacza, że w atmosferze zawierającej parę wodną można oczekiwać wzrostu masy.

W tej pracy badania termograwimetryczne przeprowadzono korzystając z analizatora termicznego TG/DSC Netzsch STA 449 F1. W pierwszym etapie badany proszek danego materiału ogrzewano do temperatury 800°C w suchym powietrzu w celu wysuszenia próbki. Następnie ochłodzono próbkę z szybkością 5 °C/min do temperatury 300°C i po ustaleniu się równowagi termodynamicznej przełączono suche powietrze na powietrze zawierające 2,5 % mol. pary wodnej i rejestrowano zmianę masy.

5.3. Badanie właściwości elektrycznych

Właściwości elektryczne ciał stałych, w tym charakter przewodnictwa, określenie dominujących nośników ładunku oraz wartość przewodności elektrycznej, można określić poprzez odpowiednie pomiary rezystancji oraz impedancji materiału. Przewodnictwo jonowe w ciałach stałych jest procesem elektrochemicznym, zatem przydatną metodą w charakteryzowaniu materiałów o dominującej składowej przewodnictwa jonowego jest elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS). Jedną z głównych zalet tej metody jest możliwość scharakteryzowania i odseparowania procesów elektrochemicznych zachodzących w materiale występujących w polu elektrycznym.

5.3.1. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna to metoda, która polega na pomiarze impedancji - zarówno jej wartości bezwzględnej jak i przesunięcia fazowego lub, w innym ujęciu, części rzeczywistej oraz urojonej impedancji - w funkcji częstotliwości sygnału wzбудzającego.

W metodzie pomiaru EIS badana próbka pobudzana jest elektrycznym sygnałem napięciowym o zmiennej częstotliwości:

$$U = U_0 \sin(\omega t) \quad (5.26)$$

gdzie:

U_0 – amplituda pobudzenia, ω - częstość

Rejestrowany prąd jest przesunięty w fazie względem sygnału pobudzającego, zgodnie z równaniem:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (5.27)$$

gdzie:

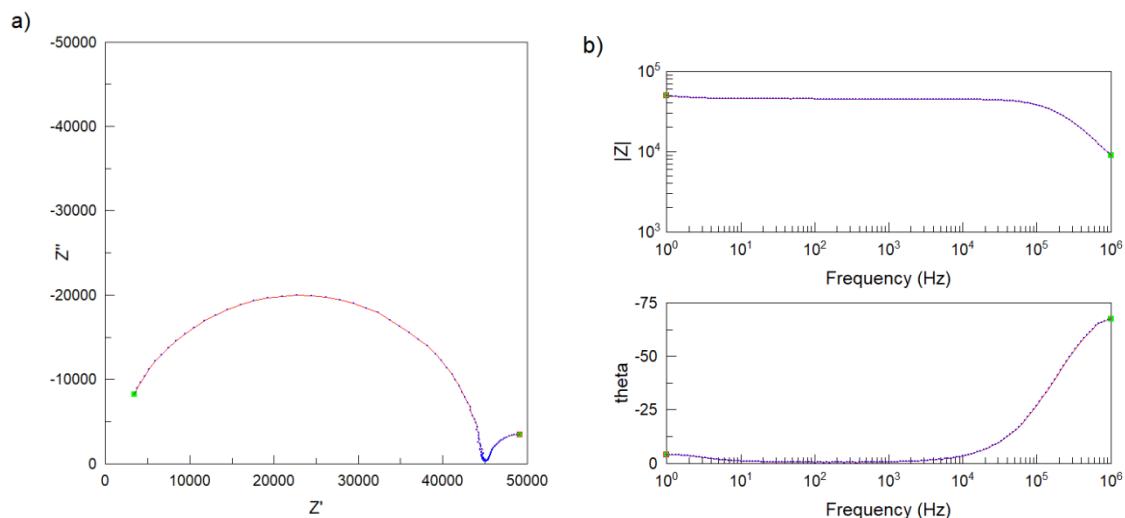
I_0 – amplituda odpowiedzi prądowej, φ kąt przesunięcia fazowego

Impedancja Z jest zdefiniowana jako stosunek napięcia i prądu zgodnie z równaniem (5.28) i jest przedstawiana jako wielkość zespolona, gdzie część rzeczywista i urojona jest odpowiednio zgodna w fazie i przesunięta o kąt φ względem sygnału pobudzającego.

$$Z = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (5.28)$$

Wyniki pomiarów metodą EIS przedstawia się jako tzw. wykresy Nyquista lub Bodego. Wykres Nyquista obrazuje część urojoną impedancji (reaktancja) w funkcji części rzeczywistej impedancji (rezystancja). Wykresy Bodego składają się z dwóch wykresów: modułu impedancji oraz kąta fazowego w funkcji częstotliwości. Obydwie metody

przedstawiania wyników są sobie równoważne. Przykładowe wykresy obu typów przedstawione są na rysunku 5.5.

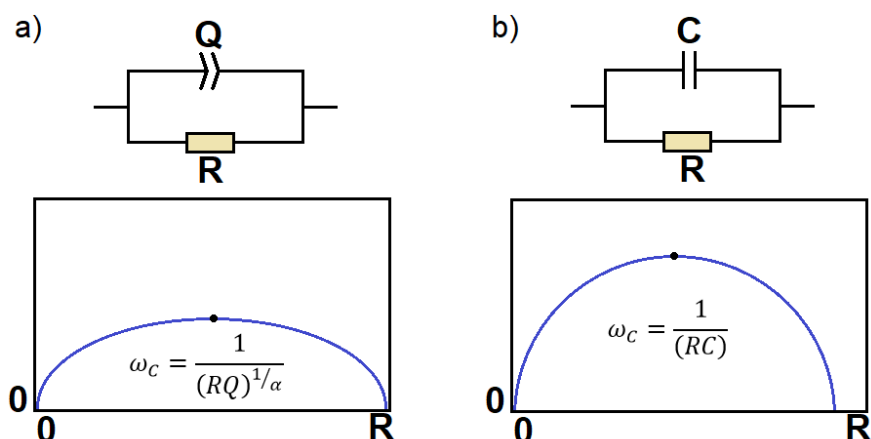


Rysunek 5.5 a) Przykładowe wykresy Nyquista oraz b) Bodego

Otrzymany wynik pomiaru metodą EIS analizuje się poprzez dopasowanie odpowiedniego elektrycznego obwodu zastępczego, który ma najbardziej zbliżoną charakterystykę impedancyjną do zmierzonej. W przypadku próbek materiałów przewodzących jonowo, na wykresie Nyquista można wyróżnić charakterystyczne półokręgi (takie jak przedstawiono na Rysunku 5.5), które mogą być przypisane konkretnym procesom lub zjawiskom elektrochemicznym. Na przykład, idealny półokrąg wykreślony na płaszczyźnie zespolonej odpowiada obwodowi zastępczemu równolegle połączonych rezystora R oraz kondensatora C (rysunek 5.6 b). W przypadku procesów elektrochemicznych o charakterze pojemnościowym zachodzących w ciałach stałych, np. przewodnictwo jonowe ziaren krystalicznych lub proces wymiany ładunku pomiędzy elektrolitem i elektrodą, mierzone półokręgi są zniekształcone (np. rysunek 5.6 a). Ma to związek z tym, że przenikalność elektryczna ciał stałych jest zależna od częstości zmian pola elektrycznego. W celu właściwej reprezentacji tych procesów wprowadzono, w miejsce kondensatora C, tzw. element o stałym kącie fazowym oznaczany literą Q lub CPE (z ang. constant phase element). Element Q ma charakter pojemnościowy, a jego urojoną część impedancji można opisać wzorem:

$$Z''_Q = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (5.29)$$

gdzie Q jest admitancją elementu, α kątem niedopasowania, a ω częstością. Różnice pomiędzy odpowiedzią układów zawierających element o stałym kącie Q lub kondensator C, przedstawiono w reprezentacji graficznej na wykresach Nyquista na rysunku 5.6.



Rysunek 5.6 Graficzna interpretacja wykresu Nyquista z modelem: a) RQ, b) RC

Na podstawie obwodu zastępczego RQ można m.in. wyznaczyć opór R związany z danym procesem elektrochemicznym, oraz Q. Parametry Q oraz α nie są bezpośrednio wykorzystywane do reprezentacji własności fizykochemicznych badanego układu, ale po odpowiednich przekształceniach mogą być wykorzystane do identyfikacji natury badanego procesu elektrochemicznego. Równania 5.30 oraz 5.31 przedstawiają wzory na częstość charakterystyczną odpowiednio obwodów RQ oraz RC.

$$\omega_c = \frac{1}{(RQ)^{1/\alpha}} \quad (5.30)$$

$$\omega_c = \frac{1}{(RC)} \quad (5.31)$$

Przyrównując do siebie oba równania można obliczyć pojemność C, nazywaną również pseudopojemnością obwodu RC o częstości charakterystycznej jak dla obwodu RQ (r-nie 5.32):

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} R^{\left(\frac{1}{\alpha}-1\right)} \quad (5.32)$$

Wartość tej pojemności jest wielkością charakterystyczną dla danego typu procesu i może służyć do jego identyfikacji. Zakresy wartości pojemności charakterystycznych dla niektórych procesów zebrano w tabeli 5.1.

Tabela 5.1 Zakresy pojemności charakterystyczne dla różnych procesów lub zjawisk elektrochemicznych [67]

Pojemność [F]	Zjawisko / procesy elektrochemiczne
10^{-12}	Przewodnictwo objętościowe ziaren
$10^{-11} - 10^{-8}$	Przewodnictwo granic międzyziarnowych
$10^{-9} - 10^{-7}$	Przypowierzchniowe warstwy ładunku
$10^{-7} - 10^{-5}$	Procesy zachodzące na granicy próbka – elektroda
10^{-4}	Reakcje elektrochemiczne

Na podstawie wartości parametrów R , wyznaczono wartość zmierzonej przewodności całkowitej σ_m (wzór 5.33).

$$\sigma_m = \frac{l}{RS} \quad (5.33)$$

gdzie:

l, S – odpowiednio grubość próbki i powierzchnia elektrod

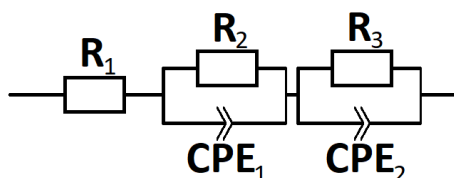
R – rezystancja próbki [Ω]

Zastosowano również tzw. poprawkę Bruggemana [68], która uwzględnia wartość porowatości badanego materiału p . Ostatecznie przewodność zbadanego materiału σ przedstawiano jako:

$$\sigma = \sigma_m(1 - p)^{-3/2} \quad (5.34)$$

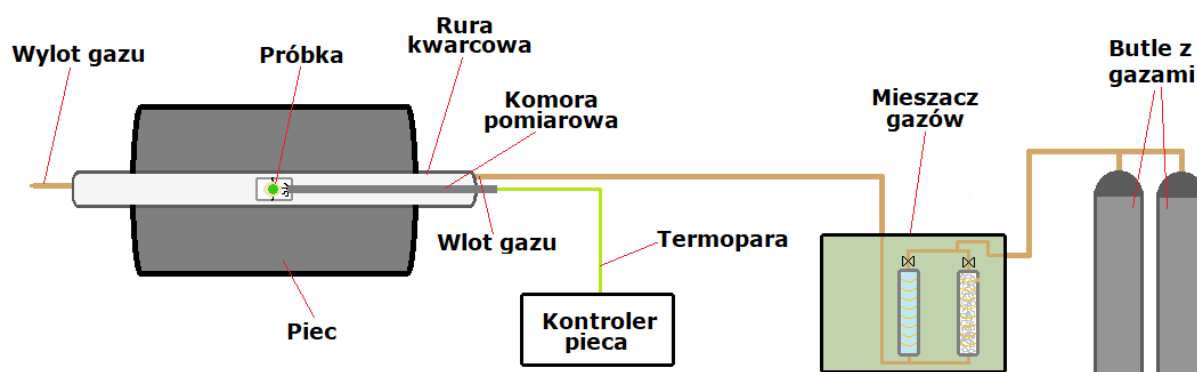
Wartość poprawki mieściła się w granicach od 1,71 do 1,17 odpowiednio dla $p = 0,3$ i $p = 0,1$, w zależności od stopnia porowatości badanej próbki.

W większości typowych pomiarów EIS obserwuje się więcej niż jeden półokrąg i w takim przypadku modelem zastępczym może być szereg połączonych ze sobą równoległych modułów (RQ). Model układu zastępczego wykorzystywany w tej rozprawie do analizy danych pomiarowych przedstawiono na rysunku 5.7. Dla każdego zbadanego materiału dopasowanie punktów pomiarowych widm impedancyjnych wykonano w programie ZView (Scribner Associates Inc., 2017). Rezystor R_1 umieszczono w celu kompensacji rezystancji przewodów pomiarowych, natomiast kolejne moduły R_nQ_n odpowiadają kolejnym półokręgom obserwowanym na wykresach pomiarowych. Do identyfikacji procesu/zjawiska elektrochemicznego wykorzystano dane z tabeli 5.1 oraz wartości pseudopojemności C_n obliczonej dla każdego R_nQ_n na podstawie równania 5.32. W analizie wyników badań skupiono się głównie na półokręgach obserwowanych w zakresie wyższych częstotliwości w celu wyznaczenia przewodności ziaren, granic międzyziarnowych oraz przewodności całkowitej materiału. Procesy zachodzące na interfejsach oraz procesy elektrodowe były uwzględniane w modelu zastępczym, ale nie były szczegółowo analizowane.



Rysunek 5.7 Zastosowany model obwodu zastępczego

W zależności od badanego materiału, pomiary wykonano w zakresie temperatur od 350°C do 750°C lub od 400°C do 800°C ze skokiem co 50°C. Pomiar impedancji w każdej temperaturze rejestrowano w warunkach równowagi termodynamicznej. Osiągnięcie równowagi termodynamicznej oceniano na podstawie ustalenia się wartości modułu impedancji oraz kąta fazowego w funkcji czasu. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rysunku 5.8.



Rysunek 5.8 Schemat układu pomiarowego do elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Do komory pomiarowej (rysunek 5.8) doprowadzano odpowiednie gazy. W przypadku pomiarów w powietrzu ustalono przepływ na poziomie 50 ml/min. Mieszanka powietrza syntetycznego z butli (20,9% O₂, 79,1% N₂, Air Liquide) i argonu (99,9999% Ar, Air Liquide) doprowadzona do układu osuszającego na wyjściu dawała tzw. „powietrze suche”.

Pomiary przeprowadzono zarówno w powietrzu suchym jak i mokrym. W przypadku powietrza suchego gaz przechodził przez układ dwóch kolumn wypełnionych czynnikami osuszającymi, odpowiednio żelazem krzemionkowym oraz P₂O₅. W przypadku pomiaru w powietrzu mokrym gaz przechodził przez układ dwóch płuczek, w pierwszej znajdowała się woda dejonizowana, a w drugiej przesycony roztwór wodny KBr. Mokre powietrze miało na celu dostarczenie pary wodnej do struktury materiału, dzięki czemu spodziewano się wytworzenia defektów protonowych zgodnie z równaniem (2.23).

Pomiar w suchym i mokrym gazie miał na celu porównanie przewodności w warunkach suchych oraz w mokrych, gdzie jedyną zmienną było ciśnienie parcjale pary wodnej. Niemniej jednak, należy pamiętać, że proces zwilżania gazu zmienia również ciśnienia parcjale pozostałych składowych mieszanki, przykładowo ciśnienie parcjale tlenu. W przypadku materiałów o nieznanym typie dominującego przewodnictwa zmiana ciśnienia parcjale tlenu może doprowadzić do dodatkowej zmiany przewodności elektrycznej, która przykryje efekt zmiany ciśnienia parcjale pary wodnej. W tej pracy zatem, dla dwóch próbek wykonano dodatkowy pomiar, w którym różnica ciśnienia parcjale tlenu wynikająca z zawartości pary wodnej była kompensowana argonem. Dodatkowa para wodna w powietrzu powoduje zmniejszenie się zawartości procentowej tlenu w

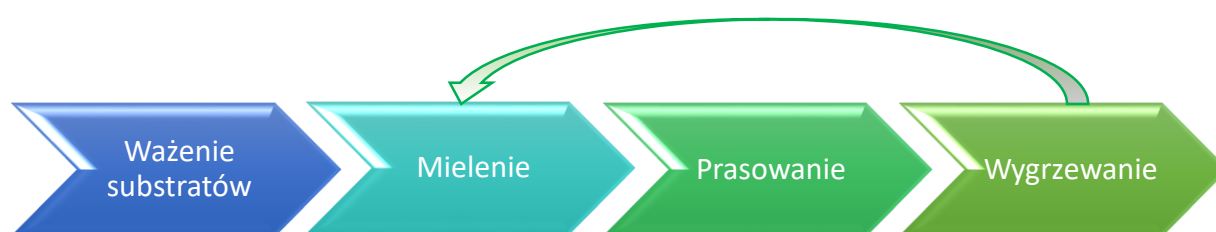
mieszance gazowej o około pół punktu procentowego. Zatem, w przypadku pomiaru „z kompensacją” do suchego powietrza dodawano dodatkowo niewielką ilość argonu aby skompensować tę różnicę. Wybrano argon z tego względu, że jest to gaz obojętny, który nie reaguje z materiałem. Stwierdzono, że pomiary z kompensacją pO_2 dały takie same rezultaty, jak w przypadku pomiarów bez kompensacji. Ostatecznie zatem, pomiary kolejnych próbek wykonywano bez dodatkowej kompensacji ciśnienia parcjalnego tlenu.

Korzystając z mieszacza gazów (rysunek 5.8) wykonano pomiary przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu, dzięki czemu można określić charakter przewodnictwa wykorzystując równania (2.5) – (2.22) [69,70]. W tym celu do komory pomiarowej wprowadzano mieszkankę N_2 (99,9999% N_2 , Air Liquide) z O_2 (99,995% O_2 , Air Liquide) lub powietrzem syntetycznym o żądanym ciśnieniu parcjalnym tlenu. Każdy pomiar wykonano zaczynając od czystego tlenu, poprzez powietrze syntetyczne, mieszanki o $pO_2 = 10^{-3}$ atm oraz $pO_2 = 10^{-4}$ atm, czysty azot, a kończąc na wodorze. Wodór uzyskiwano z generatora wodoru Precision Hydrogen 200 - H_2 Generator, wytwarzający wodór o czystości 99,9995%. Dzięki temu otrzymano charakterystykę przewodności całkowitej w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu w zakresie od $pO_2 = 10^0$ atm., do $pO_2 = 10^{-30}$ atm. Do monitorowania i ustalenia równowagi termodynamicznej, wykorzystywano czujnik ciśnienia parcjalnego tlenu przy wylocie gazu (Norecs AS), wraz z oprogramowaniem DALONO data logger.

6. Wytwarzanie materiałów

Do wytworzenia wszystkich materiałów zastosowano metodę syntezy w fazie stałej. Reagenty ważono za pomocą wagi laboratoryjnej RadWag AS 220/C/2. Do rozdrabniania i mieszania reagentów wykorzystywano młódkę agatową oraz planetarny młyn kulowy Fritsch Pulverisette 7 wraz z pojemnikami i kulkami wykonanymi z tlenku cyrkonu. Reagenty i kulki umieszczano w tyglu do mielenia, który napełniano izopropanolem (Chempur, min. 99,5%). Mielenie w młynie kulowym przebiegało w 12-tu cyklach składających się z 50-ciu minut mielenia i 10-ciu minut przerwy w celu ochłodzenia tygli. Otrzymaną zawiesinę suszono w temperaturze 80°C przez 12 godzin. Mielenie ręczne w młódku agatowym prowadzono bez użycia izopropanolu przez 30 minut.

Do prasowania proszków wykorzystano prasę hydrauliczną Carver 3851-0. Zastosowano ciśnienie w zakresie od $p = 260$ MPa do $p = 610$ MPa. Wszystkie próbki prasowano w matrycy o średnicy $\phi = \frac{1}{2}'' \approx 12,7$ mm. Wyrzwanie próbek prowadzono w jednym, dwu lub więcej etapach, przy czym przed kolejnym etapem wyrzwania, próbki ponownie mielono i prasowano. Temperatura wyrzwania była w zakresie od 1400°C do 1500°C, a czas trwania każdego etapu wyrzwania wynosił 12 – 14 h. Uproszczony schemat syntezy przedstawiono na rysunku 6.1.



Rysunek 6.1 Uproszczony schemat procesu syntezy

Do wytworzenia próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-6}$ i $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ wykorzystano następujące odczynniki chemiczne:

- Tlenek itru – Y_2O_3 , Alfa Aesar, 99,99%
- Tlenek niobu – Nb_2O_5 , Sigma Aldrich, 99,9985%
- Tlenek tytanu – TiO_2 , VWR, min. 99%

Przy wyborze warunków syntezy przeanalizowano następujące czynniki: sposób rozdrabniania i mieszania składników, dodatek alkoholu poliwinylowego (PVA, producent - POCH) jako środka zagęszczającego, ciśnienie i sposób prasowania oraz temperatura spiekania. Gęstości próbek zbadano metodą Archimedesusa używając nafty świetlnej (Dragon Poland, Sp. z o. o., Sp. k.) o gęstości $\rho_n = 0,8142$ g·cm⁻³, jako medium.

6.1. Warunki wytwarzania materiałów z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$

W grupie $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ w pierwszej kolejności porównano dwa sposoby mieszania i rozdrabniania składników. W tym celu wytworzono próbki, do których reagenty mieszano albo w młynie kulowym, albo w moździerzu agatowym. Przygotowane obiema metodami proszki sprasowano i wygrzano w piecu w temperaturze 1400°C przez 12 godzin. Następnie zbadano gęstość otrzymanych pastylek. Zaobserwowano, że próbki mielone w młynie kulowym mają mniejszą gęstość. Sprawdzone również wpływ zagęszczacza organicznego PVA [71,72], jednak nie zaobserwowano jego wpływu na gęstości próbek zbadanych materiałów.

Wpływ ciśnienia prasowania na gęstość materiału sprawdzano dla ciśnienia od $p = 260$ MPa do $p = 610$ MPa. Stwierdzono, że w zakresie 260 do 520 MPa gęstość spieków rośnie wraz ze wzrostem ciśnienia, natomiast powyżej 520 MPa nie zaobserwowano dalszego wzrostu gęstości materiału. W związku z tym, wartość tę zastosowano do wytwarzania pastylek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$.

Aby wybrać temperaturę spiekania pozwalającą na otrzymanie gęstych próbek, porównano wyniki dla próbek otrzymanych w temperaturach 1400°C , 1500°C oraz 1600°C . Temperatura 1600°C była za wysoka, pastylki częściowo stopiły się, co jest związane z tym, że temperatura topnienia tlenku niobu Nb_2O_5 wynosi 1512°C [73]. Ostatecznie, wybrano 1500°C jako temperaturę ostatniego etapu spiekania pastylek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$.

6.2. Warunki wytwarzania materiałów z grupy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$

W grupie $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ przeanalizowano dwie metody ich wytwarzania. W pierwszej metodzie jako reagenty zastosowano Y_3NbO_7 oraz $Y_2Ti_2O_7$ otrzymane metodą syntezy w fazie stałej. Rozdrobnione tlenki były mieszane w odpowiednich proporcjach molowych, a następnie spiekane w temperaturze 1400°C przez 14 godzin. Etapy rozdrabniania i spiekania były kilkakrotnie powtarzane, jednak materiały otrzymane dla zawartości $0,5 \leq x \leq 0,8$ nie były jednofazowe.

Druga metoda polegała na otrzymaniu materiałów $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ korzystając z tlenków itru niobu i tytanu. Dobrano temperatury i czasy spiekania takie same jak dla materiałów z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xNbO_{7-\delta}$. Na przykładzie próbki $Y_2Ti_2O_7$ stwierdzono także, że ręczne mielenie w moździerzu agatowym prowadzi do otrzymania ceramiki o większej gęstości, niż w przypadku mielenia w młynie kulowym.

6.3. Podsumowanie

Wyniki analizy wpływu warunków syntezy w fazie stałej materiałów z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xNbO_{7-δ}$ oraz $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ doprowadziły do wniosku, że jednofazowe próbki z najwyższymi wartościami gęstości otrzymano poprzez ręczne mielenie w moździerzu agatowym. Zastosowano ciśnienie prasowania równe $p = 520$ MPa. Po spiekaniu pastylek w temperaturze $1400^\circ C$, próbki materiału zostały ponownie zmielone, sprasowane i poddane spiekaniu w wyższej temperaturze. Zastosowano trzy etapy syntezy, w których kolejno podwyższano temperaturę syntezy w pierwszym etapie z $1400^\circ C$ do $1500^\circ C$ w trzecim etapie.

W tabelach 6.1 i 6.2 zestawiono listę wszystkich wytworzonych próbek. Nominalne składy próbek z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ wytworzone w ramach niniejszej pracy, wraz ze zmierzonymi, teoretycznymi i względnymi gęstościami umieszczono w tabeli 6.1., natomiast materiały z grupy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ zestawiono w tabeli 6.2.

