

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu  
Wydział Inżynierii Produkcji

**Zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego  
układu tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  i właściwości  
fizykochemiczne faz**

*Rozprawa doktorska*

Wykonała: mgr inż. Bożena Pilarek

Promotor: prof. dr hab. inż. Irena Szczygieł

Wrocław, 2022

# SPIS TREŚCI

Streszczenie .....	4
Summary .....	6
Wykaz ważniejszych skrótów i symboli ujętych w pracy .....	8
1. WSTĘP .....	9
2. PRZEGLĄD LITERATURY .....	11
2.1. Związki tworzące układ potrójny $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .....	11
2.1.1. Tlenek wapnia .....	11
2.1.2. Tlenek neodymu(III) .....	12
2.1.3. Tlenek niobu(V) .....	14
2.2. Układy dwuskładnikowe tworzące układ $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .....	20
2.2.1. Układ $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$ .....	20
2.2.2. Układ $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ .....	20
2.2.3. Układ $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .....	29
2.2.4. Układ $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .....	33
2.3. Podsumowanie przeglądu literaturowego .....	33
3. CEL I ZAKRES PRACY .....	36
4. METODYKA BADAWCZA .....	37
4.1. Odczynniki i materiały .....	37
4.2. Synteza i przygotowanie próbek do badań.....	38
4.3. Zastosowane metody badawcze .....	41
4.4. Zastosowane metody obliczeniowe.....	46
5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	47
5.1. Charakterystyka termiczna i strukturalna tlenku niobu(V) .....	47
5.2. Wpływ tlenku niobu(V) na syntezę wybranych niobanów wapnia .....	55
5.3. Układy boczne $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ i $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ .....	56
5.3.1. Zależności fazowe w układzie $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .....	56

5.3.2. Zależności fazowe w układzie CaO–Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	65
5.4. Trójskładnikowy układ tlenków CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	76
5.4.1. Wstępne badania fazowe .....	76
5.4.2. Przekrój Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> –Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	79
5.4.2.1. Równowagi fazowe w układzie Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> –Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w fazie stałej .....	79
5.4.2.2. Podstawowe dane strukturalne roztworu stałego (Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> Nd <sub>2x</sub> O <sub>9-6x</sub> .....	84
5.4.2.3. Badania spektroskopowe i luminescencyjne układu Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> –Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	86
5.4.3. Przekrój Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> –Nd <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	95
5.4.3.1. Równowagi fazowe w układzie Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> –Nd <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> w fazie stałej .....	95
5.4.3.2. Badania spektroskopowe i luminescencyjne układu Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> –Nd <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ..	100
5.4.4. Równowagi fazowe w układzie CaO–Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w obszarze subsolidusowym – przekrój izotermiczny w temperaturze 1200 °C .....	108
6. PODSUMOWANIE .....	115
Spis literatury .....	118
Wykaz dorobku naukowego .....	140
Wykaz dorobku naukowego stanowiącego podstawę pracy.....	140

## Streszczenie

Celem pracy było wyznaczenie nieznanymi wcześniej zależności fazowych w układzie trójskładnikowym  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  w obszarze subsolidusowym oraz identyfikacja i charakterystyka faz tworzących się w tym układzie. Przegląd literatury wykazał, że tlenek niobu(V), jeden ze związków konstytuujących układ trójskładnikowy, wykazuje złożony polimorfizm a jego właściwości strukturalne i fizykochemiczne mimo wielu badań nie zostały jasno określone. Zależności fazowe w układach podwójnych tworzących układ potrójny  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , tj.:  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  także nie zostały dobrze poznane mimo prowadzonych od wielu lat badań nad niobanami wapnia, niobanami neodymu, a także podwójnymi niobanami zawierającymi wapń i lantanowiec, w tym także neodym.

Badania układu potrójnego i tworzących się w nim faz prowadzono posługując się metodami XRD, SEM-EDS, DTA-TGA, IR, Ramana, spektroskopii luminescencyjnej, UV-Vis-DR i EPR. Scharakteryzowano właściwości strukturalne, termiczne, optyczne i elektryczne oraz morfologię wybranych faz. Do najważniejszych rezultatów uzyskanych w ramach pracy doktorskiej należą:

- Opracowanie charakterystyki strukturalnej i termicznej trzech dostępnych komercyjnie proszków  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Badania wykazały, że struktura krystaliczna tlenku niobu(V) zależy od pochodzenia, a więc i metody wytwarzania, o której producenci standardowo nie informują. Stwierdzono, że wśród zbadanych proszków tylko jeden był czysto fazowo, pozostałe były mieszaniną co najmniej dwóch odmian polimorficznych tlenku niobu(V). Badania zależności fazowych prowadzono z użyciem tlenku niobu(V) Sigma Aldrich, ponieważ jako jedyny wśród zbadanych preparatów dostarczany jest jako czysto fazowo proszek, odznacza się najwyższą czystością i umożliwia syntezę czystych fazowo niobanów wapnia.
- Zweryfikowanie i wyznaczenie nieznanymi wcześniej zależności fazowych w układach dwuskładnikowych  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  w całym zakresie składów. Parametry strukturalne jednofazowych złożonych tlenków udokładniono metodą Rietvelda.
- Zbadanie równowag fazowych występujących w układach dwuskładnikowych  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Nd}_3\text{NbO}_7$ , stanowiących przekroje binarne w układzie potrójnym  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Badania w obszarze subsolidus wykazały tworzenie się roztworów stałych granicznych; określono granice ich istnienia oraz wzory ogólne:  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  ( $0 < x < 0,5$ ) i  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  ( $0 < x < 1$ ). Wykazano, że

roztwór stały  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej  $P21/c$ , właściwym dla wysokotemperaturowej odmiany związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Przeanalizowano zależność temperaturową podatności magnetycznej i temperatury Curie-Weissa dla tego roztworu stałego. Drugi roztwór stały,  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ , krystalizuje w strukturze rombowej z grupą przestrzenną  $Pm\bar{c}n$  właściwej dla matrycy  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ . Na podstawie widm IR i Ramana ustalono, że dwuwymiarowe warstwy ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  w strukturze roztworu stałego izolowane są przez warstwy jonów  $\text{Ca}^{2+}$  statystycznie podstawionych jonami  $\text{Nd}^{3+}$ .

- Zaobserwowano występowanie teksturowania krystalograficznego w granicach istnienia obu roztworów stałych, które postępuje wraz ze wzrostem zawartości jonów  $\text{Nd}^{3+}$  dla  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  oraz wraz ze wzrostem temperatury i zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$  dla  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ .
- Badania spektroskopowe wykazały, że nowe fazy należą do grupy półprzewodników o wysokiej przerwie energetycznej i wykazują perspektywiczne właściwości luminescencyjne. Podstawienie jonu  $\text{Nd}^{3+}$  w strukturze  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  ( $x = 1$ ) lantanem lub gadolinem pozwala uzyskać materiały o wysokim czasie zaniku luminescencji.
- Zbadanie równowag fazowych w układzie trójskładnikowym  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  w atmosferze powietrza oraz zaproponowanie izotermicznego przekroju tego układu. W obszarze subsolidusowym układu potrójnego  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  stwierdzono istnienie 9 przekrojów binarnych, które dzielą omawiany zakres składów na 10 cząstkowych układów potrójnych. Na podstawie wyników analizy XRD określono rodzaj współistniejących faz w układach cząstkowych.

## Summary

The aim of the doctoral thesis was to determine previously unknown phase equilibria in CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary oxide system in the subsolidus region and to identify and characterize the phases formed in this system. The literature review showed that niobium(V) oxide, one of the compounds constituting the ternary system, exhibits a complex polymorphism and its structural and physicochemical properties, despite many studies, have not been clearly defined. Also, the phase equilibria in the pseudobinary systems constituting CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system, i.e. CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> have not been well understood despite many years of research on calcium niobates, neodymium niobates, and double niobates containing calcium and lanthanide, including neodymium.

The results presented in this monograph were obtained mainly by XRD, SEM-EDS, DTA-TGA, IR, Raman, luminescence spectroscopy, UV-Vis-DR and EPR methods. Structural, thermal, optical and electrical properties as well as the morphology of selected phases were characterized. The most important results obtained as part of the doctoral dissertation include:

- Determination of the structural and thermal characteristics of three commercially available powders of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The research has shown that the crystal structure of the niobium(V) oxide depends on the origin, and thus on the production method, which is not normally disclosed by the manufacturers. It was found that among the tested powders only one was phase pure, the others were a mixture of at least two polymorphs of niobium(V) oxide. The phase equilibria were investigated with the use of Sigma Aldrich niobium(V) oxide, because it is the only one delivered as a pure-phase powder. It is characterized by the highest purity and enables the synthesis of pure-phase calcium niobates.
- Verification and determination of previously unknown phase equilibria in the CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pseudobinary systems in the entire range of compositions. Structural parameters of single-phase complex oxides were refined using the Rietveld method.
- Determination of the phase equilibria occurring in the Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> binary systems, constituting binary cross-sections in the CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system. Studies in the subsolidus region have shown the formation of limited solid solutions; the composition limits of their existence were determined and general formulas were defined as: (Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x</sub>O<sub>9-6x</sub> (0 < x < 0,5) and (Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>2x</sub>Nd<sub>3</sub>NbO<sub>14x+7</sub> (0 < x < 1). It was shown that (Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x</sub>O<sub>9-6x</sub> (0 < x < 0,5) solid solution crystallizes in monoclinic system with *P21/c* space group related

to the high-temperature modification of the  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  compound. The temperature dependence of magnetic susceptibility and Curie-Weiss temperature of the new solid solution have been also analyzed. The other solid solution, i.e.  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  crystallizes in the orthorhombic structure with the  $\text{Pmcn}$  space group related to the  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  matrix. Based on the IR and Raman spectra, it has been established that two-dimensional layers of the  $\text{NbO}_6$  octahedra in the structure of the solid solution are isolated by the layers of the  $\text{Ca}^{2+}$  ions statistically substituted by  $\text{Nd}^{3+}$  ions.

- Statement of crystallographic texturing within the composition limits of both solid solutions, which progresses with an increase in the content of  $\text{Nd}^{3+}$  ions for  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  and with an increase of temperature and  $\text{Ca}^{2+}$  ion content for  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ .
- Spectroscopic studies have shown that the new phases are insulators and have prospective luminescent properties. Substitution of the  $\text{Nd}^{3+}$  ions in the structure of  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  with lanthanum or gadolinium allows to obtain a material with a high luminescence decay time.
- Determination of phase equilibria in the  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  ternary oxide system at  $1200^\circ\text{C}$  in the air atmosphere and elaboration an isothermal cross-section of this system. In the subsolidus region of the  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  system the existence of 9 cross-sections that divide the discussed range of compositions into 10 ternary partial systems. Based on the XRD results, the type of coexisting phases in the partial subsystems has been established.

## Wykaz ważniejszych skrótów i symboli ujętych w pracy

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	–	parametry komórki elementarnej
CBMM	–	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (Brazylia)
DRS	–	spektroskopia rozproszonego odbicia
DSC-TGA	–	skaningowa kalorymetria różnicowa połączona z termograwimetrią
$E_g$	–	energia pasma wzbronionego
Endo	–	efekt endotermiczny
EPR	–	spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego
$h$	–	stała Plancka
HP	–	czystość 98,5% (high purity)
$n$	–	liczba składników w układzie
OG	–	czystość 99,8% (optical grade)
$p$	–	ciśnienie
R	–	reflektancja
SA	–	Sigma-Aldrich
SEM-EDS	–	skaningowa mikroskopia elektronowa połączona z ilościową analizą rentgenowską
$t$	–	czas
$T$	–	temperatura
$T_{CW}$	–	temperatura <i>Curie-Weissa</i>
$T_{top}$	–	temperatura topnienia
$T_\epsilon$	–	temperaturowy współczynnik stałej dielektrycznej
XRD	–	proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
$Z$	–	liczba cząsteczek w komórce elementarnej
% mol	–	procent molowy
$\epsilon$	–	stała dielektryczna
$2\theta$	–	kąt odbłyску
$\lambda$	–	długość fali
$\lambda_{exc}$	–	długość fali wzbudzającej
$\nu$	–	częstotliwość fotonu
$\nu, \delta, \pi$	–	drżania oscylacyjne w cząsteczce (rozciągające, deformacyjne, szkieletowe)
$\chi$	–	podatność magnetyczna



## 1. WSTĘP

Rozwój nowoczesnych technologii warunkuje rosnące wymagania stawiane materiałom. Często poszukiwane są ściśle określone właściwości, które niejednokrotnie nie mogą być spełnione przy użyciu konwencjonalnych materiałów. Gdy materiały takie jak metal czy plastik osiągną granicę swoich możliwości konieczne staje się zastosowanie nowych zaawansowanych materiałów o nietypowych właściwościach. W ostatnich latach obserwuje się szybki rozwój ceramicznych materiałów tlenkowych, który w ciągu najbliższych kilkudziesięciu lat pozwoli dostosować je do naszych potrzeb. Materiały te odznaczają się odpornością na korozję oraz działanie wysokiej temperatury, wysoką twardością i odpornością na ścieranie, a także elektrycznymi właściwościami izolacyjnymi. Poszukiwanie zastosowań dla nowego typu urządzeń elektronicznych jest obecnie jednym z głównych czynników stymulujących chemiczne i fizyczne badania na poziomie molekularnym. Ceramika tlenkowa umożliwia miniaturyzację układów i elementów, także elektronicznych oraz zapewnia maksymalną izolację termiczną i elektryczną, a ponadto może przyjmować dowolne kształty. Nowoczesne wieloskładnikowe materiały tlenkowe znajdują zastosowanie w telekomunikacji, motoryzacji, przemyśle zbrojeniowym i petrochemicznym, a także w medycynie oraz optoelektronice.

Wiele faz należących do grupy ceramicznych materiałów tlenkowych, do których zaliczyć można antymoniany(V), niobany(V) i tantalany(V) metali dwuwartościowych zostało odkrytych podczas badań zależności fazowych tlenkowych układów wieloskładnikowych [1–9]. Możliwość stosowania zaawansowanych materiałów wieloskładnikowych wymaga między innymi znajomości ich właściwości termicznych, a w szczególności zakresu ich termodynamicznej stabilności, temperatury topnienia i istnienia przemian strukturalnych. Są to dane niezbędne przy opracowaniu optymalnej drogi syntezy oraz kontroli warunków pracy nowych materiałów. Wszystkich tych informacji dostarczają diagramy fazowe będące graficznym obrazem zmian zachodzących w układzie wieloskładnikowym w zależności od temperatury i składu chemicznego.

Dotychczasowe badania znanych związków z układów  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , stanowiących układy boczne trójskładnikowego układu tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  dowodzą, że związki te są potencjalnymi materiałami aplikacyjnymi dla przemysłu elektronicznego oraz elektrooptycznego. Wykazują właściwości typowe dla ceramicznych materiałów tlenkowych, a więc: odporność na działanie wysokich temperatur i czynników chemicznych, dobre właściwości mechaniczne i dielektryczne oraz dużą twardość. Ponadto

metanioban ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) wapnia wykazuje silną niebieską luminescencję wywołaną przez absorpcję promieniowania elektromagnetycznego z obszaru ultrafioletu już w temperaturze pokojowej [10,11]. Natomiast związek  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  w temperaturze pokojowej wykazuje niski współczynnik temperaturowy zmian przenikalności dielektrycznej [12], co jest ważną właściwością dla dielektryka, gdy wymagana jest wysoka stabilność termiczna obwodu dla konkretnego zastosowania. Właściwość taką wykazuje niewielka ilość materiałów ceramicznych. Niobany neodymu są z kolei dobrymi przewodnikami jonowymi i mogą znaleźć zastosowanie jako elektrolity w stałotlenkowych ogniach paliwowych (SOFC) oraz technologiach czujnikowych [13,14]. Wysoka wartość stałej dielektrycznej, wysoki współczynnik jakości i bliski zeru temperaturowy współczynnik częstotliwości rezonansowej czynią ortonioban neodymu ( $\text{NdNbO}_4$ ) doskonałym materiałem do dalszych badań mających na celu opracowanie mikrofalowych materiałów dielektrycznych dla systemów mikrofalowych, takich jak radary i systemy globalnego pozycjonowania (GPS) działające na częstotliwościach mikrofalowych [15].

Właściwości tlenkowych materiałów ceramicznych mogą być modyfikowane poprzez domieszkowanie, tworzenie mieszanin, roztworów stałych lub nowych związków z ich udziałem [16–19]. Zostało wykazane, że przewodność  $\text{LnNbO}_4$  ( $\text{Ln}$  = lantanowiec) może być zwiększona poprzez domieszkowanie jonami metali dwuwartościowych, w tym  $\text{Ca}^{2+}$  [20,21]. Limit stężeniowy domieszkowania uwarunkowany jest istnieniem roztworów stałych w układach trójskładnikowych  $\text{CaO-Ln}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ln}$  = lantanowiec), ale dotychczas zależności fazowe w układach tego typu były jedynie przedmiotem sporadycznych badań [22–24].

Szeroki zakres zastosowań wymienionych niobanów(V) oraz wpływ jonów  $\text{Ca}^{2+}$  na poprawę właściwości elektrycznych ortoniobanu neodymu były inspiracją do podjęcia badań nad zależnościami fazowymi w trójskładnikowym układzie tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Równowagi fazowe w tym układzie nie były do tej pory badane, a informacje na temat związków tworzących się z udziałem wszystkich trzech tlenków są jedynie fragmentaryczne. Oczekuje się, że nowe związki lub fazy tworzące się w proponowanym układzie będą atrakcyjnymi materiałami elektroceramicznymi o właściwościach podobnych lub lepszych do znanych niobanów tworzących się w układach binarnych  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

## 2. PRZEGLĄD LITERATURY

### 2.1. Związki tworzące układ potrójny CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 2.1.1. Tlenek wapnia

Tlenek wapnia (CaO), powszechnie znany jako wapno palone, jest szeroko stosowanym związkiem chemicznym. W temperaturze pokojowej jest białym, żrącym, zasadowym, krystalicznym ciałem stałym o gęstości 3,32 g/cm<sup>3</sup> [25]. Znane z literatury wartości temperatury topnienia CaO, w zależności od zastosowanej metody oznaczania, wahają się od 2560 do 2950°C [26–30]. Tlenek ten reaguje z wodą, tworząc wodorotlenek wapnia, jest rozpuszczalny w kwasach i niektórych rozpuszczalnikach organicznych [31]. CaO krystalizuje w układzie regularnym typu NaCl [32].

Tlenek wapnia jest powszechnie wykorzystywany w budownictwie, np. do wyrobu cegieł, zaprawy murarskiej i tynku [33]. Stosowany jest w produkcji różnego rodzaju szkła. Na przykład zwykłe szkło sodowo-wapniowe zawiera około 12% CaO, podczas gdy wysokotopliwe szkło glinokrzemianowe zawiera około 20% CaO. Jedną z nowych form szkła stosowaną do powlekania implantów chirurgicznych zawiera jeszcze wyższą zawartość CaO wynoszącą około 24% CaO [34]. Ponadto tlenek wapnia jest powszechnie stosowanym materiałem do odsiarczania. Sucha metoda odsiarczania z użyciem wapna palonego polega na niejednorodnej reakcji fazy stałej z gazem zachodzącej w wysokich temperaturach [35]. CaO jest także jednym z najkorzystniejszych heterogenicznych katalizatorów zasadowych ze względu na jego wysoką aktywność katalityczną, nietoksyczność, niską rozpuszczalność w metanolu i niskie koszty produkcji. W ostatnich latach rozważane jest jego zastosowanie do produkcji biodiesla na skale przemysłową [36–38].

Tlenek wapnia jest zwykle otrzymywany w wyniku rozkładu termicznego takich materiałów wapien, które zawierają węglan wapnia (CaCO<sub>3</sub>, kalcyt mineralny) w piecu wapienniczym. Osiąga się to poprzez podgrzanie materiału do temperatury powyżej 850°C [33,35] proces ten zwany kalcynacją lub wypalaniem wapna ma na celu uwolnienie cząsteczki dwutlenku węgla, pozostawiając wapno palone:



Wapno palone jest niestabilne w atmosferze powietrza i po schłodzeniu samorzutnie reaguje z CO<sub>2</sub> zawartym w powietrzu tworząc ponownie węglan wapnia.

### 2.1.2. Tlenek neodymu(III)

Tlenek neodymu(III) jest ciałem stałym o barwie jasnoniebieskiej i gęstości  $7,24 \text{ g/cm}^3$  [39]. Topi się temperaturze  $2233 \pm 20^\circ\text{C}$  [40]. Należy do grupy tlenków lantanowców wykazujących zbliżone właściwości chemiczne i fizyczne, wynikające z podobieństwa struktury elektronowej metali. Pierwiastki ziem rzadkich to grupa piętnastu silnie elektrododatnich i bardzo reaktywnych metali wyróżnionych z szóstego okresu układu okresowego zaczynając od lantanu. Ze wzrostem liczby atomowej liczba powłok elektronowych nie ulega zmianie, zmienia się natomiast liczba elektronów walencyjnych. Rośnie elektrostatyczne przyciąganie elektronów przez jądro, a w efekcie zmniejszeniu ulegają promienie atomowe i jonowe; jest to tzw. kontrakcja lantanowców. Pierwiastki ziem rzadkich tworzą zasadowe tlenki, w których występują głównie na +3 stopniu utlenienia. Tlenki te łatwo rozpuszczają się rozcieńczonych roztworach mocnych kwasów (poza HF), natomiast nie rozpuszczają się w wodzie i roztworach wodorotlenków. Struktura krystaliczna i właściwości termodynamiczne  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  badane były już latach 50. XX wieku [41–45]. Tlenek neodymu(III) w temperaturze pokojowej krystalizuje w niskotemperaturowej odmianie A- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (układ heksagonalny,  $P3m1$ ) [46,47], w której kation metalu otoczony jest siedmioma atomami tlenu. Ten typ struktury jest faworyzowany przez lantanowce o niższej liczbie atomowej. W wyższych temperaturach, bliskich temperatury topnienia, przyjmuje dwie inne formy: H- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (układ heksagonalny,  $P6_3/mmc$ ) [48] oraz X- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (układ regularny,  $Im3m$ ) [48]. Obie odmiany wysokotemperaturowe zbudowane są z ośmiościanów, które w H- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  są zniekształcone [49]. Temperatura przemian fazowych A- $\text{Nd}_2\text{O}_3 \leftrightarrow$  H- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  oraz H- $\text{Nd}_2\text{O}_3 \leftrightarrow$  X- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  wynosi odpowiednio  $2100 \pm 30^\circ\text{C}$  i  $2200 \pm 10^\circ\text{C}$  [49–51]. Dyskusyjne jest istnienie odmiany C- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (układ regularny,  $Ia3$ ). Według niektórych badaczy tlenek neodymu(III) może występować w tej odmianie poniżej temperatury  $600\text{--}650^\circ\text{C}$  [52,53]. Możliwość otrzymania C- $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , głównie w postaci cienkiej warstwy, zostało potwierdzone w kilku pracach [54–59]. Przemiana C- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  do A- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  została opisana jako odwracalna przez Warszawa i Roya [52]. Przegląd eksperymentalnych danych termodynamicznych dla tlenków  $\text{R}_2\text{O}_3$  (Sc, Y, La–Lu) [49] wskazał natomiast, że przemiana ta jest nieodwracalna. Roth i Schneider [53] stwierdzili, że jedyną stabilną odmianą  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  jest forma H, podczas gdy struktura regularna (C- $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) jest formą metastabilną. Istnieją również doniesienia mówiące o tym, że istnienie czystej odmiany uwarunkowane jest charakterem zastosowanych prekursorów i parametrów syntezy lub obecnością zanieczyszczeń, w tym między innymi wody [56,60].

Badania nad katalityczną konwersją niektórych związków organicznych z użyciem  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  również sięgają lat 50. XX wieku [61–65]. Campbell i wsp. pokazali, że proces konwersji metanu do rodników metylowych w fazie gazowej można przeprowadzić przy użyciu tlenków metali ziem rzadkich, a najwyższy stopień konwersji zaobserwowano dla  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [66].

Tlenek neodymu(III) wyróżnia się jedną z najwyższych stałych dielektrycznych ( $\epsilon$ ) wśród tlenków metali ziem rzadkich, wynoszącą 14,3 [67]. Dharmadhikari i wsp. stwierdzili, że  $\epsilon$  jest nieliniową zależnością dla warstw  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o grubości mniejszej niż 1000 Å a stałą wartość (12,6) przyjmuje dla filmów o  $d > 1000$  Å [68]. Ze względu na stabilność termiczną, wysoką wartość  $\epsilon$  i przerwę energetyczną wynoszącą 4,6 eV, tlenek ten ma przewagę nad  $\text{SiO}_2$  jako materiał izolujący w półprzewodnikach typu CMOS (z ang. Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) [69,70]. Badano również zastosowanie  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w organicznym cienkowarstwowym tranzystorze na bazie pentacenu (OTFT; Organic thin-film transistor) [71]. Wykazano, że napięcie progowe jest wystarczająco niskie, a OTFT mogą być używane w urządzeniach przenośnych. Ponadto tlenek neodymu(III) w formie nanocząstek zyskał uznanie jako nanomateriał optyczny, o szerokim spektrum aplikacyjnym, ze względu na jego wyjątkowe właściwości optyczne uwarunkowane budową elektronową. Tlenki  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3:\text{Ni}^{2+}$  są obiecującymi materiałami dla wysokowydajnych luminoforów [46,72]. Nanocząstki  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  wykazują ponadto interesujące właściwości kwantowe i dobrze zdefiniowaną drugorzędową morfologię, które są wysoce pożądane w fotonice, zaawansowanych nanomateriałach, powierzchniowych systemach katalitycznych oraz powłokach ochronnych [73]. Innym możliwym zastosowaniem  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  jest leczenie raka płuc, ponieważ jego nanocząstki indukują apoptozę komórek [74].

W temperaturze pokojowej i wilgotnym środowisku  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  może adsorbować wodę w ilościach podobnych jak  $\text{ZnO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  czy inne tlenki metali [75]. Silna zasadowość  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ułatwia powstawanie  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  [76,77]. Wodorotlenek neodymu(III) może powstawać nie tylko na powierzchni, ale również w warstwach objętościowych, co modyfikuje właściwości fizykochemiczne filmów i cząstek. W celu zahamowania adsorpcji wody, badacze zaproponowali stabilizację nanocząstek  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  poprzez powlekanie ich powierzchni naładowanymi polimerami [73]. Hamano i współpracownicy [76] zaobserwowali, że ilość zaadsorbowanej wody przez  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  gwałtownie spada powyżej 150°C, osiągając minimum w temperaturze 350°C.

### 2.1.3. Tlenek niobu(V)

Tlenek niobu(V) jest białym, nierozpuszczalnym w wodzie ciałem stałym. Jest znacznie stabilniejszy i trudniejszy do redukcji niż tlenek wanadu(V). Wysoka stabilność termodynamiczna uwarunkowana jest trwałą strukturą elektronową  $Nb^{5+}$  tożsamą ze strukturą kryptonu Kr. Rozpuszcza się w stężonym kwasie fluorowodorowym i stopionych zasadach. Jest uznawany za tlenek amfoteryczny lub obojętny w zależności od źródła [78]. Wartości temperatury topnienia znane z literatury wahają się w zakresie 1485-1512°C [79,80].  $Nb_2O_5$  może występować w stanie amorficznym lub przyjmować jedną z wielu struktur krystalicznych. Wszystkie odmiany polimorficzne w formie sproszkowanej są barwy białej. Preparatyka, obróbka termiczna oraz ciśnieniowa mają wpływ na strukturę krystalograficzną tlenku niobu(V) [81–85]. Znanych jest dziewięć odmian polimorficznych  $Nb_2O_5$ : TT (jednoskośna lub pseudoheksagonalna), T (rombowa,  $Pbam$ ), B (jednoskośna,  $C2/c$ ), M (tetragonalna,  $I4/mmm$ ), H (jednoskośna,  $P2/m$ ), N (jednoskośna,  $C2/m$ ), P (tetragonalna,  $I4_122$ ), R (jednoskośna,  $C2/m$ ) i Z (jednoskośna,  $C2$ ) [81,86–88]. Zgodnie z nomenklaturą zaproponowaną przez Schäfera [81] część odmian (T, TT, M, H) została sklasyfikowana na podstawie temperatury, w której zostały otrzymane (z języka niemieckiego: Tief-Tief, Tief, Medium, Hoch, co oznacza niska-niska, niska, średnia, wysoka), pozostałe symbole (B, N, P) nawiązują do kształtu cząstek (z języka niemieckiego Blätter, Nadeln, Prismen, co oznacza liście, igły, graniastosłupy) [81]. Jednak niektórzy autorzy stosują symbole nawiązujące do struktury krystalicznej, np. T - tetragonalna, H - heksagonalna, O - rombowa oraz M - jednoskośna (ang.: Tetragonal, Hexagonal, Orthorombic, Monoclinic). Niejednorodność nomenklatury dla poszczególnych odmian polimorficznych tlenku niobu(V) w znacznym stopniu utrudnia analizę złożonej struktury tego związku [89,90].

Wszystkie odmiany  $Nb_2O_5$  są zbudowane z ośmiościanów  $NbO_6$ , które mogą być w różnym stopniu zniekształcone w zależności od rodzaju połączeń w strukturze przestrzennej związku. Ośmiościany mogą łączyć się krawędziowo lub narożnikowo, większość struktur polimorficznych  $Nb_2O_5$  jest opisana przez jedno- lub oba typy połączeń. Mnogość możliwych kombinacji połączeń dających stosunek O/Nb wynoszący 2,5 jest przyczyną istnienia wielu struktur  $Nb_2O_5$  [81] przedstawionych na rysunkach 1-6.

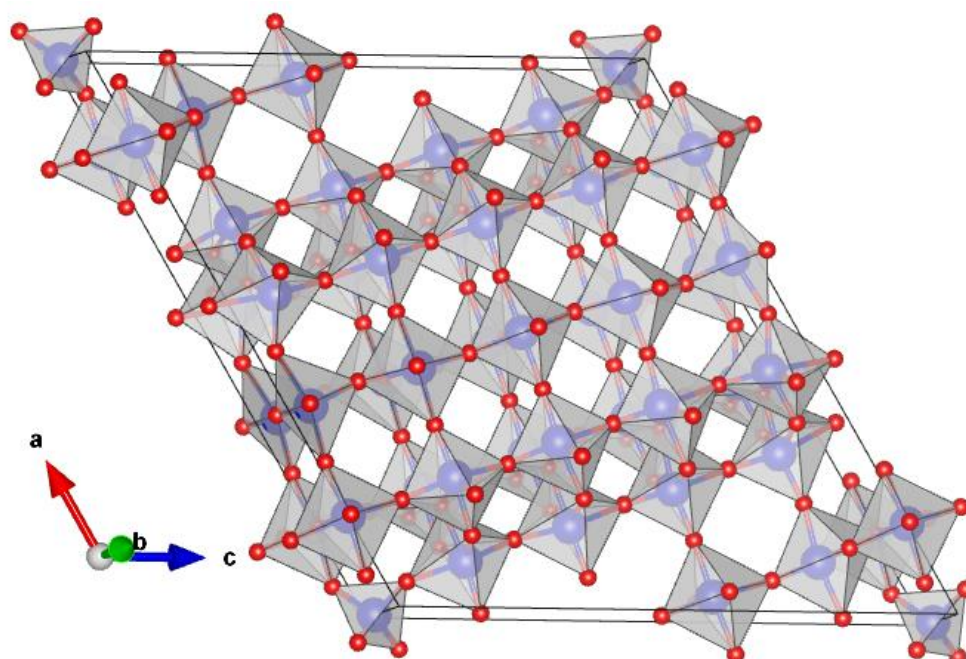
Odmiany polimorficzne TT, T, M oraz H można otrzymać jako produkty polikrystaliczne w wyniku obróbki termicznej amorficznego  $Nb_2O_5$  w atmosferze powietrza lub tlenu. Amorficzny tlenek niobu(V) krystalizuje w temperaturze około 320°C tworząc TT- $Nb_2O_5$ . Odmiana T- $Nb_2O_5$  formuje się w temperaturze około 500°C. Dalsze ogrzewanie do około

830°C skutkuje powstaniem struktury M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a całkowita konwersja następuje w temperaturze około 1000°C. Powyżej tej temperatury następuje krystalizacja odmiany H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Opisane przemiany polimorficzne wymagają wielogodzinnego prażenia tlenku i są nieodwracalne [78,81,91,92]. Monokryształy form T, M oraz H można otrzymać się z czystego amorficznego Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> metodą opisaną przez Shäfera i wsp.[81] obejmującą procesy sublimacji, transportu cząsteczek przez fazę gazową pod wpływem gradientu temperatury i resublimacji, prowadzoną w kwarcowej zamkniętej rurze w obecności halogenku. Podczas syntezy monokryształów zachodzi reakcja:

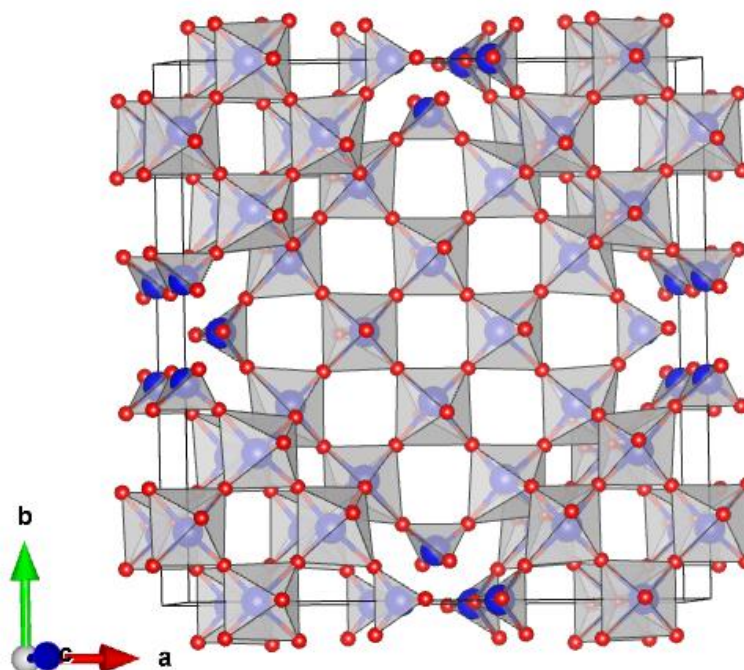


Tlenek niobu(V) z odpowiednią ilością chlorku niobu(V) i chloru gazowego zamykany jest szczelnie w cylindrycznym naczyniu utrzymywanym w gradiencie temperatury. Zmiana temperatury na końcach naczynia pozwala otrzymać dobrze uformowane monokryształy nie tylko znanych wcześniej odmian polimorficznych T, M i H, ale także form B, N oraz P [81,93].

Zgodnie z klasyfikacją przedstawioną przez Ko i Weissmana [94] znane struktury krystaliczne tlenku niobu(V) można pogrupować względem temperatury i wyróżnić nisko- oraz wysokotemperaturowe odmiany, przy czym te ostatnie charakteryzują się większym uporządkowaniem struktury. Należy jednak zaznaczyć, że krystalizacja Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jest zależna od rodzaju i jakości materiału wyjściowego, obecnych zanieczyszczeń, a także oddziaływań z innymi związkami. Wspomniane interakcje mogą wpływać zarówno na właściwości fizyczne jak i chemiczne, takie jak mobilność czy kwasowość. Niezależnie od wpływu powyższych czynników wyróżnia się odmiany niskotemperaturowe: TT oraz T, średniotemperaturowe: M, B, N i P oraz formę wysokotemperaturową H. Odmiany TT i T długo uznawane były za jedną ponieważ opisują je podobne dyfraktogramy (niektóre refleksy, które są rozdzielone dla odmiany T, pojawiają się jako jeden na dyfraktogramie struktury TT), ponadto forma TT nie zawsze powstaje co uwarunkowane jest rodzajem zastosowanego materiału wyjściowego. Zasugerowano, że TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jest mniej krystaliczną formą T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, stabilizowaną przez zanieczyszczenia. Niektóre atomy tlenu w formie T są zastąpione jednowartościowymi anionami (jak Cl<sup>-</sup>) lub wakansami w formie TT. Struktura H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pokazana na rysunku 1, jest najwyżej uporządkowaną strukturą i zbudowana jest z sekwencji ośmiościanów NbO<sub>6</sub> (5 × 3) lub (4 × 3) połączonych narożnikowo w każdym z bloków. Podobną strukturę wykazują M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rysunek 2) i N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(rysunek 3), w których sekwencje ośmiościanów (4 × 4) różnią się jedynie układem. Natomiast B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zbudowany jest się z rutylopodobnych wstęp dzielących krawędzie ośmiościanów widocznych na rysunku 4 [95].

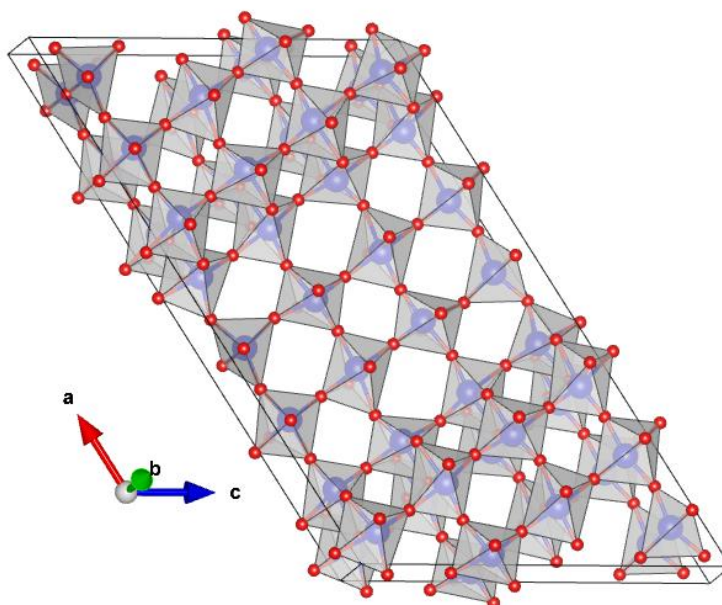


Rysunek 1. Model struktury krystalograficznej H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według Gatehouse i Wadsley [91] zgodny z kartą PDF nr 04-007-0451.

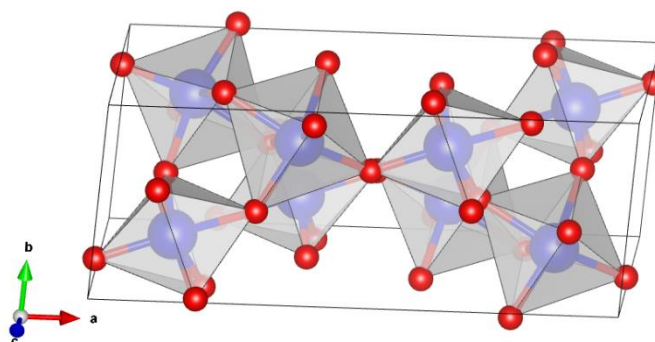


Rysunek 2. Model struktury krystalograficznej N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według Anderssona [93] zgodny z kartą PDF nr 00-020-0804.



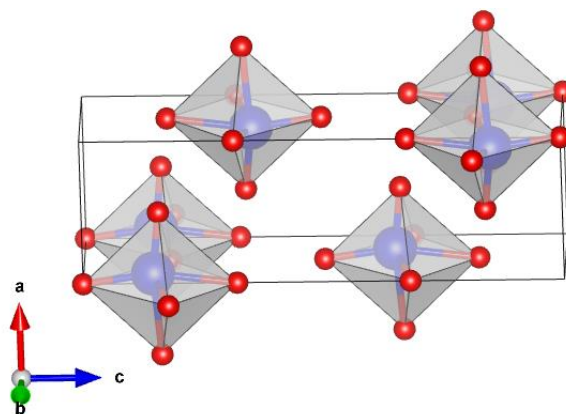


Rysunek 3. Model struktury krystalograficznej M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według Mertina i wsp.[92] zgodny z kartą PDF nr 04-007-2164.

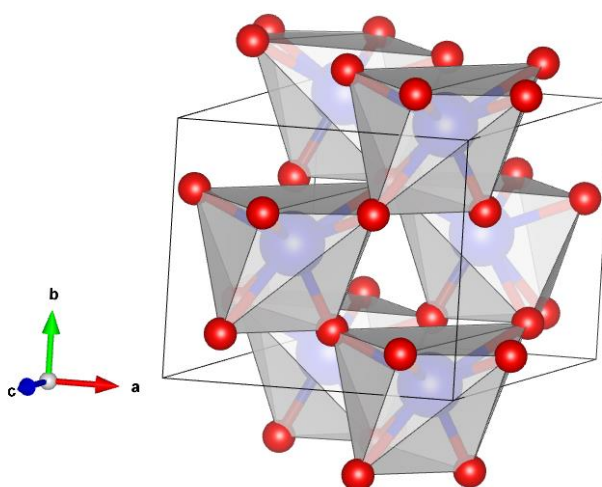


Rysunek 4. Model struktury krystalograficznej B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według Griffitha i wsp. [95] zgodny z kartą PDF nr 00-068-0148.

Niewiele informacji jest dostępnych na temat struktury R-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, choć jest wspomiana przez badaczy [84,96]. Odmiana ta po raz pierwszy została zidentyfikowana przez Gruhena w 1966 roku [86]. w produktach hydrolizy NbOCl<sub>3</sub> ogrzewanego w 275°C, w mieszaninie z innymi odmianami polimorficznymi (P lub TT). Odmiana wyróżnia się prostą strukturą krystaliczną, opisaną przez zniekształcone ośmiościany połączone narożnikiem z krawędzią, tworzące zygzakowate łańcuchy [86]. Odmiana Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> po raz pierwszy została opisana w 1998 roku przez Zibrova i wsp. [87]. Mieszanina B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i nowej odmiany tlenku niobu(V) (oznaczonej jako Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) została zidentyfikowana w próbce H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> poddanej obróbce w warunkach:  $p = 8,0$  GPa,  $T = 800\text{--}1100^\circ\text{C}$  przez 1–10 min. Strukturę określono i udoskonalono metodą Rietvelda na podstawie danych z proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (rysunek 6).



Rysunek 5. Model struktury krystalograficznej R-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według Gruehna [86] zgodny z kartą PDF nr 04-007-0495.



Rysunek 6. Model struktury krystalograficznej Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według Zibrova i wsp.[87] zgodny z kartą PDF nr 04-007-2424.

Należałoby się spodziewać, że właściwości fizyczne tlenku niobu(V) będą uzależnione od jego struktury krystalograficznej. W rzeczywistości właściwości fizyczne zależą nie tylko od odmiany polimorficznej, ale także od metody syntezy [81,83,97,98]. Z tego powodu często spotyka się szeroki zakres wartości niektórych właściwości zgłaszanych dla Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Niemniej jednak, niezależnie od odmiany polimorficznej, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jest uważany za półprzewodnik (lub izolator, w zależności od kryteriów klasyfikacyjnych) o szerokiej przerwie energetycznej [83,99]. Zgodnie z danymi literaturowymi wartość przerwy energetycznej dla tlenku niobu(V) zawiera się w granicach 3,1-5,3eV w zależności od struktury, obróbki cieplnej i domieszkowania [85,100–106]. Dane dotyczące przewodnictwa elektrycznego tlenku niobu(V) są niespójne i przedstawiają szeroki zakres wartości. Przewodnictwo amorficznego Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wynosi 10<sup>-13</sup>-10<sup>-11</sup> S/cm w temperaturze pokojowej [88,107], Przewodnictwo odmian T i H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> syntezowanych metodą reakcji w fazie stałej wynoszą odpowiednio 3,9·10<sup>-10</sup> i 9,08·10<sup>-5</sup> S/cm [83]. Graça i wsp. [108] również zbadali przewodnictwo dwóch powyższych

odmian polimorficznych tlenku niobu(V) syntezowanego metodą zol-żel i przedstawili wartości  $1,8 \cdot 10^{-11}$  i  $3,2 \cdot 10^{-4}$  S/cm. Porównywane dane odnoszą się do materiałów spiekanych w temperaturze 800 i 1200°C oraz pomiaru w warunkach standardowych [83,108]. Schäfer i wsp. [81] podają wartość  $3 \cdot 10^{-6}$  S/cm dla przewodnictwa H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Literaturowe dane dotyczące stałej dielektrycznej również nie są zbieżne. W przypadku amorficznych filmów Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> otrzymanych w wyniku anodowania, w zależności od zastosowanego elektrolitu Cavigliasso i wsp. [109] podają stałe dielektryczne między 49 a 120, podczas gdy Schultze i Lohrengel [101] podali wartości pomiędzy 41 i 46. Dla T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> odnotowano wartości stałej dielektrycznej od 40 do 200 przy 100 kHz (pomiar w temperaturze pokojowej) w zależności od metody syntezy [83,108]. Dla odmiany H odnotowano wartości między 38 a 170 przy 100 kHz (pomiar w temperaturze pokojowej) [83,108].

