

## STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

### Kacper Dzierzgowski

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

Wpływ koncentracji zastosowanego podstawnika na właściwości struktury zbadano za pomocą kilku technik badawczych. Wyniki badań dyfraktometrii rentgenowskiej wykazały, że rosnąca zawartość prazeodymu oraz terbu w podsieci lantanu powoduje zmniejszenie objętości komórki elementarnej. Badania spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego wykonane na związkach niobianów ziem rzadkich wykazały, że pierwiastek metali ziem rzadkich znajduje się na mieszanym stopniu utlenienia przy zachowaniu stopnia utlenienia niobu na stopniu 5+. Względny stosunek pierwiastków na stopniu utlenienia 3+/4+ w syntezowanych materiałach jest podobny do stosunku obserwowanego w tlenkach  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  oraz  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , które zostały wykorzystane w syntezie materiałów. Analizie poddano także wpływ koncentracji pierwiastka metali ziem rzadkich na temperaturę przemiany fazowej niobianu lantanu. Wyniki badań wysokotemperaturowej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz pomiarów współczynnika rozszerzalności termicznej wykazały wzrost wartości temperatury przemiany fazowej wraz rosnącą zawartością terbu oraz prazeodymu w podsieci lantanu. Za przyczynę obserwowanych zmian struktury badanych materiałów w zależności od koncentracji pierwiastka metali ziem rzadkich uznano mniejszy promień jonowy podstawnika w porównaniu do promienia jonowego lantanu. Badania mikrostruktury nie wykazały wpływu zastosowanych podstawników na mikrostrukturę otrzymanych materiałów.

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

charakteryzowały się podobnymi wartościami współczynnika zarówno dla struktury jednoskośnej oraz tetragonalnej, dla których wyniosły odpowiednio około  $15,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  oraz  $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ . II

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