Tabela 6.1 Składy próbek z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$, wraz ze zmierzonymi, teoretycznymi i względnymi gęstościami

Próbka	ρ_m [$g \cdot cm^{-3}$]	ρ_t [$g \cdot cm^{-3}$]	ρ [%]
Y_3NbO_7	4,4(1)	5,41(1)	82(3)
$Y_3Nb_{0,99}Ti_{0,01}O_{7-δ}$	3,9(1)	5,41(1)	72(2)
$Y_3Nb_{0,98}Ti_{0,02}O_{7-δ}$	3,8(1)	5,42(1)	70(2)
$Y_3Nb_{0,97}Ti_{0,03}O_{7-δ}$	3,9(1)	5,42(1)	73(2)
$Y_3Nb_{0,96}Ti_{0,04}O_{7-δ}$	3,9(1)	5,42(1)	72(2)
$Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-δ}$	4,5(2)	5,43(1)	83(4)
$Y_3Nb_{0,94}Ti_{0,06}O_{7-δ}$	3,9(1)	5,43(1)	72(3)
$Y_3Nb_{0,92}Ti_{0,08}O_{7-δ}$	3,9(1)	5,44(1)	73(3)
$Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-δ}$	4,5(2)	5,45(1)	84(5)
$Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}$	5,2(3)	5,47(1)	95(5)
$Y_3Nb_{0,82}Ti_{0,18}O_{7-δ}$	-	5,47(1)	-
$Y_3Nb_{0,80}Ti_{0,20}O_{7-δ}$	-	5,48(1)	-

Tabela 6.2 Składy materiałów z grupy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, wraz ze zmierzonymi, teoretycznymi i względnymi gęstościami

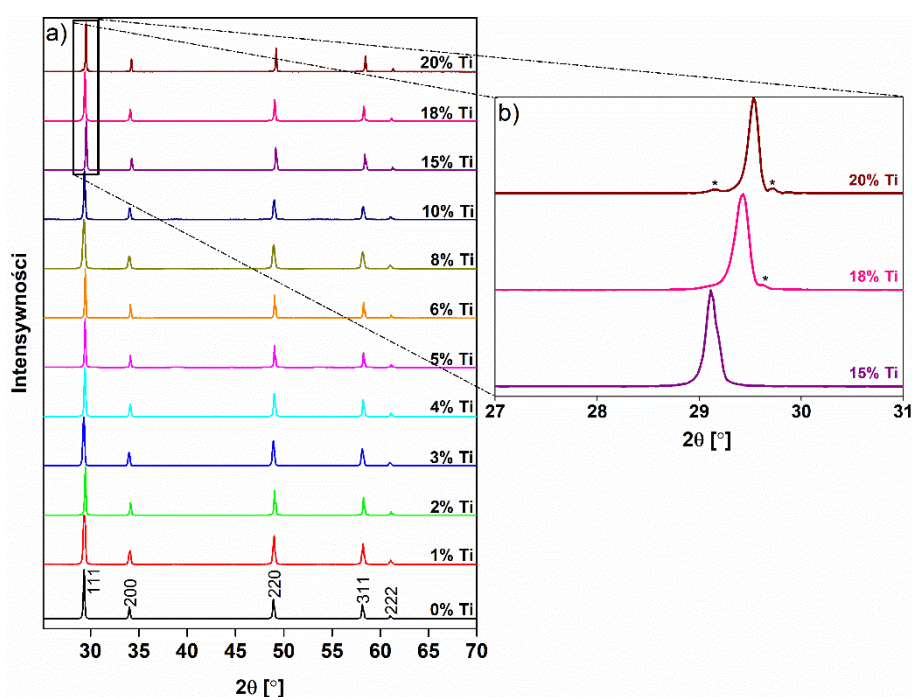
Próbka	ρ_m [$g \cdot cm^{-3}$]	ρ_t [$g \cdot cm^{-3}$]	ρ [%]
$Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$	4,1(1)	5,47(1)	75(2)
$Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$	4,0(1)	5,53(1)	72(2)
$Y_{2,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_7$	4,0(1)	5,60(1)	72(2)
$Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$	4,0(1)	5,65(1)	70(1)
$Y_{2,5}Ti_{1,0}Nb_{0,5}O_7$	3,8(1)	5,74(1)	66(3)
$Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$	3,6(1)	4,74(1)	77(2)
$Y_{2,3}Ti_{1,4}Nb_{0,3}O_7$	3,7(1)	4,82(1)	74(1)
$Y_{2,2}Ti_{1,6}Nb_{0,2}O_7$	3,6(1)	4,86(1)	74(2)
$Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$	3,6(1)	4,93(1)	72(1)
$Y_2Ti_2O_7$	3,5(1)	4,98(1)	70(2)

7. Wyniki badań

7.1. Wyniki badań strukturalnych

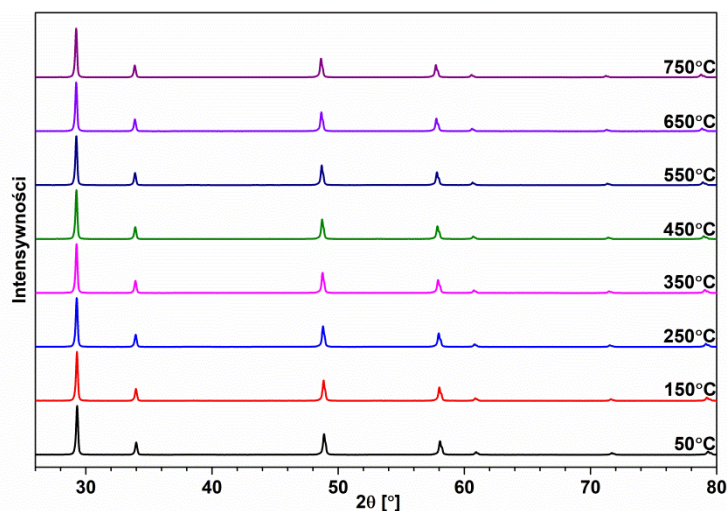
7.1.1. Rentgenografia strukturalna

Dyfraktogramy związków niobianu itru domieszkowanego tytanem, o wzorze sumarycznym $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, zestawiono na rysunku 7.1 a). Na dyfraktogramie zaznaczono wskaźniki Millera płaszczyzn odpowiadające poszczególnym refleksom dyfrakcyjnym pochodzącym od fazy zdefektowanego fluorytu (grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$). Badania wykazały, że związki o zawartości tytanu $x \leq 0,15$ są jednofazowe. W dyfraktogramach próbek, w których zawartość tytanu przekraczała 0,15, tzn. $Y_3Nb_{0,82}Ti_{0,18}O_{7-\delta}$ oraz $Y_3Nb_{0,80}Ti_{0,20}O_{7-\delta}$, zaobserwowano dodatkowe refleksy, które zostały oznaczone gwiazdką na rysunku 7.1 b). Ich obecność świadczy o powstawaniu innej niż zamierzona fazy krystalicznej po przekroczeniu progu rozpuszczalności. W obydwu przypadkach analiza fazowa wykazała, że dodatkowe refleksy odpowiadają związkowi Y_2TiO_5 o strukturze rombowej.



Rysunek 7.1 a) Dyfraktogramy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ dla $x \leq 0,2$ b) zblizenie zakresu kątów, w którym obecne są refleksy związku Y_2TiO_5 na dyfraktogramach próbek $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$, $Y_3Nb_{0,82}Ti_{0,18}O_{7-\delta}$ oraz $Y_3Nb_{0,80}Ti_{0,20}O_{7-\delta}$

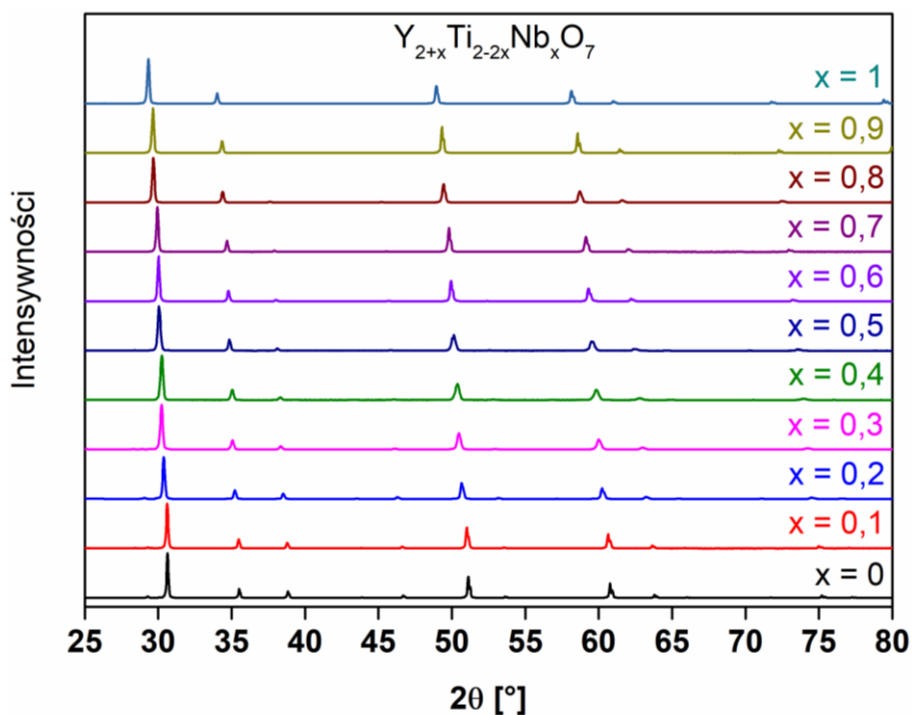
Przeprowadzono także badania dyfrakcyjne związków $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_7$ w funkcji temperatury. Dyfraktogramy otrzymane dla różnych temperatur dla materiału Y_3NbO_7 , przedstawiono na rysunku 7.2.



Rysunek 7.2 Dyfraktogramy Y_3NbO_7 zarejestrowane w różnych temperaturach

W zakresie 50°C – 750°C badana próbka nie ulega żadnym przemianom strukturalnym. Zaobserwowano natomiast zmianę położenia refleksów dyfrakcyjnych wraz ze wzrostem temperatury związaną z rozszerzalnością cieplną materiału. Analogiczny wynik otrzymano dla próbki z największą zawartością tytanu, tj. $x = 0,15$.

Roztwory stałe niobianu itru oraz tytanianu itru o wzorze ogólnym $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ ($0 \leq x \leq 1$) również przebadano metodą dyfrakcji rentgenowskiej, której wynik przedstawiono na rysunku 7.3.



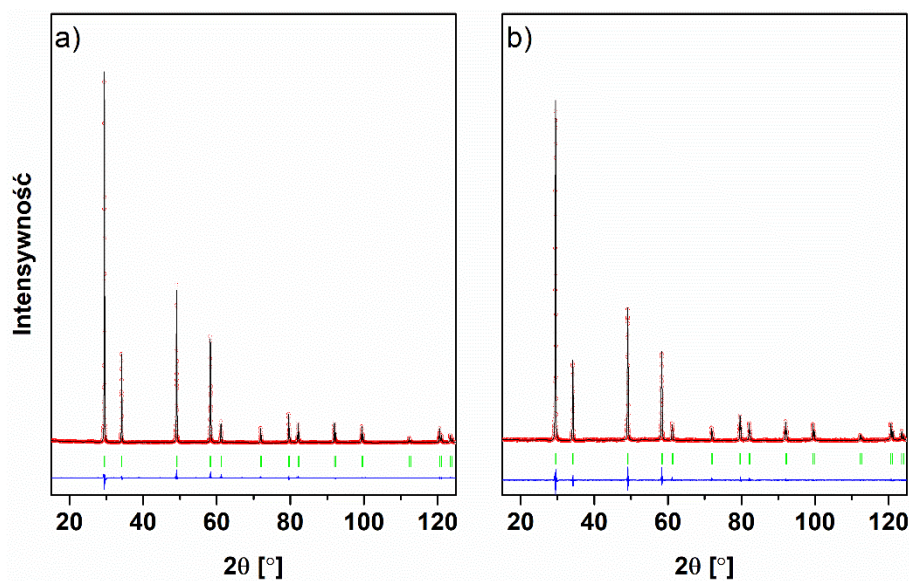
Rysunek 7.3 Dyfraktogramy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ dla $0 \leq x \leq 1$

Analiza fazowa pokazuje, że otrzymane związki w zakresie $0,5 \leq x \leq 1$ mają strukturę zdefektowanego fluorytu, natomiast w zakresie $0 \leq x \leq 0,4$ - strukturę pirochloru. W próbkach roztworów stałych w których $x = 0,5 - 0,8$ widoczne są także dwa niewielkie refleksy (dla $2\theta = 37^\circ$ i 47°) odpowiadające fazie $Y_2Ti_2O_7$. Może to być związane z tworzeniem się domen pirochlorowych.

7.1.2. Wyniki analizy Rietvelda dyfraktogramów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$

Dyfraktogramy wszystkich wytworzonych materiałów poddano analizie Rietvelda w celu określenia parametrów komórek elementarnych. Jakość dopasowania określano za pomocą współczynników R_{wp} i χ^2 oraz poprzez graficzne porównanie punktów pomiarowych z krzywą wynikającą z dopasowania.

Analizę Rietvelda niobianu itru domieszkowanego tytanem, $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_7$, przeprowadzono tylko dla próbek z zawartością tytanu do $x = 0,15$. Jako punkt wyjściowy analizy wykorzystano dane (plik CIF) uzyskane przez Rooksby'ego i White'a dla Y_3NbO_7 o strukturze zdefektowanego fluorytu [21]. Przykładowe porównanie wyniku pomiaru i wyniku analizy Rietvelda dla dwóch wybranych próbek związków $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_7$ zestawiono na rysunku 7.4 a) i b).



Rysunek 7.4 Graficzne przedstawienie wyniku analizy Rietvelda: a) $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$, b) $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$. Czerwone punkty – dane doświadczalne, czarna krzywa – dopasowanie, zielone kreski – pozycje Bragga, niebieska krzywa – krzywa różnicowa

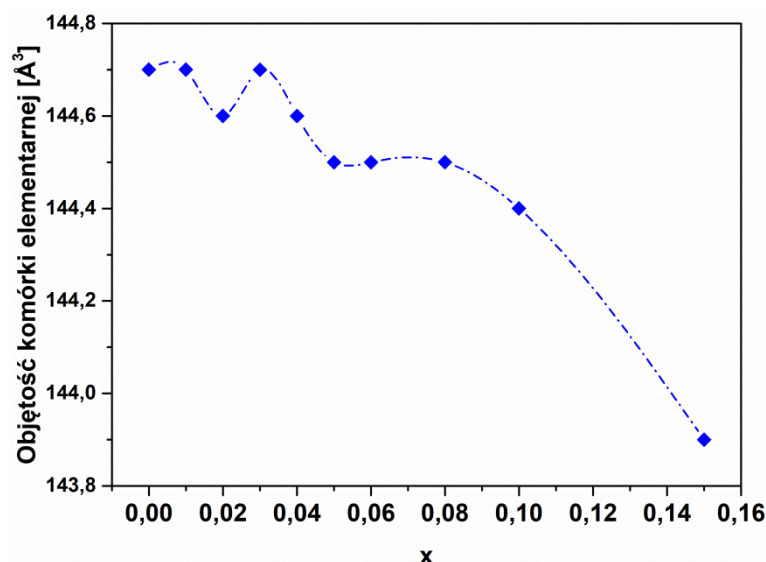
Dla wszystkich próbek z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, współczynnik dopasowania R_{wp} mieścił się w zakresie od 7,8% do 14,9%. Współczynnik χ^2 nie przekraczał 5%, za wyjątkiem próbki $Y_3Nb_{0,98}Ti_{0,02}O_{7-\delta}$, dla której był równy 8,96% (tabela 7.1). Wartości te wskazują na dobrze założony model i poprawne jakościowo dopasowanie [45]. Dopasowanie metodą

Rietvelda potwierdziło wyniki analizy fazowej z wykorzystaniem krystalograficznych baz danych – wszystkie przeanalizowane związki niobianu itru domieszkowanego tytanem w zakresie $0 \leq x \leq 0,15$ są jednofazowe.

Otrzymane wartości parametrów komórki elementarnej, współczynniki dopasowania R_{wp} oraz współczynniki χ^2 analizy Rietvelda dyfraktogramów związków niobianu itru i niobianu itru domieszkowanego tytanem zebrano w tabeli 7.1. Wartości w nawiasach oznaczają niepewności pomiarowe. Zależność parametru komórki elementarnej od zawartości tytanu przedstawiono graficznie na rys. 7.5.

Tabela 7.1 Parametry i objętości komórek elementarnych, współczynniki dopasowania R_{wp} oraz współczynnik χ^2 analizy Rietvelda dyfraktogramów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$

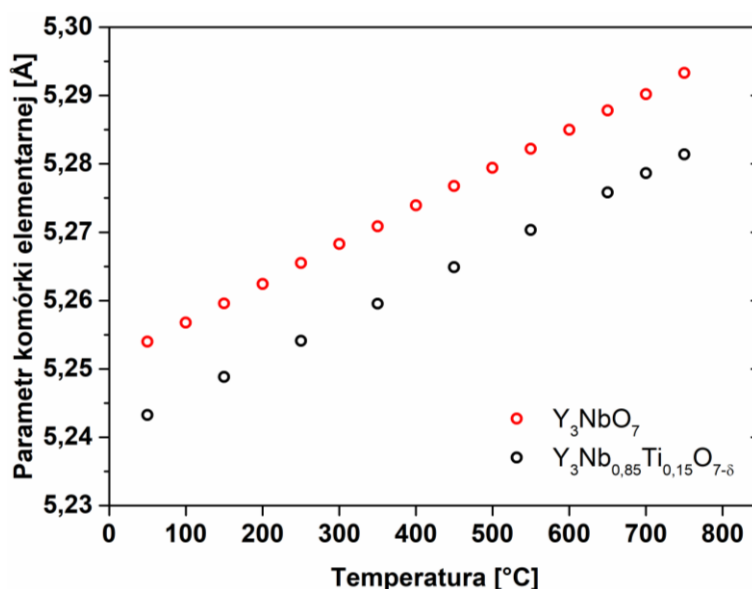
Próbka	a [Å]	V [Å ³]	R _{wp} [%]	χ ² [%]
Y ₃ NbO ₇	5,2495(1)	144,66(1)	9,9	2,23
Y ₃ Nb _{0,99} Ti _{0,01} O _{7-δ}	5,2505(1)	144,75(1)	14,9	3,22
Y ₃ Nb _{0,98} Ti _{0,02} O _{7-δ}	5,2493(1)	144,65(1)	10,7	8,96
Y ₃ Nb _{0,97} Ti _{0,03} O _{7-δ}	5,2497(1)	144,68(1)	12,0	2,66
Y ₃ Nb _{0,96} Ti _{0,04} O _{7-δ}	5,2492(1)	144,64(1)	8,9	3,57
Y ₃ Nb _{0,95} Ti _{0,05} O _{7-δ}	5,2479(1)	144,53(1)	8,0	4,54
Y ₃ Nb _{0,94} Ti _{0,06} O _{7-δ}	5,2472(1)	144,47(1)	11,3	3,09
Y ₃ Nb _{0,92} Ti _{0,08} O _{7-δ}	5,2473(1)	144,48(1)	7,8	2,81
Y ₃ Nb _{0,90} Ti _{0,10} O _{7-δ}	5,2457(1)	144,35(1)	11,3	1,66
Y ₃ Nb _{0,85} Ti _{0,15} O _{7-δ}	5,2398(1)	143,86(1)	10,9	2,73



Rysunek 7.5 Zależność parametru komórki elementarnej od zawartości tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Niebieska krzywa służy jedynie jako graficzna reprezentacja. Niepewność odpowiada wielkości punktów pomiarowych

Można zauważyć, że zależność ta nie jest monotoniczna, jednak generalnie obserwuje się spadek parametru komórki elementarnej wraz ze zwiększaniem zawartości tytanu.

Analiza Rietvelda dyfraktogramów otrzymanych powyżej temperatury pokojowej (rys. 7.2) pozwoliła wykreślić zależność parametru komórki elementarnej od temperatury dla dwóch reprezentatywnych próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Wynik pokazano na rysunku 7.6.



Rysunek 7.6 Parametr komórki elementarnej w funkcji temperatury dla Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$. Niepewności pomiarowe odpowiadają wielkości punktów pomiarowych

Wraz ze wzrostem temperatury, w zakresie od 50°C do 750°C stałe sieci rosną liniowo zarówno dla niedomieszkowanego jak i domieszkowanego niobianu itru. Na podstawie tej zależności, korzystając z wzoru (5.14), wyznaczono współczynniki rozszerzalności struktury krystalicznej $\alpha_{kryst.}$. Wyniki przedstawiono w tabeli 7.2.

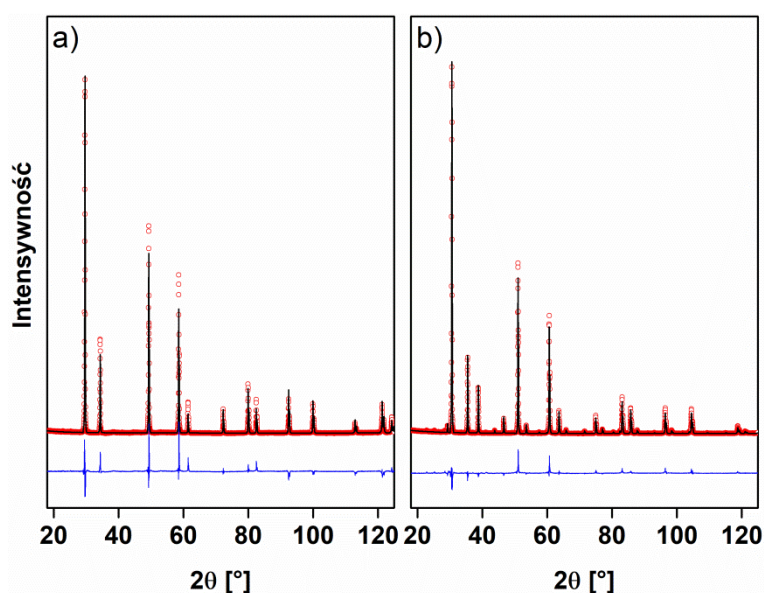
Tabela 7.2 Współczynniki rozszerzalności struktury krystalicznej Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$

Próbka	$\alpha_{kryst.} [K^{-1} \cdot 10^{-6}]$
Y_3NbO_7	10,69(1)
$Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$	10,39(1)

7.1.3. Wyniki analizy Rietvelda roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$

Analizę wyników otrzymanych dla związków roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru o wzorze sumarycznym $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ przeprowadzono w analogiczny sposób jak dla materiałów z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Przykłady graficznego porównania wyników otrzymanych za pomocą analizy Rietvelda i wyników doświadczalnych dla dwóch

wybranych związków roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru przedstawiono na rysunku 7.7.



Rysunek 7.7 Graficzne przedstawienie wyników analizy Rietvelda: a) $Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$ b) $Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$. Czerwone punkty – dane doświadczalne, czarna krzywa – dopasowanie, niebieska krzywa – krzywa różnicowa

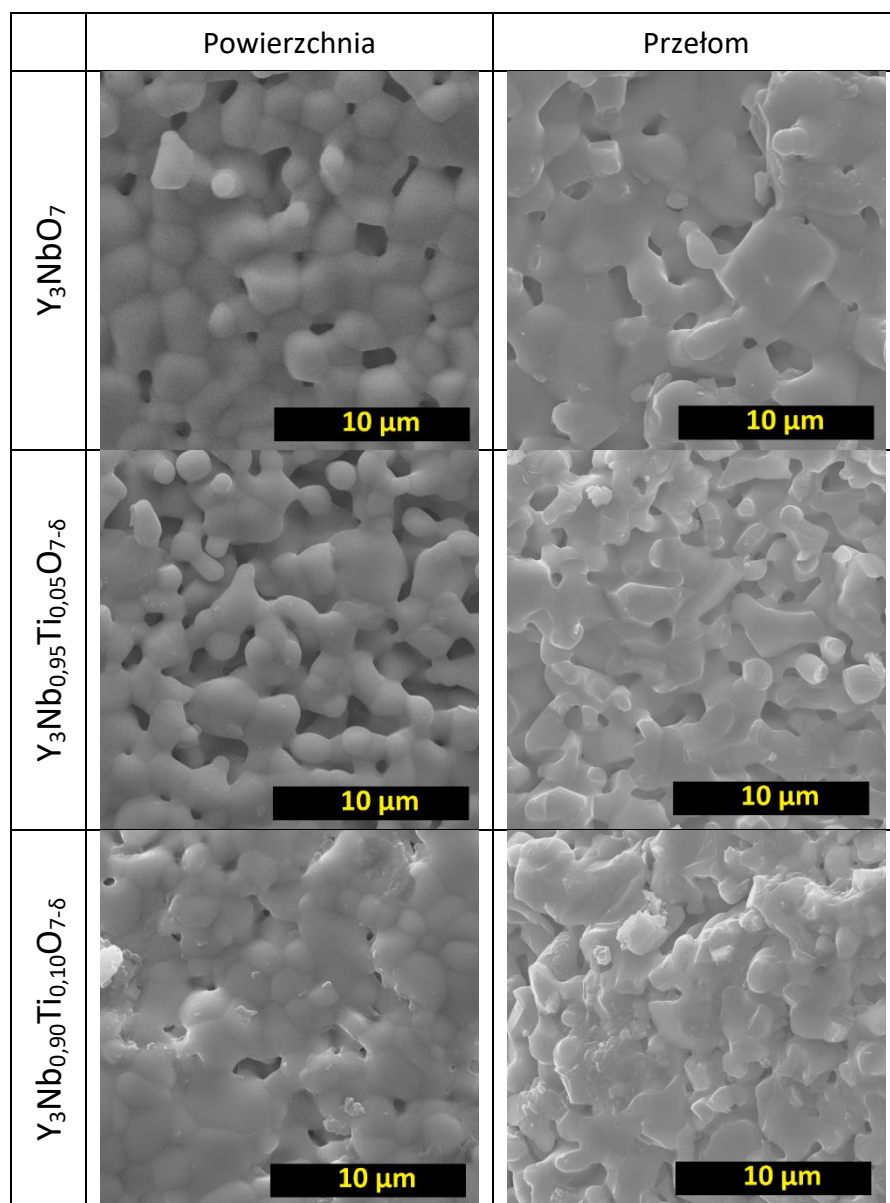
Otrzymane wartości parametrów komórki elementarnej, współczynniki dopasowania R_{wp} oraz współczynniki χ^2 analizy Rietvelda dyfraktogramów związków $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ zebrano w tabeli 7.3.

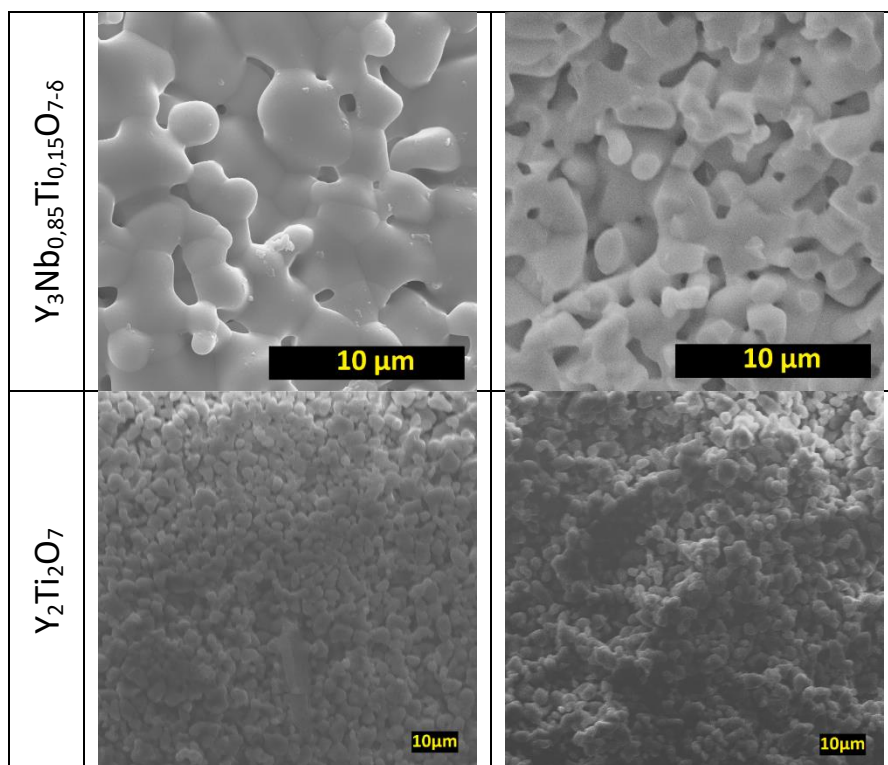
Tabela 7.3 Parametry i objętości komórek elementarnych, współczynniki dopasowania R_{wp} oraz współczynniki χ^2 analizy Rietvelda dyfraktogramów $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$

Próbka	a [Å]	V [Å ³]	R_{wp} [%]	χ^2 [%]
Y_3NbO_7	5,2495(1)	144,66(1)	9,9	2,23
$Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$	5,2302(1)	143,07(1)	15,7	9,91
$Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$	5,2118(1)	141,57(1)	15,1	12,9
$Y_{2,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_7$	5,1901(1)	139,81(1)	15,8	8,99
$Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$	5,1744(1)	138,53(1)	15,3	9,86
$Y_{2,5}Ti_{1,0}Nb_{0,5}O_7$	5,1480(1)	136,43(1)	16,4	11,3
$Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$	10,264(1)	1081,2(1)	20,7	16,8
$Y_{2,3}Ti_{1,4}Nb_{0,3}O_7$	10,205(1)	1062,8(1)	17,5	13,0
$Y_{2,2}Ti_{1,6}Nb_{0,2}O_7$	10,179(1)	1054,8(1)	15,3	8,7
$Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$	10,128(1)	1038,9(1)	13,6	8,5
$Y_2Ti_2O_7$	10,095(1)	1028,8(1)	12,9	7,84

7.1.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Zdjęcia mikrostruktury powierzchni oraz przekłomów wykonane mikroskopem SEM zestawiono na rysunku 7.8. Wszystkie zdjęcia z wyjątkiem materiału $Y_2Ti_2O_7$ są wykonane w tym samym powiększeniu. Na każdym zdjęciu zaznaczono belkę z podziałką, która przedstawia długość równą $10\ \mu m$. W lewej kolumnie przedstawiono zdjęcia powierzchni, a w prawej zdjęcia przekłomów.