Tlenek niobu(V) posiada szeroki zakres interesujących właściwości, co sprawia, że związek ten jest odpowiedni dla zastosowań w wielu dziedzinach przemysłu. Wysoka stała dielektryczna sprawia, że Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jest interesującym materiałem dla technologii CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) lub diod i kondensatorów typu metal-izolator-metal (MIM) [110]. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> jest również atrakcyjny ze względu na jego właściwości foto- i elektrochromowe, które umożliwiają zmianę koloru cienkich warstw pod wpływem przyłożonego napięcia [107,111–118]. Może być stosowany jako fotoelektroda w ogniwach słonecznych typu DSSCs (Dye-sensitized Solar Cell), jako alternatywa lub razem z TiO<sub>2</sub> [90,111,119], oferując wyższe napięcia w obwodzie otwartym [120] i możliwość osiągnięcia wyższego współczynnika pochłaniania światła poprzez indukowanie niedoborów tlenu [121]. Kolejnym atrakcyjnym obszarem potencjalnego zastosowania tlenku niobu(V) jest kataliza [122]. Ze względu na jego wysoką aktywność katalityczną, selektywność w niskich temperaturach oraz stabilność, szczególnie w przypadku amorficznego uwodnionego Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O, zgłaszano możliwość zastosowania w katalizowaniu różnych typów reakcji, takich jak estryfikacja, hydroliza, odwodnienie lub kondensacja [78,122]. Rozważano także zastosowanie tlenku niobu(V) jako katalizatora do magazynowania wodoru [123], w bateriach litowych [89,111], czujnikach wilgotności [124], elektrochemicznych biocujnikach [125] oraz jako biomateriału (ze względu na jego stabilność chemiczną i niską cytotoksyczność) [126–128]. Dodatek Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do układów szklanych był badany ze względu na jego interesujące nieliniowe właściwości optyczne [129–132]. Cienkie warstwy Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> domieszkowane lantanowcem były rozważane jako materiały do zastosowań w światłowodach i wzmacniaczach [133]. Niski współczynnik absorpcji optycznej, wysoki współczynnik załamania światła, stabilność chemiczna i termiczna oraz odporność mechaniczna stwarzają

możliwość zastosowania tlenku niobu(V) jako twarde powłoki w szklach i soczewkach optycznych [134].

Powyżej przedstawiono jedynie najistotniejsze właściwości oraz obszary zastosowań tlenku niobu(V). Dostępna literatura na temat tlenku niobu (V) jest obszerna a wiele prac podaje sprzeczne lub niespójne informacje. Z publikacji jednak wynika, że  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  występujący w wielu odmianach polimorficznych jest atrakcyjny dla wielu dziedzin nowoczesnej technologii. Zarówno aspekt strukturalny jaki i aplikacyjny tlenku niobu(V) wciąż jest tematem wielu prac badawczych.

## 2.2. Układy dwuskładnikowe tworzące układ $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

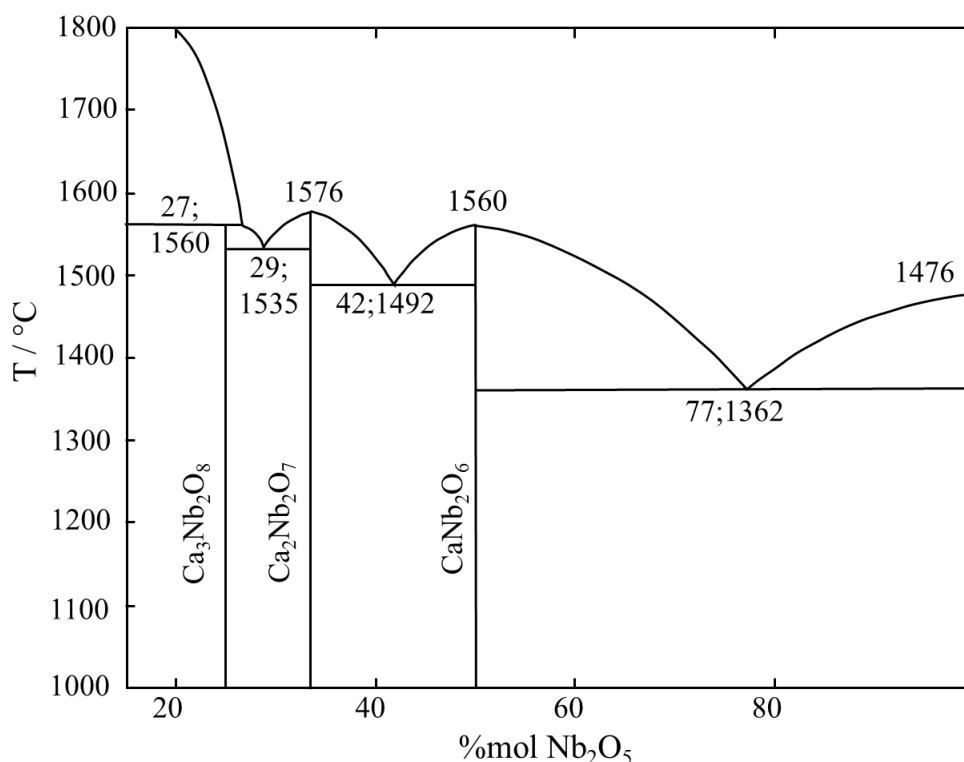
### 2.2.1. Układ $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$

Wnikliwa analiza dostępnych danych literaturowych wykazała, że systematyczne badania zależności fazowych w dwuskładnikowym układzie tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3$ , obejmujące cały zakres składów oraz temperatury, nie były prowadzone. Dostępne dane literaturowe dają jedynie informacje o istnieniu obszaru mieszalności w układzie. Wong wraz z współpracownikami [135] prowadzili badania w temperaturze  $885^\circ\text{C}$  dla mieszanin zawierających 1-10 oraz 50-98 mol%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Określili, że w tym układzie nie tworzą się fazy pośrednie inne niż roztwór stały zawierający do 20% mol  $\text{CaO}$ . Pomimo znacznej rozpuszczalności  $\text{CaO}$  w  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  stwierdzono, że rozpuszczalność  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w  $\text{CaO}$  jest pomijalnie mała w badanej temperaturze. Kolejne badania [136] pokazały, że w temperaturze  $1100^\circ\text{C}$  tlenek wapnia rozpuszcza się w tlenku neodymu(III) do zawartości 10 mol%. Na podstawie dostępnych informacji można wnioskować że tlenki  $\text{CaO}$  oraz  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  tworzą układ eutektyczny z częściową mieszalnością.

### 2.2.2. Układ $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$

Dane literaturowe dotyczące równowag fazowych w dwuskładnikowym układzie tlenków  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  różnią się znacząco, zarówno pod względem liczby faz istniejących w układzie, jak i sposobu ich topnienia. Znane są trzy wersje diagramu fazowego tego układu (rys. 7-9), opracowane niezależnie przez Ibrahima i wsp.[137] oraz Jongejana [138] w latach 1962-69 i najnowszy diagram fazowy układu  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  opublikowany w roku 2000 przez Vanderaha i wsp. [139]. Żadne z powyższych badań nie obejmowały jednak całego zakresu składów  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ .

Najstarszy znany diagram fazowy, przedstawiony na rysunku 7, został skonstruowany na podstawie badań przeprowadzonych metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz obserwacji pirometrycznych. Zgodnie z tymi badaniami w układzie istnieją trzy związki:  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  - topiące się kongruentnie w temperaturze  $1560^\circ\text{C}$  i  $1576^\circ\text{C}$  oraz związek  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , który topi się inkongruentnie w temperaturze  $1560^\circ\text{C}$ . Związek  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  tworzy dwa proste układy eutektyczne z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{CaNb}_2\text{O}_7$ . W układzie  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mieszanina eutektyczna zawierająca 77% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  topi się w temperaturze  $1362^\circ\text{C}$ , natomiast w układzie  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  punkt eutektyczny położony jest przy zawartości 42% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (w przeliczeniu na składniki układu  $\text{CaO}$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) i w temperaturze  $1492^\circ\text{C}$ . Autorzy wykazali również [137], że skład mieszaniny eutektycznej tworzącej się pomiędzy związkami  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  odpowiada zawartości 29% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a temperatura topnienia wynosi  $1535^\circ\text{C}$ . Skład punktu perytektycznego związanego z inkongruentnym topnieniem związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  nie został podany. Ze względu na wysokie temperatury topnienia układ został zbadany w zakresie składów: 7-100% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

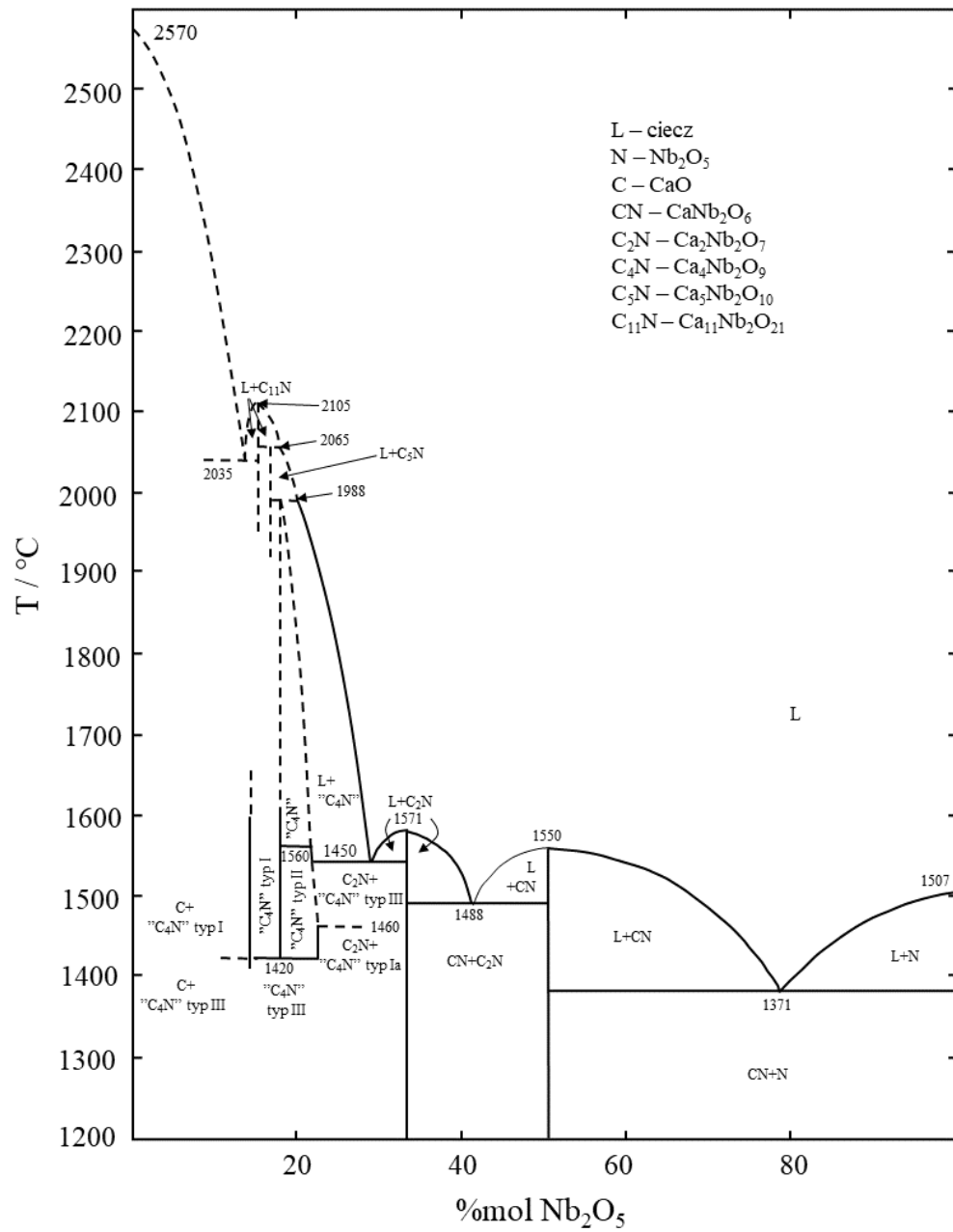


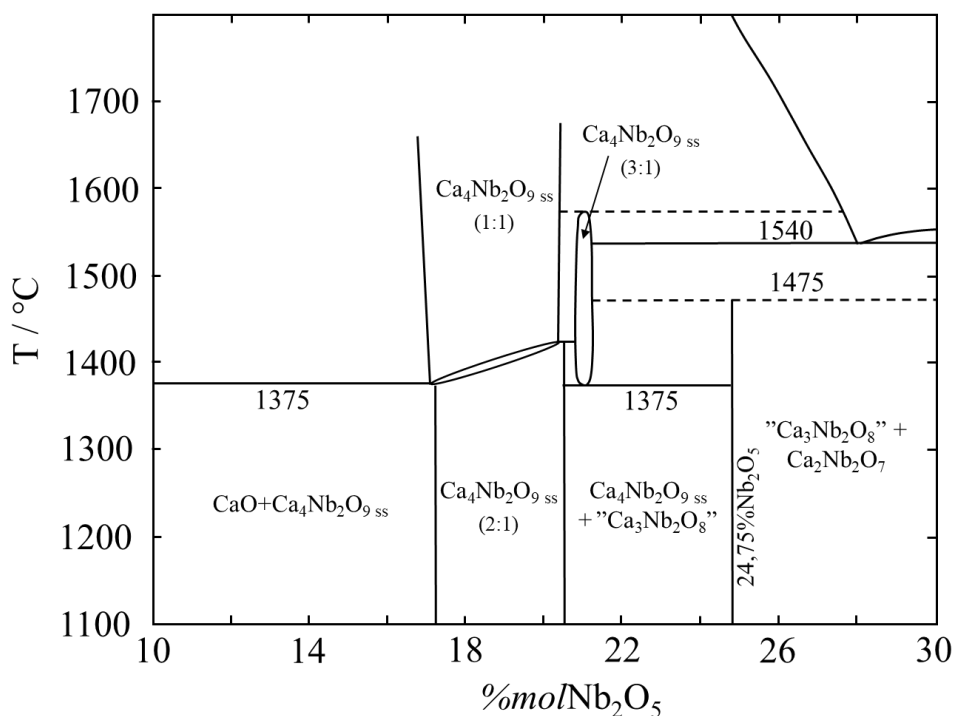
Rysunek 7. Diagram fazowy układu  $\text{CaO}$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$  według Ibrahima i wsp. [137].

Jongejan [138] zaproponował diagram fazowy układu  $\text{CaO}$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dla mieszanin zawierających od 7 do 34% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  w zakresie temperaturowym  $1250$ – $2150^\circ\text{C}$  i opracowany z wykorzystaniem obserwacji pirometrycznych, metody różnicowej analizy termicznej i metody dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz uwzględniając

wcześniejsze doniesienia literaturowe [137]. Z przedstawionego na rysunku 8 diagramu fazowego, wynika że poniżej 1600°C w układzie istnieją dwa wiązki topiące się inkongruentnie o wzorach sumarycznych  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Temperatura topnienia obu związków jest zgodna z wcześniejszymi badaniami [137]. W obszarze bogatym w tlenek wapnia nie stwierdzono istnienia związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , wskazano natomiast na istnienie związku o wzorze sumarycznym  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Zgodnie z zaproponowanym diagramem fazowym (rysunek 8) związek istnieje powyżej temperatury 1300°C i występuje w pięciu odmianach polimorficznych. Pełne dane krystalograficzne dla poszczególnych odmian polimorficznych związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  nie zostały podane, wyróżniono jednak odmiany o strukturze regularnej oraz rombowej. Ponadto, stwierdzono istnienie dwóch związków w temperaturze powyżej 2000°C, w których stosunek molowy  $\text{CaO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$  wynosi 5:1 i 11:1. Związek  $\text{Ca}_5\text{Nb}_2\text{O}_{10}$  topi się inkongruentnie w temperaturze 2065°C, natomiast związek  $\text{Ca}_{11}\text{Nb}_4\text{O}_{21}$  topi się kongruentnie w temperaturze 2105°C.

Diagramy fazowe układu tlenków  $\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  przedstawione na rysunkach 7 i 8 różnią się istotnie w obszarze bogatym w tlenek wapnia pod względem jakości i ilości faz tworzących się z udziałem tlenków  $\text{CaO}$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Vanderah i wsp. [139] w roku 2000 podjęli badania zależności fazowych w omawianym układzie mające na celu wyjaśnienie rozbieżności dotyczących istnienia związków  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  oraz  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Opracowany fragmentaryczny diagram fazowy układu  $\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , przedstawiony na rysunku 9, wskazuje na istnienie dwóch związków w zakresie składów 10-30% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  w mieszaninie z  $\text{CaO}$ . Pierwszy to związek o składzie 24,75% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 75,25% mol  $\text{CaO}$  rozkładający się w fazie stałej, drugi to związek o wzorze sumarycznym  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  tworzący roztwór stały w zakresie stężeń 17-20,5% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Stwierdzono również istnienie trzech odmian polimorficznych związku o stechiometrii 4:1 ( $\text{CaO}:\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Określono, że wszystkie odmiany polimorficzne krystalizują w układzie jednoskośnym i tej samej grupie przestrzennej ( $P21/c$ ), różnią się natomiast parametrami komórki elementarnej. Poza odmianą nisko- i wysokotemperaturową występującą we wspomnianym zakresie stężeń, wyróżniono trzecią (metastabilną) odmianę tworzącą się przy 21% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i istniejącą w zakresie temperatury 1375-1570°C.

Rysunek 8. Diagram fazowy układu CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według Jongejan [138].



Rysunek 9. Diagram fazowy układu CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> według Vanderah i wsp.[139].

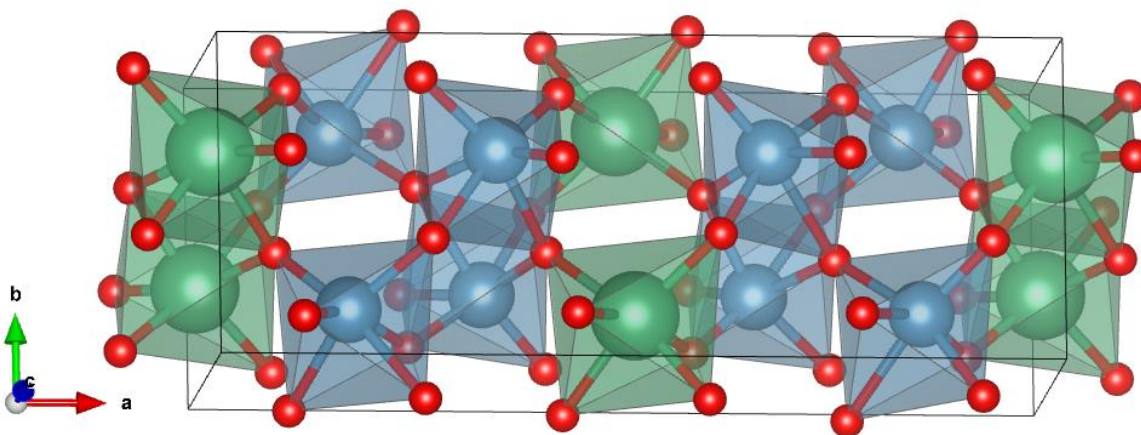
Niobany wapnia istniejące w układzie dwuskładnikowym CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, za wyjątkiem związku o wzorze sumarycznym Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, nie wykazują polimorfizmu. Podstawowe właściwości fizykochemiczne, struktura oraz obszar zastosowań związków CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> i Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> są dobrze znane [10–12,98,140–162]. Dane krystalograficzne tych związków zostały zestawione w tabeli 1.

Tabela 1. Dane krystalograficzne związków: CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> i Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

związek	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
układ krystalograficzny	rombowy	jednoskośny
grupa przestrzenna	<i>Pcan</i> (60)	<i>P2<sub>1</sub></i> (4)
a (Å)	5,748	7,697
b (Å)	14,987	13,385
c (Å)	5,226	5,502
liczba cząsteczek w komórce elementarnej, Z	4	4
obliczona gęstość (g·cm <sup>-3</sup> )	4,749	4,476
objętość komórki (Å <sup>3</sup> )	450,20	560,85
nr karty ICDD	00-039-1392	01-074-0390



Model struktury metaniobanu wapnia ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) przedstawiono na rysunku 10. Związek krystalizuje w układzie rombowym i grupie przestrzennej  $Pbcn(60)$ . Zbudowany jest z ośmiościnaów  $\text{CaO}_6$  i  $\text{NbO}_6$ , które tworzą niezależne łańcuchy typu zygzakowatego połączone atomami tlenu [157–159].

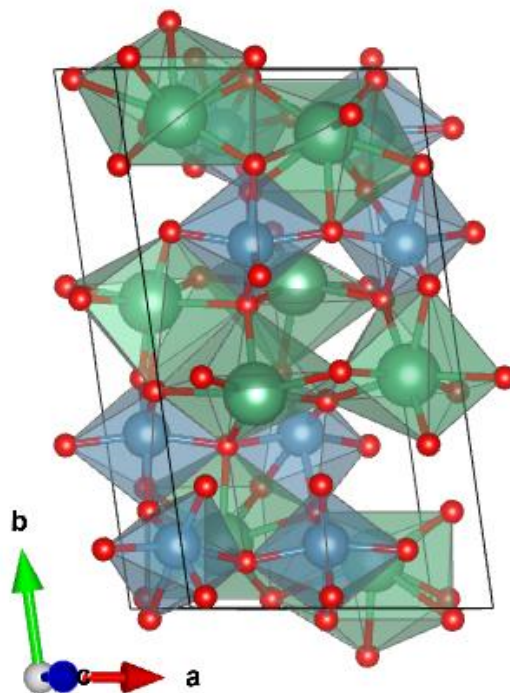


Rysunek 10. Model struktury  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  [157] zgodny z kartą PDF nr 00-039-1392.

$\text{CaNb}_2\text{O}_6$  odznacza się dobrymi właściwościami mechanicznymi, dielektrycznymi i termicznymi takimi jak: przewodnictwo cieplne, ciepło właściwe i współczynnik rozszerzalności cieplnej, dzięki czemu może być zastosowany m.in. jako materiał laserowy czy element obwodów elektronicznych [140,141,145,146,159,162]. Związek ten wykazuje również wysoką aktywność fotokatalityczną w procesie wytwarzania  $\text{H}_2$  z  $\text{H}_2\text{O}$  pod wpływem promieniowania UV [142,143] oraz silną niebieską luminescencję wywołaną przez pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego z obszaru ultrafioletu w temperaturze pokojowej a także interesujące właściwości piezoelektryczne, piroelektryczne oraz elektrooptyczne [10,11]. Metanioban wapnia najczęściej otrzymywany jest w kilkuetapowym procesie prażenia w fazie stałej, w którym mieszaninę  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{CaCO}_3$  ogrzewa się w temperaturze z zakresu  $950\text{--}1500^\circ\text{C}$  [139,143,145,146,160,162,163]. Wysoka temperatura procesu warunkuje niską powierzchnię właściwą oraz niską aktywność fotokatalityczną materiału. Z tego powodu podjęto próby syntezy metaniobanu wapnia innymi metodami, niewymagającymi stosowania wysokiej temperatury i czysty fazowo związek otrzymano metodą zol-żel [159] oraz hydrotermalną [142].

$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  należy do grupy związków o wzorze ogólnym  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$  (gdzie  $n = 4$ ), charakteryzujących się strukturą warstwową podobną do perowskitu przedstawioną na rysunku 11. Krystalizuje w układzie jednoskośnym i jest zbudowany z ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  połączonych narożnikowo wiązaniami mostkowymi  $\text{Nb-O-Nb}$  i  $\text{Nb-O-Ca}$  tworząc łańcuchy

typu zig-zag [148,164]. Lewandowski i wsp. [165] otrzymali  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  o strukturze regularnej typu pirochloru, minerału o znacznej zawartości niobu, w wyniku reakcji hydrolizy alkoholanu niobu i krystalizacji w obecności jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w roztworze alkalicznym w temperaturze do  $100^\circ\text{C}$ . Zidentyfikowana odmiana polimorficzna przekształca się w stabilną strukturę perowskitu powyżej  $650^\circ\text{C}$  i w konsekwencji nie może być syntetyzowana metodami wysokotemperaturowymi.



Rysunek 11. Model struktury  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  [148] zgodny z kartą PDF nr 01-074-0390.

Związek ten wykazuje interesujące właściwości dielektryczne i katalityczne. Cava i wsp.[12] wykazali, że w temperaturze pokojowej wykazuje wysoki ujemny temperaturowy współczynnik stałej dielektrycznej ( $T\varepsilon$ ). Niska wartość  $T\varepsilon$  jest ważną właściwością dla materiału dielektrycznego, gdy wymagana jest wysoka stabilność termiczna obwodu dla konkretnego zastosowania. Właściwość taką wykazuje niewiele materiałów ceramicznych o stałych dielektrycznych powyżej 25. Zhang i wsp. [152] wykazali, że  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  może skutecznie rozkładać rodaminę B pod wpływem promieniowania UV. Syntezę związku tradycyjnie prowadzono metodą reakcji w fazie stałej w temperaturze  $1350^\circ\text{C}$  lub wyższej [12,98,147,149–151,154–156]. Podobnie jak w przypadku metaniobanu wapnia, w celu polepszenia właściwości fotokatalitycznych związków  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  otrzymano również metodą zol-żel [156] oraz hydrotermalną [152,153].

Dostępne informacje literaturowe na temat związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  są niejednoznaczne i zostały opisane jedynie w kilku pracach [137,139,163,166–168]. Początkowo faza ta była opisywana, jako związek o strukturze podobnej do perowskitu, topiący się inkongruentnie w temperaturze  $1560^\circ\text{C}$ .  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  występuje w dwóch odmianach polimorficznych: „Typ I” i „Typ II”, krystalizujących w układzie regularnym [137]. Zbiór linii dyfrakcyjnych odpowiadający pierwszej odmianie („Typ I”) przyporządkowano parametrom komórki elementarnej wynoszącym:  $a = 23,934\text{Å}$ , przy czym nie wszystkie linie dyfrakcyjne zostały uwzględnione w dopasowaniu [137]. Późniejsze badania wykazały, że „Typ II” faktycznie odpowiada jednej z odmian polimorficznych związku o wzorze stechiometrycznym  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , jednocześnie skonstruowano diagram fazowy, w którym nie występował już związek  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  [138]. Autorzy pracy [166] zaproponowali nowy wzór sumaryczny związku:  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_{8-x}$ , wynikający z istnienia niedoboru atomów tlenu w cząsteczce i przypisali mu strukturę tetragonalną i grupę przestrzenną  $P4/nnc$  ( $a = 16,90$ ,  $c = 23,73$ ). Przedstawiony dyfraktogram opisany przy użyciu komórki tetragonalnej, zawierał refleksy niedozwolone dla sześcienniej komórki elementarnej opisaną wcześniej [137]. Ostatnie badania równowag fazowych w układzie  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  w zakresie składów 10-30% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [139] wskazują, że w reakcji mieszaniny zawierającej 75% mol  $\text{CaO}$  i 25% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oprócz fazy  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  powstaje niewielka ilość związku  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Natomiast czysty  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  może być otrzymany w reakcji mieszaniny zawierającej 75,25% mol  $\text{CaO}$  oraz 24,75% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  ulega rozkładowi powyżej temperatury  $1475^\circ\text{C}$ , w wyniku którego powstaje roztwór stały  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i związek  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Dyfraktogram otrzymany dla czystej niestechiometrycznej fazy może być opisany jako układ regularny ( $a = 23,93\text{Å}$  dla  $2\theta < 41,3\text{Å}$ ), jednak refleksy zarejestrowane dla wyższych kątów  $2\theta$  sugerują odejście od symetrii regularnej [139]. W tej samej pracy dokonano charakterystyki właściwości dielektrycznych związku otrzymanego z mieszaniny o składzie 75,25% mol  $\text{CaO}$  oraz 24,75% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Wyznaczona wartość stałej dielektrycznej wyniosła  $\sim 50$ . Jest to wartość o  $\sim 50\%$  wyższa niż te odpowiadające związkom  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , ponadto temperaturowy współczynnik przenikalności elektrycznej wykazuje przeciwny znak do obu wspomnianych faz. Cranswick i wsp. [167] otrzymali monokryształy fazy  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  z użyciem  $\text{Ca}_3\text{V}_2\text{O}_8$  jako topnika. Dla otrzymanych kryształów zawierających niewielką ilość wanadu z topnika ( $\text{Ca}_3\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_8$  gdzie  $x = 0,05$ ) określono dane krystalograficzne: układ heksagonalny (trygonalny, symetria pseudo-sześcienna), grupa przestrzenna:  $R3$ ,  $a = 16,910(1)\text{Å}$ ,  $c = 41,500(2)\text{Å}$ . Zasugerowano również, że jeżeli związek  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  wykazuje taką samą strukturę, jak kryształy hodowane z użyciem topnika, to czystą fazę można otrzymać z mieszaniny  $\text{CaO}$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zawierającej do 75,5% mol  $\text{CaO}$ . Niestety

dyfraktogram został opisany dla wąskiego zakresu kątów, tj.  $2\theta < 40^\circ$ . W ramach najnowszych badań nad strukturą  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  [168] czystą fazę otrzymano tradycyjną metodą reakcji w fazie stałej z mieszaniny zawierającej 75,00% mol  $\text{CaO}$  oraz 25,00% mol  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Wyznaczone parametry komórki elementarnej: układ krystalograficzny - heksagonalny (trygonalny);  $a = 16,9100(22)\text{Å}$ ,  $c = 43,0259(22)\text{Å}$  są zgodne z określonymi poprzednio dla  $\text{Ca}_3\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_8$  [167]. Należy zaznaczyć, że badania przeprowadzono w szerokim zakresie kątów  $2\theta$  ( $20-80^\circ$ ). Przegląd literatury dotyczącej dwuskładnikowego układu tlenków  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  i związków w nim występujących wskazał, że badania właściwości związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  były prowadzone sporadycznie i zostały przedstawione jedynie w dwóch opracowaniach [139,168]. Vanderah i wsp. [139] wyznaczyli stałą dielektryczną związków oraz temperaturowy współczynnik przenikalności elektrycznej. W pracy [168] zaprezentowano wyniki badań właściwości dielektrycznych związku w szerokim zakresie częstotliwości ( $10^2-10^6$  Hz) i temperatury ( $25-500^\circ\text{C}$ ). Badany  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  był otrzymany metodą reakcji w fazie stałej w temperaturze poniżej  $1500^\circ\text{C}$  [139,166,168].

Pierwsze wzmianki dotyczące związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  pochodzą z pracy Hervieu i wsp. [166]. Autorzy donoszą o istnieniu wysokotemperaturowej odmiany rombowej związku ( $a = 11,53\text{Å}$ ,  $b = 16,00\text{Å}$ ,  $c = 11,12\text{Å}$ ) w  $T > 1400^\circ\text{C}$  oraz niskotemperaturowej odmiany jednoskośnej ( $a = 9,81\text{Å}$ ,  $b = 5,53\text{Å}$ ,  $c = 17,03\text{Å}$ ,  $\beta = 124,26^\circ$ ) w  $T < 1400^\circ\text{C}$ . Zaproponowano, że obie odmiany polimorficzne  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  są pochodnymi struktury regularnej perowskitu  $\text{A}(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ , w której jedna czwarta jonów Ca zajmuje pozycje B, tj.  $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , jednak nie przeprowadzono szczegółowej analizy strukturalnej. Obszerne badania nad strukturą  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  przeprowadzono w latach 2000-2001 [169,170]. Zidentyfikowano wówczas cztery odmiany polimorficzne o strukturze typu perowskitu  $\text{A}(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$  i różnym układzie kationów w pozycjach B. Wyróżniono dwie wysokotemperaturowe odmiany (HTP<sub>1</sub> i HTP<sub>2</sub>) istniejące odpowiednio powyżej  $1500-1600^\circ\text{C}$  i  $1400-1425^\circ\text{C}$  oraz dwie niskotemperaturowe odmiany, które krystalizują poniżej  $1400^\circ\text{C}$ . Odmiana HTP<sub>1</sub> krystalizuje w układzie regularnym, grupa przestrzenna oraz uporządkowanie kationów nie zostały jasno określone, ze względu na trudności w zamrożeniu wysokotemperaturowej struktury do badań w temperaturze pokojowej. Odmiana HTP<sub>2</sub> zbudowana jest z nachylonych ośmiościanów i wykazuje uporządkowanie kationów 1:1 w pozycjach B. HTP<sub>2</sub> krystalizuje w układzie jednoskośnym oraz grupie przestrzennej  $P2_1/c$  a parametry sieciowe w odniesieniu do struktury regularnej perowskitu przedstawiono następująco:  $\sqrt{2}a_c \times \sqrt{2}a_c \times \sqrt{6}a_c$ ,  $\beta \approx 125^\circ$ , gdzie  $a_c$  jest stałą komórki elementarnej perowskitu. Ustalono również dane układów krystalograficznych dwóch odmian polimorficznych występujących poniżej temperatury

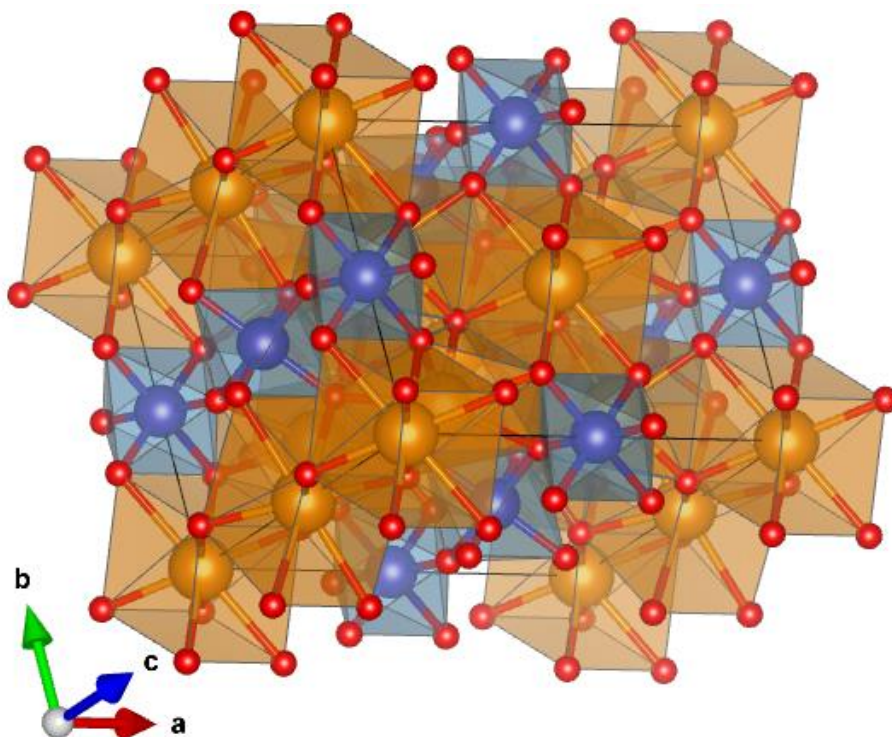
1400°C i wykazujących uporządkowanie 3:1 oraz 2:1 (Ca:Nb) w miejscach B. Krystalizują one w układach: trójskośnym - z grupą przestrzenną  $P1$  i jednoskośnym - z grupą przestrzenną  $P2_1/c$ . Parametry komórek sieciowych wynoszą odpowiednio:  $\sqrt{6}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 2\sqrt{2}a_c$ ,  $\alpha \approx \gamma \approx 90^\circ$ ,  $\beta \approx 125^\circ$  oraz  $\sqrt{6}a_c \times \sqrt{2}a_c \times 3\sqrt{2}a_c$ ,  $\beta \approx 125^\circ$ . Odmiana trójskośna jest metastabilna i powstaje z jednoskośnej formy wysokotemperaturowej podczas chłodzenia poniżej 1400°C a podczas dalszego utrzymywania związku w temperaturze <1400°C powstaje stabilna odmiana jednoskośna [169,170]. Syntezę związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  prowadzono jedynie metodą reakcji w fazie stałej w temperaturze nieprzekraczającej 1600°C [169–171]. W literaturze brak jest informacji na temat właściwości fizykochemicznych oraz potencjalnych obszarów zastosowań związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

### 2.2.3. Układ $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Przeprowadzona w ramach niniejszej pracy analiza dostępnych danych literaturowych wykazała, że dwuskładnikowy układ tlenków  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nie był dotychczas przedmiotem badań dotyczących równowag fazowych ustalających się w tym układzie. Zgodnie z dostępnymi informacjami, w wyniku reakcji pomiędzy składnikami tego układu mogą tworzyć się związki o wzorach sumarycznych:  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  [13,172–178],  $\text{NdNbO}_4$  [14,179–199],  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  [200–206]. Podstawowe właściwości fizykochemiczne, w tym stabilność termiczna, temperatura topnienia oraz temperatura ewentualnych przemian fazowych nie zostały dobrze zdefiniowane. Dostępne informacje dotyczą głównie struktury, która ze względu na złożoność była przedmiotem wielu badań od lat 70. ubiegłego wieku. Niobany neodymu otrzymywano głównie metodą reakcji w fazie stałej z mieszaniny  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [13–15,172,175,177–179,187,190–193,195,200,202–206] a monokryształy syntezowano w procesie krystalizacji z fazy ciekłej [173,176] oraz metodami wędrującej sfery (z ang. zone-floating method) [181,182,185] i Czochralskiego [183,185,197]. Związek  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  otrzymywano również metodą współwytrącania [175] a związek  $\text{NdNbO}_4$  metodą kompleksowania [188] i zol-żel [189].

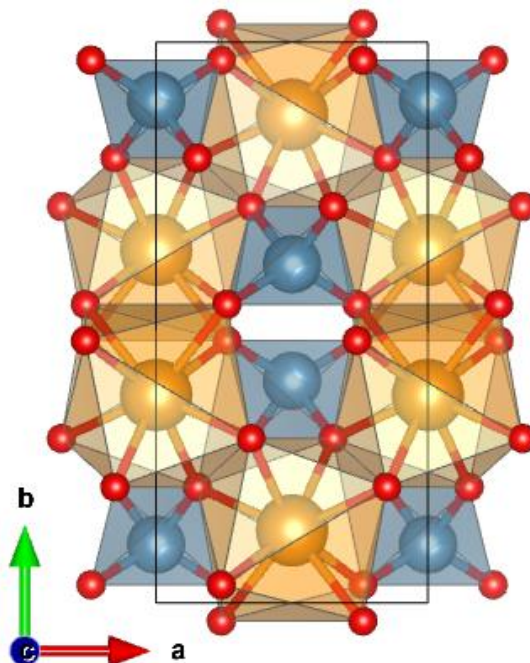
Struktura związku  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  po raz pierwszy została określona przez Rooksby'ego [172] jako rombowa z grupą przestrzenną  $Cmcm$ . Rossell i wsp. [174,175] podczas badań nad strukturą szerokiej grupy związków o wzorze ogólnym  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu}$ ,  $\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ,  $M = \text{Nb}$ ,  $\text{Sb}$ ) zwrócili uwagę na obecność refleksów o bardzo niskiej intensywności na dyfraktogramie związku  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ , które są zabronione w grupie przestrzennej  $Cmcm$ . Obecność zabronionych refleksów została potwierdzona w innych badaniach [177], w których strukturę związku

$\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  przypisano grupie przestrzennej  $Pnma$ . Badania pojemności cieplnej ujawniły interesujące przejście fazowe w temperaturze  $167^\circ\text{C}$ , podczas którego następuje przemieszczenie atomów bez zmiany układu krystalicznego i bez znacznej zmiany parametrów sieci [176]. Jednak natura przemiany fazowej, a w szczególności krystalografia fazy niskotemperaturowej pozostały niejasne. Charakter przejścia fazowego został wyjaśniony przez Cai i Nino [178] z wykorzystaniem dyfrakcji synchrotronowego promieniowania X oraz dyfrakcji neutronów. Określono, że  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  krystalizuje w układzie rombowym i grupie przestrzennej  $Cmcm$  powyżej temperatury  $177^\circ\text{C}$  (rysunek 12). Odmiana niskotemperaturowa krystalizuje w tym samym układzie i grupie przestrzennej  $Pmcn$ . Podczas ogrzewania zaobserwowano zanik refleksów (141) i (413) związany ze zmianą grupy przestrzennej. Przemiana fazowa związana jest z przesunięciem jonów  $\text{Nb}^{5+}$  poza centrum w ośmiościanie  $\text{NbO}_6$ , przy jednoczesnym przesunięciu  $1/3$  jonów  $\text{Nd}^{3+}$  z centrum wielościanów  $\text{NdO}_8$  w kierunku poza centrum podczas chłodzenia. Pokazano również, że przejście fazowe ma znaczący wpływ na właściwości dielektryczne [178]. Potencjalne obszary zastosowań niobanu neodymu o wzorze  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  nie zostały wskazane w literaturze.



Rysunek 12. Model struktury wysokotemperaturowej odmiany krystalicznej  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  według Cai i wsp. [178] zgodny z kartą PDF nr 01-080-7737.

$\text{NdNbO}_4$ , należący do grupy ortonioibanów ziem rzadkich w temperaturze pokojowej krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej  $C2/c$  [185] (rysunek 13). Wzrost temperatury powoduje odwracalne przejście do fazy tetragonalnej typu szelitu (grupa przestrzenna  $I4_1/a$ ) [179,180,190,193–195,199]. Przemiana fazowa ma charakter ciągły, a szybkie tempo osiągnięcia równowagi potwierdza przemieszczający charakter tego przejścia.

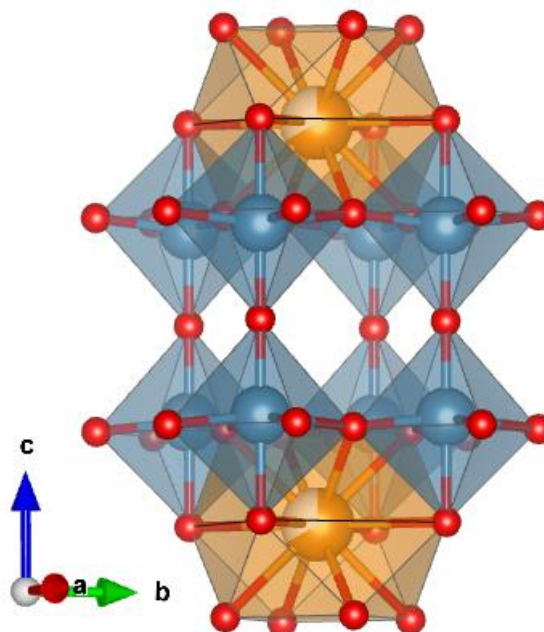


Rysunek 13. Model struktury niskotemperaturowej odmiany krystalicznej  $\text{NdNbO}_4$  według Tsunekawa i wsp. [185] zgodny z kartą PDF nr 01-081-1974.

Jednoskośna faza jest zniekształconą strukturą podobną do szelitu. Zniekształcenie struktury jednoskośnej ulega stopniowemu spowolnieniu wraz ze wzrostem temperatury, a struktura odwracalnie przekształca się w strukturę tetragonalną [179,199]. Przejście to badano za pomocą spektroskopii z zaburzoną korelacją kątową [184], dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego [180,187], dylatometrii [186,192] oraz pomiarów dielektrycznych [180,187]. Uzyskane wartości temperatury przejścia fazowego mieszczą się w zakresie od 650 do 734°C.

W 2006 roku Kim i wsp. [187] po raz pierwszy opisali mikrofalowe właściwości dielektryczne ortoniobanu neodymu:  $\epsilon_r \sim 19,6$ ;  $Q \times f \sim 33\,000$  GHz i  $\text{TCF} \sim -24$  ppm/°C w temperaturze spiekania, około 1250°C. Materiały stosowane w urządzeniach mikrofalowych muszą spełniać trzy warunki: posiadać wysoką stałą dielektryczną, wysoki współczynnik jakości oraz bliski zeru współczynnik temperaturowy częstotliwości rezonansowej. Te trzy parametry w przypadku związku  $\text{NdNbO}_4$  nie są wystarczająco dobre dla zastosowania w urządzeniach mikrofalowych, ale są doskonałą bazą do uzyskania mikrofalowego materiału o pożądanej charakterystyce dielektrycznej [15]. W ostatnich latach podjęto wiele prób

modyfikacji właściwości ceramiki  $\text{NdNbO}_4$  poprzez wprowadzenie jonów  $\text{Ln}^{3+}$ [207] i  $\text{Zn}^{2+}$ [208] w miejsce Nd oraz jonów  $\text{Sb}^{5+}$ [209] lub  $\text{Ta}^{5+}$ [210] w miejsce jonów Nb, polepszając charakterystykę mikrofalową materiału wyjściowego.