Rysunek 7.8 Zdjęcia mikrostruktury powierzchni – lewa kolumna, i przekłomów – prawa kolumna, dla próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ oraz $Y_2Ti_2O_7$

Na zdjęciach mikrostruktury powierzchni widać kuliste ziarna typowe dla materiałów ceramicznych. Podobne wielkości ziaren zaobserwowano również w przypadku innych związków z rodziny niobianów ziem rzadkich, tj. La_3NbO_7 , Gd_3NbO_7 [23] oraz Lu_3NbO_7 [17]. Zdjęcia przekłomów badanych pastylek pokazują, że w objętości próbek występuje porowatość otwarta i zamknięta, co jest spójne z wartościami gęstości otrzymanymi metodą Archimedesusa, które wykazały że gęstość pastylek jest w zakresie od 70% do 95% gęstości teoretycznej. Wyznaczono średni rozmiar ziaren wybranych próbek, metodą opisaną w podrozdziale 5.1.3. Wyniki zestawiono w tabeli 7.4. Niepewności pomiarowe określono jako odchylenie standardowe średniej.

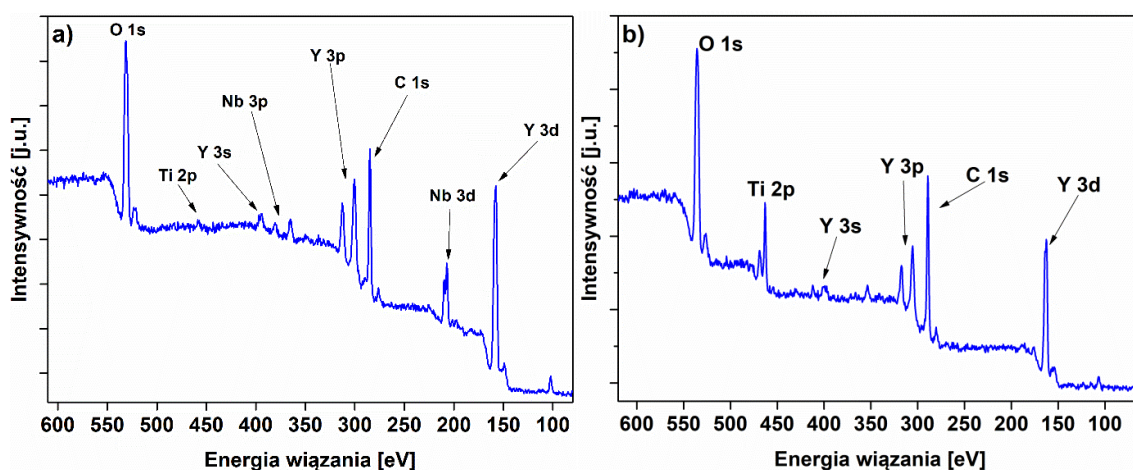
Tabela 7.4 Średni rozmiar ziaren badanych materiałów

Próbka	Średni rozmiar ziaren [μm]
Y_3NbO_7	$2,0 \pm 0,3$
$Y_3Nb_{0,99}Ti_{0,01}O_{7-\delta}$	$1,0 \pm 0,1$
$Y_3Nb_{0,98}Ti_{0,02}O_{7-\delta}$	$0,9 \pm 0,2$
$Y_3Nb_{0,97}Ti_{0,03}O_{7-\delta}$	$1,1 \pm 0,1$
$Y_3Nb_{0,96}Ti_{0,04}O_{7-\delta}$	$1,0 \pm 0,1$
$Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$	$1,2 \pm 0,1$
$Y_3Nb_{0,94}Ti_{0,06}O_{7-\delta}$	$1,3 \pm 0,2$

$Y_3Nb_{0,92}Ti_{0,08}O_{7-δ}$	$0,9 ± 0,2$
$Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-δ}$	$1,1 ± 0,1$
$Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}$	$1,1 ± 0,1$
$Y_2Ti_2O_7$	$2,9 ± 0,1$

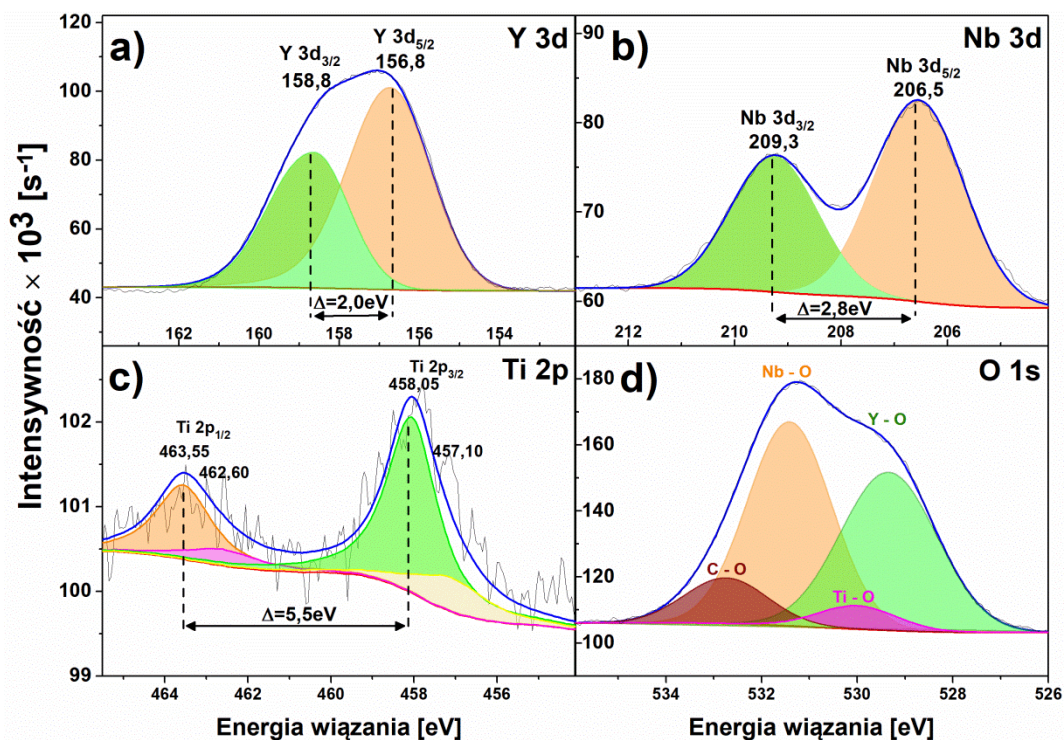
7.1.5. Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

Przykładowe widma poglądowe dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}$ i $Y_2Ti_2O_7$ przedstawiono na rysunku 7.9. Widoczne na rysunku sygnały odpowiadają pierwiastkom zawartym w badanych próbkach, tzn. są to tlen, tytan, itr oraz niob, źródłem sygnału C1s jest zawsze obecny w układzie węgiel natomiast niewielki sygnał w okolicy energii wiązania równej 100 eV, pochodzi od taśmy węglowej zanieczyszczonej krzemem [74].



Rysunek 7.9 Poglądowe widma XPS a) $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}$ b) $Y_2Ti_2O_7$

Na rysunku 7.10 przedstawiono graficznie analizę poszczególnych pasm dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}$. Kolorem czarnym zaznaczono krzywą pomiarową, dla której wykonano dekonwolucję na poszczególne pasma, oznaczone i zacienione innymi kolorami. Niebieska krzywa jest sumarycznym dopasowaniem.



Rysunek 7.10 Graficzna analiza pasm: a) Y_{3d} b) Nb_{3d} c) Ti_{2p} d) O_{1s} dla Y₃Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}

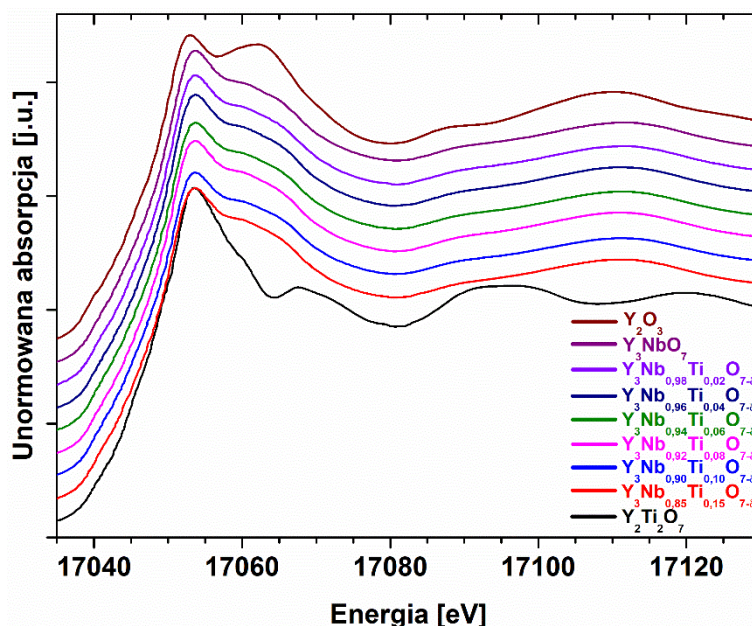
Na widmach zaznaczono położenia środka każdego pasma (linia przerywana) i rozszczenie dubletu Δ . Na podstawie wartości energii wiązań poszczególnych pierwiastków i porównania z wartościami literaturowymi, wyznaczono ich stopnie utlenienia. W badanych związkach itr występował na 3+ stopniu tlenienia, a niob na stopniu 5+. Analiza pasma Ti_{2p} w próbce Y₃Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ} nie pozwala na jednoznaczne określenie stopnia utlenienia tytanu, ze względu na zbyt niski stosunek sygnału do szumu. Niemniej jednak, analiza jakościowa wskazuje na to, że tytan w tym związku występuje zarówno na 3+ jak i 4+ stopniu utlenienia, chociaż znaczna większość jest to Ti⁴⁺.

7.1.6. Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna

7.1.6.1. XANES

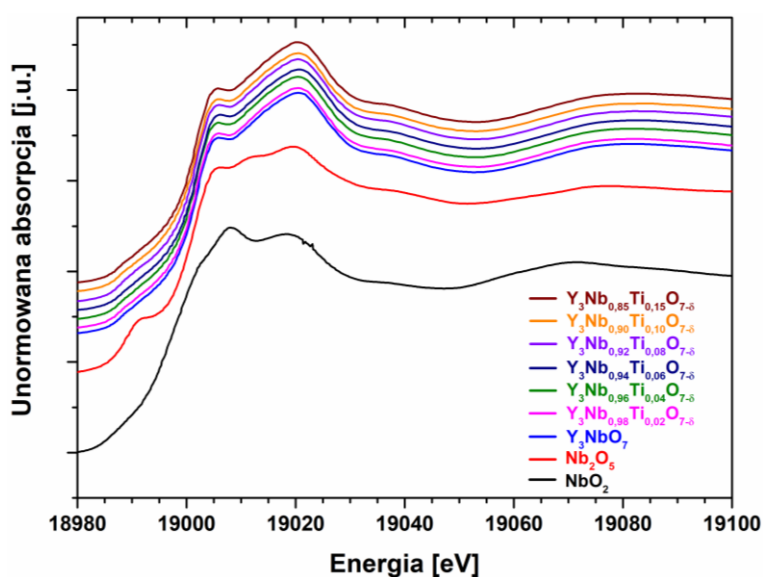
Na rysunku 7.11 zestawiono wyniki pomiarów zależności współczynnika absorpcji od energii padającego promieniowania przy krawędzi absorpcji YK dla materiałów Y₃Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ} o składach w zakresie od x = 0 do x = 0,15. Dla porównania, do wykresu dodano również zmierzone w ten sam sposób wyniki tlenku itru, Y₂O₃, oraz tytanianu itru, Y₂Ti₂O₇. Struktura przykrawędziowa widma każdego tlenku w okolicy 17052 eV jest bardzo podobna. Nie obserwuje się różnic zależności współczynnika absorpcji od energii pomiędzy niobianem itru i niobianem itru z dodatkiem tytanu, w całym zbadanym zakresie

absorpcji YK. Niewielkie różnice zależności współczynnika absorpcji od energii za krawędzią absorpcji są widoczne jedynie dla Y_2O_3 i $Y_2Ti_2O_7$.



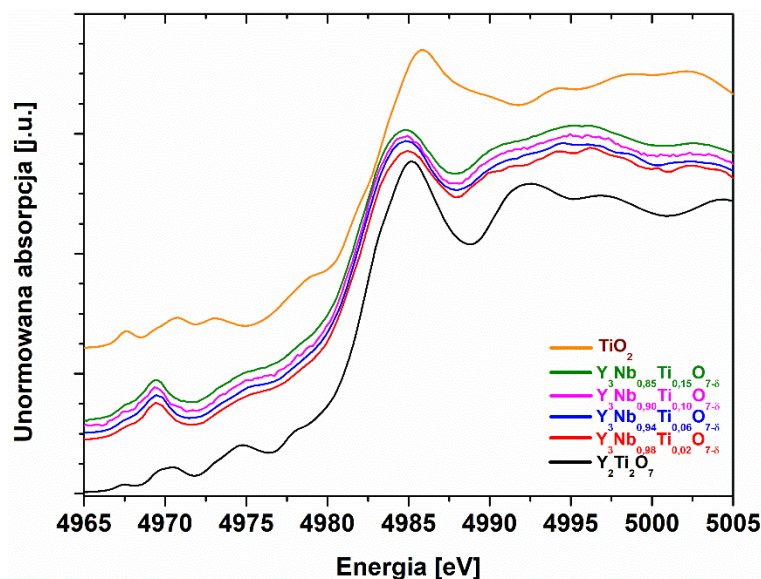
Rysunek 7.11 Widmo absorpcji przy krawędzi absorpcji YK dla Y_2O_3 , $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7.6}$ (x od 0 do 0,15) oraz $Y_2Ti_2O_7$

Widma absorpcji przy krawędzi absorpcji NbK, przedstawiono na rysunku 7.12. Struktura przedkrawędziowa i za krawędzią absorpcji, różni się jedynie dla tlenków niobu NbO_2 i Nb_2O_5 . W przypadku związków $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7.6}$ przebieg zależności współczynnika absorpcji od energii nie zmienia się ze wzrostem zawartości tytanu. W związku z tym ustalono, że Nb jest na 5+ stopniu utlenienia.



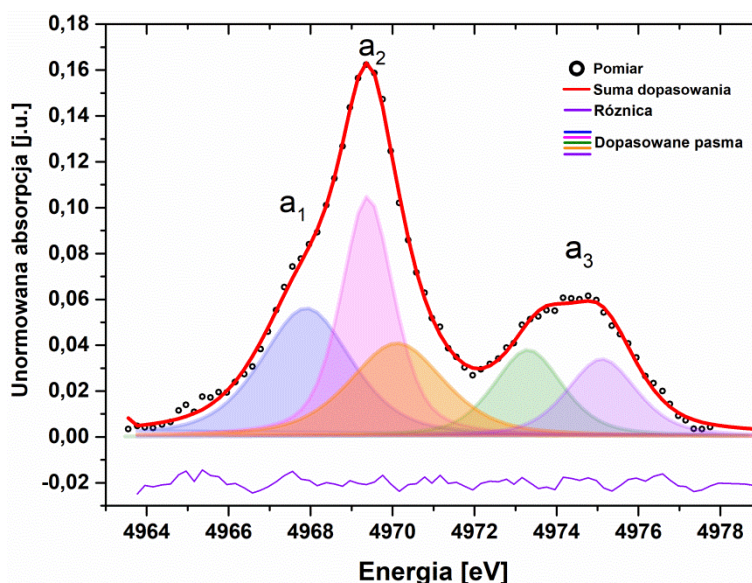
Rysunek 7.12 Widmo absorpcji przy krawędzi absorpcji NbK dla Nb_2O_5 , NbO_2 , $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7.6}$ od $x = 0$ do $x = 0,15$

Na rysunku 7.13 zestawiono zależności współczynnika absorpcji od energii padającego promieniowania przy krawędzi absorpcji TiK dla materiałów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ o składach w zakresie od $x = 0,02$ do $x = 0,15$, tlenku tytanu TiO_2 oraz tytanianu itru $Y_2Ti_2O_7$. Podobnie jak w przypadku pozostałych pierwiastków w zbadanym zakresie energetycznym, tj. przy krawędzi absorpcji TiK, zależność współczynnika absorpcji od energii nie zmienia się wraz ze wzrostem zawartości tytanu w związkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$. Również w tym przypadku jedyne różnice obserwuje się dla struktury przykrawędziowej materiałów referencyjnych, tytanianu itru $Y_2Ti_2O_7$ oraz tlenku tytanu TiO_2 .



Rysunek 7.13 Widmo absorpcji przy krawędzi absorpcji TiK dla TiO_2 , $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ od $x = 0,02$ do $x = 0,15$, oraz $Y_2Ti_2O_7$

Wykonano analizę struktury przedkrawędziowej w celu zbadania otoczenia lokalnego otoczenia tytanu oraz określenia stopnia utlenienia. W tym celu przeprowadzono dekompozycję struktury przedkrawędziowej dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}$. Wynik analizy przedstawiono na rysunku 7.14.



Rysunek 7.14 Analiza struktury przedkrawędziowej przy krawędzi absorpcji TiK dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-6}$

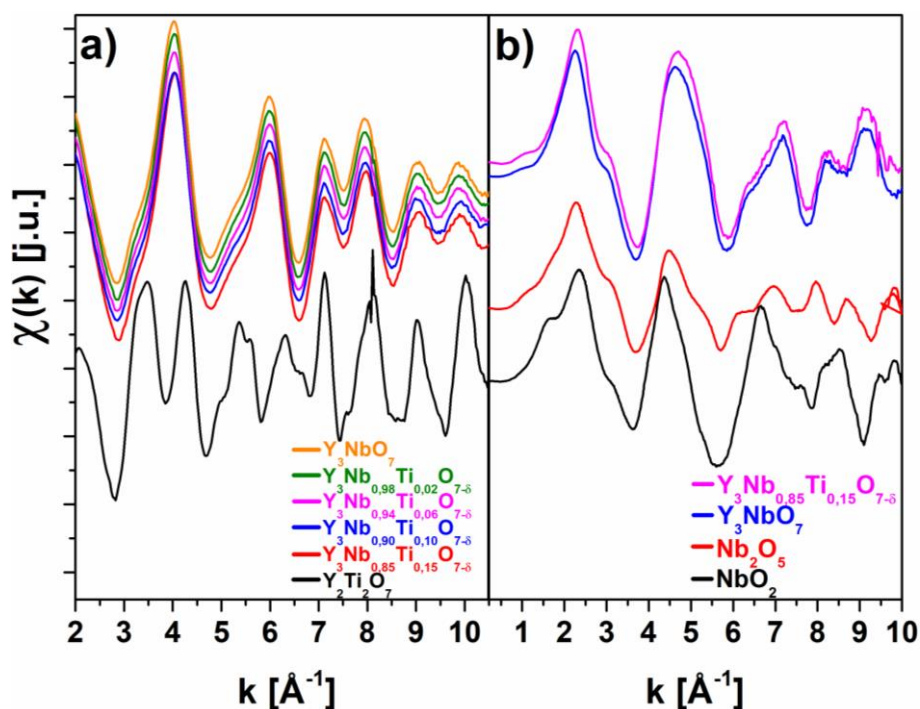
Wykonano dekonwolucję sygnału pochodzącego od trzech pasm, oznaczonych odpowiednio a_1 , a_2 oraz a_3 [75]. Wyznaczona energia centroidu (średnia ważona pól pod powierzchnią dopasowanych pasm) i wartość współczynnika absorpcji są równe odpowiednio $E_C = 4970,2$ eV i $\mu = 0,164$. Na podstawie otrzymanych danych wyznaczono zawartości jonów tytanu na stopniach utlenienia 4+ i 3+ w badanym związku [76–78]:

- Ti^{4+} (6) $\approx 78\%$
- Ti^{4+} (4) $\approx 10\%$
- Ti^{3+} (4) $\approx 12\%$

Gdzie (6) i (4) oznaczają odpowiednio otoczenie oktaedryczne i tetraedryczne. Wyniki wyznaczonych stopni utlenienia tytanu otrzymane metodą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej są spójne z wynikami otrzymanymi metodą XPS, jednak analiza XAS pokazała, że Ti^{3+} może występować zarówno na powierzchni jak i w objętości materiału.

7.1.6.2. EXAFS

Wykonano dopasowanie krzywych za krawędziami absorpcji YK oraz NbK, związanych z oscylacjami atomów. W tej pracy skupiono się na wyznaczeniu parametrów: N – ilości najbliższych atomów, oraz R – odległości do najbliższych atomów, na podstawie równania (5.13 c). Dzięki temu możliwe było jednoznaczne określenie lokalnego uporządkowania w strukturze zdefektowanego fluorytu. Wstępne wyniki analizy EXAFS za krawędzią absorpcji YK oraz NbK przedstawiono odpowiednio na rysunkach 7.15 a) i b).



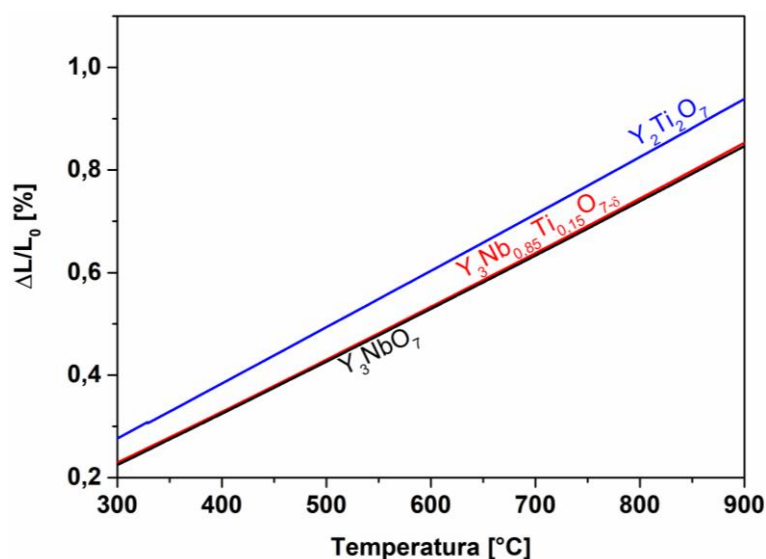
Rysunek 7.15 Oscylacje atomowe dla wybranych próbek za krawędzią absorpcji: a) YK b) NbK

Krzywe funkcji $\chi(k)$, związane z oscylacjami atomów za krawędzią YK, nie zmieniają się wraz ze wzrostem zawartości tytanu w próbkach $\text{Y}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-\delta}$, gdzie $x = 0; 0,02; 0,06; 0,1; 0,15$. Inną zależność obserwuje się w materiale $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Różnice wynikają z otoczenia lokalnego w strukturach tych materiałów. Analogiczny przebieg funkcji zaobserwowano za krawędzią absorpcji NbK, tj. krzywe $\chi(k)$ dla Y_3NbO_7 oraz $\text{Y}_3\text{Nb}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{O}_{7-\delta}$ nie różnią się między sobą, natomiast otoczenie lokalne w strukturze tlenków niobu Nb_2O_5 i NbO_2 jest inne.

7.2. Wyniki badań termicznych

7.2.1. Dylatometria

Na rysunku 7.16 przedstawiono zależność wydłużenia względnego od temperatury, dla niobianu itru niedomieszkowanego i domieszkowanego, oraz tytanianu itru.



Rysunek 7.16 Wydłużenie względne w funkcji temperatury dla trzech wybranych próbek

W badanym zakresie temperatur, tj. od 50°C do 1000°C wszystkie próbki charakteryzowały się liniowym względnym wydłużeniem próbki w funkcji temperatury. Zgodnie z równaniem (5.14), wyznaczono liniowe współczynniki rozszerzalności termicznej α (TEC). Dla próbek Y_3NbO_7 , $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7,6}$, $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7,6}$ oraz $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7,6}$ wartości współczynników są zbliżone, więc dla przejrzystości na wykresie przedstawione są dwie skrajne próbki, tj. Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7,6}$, oraz $Y_2Ti_2O_7$. Wartości liniowych współczynników rozszerzalności termicznej zestawiono w tabeli 7.5. W każdym przypadku współczynnik dopasowania prostej R^2 był większy od 0,9999. W nawiasach umieszczono niepewności pomiaru, które wyznaczono na podstawie niepewności określenia nachylenia prostej doświadczalnej.

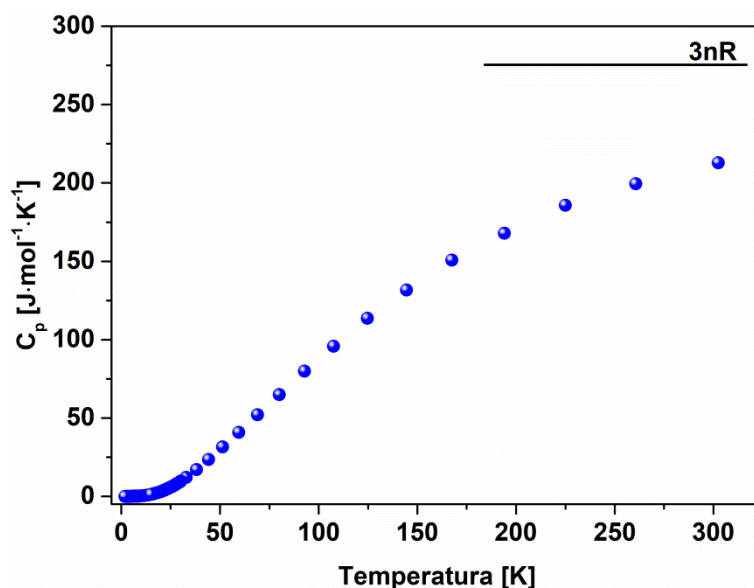
Tabela 7.5 Współczynniki rozszerzalności termicznej zbadanych próbek

Próbka	α [$K^{-1} \cdot 10^{-6}$]
Y_3NbO_7	10,35(1)
$Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7,6}$	10,47(1)
$Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7,6}$	10,45(1)
$Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7,6}$	10,40(1)
$Y_2Ti_2O_7$	11,03(1)

Wyniki α są zbliżone do wartości α_{kryst} otrzymanej metodą dyfrakcji rentgenowskiej (odpowiednio 10,69(1) oraz 10,39(1) dla Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$) w funkcji temperatury. Rozszerzalności cieplne materiałów z rodziny niobianów ziem rzadkich, oraz wartość α otrzymana dla $Y_2Ti_2O_7$ są zbliżone do wartości zmierzonych przez innych autorów [79,80]. Ponadto, wszystkie otrzymane wartości są podobne do współczynników rozszerzalności termicznej innych materiałów przewodzących protonowo [50,81].

7.2.2. Ciepło właściwe. Temperatura Debye'a i Einsteina

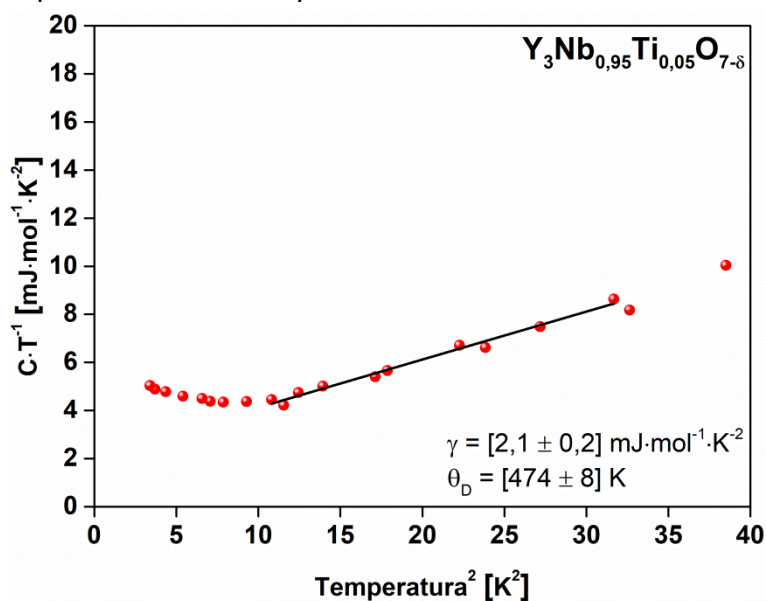
Zależność molowego ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu (ciśnienie w komorze pomiarowej wynosiło $p = 9 \cdot 10^{-6} \text{ Tr} \approx 1 \text{ mPa}$) w zakresie temperatur 1,9 K – 300 K dla próbki Y_3NbO_7 przedstawiono na rysunku 7.17. Ciepło właściwe wszystkich badanych materiałów w zakresie od 5 K do temperatury pokojowej rośnie wraz ze wzrostem temperatury. W przypadku próbek Y_3NbO_7 , $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$ i $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$ zaobserwowano niewielki wzrost ciepła właściwego w niskich temperaturach, odpowiednio, poniżej 3K, 3K i 5 K. Zjawisko to zostało opisane wcześniej dla innych związków zawierających itr, np. obserwowano je w wysokotemperaturowym nadprzewodniku $YBa_2Cu_3O_7$ [82]. Anomalia, tzw. anomalia Schottky'ego, pojawia się gdy wartość energii termicznej jest bliska różnicy poziomów energetycznych danego jonu metalu ziemi rzadkiej, związanej z degeneracją poziomów elektronowych $2J+1$ [83]. Zważywszy jednak, że zaobserwowany wzrost ciepła właściwego w niskich temperaturach potencjalnie mógł być związany z przemianą strukturalną [84,85], próbki te, zbadano również w obecności pola magnetycznego o natężeniu $H = 5000 \text{ Oe} \approx 400\,000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, co odpowiada indukcji pola magnetycznego $B \approx 0,5 \text{ T}$. Zaobserwowano, że wzrost ciepła właściwego w obecności pola magnetycznego następuje w wyższej temperaturze w porównaniu do pomiaru wykonanego bez obecności pola, co związane jest z obecnością elektronów podpowłoki 4f [86]. Wykluczono więc hipotezę związaną z przemianą strukturalną. Anomalia Schottky'ego sugeruje więc obecność magnetycznego tlenku metalu ziemi rzadkiej w strukturze zbadanych związków. Najprawdopodobniej są to zanieczyszczenia tlenku Y_2O_3 innymi tlenkami ziem rzadkich, np. Gd_2O_3 lub Nd_2O_3 , zgodnie z tym co podaje producent w karcie charakterystyki [87]. W rezultacie, zjawisko to uznano za artefakt niezwiązany z właściwościami badanych materiałów.



Rysunek 7.17 Zależność molowego ciepła właściwego od temperatury dla Y_3NbO_7 w zakresie temperatur od 2K do 300 K

Wartość molowego ciepła właściwego w temperaturze pokojowej Y_3NbO_7 wynosi $C_p = 213 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Podobne wartości otrzymano dla pozostałych próbek (tab. 7.6). Wynik ten jest zbliżony do wartości otrzymanej przez Leitnera i współpracowników, którzy otrzymali wartość $C_p = 224,85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [88]. Zgodnie z prawem Dulonga-Petita w granicy wysokich temperatur ciepło molowe dąży do wartości $3nR$, która dla badanej próbki wynosi w przybliżeniu $274,23 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

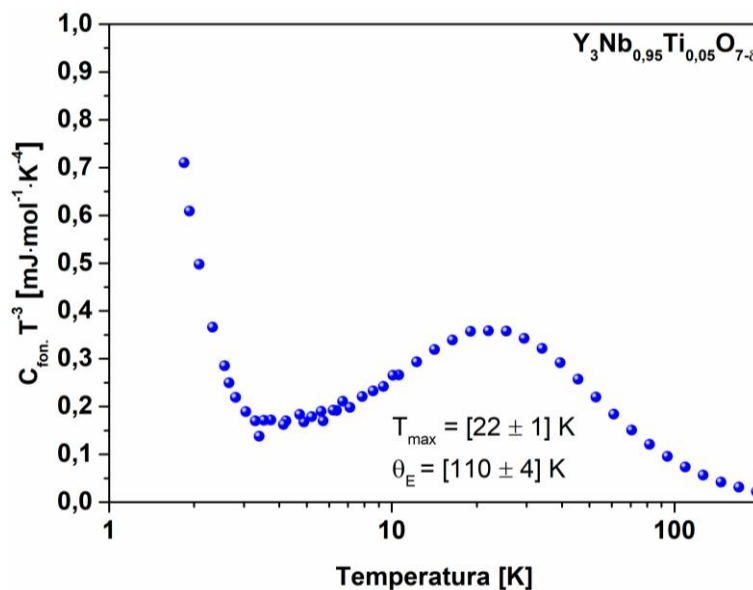
Aby wyznaczyć temperatury Debye'a próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) wykreślono zależności $\frac{C}{T}(T^2)$ w zakresie niskich temperatur. Przykładowy wykres, dla $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$ przedstawiono na rysunku 7.18.



Rysunek 7.18 Wykres zależności $\frac{C}{T}(T^2)$ dla $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$

W zakresie, w którym zależność $\frac{C}{T} (T^2)$ jest funkcją liniową, wyznaczono współczynnik Sommerfelda jako przecięcie z osią OY, i temperaturę Debye'a na podstawie wzoru (5.24). Wyniki zestawiono w tabeli 7.6.

Temperatura Einsteina może, w sposób przybliżony, być wyznaczona na podstawie niskotemperaturowej zależności ciepła właściwego od temperatury. W celu określenia temperatury Einsteina wykreślono, w zakresie niskich temperatur, zależności $\frac{C_{fon.}}{T^3}$ od temperatury. Przykładowy wykres pokazano na rysunku 7.19.



Rysunek 7.19 Zależność $C_{fon.} \cdot T^{-3}(T)$ dla $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$

Temperatura T_{max} , w której funkcja $C_{fon.} \cdot T^{-3}$ osiąga lokalne maksimum jest związana z temperaturą Einsteina θ_E relacją:

$$\theta_E = 5T_{max}. \quad (7.1)$$

Korzystając ze wzoru (7.1) i z wykresów $\frac{C_{fon.}}{T^3}(T)$ wyznaczono temperatury Einsteina dla poszczególnych próbek, wyniki zestawiono w tabeli 7.6.

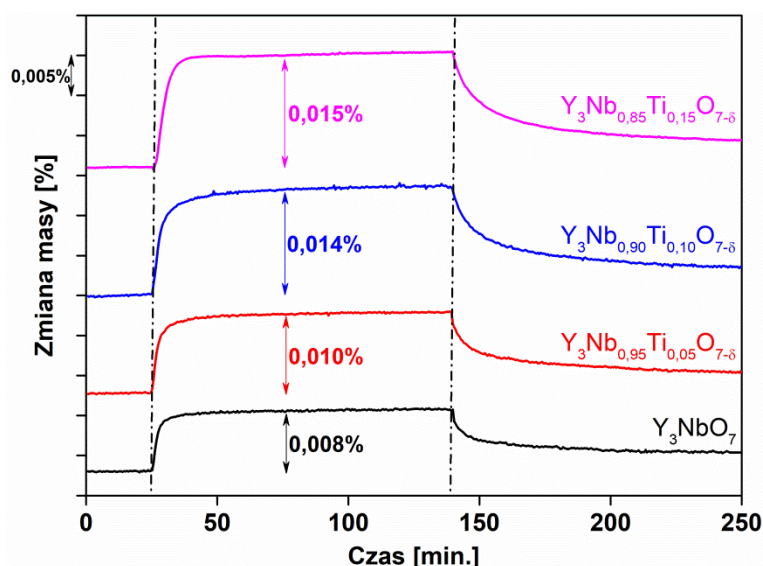
Tabela 7.6 Ciepło właściwe w temperaturze 300 K, współczynniki Sommerfelda oraz temperatury Debye'a i Einsteina dla Y_3NbO_7 , $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$, $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$, $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$, $Y_2Ti_2O_7$

Próbka	$C_p(300\text{ K})$ [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]	γ [mJ·mol ⁻¹ ·K ⁻²]	θ_D [K]	θ_E [K]
Y_3NbO_7	213 ± 3	4,1 ± 0,4	562 ± 12	105 ± 4
$Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$	212 ± 3	2,1 ± 0,2	474 ± 10	110 ± 4
$Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$	217 ± 3	4,3 ± 0,6	453 ± 13	110 ± 4
$Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$	211 ± 3	0,7 ± 0,1	466 ± 10	105 ± 4
$Y_2Ti_2O_7$	217 ± 3	0,1 ± 0,1	691 ± 13	125 ± 4

Wyniki pokazują, że tytanian itru o strukturze pirochloru charakteryzuje się najwyższymi temperaturami Debye'a i Einsteina. W grupie niobianu itru o strukturze zdefektowanego fluorytu najwyższą temperaturę Debye'a ma tlenek niedomieszkowany. Temperatury Debye'a związków domieszkowanych są niższe, jednak nie zaobserwowano korelacji pomiędzy zawartością tytanu w próbkach materiałów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, a wartościami temperatur Debye'a i Einsteina.

7.2.3. Termograwimetria

Zmiany masy towarzyszące zmianie atmosfery pomiędzy powietrzem suchym i mokrym w temperaturze $300^\circ C$ rejestrowane w funkcji czasu dla próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, gdzie $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$, przedstawiono na rysunku 7.20.

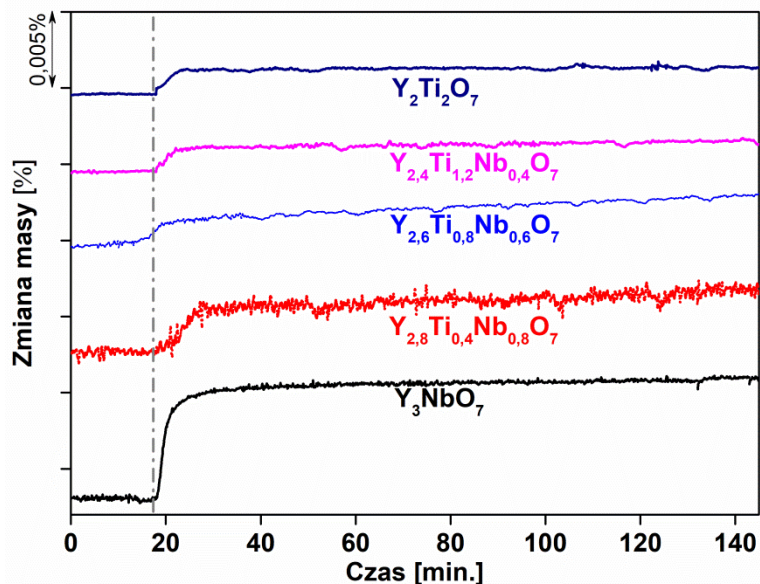


Rysunek 7.20 Zależność zmiany masy dla Y_3NbO_7 , $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$, $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$ i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$. Przerywaną pionową prostą zaznaczono czas, w którym nastąpiła zmiana atmosfery pomiaru

Zgodnie z równaniem reakcji (2.23), para wodna reaguje z wakansami tlenowymi tworząc defekty protonowe. Na skutek powstawania defektów protonowych, obserwuje się wzrost masy. W badanych związkach wzrost masy po zmianie atmosfery z suchego- na mokre powietrze osiąga nasycenie po czasie około 5 minut, po czym nie obserwuje się dalszego znaczącego przyrostu masy. Przyrost masy był w zakresie od 0,008% do 0,015%. Wraz ze wzrostem zawartości tytanu przyrost masy jest większy. Dla próbki z największą zawartością tytanu, tj. dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$, po zmianie atmosfery, obserwuje się prawie dwukrotnie większy wzrost masy w porównaniu do próbki niedomieszkowanego niobianu itru. Po zmianie atmosfery z mokrego powietrza na suche, dla każdej próbki

zaobserwowano spadek masy, przy czym jej końcowa wartość nie osiągnęła wartości masy początkowej.

Na rysunku 7.21 przedstawiono zależności zmiany masy od czasu dla kilku wybranych roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru, oraz niedomieszkowanego niobianu itru.



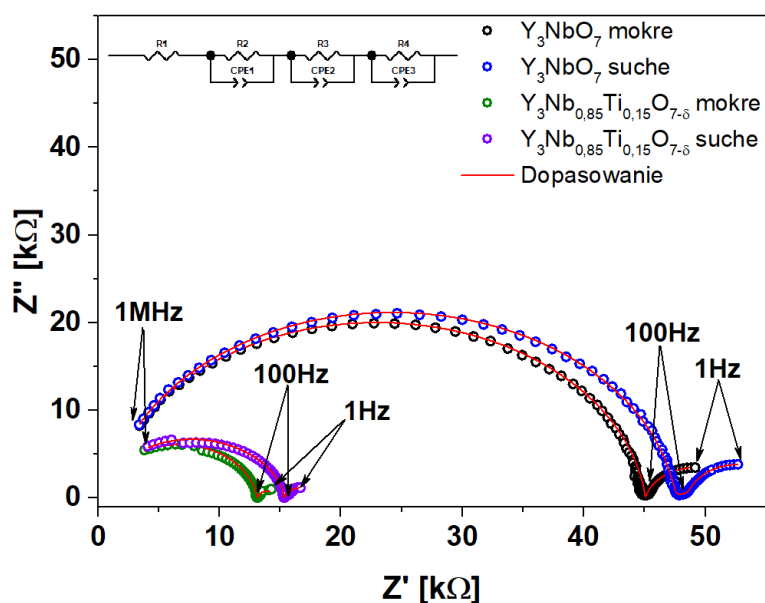
Rysunek 7.21 Zależność zmiany masy od czasu dla Y_3NbO_7 , $Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$, $Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$, $Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$, $Y_2Ti_2O_7$

Po wprowadzeniu pary wodnej do komory pomiarowej, tj. po około 20 minutach od rozpoczęcia pomiaru (przerywana pionowa linia), zaobserwowano wzrost masy dla każdej z próbek roztworów stałych. Masa roztworów stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, podobnie do materiałów z grupy Y_3NbO_7 , rośnie w atmosferze powietrza zawierającego parę wodną, jednak wzrost masy jest znacząco mniejszy (poniżej 0,002%).

7.3. Wyniki badań właściwości elektrycznych

7.3.1. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

Wykresy Nyquista, tj. zależności części urojonej impedancji od jej części rzeczywistej, zostały zarejestrowane w zakresie częstotliwości od 1 Hz do 1 MHz. Przykładowe wykresy impedancyjne dwóch próbek zmierzone w powietrzu mokrym i suchym w temperaturze 750°C przedstawiono na rysunku 7.22.

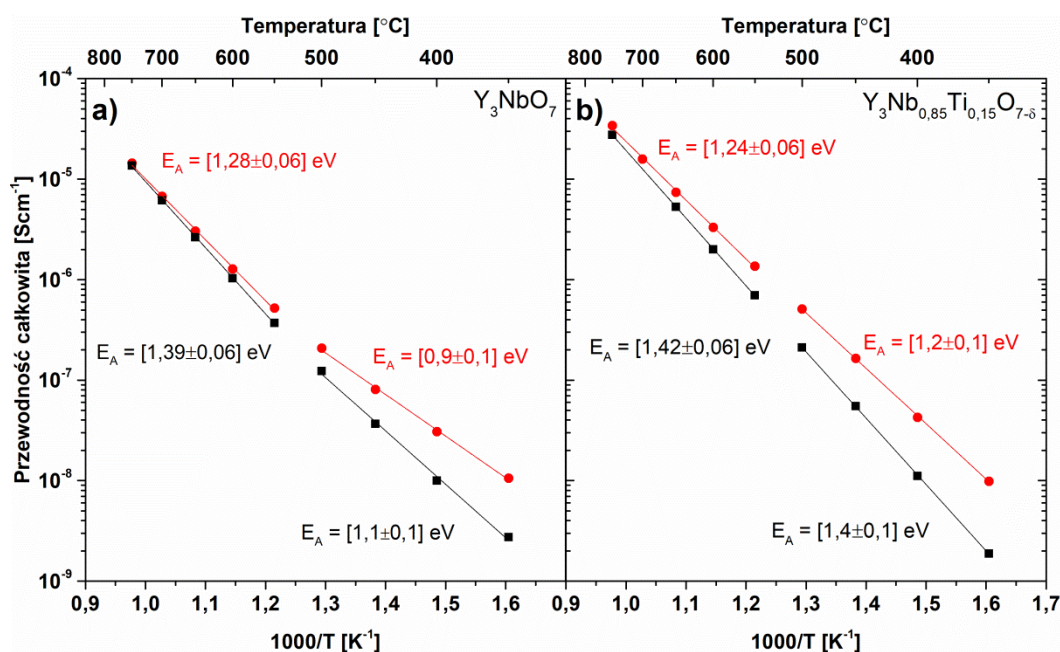


Rysunek 7.22 Wykres impedancji na płaszczyźnie zespolonej Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ zmierzone w atmosferze suchego i mokrego powietrza w temperaturze 750°C

Każdy półokrąg widoczny na wykresach impedancji, zarówno w materiałach z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ (dla $x \leq 0,15$) jak i $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ (dla $0 \leq x \leq 1$) był modelowany obwodem zastępczym (RQ) [89]. Dopasowanie uznawano za poprawne, gdy wartość współczynnika χ^2 była niższa od 0,01. Wyznaczone wartości pseudopojemności rzędu $10^{-11} F \cdot cm^{-1}$ i $10^{-12} F \cdot cm^{-1}$ dla pierwszego półokręgu są charakterystyczne dla przewodnictwa objętościowego ziaren krystalicznych. Opowiadały one zakresowi częstotliwości od około 100 Hz do 1 MHz. Drugi z półokręgów, zarejestrowany w częstotliwościach od 1 Hz do około 100 Hz, był związany z procesami elektrodowymi, dla których pseudopojemność miała wartości rzędu od $10^{-5} F \cdot cm^{-1}$ do $10^{-7} F \cdot cm^{-1}$. Wszystkie zmierzone impedancje w atmosferze powietrza mokrego były niższe niż w atmosferze suchej.

7.3.2. Przewodność całkowita w funkcji temperatury materiałów z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$

Na rysunku 7.23 a) i b) przedstawiono zależności przewodności całkowitej σ w funkcji odwrotności temperatury dla próbek Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$.



Rysunek 7.23 Przewodność całkowita w funkcji temperatury. a) Y_3NbO_7 , b) $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$. Symbole czerwone oznaczają przewodność zmierzona w mokrym powietrzu, symbole czarne – w powietrzu suchym. Linie ciągłe są to proste z których wyznaczono energie aktywacji

Wraz ze wzrostem temperatury przewodność całkowita rośnie. W całym badanym zakresie temperatur, tj. od 350°C do 750°C, przewodności całkowite są wyższe w atmosferze mokrego powietrza. W temperaturze 350°C przewodność całkowita różni się prawie o jeden rząd wielkości pomiędzy atmosferą suchego i mokrego powietrza, zarówno dla próbki niedomieszkowanej jak i domieszkowanej. Świadczy to o udziale przewodnictwa protonowego, które może występować w atmosferach zawierających parę wodną. Wraz ze wzrostem temperatury, różnica pomiędzy zmierzonymi przewodnościami w atmosferze suchej i mokrej zmniejsza się. Najwyższą wartość przewodności $\sigma = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, zmierzono w temperaturze 750°C dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ w mokrym powietrzu.

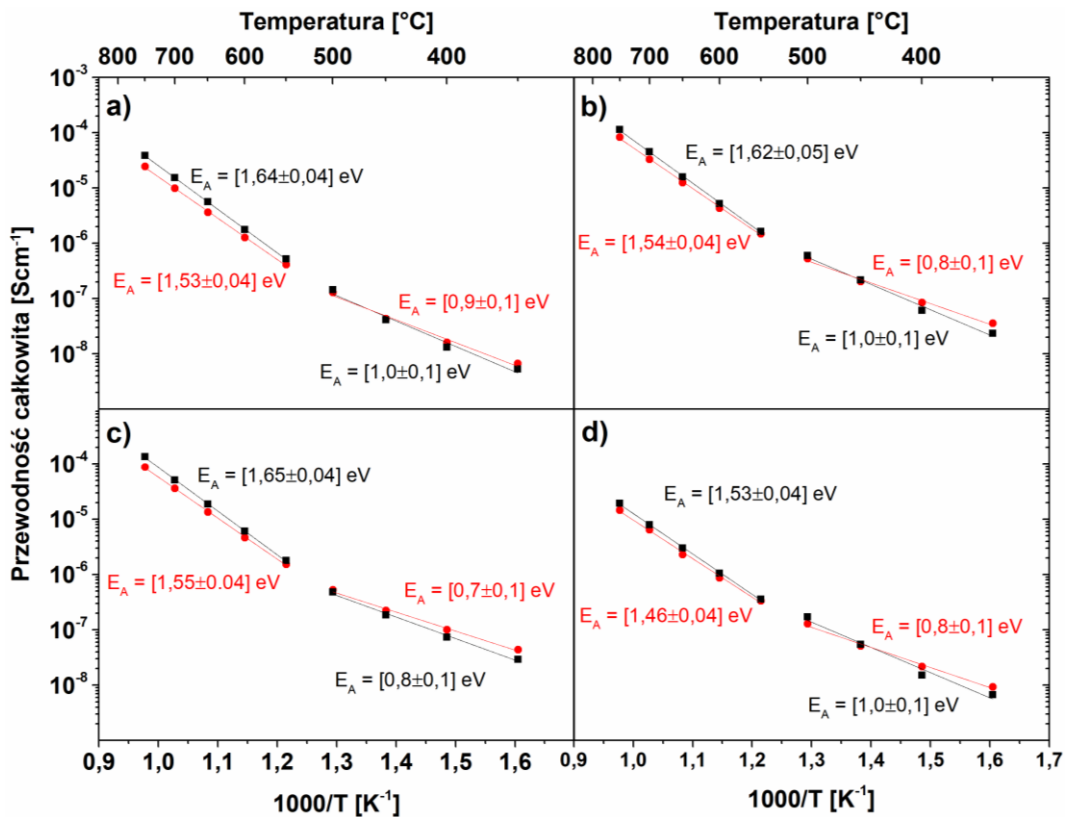
Zależność przedstawiona na rysunku 7.23 ma charakter liniowy co oznacza, że przewodnictwo ma charakter aktywacyjny, przy czym zaobserwowano dwa zakresy liniowe w różnych zakresach temperaturowych. Korzystając z równania (2.3) wyznaczono

energie aktywacji w zakresie temperatur wysokich, tj. od 550°C do 750°C oraz niskich, tj. od 350°C do 500°C. Wartości przewodności całkowitych oraz energie aktywacji zmierzone w powietrzu w obu zakresach temperatur przedstawiono w tabeli 7.7.

Tabela 7.7 Wartości energii aktywacji oraz przewodności całkowitej dla $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ zmierzone w powietrzu

Próbka	E_A [eV]		σ	E_A [eV]		σ
	750°C - 550°C		[$Scm^{-1} \times 10^{-5}$]	500°C - 350°C		[$Scm^{-1} \times 10^{-7}$]
	Mokre powietrze	Suche powietrze	Mokre powietrze	Mokre powietrze	Suche powietrze	Mokre powietrze
Y_3NbO_7	1,28(3)	1,39(5)	1,4(1)	0,9(1)	1,1(1)	0,8(1)
$Y_3Nb_{0,99}Ti_{0,01}O_{7-\delta}$	1,23(4)	1,36(6)	0,6(1)	0,8(1)	0,8(1)	0,4(1)
$Y_3Nb_{0,98}Ti_{0,02}O_{7-\delta}$	1,23(4)	1,38(5)	0,5(1)	0,8(1)	1,1(1)	0,4(1)
$Y_3Nb_{0,97}Ti_{0,03}O_{7-\delta}$	1,24(3)	1,37(6)	2,4(1)	0,8(1)	1,0(1)	1,8(1)
$Y_3Nb_{0,96}Ti_{0,04}O_{7-\delta}$	1,20(4)	1,37(6)	1,9(1)	0,7(1)	1,1(1)	1,7(1)
$Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$	1,20(6)	1,23(6)	1,6(1)	0,6(1)	0,9(1)	2,5(1)
$Y_3Nb_{0,94}Ti_{0,06}O_{7-\delta}$	1,20(4)	1,37(5)	1,5(1)	0,7(1)	1,0(1)	1,4(1)
$Y_3Nb_{0,92}Ti_{0,08}O_{7-\delta}$	1,17(4)	1,36(5)	0,5(1)	0,7(1)	1,0(1)	0,4(1)
$Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$	1,17(3)	1,38(5)	0,9(1)	0,7(1)	0,9(1)	1,1(1)
$Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$	1,24(6)	1,38(6)	3,4(1)	1,2(1)	1,4(1)	1,7(1)

We wszystkich przypadkach energie aktywacji przewodnictwa w mokrym powietrzu były niższe niż w suchym powietrzu. Przewodności całkowite próbek w powietrzu mokrym w temperaturze 750°C były w zakresie od $\sigma = 0,5 \cdot 10^{-5} Scm^{-1}$ do $\sigma = 3,4 \cdot 10^{-5} Scm^{-1}$, a w temperaturze 450°C od $\sigma = 0,4 \cdot 10^{-7} Scm^{-1}$ do $\sigma = 2,5 \cdot 10^{-7} Scm^{-1}$. Nie zaobserwowano monotonicznej zależności pomiędzy zawartością tytanu w związkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, a energiami aktywacji oraz przewodnościami całkowitymi.