Rysunek 14. Model struktury wysokotemperaturowej odmiany krystalicznej  $\text{Nd}_3\text{NbO}_9$  według Zhanga i wsp. [205] zgodny z kartą PDF nr 04-014-8944.

Strukturę krystaliczną związku  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  po raz pierwszy opisali Keller i Walter [200] jako rombowa typu perowskitu. W tym samym czasie Iyer i Smith [201] określili strukturę tego związku jako tetragonalną o grupie przestrzennej  $P4/mmm$ . Abakumov i wsp. [203] potwierdzili, że symetria  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  jest rombowa i odpowiada grupie przestrzennej  $Pmmm$ . Ostatnio Zhang i wsp. [205] badali strukturę krystaliczną tego związku za pomocą wysokorozdzielczej dyfrakcji proszkowej neutronów. Określili ją jako zniekształconą strukturę rombowa o grupie przestrzennej  $Cmmm$  (rysunek 14). Wyjaśniono, że zniekształcenie rombowe wynika z uporządkowania kationów w pozycjach A (we wzorze ogólnym perowskitu  $\text{ABO}_3$ ) i nachylenia ośmiościanów  $\text{NbO}_6$ . W tej samej pracy [205] określono, że podczas ogrzewania zanika nachylenie ośmiościanów, w efekcie czego związek  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  ulega ciągłej przemianie fazowej do struktury tetragonalnej o grupie przestrzennej  $P4/mmm$  w temperaturze  $650^\circ\text{C}$ . Związki o wzorze  $\text{Ln}_3\text{NbO}_9$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) posiadające zdefektowaną strukturę typu preowskitu zyskały zainteresowanie ze względu na potencjalne zastosowanie tych materiałów jako kryształów macierzystych dla interkalacji jonów  $\text{Li}^+$  [211,212] oraz ich interesujące właściwości elektryczne [202,203,213].



#### 2.2.4. Układ CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Analiza danych literaturowych przeprowadzona w ramach niniejszej pracy wykazała, że układ trójskładnikowy tlenków CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nie był dotychczas przedmiotem badań. Brak jest informacji zarówno na temat równowag fazowych ustalających się w powyższym układzie jak i związków tworzących się z udziałem tlenków CaO, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Na podstawie informacji zawartych w bazie danych krystalograficznych ICDD (karta nr 04-001-7779) wnioskować można, że w omawianym układzie tworzy się związek o wzorze sumarycznym Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub>, który krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej  $P2_1/n$ .

Pierwiastki ziem rzadkich ze względu na znaczne podobieństwo właściwości chemicznych i fizycznych ulegają podobnym reakcjom chemicznym tworząc związki o analogicznych wzorach sumarycznych. Odnotowano istnienie związków o wzorze Ca<sub>2</sub>LnNbO<sub>6</sub> dla prawie wszystkich lantanowców ( $Ln=La, Pr-Lu$ ) [214]. Należą one do grupy materiałów o zmodyfikowanej strukturze perowskitu z grupą przestrzenną  $P2_1/n$ , w którym miejsce B we wzorze ogólnym  $ABO_3$  jest zajęte przez dwa różne kationy  $A_2B'B''O_6$  ( $B'$  = lantanowiec,  $B''$  = metal przejściowy). Związki te nazywane podwójnymi perowskitami zyskały zainteresowanie jako potencjalne materiały luminoforowe [215–217].

Qin i wsp. [218] dla części pierwiastków ziem rzadkich sygnalizowali istnienie związku o wzorze CaLnNb<sub>3</sub>O<sub>10</sub> ( $Ln=La, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Y$ ) i strukturze trójwarstwowego perowskitu będącego potencjalnym kandydatem do zastosowania w „białych” diodach LED wzbudzanych promieniowaniem UV. Pełna struktura krystaliczna oraz właściwości termiczne tych związków nie były dotychczas badane.

### 2.3. Podsumowanie przeglądu literaturowego

Przegląd literatury wykazał, że zależności fazowe w obszarze subsolidusowym trójskładnikowego układu tlenków CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nie były dotychczas przedmiotem badań. Dobrze znane są właściwości fizykochemiczne, trwałość termiczna oraz struktura tlenku wapnia i neodymu(III). Natomiast właściwości strukturalne i fizykochemiczne tlenku niobu(V), jednego ze związków konstytuujących trójskładnikowy układ, mimo wielu badań nie zostały jasno określone. Tlenek niobu(V) wykazuje złożony polimorfizm, a występowanie konkretnych odmian strukturalnych jest uzależnione od metody otrzymywania związku, obecności zanieczyszczeń oraz obróbki termicznej. Także zależności fazowe w układach podwójnych tworzących układ CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tj. CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz

$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  nie zostały dobrze poznane mimo prowadzonych od wielu lat badań nad niobanami wapnia, niobanami neodymu, a także podwójnymi niobanami zawierającymi wapń i lantanowiec, w tym także neodym.

Z fragmentarycznych danych literaturowych dotyczących układu dwuskładnikowego  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3$  wynika, że jest to układ eutektyczny z częściową mieszalnością występującą przy wysokich zawartościach  $\text{CaO}$ . Skład mieszaniny eutektycznej  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3$  nie został określony. Znane są trzy wersje diagramu fazowego układu  $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$ , jednak żadna z nich nie obejmuje pełnego zakresu składów i temperatury. Bezsprzeczne jest istnienie w tym układzie dwóch związków o wzorach sumarycznych  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  topiących się kongruentnie. Właściwości strukturalne, trwałość termiczna oraz możliwe obszary zastosowań tych związków również są znane z literatury. Ponadto wiadomo, że w obszarze bogatym w  $\text{CaO}$  może tworzyć się jeszcze jedna lub dwie fazy:  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i/lub  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , jednak informacje na ich temat są niespójne i wymagają dalszych badań. Diagram fazowy układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  nie został dotychczas skonstruowany, znane są jednak trzy związki tworzące się w tym układzie:  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ . Struktura krystaliczna wszystkich związków została dobrze opisana w literaturze, jednak brak danych na temat ich trwałości termicznej.

Informacje literaturowe wskazują, że w trójskładnikowym układzie tlenków  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  istnieje związek o wzorze sumarycznym  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ , dla którego określone zostały parametry strukturalne. Związek ten może się tworzyć w jednym z dwóch układów dwuskładnikowych:  $\text{CaO--NdNbO}_4$  lub  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ , stanowiących możliwe przekroje w trójskładnikowym układzie  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ . Biorąc pod uwagę dane literaturowe dotyczące innych pierwiastków ziem rzadkich można przypuszczać, że w badanym układzie może tworzyć się drugi związek o wzorze  $\text{CaNdNb}_3\text{O}_{10}$ . Faza taka może istnieć w jednym z dwóch możliwych przekrojów:  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--NdNbO}_4$  lub  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$ .

Związki tworzące się w układach bocznych konstytuujących trójskładnikowy układ tlenków  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  zyskały zainteresowanie ze względu na ich atrakcyjne właściwości fizykochemiczne warunkujące możliwość zastosowania w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych i elektrooptycznych. Niobany wapnia były intensywnie badane pod kątem ich potencjalnych zastosowań jako materiałów ferroelektrycznych, dielektrycznych, piezoelektrycznych, a także fotokatalitycznych. Ze względu na korzystne właściwości optyczne i elektryczne rozważano ich zastosowanie m.in. jako materiały laserowe oraz elementy obwodów elektronicznych. Ortonioban neodymu, znany jako materiał ceramiczny wykazujący atrakcyjne właściwości dielektryczne jest stosowany w urządzeniach

---

do komunikacji działającej na częstotliwościach fal milimetrowych, a ostatnio wiele uwagi poświęca się badaniom nad jego mikrofalowymi właściwościami dielektrycznymi. Mimo znikomych informacji literaturowych na temat podwójnych niobanów wapnia i neodymu można przypuszczać, że materiały te będą wykazywały atrakcyjne właściwości elektrooptyczne ważne dla rozwoju nowoczesnych technologii opartych na ceramicznych materiałach tlenkowych.

### 3. CEL I ZAKRES PRACY

Celem prowadzonych badań było określenie nieznanymi zależności fazowych w trójskładnikowym układzie tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  w obszarze subsolidusowym oraz charakterystyka faz tworzących się w układzie. Przegląd danych literaturowych dotyczących tlenków  $\text{CaO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oraz tworzących się między nimi związków i zależności fazowych pozwolił sformułować następujące cele szczegółowe oraz zakres planowanych prac:

1. Charakterystyka termiczna i strukturalna tlenku niobu(V) pochodzącego z różnych źródeł oraz określenie ich ewentualnego wpływu na jakość syntezowanych tlenków podwójnych.
2. Zbadanie dwuskładnikowych układów tlenków  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  w celu weryfikacji faz tworzących się w obu układach oraz ustalenia ich trwałości termicznej.
3. Ustalenie reaktywności między tlenkami  $\text{CaO}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  w fazie stałej w całym zakresie stężeń składników układu potrójnego oraz określenie przekrojów istniejących w trójskładnikowym układzie tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  stanowiących pseudobinarne układy: nioban wapnia–nioban neodymu, nioban wapnia–tlenek neodymu(III), tlenek wapnia–nioban neodymu.
4. Wyznaczenie zależności fazowych w obszarze subsolidusowym w układach stanowiących przekroje układu trójskładnikowego tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  oraz identyfikacja tworzących się w nich związków i/lub faz typu roztworu stałego.
5. Opracowanie optymalnych metod otrzymywania i wykonanie wstępnej charakterystyki strukturalnej, elektrycznej, optycznej i magnetycznej nowych związków i/lub faz tworzących się w układzie  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

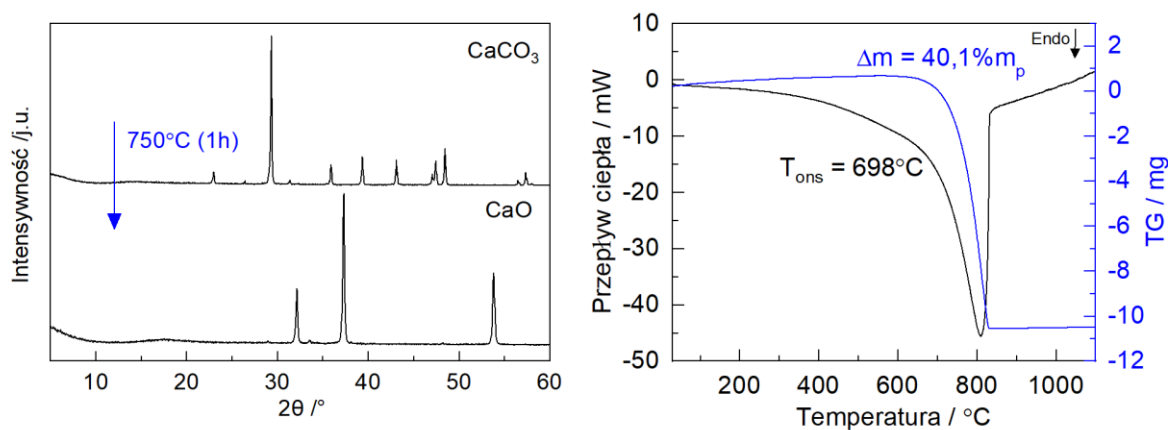
## 4. METODYKA BADAWCZA

### 4.1. Odczynniki i materiały

Podstawowe odczynniki chemiczne stosowane w badaniach:

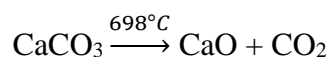
- CaCO<sub>3</sub> o czystości min. 99,0% (POCH Gliwice , Polska)
- Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o czystości min. 99,0 %, (Merck, Niemcy)
- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o czystości 99,9%, (Sigma-Aldrich, Chiny); Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> AD4796 o czystości 98,5% (CBMM, Brazylia); Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> AD6252 o czystości 99,8% (CBMM, Brazylia)
- alkohol izpropylowy o czystości min. 99,7% (Chempur, Polska)

Odczynniki, z których syntezowano próbki do badań zależności fazowych w układzie trójskładnikowym tlenków CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> poddano wstępnym badaniom metodami proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej połączonej z termogravimetrią (DSC-TGA) (rysunki 15-17) w celu określenia ewentualnej obecności zaadsorbowanej wody, temperatury rozkładu i rzeczywistej zawartości tlenków. Analiza wyników badań pozwoliła ustalić odpowiednią procedurę przygotowania próbek do badań zależności fazowych.

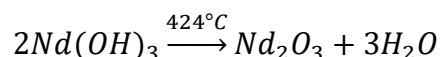


Rysunek 15. Dyfraktogramy CaCO<sub>3</sub> użytego do preparowania próbek i tego samego preparatu poddanego obróbce termicznej w 750°C w czasie 1h (po lewej) oraz krzywa ogrzewania DSC-TGA (po prawej).

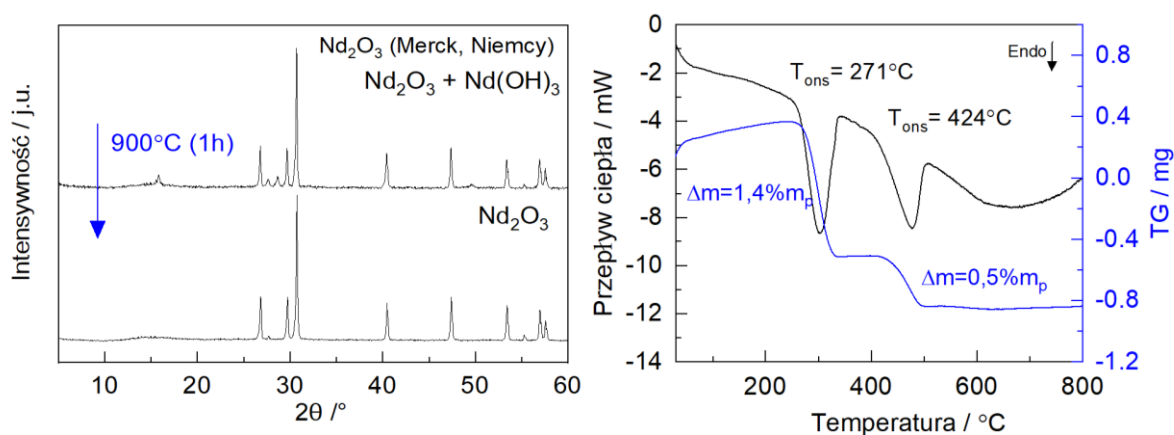
Węglan wapnia do badań odważano bez uprzedniej obróbki cieplnej uwzględniając eksperymentalnie wyznaczony ubytek masy (rysunek 15) związany z rozkładem tego związku zachodzącym zgodnie z reakcją:



Tlenek neodymu(III) jest silnie higroskopijny, ponadto w kontakcie z wodą obecną w atmosferze reaguje tworząc wodorotlenek neodymu(III). Krzywa ogrzewania DSC-TGA przedstawiona na rysunku 16 pokazuje, że w trakcie ogrzewania  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o czystości min. 99,0%, (Merck, Niemcy) następuje dwuetapowa utrata 1,9% masy próbki, której odpowiadają dwa efekty endotermiczne. Pierwszy efekt w temperaturze  $271^\circ\text{C}$  i jednoczesna utrata 1,4% masy próbki związane są z usunięciem zaadsorbowanej wody. Dalsza utrata masy i efekt w temperaturze  $424^\circ\text{C}$  odpowiadają rozkładowi wodorotlenku neodymu(III) zgodnie z reakcją:



Tlenek neodymu(III) do badań uzyskiwano w wyniku ogrzewania  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Merck, Niemcy) w piecu komorowym (Nabertherm) w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  przez 1h. Odpowiednią masę  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  do preparowania próbek odważano bezpośrednio po wyjęciu z pieca.



Rysunek 16. Dyfraktogramy  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Merck, Niemcy) i tego samego preparatu poddanego obróbce termicznej w  $900^\circ\text{C}$  w czasie 1h (po lewej) oraz krzywa ogrzewania DSC-TGA (po prawej).

Tlenek niobu(V) osuszano w temperaturze  $200^\circ\text{C}$  w celu usunięcia zaadsorbowanej wody i przed użyciem przechowywano w ekzykatorze. Szczegółową charakterystykę preparatów tlenku niobu(V) przedstawiono w rozdziale 5.3.

## 4.2. Synteza i przygotowanie próbek do badań

### *Próbki w układach dwuskładnikowych (bocznych) i układzie trójskładnikowym*

Próbki do badań zależności fazowych w układach bocznych dwuskładnikowych:  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  oraz w układzie trójskładnikowym  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  przygotowywano metodą syntezy w fazie stałej, która jest powszechnie stosowana do preparowania próbek tlenkowych. Próbki przygotowywano z materiałów wyjściowych poddanych odpowiedniej wstępnej obróbce termicznej i zmieszanych w odpowiednich stosunkach wagowych. W celu uzyskania pożądanego ogólnego składu, proszki wyjściowe

odważono na wadze analitycznej i mieszano ze sobą. Jednorazowo przygotowywano około 3g próbki. Mieszaninę proszków wyjściowych mielono w cyrkonowym młynku wibracyjnym (Fritsch, Pulverisette 23, czas mielenia:120 sekund) z niewielką ilością alkoholu izopropylowego. Następnie próbki osuszano w temperaturze 120°C pozwalającej na całkowite odparowanie alkoholu. Mieszaninę proszków formowano w pastylkę używając prasy ręcznej i ogrzewano w tyglach wykonanych z  $Al_2O_3$  lub platyny. Przed i po każdym etapie ogrzewania, próbkę ważono i oceniano pod kątem zmiany barwy. Dla układów bocznych dwuskładnikowych ( $CaO-Nb_2O_5$ ,  $Nd_2O_3-Nb_2O_5$ ) i układu trójskładnikowego ( $CaO-Nd_2O_3-Nb_2O_5$ ) zastosowano różne programy ogrzewania (Tabela 2), ustalone na podstawie przeglądu literatury oraz badań proszków po każdym etapie ogrzewania metodą XRD.

Tabela 2. Warunki ogrzewania zastosowane w przygotowywaniu próbek do badań zależności fazowych.

Badany układ	Warunki ogrzewania
$CaO-Nb_2O_5$	I. 400°C (1 h) → 700°C (1 h) → 900°C (10 h) II. 1100°C (10 h), III. 1300°C (10 h)
$Nd_2O_3-Nb_2O_5$	I. 900°C (10 h) II. 1100°C (20 h) III. 1200°C (20 h) IV. 1200°C (20 h)
$CaO-Nd_2O_3-Nb_2O_5$	I. 400°C (1 h) → 700°C (1 h) → 900°C (10 h) II. 1100°C (20 h) III. 1100°C (20 h) IV. 1200°C (20 h) V. 1200°C (20 h) VI. 1300°C (20 h) (wybrane próbki)

Pierwszy etap ogrzewania miał na celu wspomaganie kontrolowanego rozkładu  $CaCO_3$  i/lub  $Nd(OH)_3$ , usuwanie niepożądanych gazowych produktów ubocznych i reakcję w stanie stałym pozostałych tlenków. Celem kolejnych etapów ogrzewania było doprowadzenie układu do stanu równowagi, co obejmowało reakcję w stanie stałym oraz tworzenie roztworów stałych. Przed następnymi etapami ogrzewania pastylki rozcierano w moździerzu agatowym, ponownie mielono i formowano w pastylki, zwiększając w ten sposób kontakt między reagującymi fazami. Zmniejszenie wielkości cząstek powoduje ponadto skrócenie ścieżek

dyfuzji i zwiększenie szybkości reakcji. Po każdym etapie ogrzewania kontrolowano postęp reakcji w fazie stałej wykonując pomiar metodą XRD i analizę fazową otrzymanych dyfraktogramów. Jeżeli po dwóch kolejnych etapach ogrzewania uzyskano tożsame wyniki badania XRD uznawano, że układ osiągnął stan równowagi termodynamicznej i synteza była zakończona.

Próbki do badań zależności fazowych w temperaturze wyższej niż temperatura syntezy przygotowywano stosując dodatkowe etapy ogrzewania w pożądanej temperaturze, stosując analogiczny proces dla kontroli osiągnięcia stanu równowagi. Po skończonym programie ogrzewania próbki poddawano hartowaniu w celu „zamrożenia” wysokotemperaturowego stanu fazowego i umożliwienia analizy w temperaturze pokojowej. Ogrzewanie zakończone hartowaniem próbki prowadzono w tyglach platynowych.

#### *Związki w układach dwuskładnikowych $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ i $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$*

Związki tworzące się w dwuskładnikowym układzie  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ , tj.  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  otrzymywano z mieszanin  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma-Aldrich, Chiny) metodą reakcji w fazie stałej opisanej w pracy [219], obejmującej następujące etapy: homogenizacja mieszaniny zawierającej odpowiednie ilości  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  z niewielką ilością izopropanolu w młynku wibracyjnym (Fritsch, Pulverisette 23), suszenie mieszaniny w temperaturze  $120^\circ\text{C}$  w celu usunięcia alkoholu izopropylowego, formowanie pastylki z osuszonej mieszaniny za pomocą prasy ręcznej, ogrzewanie w następujących etapach:

- 1)  $400^\circ\text{C}$  (1 h)  $\rightarrow$   $700^\circ\text{C}$  (1 h)  $\rightarrow$   $900^\circ\text{C}$  (10 h)
- 2)  $1100^\circ\text{C}$  (10 h)
- 3)  $1300^\circ\text{C}$  (10 h)

W pierwszym kroku zastosowano specjalny program temperaturowy, aby zapewnić całkowite odparowanie wody i uwolnienie  $\text{CO}_2$ . Przed każdym etapem ogrzewania mieszaninę ponownie homogenizowano i formowano w pastylkę. Kalcynowane próbki wykazywały ubytek masy jedynie po pierwszym etapie ogrzewania. Zmiana masy związana była z parowaniem wody i rozkładem węgla wapnia. Skład fazowy mieszanin po każdym etapie ogrzewania kontrolowano techniką XRD. Takie same wyniki pomiarów XRD po dodatkowym etapie ogrzewania były dowodem osiągnięcia stanu równowagi. Dyfraktogramy otrzymanych niobanów wapnia:  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  były zgodne z kartami PDF o numerach: 01-070-5420, 01-074-039 i 01-071-2406. Natomiast dla związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  uzyskano zgodność z kartą COD o numerze 1531227, która obejmuje zakres kątów  $2\theta$  do  $40^\circ$ . Dodatkowe badania w temperaturze powyżej  $1300^\circ\text{C}$  wskazały na polimorfizm związku



$\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Widmo XRD tego związku ogrzewanego w temperaturze  $1450^\circ\text{C}$  dobrze odpowiada karcie PDF o numerze 01-072-4632.

Związki tworzące się w dwuskładnikowym układzie  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ , tj.  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  otrzymano z mieszanin  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Sigma-Aldrich, Chiny) stosując analogiczne etapy metody reakcji w fazie stałej jak w przypadku niobanów wapnia. Ze względu na higroskopijność tlenku neodymu(III), bezpośrednio przed odważeniem odpowiedniej ilości preparatu ogrzewano go dodatkowo w temperaturze  $900^\circ\text{C}$ . Niobany neodymu ogrzewano w następujących etapach pozwalających otrzymać czyste fazowo związki:

- 1)  $900^\circ\text{C}$  (10 h)
- 2)  $1100^\circ\text{C}$  (20 h)
- 3)  $1200^\circ\text{C}$  (20 h)
- 4)  $1200^\circ\text{C}$  (20 h)

Dyfraktogramy otrzymanych niobanów neodymu:  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  były zgodne z kartami PDF o numerach: 01-079-2469, 01-081-1974 i 01-076-7651.

*Próbki w układach dwuskładnikowych, stanowiących przekroje układu trójskładnikowego  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$*

Próbki w układach zidentyfikowanych jako przekroje układu trójskładnikowego  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  syntezowano z odpowiednich związków istniejących w układach bocznych  $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ . Wybrane związki mieszano w odpowiednich stosunkach wagowych, mielono w młynku wibracyjnym z niewielką ilością izopropanolu, osuszano, formowano w pastylki i ogrzewano w dwóch etapach:

- 1)  $1100^\circ\text{C}$  (20h)
- 2)  $1200^\circ\text{C}$  (20h)

Synteza próbek z wcześniej przygotowanych niobanów wapnia i neodymu pozwoliła na pominięcie wstępnego etapu ogrzewania (w którym następuje rozkład  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ ), skróciła czas syntezy, a także pozwoliła na analizę badanego przekroju istniejącego w układzie trójskładnikowym jako odrębnego układu dwuskładnikowego. Osiągnięcie stanu równowagi po każdym etapie ogrzewania kontrolowano metodą XRD.

#### 4.3. Zastosowane metody badawcze

Eksperymentalne wyznaczanie diagramów fazowych dla układów ceramicznych oparte jest przede wszystkim na obserwacjach istnienia lub współistnienia faz, zachodzących reakcji i przejść fazowych. Ponieważ układy ceramiczne wykazują szeroki zakres zachowań

fizycznych, do identyfikacji zależności fazowych często wykorzystuje się kilka technik eksperymentalnych, wśród których wyróżnić można metody statyczne i dynamiczne [220]. Metody statyczne to te, w których istnienie fazy (lub współistnienie faz) jest określone po osiągnięciu stanu równowagi próbki w stałej temperaturze i ciśnieniu. Najczęściej stosowana metoda statyczna polega na hartowaniu próbki w celu „zamrożenia” jej wysokotemperaturowego stanu fazowego i umożliwienia analizy w temperaturze pokojowej. W metodach dynamicznych zmiany fazowe są analizowane wraz ze zmianą temperatury (lub ciśnienia). Możliwość zastosowania danej metody zależy w dużej mierze od kinetyki układu. W przypadku układów o powolnej kinetyce często preferowane są metody statyczne. Metody dynamiczne są wymagane w przypadku układów o szybkiej kinetyce. Ponadto, często najlepsze zrozumienie badanego układu wymaga zastosowania zarówno metod statycznych jak i dynamicznych. Techniki eksperymentalne, które są odpowiednie dla jednego obszaru danego diagramu fazowego, mogą nie być najlepszą techniką dla innego obszaru. Przegląd literatury oraz wstępne badania układu  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  pozwoliły określić, że kinetyka wybranego do badań układu jest niska i należy zastosować głównie statyczne metody wyznaczania zależności fazowych.

Podstawową metodą badawczą wykorzystaną w niniejszej pracy była:

- proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)

Metodami uzupełniającymi były:

- skaningowa mikroskopia elektronowa połączona z ilościową analizą rentgenowską (SEM-EDS)
- obserwacje pirometryczne
- skaningowa kalorymetria różnicowa połączona z termogravimetrią (DSC-TGA)

Dodatkowo dla faz istniejących w badanym układzie przeprowadzono:

- badania strukturalne metodami spektroskopii w podczerwieni (IR) i Ramana
- badania właściwości magnetycznych za pomocą metody spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) oraz z wykorzystaniem magnetometru z wirującą próbką (VSM)
- charakterystykę właściwości elektrycznych za pomocą spektroskopii rozproszonego odbicia (DRS)
- pomiary właściwości optycznych z użyciem spektroskopii emisyjnej

*Proszkowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)*

Jakościową analizę fazową preparatów proszkowych z układu trójskładnikowego CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> przeprowadzono techniką XRD przy użyciu dyfraktometru Siemens D5000 wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą Cu emitującą promieniowanie rentgenowskie o długości fali  $\lambda=1,5406\text{\AA}$ . Standardowe pomiary prowadzono w zakresie kątów  $2\theta = 5\text{--}60^\circ$  z krokiem pomiarowym  $0,04^\circ$  i czasem zliczeń 4 s. Do obliczeń wykorzystano dyfraktogramy otrzymane w zakresie kątowym  $2\theta = 5\text{--}80^\circ$  z krokiem  $0,02^\circ$  i czasem zliczania 8 s. Wyniki badań opracowywano korzystając z programów MATCH! 3 [221] oraz FullProf [222]. Zachowanie próbek w wysokich temperaturach określano na podstawie analizy dyfraktogramów XRD zarejestrowanych w temperaturze otoczenia dla preparatów spiekanych w odpowiedniej temperaturze i przechłodzonych w mieszaninie wody i lodu.

Poszczególne fazy zidentyfikowano porównując otrzymane dyfraktogramy z wzorcami zgromadzonymi w rentgenowskich bazach danych (ICDD, PDF–4+ i COD):

CaO	karta PDF	01-080-7710
CaCO <sub>3</sub>	karta PDF	01-086-4274
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	karta PDF	00-041-1089
Nd(OH) <sub>3</sub>	karta PDF	04-005-8595
T-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	karta ICDD	27-1003
H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	karta ICDD	37-1468
M-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	karta ICDD	32-0711
L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	karta PDF	01-070-5420
H-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	karta PDF	01-072-4632
Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	karta COD	1531228
Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	karta PDF	01-074-0390
CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	karta PDF	01-071-2406
Nd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	karta PDF	01-079-2469
NdNbO <sub>4</sub>	karta PDF	01-081-1974
NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	karta PDF	01-076-7651
Ca <sub>2</sub> NbNdO <sub>6</sub>	karta PDF	04-001-7779

---

*Skaningowa mikroskopia elektronowa połączona z ilościową analizą rentgenowską (SEM-EDS)*

Do badań morfologii i półilościowej analizy chemicznej i fazowej badanych próbek wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM). Mikrofotografie próbek zostały zarejestrowane przy użyciu aparatu Quanta 3D 200i wyprodukowanego przez FEI (Japonia) wyposażonego w detektory elektronów wtórnych (SE) i elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Skład pierwiastkowy obserwowanych faz analizowano za pomocą spektrometru Oxford Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) sprzężonego z mikroskopem skaningowym. Obserwacje mikroskopowe prowadzono dla próbek w formie proszków lub zgładów.

*Obserwacje pirometryczne*

Temperaturę topnienia określano poprzez obserwacje próbek w formie pastylki o grubości min. 5mm i średnicy 10mm umieszczonych na płycie platynowej w formie łódki, w poziomym piecu rurowym z molibdenowymi przewodami grzejnymi w atmosferze argonu i z szybkością nagrzewania  $\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Masa próbki wynosiła  $2,00 \pm 0,10$  g. Temperaturę topnienia określano jako temperaturę w której następuje rozplwanie się i znikanie pastylki z pola widzenia. Odczytywano ją za pomocą pirometru optycznego (Cyclops 100 Ametek Land, Dronfield, Wielka Brytania). Pirometr był kalibrowany względem temperatury topnienia  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $1810^{\circ}\text{C}$ ),  $\text{CaKPO}_4$  ( $1560^{\circ}\text{C}$ ) i  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $1353^{\circ}\text{C}$ ). Dokładność pomiaru temperatury tą metodą wynosi  $\pm 20^{\circ}\text{C}$ .

*Skaningowa kalorymetria różnicowa połączona z termogravimetrią (DSC-TGA)*

Analizę termiczną przeprowadzono za pomocą kalorymetru SETSYS™ 1500 (DSC-TGA; SETARAM, Francja) w zakresie temperatury  $20\text{--}1300^{\circ}\text{C}$  w atmosferze argonu z szybkością ogrzewania i chłodzenia  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Badania prowadzono w platynowych tyglach dla próbek o masie  $0,040\text{--}0,060$ g. Program SETSOFT 2000 został wykorzystany do sterowania kalorymetrem, rejestracji oraz analizy danych eksperymentalnych.

Przemiany polimorficzne, którym ulegają fazy tworzące się badanym układzie trójskładnikowym są głównie przemianami drugiego rodzaju, obejmującymi zmiany parametrów komórki elementarnej w obrębie tego samego układu krystalograficznego lub nawet tej samej grupy przestrzennej. Z tego powodu technika DSC-TGA nie pozwoliła na analizę przemian fazowych zachodzących w układzie  $\text{CaO}\text{--}\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5$ . W ramach przeprowadzonych badań wykonanych skaningowa kalorymetria różnicowa połączona

z termograwimetrią posłużyła do kontroli przereagowania substratów oraz identyfikacji faz niestabilnych obecnych w preparatach w atmosferze powietrza, tj. CaO oraz Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### *Spektroskopia IR i Ramana*

Widma IR rejestrowano w zakresie liczb falowych 4000-400 cm<sup>-1</sup> za pomocą spektrofotometru Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR z rozdzielczością 2 cm<sup>-1</sup>. Wybrane do badań próbki w pastylce z KBr zawierającej < 0,5% badanego proszku uzyslano z użyciem prasy hydraulicznej.

Badania IR i Ramana próbek z układów dwuskładnikowych Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, zidentyfikowanych w niniejszej pracy jako przekroje binarne układu trójskładnikowego CaO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przeprowadzono w ramach współpracy naukowej w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Widma IR w zakresie średniej (4000-400 cm<sup>-1</sup>) i dalekiej podczerwieni (600-50 cm<sup>-1</sup>) mierzono odpowiednio w pastylkach z KBr i Nujolu na płytce polietylenowej, stosując spektrometr Nicolet iS50 FT-IR o rozdzielczości 2 cm<sup>-1</sup>. Widma Ramana w zakresie liczb falowych 4000-50 cm<sup>-1</sup> zarejestrowano przy użyciu spektrometru Ramana InVia firmy Renishaw wyposażonego w konfokalny mikroskop optyczny Leica DM 2500, detektor CCD oraz laser argonowy pracujący przy długości fali 488 nm.

### *Właściwości magnetyczne*

Wstępne badania właściwości magnetycznych przeprowadzono w ramach współpracy naukowej w Instytucie Fizyki Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Pomiary metodą spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) wykonano standardowym spektrometrem X-band Bruker E500 EPR wyposażonym w uniwersalny prostokątny rezonator X-Band TE102 o zakresie pola 0-1,4 T, modulacji pola mikrofalowego 100 kHz i temperaturze 7,9 K. Pole magnetyczne skalowano za pomocą magnetometru NMR. Pomiary prowadzono w atmosferze helu, stosując kriostat przepływowy Oxford do kontroli temperatury.

Pomiary temperaturowych zależności krzywych magnetyzacji ZFC-FC wykonano za pomocą magnetometru wibracyjnego (PPMS firmy Quantum Design Corp.) w polu magnetycznym wynoszącym 100Oe.

---

*Pomiary widm elektronowych*

Badania metodą spektroskopii elektronowej w obszarze UV-vis wykonano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Pomiary widm prowadzono metodą rozproszonego odbicia przy użyciu spektrofotometru Agilent Cary 5000 i dodatkowego wyposażenia do odbicia dyfuzyjnego Praying Mantis.

*Pomiary widm luminescencji*

Badania właściwości emisyjnych przeprowadzono w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu. Widma emisyjne mierzono za pomocą impulsowej linii lasera Nd:YAG o długości 266 nm (trzecia harmoniczna, czas trwania impulsu = 10 ns, częstotliwość powtarzania = 10 Hz, energia impulsu = 30 mJ) oraz linii o długości 808 nm z diody laserowej CW o mocy 1,5W. Jako detektory zastosowano fotoniczny analizator wielokanałowy Hamamatsu PMA-12 wyposażony w linię BT-CCD (dla wzbudzenia 266 nm) oraz spektrometr McPhersona z monochromatorem Czerny-Turner o długości 0,3m wyposażony w detektor Hamamatsu InGaAs NIR.

#### 4.4. Zastosowane metody obliczeniowe

Do udokładnienia parametrów komórki elementarnej otrzymanych czystych fazowo związków zastosowano metodę Rietvelda [223,224]. Dane strukturalne zawarte w odpowiednich kartach PDF zostały wykorzystane jako modele wyjściowe dla badanych struktur. Udoskonalenie metodą Rietvelda zostało przeprowadzone za pomocą programów MATCH! 3 [221] i FullProf (wersja Windows, lipiec 2001) [222].

Wskaźnikowanie dyfraktogramów prowadzono z użyciem programu Dicvol [225], uzyskane parametry komórki elementarnej udokładniano metodą najmniejszych kwadratów.

## 5. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 5.1. Charakterystyka termiczna i strukturalna tlenku niobu(V)

Dostępny na rynku  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  jest często wielofazowy, z dominacją jednej fazy. Zawartość współistniejących odmian polimorficznych  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nie jest określona przez dostawców i różni się nieznacznie w każdej partii, brak jest również informacji na ten temat w literaturze, gdy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  jest używany jako materiał wyjściowy do syntezy niobanów. Jednym z największych wyzwań w obecnych badaniach nad niobianami jest kontrola i powtarzalność ich właściwości, które mogą ulec zmianie pod wpływem metody syntezy oraz rodzaju i jakości stosowanego prekursora. Wykazano, że istnieje bezpośredni związek pomiędzy strukturą  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  stosowanego podczas syntezy a właściwościami chemicznymi i fizycznymi uzyskanego materiału[94]. Ponadto Kuznetsova i wsp.[226] wykazali, że przejście  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ze stanu dwufazowego do jednofazowego podczas obróbki cieplnej powoduje przesunięcie równowagi fazowej w roztworach stałych na bazie  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . W tym kontekście staje się oczywiste, że charakterystyka tlenku niobu(V) wykorzystywanego do dalszych syntez i badań zależności fazowych jest niezwykle ważna.

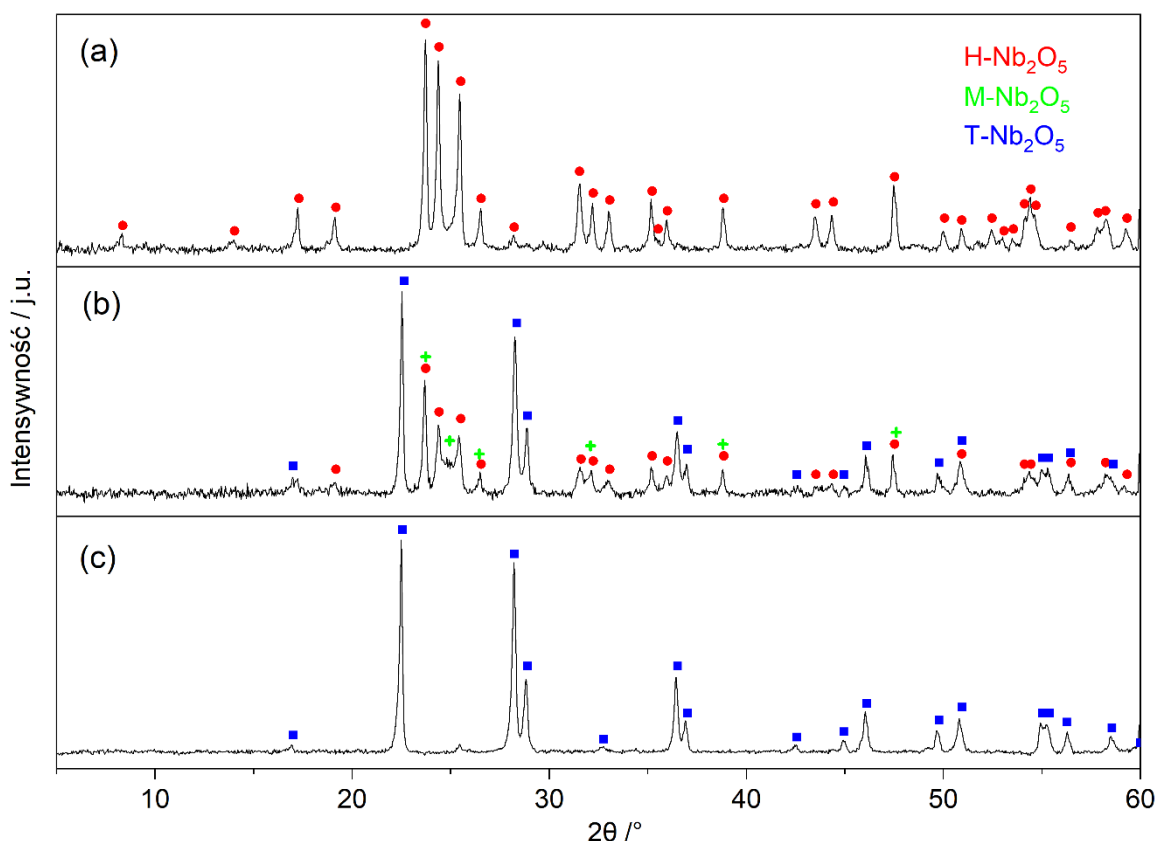
Wobec powyższych doniesień badania w układzie trójskładnikowym  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  poprzedzono charakterystyką termiczną i strukturalną tlenku niobu(V) pochodzącego z trzech różnych źródeł:

- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o czystości 99,9%, (Sigma-Aldrich, Chiny) – próbka oznaczana jako SA
- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  AD4796 o czystości 98,5% (CBMM, Brazylia) – próbka oznaczana jako HP
- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  AD6252 o czystości 99,8% (CBMM, Brazylia) – próbka oznaczana jako OG

Dyfraktogramy rentgenowskie wyjściowych proszków, nie poddanych żadnej obróbce termicznej, przedstawia rysunek 17. Obecność linii dyfrakcyjnych pochodzących tylko od jednej fazy można zaobserwować na dyfraktogramach próbek HP i SA, są to odpowiednio odmiany H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Analiza dyfraktogramu próbki OG wykazała wielofazowy charakter tlenku niobu(V). Zidentyfikowano linie dyfrakcyjne odpowiadające dwóm odmianom polimorficznym: T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ponadto na dyfraktogramie próbki OG można zidentyfikować trzecią odmianę M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Z literatury wiadomo, że M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tworzy się jako metastabilna faza podczas przemiany T- $\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow$  H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , co zostało potwierdzone przez pomiary promieniowania synchrotronowego o wysokiej rozdzielczości [227]. Warto zwrócić uwagę, że podobny zbiór linii dyfrakcyjnych dla fazy M wykazuje N- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (karta ICDD nr 20-0804, struktura jednoskośna z grupą przestrzenną  $C2/m$ ). Jednak obecność

fazy N odnotowano jedynie w próbkach zanieczyszczonych jonami  $F^-$  lub  $OH^-$  [78,81,93,228], stąd obecność fazy M w badanych próbkach wydaje się bardziej uzasadniona.

Temperaturę topnienia próbek  $Nb_2O_5$  określono na podstawie obserwacji pirometrycznych. Wartość  $1500 \pm 20^\circ C$  uzyskano dla obu proszków pochodzących od CBMM (próbki HP i OG), podczas gdy próbka SA stopiła się w temperaturze  $1490 \pm 20^\circ C$ . Wyznaczone temperatury topnienia są zgodne z danymi literaturowymi [79,229].

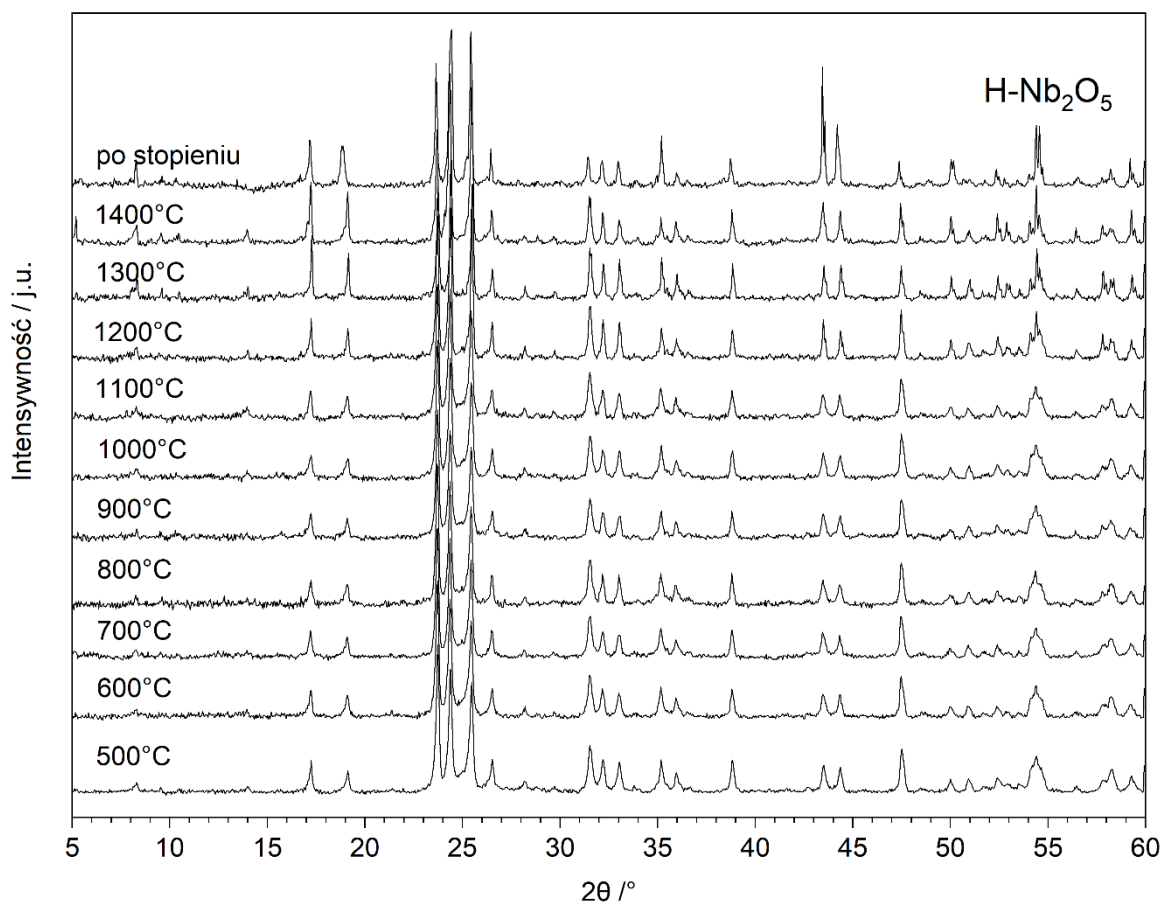


Rysunek 17. Dyfraktogramy proszków  $Nb_2O_5$ : HP (a), OG (b), SA (c). • odpowiadają liniom dyfrakcyjnym  $H-Nb_2O_5$ , ■  $T-Nb_2O_5$ , +  $M-Nb_2O_5$ .