Rysunek 7.24 Przewodność całkowita w funkcji temperatury dla: a) $Y_3Nb_{0,98}Ti_{0,02}O_{7-\delta}$ b) $Y_3Nb_{0,96}Ti_{0,04}O_{7-\delta}$ c) $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$ d) $Y_3Nb_{0,92}Ti_{0,08}O_{7-\delta}$. Symbole czerwone oznaczają przewodność zmierzona w mokrym wodorze, symbole czarne – w wodorze suchym

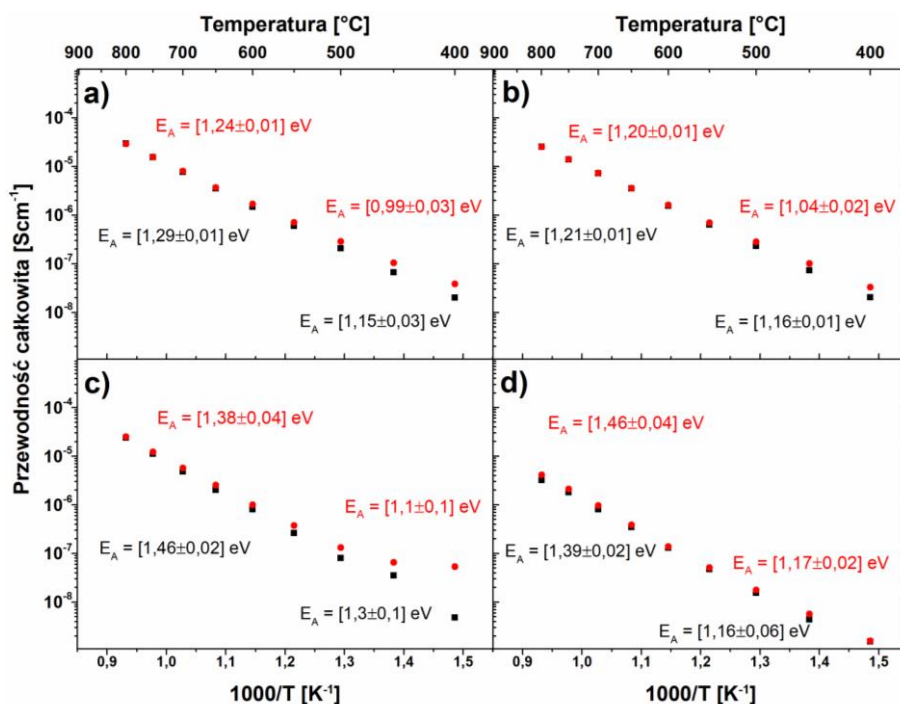
Rysunek 7.24 przedstawia przewodności całkowite próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ dla $x = 0,02; 0,04; 0,05, 0,08$; w zależności od temperatury, zmierzone w atmosferze mokrego i suchego wodoru. Wartości przewodności całkowitej w wodorze dla próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ są wyższe niż przewodności w powietrzu. Przewodności całkowite otrzymane w atmosferze wodoru suchego, są nieco wyższe niż przewodności w atmosferze wodoru mokrego, ale różnica jest niewielka. Podobnie jak w przypadku pomiarów w powietrzu również tutaj zaobserwowano dwa zakresy temperaturowe o różnej energii aktywacji. Wartości przewodności całkowitych w dwóch wybranych temperaturach i energii aktywacji przewodnictwa dla pomiarów wykonanych w wodorze przedstawiono w tabeli 7.8. W przypadku pomiarów wykonanych w atmosferze wodoru, energie aktywacji były wyższe w porównaniu do energii aktywacji w powietrzu.

Tabela 7.8 Wartości energii aktywacji oraz przewodności całkowitej dla $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ zmierzone w wodrze

Próbka	E_A [eV]		σ	E_A [eV]		σ
	750°C - 550°C		[$Scm^{-1} \times 10^{-5}$]	500°C - 350°C		[$Scm^{-1} \times 10^{-7}$]
	Mokry wodór	Suchy wodór	750 °C	Mokry wodór	Suchy wodór	450 °C
$Y_3Nb_{0,98}Ti_{0,02}O_{7-\delta}$	1,53(4)	1,64(4)	2,4(1)	0,9(1)	1,0(1)	0,4(1)
$Y_3Nb_{0,96}Ti_{0,04}O_{7-\delta}$	1,54(4)	1,62(5)	8,3(1)	0,8(1)	1,0(1)	2,0(1)
$Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$	1,55(4)	1,65(4)	8,8(1)	0,7(1)	0,8(1)	2,2(1)
$Y_3Nb_{0,92}Ti_{0,08}O_{7-\delta}$	1,46(4)	1,53(4)	1,5(1)	0,8(1)	1,0(1)	0,5(1)

7.3.3. Przewodność całkowita w funkcji temperatury materiałów z grupy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$

Na podstawie wyników pomiarów impedancji roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ wyznaczono przewodności całkowite. Zależności przewodności całkowitych od temperatury dla czterech wybranych związków roztworów stałych, zmierzone w mokrym i suchym powietrzu przedstawiono na rysunku 7.25.

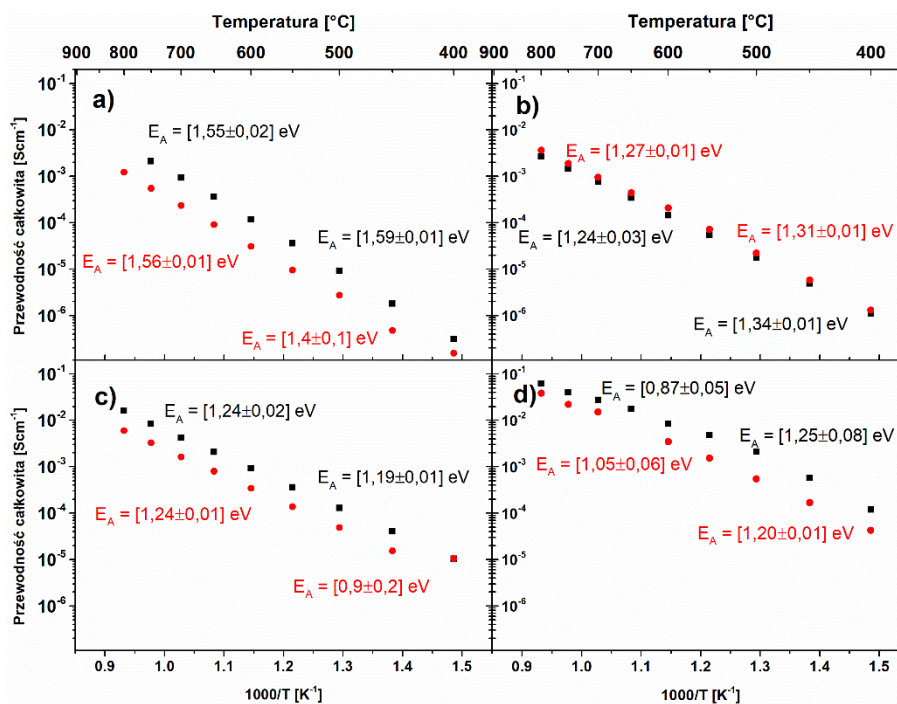


Rysunek 7.25 Przewodność całkowita w funkcji temperatury dla: a) $Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$ b) $Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$ c) $Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$ d) $Y_{2,2}Ti_{1,6}Nb_{0,2}O_7$. Kolor czerwony – mokre powietrze, kolor czarny – suche powietrze

Dla każdej z próbek materiału $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ przewodności całkowite w atmosferze mokrego powietrza są wyższe niż w powietrzu suchym, w zakresie temperatur od 400°C do 800°C. Niemniej jednak różnica pomiędzy przewodnością w suchym i mokrych warunkach była niewielka. Podobnie jak w przypadku niobianu itru domieszkowanego tytanem również roztwory stałe wykazują dwa zakresy liniowe na wykresach przewodności w funkcji odwrotności temperatury. W związku z tym wyznaczono energie aktywacji dla zakresu nisko- i wysokotemperaturowego. Energie aktywacji w zakresach temperatur 800°C – 600°C i 550°C – 400°C wraz z przewodnościami całkowitymi w temperaturach 750°C i 400°C dla próbek roztworów stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, zestawiono w tabeli 7.9.

Tabela 7.9 Wartości energii aktywacji oraz przewodności całkowitej dla $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ zmierzone w powietrzu

Próbka	E_A [eV]		σ	E_A [eV]		σ
			$[\text{Scm}^{-1} \times 10^{-5}]$			$[\text{Scm}^{-1} \times 10^{-8}]$
	800°C – 600°C		750°C	550°C – 400°C		400°C
	Mokre powietrze	Suche powietrze	Mokre powietrze	Mokre powietrze	Suche powietrze	Mokre powietrze
$Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$	1,31(1)	1,36(1)	1,6(1)	0,99(4)	1,19(3)	3,3(1)
$Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$	1,24(1)	1,29(1)	1,6(1)	0,99(3)	1,15(3)	3,9(1)
$Y_{2,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_7$	1,20(1)	1,23(1)	0,8(1)	1,00(2)	1,19(1)	2,1(1)
$Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$	1,20(1)	1,21(1)	1,4(1)	1,04(2)	1,16(1)	3,3(1)
$Y_{2,5}Ti_{1,0}Nb_{0,5}O_7$	1,18(1)	1,19(1)	0,7(1)	1,06(1)	1,18(1)	1,4(1)
$Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$	1,38(1)	1,46(2)	1,2(1)	1,0(1)	1,3(1)	5,3(1)
$Y_{2,3}Ti_{1,4}Nb_{0,3}O_7$	1,42(1)	1,50(3)	0,8(1)	1,27(6)	1,2(2)	3,2(1)
$Y_{2,2}Ti_{1,6}Nb_{0,2}O_7$	1,39(2)	1,46(2)	0,2(1)	1,16(8)	1,17(2)	0,2(1)
$Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$	1,50(5)	1,78(9)	0,6(1)	0,7(1)	1,06(4)	0,3(1)



Rysunek 7.26 Przewodność całkowita w funkcji temperatury dla: a) Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O₇ b) Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O₇ c) Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O₇ d) Y_{2,2}Ti_{1,6}Nb_{0,2}O₇. Kolor czerwony – mokry wodór, kolor czarny – suchy wodór

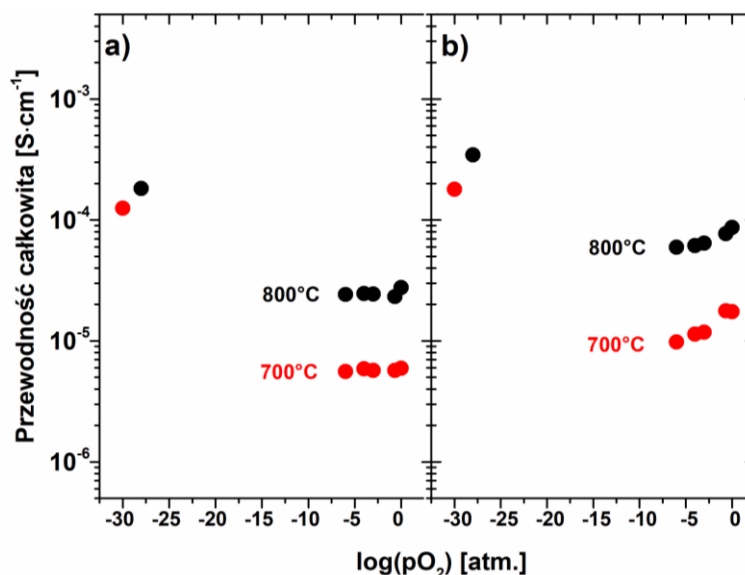
Rysunek 7.26 przedstawia wykres analogiczny do poprzedniego, ale w tym przypadku pomiar został wykonany w mokrym i suchym wodorze. Wartości przewodności całkowitych zmierzone są wyższe w porównaniu z wynikami otrzymanymi w atmosferze powietrza suchego i mokrego. Natomiast porównując wpływ pary wodnej na przewodność w wodorze, to za wyjątkiem próbki Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O₇ przewodności w suchym wodorze są wyższe niż w mokrym. Analogicznie do poprzednich przypadków w tych pomiarach również się obserwuje dwie energie aktywacji, które wyznaczono dla zakresów temperatur 800°C – 600°C i 550°C – 400°C. Energie aktywacji wraz z przewodnościami całkowitymi w temperaturach 750°C i 400°C dla próbek roztworów stałych Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO₇ zmierzonych w wodorze zestawiono w tabeli 7.10.

Tabela 7.10 Wartości energii aktywacji oraz przewodności całkowitej dla $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ zmierzone w wodorze

Próbka	E_A [eV]		σ	E_A [eV]		σ
			[$Scm^{-1} \times 10^{-4}$]			[$Scm^{-1} \times 10^{-7}$]
	800°C – 600°C		750°C	550°C – 400°C		400°C
	Mokry wodór	Suchy wodór	Mokry wodór	Mokry wodór	Suchy wodór	Mokry wodór
$Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$	1,61(1)	1,56(4)	3,0(1)	1,38(4)	1,64(1)	0,7(1)
$Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$	1,56(1)	1,55(2)	5,5(1)	1,4(1)	1,59(1)	1,5(1)
$Y_{2,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_7$	1,36(2)	1,35(2)	3,3(1)	1,33(2)	1,39(2)	1,5(1)
$Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$	1,27(1)	1,24(3)	18,9(1)	1,31(1)	1,34(1)	13,0(1)
$Y_{2,5}Ti_{1,0}Nb_{0,5}O_7$	1,16(2)	1,17(3)	31,5(1)	1,23(1)	1,27(1)	36,0(1)
$Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$	1,24(1)	1,24(2)	32,6(1)	0,9(2)	1,19(1)	104,2(1)
$Y_{2,3}Ti_{1,4}Nb_{0,3}O_7$	1,11(1)	1,09(2)	47,2(1)	1,13(1)	1,11(1)	96,9(1)
$Y_{2,2}Ti_{1,6}Nb_{0,2}O_7$	1,05(6)	0,87(5)	221,7(1)	1,20(1)	1,25(8)	424,7(1)
$Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$	0,96(1)	0,89(1)	82,1(1)	1,09(1)	1,02(2)	264,6(1)

7.3.4. Przewodność całkowita w funkcji pO_2 Y_3NbO_7 i $Y_2Ti_2O_7$

Przewodności całkowite w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu pO_2 dla niobianu itru i tytanianu itru przedstawiono na rysunku 7.27.



Rysunek 7.27 Przewodność całkowita w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu dla a) Y_3NbO_7 b) $Y_2Ti_2O_7$ zmierzona w temperaturze 800°C i 700°C w atmosferze suchego powietrza

W zakresie ciśnienia parcjalnego tlenu od $pO_2 = 10^{-6}$ atm. do $pO_2 = 1$ atm., przewodność całkowita nie zmienia się znacząco dla Y_3NbO_7 zarówno w temperaturze 700°C i 800°C. W

wodorze przewodność całkowita jest około 10 razy wyższa w porównaniu do przewodności zmierzonych w innych atmosferach. Dla tytanianu itru – rysunek 7.27 b), przewodność całkowita maleje wraz ze spadkiem ciśnienia parcjalego tlenu. W wodorze przewodności są około 10 razy wyższe, podobnie jak w przypadku niobianu itru. Obserwowane tendencje są podobne w dwóch przedstawionych temperaturach.

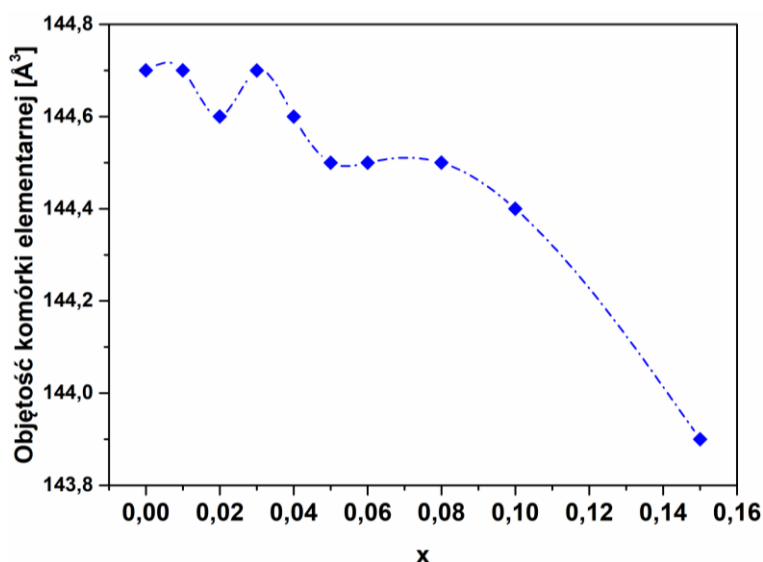
8. Dyskusja wyników

8.1 Właściwości strukturalne i termiczne $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$

Otrzymane materiały z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ krystalizują w strukturze zdefektowanego fluorytu. Związki te były jednofazowe dla $x \leq 0,15$, zatem wartość tę uznano za granicę rozpuszczalności. Granica rozpuszczalności tytanu w Y_3NbO_7 jest porównywalna do granicy rozpuszczalności cyrkonu i ceru wyznaczonej w badaniach zespołu Yamamury w podobnych materiałach z rodziny niobianów ziem rzadkich [22]. Wyniki badań tego zespołu pokazały obecność dodatkowych refleksów w próbkach $Y_3Nb_{1-x}M'_xO_7$, dla których zawartość kationu zastępującego niob ($M' = Zr, Ce$) była większa lub równa 0,2. Podobną granicę rozpuszczalności stwierdzono w przypadku $(Y_{1-x}M_x)_3NbO_7$ dla domieszkowania $M = Ca, Mg$.

Struktura zdefektowanego fluorytu, w której krystalizują tlenki $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ jest bliska strukturze pirochloru. Warto zauważyć, że López-Conesa i in. w pracy [24] stwierdzili, metodą dyfrakcji elektronowej, obecność domen pirochlorowych w próbkach Y_3NbO_7 . Również w pracy Chesnaua i in. opisano tworzenie się domen pirochlorowych w strukturze niobianu itru [23]. Autorzy, w widmie Ramana zauważyli dodatkowe pasma, które nie powinny występować w związkach charakteryzujących się grupą przestrzenną $Fm\bar{3}m$, co zinterpretowali jako związane z nieidealną strukturą fluorytu. W dyfraktogramach domieszkowanych materiałów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ dla $x \leq 0,15$ badanych w tej pracy nie zaobserwowano refleksów świadczących o obecności pirochloru, jednak nie można wykluczyć obecności domen pirochlorowych o rozmiarze nanometrycznym.

Bardzo ciekawą właściwością strukturalną badanych materiałów jest niemonotoniczność zależności parametrów (tabela 7.1 i rysunek 7.5) i objętości (rysunek 8.1) komórek elementarnych $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ od zawartości tytanu.



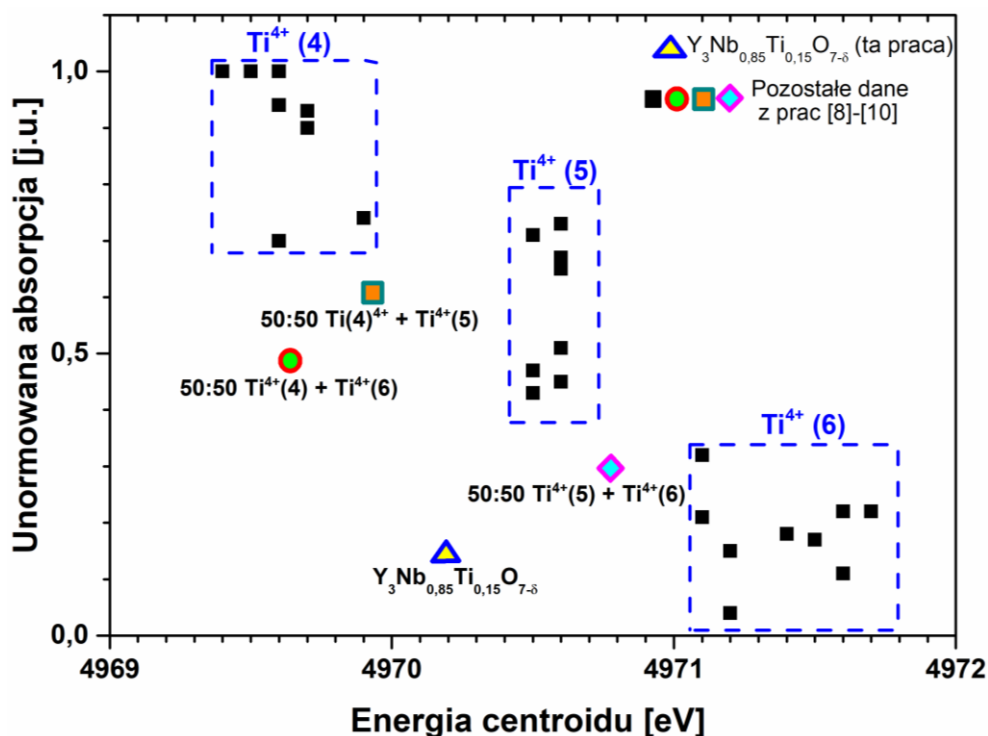
Rysunek 8.1 Zależność objętości komórki elementarnej od zawartości tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Niebieska krzywa służy jedynie jako reprezentacja graficzna trendu

Ogólnie, wraz ze wzrostem zawartości tytanu parametr i objętość komórki elementarnej maleją. Biorąc pod uwagę następujące relacje [39] pomiędzy promieniami jonowymi:

- Nb^{5+} 0,74 Å dla liczby koordynacyjnej 8
- Ti^{4+} 0,74 Å dla liczby koordynacyjnej 8
- Ti^{4+} 0,605 Å dla liczby koordynacyjnej 6
- Ti^{4+} 0,42 Å dla liczby koordynacyjnej 4
- Ti^{3+} 0,67 Å dla liczby koordynacyjnej 6

taka tendencja może być oczekiwana jeśli liczba koordynacyjna tytanu jest niższa niż niobu. Znaczne odchylenie od liniowości zależności $a(x)$ (rysunek 7.5) oraz obserwowana niemonotoniczność może być związana z obecnością wakansów tlenowych lub z różnicą w stopniu utlenienia tych kationów. Powyższe wyniki pokazują, jak ważnym dla analizy wpływu tytanu na właściwości niobianu itru domieszkowanego tytanem jest wyznaczenie stopnia utlenienia i lokalnego otoczenia poszczególnych jonów a szczególnie tytanu. Wyniki otrzymane metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów potwierdziły, że stopnie utlenienia itru i niobu w próbkach Y_3NbO_7 , $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ są zgodne z założeniem, tj. Y^{3+} oraz Nb^{5+} . Tytan oraz itr w związku $Y_2Ti_2O_7$ występowały na stopniu utlenienia odpowiednio Ti^{4+} i Y^{3+} . Natomiast, w przypadku $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ nie było możliwe wykluczenie występowania Ti^{3+} . Na podstawie wyników XPS oszacowano, że zawartość Ti^{4+} w próbce $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ wynosi około 90%, a niewielka ilość Ti^{3+} (około 10%) występuje głównie na powierzchni [5].

Wyniki otrzymane metodą rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XAS) dostarczyły dodatkowych danych dotyczących lokalnego otoczenia wokół kationów w strukturze badanych związków o strukturze zdefektowanego fluorytu. Ponieważ w widmach absorpcji w zakresie XANES $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ przy krawędzi absorpcji TiK, NbK oraz YK nie zaobserwowano wpływu zawartości tytanu na kształt widma, można sądzić, że we wszystkich związkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ otoczenie lokalne kationów jest podobne i charakterystyczne dla struktury fluorytu. Nie obserwuje się również, aby wraz z rosnącą zawartością Ti otoczenie itru upodabniało się do charakterystycznego dla struktury pirochloru. Ponadto, tytan nie zajmuje wyróżnionej pozycji w kryształach. Potwierdzają to również wyniki otrzymane w zakresie EXAFS, których analiza pokazuje, że oscylacje atomowe również nie ulegają zmianom przy częściowym zastąpieniu niobu tytanem. Przeanalizowano strukturę przedkrawędziową przy krawędzi absorpcji TiK dla próbki $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ i porównano z wynikami otrzymanymi przez innych autorów, tj. wartości energii, wartości unormowanej absorpcji oraz wartości energii centroidu (z ang. centroid energy). Zmiany współczynnika absorpcji w zakresie energii 4964 – 4978 eV, przed krawędzią absorpcji TiK (rysunek 7.14), związane są z przejściami elektronowymi [90] $1s \rightarrow 3d$ i $1s \rightarrow p$, przy czym pierwszy typ przejścia związany jest z lokalnym elektrycznym przejściem kwadrupolowym, a drugi z przejściem elektrycznym kwadrupolowym nie-lokalnym. Istnieje również możliwość lokalnego przejścia dipolowego $1s \rightarrow p$, w którym puste stany energetyczne p atomu absorbującego są zhybrydyzowane z pustymi stanami 3d tego atomu [91]. W pracach Fargesa [76,77] pokazano, że otoczenie tytanu 4+ w strukturze materiałów tlenkowych może być różne, od tetraedrycznego (liczba koordynacyjna 4) do oktaedrycznego (liczba koordynacyjna 6). Natomiast w pracy Suttona, pokazano, że Ti może występować w różnych stopniach utlenienia, tj. 4+ lub 3+ z różną liczbą koordynacyjną (od 4 do 6) i [78]. Ze względu na to, że widma XANES nie różniły się dla próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ z różną zawartością tytanu, szczegółową analizę przeprowadzono dla jednego wybranego materiału – $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$. Otrzymany wynik, wraz z wynikami otrzymanymi przez innych autorów, przedstawiono na rysunku 8.2. W nawiasach okrągłych oznaczono liczbę koordynacyjną. Liniami przerywanymi zaznaczono obszary, w których Ti^{4+} występuje wyłącznie w jednej koordynacji. Niebieski trójkąt na rysunku 8.2, oznacza energię centroidu wyznaczoną w tej pracy dla próbki $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$. Pozostałe kolorowe punkty znajdujące się poza tymi obszarami odpowiadają wynikom otrzymanym w tlenkach, w których tytan 4+ występował w otoczeniu o mieszanej liczbie koordynacyjnej.