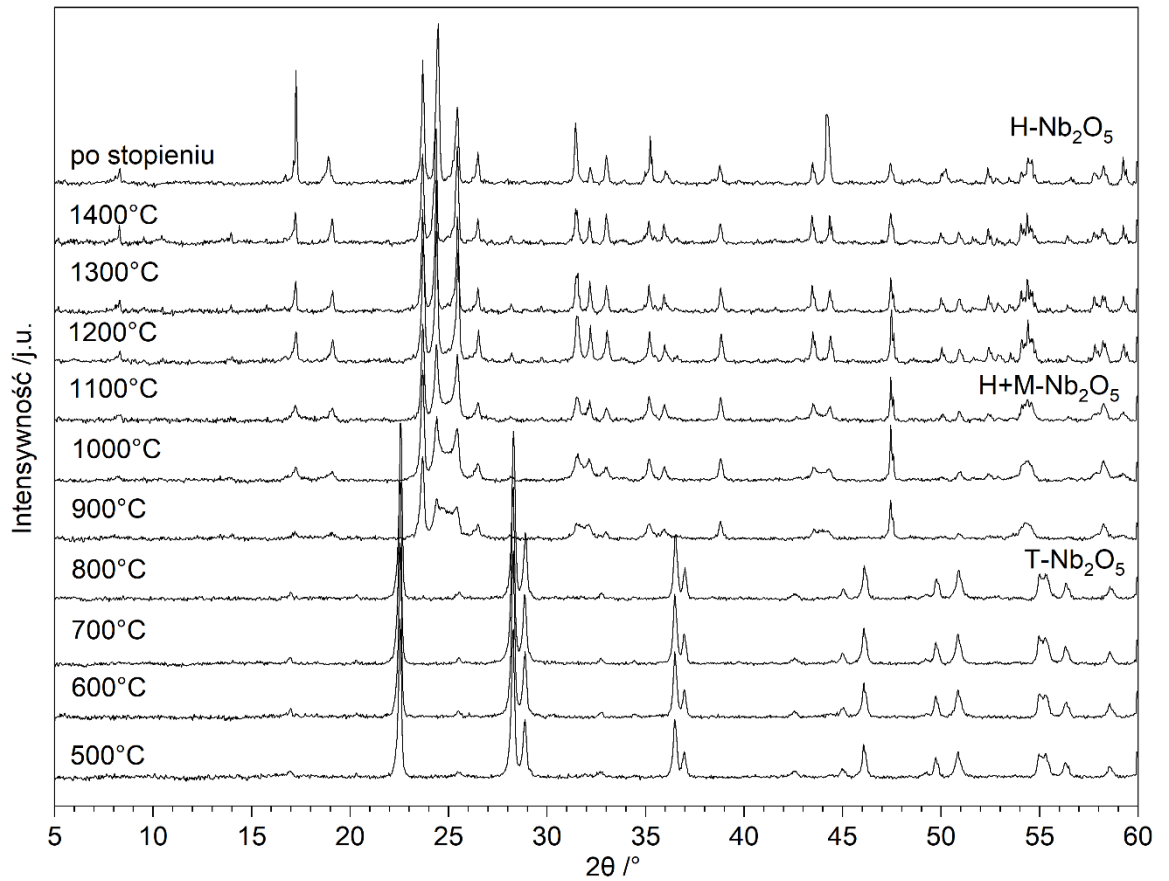
Zachowanie  $Nb_2O_5$  w wysokich temperaturach określono na podstawie badań metodami XRD i IR, prowadzonych w temperaturze otoczenia dla próbek spiekanych w odpowiedniej temperaturze przez 10h i hartowanych w mieszaninie wody i lodu. Na rysunkach 18, 19 i 21 przedstawiono dyfraktogramy XRD próbek ogrzewanych w zakresie temperatury  $800-1400^\circ C$  oraz próbek po stopieniu. Dyfraktogramy XRD próbki HP (rysunek 18) ogrzewanej w różnych temperaturach nie wykazały zmian w zestawie linii dyfrakcyjnych. Jednak podwyższone tło przy  $20-25^\circ$  dla proszków ogrzewanych w temperaturze poniżej  $1200^\circ C$  może sugerować obecność fazy  $M-Nb_2O_5$ . Pomiarzy metodą DSC-TGA nie ujawniły żadnych efektów termicznych na krzywych ogrzewania (do  $1300^\circ C$ ) i chłodzenia.



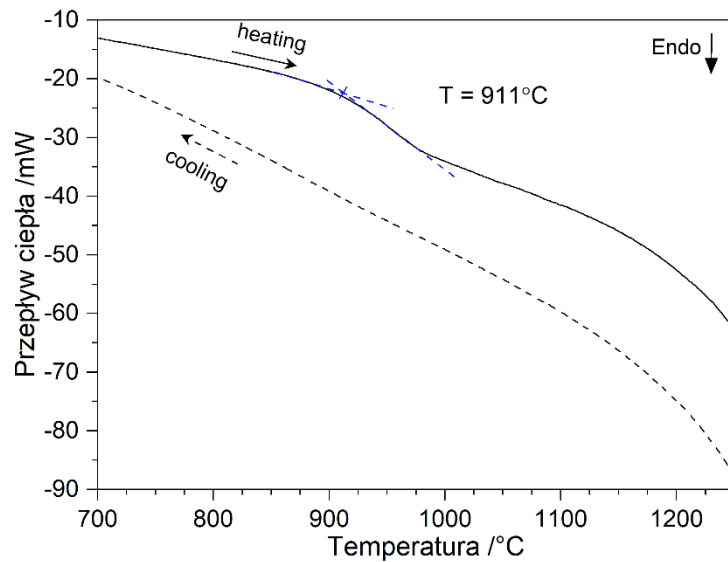
W przypadku próbki SA, do temperatury 800°C zaobserwowano obecność jedynie odmiany T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rysunek 19). Spiekanie w temperaturze 900°C spowodowało przemianę fazy rombowej T w dwuskładnikową mieszaninę H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Zmianie strukturalnej towarzyszy absorpcja ciepła, co jest widoczne na krzywej ogrzewania DSC proszku (rysunek 20). Związany z tym efekt endotermiczny występuje w temperaturze 911°C. Zgodnie z danymi literaturowymi [230] przemiana fazowa tlenku niobu(V) zachodzi w temperaturze 900–1100°C. Powyżej 1200°C w proszku SA obecna jest tylko faza H.



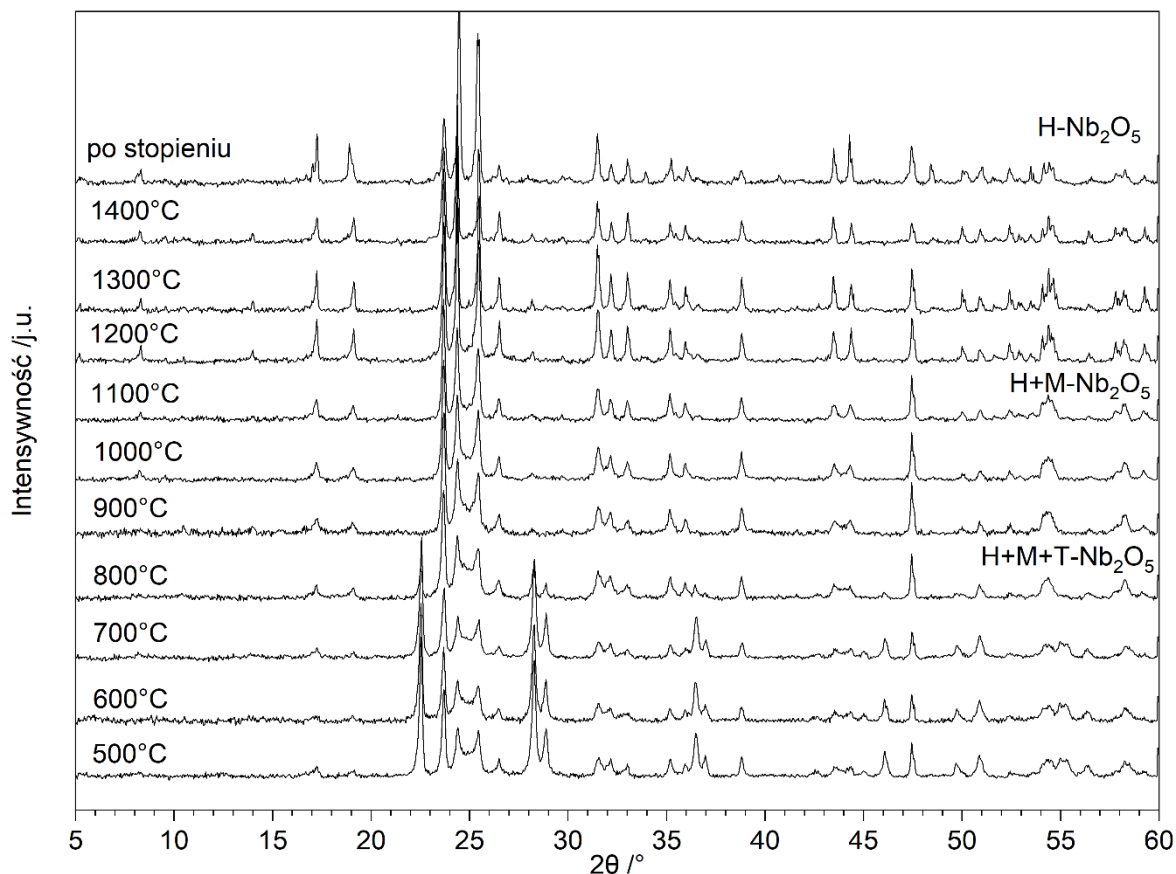
Rysunek 18. Dyfraktogramy próbki HP ogrzewanej w zakresie temperatury 800–1400°C przez 10 h i po stopieniu.



Rysunek 19. Dyfraktogramy próbki SA ogrzewanej w zakresie temperatury 800–1400°C przez 10 h i po stopieniu.



Rysunek 20. Krzywe ogrzewania i chłodzenia DSC próbki SA.

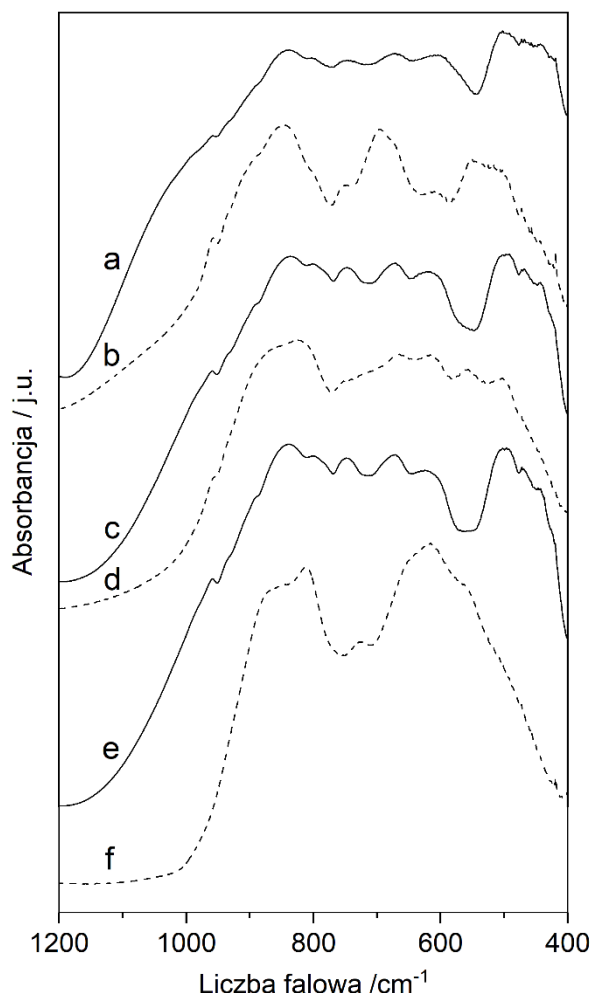


Rysunek 21. Dyfraktogramy próbki OG ogrzewanej w zakresie temperatury 800–1400°C przez 10 h i po stopieniu.

Analiza dyfraktogramów XRD próbki OG (rysunek 21) wykazała, że jest ona mieszaniną faz T, M i H do temperatury 800°C. Ogrzewanie w temperaturze 900°C powoduje zanik fazy T, a w zakresie temperatury 900–1200°C zaobserwowano obecność dwóch faz (M- i H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Powyżej 1200°C w próbce obecna jest tylko faza H. Na krzywej ogrzewania DSC-TGA próbki OG zarejestrowanej do temperatury 1300°C nie zaobserwowano efektów termicznych i zmiany masy.

Wszystkie odmiany polimorficzne Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zbudowane są z ośmiościanów NbO<sub>6</sub>, które są w różnym stopniu zniekształcone. Zniekształcenia są spowodowane tworzeniem się wielościanów, w których ośmiościany są połączone narożnikowo lub krawędziowo [231] i można je zidentyfikować na widmach IR w zakresie liczb falowych 400–1200 cm<sup>-1</sup>. Pasma związane z występowaniem wielościanów zbudowanych z NbO<sub>6</sub> będą różnić się w zależności od symetrii danej odmiany polimorficznej Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i rodzaju występujących oddziaływań, związanych ze sposobem, w jaki wielościany są ze sobą połączone. Pojawiają się one jako szerokie pasmo absorpcji, jeśli energia poszczególnych drgań różni się nieznacznie lub jako seria dyskretnych pasm w przypadku większej różnicy energetycznej. Ponadto różne długości

wiązań niob-tlen w różnych odmianach polimorficznych powodują przesunięcia w zakresie liczb falowych. Widma absorpcji w podczerwieni tlenku niobu(V) charakteryzują się występowaniem pasm przypisanych do różnych drgań niob-tlen: Nb<sub>3</sub>-O, Nb-O-Nb i Nb=O obserwowanymi odpowiednio w zakresach liczb falowych: 380–500, 580–850 i 850–910 cm<sup>-1</sup> [232–237].



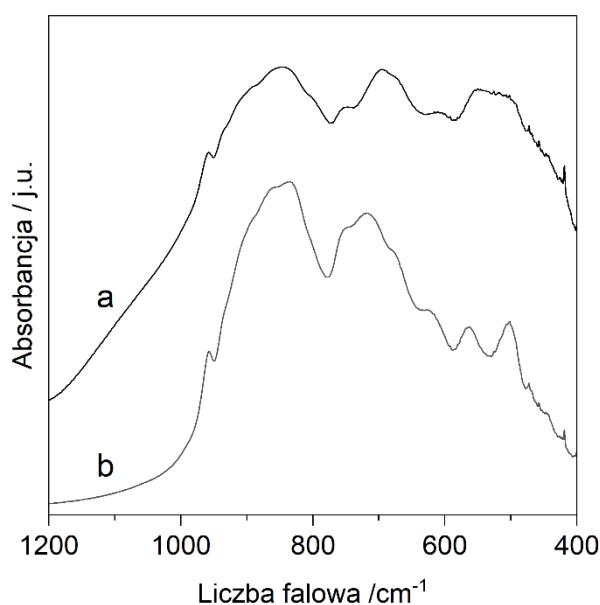
Rysunek 22. Widma IR tlenku niobu(V): HP (a, b), OG (c, d), SA (e, f). Linie ciągłe (a, c, e) odpowiadają proszkom ogrzewanym w temperaturze 1200 °C przez 10 h, linie przerywane (b, d, f) bez obróbki termicznej.

i 960 cm<sup>-1</sup> widoczne są dla wysokotemperaturowej odmiany Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dla próbek HP i OG ogrzewanym w temperaturze 1200 °C (rysunek 22a, c) zarejestrowano widma IR zgodne z tym odpowiadającym odmianie H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w próbce SA (rysunek 22e). Obecność mieszaniny trzech odmian polimorficznych Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w próbce OG znacznie utrudnia analizę zarejestrowanej zależności absorbancji promieniowania od liczby falowej (rysunek 22d). Pasma absorpcji odpowiadające próbce HP nie poddanej obróbce termicznej (rysunek 22b) nieznacznie różni

Różnice w widmach IR różnych odmian polimorficznych Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> najlepiej obrazuje porównanie wyników otrzymanych dla próbki SA: bez obróbki termicznej oraz dla próbki ogrzewanej w temperaturze 1200 °C (rysunek 22e, f). W widmie IR proszku niepoddanego obróbce termicznej (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) widoczne są intensywne pasma zlokalizowane przy 565, 619, 815 i 850 cm<sup>-1</sup>. Słabsze pasmo absorpcji przy 727 cm<sup>-1</sup> również jest widoczne. Poszerzenie pasm w zakresie 500–950 cm<sup>-1</sup> wskazuje na niskie uporządkowanie struktury [234].

Widmo IR próbki SA ogrzewanej w temperaturze 1200 °C odpowiadające H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> różni się od widma T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Niska symetria odmiany jednoskośnej powoduje rozszczepienie pasm absorpcji w zakresie liczb falowych 550–950 cm<sup>-1</sup> oraz wzrost intensywności pasm absorpcyjnych w zakresie liczb falowych 700–800 cm<sup>-1</sup>. Ponadto dodatkowe pasma obserwowane przy wartościach liczby falowej: 448, 470, 500

się od widm otrzymanych dla wysokotemperaturowej odmiany  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Zamiast serii dyskretnych pasm widoczne są trzy intensywne przy  $845$ ,  $694$  i  $540\text{ cm}^{-1}$  oraz dwa o mniejszej intensywności przy  $749$  i  $620\text{ cm}^{-1}$ . Pojawia się również pasmo przy  $960\text{ cm}^{-1}$  charakterystyczne dla fazy jednoskośnej. Sugeruje to, że próbka HP jest mieszaniną więcej niż jednej odmiany strukturalnej tlenku niobu(V). Podobne widma IR dla  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  przedstawione w literaturze [235–237] były interpretowane jako widma  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , chociaż odpowiadające dyfraktogramy XRD wskazują, że badane próbki zawierały również  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ . W celu potwierdzenia obecności odmiany M w proszku HP, zarejestrowane widmo IR porównano z widmem absorpcyjnym proszku SA wygrzanego w  $900^\circ\text{C}$ , który zgodnie z analizą XRD zawierał znaczną ilość odmiany M (rysunek 19). Dla obu próbek widoczne są te same



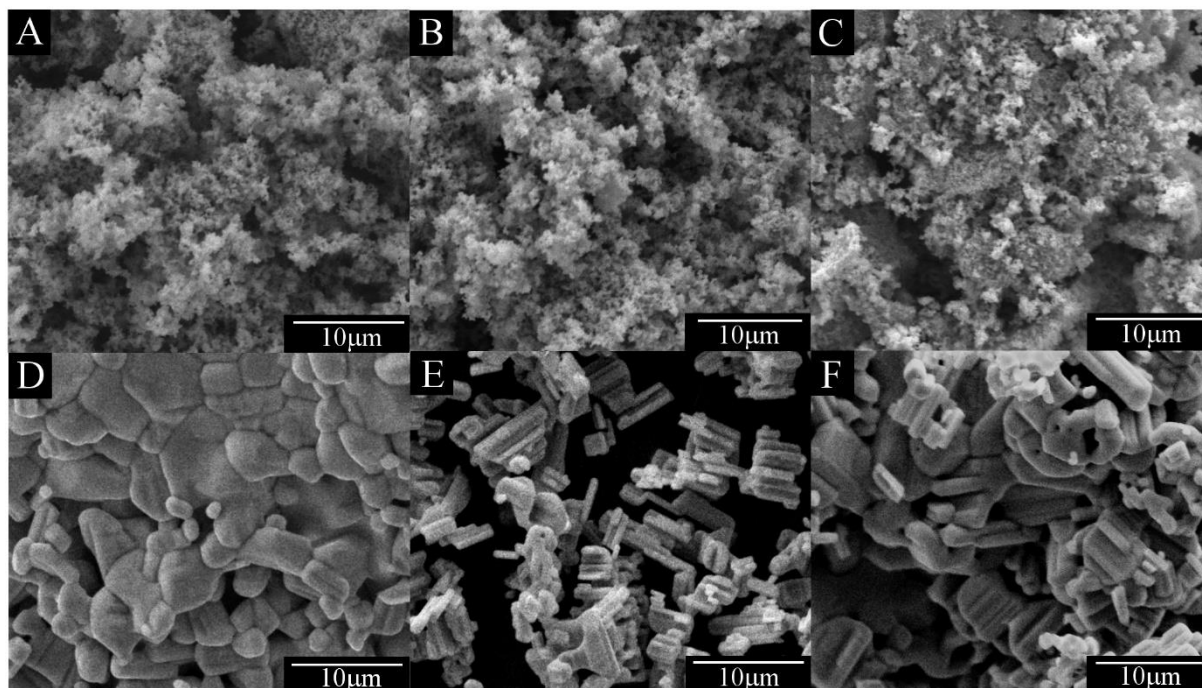
Rysunek 23. Widma IR próbki HP nie poddanej obróbce termicznej (a) i próbki SA ogrzewanej w  $900^\circ\text{C}$  (b).

intensywne i słabe pasma absorpcji odpowiednio przy  $845\text{ cm}^{-1}$  oraz  $749$  i  $620\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 23). Pasma obserwowane przy  $694\text{ cm}^{-1}$  dla proszku HP jest nieznacznie przesunięte w kierunku wyższych liczb falowych ( $720\text{ cm}^{-1}$ ), podczas gdy to przy  $545\text{ cm}^{-1}$  jest rozszczepione na dwa pasma ( $465$  i  $504\text{ cm}^{-1}$ ). Przesunięcie i rozszczepienie pasm przypisano różnej zawartości odmian  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$  w omawianych próbkach.

Ponieważ linie dyfrakcyjne obu odmian tlenku niobu(V) występują przy podobnych wartościach  $2\theta$ , obecność fazy M można ustalić na podstawie podniesionego tła między tymi obserwowanymi przy  $\sim 25^\circ$ . Dla proszku SA ogrzewanego w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  jest to wyraźnie widoczne na rysunku 19, podczas gdy dla proszku HP nie jest to oczywiste i dopiero porównanie z dyfraktogramami próbek spiekanych w temperaturze powyżej  $1200^\circ\text{C}$  ujawnia dyskretny wzrost tła. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że próbka HP pochodząca z CBMM jest mieszaniną dwóch odmian polimorficznych.

Analiza obrazów mikroskopowych wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykazała, że wszystkie otrzymane proszki tlenku niobu(V) składały się z aglomeratów zbudowanych z ziaren o wielkości submikronowej,  $<1\mu\text{m}$  (rysunek 24a-c). Wygrzewanie proszków w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  powoduje silny wzrost ziaren

(rysunek 24d-f). Próbkę HP poddanej obróbce termicznej zbudowana jest z zaglomeryzowanych cząstek o nieregularnym kształcie i wielkości od 1 do 8  $\mu\text{m}$  (rysunek 24d). W próbce SA zaobserwować można dobrze rozwinięte ziarna w kształcie wydłużonych wielościanów i wymiarach 0,5–1  $\mu\text{m}$   $\times$  2–6  $\mu\text{m}$  (rysunek 24e). Na obrazie SEM widoczny jest również niewielki stopień aglomeracji cząstek. Mikrostruktura próbki OG ogrzewanej w 1200°C jest podobna do obu omówionych powyżej proszków. W proszku OG obecne są zarówno drobne, wielościenne cząstki, jak i ziarna o nieregularnym kształcie (rysunek 24f).

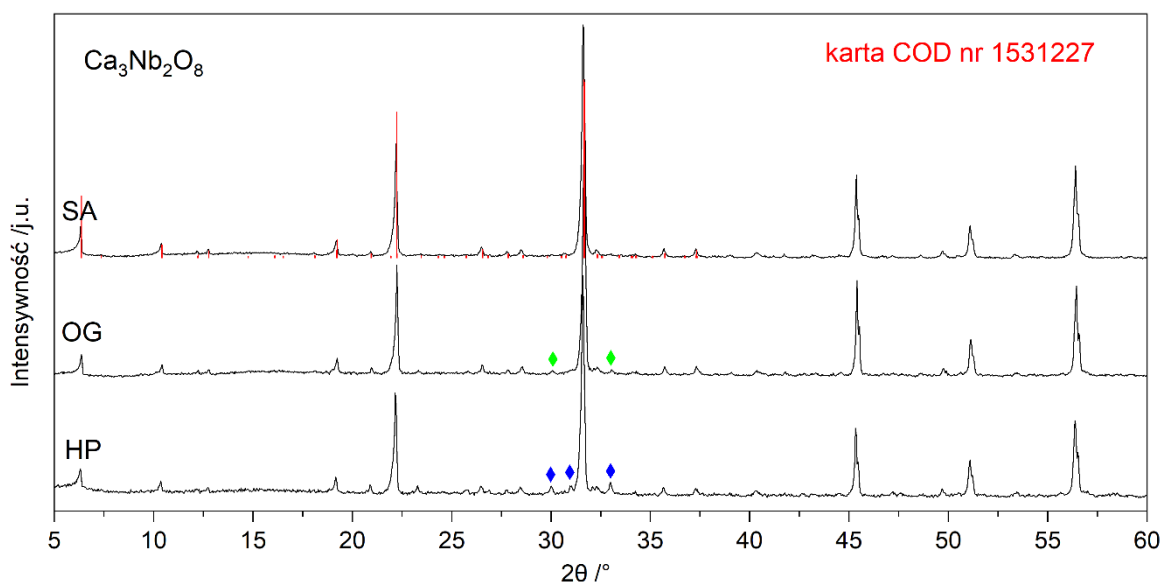


Rysunek 24. Obrazy SEM próbek: HP (a,d), SA (b,e), OG (c,f) niepoddanych obróbce termicznej (a,b,c) i ogrzewanych w temperaturze 1200°C przez 10h (d,e,f).

Przeprowadzone badania wykazały, że struktura krystaliczna  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zależy od pochodzenia, a więc i metody wytwarzania, o której producenci standardowo nie informują. Stwierdzono, że wśród zbadanych proszków tylko próbka SA była czysta fazowo, pozostałe były mieszaniną co najmniej dwóch odmian polimorficznych tlenku niobu(V). Odmiana  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  występowała w temperaturze do 800°C jako pojedyncza faza lub jako mieszanina odmian  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ . Przejściu fazowemu  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$  (rombowy)  $\rightarrow$   $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  (jednoskośny) towarzyszy tworzenie tetragonalnej odmiany  $\text{M-Nb}_2\text{O}_5$ . Efekt endotermiczny obserwowany na krzywej DSC w temperaturze 911°C jest związany z tą przemianą. Wszystkie badane próbki powyżej temperatury 1200°C są jednofazowe i odpowiadają odmianie  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ .

## 5.2. Wpływ tlenku niobu(V) na syntezę wybranych niobanów wapnia

Biorąc pod uwagę doniesienia literaturowe o możliwym wpływie odmiany polimorficznej tlenku niobu(V) na jakość syntezowanych związków oraz opisane w rozdziale 5.1. badania własne, które ujawniły znaczne różnice dotyczące udziału różnych odmian polimorficznych w proszkach pochodzących od różnych dostawców, przed przystąpieniem do badań zależności fazowych w układzie trójskładnikowym przeprowadzono syntezę wybranych związków z układu  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  z użyciem próbek SA, HP i OG. Do badania wybrano związki  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , których istnienie oraz czystość fazowa były rozważane w literaturze [137–139,169,170]. Związki syntezowano zgodnie z metodą opisaną w rozdziale 4.2 i badano metodą XRD.



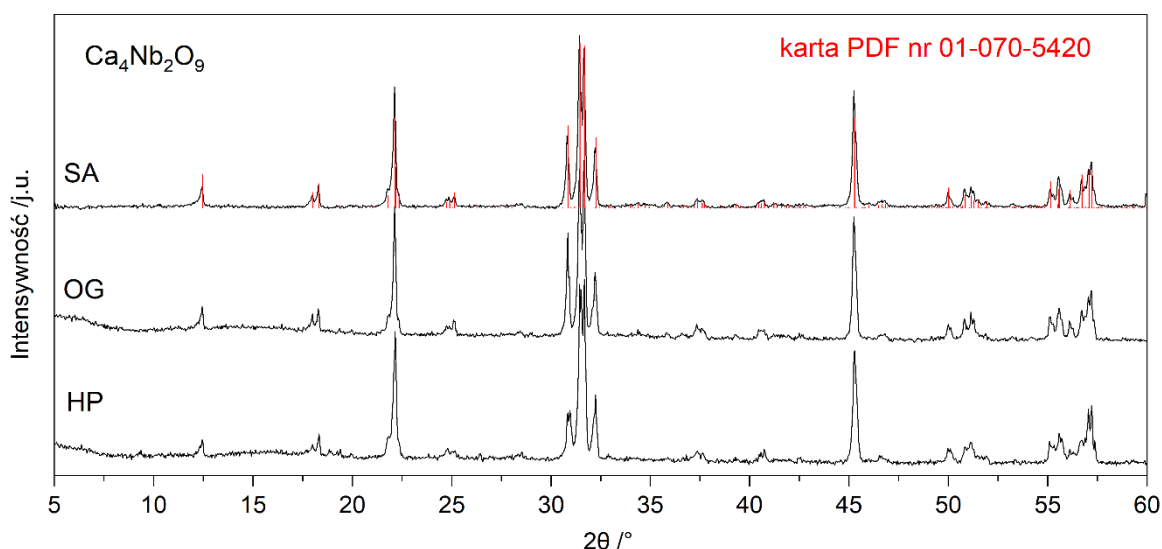
Rysunek 25. Dyfraktogramy związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  otrzymanego odpowiednio z proszków: Sigma-Aldrich (SA), AD6252 CBMM (OG) i AD4796 CBMM (HP).

Dyfraktogramy związków  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  otrzymanych z różnych prekursorów tlenku niobu(V) zostały przedstawione na rysunku 25. Porównanie dyfraktogramów uwidocznilo obecność trzech dodatkowych refleksów (niebieskie romby) o niewielkiej intensywności dla próbki HP- $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , dwa z nich są również obecne na dyfraktogramie próbki OG- $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  (zielone romby). Analiza wykazała, że jedynie dyfraktogram SA- $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  jest całkowicie zgodny ze zbiorem linii dyfrakcyjnych z karty COD nr 1531228, a dodatkowe refleksy odpowiadają tym z karty PDF nr 01-074-0390 i są związane z obecnością niewielkiej ilości związku  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  w próbkach HP oraz OG.

Niezależnie od zastosowanego tlenku niobu(V) dyfraktogramy związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  w pełni odpowiadają danym z karty PDF o numerze 01-070-5420 dla związku L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,

co pokazano na rysunku 26. Wszystkie zidentyfikowane piki dyfrakcyjne odpowiadają refleksom zawartym w odpowiedniej karcie z bazy danych krystalograficznych.

Dalsze badania w układzie potrójnym tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  prowadzono z użyciem tlenku niobu(V) Sigma Aldrich, ponieważ jako jedyny wśród zbadanych preparatów dostarczany jest jako czysty fazowo proszek, odznacza się najwyższą czystością i umożliwia syntezę czystych fazowo związków  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  oraz  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  przy zastosowanych warunkach syntezy.



Rysunek 26. Dyfraktogramy związku  $\text{L-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  otrzymanego odpowiednio z proszków: Sigma-Aldrich (SA), AD6252 CBMM (OG) i AD4796 CBMM (HP).

### 5.3. Układy boczne $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ i $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$

#### 5.3.1. Zależności fazowe w układzie $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$

Przegląd literaturowy wykazał, że równowagi fazowe w układzie dwuskładnikowym tlenków  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  nie były dotychczas przedmiotem badań. Znane są trzy związki tworzące się z udziałem obu tlenków:  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ . Celem weryfikacji faz tworzących się w tym układzie oraz ustalenia ich trwałości termicznej zostały przeprowadzone badania równowag fazowych w układzie  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Informacje te są niezbędne do prowadzenia badań zależności fazowych w układzie potrójnym  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

Próbki do badań zależności fazowych w układzie  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  przygotowano z preparatów proszkowych  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.2. Przygotowano 14 próbek uwzględniając składy odpowiadające związkom znanym z literatury. Skład fazowy próbek przechłodzonych w mieszaninie wody i lodu po ostatnim etapie



ogrzewania określony na podstawie analizy jakościowej dyfraktogramów XRD podano w tabeli 3.

Tabela 3. Skład mieszanin w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  oraz ich skład fazowy analizowany po ostatnim etapie syntezy.

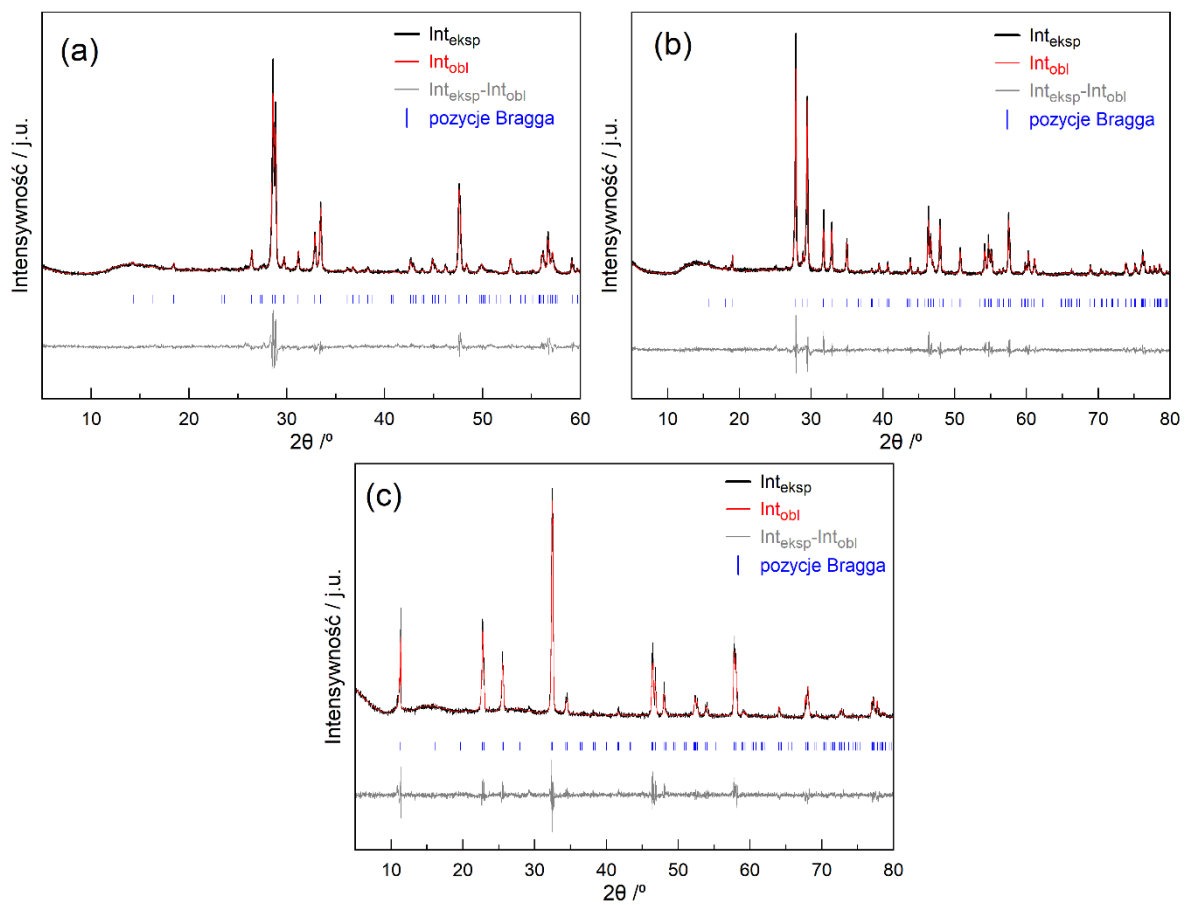
lp.	$x(\text{Nb}_2\text{O}_5)$	$x(\text{Nd}_2\text{O}_3)$	Skład fazowy mieszanin w stanie równowagi
1	0,05	0,95	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ , $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$
2	0,10	0,90	
3	0,25	0,75	$\text{Nd}_3\text{NbO}_7$
4	0,30	0,70	$\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ , $\text{NdNbO}_4$
5	0,40	0,60	
6	0,43	0,57	
7	0,45	0,55	$\text{NdNbO}_4$
8	0,50	0,50	
9	0,55	0,45	$\text{NdNbO}_4$ , $\text{NdNb}_3\text{O}_9$
10	0,65	0,35	
11	0,70	0,30	
12	0,75	0,25	$\text{NdNb}_3\text{O}_9$
13	0,83	0,17	$\text{NdNb}_3\text{O}_9$ , H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$
14	0,92	0,08	

Analizę fazową przeprowadzono z wykorzystaniem bazy danych ICDD PDF 4+. Uzyskane wyniki potwierdziły istnienie w układzie  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  trzech związków o wzorach sumarycznych:  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ . Wysokie dopasowanie dyfraktogramów eksperymentalnych do wzorcowych zbiorów linii dyfrakcyjnych z bazy ICDD potwierdzono metodą Rietvelda [223,224]. Dane krystalograficzne zawarte w kartach o numerach: 01-079-2469, 01-081-1974, 01-076-7651 zostały wykorzystane podczas modelowania. Wartości udokładnionych parametrów sieci komórkowych oraz wskaźników dopasowania podano w tabeli 4. Niskie wartości wskaźników R wskazują na wysokie dopasowanie danych eksperymentalnych do obliczonego profilu, a tym samym dowodzą czystości fazowej otrzymanych związków. Wyniki udokładnienia metodą Rietvelda w formie graficznej przedstawia rysunek 27.

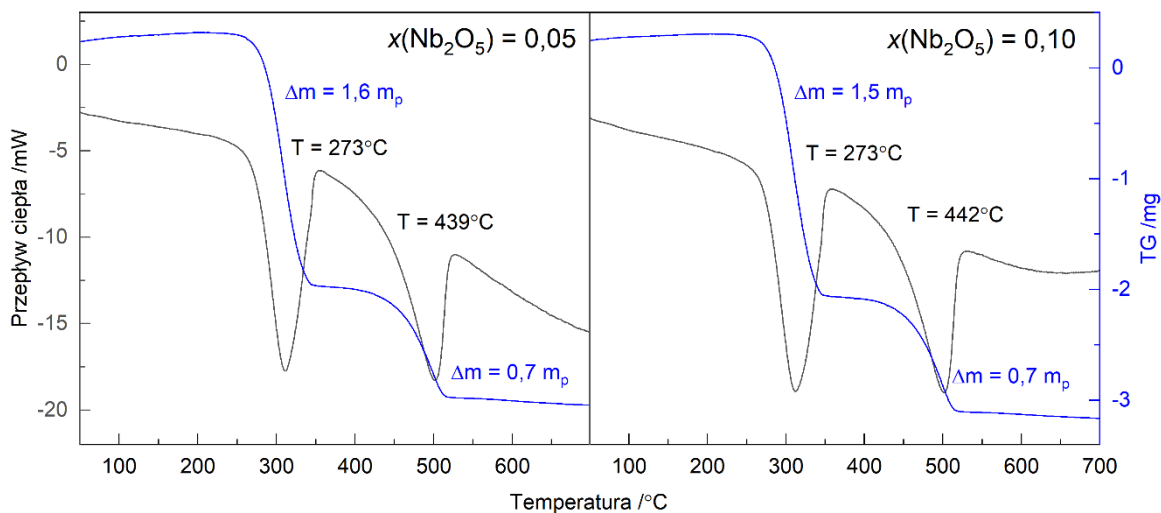
Tabela 4. Parametry komórek elementarnych związków tworzących się w układzie  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  uzyskane w wyniku udokładnienia metodą Rietwelda oraz wskaźniki dopasowania.

Faza	$\text{Nd}_3\text{NbO}_7$	$\text{NdNbO}_4$	$\text{NdNb}_3\text{O}_9$
Układ krystaliczny	rombowy	jednoskośny	rombowy
Grupa przestrzenna	<i>Pmcn</i>	<i>I12/c1</i>	<i>Cmmm</i>
Nr.	63	15	65
a (Å)	10,8927	5,4647	7,7565
b (Å)	7,5226	11,2736	7,8088
c (Å)	7,6208	5,1439	7,8305
$\beta$ (°)	90,0000	94,5210	90,0000
$R_{\text{Bragg}}$	8,81	7,28	7,71
$R_{\text{wp}}$	6,54	5,17	5,11
$R_{\text{p}}$	4,87	3,84	3,69
$R_{\text{exp}}$	3,73	3,05	3,27
$\chi^2$	3,07	3,08	2,57

Wskaźniki dopasowania R: wskaźnik dopasowania parametrów strukturalnych ( $R_{\text{Bragg}}$ ), wskaźniki jakości dopasowania ( $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{p}}$ ), wskaźnik oczekiwany ( $R_{\text{exp}}$ ) jest minimalną możliwą do uzyskania wartością  $R_{\text{wp}}$  przy użyciu określonej liczby udokładnionych parametrów.

Rysunek 27. Graficzne dopasowanie dyfraktogramów związków  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  (a),  $\text{NdNbO}_4$  (b) i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  (c) metodą Rietwelda.

Zachowanie termiczne wszystkich próbek badano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej do temperatury 1200°C. Jedynie dla próbek 1 i 2 zaobserwowano efekty termiczne związane z ogrzewaniem w badanym zakresie temperatury. Odpowiednie krzywe ogrzewania DSC-TGA pokazano na rysunku 28.



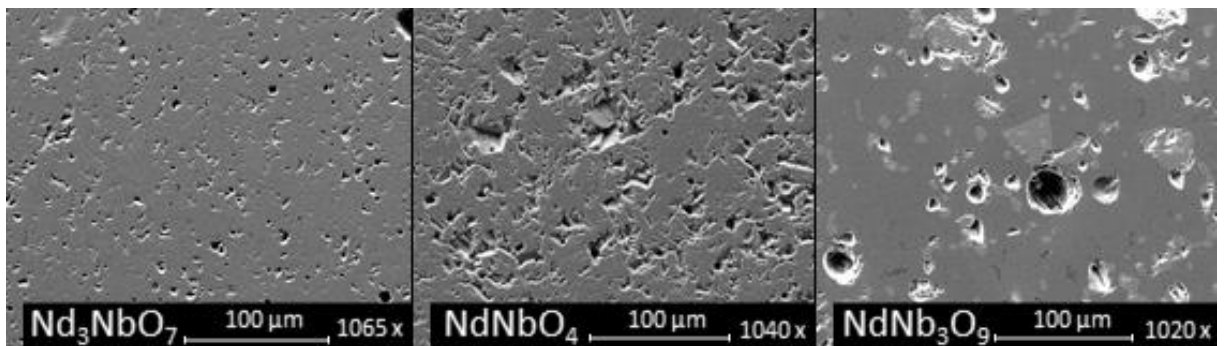
Rysunek 28. Fragment krzywych ogrzewania DSC-TGA próbek zawierających  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,05$  i  $0,10$  w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

Obserwowane efekty endotermiczne i ubytek masy na krzywych TGA związane są pośrednio z obecnością  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , jako jednej z współistniejących faz, w obu próbkach. Pierwszy efekt endotermiczny i utrata masy próbki obserwowane w temperaturze 273°C związane są z usunięciem zaadsorbowanej wody. Efekty obserwowane w 439°C dla próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,05$  oraz w 442°C dla próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,10$  związane są z tworzeniem  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w wyniku rozkładu  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ .

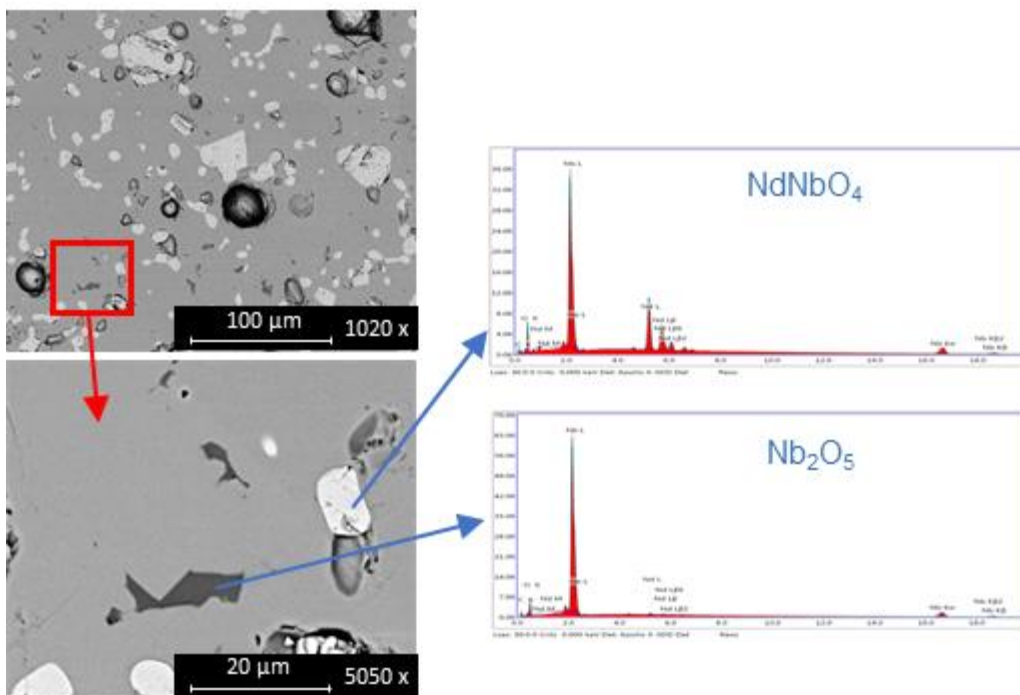
W celu określenia stabilności termicznej związków poddano je procesowi topnienia. Próbki ogrzewano do temperatury 1700°C w piecu poziomym, jednocześnie obserwując ich zachowanie za pomocą pirometru optycznego. Próbka nr 12 o składzie odpowiadającym  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  uległa stopieniu w temperaturze  $1411 \pm 20^\circ\text{C}$ . Próbki nr 3 i 8 ( $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{NdNbO}_4$ ) nie uległy topieniu do 1700°C. Obrazy mikroskopowe próbek po procesie topnienia przedstawiono na rysunku 29.

Analiza obrazów SEM uwidoczniała, że w wyniku procesu spiekania związków  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{NbNbO}_4$  otrzymano jednorodną porowatą masę, przy czym wyższą porowatość wykazuje spiek ortoniobanu neodymu. Na obrazie mikroskopowym stopionej próbki (po ochłodzeniu jej do temperatury pokojowej) o składzie odpowiadających związkowi  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  na jednorodnym tle widoczne są jasne oraz ciemne nieregularne obszary sugerujące obecność więcej niż jednej fazy. Dodatkowa analiza z użyciem detektora BSE (rysunek 30) i spektrometru EDS pokazała,

że próbka ta jest trzyczasowa a widoczne jasne regularne i ciemne nieregularne wydzielenia o wymiarach poniżej kilkunastu  $\mu\text{m}$  pochodząca od dwóch faz o składach odpowiadających stechiometrycznym związkom  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ochładzanie z cieczy stechiometrycznej mieszaniny  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  skutkuje w pierwszej kolejności krystalizacją pierwotnej fazy  $\text{NdNbO}_4$  (jasne wydzielenia). Gdy temperatura próbki osiąga temperaturę perytektyczną, następuje tworzenie się fazy stechiometrycznej (obszary szare) w wyniku reakcji fazy pierwotnej z cieczą. Przemiana perytektyczna jest czasochłonna, faza  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  powstaje tylko na granicy ziaren  $\text{NdNbO}_4$ . Wskutek dużej szybkości chłodzenia faza pierwotna nie przereagowała w całości z cieczą tworząc stan nierównowagowy, co wywołało krystalizację nadmiarowej ilości  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ciemne wydzielenia) z cieczy.

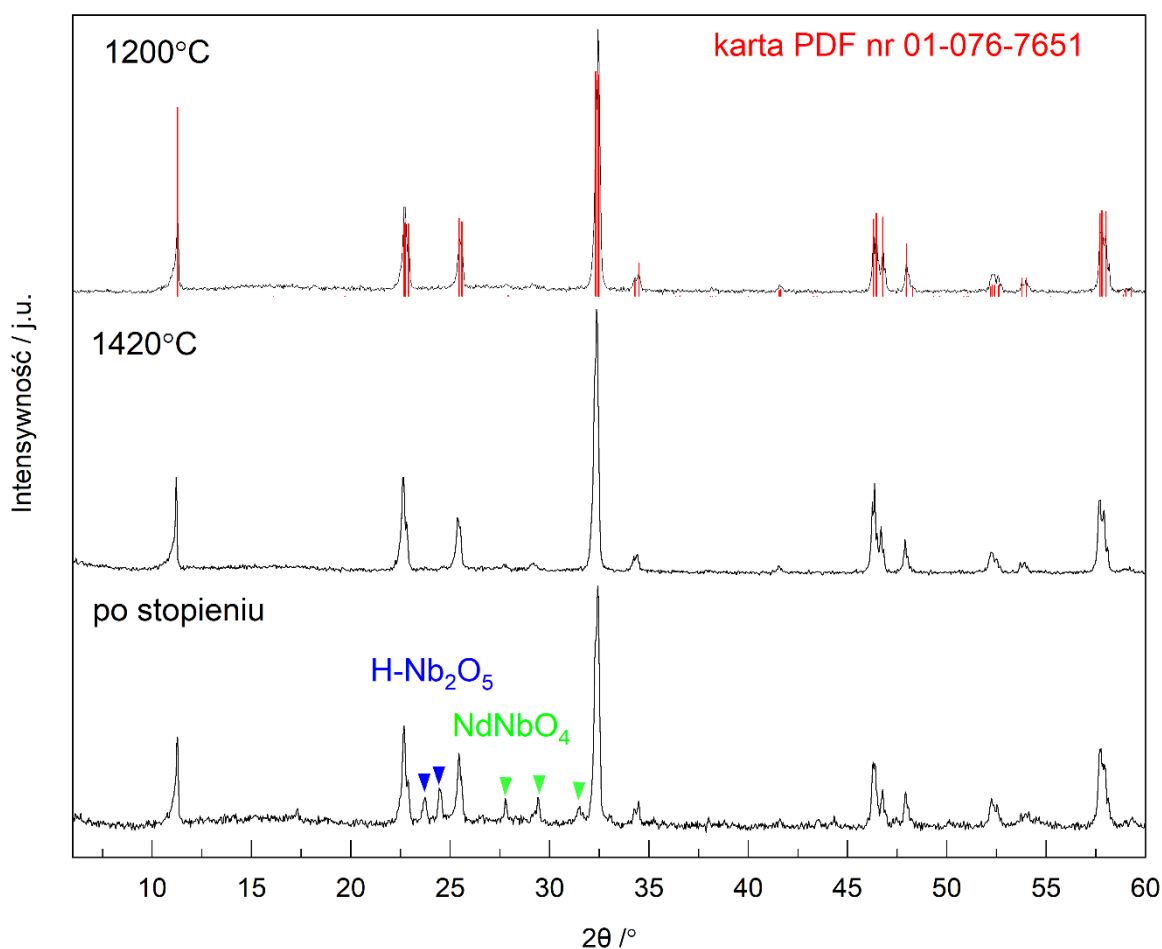
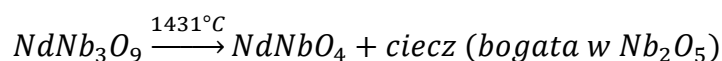


Rysunek 29. Obrazy SEM próbek z układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  o składach odpowiadających związkom  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  po próbie topnienia.



Rysunek 30. Obrazy BSE oraz analiza EDS próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,75$  w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  po próbie topnienia.

Analiza XRD próbek 3, 8 i 12 poddanych próbie topnienia potwierdziła jednofazowy charakter i brak zmian strukturalnych dla próbek 3 i 8 oraz wielofazowy - dla próbki 12. Poza refleksami odpowiadającymi fazie  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ , zidentyfikowano dodatkowe refleksy związane z obecnością  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (rysunek 31). Wyniki uzyskane w badaniach SEM-BSE oraz XRD wskazują, że związek  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  topi się inkongruentnie, pozostałe związki tworzące się w układzie  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  są stabilne termicznie do  $1700^\circ\text{C}$ . W celu potwierdzenia zmiany składu próbki 12 w wyniku topnienia, przeanalizowano skład fazowy próbki wygrzewanej  $10^\circ\text{C}$  poniżej temperatury topnienia. Otrzymany dyfraktogram przedstawiony na rysunku 31, zawiera jedynie refleksy pochodzące od czystej fazy  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ , co potwierdza inkongruentne topnienie związku w temperaturze  $1431\pm 20^\circ\text{C}$  zgodnie z równaniem:



Rysunek 31. Dyfraktogramy XRD próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,75$  w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  po syntezie i po próbie topnienia.

Proces topnienia prowadzono w piecu poziomym w warunkach uniemożliwiających wyjęcie próbki z pieca w wysokiej temperaturze i zamrożenie jej w celu utrzymania stanu

równowagi po stopieniu. Próbkę po stopieniu pozostawiano w piecu do swobodnego ochłodzenia. Takie ochładzanie powoduje, że stan równowagi zostaje zaburzony a na dyfraktoqramie próbki poddanej badaniu widoczne będą refleksy pochodzące od faz z całego zakresu temperatury i odpowiadające danemu składowi na wykresie fazowym  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Dlatego na dyfraktoqramie próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,75$  w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  po próbie topnienia widoczne są refleksy pochodzące od trzech faz:  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  (karta PDF nr 01-076-7651),  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{NdNbO}_4$ .

Pozostałe próbki z układu również poddano próbie topnienia i dodatkowym analizom XRD. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5. Temperatura topnienia mieszanin bogatych w  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  jest wyższa niż maksymalna temperatura, w której prowadzono badania. Próbki 1-4 oraz 6-9 nie uległy stopieniu, nie zaobserwowano również żadnych nadtopień świadczących o osiągnięciu (i przekroczeniu) linii solidus na wykresie fazowym  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

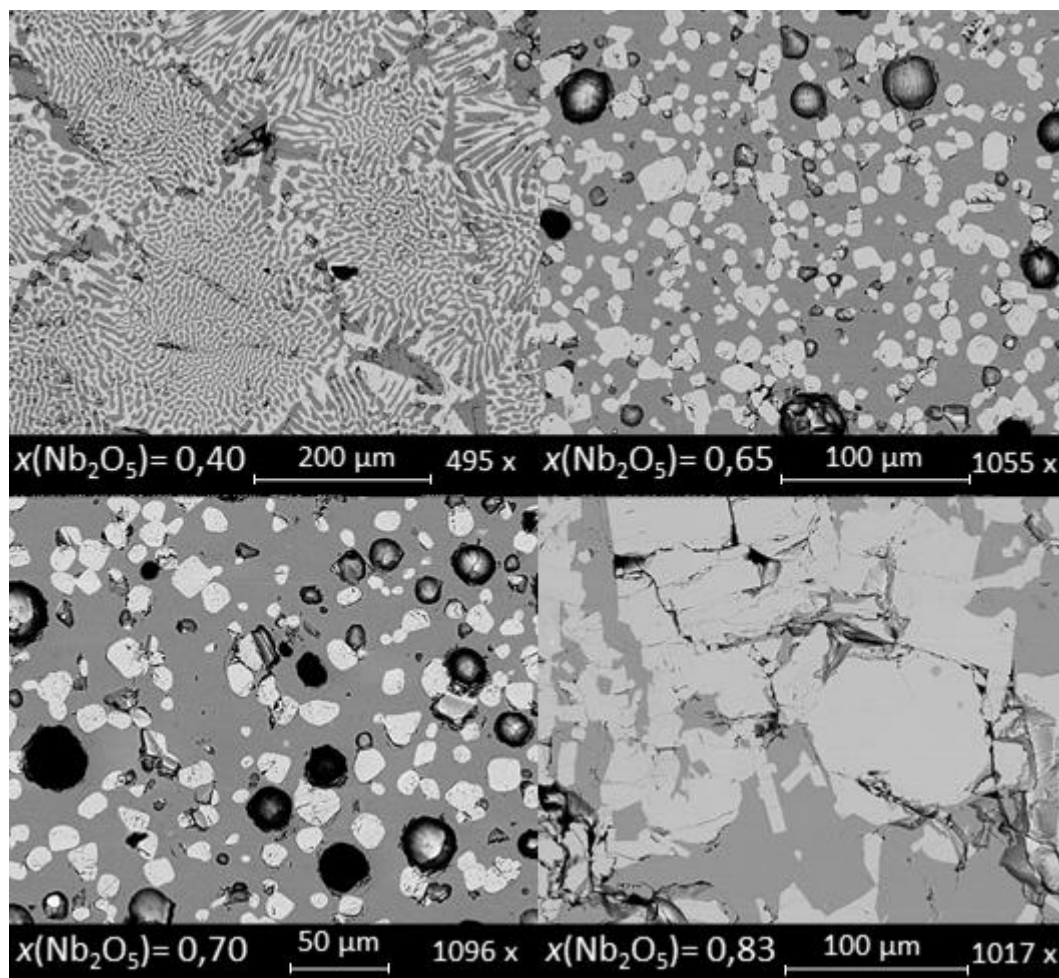
Tabela 5. Skład fazowy próbek z układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  uzyskany w wyniku analizy XRD dyfraktogramów po próbie topnienia.

lp.	$x(\text{Nb}_2\text{O}_5)$	Skład fazowy	$T_{\text{top}} / ^\circ\text{C}$
1	0,05	$\text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Nd}_3\text{NbO}_7$	>1700
2	0,10		>1700
3	0,25	$\text{Nd}_3\text{NbO}_7$	>1700
4	0,30		>1700
5	0,40	$\text{Nd}_3\text{NbO}_7, \text{NdNbO}_4$	1690
6	0,43		>1700
7	0,45		>1700
8	0,50	$\text{NdNbO}_4$	>1700
9	0,55		>1700
10	0,65	$\text{NdNbO}_4, \text{NdNb}_3\text{O}_9$	1436
11	0,70		1430
12	0,75	$\text{NdNb}_3\text{O}_9, \text{NdNbO}_4, \text{Nb}_2\text{O}_5$	1431
13	0,83	$\text{NdNb}_3\text{O}_9, \text{H-Nb}_2\text{O}_5$	1363
14	0,92		1440

Wyznaczona temperatura topnienia próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,40$  wynosi  $1690 \pm 20^\circ\text{C}$ , a dla próbek o zawartości  $0,65 \leq x(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 0,75$  jest niemalże stała i wynosi  $1432 \pm 20^\circ\text{C}$ . Zastosowana metoda wyznaczania temperatury topnienia za pomocą obserwacji

pirometrycznych pozwala określić temperaturę, w której próbka ulegając topnieniu się znika z pola widzenia nie dając przy tym informacji o tym czy próbka ta uległa stopieniu w całej objętości. Zatem wyznaczona temperatura nie zawsze będzie tożsama z temperaturą topnienia odpowiadającą linii likwidus na wykresie fazowym. W przypadku próbek topiących się kongruentnie, obserwowana temperatura topnienia będzie identyczna z temperaturą linii likwidus na wykresie fazowym. Dla próbek topiących się inkongruentnie proces topnienia zachodzi w zakresie temperatury - od linii solidus do likwidus na wykresie fazowym. Pewna część fazy ciekłej, którą określić można zgodnie z regułą dźwigni, powstaje już w momencie przekroczenia temperatury linii solidus. Jeżeli stosunek powstającej ilości fazy ciekłej do fazy stałej będzie znaczny, to próbka zniknie z pola widzenia w temperaturze odpowiadającej linii solidus. Przy znacznym udziale fazy stałej, po przekroczeniu linii solidus wraz z dalszym wzrostem temperatury, mamy do czynienia ze stopniowym przyrostem udziału fazy ciekłej, co będzie obserwowane jako stopniowe znikanie pastylki z pola widzenia. W tym przypadku pastylka zniknie z pola widzenia w temperaturze pośredniej zawartej między temperaturą linii solidus i likwidus. Dodatkowe informacje można uzyskać na podstawie kształtu spieku, ocenianego po ochłodzeniu i wyjęciu próbki z pieca. W przypadku próbki stopionej, całkowicie powstały stop rozleje się jednorodnie na powierzchni „łódki” platynowej. Przy większym udziale fazy stałej w stopie spiek jest bardziej zwarty, o uwydatnionym kształcie pastylki. Stałe wartości temperatury topnienia próbek 10-12 oraz kształt otrzymanych spieków bez zauważalnych pozostałości pastylki sugeruje, że wyznaczona temperatura odpowiada temperaturze linii solidus na wykresie fazowym  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Próbki bogate w tlenek niobu(V) stopiły się w temperaturze  $1363\pm 20^\circ\text{C}$  (próbka 13) i  $1440\pm 20^\circ\text{C}$  (próbka 14), kształt powstałych spieków wskazywał na całkowite stopienie obu próbek.

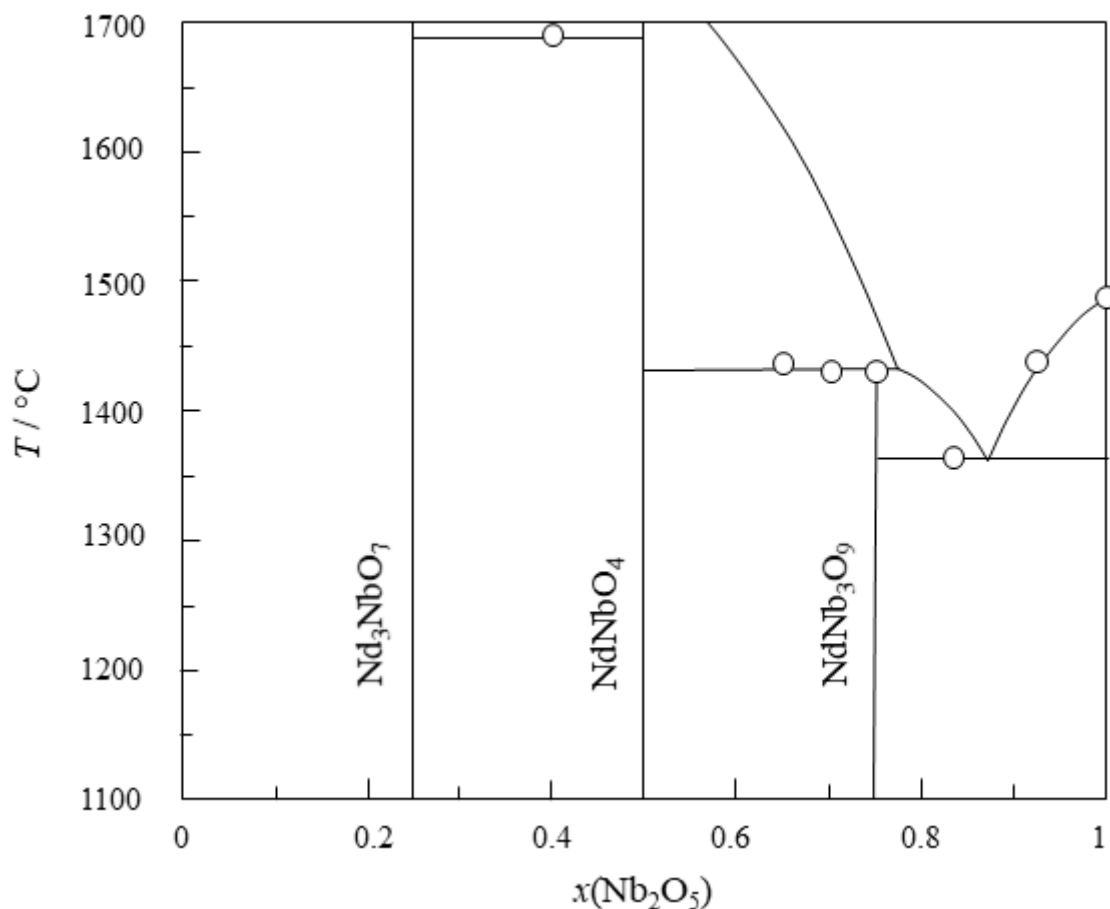
Obrazy mikroskopowe spieków o wybranych składach uzyskane z użyciem detektora BSE zostały pokazane na rysunku 32. Wszystkie zbadane próbki odpowiadają mieszaninom dwufazowym. Obraz mikroskopowy próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0.40$  odpowiada drobnoziarnistej strukturze eutektycznej  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7\text{-NdNbO}_4$ . Obrazy BSE mieszanin zawierających  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0.65$  i  $0.75$  w wyjściowej mieszaninie z  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  są prawie identyczne i ukazują jasne regularne wytrącenia  $\text{NdNbO}_4$  o wymiarach nieprzekraczających  $10\ \mu\text{m}$  na jednolitym tle. Znacznie większe kryształy widoczne są dla próbki najbogatszej w  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Jasne nieregularne kryształy o wymiarach przekraczających  $100\ \mu\text{m}$  odpowiadają związkowi  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ .



Rysunek 32. Obrazy BSE próbek nr 5, 10, 11 oraz 13 z układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  po próbie topnienia.

Omówione wyniki badań XRD, SEM-EDS oraz DSC-TGA pozwoliły skonstruować diagram fazowy układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (rysunek 33), w którym tworzą się trzy związki o wzorach:  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ . Związki  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{NdNbO}_4$  są stabilne termicznie do temperatury  $1700^\circ\text{C}$ . Mieszanina zawierająca  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0.40$  w odniesieniu do składników układu i topiąca się w temperaturze  $1690 \pm 20^\circ\text{C}$  odpowiada punktowi eutektycznemu  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7\text{-NdNbO}_4$ . Związek  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  topi się inkongruentnie w temperaturze  $1431^\circ\text{C}$ . Mieszanina eutektyczna  $\text{NdNb}_3\text{O}_9\text{-Nb}_2\text{O}_5$  topi się w temperaturze  $1363^\circ\text{C}$  i zawiera  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 87.5 \pm 4.5$  w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .





Rysunek 33. Diagram fazowy układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  z zaznaczonymi punktami odpowiadającymi temperaturze topnienia uzyskanej metodą obserwacji pirometrycznych.

### 5.3.2. Zależności fazowe w układzie $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$

Badania zależności fazowych w dwuskładnikowym układzie tlenkowym  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  obejmowały weryfikację faz tworzących się w układzie oraz określenie ich stabilności termicznej. Szczegółowe badania przeprowadzono w obszarze bogatym w  $\text{CaO}$  w celu wyjaśnienia niezgodności literaturowych dotyczących czystości fazowej związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  i charakteru jego topnienia, a także zakresu istnienia roztworu stałego.

Przygotowano 21 próbek z całego zakresu składów  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.2. Składy badanych mieszanin w obszarze bogatym w  $\text{CaO}$  dobrano tak, aby możliwa była weryfikacja wcześniejszych doniesień literaturowych. Przeprowadzono jakościową analizę fazową dyfraktogramów uzyskanych dla mieszanin spiekanych w zakresie temperatury 1100-1550 oraz po stopieniu - dla mieszanin bogatych w  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Tabela 6. Skład mieszanin w przeliczeniu na składniki układu CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz ich skład fazowy analizowany po ogrzewaniu w podanej temperaturze i po stopieniu.

Ip.	x(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	x(CaO)	Temperatura spiekania	Skład fazowy	T <sub>top</sub> /°C
1	0,000	1,000	1300	CaO	x
2	0,162	0,838	1300 1450	CaO, L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> CaO, H-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	x
3	0,170	0,830	1300	CaO, L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	x
4	0,180	0,820	1300	L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	x
5	0,190	0,810	1300 1450	L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> H-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	x
6	0,200	0,800	1200, 1250, 1300, 1350, 1400 1450, 1500, 1550	L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> H-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	x
7	0,205	0,795	1300	L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	x
8	0,215	0,785	1100, 1300 1450	L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	x
9	0,222	0,778	1300	L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	x
10	0,245	0,755	1300	Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	x
11	0,247	0,753	1300	Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	x
12	0,250	0,750	1300, 1500, 1530 1550, po stopieniu	Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> H-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1562 ±10
13	0,286	0,714	1300, po stopieniu	Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> H-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1542 ±10
14	0,333	0,667	1300, po stopieniu	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1587 ±10
15	0,400	0,600	1300, po stopieniu	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1498 ±10
16	0,500	0,500	1300, po stopieniu	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1562 ±10
17	0,667	0,333	1300, po stopieniu	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1371 ±10
18	0,800	0,200	1300, po stopieniu	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1376 ±10
19	0,950	0,050	1300, po stopieniu	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1470±10
20	0,967	0,033	1300, po stopieniu	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1477±10
21	1,000	0,000	1300	H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1491 ±10

Identyfikację fazową przeprowadzono z wykorzystaniem baz danych ICDD PDF 4+ i COD. Uzyskane wyniki zebrane w Tabeli 6 wskazują, że w badanym układzie istnieją cztery związki stechiometryczne: Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Ca<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Dyfraktogramy związków Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> są zgodne ze zbiorami linii dyfrakcyjnych zawartych w kartach ICDD nr 01–070–5420, 01–074–0390 i 01–071–2406. Zidentyfikowano

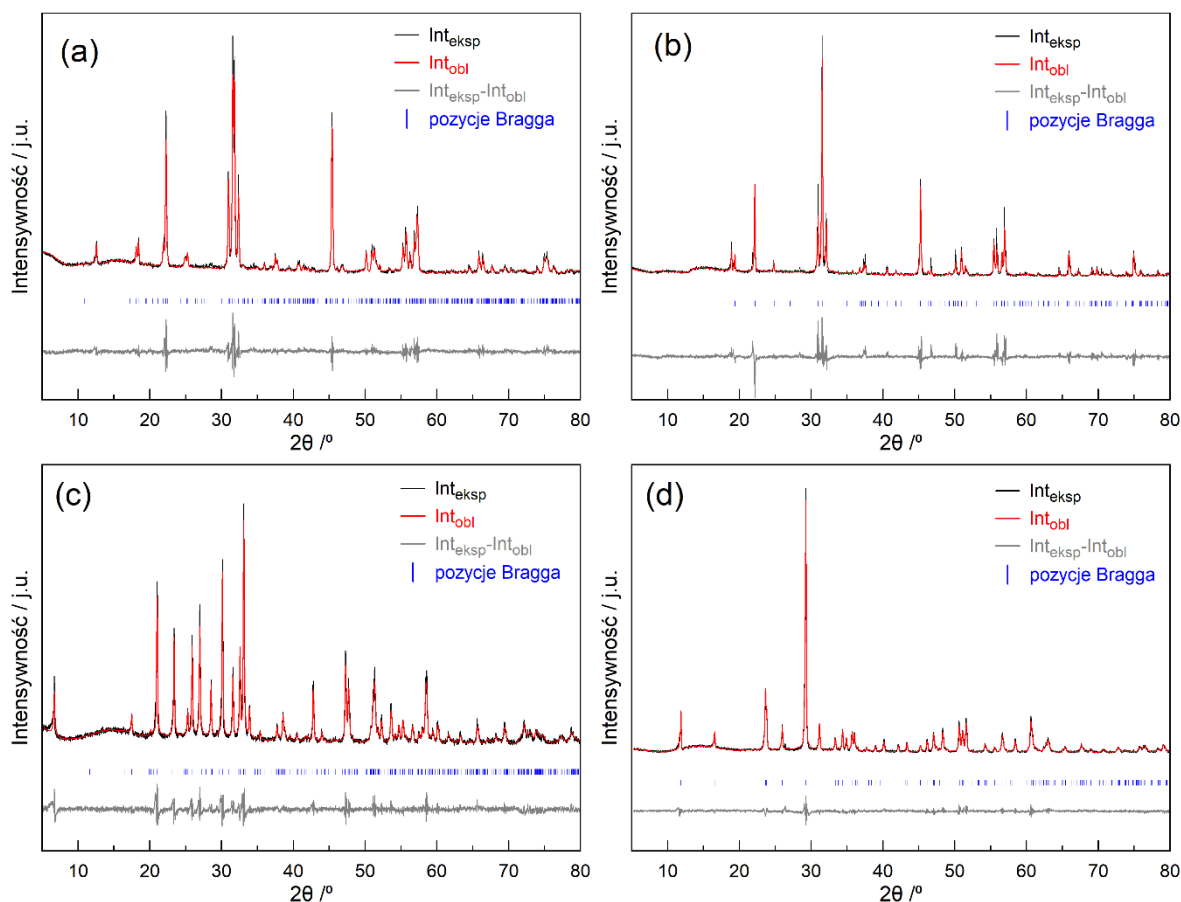
dwie odmiany polimorficzne związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (oznaczone jako L- i H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  w Tabeli 6). Widmo XRD zarejestrowane dla próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,200$  ogrzewanej w temperaturze  $1450^\circ\text{C}$  dobrze odpowiada jednoskośnej strukturze  $P2_1/c$   $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (karta ICDD nr 01-072-4632). Pełne dopasowanie dyfraktogramów związków zidentyfikowanych w układzie do wzorcowych zbiorów linii dyfrakcyjnych z bazy ICDD potwierdzono metodą Rietvelda [223,224]. Modelowanie prowadzono z użyciem danych wyjściowych zawartych w odpowiednich kartach ICDD. Kształt refleksów dyfrakcyjnych modelowano funkcją pseudo-Voigt'a. Przeprowadzone udokładnienie pozwoliło uzyskać doprecyzowane położenie  $2\theta$  i intensywności refleksów obserwowanych na dyfraktogramie oraz parametry sieci komórkowej. Uzyskane udokładnione wartości stałych sieciowych (a, b, c) wartości współczynników R ( $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{exp}}$ ) i wskaźnika dopasowania ( $\chi^2$ ) podano w tabeli 7.

Tabela 7. Parametry komórek elementarnych związków tworzących się w układzie  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  uzyskane w wyniku udokładnienia metodą Rietvelda oraz wskaźniki dopasowania.

Faza	L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	$\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$	$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{CaNb}_2\text{O}_6$
Układ krystaliczny	jednoskośny	jednoskośny	heksagonalny	jednoskośny	rombowy
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$R3$	$P2_1$	$Pbcn$
Nr.	14	14	146	4	60
a (Å)	9,80482	5,54989	16,910 [167]	7,69104	14,95940
b (Å)	5,53257	5,76339	16,910 [167]	13,36933	5,74153
c (Å)	17,32427	9,71253	41,500 [167]	5,49966	5,21626
$\beta$ (°)	125,48907	124,63588	90,0000[167]	98,28967	90,00000
$R_{\text{Bragg}}$	8,63	8,53	-	8,51	6,64
$R_{\text{wp}}$	5,76	7,68	-	5,11	4,58
$R_{\text{p}}$	4,31	5,53	-	3,80	3,50
$R_{\text{exp}}$	2,80	3,62	-	2,67	2,73
$\chi^2$	4,21	4,49	-	3,65	2,81

Wskaźniki dopasowania R: wskaźnik dopasowania parametrów strukturalnych ( $R_{\text{Bragg}}$ ), wskaźniki jakości dopasowania ( $R_{\text{wp}}$ ,  $R_{\text{p}}$ ), wskaźnik oczekiwany ( $R_{\text{exp}}$ ) jest minimalną możliwą do uzyskania wartością  $R_{\text{wp}}$  przy użyciu określonej liczby udokładnionych parametrów.

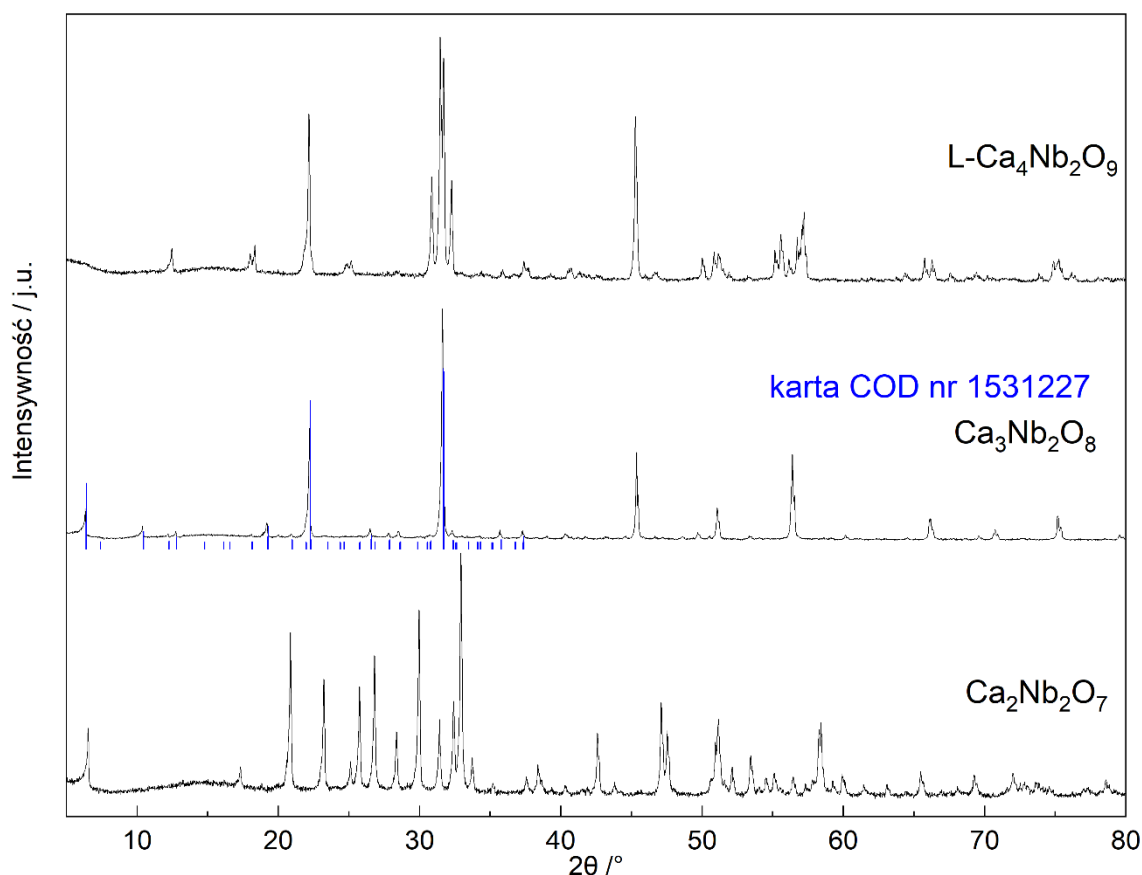
Wyznaczone wskaźniki dopasowania R przyjmują wartości poniżej 10, co dowodzi dobrego dopasowania danych eksperymentalnych i modelowanych oraz potwierdza czystość fazową otrzymanych związków. Na rysunku 34 przedstawiono wykresy stanowiące graficzny wynik udokładnień metodą Rietvelda dla związków L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ .



Rysunek 34. Graficzne dopasowanie dyfraktogramów związków  $L\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (a),  $H\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (b),  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (c) i  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  (d) metodą Rietvelda.

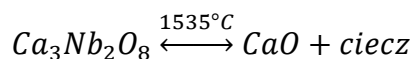
Nie udało się w pełni opisać zbioru linii dyfrakcyjnych odpowiadających mieszaninie  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,25$  stosując dostępne karty ICDD. Porównanie tego dyfraktogramu z dyfraktogramami pozostałych związków tworzących się w układzie, zaprezentowane na rysunku 34, prowadzi jednak do wniosku, że próbka ta jest jednofazowa a odpowiadający jej zbiór linii dyfrakcyjnych jest unikalny i nie zawiera linii charakterystycznych dla związków  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Najlepsze dopasowanie dyfraktogramu związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  uzyskano dla karty COD nr 1531227. Karta ta opisuje heksagonalną strukturę związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_{1,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_8$  dla kątów  $2\theta < 40^\circ$ . W tym przypadku czystość fazową związku założono na podstawie wizualnego porównania dyfraktogramu próbki nr 12 z dyfraktogramami odpowiadającymi próbkom nr 6 i 14 oraz z wzorcowym zbiorem linii dyfrakcyjnych dla związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_{1,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_8$  (rysunek 35).

Analiza fazowa dyfraktogramów z całego zakresu składów  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  wykazała, że związki  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  tworzące się w badanym układzie są względem siebie obojętne do temperatury  $1530^\circ\text{C}$ .



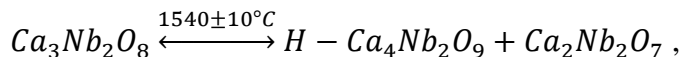
Rysunek 35. Porównanie dyfraktogramów próbek zawierających  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,200; 0,250; 0,333$  w wyjściowej mieszaninie z CaO po ostatnim etapie syntezy oraz zbioru linii dyfrakcyjnych związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_{1,95}\text{V}_{0,05}\text{O}_8$  zgodnego z kartą COD nr 1531227.

Dyfraktogramy próbek z układu CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o zawartości  $1,00 > x(\text{Nb}_2\text{O}_5) > 0,500$  odpowiadają mieszaninie dwóch faz CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> i H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dwie fazy zidentyfikowano również w obszarze ograniczonym związkami Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Proces topnienia nie powoduje zmiany składu próbek zawierających  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) \geq 0,333$  w mieszaninie wyjściowej z CaO, a wyznaczone temperatury topnienia są zgodne z danymi literaturowymi [137,138]. W stanie równowagi w temperaturze 1300°C i w zakresie składów  $0,333 > x(\text{Nb}_2\text{O}_5) > 0,250$  współistnieją dwie fazy Ca<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Skład fazowy ulega zmianie w wyniku topnienia zarówno próbki nr 12, jak i 13. Charakter topnienia związku nie został jasno określony w dostępnej literaturze. Inkongruentne topnienie związku Ca<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zachodzące zgodnie z równaniem:



zapropował Ibrahim i wsp. [137]. Rozkład w fazie stałej w temperaturze 1475°C i topnienie mieszaniny Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> w temperaturze 1540°C został natomiast zasugerowany przez innych badaczy [139]. W celu określenia charakteru topnienia tej fazy wykonano

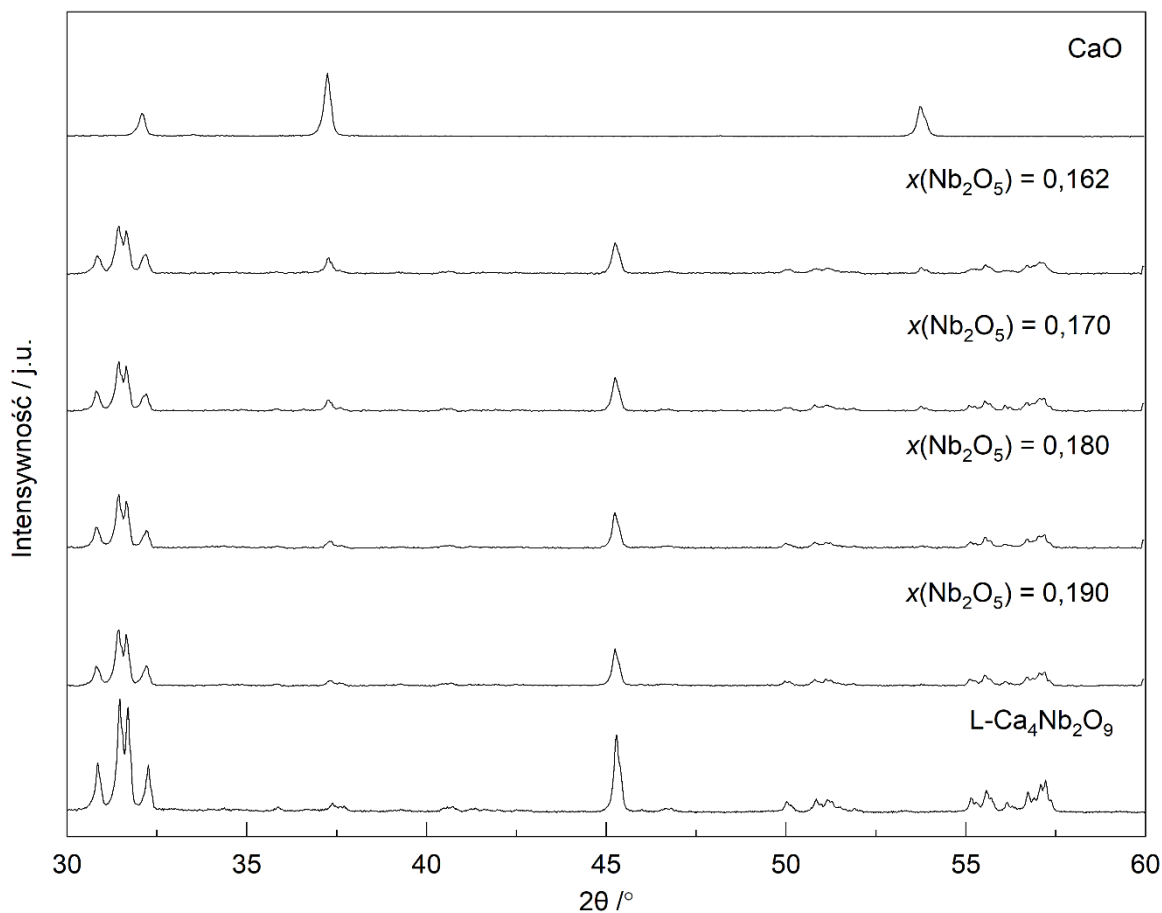
dotatkowe pomiary XRD dla próbek ogrzewanych w zakresie temperatury 1500–1560°C (temperaturę ogrzewania i zidentyfikowane fazy zawiera tabela 6). Do temperatury 1530°C obserwowano tylko jedną fazę odpowiadającą związkowi  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , dalsze ogrzewanie spowodowało rozkład w fazie stałej zachodzący zgodnie z równaniem:



a następnie topnienie mieszaniny  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  w temperaturze  $1562 \pm 10^\circ\text{C}$ .

W wąskim zakresie składów ograniczonych istnieniem związków  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  uzyskano dyfraktogramy potwierdzające istnienie czystej fazy  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  (próbki nr 10 i 11), ale także czystej fazy  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (próbki 7) oraz mieszaniny tych dwóch faz (próbka nr 8 i 9). Wcześniejsze dane literaturowe potwierdzają istnienie wąskich obszarów mieszalności dla związków  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  [139,167], jednak skład rozważanych próbek jest bardzo zbliżony. Zakładając bowiem, że wspomniane związki są niezależnymi fazami próbka nr 7 zawierałaby jedynie 11% wagowych  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , natomiast próbki 10 i 11 odpowiednio 8% i 6% wagowych  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Dla zastosowanej metody badawczej, i przy nakładających się położeniach  $2\theta$  linii dyfrakcyjnych dla obu związków, jakościowa analiza fazowa jest obarczona znacznym błędem.

Dyfraktogramy dla próbek zawierających  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,000\text{--}0,200$  w zakresie kątów  $2\theta = 30\text{--}60^\circ$  przedstawia rysunek 36. Ze względu na możliwy wpływ zaadsorbowanej wody i dwutlenku węgla z powietrza na jakość faz obecnych w układzie, pomiary XRD dla omawianej grupy proszków wykonano bezpośrednio po kalcynacji w  $1300^\circ\text{C}$  i przechłodzeniu.. Zgodnie z przedstawionym porównaniem, próbki zawierające  $0,000 < x(\text{Nb}_2\text{O}_5) < 0,180$  są dwufazowe i zawierają L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  oraz niewielką ilość CaO. Na obecność CaO wskazują podwyższone intensywności refleksów dyfrakcyjnych przy  $2\theta \approx 37,5^\circ$  i dodatkowe refleksy przy  $2\theta \approx 54^\circ$  widoczne na dyfraktogramach próbek zawierających  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,162$  oraz  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,170$  w mieszaninie wyjściowej z CaO. Przeprowadzona ilościowa analiza fazowa w programie Match! Phase Identification from Powder Diffraction [221] wykazała, że dyfraktogram próbki o zawartości  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,180$  w mieszaninie wyjściowej z CaO również odpowiada proszkowi zawierającemu dwie fazy. Wyznaczona metodą analizy ilościowej zawartość CaO w proszkach podana w tabeli 8 także odpowiada wartościom teoretycznym przeliczonym na składniki  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i CaO. Sugeruje to, że próbka o zawartości  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,190$  jest dwufazowa i zawiera CaO oraz L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , jednak w ilości, która jest poniżej granicy wykrywalności zastosowanej metody proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego.