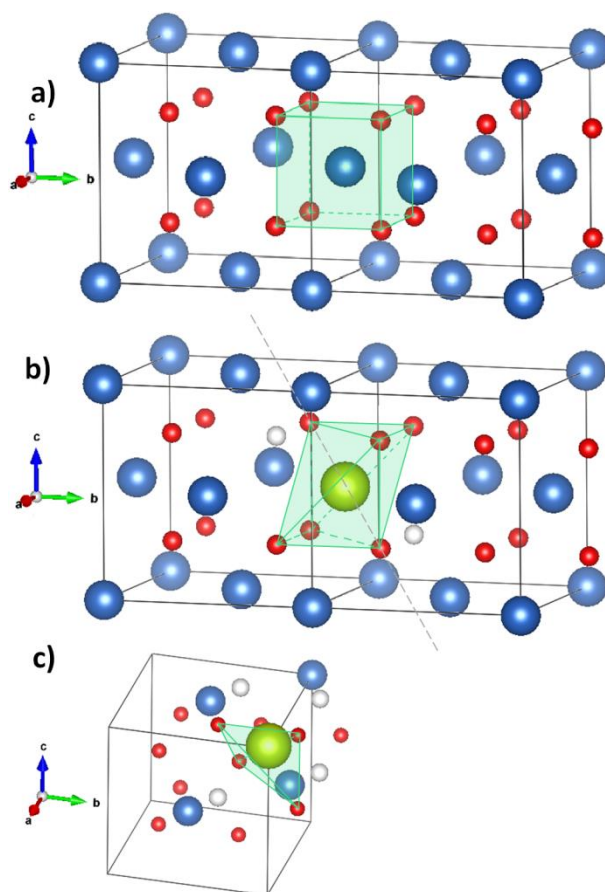


Rysunek 8.2 Unormowany współczynnik absorpcji w funkcji energii centroidu otrzymany w $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ oraz tlenków, w których jony tytanu występowały w różnych otoczeniach, na podstawie: [76–78]

Wyznaczona wartość energii centroidu wraz z wartością unormowanej absorpcji otrzymane dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ nie pasują jednoznacznie do obszarów ograniczonych przerywanymi liniami, w których tytan występuje wyłącznie w otoczeniu o jednej liczbie koordynacyjnej. Sugeruje to występowanie mieszanych jonów tytanu w strukturze. Stany mieszane zostały wyznaczone na podstawie obliczeń. Oszacowane zawartości poszczególnych jonów tytanu są następujące:

- $Ti^{4+}(6) \approx 78\%$
- $Ti^{4+}(4) \approx 10\%$
- $Ti^{3+}(4) \approx 12\%$

Niepewność wyznaczenia poszczególnych zawartości jonów tytanu oszacowano jako 3%. W związku z wyznaczonymi zawartościami jonów Ti, najprawdopodobniej wakanse tlenowe w strukturze zdefektowanego fluorytu tworzą się w sąsiedztwie miejsc, w których zamiast niobu znajduje się tytan, tak aby jego otoczenie było tetraedryczne lub oktaedryczne. Można zatem, zaproponować, że wakanse tlenowe powstają w sąsiednich komórkach elementarnych, jak schematycznie przedstawiono na rysunku 8.3 b) i 8.3 c).



Rysunek 8.3 Otoczenie lokalne kationów w strukturze $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Kolor zielony – jon tytanu w położeniu niobu; kolor niebieski – pozostałe kationy (dla uproszczenia rysunku nie rozróżniono itru i niobu), kolor czerwony – jony tlenu. a) Wielościan koordynacyjny kationu w idealnej strukturze fluorytu, b) otoczenie oktaedryczne tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Przerywana szara linia jest osią symetrii powstałego oktaedru c) otoczenie tetraedryczne tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$.

Jak przedstawiono na rysunkach 8.3 b) i 8.3 c), tytan może mieć liczbę koordynacji równą 6 lub 4. Jednak uśredniona liczba koordynacyjna i otoczenie lokalne w nie ulegają zmianie wraz ze wzrostem zawartości tytanu w materiałach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$.

Właściwości strukturalne tlenków $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ w wysokich temperaturach były zgodne z oczekiwaniami. Ponieważ w temperaturze pokojowej struktura krystaliczna zbadanych materiałów ma wysoką symetrię (grupa przestrzenna nr 225 - $Fm\bar{3}m$) zatem nie spodziewano się zmiany struktury w wyższej temperaturze. Obserwowano jedynie wzrost parametru komórki elementarnej wraz ze wzrostem temperatury, a współczynniki rozszerzalności termicznej wszystkich materiałów były podobne, rzędu $10^{-5} K^{-1}$. Rozszerzalność termiczna zależy od właściwości wiązań pomiędzy jonami, a w szczególności od nieharmoniczności oddziaływań. Brak zależności współczynnika rozszerzalności termicznej od zawartości tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ świadczy o tym, że obecność tytanu nie powoduje zmiany energii kryształu. Ponadto, w kryształach o

strukturze fluorytu energia kryształu maleje, a TEC rośnie wraz ze wzrostem stopnia nieuporządkowania [79]. Zatem, niezależność TEC od zawartości tytanu w badanych próbkach wskazuje na to, że zastąpienie nawet 15% mol. niobu tytanem nie wprowadza znaczącego nieuporządkowania.

Warto podkreślić, że wyznaczone na podstawie wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej współczynniki liniowej rozszerzalności termicznej (tabela 7.2) są, w granicach niepewności pomiarowej, takie same jak wartości otrzymane metodą dylatometryczną (tabela 7.5). Wskazuje to na to, że materiały są izotropowe, a porowatość, różna orientacja ziaren krystalicznych i obecność granic międzyziarnowych, nie wpływają znacząco na współczynnik rozszerzalności termicznej ceramiki. W zbadanym zakresie temperatur, wartości TEC dla materiałów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ są zbliżone do wartości innych materiałów przewodzących protonowo, np. w $BaZr_{0,75}Y_{0,25}O_{3-δ}$ i $BaCeO_3$, TEC wynosi odpowiednio $10,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ i $12,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [81], oraz dla $BaCe_{0,4}Zr_{0,4}Y_{0,2}O_{3-δ}$ jest równy $11,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [92]. Jednym z największych wyzwań w przypadku zastosowań takich materiałów w urządzeniach elektrochemicznych, jest dopasowanie ich współczynnika rozszerzalności termicznej do innych części danego urządzenia. W przypadku ogniwa paliwowego typu SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) są to np. interkonektory, anoda, katoda i elektrolit stały, oraz materiał uszczelniający. W większości przypadków wartości TEC dla tych elementów są w zakresie od $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ do $13,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [93], zatem materiały badane w tej pracy można uznać za odpowiednie do stosowania w ogniwie paliwowym. Inną cechą wymaganą od materiałów do ogniw paliwowych, jest stały w szerokim zakresie temperatur współczynnik rozszerzalności cieplnej. W przypadku niobianu itru oraz domieszkowanego tytanem niobianu itru, wartości TEC nie zmieniają się z temperaturą, a ich wartości są zbliżone do innych elementów ogniwa SOFC.

Wyniki pomiaru ciepła właściwego w funkcji temperatury, pozwoliły na wyznaczenie temperatur Debye'a θ_D i Einsteina θ_E . Wyznaczono także wartości współczynników Sommerfelda γ , ale traktowano je jedynie jako matematyczną poprawkę opisującą zależność ciepła właściwego od temperatury. Ponieważ w badanych materiałach, szczególnie w niskich temperaturach, nie ma elektronów swobodnych, nie można więc spodziewać się udziału elektronów swobodnych w niskotemperaturowym ciepłe właściwym. Wartości temperatury Debye'a w grupie materiałów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ są w zakresie od 453 K do 562 K, przy czym najwyższą temperaturę θ_D ma niedomieszkowany niobian itru. Inne tlenki o strukturze fluorytu mają temperatury Debye'a w podobnym zakresie. Na przykład, dla CeO_2 θ_D wynosi 480 K [94]. Zwraca uwagę fakt, że obecność tytanu, nawet wynosząca tylko 5 % mol, powoduje obniżenie temperatury Debye'a o 90 K, jednak otrzymane wyniki nie pozwalają na jednoznaczne stwierdzenie, że θ_D zależy od zawartości tytanu. Obniżenie wartości θ_D najprawdopodobniej nie ma związku z mniejszą masą molową tlenków zawierających tytan, gdyż np. masa molowa $Y_3Nb_{0,05}Ti_{0,05}O_{7-δ}$ jest mniejsza jedynie o mniej niż 1% mol w stosunku do niedomieszkowanego niobianu itru, a temperatura Debye'a, które jest proporcjonalna do $Mm^{-0,5}$ obniża się o 90 K. Również

mało prawdopodobny jest związek θ_D z promieniem jonowym. T. Hisashige i in. badali wpływ domieszkowania na właściwości, a w tym na temperaturę Debye'a tlenku ceru. Zaobserwowali oni również obniżenie θ_D o 15 – 30 K wskutek domieszkowania pierwiastkami ziem rzadkich i zinterpretowali to jako spowodowane obecnością wakansów tlenowych [94]. Nie można wykluczyć, że w przypadku niobianu itru rola wakansów tlenowych jest podobna. Temperatura Einsteina, wyznaczona na podstawie niskotemperaturowej zależności ciepła właściwego od temperatury jest w zakresie od 105 K do 110 K i nie zależy od zawartości tytanu. Wartość temperatury Einsteina jest niska, i odpowiada temperaturze, w której pierwsze maksimum gęstości stanów fononów optycznych zaczyna odgrywać rolę. Podobne właściwości wykazuje wiele tlenków, w tym tlenki o strukturze perowskitu i pirochloru. Na przykład, tytanian strontu charakteryzuje się θ_E równą 150 K, co zostało zinterpretowane jako związane z fononami o liczbie falowej 105 cm^{-1} [95].

Wyniki otrzymane metodą termogravimetrii pokazują, że w materiałach $\text{Y}_3\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{7-6}$ obserwuje się wzrost masy po zmianie atmosfery z suchej, na mokrą o zawartości 2,5% mol. pary wodnej. Na podstawie wartości zmiany masy w temperaturze 300°C przed i po zmianie atmosfery, wyznaczono koncentrację defektów protonowych $[\text{OH}^*]$ w zbadanych związkach, korzystając z równania (8.1):

$$[\text{OH}^*] = \frac{2M \cdot \Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot m_0} \quad (8.1)$$

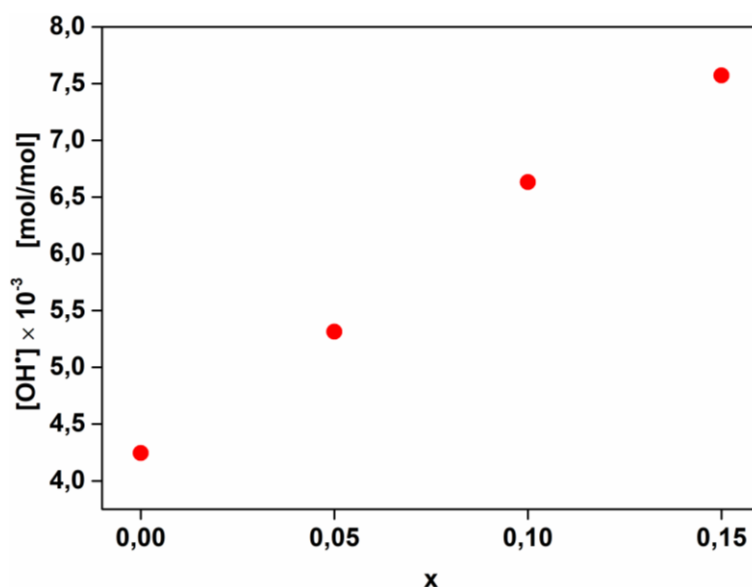
Gdzie:

$M, M_{\text{H}_2\text{O}}$ – masy molowe badanego związku i wody

Δm – zmiana masy równa różnicy przed i po zmianie atmosfery pomiarowej

m_0 – masa początkowa

Wyniki wyznaczonych koncentracji defektów protonowych $[\text{OH}^*]$ przedstawiono na rysunku 8.4.



Rysunek 8.4 Koncentracja defektów protonowych w funkcji ilości domieszki tytanu w próbkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ w temperaturze $300^\circ C$

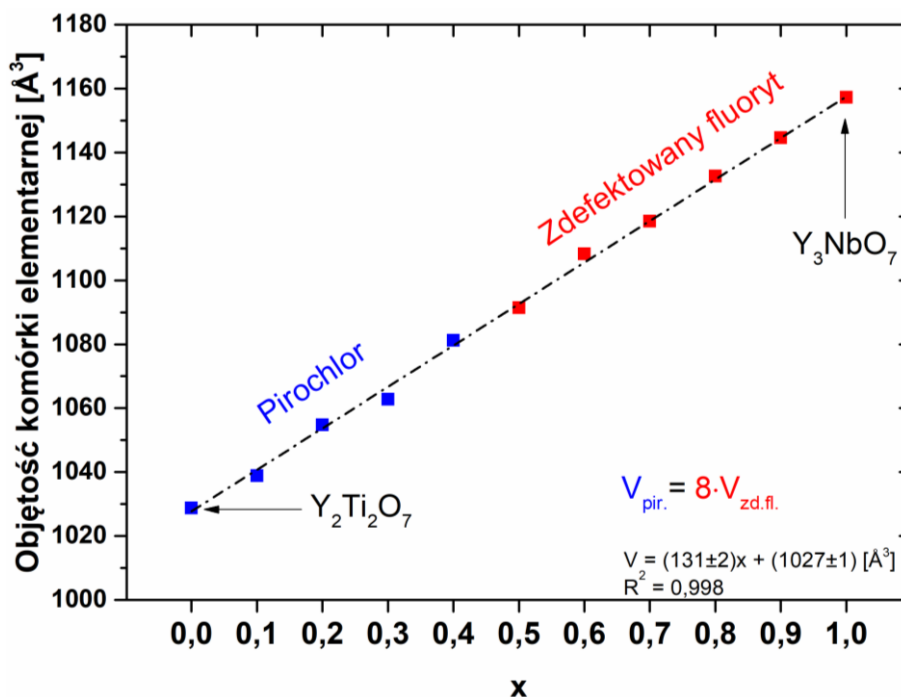
Koncentracja defektów protonowych rośnie liniowo wraz ze wzrostem zawartości tytanu w związkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Wzrost koncentracji defektów protonowych wynika stąd, że tytan zastępując niob wywołuje powstanie wakansów tlenowych. Najwyższą wartość otrzymano dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$, która wyniosła $7,57 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol]. Jest to wartość znacznie niższa niż w najlepszych przewodnikach protonowych. Dla porównania, wartości $[OH^*]$ przewodników protonowych z rodziny $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ dla $x = 0; 0,2; 0,3$ i $0,4$ w $300^\circ C$ są rzędu $0,1$ [mol/mol] w zależności od zawartości itru w podsieci cyrkonu [96]. Z kolei, koncentracja defektów protonowych dla próbki materiału $La_{0,99}Ca_{0,01}NbO_4$ w $300^\circ C$, która jest również przewodnikiem protonowym, wynosi $4 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol] [97].

8.2 Właściwości strukturalne i termiczne $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$

Roztwory stałe niobianu itru i tytanianu itru $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ w dużym zakresie x były jednofazowe. Miały one strukturę pirochloru w zakresie $0 \leq x \leq 0,4$, natomiast, strukturę zdefektowanego fluorytu w zakresie $0,5 \leq x \leq 1$. Jednak w próbkach $Y_{2,5}Ti_{1,0}Nb_{0,5}O_7$, $Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$, $Y_{2,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_7$, $Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$ zaobserwowano niewielkie dodatkowe refleksy dla $2\theta = 37^\circ$ i $2\theta = 47^\circ$. Sugerują one obecność fazy pirochloru (rysunek 7.3), ponieważ jak wspomniano w poprzednim podrozdziale, oraz w pracach [23,24], w strukturze zdefektowanego fluorytu mogą tworzyć się domeny pirochlorowe. Ponadto, przy przejściu ze struktury pirochloru do struktury fluorytu, tj. pomiędzy związkami $A_2B_2O_7$ i AO_2 występuje nieporządek strukturalny, który został opisany w pracach [98,99]. W związku z tym w analizie Rietvelda podjęto próby dopasowania każdego z dyfraktogramów w roztworach stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ jednocześnie dwiema fazami – Y_3NbO_7 oraz $Y_2Ti_2O_7$. Jednak jakość dopasowania w każdym przypadku była niska, a otrzymane wyniki nie były

spójne. Stwierdzono zatem, że w całym zakresie roztworu stałego występuje jedna dominująca faza, z niewielką zawartością dodatkowej fazy w próbkach których $x = 0,5; 0,6; 0,7; 0,8$.

Na podstawie analizy Rietvelda wyznaczono parametr komórki elementarnej fluorytu oraz pirochloru. Stwierdzono, że parametr komórki elementarnej rośnie wraz ze wzrostem zawartości niobu (tabela 7.3).

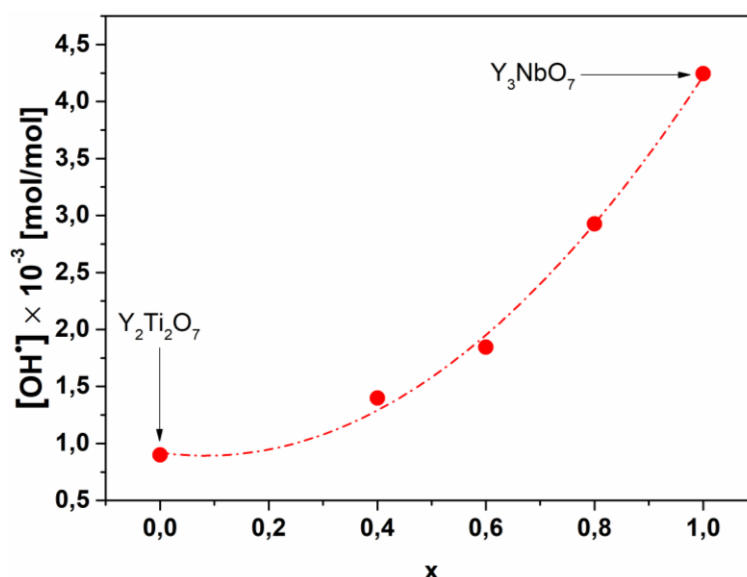


Rysunek 8.5 Zależność objętości znormalizowanej komórki elementarnej od zawartości x w roztworach stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Czarną przerywaną linią zaznaczono liniowe dopasowanie, którego parametry przedstawiono w prawym dolnym rogu wykresu

Ponieważ komórka elementarna pirochloru zawiera osiem, a komórka fluorytu jedną cząsteczkę $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, aby porównywać objętości komórek elementarnych tych dwóch struktur, pomnożono objętości komórek zdefektowanego fluorytu przez 8. Zależność w ten sposób znormalizowanych objętości komórek elementarnych od zawartości niobu przedstawiono na rysunku 8.5. Rysunek pokazuje ciekawy wynik że, pomimo zmiany symetrii struktury krystalicznej, zależność objętości komórki elementarnej od zawartości niobu jest ciągła i liniowa w całym zakresie zmienności x . Taka zgodność może wynikać stąd, że w obu strukturach o rozmiarze komórki elementarnej decyduje wielkość ośmiościanów BO_6 [34] - w strukturze fluorytu, i pirochloru B odpowiada zastępującym się wzajemnie kationom niobu i tytanu.

Analiza wyników otrzymanych metodą termogravimetrii potwierdziła, że w każdym zbadanym związku roztworów stałych dochodzi do procesu uwodnienia. Po zmianie atmosfery z suchej na mokłą, obserwuje się wzrost masy. Wraz ze wzrostem x obserwuje

się większy wzrost. Wyznaczono koncentracje defektów protonowych roztworów stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ i przedstawiono na rysunku 8.6.



Rysunek 8.6 Koncentracja defektów protonowych w funkcji zawartości x w roztworach stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Czerwona krzywa jest krzywą pomocniczą

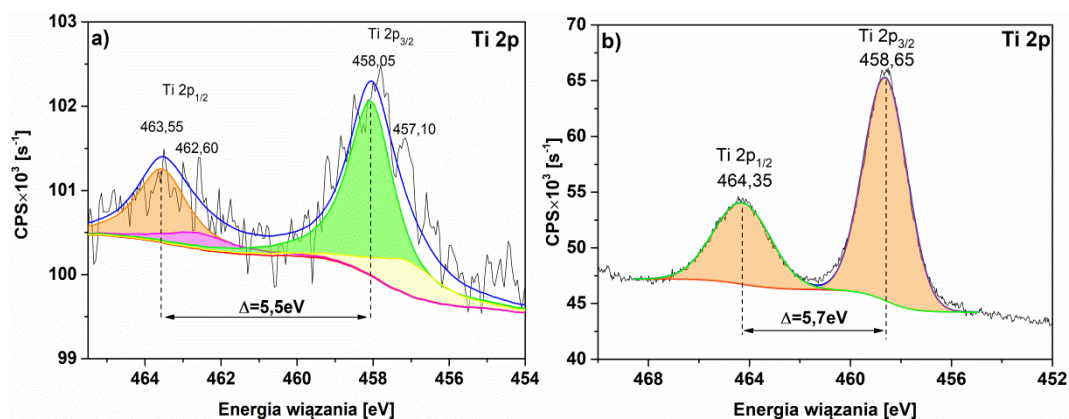
Koncentracja defektów protonowych jest względnie niska i wraz ze wzrostem wartości x , rośnie od wartości $0,9 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol] do $4,2 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol] odpowiednio dla $Y_2Ti_2O_7$ i Y_3NbO_7 . Oznacza to, że w przypadku roztworów stałych niobianu i tytanianu itru wzrost zawartości tytanu powoduje zmniejszenie koncentracji defektów protonowych. W tych materiałach tytan nie pełni roli domieszki akceptorowej, zatem nie wpływa na koncentrację wakansów tlenowych. Różna koncentracja defektów protonowych może wynikać ze stechiometrii tlenków.

Dzięki pomiarom ciepła właściwego w zakresie niskich temperatur wyznaczono temperatury Debye'a, Einsteina, oraz współczynnik Sommerfelda. W tym przypadku współczynnik Sommerfelda był, zgodnie z oczekiwaniem bliski zera, tzn. $[0,1 \pm 0,1]$ $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. W porównaniu do grupy materiałów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, tytanian itru charakteryzował się najwyższymi wartościami θ_E , θ_D , (odpowiednio 125 K oraz 691K). Wartość temperatury Debye'a jest w zakresie cytowanym w literaturze. Zakres ten jest bardzo szeroki a wartości temperatur Debye'a są albo obliczone, albo założone. Na przykład, wyniki otrzymane przez M. Johnsona i in. były zgodne z obliczoną wartością $\theta_D=970$ K [100], a C. Bryana i in. przyjął wartość $\theta_D=280$ K [101]. Niska temperatura Einsteina, podobnie jak w przypadku niobianu itru, świadczy o obecności fononów optycznych o niskich częstościach. Wyniki badań optycznych w podczerwieni wskazują, że w $Y_2Ti_2O_7$ obserwuje się fonony o liczbie falowej 105 cm^{-1} [102].

Pomiary dylatometryczne, dzięki którym wyznaczono liniowy współczynnik rozszerzalności termicznej $Y_2Ti_2O_7$, pokazują, że w badanym zakresie temperatur materiał charakteryzuje się jednakowym współczynnikiem α (rysunek 7. 16). Wartość TEC nie różni

się znacząco, od TEC materiałów z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, co sugeruje, że niobian itru oraz tytanian itru charakteryzują się podobnymi własnościami termicznymi.

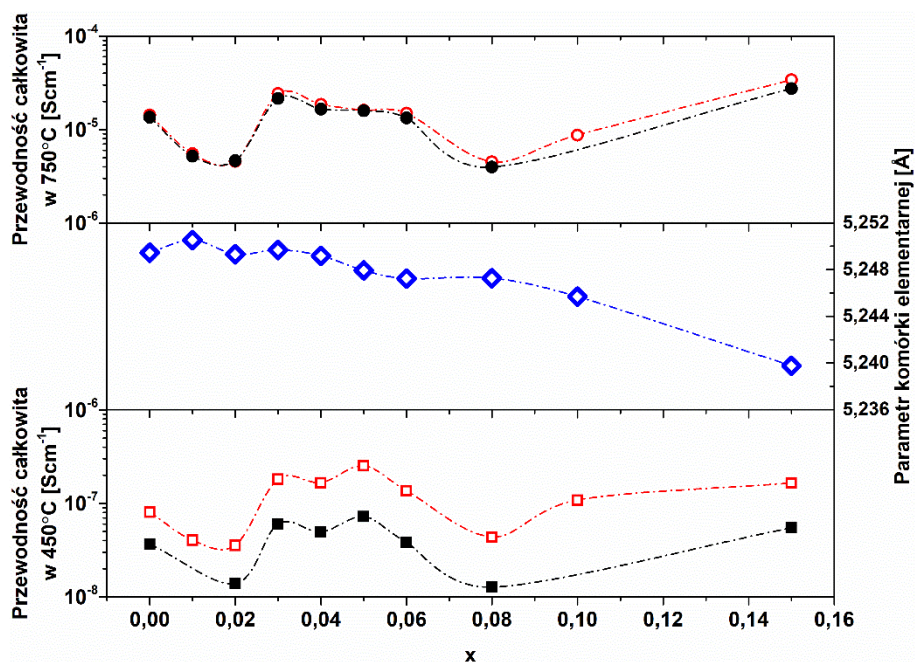
Analiza widm XPS tytanianu itru pokazała, że itr występuje w strukturze zgodnie z założonym stopniem utlenienia, tj. Y^{3+} . Porównując pasma tytanu w widmach $Y_2Ti_2O_7$ i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$, widać dużą różnicę w jakości i intensywności sygnału, która jest wyższa dla tytanianu itru (rysunek 8.7). W związku z tym, jednoznacznie określono stopień utlenienia tytanu w $Y_2Ti_2O_7$ jako Ti^{4+} .



Rysunek 8.7 Porównanie pasm Ti 2p dla: a) $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ b) $Y_2Ti_2O_7$

8.3 Właściwości elektryczne $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$

Aby zilustrować zależność przewodności elektrycznej $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ od zawartości tytanu, wykreślono (rysunek 8.8) wartości przewodności całkowitej w dwóch wybranych temperaturach, zmierzonej w atmosferze powietrza mokrego i suchego dla wszystkich próbek. Temperatury, w których przedstawiono wartości przewodności wybrano tak, aby jedna była powyżej ($750^{\circ}C$), a druga poniżej ($450^{\circ}C$) temperatury $500^{\circ}C$, w której przebiegi zależności przewodności od temperatury (rysunek 7.23) zmieniają nachylenie. Na rysunku 8.8 pokazano także zależność parametru komórki elementarnej od x.



Rysunek 8.8 Zależność przewodności całkowitej w 750°C i w 450°C oraz parametru komórki elementarnej od x w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Symbole czerwone – mokre powietrze, symbole czarne – suche powietrze

Na podstawie rysunku 8.8 można zauważyć dwie charakterystyczne cechy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Pierwszą z nich jest to, że przewodności całkowite zmierzone w atmosferze mokrego powietrza (czerwone punkty), są wyższe w porównaniu do przewodności całkowitej w atmosferze suchej (czarne punkty). Różnice te są bardziej widoczne w temperaturze 450°C, co świadczy o większym udziale przewodnictwa protonowego w zakresie niższych temperatur. Wiadomo również, że energie aktywacji przewodnictwa są niższe w powietrzu mokrym niż w suchym (tabela 7.7). Można zatem stwierdzić, że w temperaturze około 500°C dochodzi do zmiany mechanizmu przewodzenia. Oznacza to, że w temperaturze około 500°C spada koncentracja lub ruchliwość defektów protonowych i/lub zwiększa się ruchliwość jonów tlenowych, więc udział protonów w przewodnictwie całkowitym maleje. Oznacza to, że w zakresie wyższych temperatur dominuje przewodnictwo jonów tlenowych.