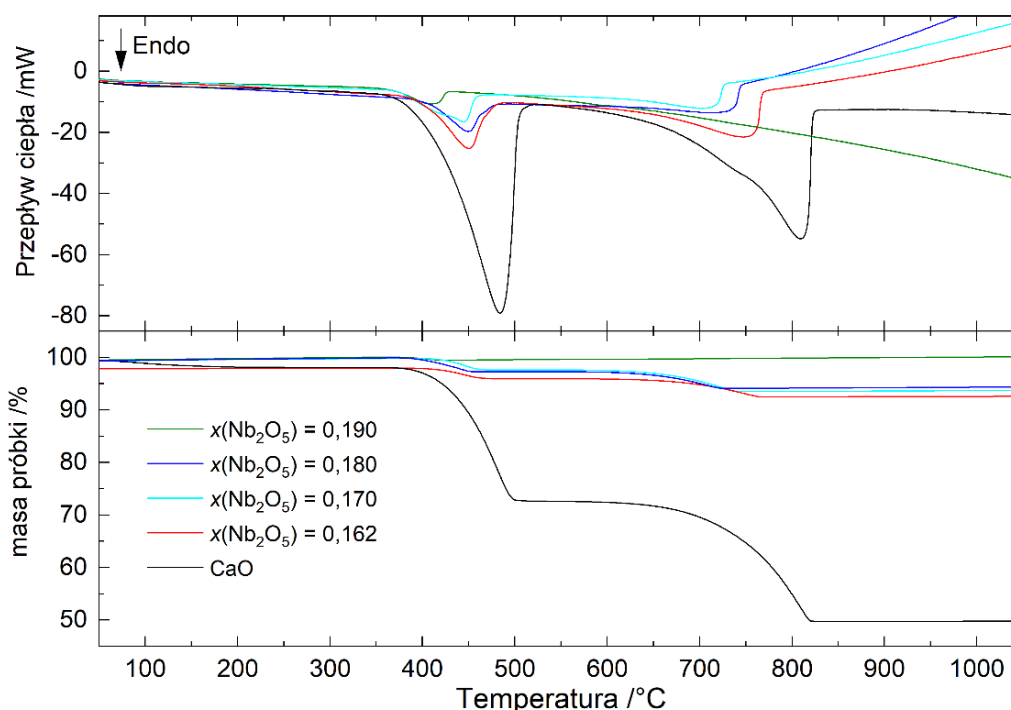
Rysunek 36. Dyfraktogramów próbek zawierających  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,000-0,200$  w wyjściowej mieszaninie z CaO po ostatnim etapie syntezy.

Tabela 8. Wyniki ilościowej analizy fazowej dyfraktogramów próbek z układu CaO– $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Analiza wykonana w programie Match! Phase Identification from Powder Diffraction z wykorzystaniem krystalograficznych kart PDF o nr 01-070-5420 dla fazy L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i 01-080-7710 dla fazy CaO.

$x(\text{Nb}_2\text{O}_5)$	Zawartość CaO w próbce w przeliczeniu na składniki $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ i CaO wyrażona w % wagowych i wyznaczona:	
	teoretycznie	na podstawie ilościowej analizy fazowej
0,162	11,8	12,0
0,170	9,0	9,6
0,180	5,9	4,8
0,190	3,0	0,0

Obecność CaO w próbce nr 5 została potwierdzona w badaniach metodą DSC-TGA oraz IR. Rysunek 37 przedstawia krzywe ogrzewania DSC i TGA próbek zawierających  $0,000 < x(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 0,190$  w mieszaninie wyjściowej z CaO. Dla wszystkich badanych próbek

na krzywych DSC zaobserwowano jeden lub dwa efekty endotermiczne oraz odpowiadające im ubytki masy na krzywych TGA. Pierwszy efekt endotermiczny, i związana z nim zmiana masy próbki, występujący w temperaturze  $\sim 400^\circ\text{C}$  odpowiada rozkładowi wodorotlenku wapnia. Drugi ubytek masy widoczny przy  $\sim 700^\circ\text{C}$  i towarzyszący mu efekt cieplny są wynikiem rozkładu węglanu wapnia. Obserwowane efekty potwierdzają obecności tlenku wapnia we wszystkich badanych próbkach. Pomiar nie były wykonywane bezpośrednio po ogrzewaniu próbek w piecu, co umożliwiałoby zaadsorbowanie  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  z powietrza na powierzchni próbek oraz reakcje z zawartym w proszkach  $\text{CaO}$  prowadzące do utworzenia  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , których obecność zidentyfikowano na podstawie efektów obserwowanych na krzywych DSC-TGA.

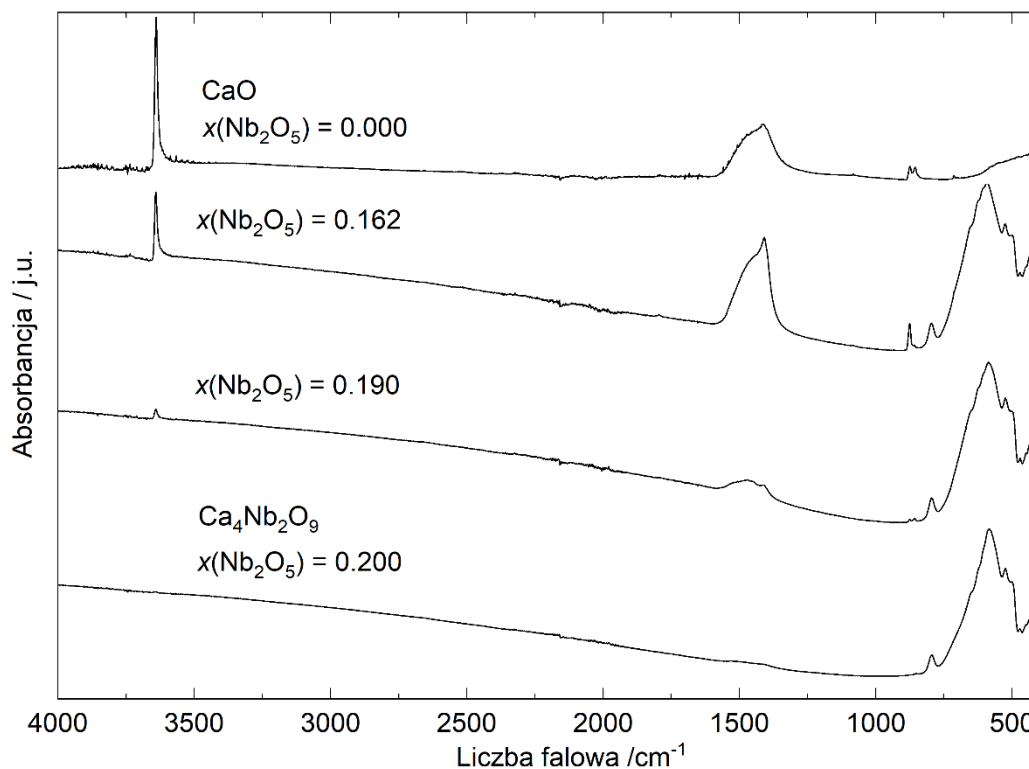


Rysunek 37. Krzywe ogrzewania DSC i TGA próbek z układu  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$  o zawartości  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = \leq 0,190$ .

Rysunek 38 przedstawia widma IR wybranych próbek o zawartości  $0,000 < x(\text{Nb}_2\text{O}_5) \leq 0,200$  w mieszaninie wyjściowej z  $\text{CaO}$ . Intensywne pasmo absorpcyjne obserwowane przy liczbie falowej  $3640\text{ cm}^{-1}$ , widoczne w widmie próbki  $\text{CaO}$  można przypisać symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym grup hydroksylowych w cząsteczce  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [238]. Wąskie pasma o małej intensywności występujące w zakresie liczb falowych  $850\text{--}875\text{ cm}^{-1}$  oraz szerokie pasmo o większej intensywności przy  $1425\text{ cm}^{-1}$  mogą być przypisane symetrycznym drganiom rozciągającym  $\nu_1$  i  $\nu_3$  jonu  $\text{CO}_3^{2-}$  [239]. Opisane powyżej pasma adsorpcyjne związane z drganiami w cząsteczkach  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  i  $\text{CaCO}_3$  widoczne



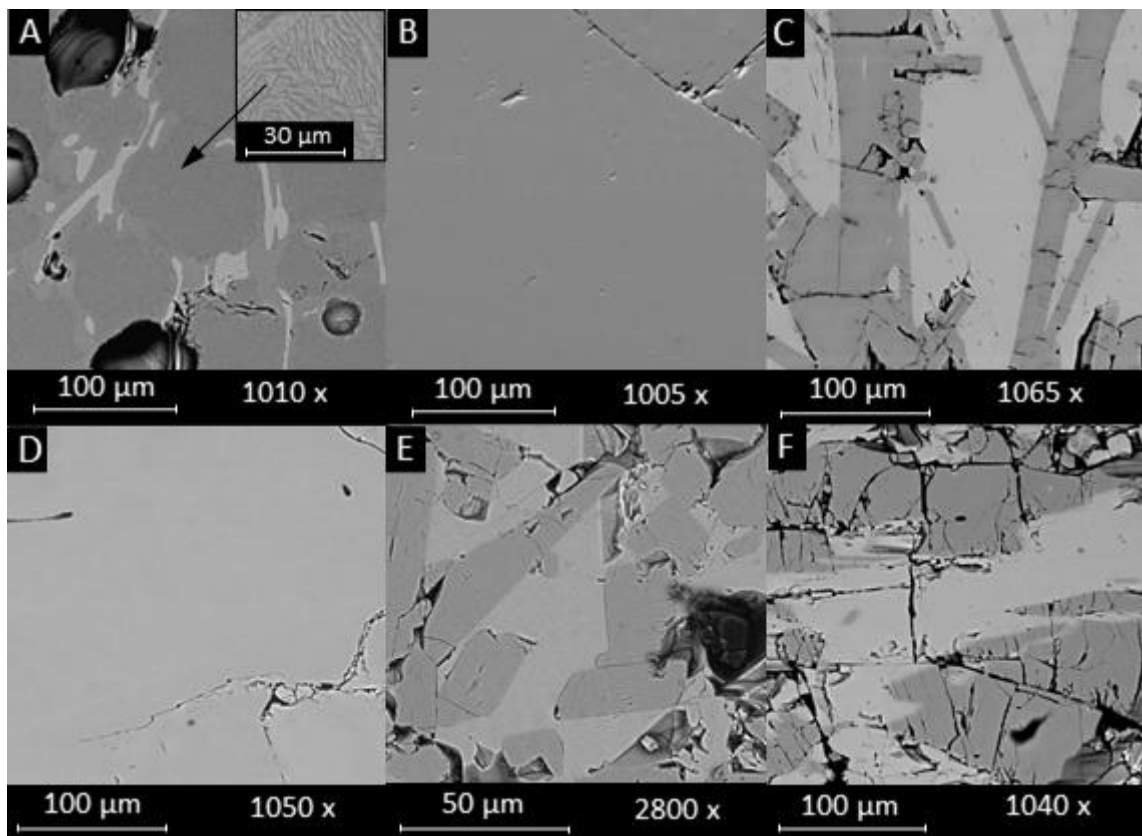
są również na widmach IR próbek zawierających  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,162$  i  $0,190$ . Dodatkowe pasma występujące w zakresie liczb falowych  $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla grup zawierających tlen i metal. Intensywność pasm absorpcyjnych obserwowanych przy liczbach falowych  $3640\text{ cm}^{-1}$ ,  $1425\text{ cm}^{-1}$  i  $850\text{--}875\text{ cm}^{-1}$  maleje wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a dla próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,200$  pasma nie są widoczne. Omówione wyniki badań metodami DSC-TGA oraz IR jednoznacznie wskazują, że w badanym układzie  $\text{CaO}\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5$  w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$  nie tworzy się roztwór stały w obszarze bogatym w  $\text{CaO}$ .



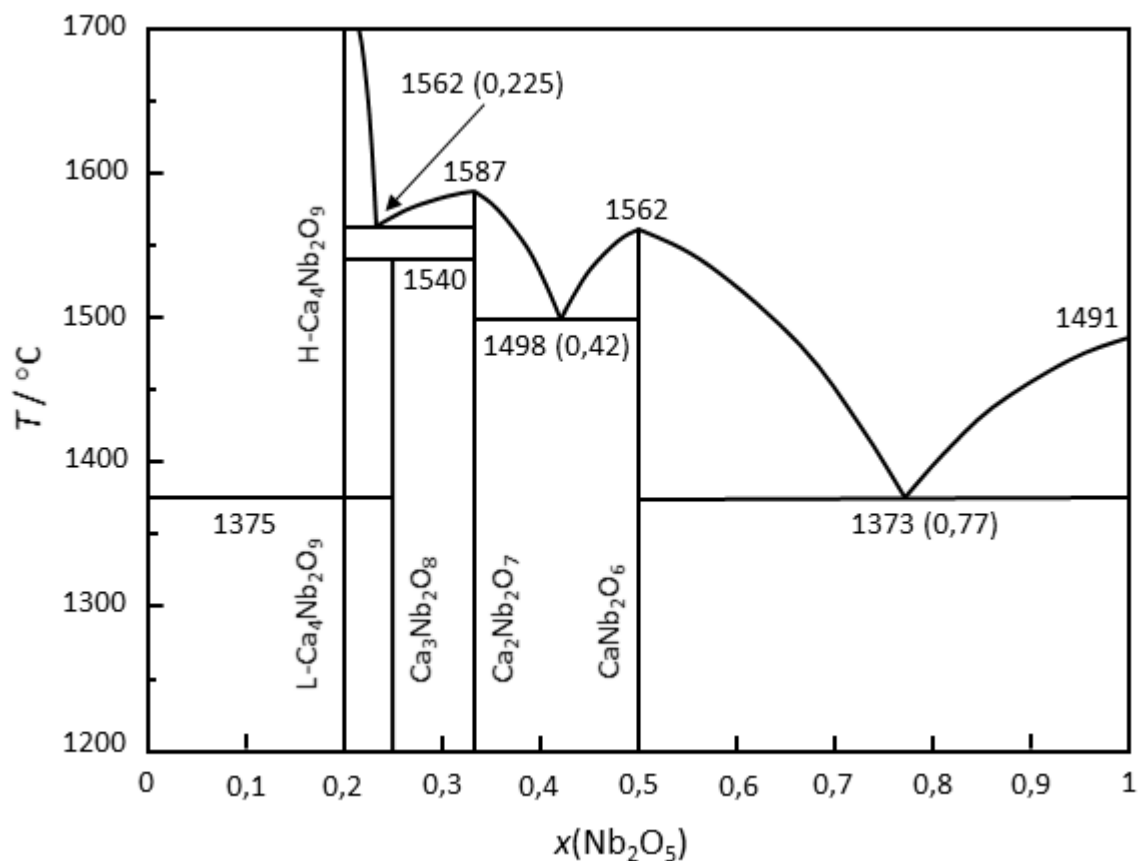
Rysunek 38. Widma IR wybranych próbek z układu  $\text{CaO}\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Mikrostrukturę wybranych próbek z układu  $\text{CaO}\text{--}\text{Nb}_2\text{O}_5$  po stopieniu przedstawia rysunek 39. Obrazy B i D odpowiadające związkom  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  reprezentują obszary jednofazowe, co jest zgodne z wcześniej opisanymi wynikami i kongruentnym charakterem topnienia obu związków. Wielofazowe obszary widoczne są na mikrofotografiach 39A, C E i F. Na obrazie stopionej próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,250$  i odpowiadającej składem związkowi  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  (Rysunek 39 A) można wyróżnić dwa charakterystyczne obszary: jasne wytrącenia, które zgodnie z wykonaną analizą EDS przypisano ziarnom związku  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  oraz ciemne wypełnione w znacznej części dendrytycznymi strukturami widocznymi przy powiększeniu obrazu  $3400\times$ , które są charakterystyczne dla mieszanin eutektycznych. Dwie fazy widoczne na rysunku 39C składem odpowiadają związkowi  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (obszary ciemne) i  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  (obszary jasne). Ostro zarysowane, regularne oraz wyodrębnione kształty fazy

$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  występujące na tle fazy  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  wskazują, że podczas chłodzenia próbki z cieczy jako pierwszy krystalizuje związek  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Próbka zawierająca  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,400$  będzie zatem umiejscowiona na wykresie fazowym pomiędzy składem mieszaniny eutektycznej  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--CaNb}_2\text{O}_6$  i związkiem  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , co odpowiada składowi mieszaniny eutektycznej wynoszącym  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,42$ , podanej przez Ibrahima i wsp. [137]. Na obrazach mikroskopowych pokazanych na rysunku 39E i F, ciemne obszary odpowiadają składem fazy  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , natomiast jasne obszary - fazy  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Wyraźnie zarysowane kształty fazy jasnej widoczne dla próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,667$  wskazują, że położenie próbki na wykresie fazowym znajduje się w obszarze zawartym między składem związku  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  i mieszaniny eutektycznej  $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{--Nb}_2\text{O}_5$ , co jest zgodne z wcześniej określonym składem mieszaniny eutektycznej wynoszącym  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,77$  [137]. Rozmyte granice między obiema fazami w przypadku próbki zawierającej  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,800$  utrudniają określenie pierwszeństwa krystalizacji.



Rysunek 39. Obrazy BSE próbek nr 12-18 z układu  $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$ : A –  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,250$ ; B –  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,333$ ; C –  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,400$ ; D –  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,500$ ; E –  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,667$ ; F –  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,800$ .



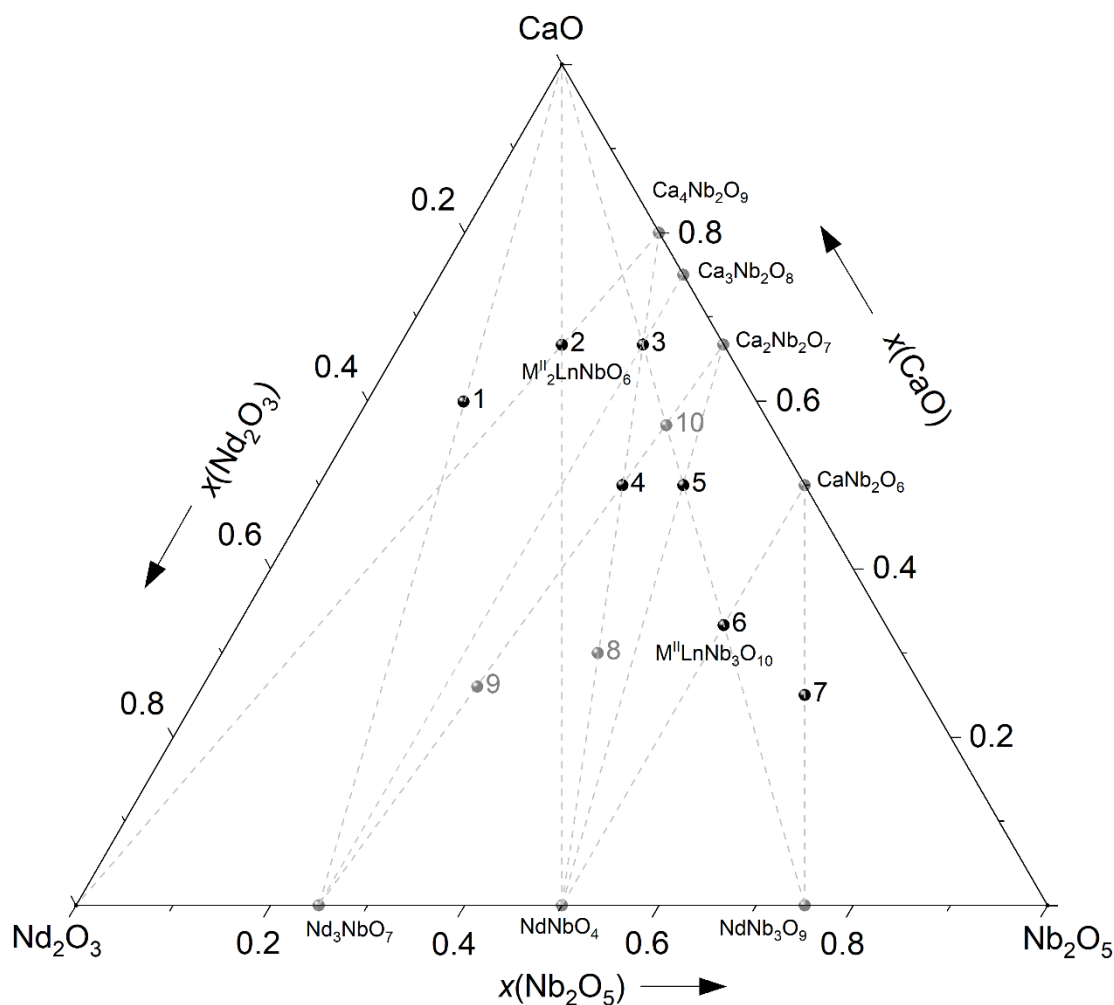
Rysunek 40. Diagram fazowy układu dwuskładnikowego tlenków CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Analiza wyników badań uzyskanych metodami XRD, DSC-TGA, IR oraz SEM-EDS i dostępnych danych literaturowych pozwoliła skonstruować diagram fazowy układu tlenków CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> przedstawiony na rysunku 40. Ustalono, że w badanym układzie tworzą się cztery związki o wzorach sumarycznych: Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, Ca<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, które są obojętne względem siebie. Związek Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> ulega przemianie fazowej w temperaturze 1375 ± 10°C [139]. Związek Ca<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> rozkłada się w fazie stałej w temperaturze 1540 ± 10°C. Związki Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> topią się kongruentnie odpowiednio w temperaturze 1587 ± 10°C i 1562 ± 10°C. W układzie występują trzy eutektyki o zawartościach x(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) wynoszących 0,225 ± 0,024, 0,42 [137] i 0,77 [137], a mieszaniny eutektyczne topią się w temperaturze: 1562 ± 10°C, 1498 ± 10°C, 1373 ± 10°C.

## 5.4. Trójskładnikowy układ tlenków CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 5.4.1. Wstępne badania fazowe

Badania wstępne potrójnego układu tlenków CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obejmowały przygotowanie 10 próbek (zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.2.) o składach podanych w tabeli 9 i zaznaczonych na trójkącie składów układu tlenków (rysunek 41) oraz ich analizę fazową wykonaną metodą XRD.



Rysunek 41. Położenie próbek w układzie CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z zaznaczonymi możliwymi przekrojami.

Skład próbek dobrano tak, aby możliwe było sprawdzenie istnienia maksymalnej liczby hipotetycznych układów dwuskładnikowych stanowiących przekroje binarne (pseudobinarne) w badanym układzie potrójnym. Uwzględniono przy tym znane z literatury związki, które mogą istnieć w układzie CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o wzorach sumarycznych: M<sup>II</sup>LnNb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>[218,240] i M<sup>II</sup><sub>2</sub>LnNbO<sub>6</sub>[214,215,241].

Tabela 9. Skład wyjściowych mieszanin w przeliczeniu na składniki układu CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wraz z przyporządkowanymi hipotetycznymi przekrojami w układzie trójskładnikowym oraz skład fazowy po ostatnim etapie ogrzewania.

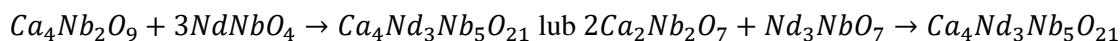
lp.	Skład próbki			Badane hipotetyczne przekroje	Skład fazowy próbki po ostatnim etapie ogrzewania (w stanie równowagi)
	$x(\text{Nb}_2\text{O}_5)$	$x(\text{CaO})$	$x(\text{Nd}_2\text{O}_3)$		
1	0,100	0,600	0,300	CaO–Nd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> NdNbO <sub>6</sub> , CaO
2	0,167	0,667	0,166	CaO–NdNbO <sub>4</sub> Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> –Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>2</sub> NdNbO <sub>6</sub> *
3	0,250	0,667	0,083	CaO–NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> –NdNbO <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> –Nd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub> , L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
4	0,312	0,500	0,188	Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> –NdNbO <sub>4</sub> Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> –Nd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub> *
5	0,375	0,500	0,125	CaO–NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> –NdNbO <sub>4</sub>	NdNbO <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
6	0,500	0,333	0,167	CaO–NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> –NdNbO <sub>4</sub>	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , NdNbO <sub>4</sub>
7	0,625	0,250	0,125	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> –NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
<b>dodatkowe próbki</b>					
8	0,387	0,300	0,313	Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> –NdNbO <sub>4</sub>	Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub> , NdNbO <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
9	0,283	0,260	0,457	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> –Nd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub>
10	0,322	0,571	0,107	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> –Nd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub>

\* wzory sumaryczne wyznaczone na podstawie sporządzonych mieszanin wyjściowych

Analiza fazowa wykonana na podstawie dyfraktogramów proszkowych otrzymanych po ostatnim etapie ogrzewania (tabela 9) wykazała, że próbki 2 i 4 były jednofazowe. Zbiór linii dyfrakcyjnych uzyskany dla próbki nr 2 był zgodny z kartą PDF numer 04-001-7779 dla związku o wzorze sumarycznym Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub>. Jednocześnie zauważono, że podobny dyfraktogram, jednak z pewnym przesunięciem refleksów w kierunku nieco wyższych wartości 2θ opisuje związek H-Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Odrębny zbiór linii dyfrakcyjnych, niepokrywających się z tymi odpowiadającymi związkom istniejącym w układach bocznych Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub>, uzyskano dla próbki nr 4. Na podstawie składu mieszaniny wyjściowej określono wzór sumaryczny nowej fazy jako Ca<sub>4</sub>Nd<sub>3</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>21</sub>. Próbki

nr 3 oraz 5-7 były dwufazowe i zawierały odpowiednio: L-Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> i Ca<sub>4</sub>Nd<sub>3</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>21</sub> (próbka 3), Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i NdNbO<sub>4</sub> (próbka 5), CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> i NdNbO<sub>4</sub> (próbka 6), Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i NdNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (próbka 7), wskazując tym samym na istnienie układów dwuskładnikowych między tymi związkami. Dyfraktogram próbki nr 1 wykazał, że była ona mieszaniną trzech faz: Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaO.

Uzyskane wyniki pozwoliły ustalić, że w trójskładnikowym układzie tlenków CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> istnieją następujące przekroje będące układami dwuskładnikowymi: Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–NdNbO<sub>4</sub>, CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–NdNbO<sub>4</sub> i CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–NdNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Ponadto w układzie Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tworzy się faza o wzorze sumarycznym Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub>, która najprawdopodobniej jest jednym ze składników roztworu stałego istniejącego w tym układzie. Wyniki analizy fazowej próbek nr 1-7 nie pozwalają jednoznacznie określić, w którym z przekrojów: Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> czy Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–NdNbO<sub>4</sub>, tworzy się faza o wzorze sumarycznym Ca<sub>4</sub>Nd<sub>3</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>21</sub>. Analiza dyfraktogramu próbki nr 3 sugeruje, że nowa faza może istnieć w układzie Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–NdNbO<sub>4</sub>, jednak nie wyklucza możliwości formowania się tej fazy ze związków Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>:



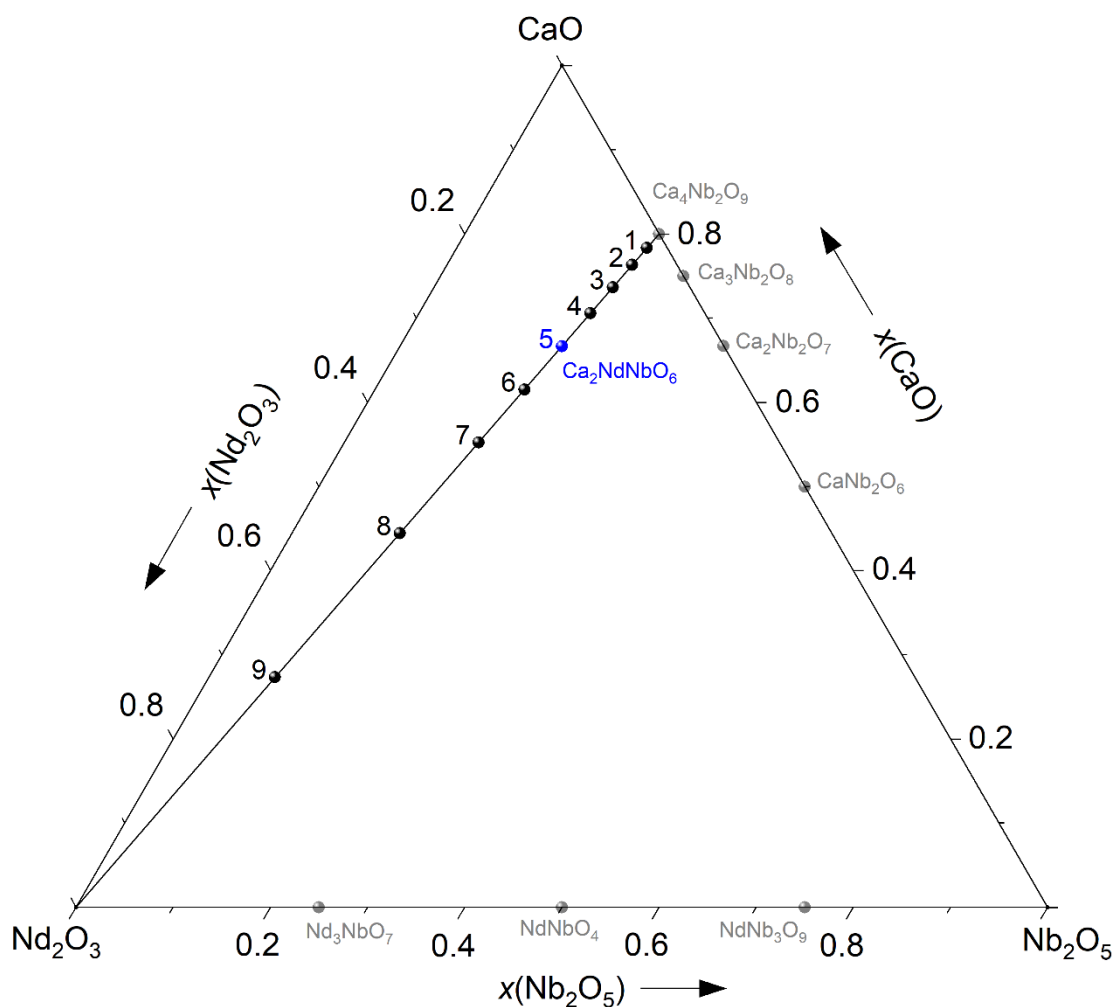
Aby zweryfikować istnienie przekrojów Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–NdNbO<sub>4</sub> i Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> przygotowano próbki nr 8-10 o składach podanych w tabeli 9. Analiza uzyskanych dyfraktogramów pozwoliła wykluczyć istnienie przekroju Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–NdNbO<sub>4</sub>. Zbiór linii dyfrakcyjnych charakterystyczny dla fazy Ca<sub>4</sub>Nd<sub>3</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>21</sub> występujący przy różnych kątach 2θ zidentyfikowano na dyfraktogramach próbek 8-10. Dodatkowo w próbkach 8 i 10, o większej zawartości Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, stwierdzono obecność związku Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, co wskazuje, że mieszanina o składzie Ca<sub>4</sub>Nd<sub>3</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>21</sub> jest częścią roztworu stałego tworzącego się w układzie Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>.

Wyniki przeprowadzonych badań wstępnych pozwoliły ukierunkować dalsze prace badawcze, których celem było określenie równowag fazowych ustalających się w układach dwuskładnikowych, stanowiących przekroje binarne układu trójskładnikowego CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i potwierdzenie tworzenia się nowych roztworów stałych oraz określenie ich podstawowych właściwości fizykochemicznych, strukturalnych i aplikacyjnych.

5.4.2. Przekrój  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ 5.4.2.1. Równowagi fazowe w układzie  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  w fazie stałej

Badania zależności fazowych występujących w układzie dwuskładnikowym  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  miały na celu ustalenie charakteru tworzącej się w układzie nowej fazy zidentyfikowanej w ramach badań wstępnych jako  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ .

Próbki do badań zależności fazowych w układzie  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  przygotowano zgodnie z procedurą opisaną rozdziale 4.2. Jako preparaty wyjściowe zastosowano związek  $\text{L-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  syntezowany zgodnie z procedurą podaną w tym samym rozdziale i  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o czystości min. 99,0 %, (Merck, Niemcy).



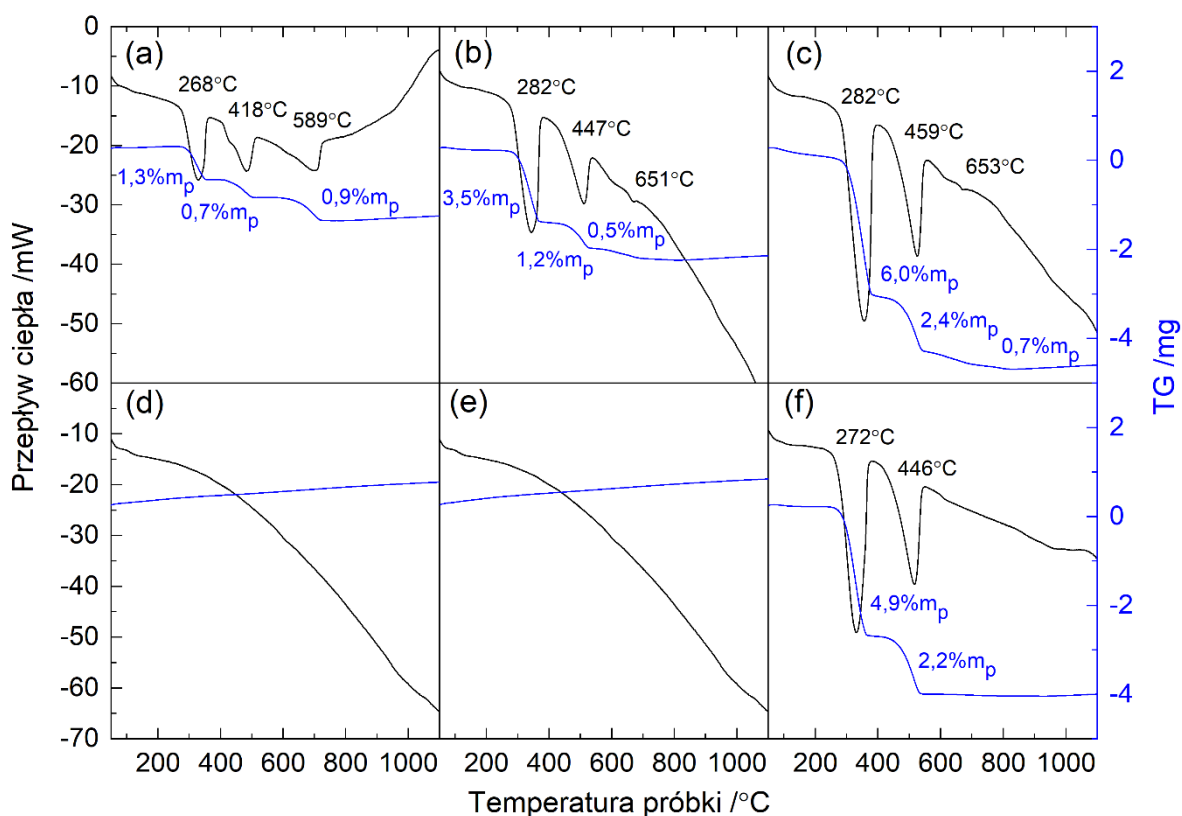
Rysunek 42. Przekrój  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  i składy próbek wybranych do badań w układzie tlenków  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ .

Ze względu na obecność w mieszaninie wyjściowej wodorotlenku neodymu(III) pochodzącego z preparatu  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  zastosowano dodatkowy wstępny etap ogrzewania

w temperaturze 900°C (10h). Skład przygotowanych mieszanin podano w tabeli 10 oraz zaznaczono na trójkącie składów układu CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (rysunek 42).

Tabela 10. Skład wyjściowy mieszanin w przeliczeniu na składniki układu Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

lp.	$x(\text{Nd}_2\text{O}_3)$	$x(\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9)$
1	0,094	0,906
2	0,200	0,800
3	0,316	0,684
4	0,400	0,600
5	0,500	0,500
6	0,600	0,400
7	0,700	0,300
8	0,806	0,194
9	0,904	0,096



Rysunek 43. Krzywe ogrzewania DSC-TGA wybranych mieszanin wyjściowych (a, b, c) i próbek po ostatnim etapie ogrzewania (d, e, f) z układu Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zawierających odpowiednio:  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0.200$  (a, d),  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0.500$  (b, e),  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0.806$  (c, f).

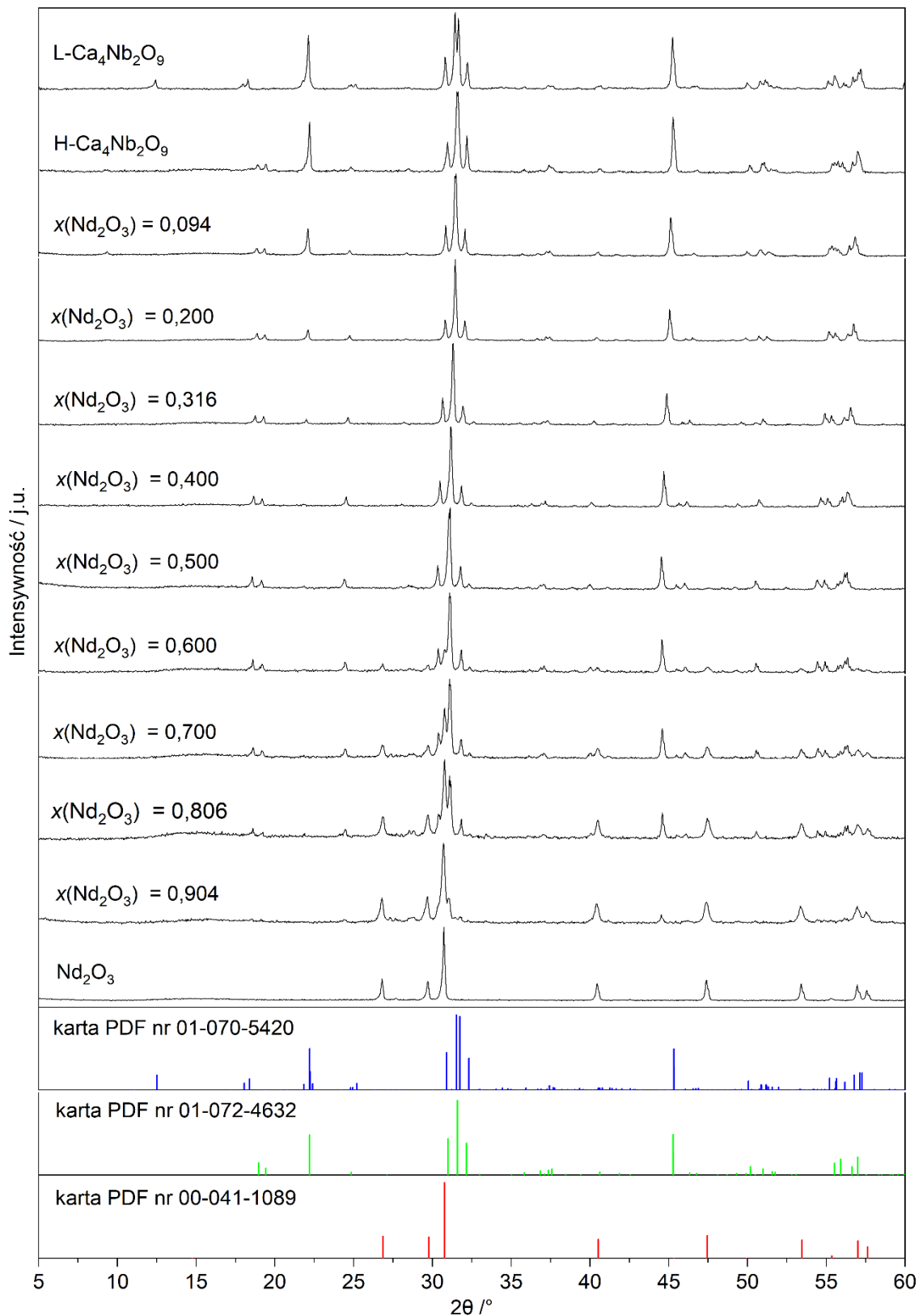
Wszystkie mieszaniny wyjściowe oraz proszki po ostatnim etapie ogrzewania poddano analizie symultanicznej DSC-TGA w celu kontroli warunków syntezy oraz potwierdzenia całkowitej homogenizacji substratów, a także ustalenia ewentualnych przemian fazowych



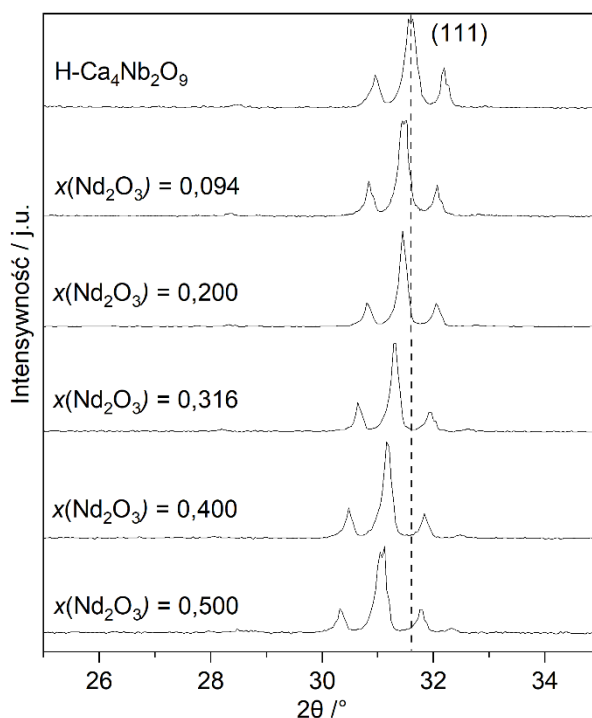
zachodzących w badanym układzie w temperaturze poniżej 1100°C. Krzywe ogrzewania DSC-TGA dla próbek o wybranych składach pokazano na rysunku 43. Na krzywych ogrzewania TGA zarejestrowanych dla mieszanin wyjściowych (rysunek 43a-c) zaobserwowano trzystopniowy ubytek masy występujący w zakresie temperatury 260-660°C. Każdy ubytek masy związany jest z endotermicznym efektem obserwowanym na krzywej DSC. Pierwszy efekt endotermiczny w temperaturze 268-282°C i jednoczesna utrata 1,3-6,0% początkowej masy próbki związane są z usunięciem zaadsorbowanej wody. Dalsza utrata masy i efekt w temperaturze 418-459°C odpowiadają rozkładowi wodorotlenku neodymu(III). Efekt obserwowany w najwyższej temperaturze (rysunek 43a-c) związany jest z polimorficzną przemianą tlenku neodymu(III). Badania wstępne odczynników użytych do badań opisane w rozdziale 4.1 wykazały, że zastosowany prekursor  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o czystości min. 99,0%, (Merck, Niemcy) był mieszaniną trygonalnej odmiany tlenku neodymu(III) ( $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ ) oraz  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ . Ogrzewanie preparatu w temperaturze 900°C przez 1 godzinę pozwoliło uzyskać czystą fazę  $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ . Na krzywych ogrzewania DSC-TGA wyjściowej mieszaniny dwufazowej zaobserwowano dwa efekty, podobnie jak na rysunku 43f. Obecność trzeciego efektu endotermicznego na krzywych DSC dla mieszanin  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (rysunek 43a-c) sugeruje, że w wyniku rozkładu  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  w obecności  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  powstaje rzadziej obserwowana odmiana polimorficzna  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o strukturze regularnej ( $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$ ). Odmiana ta zgodnie z danymi literaturowymi stabilizowana jest obecnością małych ilości  $\text{H}_2\text{O}$ , zanieczyszczeń lub innej fazy [49,60]. Wykazano również, że przemianie  $\text{C-Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{A-Nd}_2\text{O}_3$  towarzyszy uwolnienie lotnych zanieczyszczeń, a zatem nie jest to właściwa przemiana polimorficzna. Trudno określić temperaturę tego przejścia, gdyż będzie ona zależna od rodzaju i ilości zanieczyszczeń lub dodatkowej fazy [242]. W omawianym układzie przejście  $\text{C-Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{A-Nd}_2\text{O}_3$  następuje w zakresie temperatury 589-653°C, zgodnie z wynikami DSC-TGA.

Analiza fazowa dyfraktogramów próbek z całego zakresu składów układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$  (rysunek 44) po ostatnim etapie ogrzewania wykazała, że próbki bogate w nioban wapnia, dla których  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) < 0,6$ , są jednofazowe i zgodne z kartą PDF nr 01-072-4632. W obszarze bogatym w tlenek neodymu(III) analizowane dyfraktogramy składają się z refleksów pochodzących od dwóch faz:  $\text{H-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  oraz  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Obszar jednofazowy wskazuje na istnienie roztworu stałego o wzorze  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) w badanym układzie. W granicach istnienia roztworu stałego zaobserwowano ciągłe przesunięcie wszystkich linii dyfrakcyjnych w kierunku niższych wartości kątów  $2\theta$  wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Na rysunku 45 widoczne jest przesunięcie refleksu (111)

od  $31,6^\circ$  do  $31,2^\circ$  wraz ze wzrostem zawartości tlenku neodymu(III). Sugeruje to, że wraz z wbudowywaniem jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w sieć krystaliczną  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , parametry komórki elementarnej wzrastają.