Drugą interesującą właściwością $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, widoczną na rysunku 8.8 jest obecność pewnej zbieżności pomiędzy zależnością parametru komórki elementarnej oraz wartości przewodności od zawartości tytanu, x . Zgodnie z zaproponowanym równaniem reakcji domieszkowania (równanie 3.2), wraz ze wzrostem zawartości tytanu, koncentracja wakansów tlenowych zwiększa się. Powinno to doprowadzić do zwiększenia przewodności całkowitej. Jednak ze względu na to, że nie obserwuje się jednoznacznej zależności na rysunku 8.8, prawdopodobnie, jednocześnie występuje inny efekt, który wpływa na obniżenie przewodności. Może to być np. efekt klastrowania wakansów tlenowych, które zostało opisane dla związków z niecałkowicie obsadzoną podsiecią anionową, np. w niestechiometrycznym tlenku ceru $CeO_{2-\delta}$ [28]. Klastrowanie może

wpływać zarówno na parametr komórki elementarnej jak i na przewodność elektryczną. Analiza rysunku 8.8 wskazuje na istnienie kilku zakresów, w których zmienia się monotoniczność zarówno parametru komórki jak i przewodności. Sugeruje to obecność więcej niż jednego procesu, np. powstawanie klastrów o krótkim i średnim zasięgu, które mogą się tworzyć w różnych zakresach zawartości tytanu. W pracy [5] zaproponowano, że w związkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ mogą również tworzyć się domeny pirochlorowe, które także mogą wpływać na obniżenie poziomu przewodności. Jednak z wyników XAS wynika, że otoczenie lokalne nie ulega zmianie wskutek zastąpienia niobu tytanem. Ta hipoteza, jest zatem mało prawdopodobna.

Wyniki badań przewodności elektrycznej w atmosferze wodoru oraz w atmosferach o różnych parcjalnych ciśnieniach tlenu, pO_2 , dostarczyły dodatkowych informacji dotyczących typów dominujących nośników ładunku uczestniczących w przewodnictwie całkowitym w różnych warunkach.

Pomiary przewodności elektrycznej przeprowadzone w atmosferze wodoru pokazały, że przewodność całkowita w wodrze $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ jest wyższa niż w powietrzu. Wynik ten sugeruje wkład składowej elektronowej do przewodności całkowitej w warunkach redukujących. Wskazuje na to również niewielka różnica pomiędzy wartościami przewodności przy zmianie atmosfery z suchej na moką. Jednak w zakresie temperatur poniżej temperatury $500^\circ C$, w której przebiegi zależności przewodności od temperatury (rysunek 7.24) zmieniają nachylenie, przewodność w wodrze mokrym jest nieco wyższa niż w wodrze suchym. Ponadto, wartości energii aktywacji w zakresie niższych temperatur nie różnią się znacząco w porównaniu między atmosferą wodoru i powietrza. Można zatem sądzić, że w tych warunkach defekty protonowe uczestniczą w całkowitym przewodnictwie. W zakresie wyższych temperatur, zarówno w atmosferze suchego- jak i mokrego wodoru, energie aktywacji przewodnictwa są wyższe niż odpowiednio w atmosferze powietrza. Przykładowo dla próbki $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-δ}$ energia aktywacji w temperaturach $750^\circ C - 550^\circ C$ w suchym powietrzu wynosi $1,23 eV$, a w suchym wodrze $1,65 eV$.

Analiza zależności wartości przewodności całkowitej niobianu itru od pO_2 pokazała, że w zakresie od azotu do czystego tlenu (odpowiednio 10^{-6} atm. i 1 atm.), przewodności nie zmieniają się znacząco. Zgodnie z diagramem Brouwera (rysunek 2.1) ten zakres ciśnień parcjalnych tlenu odpowiada zakresowi, w którym koncentracja wakansów tlenowych jest taka sama jak koncentracja tlenu międzywęzłowego, więc w tym zakresie ciśnień parcjalnych tlenu, w warunkach suchych, materiał jest przewodnikiem jonów tlenu. Zależności te są spójne z wynikami otrzymanymi przez innych autorów [23,103] dla tego materiału. Natomiast, jak pokazały również badania prowadzone w wodrze, w atmosferach silnie redukujących, niobian itru wykazuje przewodnictwo typu n. Ze względu na brak punktów pomiarowych pomiędzy $pO_2 = 10^{-28}$ atm., a 10^{-6} atm., nie jest możliwe

oszacowanie nachylenia prostej, więc nie można określić, czy zachodzi równość $n=2[v_0^{**}]$, czy dla której $n \sim pO_2^{-1/6}$ lub $[Ti]=2[v_0^{**}]$ dla której $n \sim pO_2^{-1/4}$.

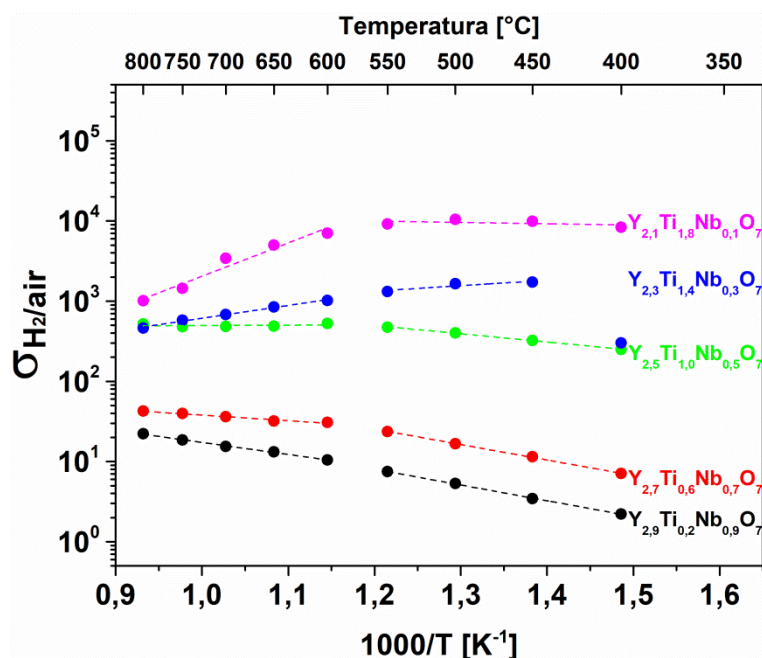
Wiedząc, że we wszystkich badanych materiałach, w powietrzu mokrym przewodność elektryczna, szczególnie w zakresie niskich temperatur była znacząco wyższa niż przewodność w suchym powietrzu można postawić wniosek, że w powietrzu mokrym, materiały charakteryzują się przewodnictwem protonowym. Wyniki te są spójne z wynikami TG, które pokazały że w materiałach dochodzi do procesu uwodnienia.

8.4 Właściwości elektryczne $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$

Właściwości elektryczne roztworów stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ są w wielu aspektach podobne do właściwości niobianu itru domieszkowanego tytanem. Jednym z podobieństw jest wpływ atmosfery na przewodność elektryczną. Przewodności całkowite roztworów stałych zmierzone w mokrym powietrzu są wyższe w porównaniu z odpowiednimi wartościami w suchym powietrzu, jednak różnice te są małe. Ponadto, energie aktywacji przewodnictwa są niższe w porównaniu z odpowiednimi wartościami w suchym powietrzu. Wszystkie materiały z grupy roztworów stałych tytanianu i niobianu itru charakteryzowały się pewnym udziałem przewodnictwa protonowego. Warto podkreślić, że w próbkach o niskiej zawartości tytanu wpływ obecności pary wodnej na całkowitą przewodność był największy spośród badanych roztworów stałych. Jednocześnie badania termogravimetryczne pokazały, że koncentracja defektów protonowych rośnie wraz ze wzrostem wartości x , od wartości $0,9 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol] do $4,2 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol] odpowiednio dla $Y_2Ti_2O_7$ i Y_3NbO_7 .

Otrzymana zależność przewodności w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu (rysunek 7.27 b) pozwoliła, w przypadku materiału $Y_2Ti_2O_7$, na wyznaczenie zakresu ciśnień parcjalego tlenu, w którym przewodność całkowita się nie zmienia znacząco. Otrzymany zakres pO_2 pomiędzy czystym azotem (10^{-6} atm.), a powietrzem ($\sim 10^{-0,6}$ atm.) jest zgodny z wynikiem pokazanym w pracy [36]. Zaobserwowano również niewielki wzrost przewodności, w atmosferze czystego tlenu oraz znacznie wyższą przewodność w atmosferach redukujących. Pierwsza tendencja jest związana ze wzrostem udziału przewodnictwa dziurowego, a druga elektronowego. Bardzo duży wpływ atmosfery redukującej na przewodność wszystkich materiałów z grupy roztworów stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ zaobserwowano także porównując wyniki pomiarów wykonane w powietrzu i wodorze (tabele 7.9 i 7.10). Wyniki pokazują, że energie aktywacji przewodnictwa w wodorze są (odpowiednio wyższe to znaczy np. wyższe o 0,1 eV) wyższe od odpowiednich wartości otrzymanych w powietrzu. Jednocześnie, wartości przewodności całkowitej są wyższe co najmniej o rząd wielkości.

Aby jakościowo przeanalizować relacje pomiędzy udziałami różnych nośników ładunku w całkowitym przewodnictwie obserwowanym w różnych atmosferach i zakresach temperatur, wykreślono stosunek przewodności zmierzonej w wodorze do przewodności w powietrzu (w obu przypadkach atmosfera zawierała parę wodną), w funkcji temperatury, dla wybranych próbek roztworów stałych. Otrzymaną zależność przedstawiono na rysunku 8.9. Wykres nie pokazuje wszystkich wyników, ale analogiczne zależności otrzymano także w atmosferze suchej oraz dla pozostałych składów roztworów stałych. Można zauważyć, że zawartość molowa tytanu w stosunku do zawartości pozostałych kationów decyduje zarówno o wartości stosunku przewodności w wodorze do przewodności w powietrzu jak i o tym, czy stosunek ten rośnie, czy maleje w funkcji temperatury. W każdej próbce w temperaturze około 550°C dochodzi do zmiany nachylenia prostych. Wraz ze wzrostem zawartości tytanu w próbkach $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ zmieniają się kąty nachylenia prostych, co świadczy o zmianach energii aktywacji dominujących mechanizmów przewodnictwa w wodorze i powietrzu.



Rysunek 8.9 Stosunek przewodności w mokrym wodorze do przewodności w mokrym powietrzu w funkcji temperatury dla $Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$, $Y_{2,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_7$, $Y_{2,5}Ti_{1,0}Nb_{0,5}O_7$, $Y_{2,3}Ti_{1,4}Nb_{0,3}O_7$, $Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$

Wiedząc, że udział defektów protonowych w całkowitym przewodnictwie jest mały można przyjąć, że o wartości stosunku przewodności w różnych atmosferach decyduje relacja pomiędzy przewodnictwem jonów tlenu i przewodnictwem elektronowym.

Dla związku w którym jest najwięcej tytanu, tj. $Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$ przewodność w atmosferze mokrego wodoru jest o ponad 3 rzędy wyższa niż przewodność w mokrym powietrzu. W związku tym zaobserwowano również, że obecność pary wodnej w atmosferze powietrza bardzo nieznacznie zwiększała przewodność. Ponieważ obecność pary wodnej w wodorze zmniejsza, a nie zwiększa przewodność, to znaczy, że przewodność wynika z procesu

redukcji w wodorze prowadzącego do pojawienia się elektronów, a nie z powstawania defektów protonowych. Można, zatem, stwierdzić, że udział defektów protonowych w przewodnictwie całkowitym $Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$ oraz innych roztworów stałych o dużej zawartości tytanu jest mały, głównymi nośnikami ładunku w powietrzu są jony tlenu, natomiast w atmosferze wodoru - elektrony.

Dla próbki $Y_{2,5}Ti_{1,0}Nb_{0,5}O_7$ przewodność zmierzona w wodorze w każdej temperaturze jest około $5 \cdot 10^2$ razy wyższa od przewodności zmierzonej w powietrzu a stosunek przewodności nie zmienia się znacząco wraz ze zmianą temperatury. W tej próbce zaobserwowano najmniejszą różnicę pomiędzy energiami aktywacji przewodnictwa w mokrym wodorze i mokrym powietrzu (odpowiednio 1,18 eV i 1,16 eV) w zakresie wyższych temperatur i nieco większą (1,06 eV i 1,23 eV) w zakresie niższych temperatur. Dla próbek o niskiej zawartości tytanu, $Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$ i $Y_{2,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_7$, stosunek przewodności w wodorze do przewodności w powietrzu ma najniższą wartość i rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Można, zatem stwierdzić, że mniejsza zawartość tytanu oznacza mniejszą koncentrację elektronów i mniejszy ich wkład do całkowitej przewodności materiału.

9. Podsumowanie

Niniejsza rozprawa doktorska obejmuje badania właściwości strukturalnych, termicznych i elektrycznych dwóch grup materiałów ceramicznych: domieszkowanego tytanem niobianu itru $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ oraz roztworów stałych niobianu itru i tytanianu itru $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Obie grupy tlenków składają się z itru, niobu, tytanu i tlenu, przy czym zmieniano zawartość tytanu w stosunku do zawartości pozostałych kationów. Głównym celem pracy było przeanalizowanie wpływu obecności i zawartości tytanu na właściwości badanych tlenków oraz przestudiowanie występowania przewodnictwa protonowego w tych związkach. W szczególności, wyznaczono i przeanalizowano następujące właściwości: objętość komórki elementarnej, rozszerzalność cieplną, ciepło właściwe, stopień utlenienia oraz lokalne otoczenie tytanu, niobu i itru, koncentrację defektów protonowych i zależność temperaturową przewodności elektrycznej w różnych atmosferach.

Wszystkie badane materiały zostały wytworzone metodą syntezy w fazie stałej. Wytworzono jednofazowe materiały w zakresie od Y_3NbO_7 do $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}$, przy czym 15% mol. tytanu uznano za granicę jego rozpuszczalności. Również w przypadku roztworów stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ przy x w zakresie $0 \leq x \leq 0,4$ i $0,9 \leq x \leq 1$ otrzymano odpowiednio jednofazowe pirochlory i zdefektowane fluoryty. Materiały o strukturze zdefektowanego fluorytu i x od 0,5 do 0,8 zawierały bardzo niewielką ilość fazy pirochlorowej.

Obecność tytanu w obu badanych grupach związków powodowała zmniejszenie objętości komórki elementarnej. W związkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ zależność ta nie jest w pełni monotoniczna, natomiast w roztworach stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ objętość komórki elementarnej maleje liniowo wraz ze wzrostem zawartości tytanu. Oszacowano, że 88% jonów tytanu w niobianie itru jest na +4 stopniu utlenienia, a ich liczba koordynacyjna wynosi 6 i 4. W związku z tym, zaproponowano, że tytan ma otoczenie oktaedryczne lub tetraedryczne. Stwierdzono, że otoczenie lokalne pozostałych kationów jest takie samo w niobianie itru i niobianie itru z dodatkiem tytanu.

Wartości liniowych współczynników rozszerzalności termicznej dla Y_3NbO_7 , $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-δ}$, $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-δ}$, $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-δ}$, oraz $Y_2Ti_2O_7$ są podobne i wynoszą około $10 \times 10^{-6} K^{-1}$. Dodatek tytanu nie wpływa znacząco na wartość współczynnika rozszerzalności, co świadczy o tym, że obecność tytanu nie wprowadza znaczącego zaburzenia uporządkowania do struktury.

Wartości temperatury Debye'a materiałów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ są w zakresie od 453 K do 562 K, przy czym najwyższą temperaturę θ_D ma niedomieszkowany niobian itru, natomiast temperatura Einsteina jest między 105 K i 110 K. Temperatury Debye'a i Einsteina $Y_2Ti_2O_7$ są wyższe i wynoszą odpowiednio 691 K i 125 K. Tlenki $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-δ}$ zawierające tytan charakteryzowały się niższymi o około 100 K temperaturami Debye'a niż materiał

niedomieszkowany. Wyniki nie pozwoliły na jednoznaczne stwierdzenie czy θ_D zależy od zawartości tytanu. Stwierdzono, że obniżenie wartości θ_D nie ma związku z mniejszą masą molową tlenków zawierających tytan, natomiast rozważono możliwość związku θ_D z obecnością wakansów tlenowych. Temperatura Einsteina nie ulega znaczącym zmianom w stosunku do materiału niedomieszkowanego co oznacza, że obecność domieszki nie wpływa na częstości fononów optycznych. Niska wartość temperatury Einsteina sugeruje, że w niobianie itru z domieszką tytanu jak i w tytanianie itru, obecne są fonony optyczne o niskich częstościach.

W obydwu grupach materiałów zaobserwowano wzrost masy w atmosferze zawierającej parę wodną. Oznacza to, że materiały uwadniają się na skutek reakcji pary wodnej z wakansami tlenowymi występującymi w strukturze i powstają w nich defekty protonowe. Koncentracja defektów protonowych w grupie związków $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ jest między $4,2 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol] a $7,57 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol], natomiast w $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ między $0,9 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol] a $4,2 \cdot 10^{-3}$ [mol/mol]. Koncentracja defektów protonowych w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ rośnie, a w $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ maleje wraz ze wzrostem zawartości Ti, gdyż tytan w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ jest domieszką akceptorową powodującą powstanie wakansów tlenowych a w $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ nie wpływa on na stechiometrię w podsieci tlenu.

Analiza otrzymanych wyników przewodności w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ i $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ potwierdziła, że oba materiały, w zakresie średnich ciśnień parcjalnych tlenu (10^{-6} atm. – $10^{-0,6}$ atm.) są przewodnikami jonowymi jonów tlenu. Wszystkie materiały wykazują również przewodnictwo protonowe w atmosferze nasyconej parą wodną. Udział defektów protonowych w przewodnictwie całkowitym jest widoczny w zakresie temperatur poniżej około 500° C, w której obserwuje się zmianę energii aktywacji przewodnictwa. W grupie materiałów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ przewodnictwo protonowe jest znaczące (przewodność całkowita w powietrzu mokrym do 8 razy wyższa niż w suchym), natomiast w roztworach stałych udział przewodnictwa protonowego jest znacznie mniejszy. W obydwu grupach materiałów, warunki redukujące powodują pojawienie się przewodnictwa elektronowego. Wraz ze wzrostem zawartości tytanu, wpływ atmosfery redukującej na przewodnictwo rośnie.

W obu grupach badanych tlenków wpływ zawartości tytanu na wartość przewodności elektrycznej w całym badanym zakresie temperatur był niemonotoniczny. W materiałach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, zauważono ciekawą zbieżność pomiędzy zależnością wartości przewodności elektrycznej i parametru komórki elementarnej od zawartości tytanu. Postawiono hipotezę, że może być to związane z klastrowaniem defektów w strukturze.

Podsumowując, wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej pokazują, że postawione cztery tezy badawcze związane z własnościami strukturalnymi i elektrycznymi związków krystalizujących z strukturze zdefektowanego fluorytu lub strukturze pirochloru zostały potwierdzone.

10. Spis rysunków i tabel

Rysunki:

Rysunek 2.1 Diagram Brouwera dla tlenku z odstępstwem od stechiometrii w podsieci tlenowej	8
Rysunek 2.2 Mechanizm Grotthussa przewodnictwa protonowego	9
Rysunek 2.3 Mechanizm nośnikowy przewodnictwa protonowego	9
Rysunek 3.1 Komórka elementarna Y_3NbO_7 narysowana w programie VESTA [26]. Kolor czerwony – jon tlenu, kolor niebieski – jon itru, kolor zielony – jon niobu, kolor biały – wakans tlenowy	10
Rysunek 3.2 Zaburzenie lokalnego uporządkowania w strukturze Y_3NbO_7 [27]. Kolor biały – itr, zielony – niob, czerwony – tlen. Czarne okręgi – miejsca, w których jony tlenowe otoczone są wyłącznie jonami itru, czerwone kwadraty – miejsca, w których jony tlenu otoczone są zarówno jonami itru i niobu	11
Rysunek 4.1 Komórka elementarna tytanianu itru. Kolor czerwony – jony tlenu, kolor niebieski – jony tytanu, kolor zielony – jony itru. Rysunek wykonany w programie VESTA: [26]	13
Rysunek 4.2 Luka tetraedryczna	14
Rysunek 5.1 Schemat dyfrakcji Braggów zachodzącej na płaszczyznach krystalicznych... 16	
Rysunek 5.2 Schemat budowy skaningowego mikroskopu elektronowego	19
Rysunek 5.3 Zrzut ekranu z programu ImageJ podczas wyznaczania średniej wielkości ziaren.....	21
Rysunek 5.4 Pasma niobu 3d. Kolor niebieski – dane pomiarowe, kolor czerwony – tło. a) tło liniowe, b) tło typu Tougaard, c) tło typu Shirleya	22
Rysunek 5.5 a) Przykładowe wykresy Nyquista oraz b) Bodego.....	30
Rysunek 5.6 Graficzna interpretacja wykresu Nyquista z modelem: a) RQ, b) RC	31
Rysunek 5.7 Zastosowany model obwodu zastępczego.....	32
Rysunek 5.8 Schemat układu pomiarowego do elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej.....	33
Rysunek 6.1 Uproszczony schemat procesu syntezy.....	35

Rysunek 7.1 a) Dyfraktogramy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_7$ dla $x \leq 0,2$ b) zbliżenie zakresu kątów, w którym obecne są refleksy związku Y_2TiO_5 na dyfraktogramach próbek $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$, $Y_3Nb_{0,82}Ti_{0,18}O_{7-\delta}$ oraz $Y_3Nb_{0,80}Ti_{0,20}O_{7-\delta}$	38
Rysunek 7.2 Dyfraktogramy Y_3NbO_7 zarejestrowane w różnych temperaturach	39
Rysunek 7.3 Dyfraktogramy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ dla $0 \leq x \leq 1$	39
Rysunek 7.4 Graficzne przedstawienie wyniku analizy Rietvelda: a) $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$, b) $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$. Czerwone punkty – dane doświadczalne, czarna krzywa – dopasowanie, zielone kreski – pozycje Bragga, niebieska krzywa – krzywa różnicowa	40
Rysunek 7.5 Zależność parametru komórki elementarnej od zawartości tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Niebieska krzywa służy jedynie jako graficzna reprezentacja. Niepewność odpowiada wielkości punktów pomiarowych	41
Rysunek 7.6 Parametr komórki elementarnej w funkcji temperatury dla Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$. Niepewności pomiarowe odpowiadają wielkości punktów pomiarowych	42
Rysunek 7.7 Graficzne przedstawienie wyników analizy Rietvelda: a) $Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$ b) $Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$. Czerwone punkty – dane doświadczalne, czarna krzywa – dopasowanie, niebieska krzywa – krzywa różnicowa	43
Rysunek 7.8 Zdjęcia mikrostruktury powierzchni – lewa kolumna, i przetomów – prawa kolumna, dla próbek $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ oraz $Y_2Ti_2O_7$	45
Rysunek 7.9 Poglądowe widma XPS a) $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ b) $Y_2Ti_2O_7$	46
Rysunek 7.10 Graficzna analiza pasm: a) Y_{3d} b) Nb_{3d} c) Ti_{2p} d) O_{1s} dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$...	47
Rysunek 7.11 Widmo absorpcji przy krawędzi absorpcji YK dla Y_2O_3 , $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ (x od 0 do 0,15) oraz $Y_2Ti_2O_7$	48
Rysunek 7.12 Widmo absorpcji przy krawędzi absorpcji NbK dla Nb_2O_5 , NbO_2 , $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ od x = 0 do x = 0,15	48
Rysunek 7.13 Widmo absorpcji przy krawędzi absorpcji TiK dla TiO_2 , $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ od x = 0,02 do x = 0,15, oraz $Y_2Ti_2O_7$	49
Rysunek 7.14 Analiza struktury przedkrawędziowej przy krawędzi absorpcji TiK dla $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$	50
Rysunek 7.15 Oscylacje atomowe dla wybranych próbek za krawędzią absorpcji: a) YK b) NbK.....	51

Rysunek 7.16 Wydłużenie względne w funkcji temperatury dla trzech wybranych próbek	52
Rysunek 7.17 Zależność molowego ciepła właściwego od temperatury dla Y_3NbO_7 w zakresie temperatur od 2K do 300 K	54
Rysunek 7.18 Wykres zależności CTT^2 dla $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$	54
Rysunek 7.19 Zależność $C_{fon} \cdot T^{-3}(T)$ dla $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$	55
Rysunek 7.20 Zależność zmiany masy dla Y_3NbO_7 , $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$, $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$ i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$. Przerwaną pionową prostą zaznaczono czas, w którym nastąpiła zmiana atmosfery pomiaru	56
Rysunek 7.21 Zależność zmiany masy od czasu dla Y_3NbO_7 , $Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$, $Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$, $Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$, $Y_2Ti_2O_7$	57
Rysunek 7.22 Wykres impedancji na płaszczyźnie zespolonej Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ zmierzone w atmosferze suchego i mokrego powietrza w temperaturze 750°C.....	58
Rysunek 7.23 Przewodność całkowita w funkcji temperatury. a) Y_3NbO_7 , b) $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$. Symbole czerwone oznaczają przewodność zmierzoną w mokrym powietrzu, symbole czarne – w powietrzu suchym. Linie ciągłe są to proste z których wyznaczono energie aktywacji	59
Rysunek 7.24 Przewodność całkowita w funkcji temperatury dla: a) $Y_3Nb_{0,98}Ti_{0,02}O_{7-\delta}$ b) $Y_3Nb_{0,96}Ti_{0,04}O_{7-\delta}$ c) $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$ d) $Y_3Nb_{0,92}Ti_{0,08}O_{7-\delta}$. Symbole czerwone oznaczają przewodność zmierzoną w mokrym wodorze, symbole czarne – w wodorze suchym.....	61
Rysunek 7.25 Przewodność całkowita w funkcji temperatury dla: a) $Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$ b) $Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$ c) $Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$ d) $Y_{2,2}Ti_{1,6}Nb_{0,2}O_7$. Kolor czerwony – mokre powietrze, kolor czarny – suche powietrze	62
Rysunek 7.26 Przewodność całkowita w funkcji temperatury dla: a) $Y_{2,8}Ti_{0,4}Nb_{0,8}O_7$ b) $Y_{2,6}Ti_{0,8}Nb_{0,6}O_7$ c) $Y_{2,4}Ti_{1,2}Nb_{0,4}O_7$ d) $Y_{2,2}Ti_{1,6}Nb_{0,2}O_7$. Kolor czerwony – mokry wodór, kolor czarny – suchy wodór	64
Rysunek 7.27 Przewodność całkowita w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu dla a) Y_3NbO_7 b) $Y_2Ti_2O_7$ zmierzona w temperaturze 800°C i 700°C w atmosferze suchego powietrza ..	65
Rysunek 8.1 Zależność objętości komórki elementarnej od zawartości tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Niebieska krzywa służy jedynie jako reprezentacja graficzna trendu	68