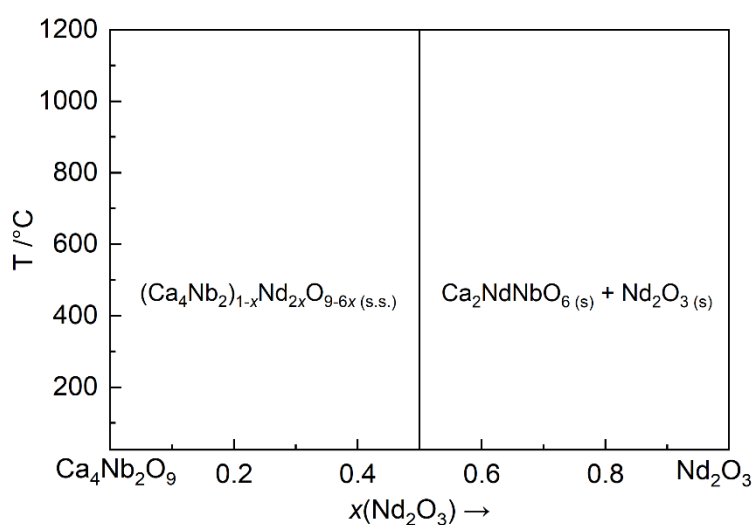


Rysunek 44. Dyfraktogramy XRD próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  po ostatnim etapie ogrzewania.



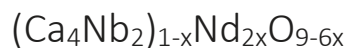
Rysunek 45. Dyfraktogramy XRD próbek z zakresu istnienia roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ).

Na rysunku 46 zaproponowano diagram fazowy układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  obejmujący cały zakres składów do temperatury  $1200^\circ\text{C}$  skonstruowany na podstawie wyników badań XRD i DSC-TGA opisanych w tym rozdziale. W badanym układzie, w zakresie składów  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0\text{--}0,5$ , tworzy się roztwór stały  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , natomiast w obszarze bogatym w  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w stanie równowagi współistnieją dwie fazy stałe tj.  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$  (graniczny składnik roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ , gdzie  $x = 0,5$ ) i  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .



Rysunek 46. Diagram fazowy układu dwuskładnikowego tlenków  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ .

## 5.4.2.2. Podstawowe dane strukturalne roztworu stałego



Analiza danych literaturowych wykazała znaczne podobieństwo krystalograficzne między znanymi z literatury fazami  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ , mogące wskazywać na istnienie roztworu stałego lub obszaru mieszalności w układzie  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ . Jak podano w rozdziale 5.2.2. związek  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  krystalizuje w strukturze jednoskośnej i grupie przestrzennej  $P2_1/c$  oraz może występować w dwóch odmianach polimorficznych. Nisko- i wysokotemperaturowa odmiana (L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ) różnią się parametrami komórki elementarnej (a, b, c,  $\beta$ ) oraz uporządkowaniem kationów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Nb}^{5+}$  w miejscach B w strukturze typu perowskitu  $\text{A}(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$  [170]. Faza  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$  zgodnie z danymi zawartymi w karcie PDF numer 04-001-7779 krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej  $P2_1/n$ , będącą niestandardową grupą przestrzenną, która stanowi przekształcenie grupy przestrzennej  $P2_1/c$  [243]. Ten sam typ układu krystalograficznego, zbliżone wartości parametrów komórki elementarnej faz H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$  (tabela 11) oraz wyniki badań opisane w rozdziale 5.3.2.1. wskazują na tworzenie się w badanym układzie roztworu stałego granicznego.

Tabela 11. Parametry komórek elementarnych związków: H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ .

Faza	H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$		$\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$
Układ krystaliczny	monoclinic		monoclinic
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Nr.	14	14	14
a (Å)	5,5613	8,003	8,114
b (Å)	5,7647	5,765	5,877
c (Å)	9,7448	5,561	5,615
$\beta$ (°)	124,79	90,01	90,20
źródło	karta PDF nr 01-072-4632		karta PDF nr 04-001-7779

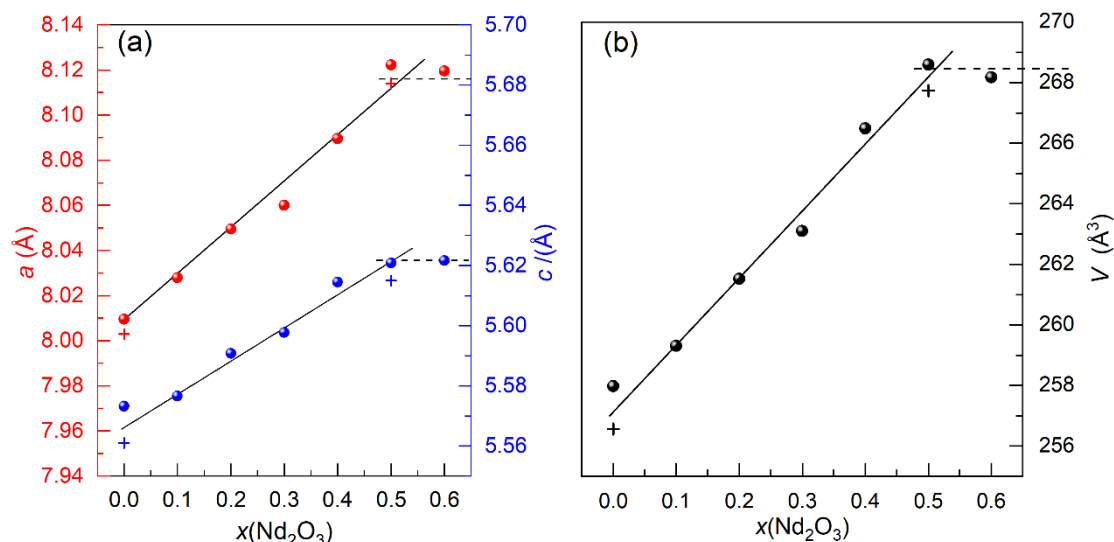
W celu wyznaczenia parametrów komórki elementarnej fazy  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  ( $0 \leq x \leq 0,5$ ) dyfraktogramy proszkowe próbek z układu podwójnego  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  o zawartości  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) \leq 0,70$  poddano wskaźnikowaniu za pomocą oprogramowania indeksującego DicoVol04 [225]. Najlepszą zgodność z danymi eksperymentalnymi uzyskano dla jednoskośnej komórki elementarnej z parametrami przedstawionymi w Tabeli 12. Wyznaczone parametry komórek elementarnych dla próbek odpowiadających składom

granicznym roztworu stałego pozostają w dobrej zgodności z wartościami literaturowymi dla H-Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (karta PDF nr 01-072 -54632) oraz Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub> (karta PDF nr 04-001-7779).

Tabela 12. Parametry komórek elementarnych uzyskane w wyniku wskaźnikowania dyfraktogramów proszkowych próbek z układu Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Skład, $x(\text{Nd}_2\text{O}_3)$	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	FoM
H-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	8.0095	5.7794	5.5732	90.122	257.980	25,0
0,094	8.0279	5.7922	5.5766	90.223	259.310	14,8
0,200	8.0495	5.8112	5.5908	90.092	261.524	25,5
0,316	8.0600	5.8315	5.5977	90.182	263.101	15,2
0,400	8.0896	5.8674	5.6145	90.192	266.486	10,9
0,500	8.1223	5.8785	5.6209	90.195	268.590	17,7
0,600	8.1196	5.8752	5.6216	90.186	268.173	14,0

Zależności parametrów  $a$ ,  $c$  i objętości komórki elementarnej od składu przedstawiono na rysunku 47. Tendencja wzrostowa jest zauważalna dla próbek o  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) \leq 0,50$ , zarówno dla parametrów  $a$  i  $c$ , jak i objętości komórki elementarnej, co wyraźnie wskazuje na istnienie roztworu stałego granicznego Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> w tym zakresie składów. Liniowy charakter zmian parametrów komórki elementarnej od stężenia składników przedstawiony na rys. 47 jest zgodny z prawem Vegarda i odpowiada zakresowi występowania roztworu stałego. Obserwowany wzrost objętości komórki elementarnej od 257,773 Å<sup>3</sup> do 268,422 Å<sup>3</sup> można wytłumaczyć zastąpieniem zarówno kationów Ca<sup>2+</sup>, jak i Nb<sup>5+</sup> kationami Nd<sup>3+</sup> w strukturze roztworu stałego. Graniczne składniki fazy (Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x</sub>O<sub>9-6x</sub> ( $x = 0; 0,5$ ), tj. Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> i Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub>, charakteryzują się dość podobnymi parametrami sieciowymi, ale kationy budujące ich komórki elementarne mają różne ładunki, ponadto promień jonowy Nd<sup>3+</sup> (0,98 Å [244]) jest większy niż Nb<sup>5+</sup> (0,64 Å [244]) i prawie taki sam jak Ca<sup>2+</sup> (1,00 Å [244]). Przy takiej heterowalentnej substytucji musi nastąpić kompensacja ładunku, dlatego w tym przypadku zachodzi substytucja sprzężona i podstawiane są zarówno jony Ca<sup>2+</sup>, jak i Nb<sup>5+</sup> jonami Nd<sup>3+</sup>.



Rysunek 47. Zależności parametrów komórki elementarnej ( $a$ ,  $c$ ,  $V$ ) roztworu stałego tlenku neodymu(III) w  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  od zawartości molowej  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w mieszaninie wyjściowej; po lewej stronie: parametry  $a$  i  $c$ , po prawej stronie: objętość komórki. Wartości literaturowe zaznaczono czarnymi krzyżykami.

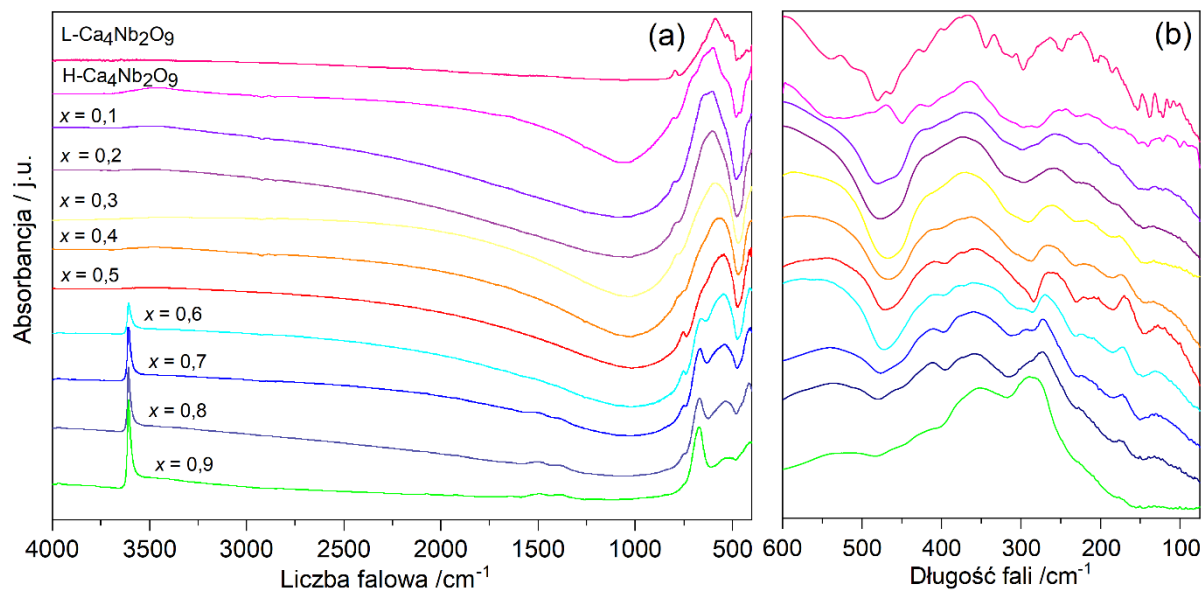
#### 5.4.2.3. Badania spektroskopowe i luminescencyjne układu $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$

Dla lepszego zrozumienia budowy i określenia podstawowych właściwości aplikacyjnych nowego roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  próbki z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  przebadano metodami spektroskopowymi IR, Ramana, UV-Vis, EPR oraz zmierzono widma emisyjne wybranych próbek.

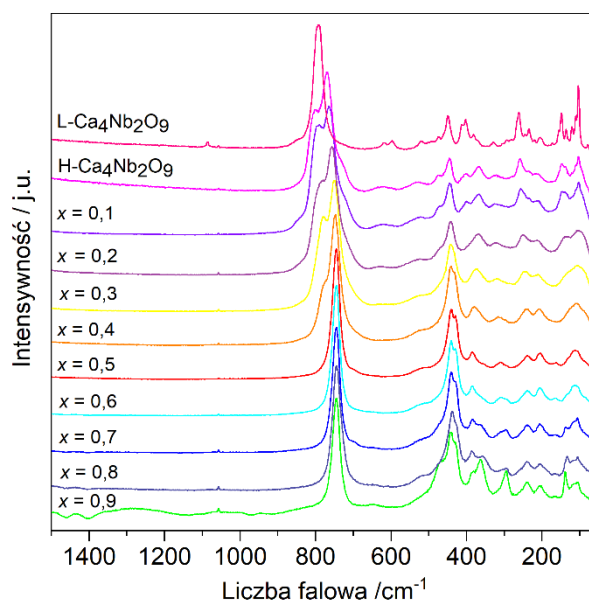
Badania omówione w tej części pracy zostały przeprowadzone i opracowane w ramach współpracy naukowej z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu oraz Katedrą Fizyki Technicznej Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie i przedstawione w pracach [245,246].

##### *Właściwości oscylacyjne*

Widma IR zarejestrowane dla próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w zakresie średniej ( $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ ) i dalekiej ( $600$ - $50\text{ cm}^{-1}$ ) podczerwieni zostały przedstawione na rysunku 48 a widma Ramana w zakresie  $4000$ - $50\text{ cm}^{-1}$  - na rysunku 49.



Rysunek 48. Widma IR w zakresie (a) średniej i (b) dalekiej podczerwieni próbek z układu Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; x jest ułamkiem molowym Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [245].



Rysunek 49. Widma Ramana próbek z układu Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; x jest ułamkiem molowym Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [245].

Jakościowa analiza widm IR i Ramana faz L-Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> i H-Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> wskazuje na różnice w strukturze pasm zarejestrowanych dla liczb falowych 1000-50 cm<sup>-1</sup> (widma IR) i 1200-50 cm<sup>-1</sup> (widma Ramana). Niskotemperaturowa odmiana związku Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej *P2<sub>1</sub>/c* z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej (*Z* = 4) [170]. Wysokotemperaturowa odmiana związku Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> również krystalizuje w układzie jednoskośnym z grupą przestrzenną *P2<sub>1</sub>/c* i czterema cząsteczkami w komórce elementarnej (*Z* = 4) [170], jednak jej komórka elementarna jest mniejsza, a wzór cząsteczkowy można zapisać w formie: Ca(Ca<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>. Różnice w

strukturze faz  $L\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  i  $H\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  widoczne są w zarejestrowanych widmach IR i Ramana.

Faza  $L\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  zbudowana jest z połączonych narożnikowo ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  tworzących łańcuchy typu zig-zag [170]. Ze spektroskopowego punktu widzenia ośmiościany  $\text{Nb(1)O}_6$  i  $\text{Nb(2)O}_6$  mają krótkie wiązania końcowe o długościach 1,9029-1,9279 Å i 1,9036-1,9272 Å oraz dłuższe wiązania w połączeniach mostkowych z tlenem  $\text{Nb-O}\cdots\text{Nb}$  wynoszące odpowiednio 2,0746-2,1508 Å i 2,0401-2,1378 Å [170]. Ośmiościany  $\text{Nb(1)O}_6$  w fazie wysokotemperaturowej są mniej zniekształcone w porównaniu do niskotemperaturowych odpowiedników, a odległości  $\text{Nb(1)-O}$  wahają się od 1,9846 Å do 2,0246 Å. Dzielą one wszystkie narożniki z ośmiościanami  $[\text{Nb(2)|Ca(2)O}_6$ , w których stosunek  $\text{Ca(2)}$  do  $\text{Nb(2)}$  wynosi odpowiednio 1/3 i 2/3. Dlatego odległości  $[\text{Nb(2)|Ca(2)-O}$  są dłuższe i wahają się od 2,1826 Å do 2,1882 Å [170]. Oznacza to, że 1/3 odległości  $[\text{Nb(2)|Ca(2)-O}$  można uznać za pojedyncze mostki tlenowe  $\text{Nb-O}\cdots\text{Nb}$  o większych odległościach  $\text{Nb-O}$  w porównaniu do tych występujących w fazie niskotemperaturowej.

Ponieważ drgania rozciągające dla najkrótszych odległości  $\text{Nb-O}$  są spodziewane w widmie w zakresie wyższych liczb falowych, pasma IR przy  $875\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 48) oraz Ramana przy  $849\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 49) przypisano drganiom rozciągającym krótkich wiązań końcowych  $\nu(\text{Nb=O})$ . Wcześniejsze badania niobanów wykazały, że symetryczne  $\nu_s(\text{NbO}_6)$  i asymetryczne  $\nu_{as}(\text{NbO}_6)$  drgania rozciągające w ośmiościanach  $\text{NbO}_6$ , są zwykle obserwowane jako silne pasma IR występujące około  $600\text{ cm}^{-1}$  oraz jako silne pasma Ramana występujące przy liczbach falowych  $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  [247–250]. Dlatego najsilniejsze pasma IR i Ramana o liczbach falowych odpowiednio  $796\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 48) i  $794\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 49) dla  $L\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  oraz  $701\text{--}805\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 48) i  $728\text{--}805\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 49) dla  $H\text{-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  przypisano drganiom symetrycznym  $\nu_s(\text{NbO}_6)$ . Rozciągające drgania asymetryczne występują odpowiednio w zakresach  $504\text{--}658\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 48) i  $618\text{--}497\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 49) dla fazy niskotemperaturowej oraz  $524\text{--}653\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 48) i  $526\text{--}625\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 49) dla fazy wysokotemperaturowej. Drganiom deformacyjnym ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  w niskotemperaturowej odmianie polimorficznej  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  przypisano pasma występujące w zakresach  $225\text{--}470\text{ cm}^{-1}$  (widma IR) oraz  $205\text{--}474\text{ cm}^{-1}$  (widma Ramana) oraz w zakresach  $212\text{--}467\text{ cm}^{-1}$  (widma IR) i  $212\text{--}471\text{ cm}^{-1}$  (widma Ramana) dla odmiany wysokotemperaturowej tego związku [144,251–255]. Pozostałe pasma IR i Ramana przypisano drganiom translacyjnym ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  i kationów  $\text{Ca}^{2+}$ . Poszerzenie pasm



obserwowanych dla fazy  $\text{H-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  odzwierciedla zaburzenie pozycji 2b Wyckoffa obsadzonej równocześnie przez atomy Nb(2) i Ca(2).

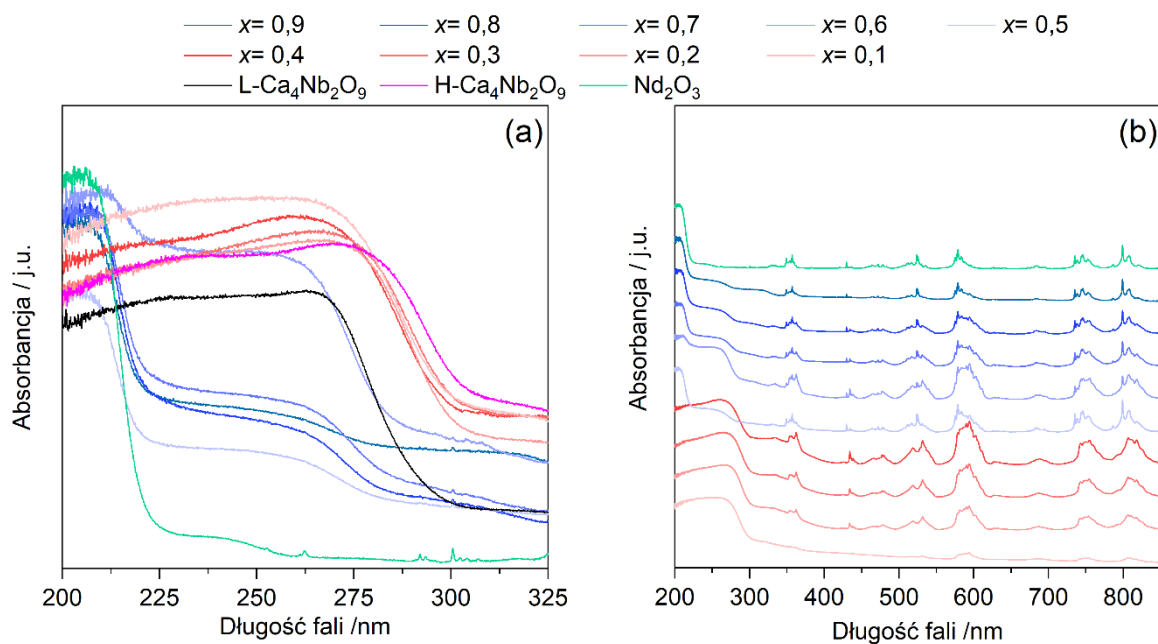
Obecność tych samych charakterystycznych pasm i ciągła zmiana ich liczby falowej obserwowana w widmach IR dla próbek bogatych w  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  jest wynikiem powstawania roztworu stałego granicznego w układzie  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$ . Wzrost zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  powoduje zmniejszenie częstotliwości drgań rozciągających (Nb–O). Obserwowane poszerzenie pasm absorpcyjnych potwierdza narastające zaburzenie substytucyjne związane z tworzeniem roztworu stałego w badanym układzie. Na widmach IR (rysunek 48) mieszanin bogatych w tlenek neodymu ( $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) > 0,50$ ) widoczne są pasma związane z obecnością  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w mieszaninie po ostatnim etapie ogrzewania. Pasma przy  $\sim 670\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym Nd–O, dwa pasma o niewielkiej intensywności przy  $\sim 1380\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 1495\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla jonów węglanowych, podczas gdy ostre pasmo przy  $\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym O–H i wskazuje na obecność  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  [46,256]. Obecność węglanu i wodorotlenku neodymu jest wynikiem reakcji  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  z obecnymi w powietrzu dwutlenkiem węgla i wodą. Intensywność pasm związanych z węglanami jest nieznaczna, co wskazuje na niewielką ilość węglanu neodymu(III) w badanych próbkach. Związek ten nie został zidentyfikowany w pomiarach DSC-TGA i XRD opisanych w rozdziale 5.3.2., ponieważ obie techniki charakteryzują się mniejszą czułością w porównaniu ze spektroskopią w podczerwieni.

Widma Ramana próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$  po ostatnim etapie ogrzewania zarejestrowane w temperaturze pokojowej przedstawiono na rysunku 48. Najintensywniejsze pasmo związane z drganiami rozciągającymi ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  w cząsteczce L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  obserwuje się przy  $794\text{ cm}^{-1}$ . Charakterystyczną różnicą w widmie Ramana dla wysokotemperaturowej odmiany polimorficznej związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  jest zmniejszona intensywność pasma przy  $794\text{ cm}^{-1}$  oraz pojawienie się dodatkowego pasma o maksimum przy  $770\text{ cm}^{-1}$ . Zjawisko to zaobserwowano wcześniej dla roztworu stałego  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{CaNb}_2\text{O}_9$  [257] i powiązано z istnieniem dwóch dobrze zdefiniowanych obszarów o uporządkowaniu 1:1 (pasmo przy  $770\text{ cm}^{-1}$ ) i 2:1 (pasmo przy  $794\text{ cm}^{-1}$ ) w pozycji B w krystalitach perowskitów o wzorze chemicznym  $\text{A}(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$  [258,259]. W przypadku badanego układu zjawisko to jest obserwowane w pełnym zakresie składu proponowanego roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ , podobnie jak we wcześniej opisywanym roztworze stałym [257]. Krystality reprezentujące tylko obszary o uporządkowaniu 1:1 w miejscu B występują w próbkach bogatych w tlenek neodymu ( $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) \geq 0,50$ ), czyli poza obszarem istnienia roztworu stałego. Ponadto, w zakresie

istnienia roztworu stałego wraz ze zmianą zawartości tlenku neodymu(III) następuje systematyczna zmiana w widmach, co jest wyraźnie zauważalne dla pasma, którego maksimum dla związku  $\text{H-Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  zaobserwowano przy  $770\text{ cm}^{-1}$ . Wzrost zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  do  $x = 0,5$  powoduje zmniejszenie częstotliwości drgań rozciągających ośmiościanów  $\text{NbO}_6$ . Obserwowane przesunięcie w kierunku niższych liczb falowych wskazuje na wydłużenie wiązań Nb–O [260]. Wzrost średniej długości wiązań Nb–O w ośmiościanach powoduje wzrost średniej objętości komórki elementarnej, co potwierdzają również badania XRD opisane w rozdziale 5.3.2.

### Właściwości elektronowe

Próbki z przekroju  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$  oraz odmianę nisko- i wysokotemperaturową związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  po ostatnim etapie ich ogrzewania zbadano również techniką spektroskopii rozproszonego odbicia (DRS). Zarejestrowane widma odbicia dyfuzyjnego wszystkich badanych próbek przedstawiono na rysunku 50.



Rysunek 50. Widma absorpcji w zakresie UV-vis zarejestrowane dla próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ;  $x$  jest ułamkiem molowym  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [246].

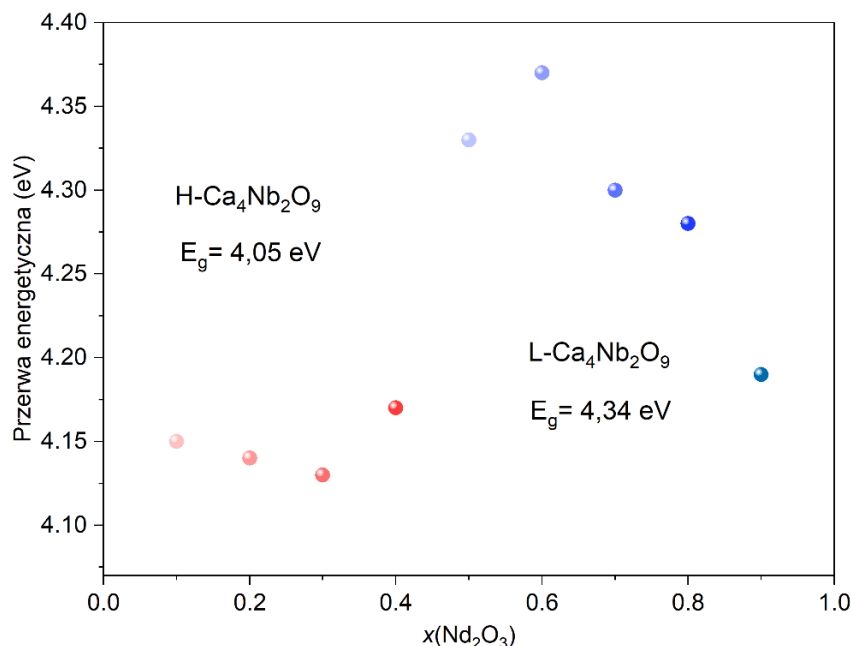
Składają się one z silnych i szerokich pasm absorpcyjnych w obszarze UV (rysunek 50a). Pierwsze pasmo, zlokalizowane w zakresie 200–225 nm, jest charakterystyczne dla tlenku  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , natomiast drugie, w zakresie 225–325 nm, można przypisać absorpcji promieniowania przez  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Zmiana zawartości tlenku neodymu(III) silnie wpływa na kształt i położenie tych pasm. Dla próbek o wysokiej zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ( $x = 0,5\text{-}0,9$ ) pasmo absorpcji obserwuje

się przy  $\sim 260$  nm i jest związane z fazą L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Ponadto w obszarze widzialnym wykrywalne są wąskie pasma o niskiej intensywności charakterystyczne dla jonów  $\text{Nd}^{3+}$ . Gdy zawartość  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  spada, pasma te stają się mniej ustrukturyzowane, a pasmo zlokalizowane w zakresie UV ulega przesunięciu w kierunku wyższych długości fal, zgodnych z absorpcją fazy H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

Przekształcenie Kubelka-Munk otrzymanych widm UV-vis (rysunek 51a) zgodnie z równaniem:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

gdzie R jest reflektancją, pozwoliło wyznaczyć wartość przerwy energetycznej ( $E_g$ ) badanych próbek (rysunek 51). Ustalono, że wartość  $E_g$  utrzymuje się na stałym poziomie  $4,15 \pm 0,02$  eV dla próbek o niskiej zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w mieszaninie wyjściowej z  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Wielkość ta jest zgodna z wartością przerwy energetycznej 4,05 eV wyznaczonej dla fazy H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ .  $E_g = 4,33$  eV uzyskano dla próbki o równych zawartościach molowych  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  w mieszaninie wyjściowej i jest to wartość odpowiadająca tej wyznaczonej dla odmiany niskotemperaturowej związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  (4,34 eV). Dalszy wzrost zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  powoduje spadek wartości przerwy energetycznej.

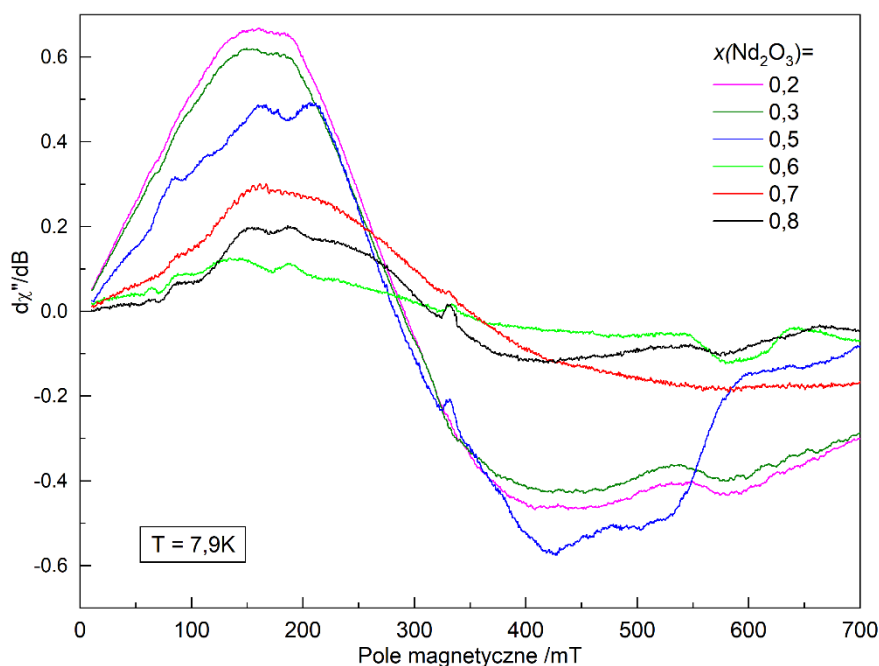


Rysunek 51. Przerwa energetyczna próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$  oraz dla czystych faz L- i H- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  wyznaczona za pomocą przekształcenie Kubelka-Munk, x jest ułamkiem molowym  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [246].

### Właściwości magnetyczne

Wstępne badania właściwości magnetycznych roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  objęły rejestrację i analizę widm EPR próbek o zawartości  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,2-0,8$  w mieszaninie wyjściowej z  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  oraz pomiary podatności magnetycznej w zakresie temperatury 0-300 K dla wybranych próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ .

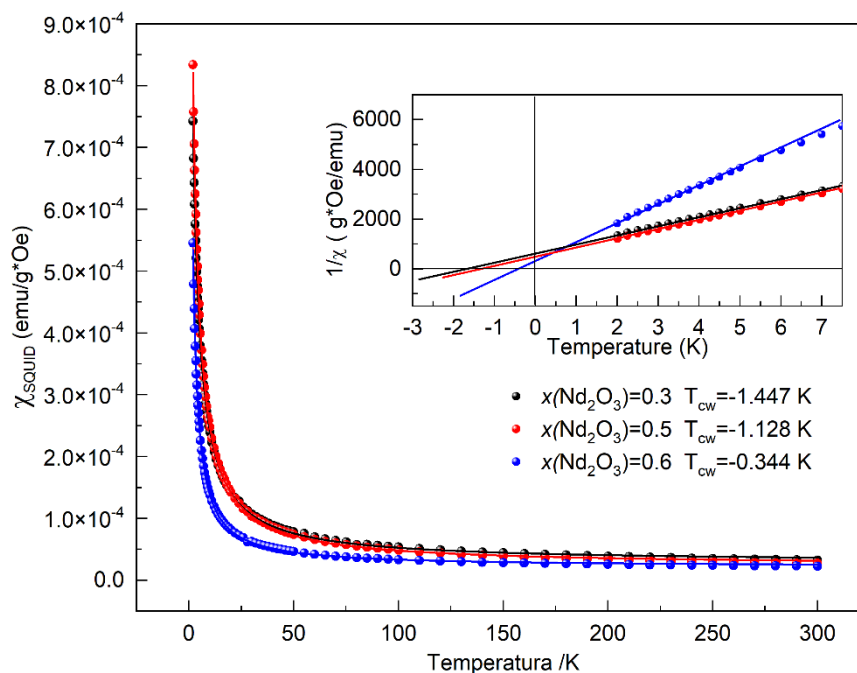
Złożoność widm EPR zarejestrowanych dla próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  wynika z obecności co najmniej jednego jonu paramagnetycznego ( $\text{Nd}^{3+}$ ) w badanym materiale (rysunek 52). Ponadto dla polikrystalicznych materiałów proszkowych, które charakteryzują się zróżnicowaną orientacją krystalitów, całkowitą intensywność pasm zarejestrowanych na widmach EPR należy rozważać jako sumę wkładów wszystkich sygnałów pochodzących od dowolnie zorientowanych krystalitów. W efekcie dla jonów  $\text{Nd}^{3+}$  o niskiej symetrii obserwuje się szeroką linię EPR bez wyraźnej struktury nadsubtelnej [245,261].



Rysunek 52. Widma EPR próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  zarejestrowane w temperaturze 7,9K [245].

Widma EPR próbek zawierających  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,2-0,8$  w mieszaninie wyjściowej z  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  mierzone przy  $T = 7,9$  K pokazano na rysunku 53. Widma są pogrupowane według zawartości tlenku neodymu. Dla małych wartości  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) \leq 0,5$  centrum linii EPR jest położone przy współczynniku rozszczepienia spektralnego  $g_{eff} \sim 2,4$ , podczas gdy dla większych zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  przesuwają się w kierunku  $g_{eff} < 2,1$ . Takie zachowanie parametru  $g$  sygnału EPR wskazuje na silną zmianę właściwości fizycznych (strukturalnych) faz

skondensowanych istniejących w badanym układzie podwójnym  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  i sugeruje przemianę strukturalną zależną od zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .



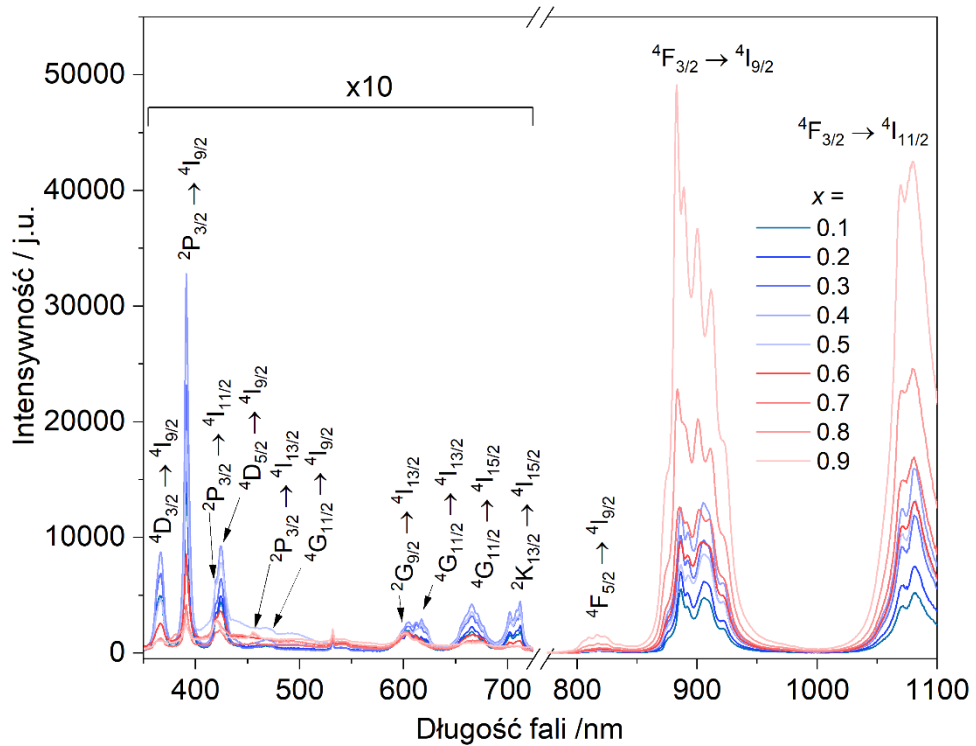
Rysunek 53. Pomiary namagnesowania wybranych próbek z układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ ;  $H = 100$  Oe [245].

Zależność podatności magnetycznej wybranych próbek od temperatury (dla  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,3; 0,5; 0,6$ ) przedstawiono na rysunku 53. Wyznaczone wartości temperatury Curie-Weissa ( $T_{CW}$ ) uzyskane z badań podatności magnetycznej za pomocą magnetometru SQUID również zostały przedstawione na rysunku.  $T_{CW}$  przyjmuje różne wartości w zależności od zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w mieszaninie wyjściowej z  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Dla małych wartości  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) \leq 0,5$ , czyli w obszarze istnienia roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$   $T_{CW} < -1$  K ( $T_{CW} = -1.128$  K dla  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0.3$ ,  $T_{CW} = -1.445$  K dla  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0.5$ ), podczas gdy dla próbek o większej zawartości tlenku neodymu(III)  $T_{CW} > -1$  K ( $T_{CW} = -0.344$  K dla  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0.6$ ) [245]. Osłabienie oddziaływań antyferromagnetycznych wskazuje na zmianę struktury zależną od składu w układzie  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  i potwierdza wnioski płynące z pomiarów XRD, DSC-TGA, spektroskopowych IR, Raman i UV-Vis oraz EPR.

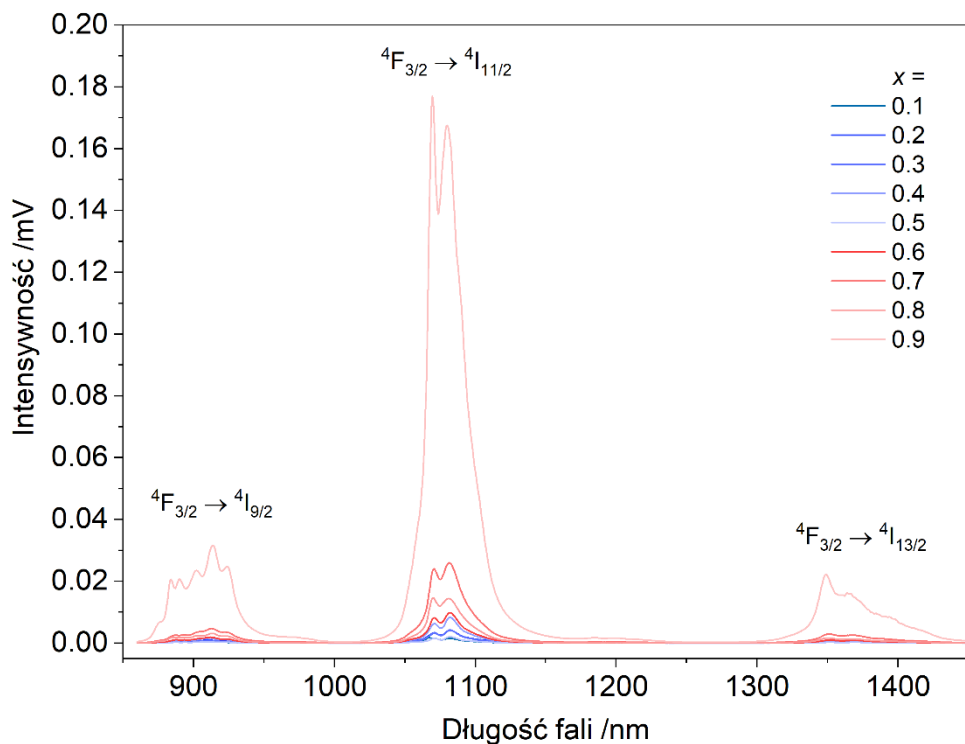
#### Właściwości luminescencyjne

Charakterystykę fizykochemiczną roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  tworzącego się w układzie dwuskładnikowym  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  poszerzono o badania właściwości emisyjnych. Dla próbek z całego zakresu składów układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  zarejestrowano widma emisyjne przy wzbudzeniu  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm (rysunek 54) oraz przy wzbudzeniu

$\lambda_{\text{exc}} = 808 \text{ nm}$  (rysunek 55). Na podstawie danych literaturowych obserwowane pasma przypisano odpowiednim przejściom [262–267] podanym na rysunkach 55-56.

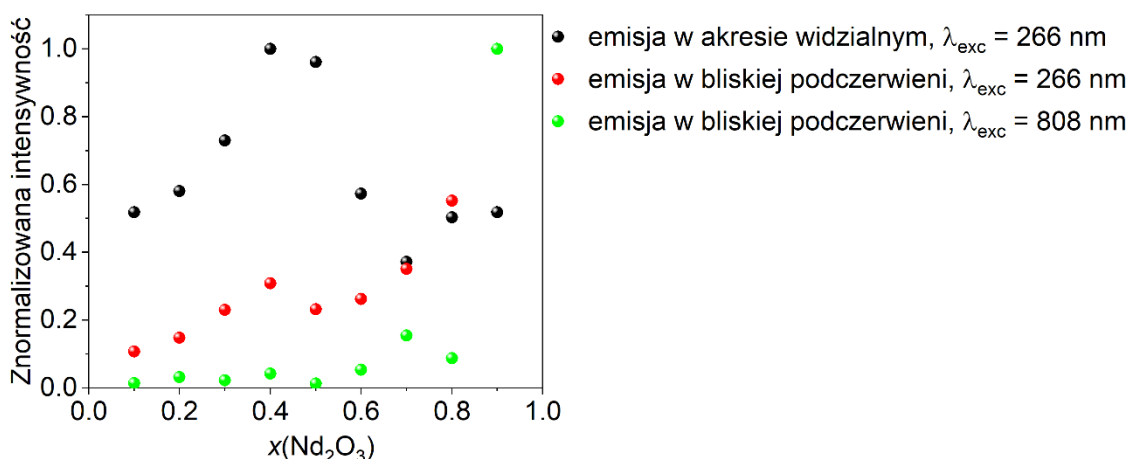


Rysunek 54. Widma emisyjne próbek z układu podwójnego  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$ ,  $x$  - ułamek molowy  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Zaznaczony obszar jest powiększany 10 razy [246].



Rysunek 55. Widma emisyjne próbek z układu podwójnego  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\lambda_{\text{exc}} = 808 \text{ nm}$ ,  $x$  - ułamek molowy  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [246].

Porównanie znormalizowanych intensywności emisji jonów  $\text{Nd}^{3+}$  przy różnych wzbudzeniach (rysunek 56) wskazuje, że emisja jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w zakresie widzialnym jest najintensywniejsza dla próbki zawierającej  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,4$  w mieszaninie wyjściowej z  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , a wraz z dalszym wzrostem zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  drastycznie spada osiągając 50% maksymalnego natężenia. W przypadku emisji w zakresie bliskiej podczerwieni, przy wzbudzeniu  $\lambda_{\text{exc}} = 808$  nm, intensywność emisji jest bardzo niska (1–4% maksymalnej intensywności) i niemalże stała dla próbek zawierających do  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,5$  w mieszaninie wyjściowej z  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , czyli w całym obszarze istnienia roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ . Dla próbek bogatych w tlenek neodymu(III) emisja rośnie wraz ze wzrostem zawartości jonów  $\text{Nd}^{3+}$ . Podobny trend zaobserwowano w obszarze bliskiej podczerwieni przy wzbudzeniu  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm, ale dla próbek o niskiej zawartości  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  zanotowano nieznaczny wzrost natężenia, wynoszący od 10 do 30% maksymalnego natężenia obserwowanego dla próbki o zawartości  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,9$ .



Rysunek 56. Znormalizowane intensywności emisji próbek z układu podwójnego  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni mierzone przy wzbudzeniu  $\lambda_{\text{exc}} = 266$  nm oraz w bliskiej podczerwieni mierzone przy wzbudzeniu  $\lambda_{\text{exc}} = 808$  nm [246].