Rysunek 8.2 Unormowany współczynnik absorpcji w funkcji energii centroidu otrzymany w $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ oraz tlenków, w których jony tytanu występowały w różnych otoczeniach, na podstawie: [76–78].....	70
Rysunek 8.3 Otoczenie lokalne kationów w strukturze $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Kolor zielony – jon tytanu w położeniu niobu; kolor niebieski – pozostałe kationy (dla uproszczenia rysunku nie rozróżniono itru i niobu), kolor czerwony – jony tlenu. a) Wielościan koordynacyjny kationu w idealnej strukturze fluorytu, b) otoczenie oktaedryczne tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Przerywana szara linia jest osią symetrii powstałego oktaedru c) otoczenie tetraedryczne tytanu w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$	71
Rysunek 8.4 Koncentracja defektów protonowych w funkcji ilości domieszki tytanu w próbkach $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ w temperaturze 300°C.....	74
Rysunek 8.5 Zależność objętości znormalizowanej komórki elementarnej od zawartości x w roztworach stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Czarną przerywaną linią zaznaczono liniowe dopasowanie, którego parametry przedstawiono w prawym dolnym rogu wykresu	75
Rysunek 8.6 Koncentracja defektów protonowych w funkcji zawartości x w roztworach stałych $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$. Czerwona krzywa jest krzywą pomocniczą.....	76
Rysunek 8.7 Porównanie pasm Ti 2p dla: a) $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$ b) $Y_2Ti_2O_7$	77
Rysunek 8.8 Zależność przewodności całkowitej w 750°C i w 450°C oraz parametru komórki elementarnej od x w $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$. Symbole czerwone – mokre powietrze, symbole czarne – suche powietrze.....	78
Rysunek 8.9 Stosunek przewodności w mokrym wodorze do przewodności w mokrym powietrzu w funkcji temperatury dla $Y_{2,9}Ti_{0,2}Nb_{0,9}O_7$, $Y_{2,7}Ti_{0,6}Nb_{0,7}O_7$, $Y_{2,5}Ti_{1,0}Nb_{0,5}O_7$, $Y_{2,3}Ti_{1,4}Nb_{0,3}O_7$, $Y_{2,1}Ti_{1,8}Nb_{0,1}O_7$	81

Tabele:

Tabela 2.1 Wybrane przykłady symboli defektów punktowych w kryształach w notacji K-V	4
Tabela 2.2 Przykładowe reakcje tworzenia defektów zapisane w notacji K-V	4
Tabela 5.1 Zakresy pojemności charakterystyczne dla różnych procesów lub zjawisk elektrochemicznych [67].....	31

Tabela 6.1 Składy próbek z grupy $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$, wraz ze zmierzonymi, teoretycznymi i względnymi gęstościami	37
Tabela 6.2 Składy materiałów z grupy $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$, wraz ze zmierzonymi, teoretycznymi i względnymi gęstościami	37
Tabela 7.1 Parametry i objętości komórek elementarnych, współczynniki dopasowania R_{wp} oraz współczynnik χ^2 analizy Rietvelda dyfraktogramów $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$	41
Tabela 7.2 Współczynniki rozszerzalności struktury krystalicznej Y_3NbO_7 i $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$	42
Tabela 7.3 Parametry i objętości komórek elementarnych, współczynniki dopasowania R_{wp} oraz współczynniki χ^2 analizy Rietvelda dyfraktogramów $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$	43
Tabela 7.4 Średni rozmiar ziaren badanych materiałów	45
Tabela 7.5 Współczynniki rozszerzalności termicznej zbadanych próbek.....	52
Tabela 7.6 Ciepło właściwe w temperaturze 300 K, współczynniki Sommerfelda oraz temperatury Debye'a i Einsteina dla Y_3NbO_7 , $Y_3Nb_{0,95}Ti_{0,05}O_{7-\delta}$, $Y_3Nb_{0,90}Ti_{0,10}O_{7-\delta}$, $Y_3Nb_{0,85}Ti_{0,15}O_{7-\delta}$, $Y_2Ti_2O_7$	55
Tabela 7.7 Wartości energii aktywacji oraz przewodności całkowitej dla $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ zmierzone w powietrzu.....	60
Tabela 7.8 Wartości energii aktywacji oraz przewodności całkowitej dla $Y_3Nb_{1-x}Ti_xO_{7-\delta}$ zmierzone w wodrze	62
Tabela 7.9 Wartości energii aktywacji oraz przewodności całkowitej dla $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ zmierzone w powietrzu.....	63
Tabela 7.10 Wartości energii aktywacji oraz przewodności całkowitej dla $Y_{2+x}Ti_{2-2x}Nb_xO_7$ zmierzone w wodrze	65

11. Spis literatury

- [1] S.R. Bharadwaj, S. Varma, B.N. Wani, *Electroceramics for fuel cells, batteries and sensors*, Elsevier Inc., 2012. doi:10.1016/B978-0-12-385142-0.00016-7.
- [2] C.B. Diantonio, K.G. Ewsuk, Master sintering curve and its application in sintering of electronic ceramics, in: *Sinter. Adv. Mater. Relat. Titles Fundam. Process.*, n.d.
- [3] K. Uchino, Piezoelectric ceramics for transducers, in: *Ultrason. Transducers Mater. Des. Sensors, Actuators Med. Appl.*, 2012: pp. 70–116.
- [4] R.E. Newnham, T.R. Shrout, *Advanced Ceramics, Electronic Ceramics*, Kirk-Othmer *Encycl. Chem. Technol.* (2000). doi:10.1002/0471238961.0512050314052314.a01.
- [5] P. Winiarz, A. Mielewczyk-Gryń, S. Wachowski, P. Jasiński, A. Witkowska, M. Gazda, Structural and electrical properties of titanium-doped yttrium niobate, *J. Alloys Compd.* 767 (2018) 1186–1195. doi:10.1016/j.jallcom.2018.07.134.
- [6] J.E. Garbarczyk, *Przewodniki superjonowe. Związki interkalowane i nanojonika - wykład*, 2008.
- [7] Z. Kąkol, J. Żukrowski, *Materia skondensowana, E-Fizyka Pod. Fiz.* (2017). <http://home.agh.edu.pl/~kakol/efizyka/w37/main37a.htm>.
- [8] F.A. Kröger, H.J. Vink, Relations between the concentrations of imperfections in solids, *J. Phys. Chem. Solids.* 5 (1958) 208–223. doi:10.1016/0022-3697(58)90069-6.
- [9] C.M. Guldberg, P. Waage, *Studies Concerning Affinity*, *Forh. Vidensk. i Christ.* 35 (1864).
- [10] K. Singh, J. Nowotny, V. Thangadurai, Amphoteric oxide semiconductors for energy conversion devices: a tutorial review, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 1961–1972. doi:10.1039/C2CS35393H.
- [11] S. Darvish, H. Sabarou, S.K. Saxena, Y. Zhong, Quantitative Defect Chemistry Analysis and Electronic Conductivity Prediction of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Perovskite, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) E134–E140. doi:10.1149/2.0361509jes.
- [12] T.C. Grothuss, Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité Galvanique, *Ann. Chim. Phys.* 58 (1806) 54–74.
- [13] T. Miyake, M. Rolandi, Grothuss mechanisms : from proton transport in proton wires to bioprotonic devices, *J. Phys. Condens. Matter.* 28 (2016) 1–11. doi:10.1088/0953-8984/28/2/023001.
- [14] Z. Zuo, Y. Fu, A. Manthiram, E. Program, Novel Blend Membranes Based on Acid-Base Interactions for Fuel Cells, (2012) 1627–1644. doi:10.3390/polym4041627.
- [15] R. Thakkar, H. Patel, U.M.A. Chudasama, A comparative study of proton transport properties of zirconium phosphate and its metal exchanged phases, 30 (2007) 205–209.



- [16] Y. Doi, Y. Harada, Y. Hinatsu, Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides Ln_3NbO_7 (Ln=lanthanides), *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 709–715. doi:10.1016/j.jssc.2008.12.012.
- [17] L. An, A. Ito, T. Goto, Fabrication of transparent Lu_3NbO_7 by spark plasma sintering, *Mater. Lett.* 65 (2011) 3167–3169. doi:10.1016/j.matlet.2011.07.010.
- [18] K.-Y. Kim, A. Durand, J.-M. Heintz, A. Veillere, V. Jubera, Spectral evolution of Eu^{3+} -doped Y_3NbO_7 niobate induced by temperature, *J. Solid State Chem.* 235 (2016) 169–174. doi:10.1016/j.jssc.2015.12.023.
- [19] R. Abe, M. Higashi, K. Sayama, Y. Abe, H. Sugihara, Photocatalytic activity of R_3MO_7 and $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R=Y, Gd, La; M=Nb, Ta) for water splitting into H_2 and O_2 , *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 2219–26. doi:10.1021/jp0552933.
- [20] K.P.F. Siqueira, J.C. Soares, E. Granado, E.M. Bittar, A.M. de Paula, R.L. Moreira, A. Dias, Synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy of Ln_3NbO_7 (Ln=La, Pr, Nd, Sm-Lu) ceramics obtained by molten-salt synthesis, *J. Solid State Chem.* 209 (2014) 63–68. doi:10.1016/j.jssc.2013.10.015.
- [21] H.P. Rooksby, E.A.D. White, Rare-Earth Niobates and Tantalates of Defect Fluorite- and Weberite-Type Structures, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 94–96. doi:10.1111/j.1151-2916.1964.tb15663.x.
- [22] H. Yamamura, K. Matsui, K. Kakinuma, T. Mori, Electrical conductivity of the systems, $(\text{Y}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{NbO}_7$ (M=Ca, Mg) and $\text{Y}_3\text{Nb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_7$ (M'=Zr and Ce), *Solid State Ionics.* 123 (1999) 279–285. doi:10.1016/S0167-2738(99)00098-3.
- [23] A. Chesnaud, M.D. Braidă, S. Estradé, F. Peiró, A. Tarancón, A. Morata, G. Dezanneau, High-temperature anion and proton conduction in RE_3NbO_7 (RE=La, Gd, Y, Yb, Lu) compounds, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3051–3061. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.014.
- [24] L. López-Conesa, J.M. Rebled, M.H. Chambrier, K. Boulahya, J.M. González-Calbet, M.D. Braidă, G. Dezanneau, S. Estradé, F. Peiró, Local Structure of Rare Earth Niobates (RE_3NbO_7 , RE = Y, Er, Yb, Lu) for Proton Conduction Applications, *Fuel Cells.* 13 (2013) 29–33. doi:10.1002/face.201200136.
- [25] H. Kobayashi, H. Ogino, T. Mori, H. Yamamura, T. Mitamura, Preparation of Y_3NbO_7 Powders with Excess Conductivity of the Sintered Oxygen Bodies, *J. Ceram. Soc. Japan.* 101 (1993) 671–674.
- [26] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. doi:https://doi.org/10.1107/S0021889811038970.
- [27] D. Marrocchelli, P.A. Madden, S.T. Norberg, S. Hull, Cation composition effects on oxide conductivity in the $\text{Zr}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ – Y_3NbO_7 system, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 405403. doi:10.1088/0953-8984/21/40/405403.
- [28] S. Hull, S.T. Norberg, I. Ahmed, S.G. Eriksson, D. Marrocchelli, P.A. Madden, Oxygen vacancy ordering within anion-deficient Ceria, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2815–2821. doi:10.1016/j.jssc.2009.07.044.

- [29] M. Inabayashi, Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, Synthesis, crystal structures and magnetic properties of fluorite-related compounds Ce_3MO_7 ($M = Nb, Ta$), *J. Solid State Chem.* 254 (2017) 150–154. doi:10.1016/j.jssc.2017.07.022.
- [30] L. Cai, J.C. Nino, Structure and dielectric properties of Ln_3NbO_7 ($Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb$ and Y), *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3971–3976. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.077.
- [31] J.K. Gill, O.P. Pandey, K. Singh, Ionic conductivity, structural and thermal properties of Ca^{2+} doped $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlores for SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 3857–3864. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.216.
- [32] D.J.P. Morris, D.A. Tennant, S.A. Grigera, B. Klemke, C. Castelnovo, R. Moessner, C. Czternasty, M. Meissner, K.C. Rule, J. Hoffmann, K. Kiefer, S. Gerischer, D. Slobinsky, R.S. Perry, Dirac Strings and Magnetic Monopoles, 326 (2009) 411–415.
- [33] S.X. Wang, L.M. Wang, R.C. Ewing, K.V. Govindan Kutty, Ion irradiation of rare-earth- and yttrium-titanate-pyrochlores, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 169 (2000) 135–140. doi:10.1016/S0168-583X(00)00030-6.
- [34] A. Gómez-Pérez, J. Prado-Gonjal, D. Muñoz-Gil, A. Andrada-Chacón, J. Sánchez-Benítez, E. Morán, M.T. Azcondo, U. Amador, R. Schmidt, Anti-site disorder and physical properties in microwave synthesized $RE_2Ti_2O_7$ ($RE = Gd, Ho$) pyrochlores, *RSC Adv.* 5 (2015) 85229–85241. doi:10.1039/C5RA07796F.
- [35] E.R. Aluri, A.P. Grosvenor, An investigation of the electronic structure and structural stability of $RE_2Ti_2O_7$ by glancing angle and total electron yield XANES, 616 (2014) 516–526. doi:10.1016/j.jallcom.2014.07.151.
- [36] K. Uematsu, K. Shinozaki, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, Electrical Conductivity of the System $Y_2O_3 - TiO_2$, *J. Am. Ceram. Soc. Notes.* 62 (1979) 219–221.
- [37] M. Singh, J.K. Gill, S. Kumar, K. Singh, Preparation of $Y_2Ti_2O_7$ pyrochlore using high-energy ball milling and their structural, thermal and conducting properties, *Ionics (Kiel)*. 18 (2012) 479–486. doi:10.1007/s11581-011-0638-z.
- [38] S. Kramer, M. Spears, H.L. Tuller, Conduction in titanate pyrochlores: role of dopants, *Solid State Ionics.* 72 (1994) 59–66. doi:10.1016/0167-2738(94)90125-2.
- [39] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32(5) (1976) 751–767.
- [40] A. Mielewczyk-Gryn, A. Navrotsky, Enthalpies of formation of rare earth niobates, RE_3NbO_7 , *Am. Mineral.* 100 (2015) 1578–1583. doi:http://dx.doi.org/10.2138/am-2015-5210.
- [41] S.T. Norberg, I. Ahmed, S. Hull, D. Marrocchelli, P. a Madden, Local structure and ionic conductivity in the $Zr_2Y_2O_7 - Y_3NbO_7$ system, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 215401. doi:10.1088/0953-8984/21/21/215401.
- [42] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals Article cited in :, (1913).

doi:10.1098/rspa.1913.0040.

- [43] E. Prince, Mathematical aspects of Rietveld refinement, in: 1991: pp. 43–52.
- [44] T.E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, H. Fuess, Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂, Ultramicroscopy. 81 (2000) 263–270. doi:10.1016/S0304-3991(99)00189-8.
- [45] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, Powder Diffr. 21 (2006) 67–70. doi:10.1154/1.2179804.
- [46] P. Scardi, L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, Rietveld refinement guidelines, J. Appl. Crystallogr. 32 (1999) 36–50. doi:10.1107/S0021889898009856.
- [47] J. Rodriguez-Carvajal, FullProf Suite, (2001) 12–19.
- [48] E. Ryba, Refinement Parameters, Rietveld Work. (2008). https://www.ems.psu.edu/~ryba/coursework/Rietveld/refinement_parameters2.pdf.
- [49] L. Lutterotti, Introduction to Rietveld refinements, Dep. Mater. Eng. Ind. Technol. (2006).
- [50] S. Wachowski, A. Mielewczyk-Gryn, M. Gazda, 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), J. Solid State Chem. 219 (2014) 201–209. doi:10.1016/j.jssc.2014.07.041.
- [51] NIH, ImageJ, (1997). <https://github.com/imagej/imagej1>.
- [52] S. Turczyniak, Rentgenowska spektroskopia fotoelektronów, (n.d.) 205–218.
- [53] Peak Fitting in XPS, in: Casa XPS Man., 2006: p. 3. http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/peak_fitting_in_xps.pdf.
- [54] XPSPEAK 4.1, (n.d.). www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/XPSPEAK.
- [55] U. Querétaro, A. Herrera-gomez, The Peak-Shirley Background, (2012).
- [56] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, (1979) 1990. doi:10.1002/sia.740030412.
- [57] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, S.W. Gaarenstroom, C.J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Stand. Ref. Database 20. (2012).
- [58] A. Drzewiecka-Antonik, M.T. Klepka, A. Wolska, Rentgenowska spektroskopia absorpcyjna, in: FOTON, Inst. Fiz. Pol. Akadami Nauk, 2016: pp. 15–20.
- [59] G.S. Henderson, F.M.F. de Groot, B.J.A. Moulton, X-ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) Spectroscopy, Rev. Mineral. Geochemistry. 78 (2014) 75–138. doi:10.2138/rmg.2014.78.3.
- [60] B. Ravel, Normalization, Athena Users' Guid. (2015).
- [61] M. Newville, X-Ray Absorption and Fluorescence, in: Fundam. XAFS, 2004: pp. 3–10.

- [62] K. Górnicka, E.M. Carnicom, S. Go, Celr 3 : superconductivity in a phase based on tetragonally close packed clusters, (2019).
- [63] G. Chiodelli, L. Malavasi, C. Tealdi, S. Barison, M. Battagliarin, L. Doubova, M. Fabrizio, C. Mortalò, R. Gerbasi, Role of synthetic route on the transport properties of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ proton conductor, *J. Alloys Compd.* 470 (2009) 477–485. doi:10.1016/j.jallcom.2008.03.011.
- [64] K.H. Ryu, S.M. Haile, Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO_3 - BaZrO_3 solid solutions, *Solid State Ionics.* 125 (1999) 355–367. doi:10.1016/S0167-2738(99)00196-4.
- [65] L. Malavasi, C. Ritter, G. Chiodelli, Correlation between Thermal Properties, Electrical Conductivity, and Crystal Structure in the $\text{BaCe}_{0.80}\text{Y}_{0.20}\text{O}_{2.9}$ Proton Conductor, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2343–2351. doi:10.1021/cm7033917.
- [66] A. Azad, J. Irvine, Synthesis, chemical stability and proton conductivity of the perovskites $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics.* 178 (2007) 635–640. doi:10.1016/j.ssi.2007.02.004.
- [67] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304.
- [68] D.A.G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. Phys.* 416 (1935) 636–664. doi:10.1002/andp.19354160705.
- [69] R. Ramamoorthy, P.K. Dutta, S.A. Akbar, Oxygen sensors : Materials , methods , designs, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 4271–4282. doi:10.1023/A:1026370729205.
- [70] C.M.C. Vera, R. Aragón, Oxygen partial pressure dependence of electrical conductivity in γ' - Bi_2MoO_6 , *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1075–1079. doi:10.1016/j.jssc.2008.02.005.
- [71] C.W. Nies, G.L. Messing, Effect of Glass-Transition Temperature of Polyethylene Glycol-Plasticized Polyvinyl Alcohol on Granule Compaction, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) 301–304. doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb18852.x.
- [72] S.-J. Lee, W.M. Kriven, Crystallization and Densification of Nano-Size Amorphous Cordierite Powder Prepared by a PVA Solution-Polymerization Route, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2605–2612. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02667.x.
- [73] Niobium pentoxide, *Chem. B.* (2017). https://www.chemicalbook.com/ProductMSDSDetailCB4466190_EN.htm#1.
- [74] Carbon adhesive discs, *Agar Sci. Ltd.* (2019). <http://www.agarscientific.com/carbon-adhesive-discs.html>.
- [75] D. Cabaret, A. Bordage, A. Juhin, M. Arfaoui, E. Gaudry, First-principles calculations of X-ray absorption spectra at the K-edge of 3d transition metals: an electronic structure analysis of the pre-edge, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 5503.

doi:10.1039/b926434e.

- [76] F. Farges, Coordination of Ti in crystalline and glassy fresnoites : A high-resolution XANES spectroscopy study at the Ti K-edge, 204 (1996) 53–64.
- [77] F. Farges, G.E. Brown, Ti-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 56 (1997) 1809–1819. doi:10.1103/PhysRevB.56.1809.
- [78] S.R. Sutton, C.A. Goodrich, S. Wirick, Titanium, vanadium and chromium valences in silicates of ungrouped achondrite NWA 7325 and ureilite Y-791538 record highly-reduced origins, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 204 (2017) 313–330. doi:10.1016/j.gca.2017.01.036.
- [79] L. Chen, Potential thermal barrier coating materials : RE_3NbO_7 (RE = La , Nd , Sm , Eu , Gd , Dy) ceramics, (2018) 4503–4508. doi:10.1111/jace.15798.
- [80] J. Sigalovsky, J. Haggerty, J. Sheehan, G. Reynolds, Growth of $Y_2Ti_2O_7$ Single Crystal Fibers and Evaluation as Reinforcements for Ti-Alloy and Ti-Intermetallic Matrix Composites, in: 20th Annu. Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater. Struct. - A, 1996: p. 328.
- [81] A. Løken, S. Ricote, S. Wachowski, Thermal and Chemical Expansion in Proton Ceramic Electrolytes and Compatible Electrodes, *Crystals.* 8 (2018) 365. doi:10.3390/cryst8090365.
- [82] S.J. Collocott, R. Driver, Schottky anomaly in the heat capacity of the high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_7$, *Phys. Rev. B.* 37 (1988) 7917–1791.
- [83] G.E. Nikiforova, A.P. Kritskaya, P.G. Gagarin, A. V. Tyurin, K.I. Bryukhanova, K.S. Gavrichev, V.N. Gus'kov, M.A. Ryumin, Low-temperature heat capacity and Schottky anomaly of $ErVO_4$, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 91 (2017) 727–732. doi:10.1134/s0036024417040094.
- [84] S.J. Singh, J. Prakash, A. Pal, S. Patnaik, V.P.S. Awana, A.K. Ganguli, Study of Ni and Zn doped $CeOFeAs$: Effect on the structural transition and specific heat capacity, *Phys. C Supercond. Its Appl.* 490 (2013) 49–54. doi:10.1016/j.physc.2013.04.077.
- [85] M. Tachibana, K. Fritsch, B.D. Gaulin, Structural phase transitions in $Pr_{1-x}La_xAlO_3$: Heat capacity and x-ray scattering studies, *Phys. Rev. B.* 89 (2014) 174106. doi:10.1103/PhysRevB.89.174106.
- [86] M.J. Winiarski, T. Klimczuk, Crystal structure and low-energy Einstein mode in ErV_2Al_{20} intermetallic cage compound, *J. Solid State Chem.* 245 (2017) 10–16. doi:10.1016/j.jssc.2016.09.029.
- [87] Yttrium(III) oxide, REacton, 99.99% (REO) - Product Specification, Alfa Aesar. (2019).
- [88] Ī. Leitner, P. Chuchvalec, D. Sedmidubsky, Estimation of heat capacities of solid mixed oxides, *Thermochim. Acta.* 395 (2003).
- [89] B. Le Diard, J.-P. Gorrec, C. Montella, Handbook of Electrochemical Impedance

- Spectroscopy ELECTRICAL CIRCUITS, (2013) 33. <http://www.biologic.info/potentiostat-electrochemistry-ec-lab/apps-literature/eis-literature/hanbook-of-eis/>.
- [90] P. Glatzel, M. Sikora, M. Fernández-García, Resonant X-ray spectroscopy to study K absorption pre-edges in 3d transition metal compounds, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 169 (2009) 207–214. doi:10.1140/epjst/e2009-00994-7.
- [91] F.M.F. De Groot, Novel techniques and approaches to unravel the nature of X-ray absorption spectra, *AIP Conf. Proc.* 882 (2007) 37–43. doi:10.1063/1.2644426.
- [92] J.F. Basbus, M.D. Arce, F.D. Prado, A. Caneiro, L.V. Moggi, A high temperature study on thermodynamic, thermal expansion and electrical properties of BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} proton conductor, *J. Power Sources.* 329 (2016) 262–267. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.08.083.
- [93] F. Tietz, Thermal expansion of SOFC materials, *Ionics (Kiel)*. 5 (1999) 129–139. doi:10.1007/BF02375916.
- [94] T. Hisashige, Y. Yamamura, T. Tsuji, Thermal expansion and Debye temperature of rare earth-doped ceria, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1153–1156. doi:10.1016/j.jallcom.2004.12.190.
- [95] M. Ahrens, R. Merkle, B. Rahmati, J. Maier, Effective masses of electrons in n-type SrTiO₃ determined from low-temperature specific heat capacities, *Phys. B Condens. Matter.* 393 (2007) 239–248. doi:10.1016/j.physb.2007.01.008.
- [96] Y. Yamazaki, P. Babilo, S.M. Haile, Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate: A Thermodynamic Analysis of Water Uptake, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6352–6357. doi:10.1021/cm800843s.
- [97] A. Mielewczyk-Gryń, S. Wachowski, M. Przeźniak-Welenc, K. Dzierzgowski, A. Regoutz, D. Payne, M. Gazda, Water uptake analysis of the acceptor-doped lanthanum orthoniobates, *W Przygotowaniu*. (2019).
- [98] M. Glerup, O.F. Nielsen, F.W. Poulsen, The structural transformation from the pyrochlore structure, A₂B₂O₇, to the fluorite structure, AO₂, studied by Raman spectroscopy and defect chemistry modeling, *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 25–32. doi:10.1006/jssc.2000.9142.
- [99] F.W. Poulsen, M. Glerup, P. Holtappels, Structure, Raman spectra and defect chemistry modelling of conductive pyrochlore oxides, *Solid State Ionics.* 135 (2000) 595–602. doi:10.1016/S0167-2738(00)00417-3.
- [100] M.B. Johnson, D.D. James, A. Bourque, H.A. Dabkowska, B.D. Gaulin, M.A. White, Thermal properties of the pyrochlore, Y₂Ti₂O₇, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 725–729. doi:10.1016/j.jssc.2008.12.027.
- [101] J.M. Farmer, L.A. Boatner, B.C. Chakoumakos, M. Du, M.J. Lance, C.J. Rawn, J.C. Bryan, Structural and crystal chemical properties of rare-earth titanate pyrochlores, *J. Alloys Compd.* 605 (2014) 63–70. doi:10.1016/j.jallcom.2014.03.153.
- [102] M.T. Vandenborre, E. Husson, J.P. Chatry, D. Michel, Rare-earth titanates and

stannates of pyrochlore structure; vibrational spectra and force fields, *J. Raman Spectrosc.* 14 (1983) 63–71. doi:10.1002/jrs.1250140202.

- [103] J.T.S. Irvine, D.P. Fagg, J. Labrincha, F.M.B. Marques, Development of novel anodes for solid oxide fuel cells, *Catal. Today.* 38 (1997) 467–472. doi:10.1016/S0920-5861(97)00056-4.