### 5.4.3. Przekrój $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{Nb}_2\text{O}_7$

#### 5.4.3.1. Równowagi fazowe w układzie $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{Nb}_2\text{O}_7$ w fazie stałej

Badania zależności fazowych w układzie dwuskładnikowym  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{Nb}_2\text{O}_7$ , stanowiącym jeden z przekrojów układu trójskładnikowego  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  ukierunkowane były na charakterystykę termiczną i strukturalną tworzącej się w układzie

nieznanej wcześniej fazy  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ . W dostępnej literaturze brak jest informacji na temat związków o analogicznym wzorze sumarycznym  $\text{M}^{\text{II}}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ .

Próbki do badań zależności fazowych w układzie  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  przygotowano według procedury opisanej w rozdziale 4.2. Skład przygotowanych mieszanin w przeliczeniu na składniki badanego układu podano w tabeli 13 oraz zaznaczono na trójkącie składów układu tlenków  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  (rysunek 57).

Tabela 13. Skład wyjściowy mieszanin w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{Nb}_2\text{O}_7$ .

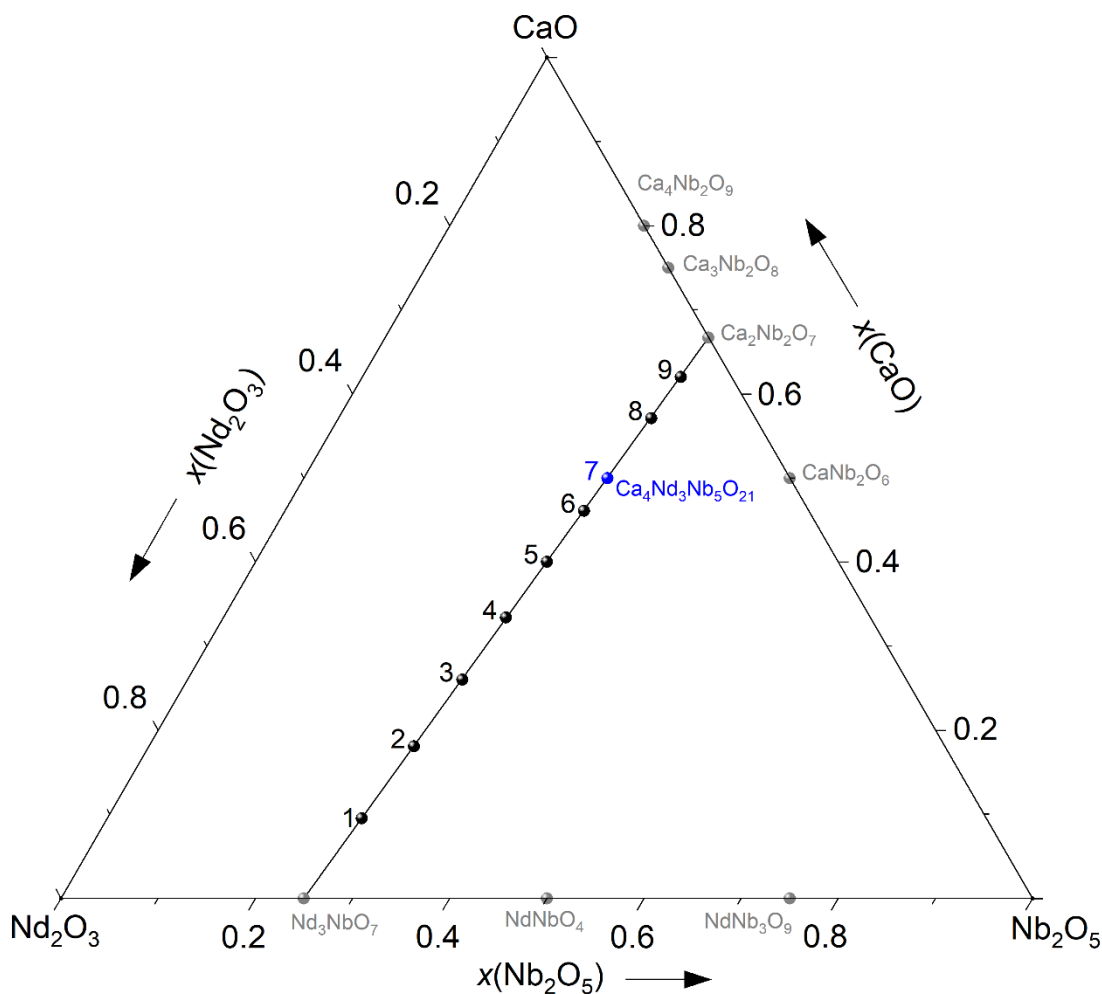
lp.	$x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7)$	$x(\text{Nd}_3\text{Nb}_2\text{O}_7)$
1	0,100	0,900
2	0,200	0,800
3	0,300	0,700
4	0,400	0,600
5	0,500	0,500
6	0,600	0,400
7	0,667	0,333
8	0,800	0,200
9	0,900	0,100

Przeprowadzona analiza symultaniczna DSC-TGA wykazała, że w badanym układzie w zakresie temperatury 20-1100°C brak jest efektów termicznych na krzywych DSC oraz nie występują zmiany masy (TGA).

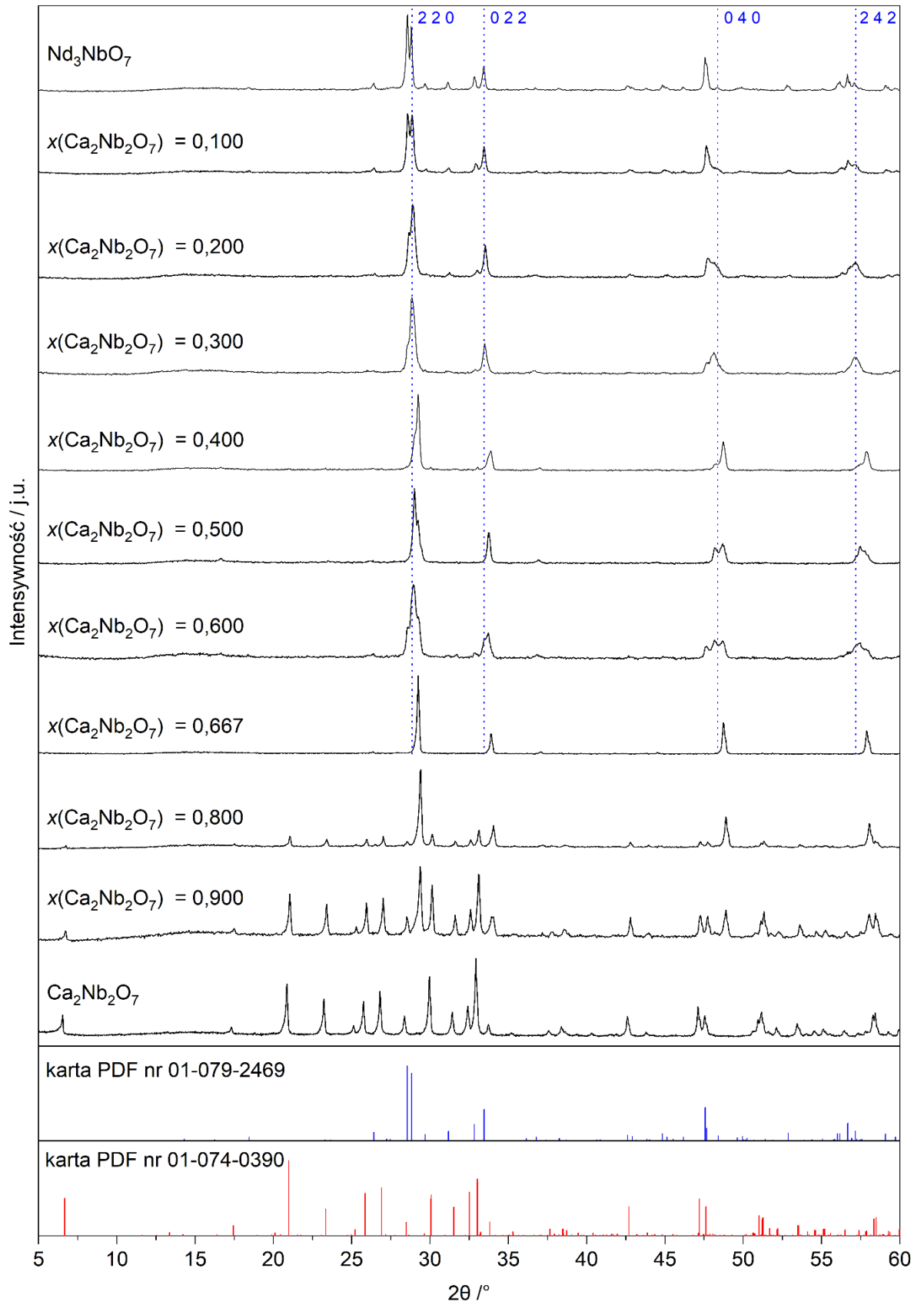
Analiza fazowa dyfraktogramów próbek z całego zakresu składów układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  (rysunek 58) po ostatnim etapie wygrzewania w 1200°C wskazuje na istnienie w układzie nowej fazy zawierającej  $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7) = 0,667$  (próbka nr 7) w mieszaninie wyjściowej z  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ . Zbiór linii dyfrakcyjnych uzyskanych dla próbki nr 1 zawierającej  $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7) = 0,100$  w mieszaninie wyjściowej z  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  w pełni odpowiada karcie PDF nr 01-079-2469 a przesunięcie linii dyfrakcyjnych o największych intensywnościach wynosi  $2\theta < 0,10^\circ$  względem czystego związku. Wskazuje to na istnienie obszaru mieszalności w tym zakresie składów. Na dyfraktogramach próbek 2-6 zidentyfikowano wszystkie refleksy charakterystyczne dla fazy  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  oraz część związanych ze związkiem  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  co wskazywałoby na mieszaninę dwóch faz w tym



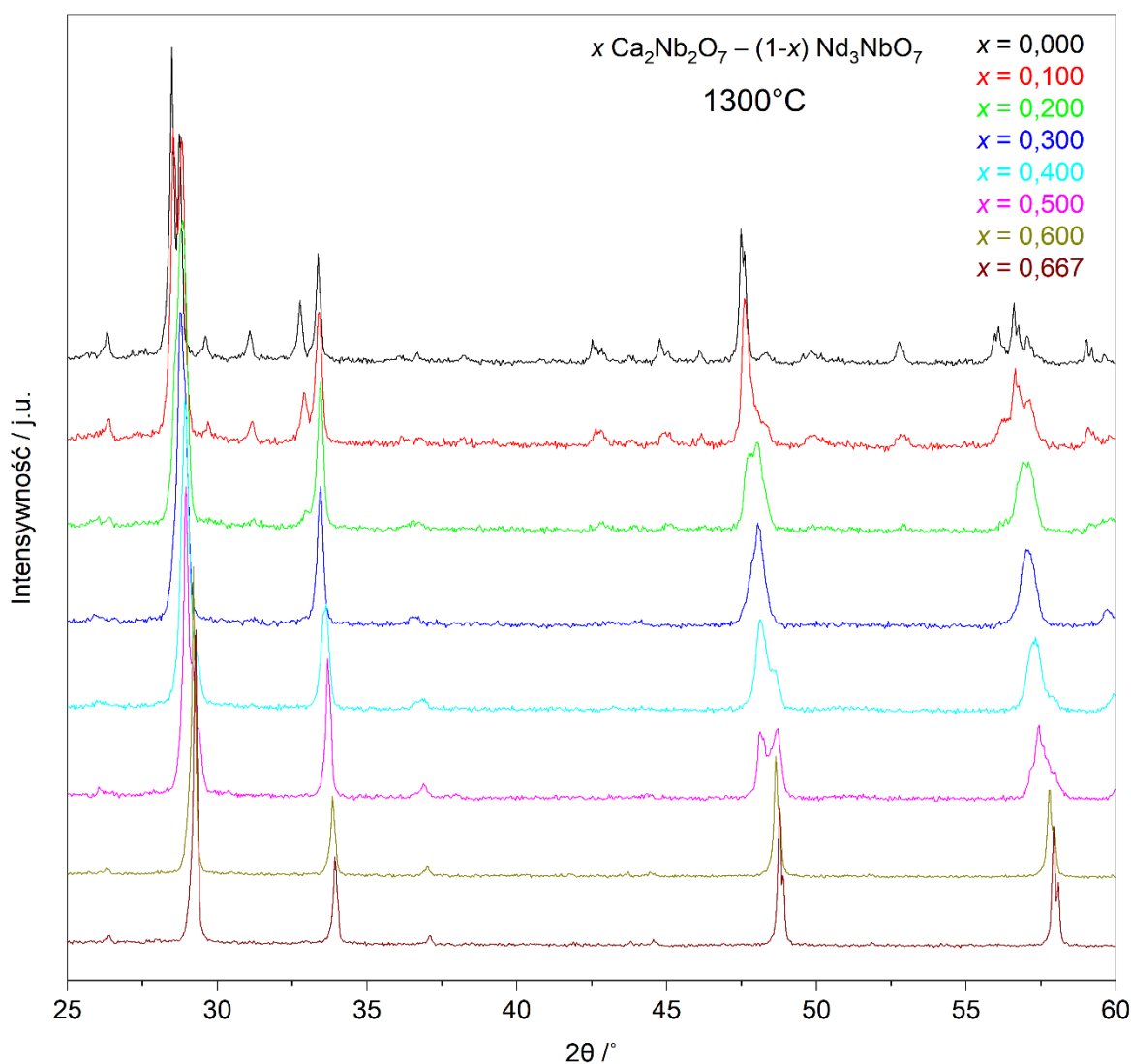
zakresie składów. Jednocześnie zauważalne jest ciągle przesunięcie linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla związku  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  opisanych wskaźnikami Millera: 2 2 0, 0 2 2, 0 4 0 i 2 4 2 w kierunku większych kątów  $2\theta$  wraz ze wzrostem zawartości  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  do osiągnięcia składu odpowiadającego fazie  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ , co wskazuje na tworzenie się ciągłego roztworu stałego. Próbki 8-9 są bez wątpienia mieszaninami dwóch faz:  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .



Rysunek 57. Trójkąt składów układu tlenków  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  wraz z zaznaczonym przekrojem  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Nd}_3\text{NbO}_7$  i składami próbek przygotowanych do badań.

Rysunek 58. Dyfraktogramy XRD próbek z układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  po ostatnim etapie ogrzewania.

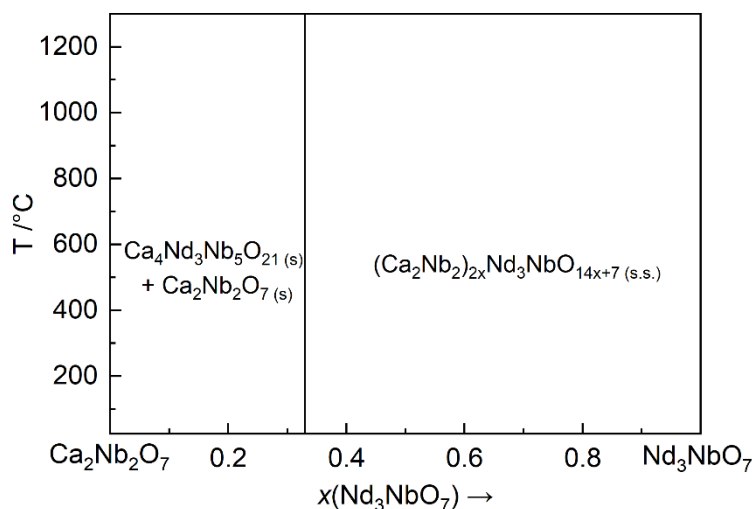
Ze względu na trudności w interpretacji dyfraktogramów próbek zawierających  $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7) < 0,667$ , sugerujące zmiany strukturalne oraz prawdopodobieństwo tworzenia się w tym obszarze roztworu stałego, próbki poddano dodatkowemu etapowi spiekania w  $1300^\circ\text{C}$ . Analiza uzyskanych dyfraktogramów (rysunek 59) wskazuje na postępującą przemianę strukturalną w badanym zakresie składów. Ze wzrostem zawartości niobanu wapnia widoczne są jednocześnie ciągła zmiana położenia względem  $2\theta$  oraz zmiana względnych intensywności linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla związku  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ . Zmiana względnych intensywności, skrajnie obserwowana jako całkowite wygaszenie linii dyfrakcyjnych charakterystyczna jest dla procesu teksturowania krystalograficznego, czyli powstawania uprzywilejowanej orientacji krystalitów względem określonych płaszczyzn krystalograficznych [154,268,269].



Rysunek 59. Dyfraktogramy XRD wybranych próbek z układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  po dodatkowym etapie spiekania w  $1300^\circ\text{C}$ .

Dokładny pomiar próbki odpowiadającej stechiometrycznej fazie  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  metodą XRD w zakresie kątów  $2\theta$ :  $5-80^\circ$  wykazał obecność tylko 11 linii dyfrakcyjnych, co jest niewystarczające do prawidłowego określenia struktury krystalograficznej. Dalsza charakterystyka struktury  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  oparta była na badaniach metodami spektroskopii IR i Ramana opisanych w kolejnym rozdziale.

Na podstawie wyników badań uzyskanych metodami XRD i DSC-TGA zaproponowano diagram fazowy układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  obejmujący cały zakres składów, do temperatury  $1300^\circ\text{C}$  (rysunek 60). W części układu bogatszej w  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  zaproponowano tworzenie się roztworu stałego  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  w  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  o wzorze ogólnym  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  ( $0 < x < 1$ ), w którym  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  stanowi składnik graniczny. W części układu bogatszej w  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  w stanie równowagi współistnieją w stanie stałym dwie fazy tj.  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ .



Rysunek 60. Diagram fazowy układu dwuskładnikowego tlenków  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$ .

#### 5.4.3.2. Badania spektroskopowe i luminescencyjne układu $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$

Wybrane próbki z układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  poddano dodatkowym badaniom spektroskopowym w celu potwierdzenia tworzenia się roztworu stałego w badanym układzie oraz scharakteryzowania budowy i określenia podstawowych właściwości aplikacyjnych nowej fazy  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  ( $0 < x < 1$ ).

Badania spektroskopowe IR, Ramana, UV-Vis i charakterystyka luminescencyjna próbek z układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  opisane w tej części pracy przeprowadzono i analizowano

w ramach współpracy naukowej z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk we Wrocławiu.

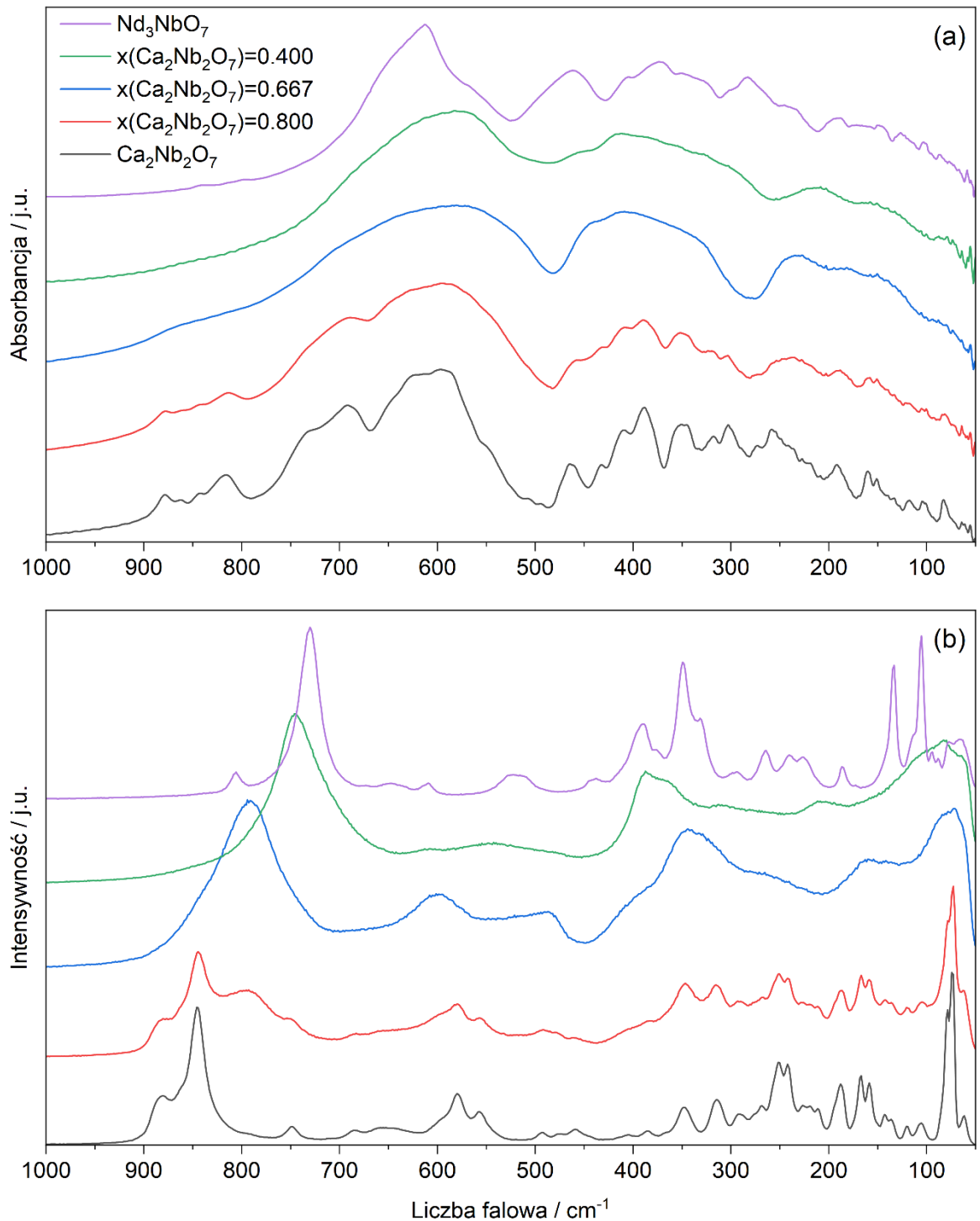
### *Właściwości oscylacyjne*

Widma IR i Ramana wybranych próbek z układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  zarejestrowane w temperaturze pokojowej w zakresie  $1000\text{--}50\text{ cm}^{-1}$  przedstawiono na rysunku 61.

W temperaturze pokojowej  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  jest izostrukturalny z  $\text{Gd}_3\text{NbO}_7$  i krystalizuje w strukturze rombowej z grupą przestrzenną  $Pmcn$  ( $Z = 4$ ). Pasma obserwowane na widmach oscylacyjnych mogą być przyporządkowane odpowiednim drganiom rozciągającym ( $\nu$ ), deformacyjnym ( $\delta$ ) i libracjom (L) ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  oraz translacjom wielościanów tlenowych zawierających jony  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Nb}^{5+}$ , podobnie jak w przypadku  $\text{Gd}_3\text{NbO}_7$  [270]. Ze względu na deformację ośmiościanów  $\text{NbO}_6$ , pasma związane z drganiami rozciągającymi i zginającymi obserwuje się w szerokim zakresie częstotliwości.

Widma IR i Ramana związku  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  charakteryzują się większą złożonością w porównaniu do widm  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ . Wynika to z odmienności strukturalnej obu związków,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej  $P2_1$  ( $Z = 4$ ). Zbudowany jest ze zniekształconych ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  połączonych narożnikowo wiązaniami mostkowymi  $\text{Nb--O--Nb}$  i  $\text{Nb--O--Ca}$  w łańcuchy typu zig-zag [148,164].

Porównanie widm oscylacyjnych (IR i Ramana) zmierzonych dla próbek z całego zakresu składów badanego układu  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  wskazuje, że w obszarze bogatym w  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  tworzy się nowa faza. Widma próbek zawierających  $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7) = 0,400$  i  $0,667$  składają się z takich samych pasm z widocznym przesunięciem w stronę niższych liczb falowych dla niższej zawartości  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Oba widma można rozważyć jako ewolucję widma zarejestrowanego dla związku  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ , z jednoczesnym postępującym przesunięciem względem liczby falowej i poszerzeniem obserwowanych pasm. Szczególnie jest to widoczne dla pasma, którego maksimum jest obserwowane przy długości fali  $\sim 750\text{ cm}^{-1}$  (rysunek 61b). Jednoczesne poszerzenie i przesunięcie pasm absorpcyjnych wskazuje na narastające zaburzenie sieci krystalicznej związane z tworzeniem się roztworu stałego w badanym układzie. Widma IR i Ramana próbki zawierającej  $x(\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7) = 0,800$  składają się z pasm charakterystycznych dla faz  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  oraz  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ , wskazując tym samym na mieszaninę obu tych związków.



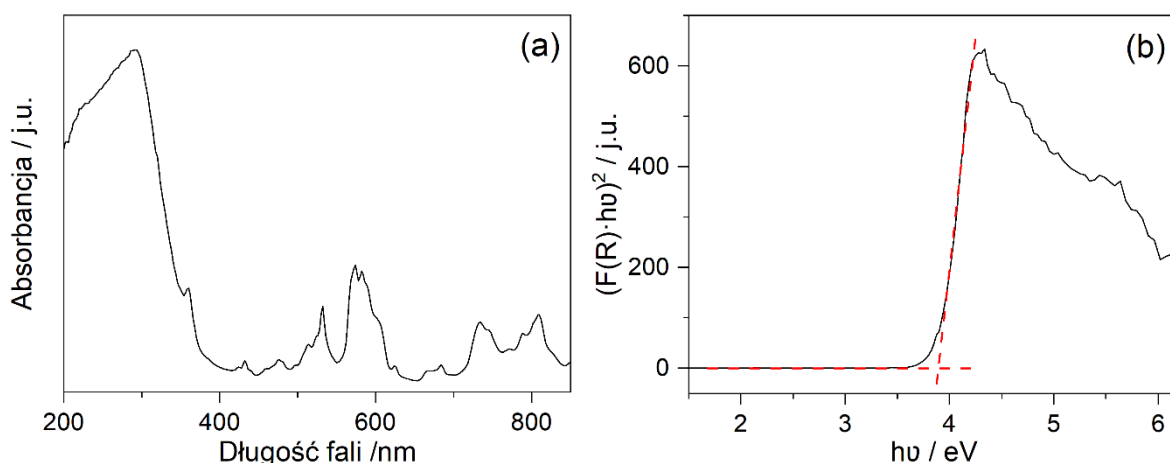
Rysunek 61. Widma IR (a) i Ramana (b) próbek z układu  $x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-(1-x)\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ; dla  $x = 1,000$  ( $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ); 0,800; 0,667 ( $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ ); 0,400; 1,000 ( $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ).

Widma IR i Ramana odpowiadające fazie  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  składają się z charakterystycznych, intensywnych i szerokich pasm występujących w zakresach, w których zwykle identyfikuje się drgania wiązań mostkowych Nb–O–Nb i Nb–O–RE. Również pasma odpowiadające drganiom ośmiościanów  $\text{NbO}_6$  są intensywne i szerokie. Taka

charakterystyka spektralna sugeruje, że struktura badanego niobanu składa się z dwuwymiarowych warstw ośmiościanów izolowanych przez warstwy jonów  $\text{Ca}^{2+}$  statystycznie podstawionych jonami  $\text{Nd}^{3+}$ . Taka struktura powinna wykazywać istotne aplikacyjnie właściwości luminescencyjne.

#### Właściwości elektronowe fazy $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$

Właściwości elektronowe nowej fazy  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  scharakteryzowano metodą rozproszonego odbicia (DRS) a widmo odbicia dyfuzyjnego przedstawiono na rysunku 62a.



Rysunek 62. Widmo absorpcji w zakresie UV-vis zarejestrowane dla związku  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  (a) i wykres Tauc'a uzyskany na podstawie przekształcenia Kubelka-Munk (b).

Wartość przerwy energetycznej wyznaczono korzystając z przekształcenia Kubelka-Munk oraz metody Tauc'a [271,272]. Metoda Tauc'a opiera się na założeniu, że zależny od energii współczynnik absorpcji  $\alpha$  można wyrazić równaniem:

$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g)$$

gdzie  $h$  jest stałą Plancka,  $\nu$  jest częstotliwością fotonu,  $E_g$  jest energią przerwy wzbronionej, a  $B$  jest stałą proporcjonalności niezależną od energii fotonu. Współczynnik  $\gamma$  zależy od charakteru przejścia elektronowego. Dla omawianego materiału założono bezpośrednie dozwolone przejście ( $\gamma = 1/2$ ) [273]. Energia przerwy wzbronionej jest zwykle określana na podstawie widm odbicia rozproszonego. Zgodnie z teorią P. Kubelki i F. Munka zmierzone widma odbicia dyfuzyjnego można przekształcić na odpowiadające im widma absorpcyjne, stosując funkcję Kubelki-Munk:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

gdzie  $R$  jest refleksyjnością, Podstawienie  $F(R)$  w miejsce  $\alpha$  daje zależność:

$$(F(R) \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g)$$

pozwalającą ustalić  $E_g$  przez ekstrapolację do zera dopasowania liniowego zależności  $(F(R) \cdot hv)^{1/\gamma}$  od  $hv$ . Wyznaczona wartość przerwy energetycznej fazy  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  na podstawie przekształcenia Kubelka-Munk i wykresu Tauca (rysunek 62b) wynosi 3,92 eV. Otrzymane wyniki wskazują, że  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  można zaliczyć do grupy półprzewodników z dużą przerwą energetyczną.

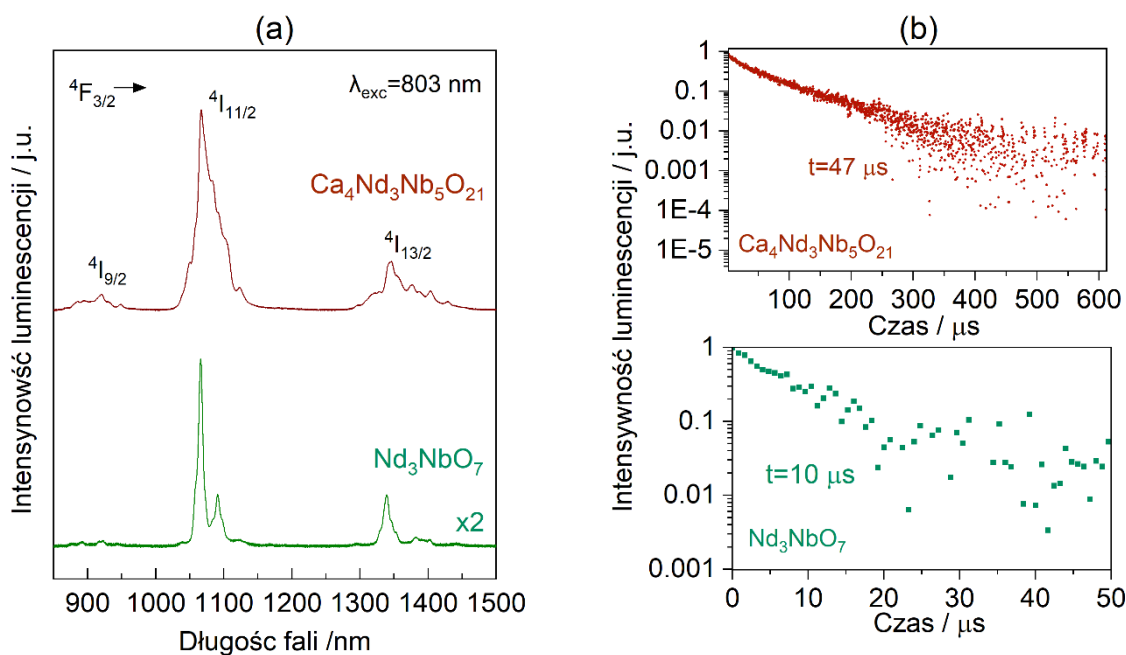
#### *Właściwości luminescencyjne faz $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ i $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$*

Widma emisyjne niobanów wzbudzonych przy 803 nm oraz dynamikę relaksacji luminescencji poziomu  $^4\text{F}_{3/2}$  faz  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  i  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  przedstawiono na rysunku 63. Porównywane widma składają się z trzech pasm odpowiadających przejściom elektronowym z poziomu  $^4\text{F}_{3/2}$  do stanu podstawowego  $^4\text{I}_{9/2}$  (925 nm), pierwszego stanu wzbudzonego  $^4\text{I}_{11/2}$  (1066 nm) oraz do drugiego stanu wzbudzonego  $^4\text{I}_{13/2}$  (1335 nm).

Intensywność luminescencji jest niewielka w przypadku obu niobanów (rysunek 63a), co wynika z dużej koncentracji jonów  $\text{Nd}^{3+}$  (wygaszanie stężeniowe). W przypadku  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ , intensywne pasmo odpowiadające przejściu  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  jest rozdzielone na dwie składowe, których maksima są zlokalizowane przy 1066 i 1092 nm, podczas gdy dla  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  emisji towarzyszą pewne efekty poszerzające a pasma składowe są nierozróżnialne.

Efektywność procesu wygaszania obu niobanów,  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ , potwierdzono badając kinetykę zaniku luminescencji. Zarejestrowane krzywe zaniku luminescencji (rys. 63b) wykazują niewielkie odstępstwa od wykładniczego przebiegu a wyznaczone czasy zaniku wynoszą 10  $\mu\text{s}$  i 47  $\mu\text{s}$ , odpowiednio dla faz  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ . Udział procesów transferu energii w dynamice relaksacji luminescencyjnego poziomu  $^4\text{F}_{3/2}$  jest znaczny w przypadku obu badanych faz o dużej koncentracji jonów  $\text{Nd}^{3+}$ . W konsekwencji struktura poziomów energetycznych neodymu sprzyja zapewnieniu odpowiedniego przejścia rezonansowego i efektywnych procesów relaksacji krzyżowej.





Rysunek 63. Widma emisji  $\text{Nd}^{3+}$  w obszarze NIR zarejestrowane przy wzbudzeniu 803 nm (a) oraz krzywe zaniku luminescencji stanu  ${}^4\text{F}_{3/2}$  w  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  (b).

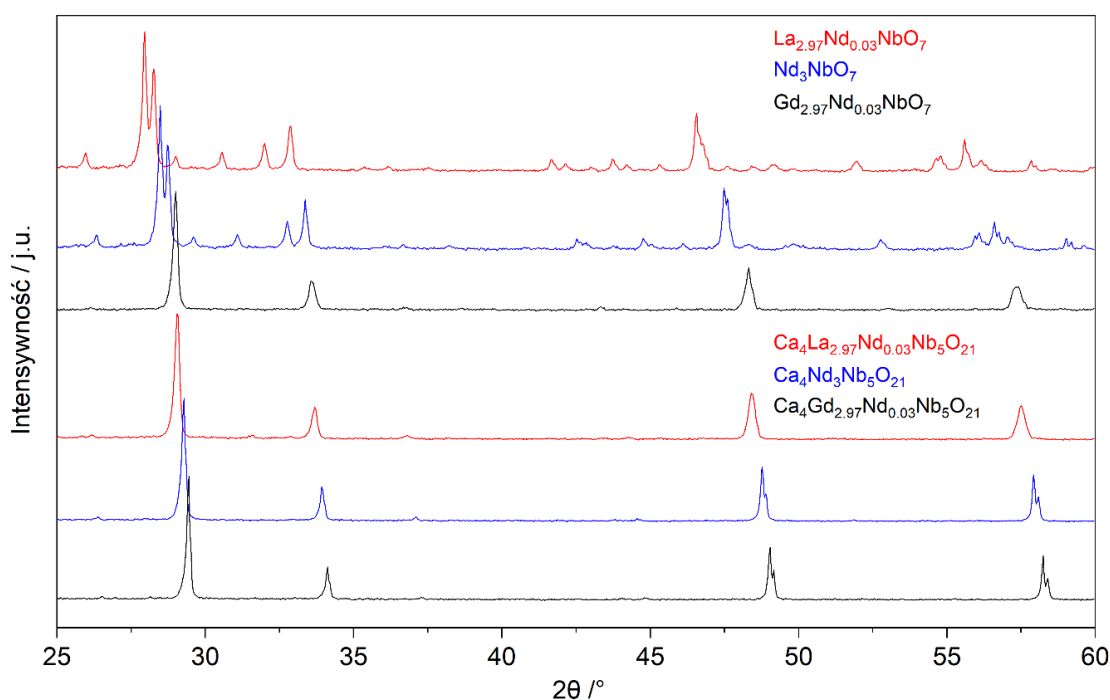
Wstępne badania właściwości luminescencyjnych faz  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  wykazały, że duża koncentracja jonów  $\text{Nd}^{3+}$  powoduje wygaszanie luminescencji ograniczając tym samym zastosowanie badanych materiałów jako ewentualnych luminoforów czy też ośrodków laserowych. Jednak podobne właściwości chemiczne i porównywalne promienie jonowe lantanowców dają możliwość zastąpienia jonów matrycy domieszkami innych pierwiastków tej grupy wpływając jednocześnie na charakterystykę luminescencji. W dalszych badaniach przeprowadzono syntezę i charakterystykę związków  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) domieszkowanych jonami  $\text{Nd}^{3+}$ . La i Gd tworzą związki izomorficzne z  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  [178,270]. Oczekiwano zatem, że powstaną nieznane wcześniej izomorficzne fazy  $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) o korzystnej charakterystyce luminescencyjnej.

#### *Charakterystyka strukturalna i luminescencyjna faz $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$ i $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ ( $\text{Ln} = \text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ , $\text{Nd}$ , $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ )*

W celu zbadania zależności strukturalnych w grupie związków  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  i nieznanymi wcześniej faz istniejących w układach  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Ln}_3\text{NbO}_7$  o wzorze sumarycznym  $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ) wysynteżowano próbki:  $\text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{NbO}_7$ ,  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{NbO}_7$ ,  $\text{Ca}_4\text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ ,  $\text{Ca}_4\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ . Syntezę faz domieszkowanych jonami  $\text{Nd}^{3+}$  prowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.2. Dodatkowo zastosowane odczynniki tj.  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  i  $\text{La}_2\text{O}_3$  były wstępnie suszone, podobnie jak  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (o czystości min. 99,0 %, Merck,

Niemcy). Synteza zakończona ostatnim etapem ogrzewania w temperaturze 1200°C nie pozwoliła uzyskać jednofazowej próbki  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{NbO}_7$ , dlatego wszystkie próbki poddano dodatkowym etapom spiekania w 1300°C (2 x 20h).

Wszystkie zarejestrowane dyfraktogramy przedstawione na rysunku 64 odpowiadają materiałom jednofazowym, a struktura badanych związków nie zmienia się pod wpływem domieszkowania jonami  $\text{Nd}^{3+}$ . Zbiory linii dyfrakcyjnych uzyskanych dla  $\text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{NbO}_7$  oraz  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{NbO}_7$  w pełni odpowiadają tym zawartych w kartach PDF o numerach 04-006-9442 i 01-083-3682 dla  $\text{La}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{Gd}_3\text{NbO}_7$ .



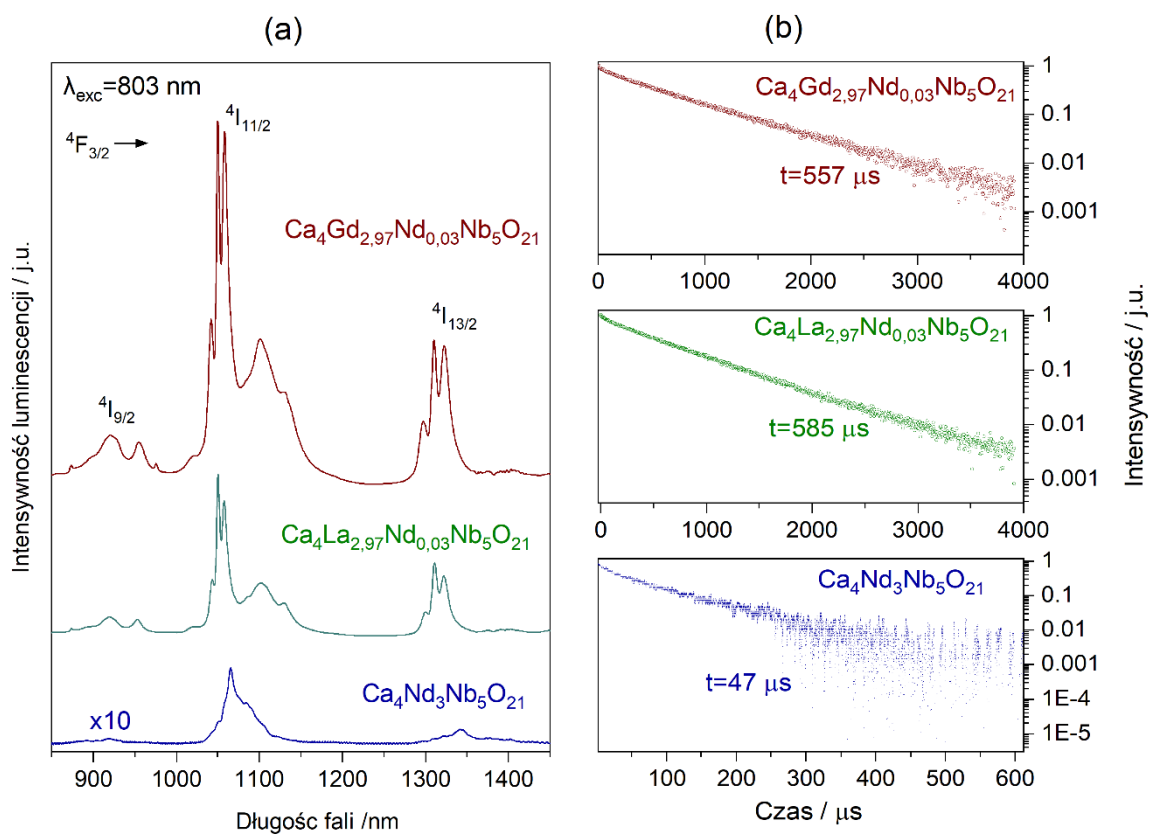
Rysunek 64. Porównanie dyfraktogramów XRD faz  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ( $\text{Ln} = \text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ) po ostatnim etapie spiekania w 1300°C.

W grupach  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ) oraz  $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ( $\text{Ln} = \text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ) wyraźnie widoczne jest przesunięcie linii dyfrakcyjnych wraz ze zmniejszaniem się promienia jonowego lantanowca w kierunku większych wartości  $2\theta$ . Ponadto dla  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{NbO}_7$  obserwuje się wyraźnie mniejszą liczbę linii dyfrakcyjnych (w porównaniu z pozostałymi niobanami lantanowca), jednak uwzględniając przesunięcie  $2\theta$  można je powiązać z tymi charakterystycznymi dla związku zawierającego  $\text{La}$  i  $\text{Nd}$ . Zgodnie z najnowszymi doniesieniami [178,270] niobany  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Gd}$ ) w temperaturze pokojowej krystalizują w układzie rombowym i grupie przestrzennej  $Pm\bar{c}n$  a w temperaturze 67-197°C ulegają przemianie strukturalnej do grupy przestrzennej  $Cmcm$ . Obserwowana mniejsza liczba linii dyfrakcyjnych zarejestrowana dla  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{NbO}_7$  wynika zatem z

preferowanej orientacji krystalitów tego związku. Zbiór linii dyfrakcyjnych charakterystyczny dla tego związku z uwzględnieniem przesunięcia względem  $2\theta$  widoczny jest również na dyfraktogramach faz  $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ( $\text{Ln} = \text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ , Nd,  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ).

Przeprowadzona analiza rentgenowska jednoznacznie wskazuje, że w układach  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Ln}_3\text{NbO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ , Nd, Gd) tworzą się roztwory stałe o strukturze rombowej i grupie przestrzennej  $Pmcn$ . Wbudowywanie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  w strukturę  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ , Nd) skutkuje powstaniem uprzywilejowanej orientacji krystalitów. Dla nowo otrzymanych roztworów stałych zaproponowano wzór ogólny:  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Ln}_3\text{NbO}_{14x+7}$  ( $0 < x < 1$ ,  $\text{Ln} = \text{La}$ , Nd, Gd).

Dla nieznanych dotychczas faz  $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ( $\text{Ln} = \text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ , Nd,  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ) zarejestrowano widma emisyjne oraz dynamikę relaksacji luminescencyjnego poziomu  $^4\text{F}_{3/2}$ , które przedstawiono na rysunku 65.



Rysunek 65. Porównanie widm emisji jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w obszarze NIR w  $\text{Ca}_4\text{Ln}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ( $\text{Ln} = \text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ , Nd,  $\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}$ ) zarejestrowanych przy wzbudzeniu 803 nm (a) i krzywe zaniku luminescencji stanu  $^4\text{F}_{3/2}$  w  $\text{Nd}^{3+}$  (b).

Zastąpienie jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w znacznej ilości jonami  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Gd}^{3+}$  spowodowało istotny wzrost intensywności luminescencji (rysunek 63a) oraz ponad 10-krotny wzrost czasu zaniku luminescencji (rysunek 63b).

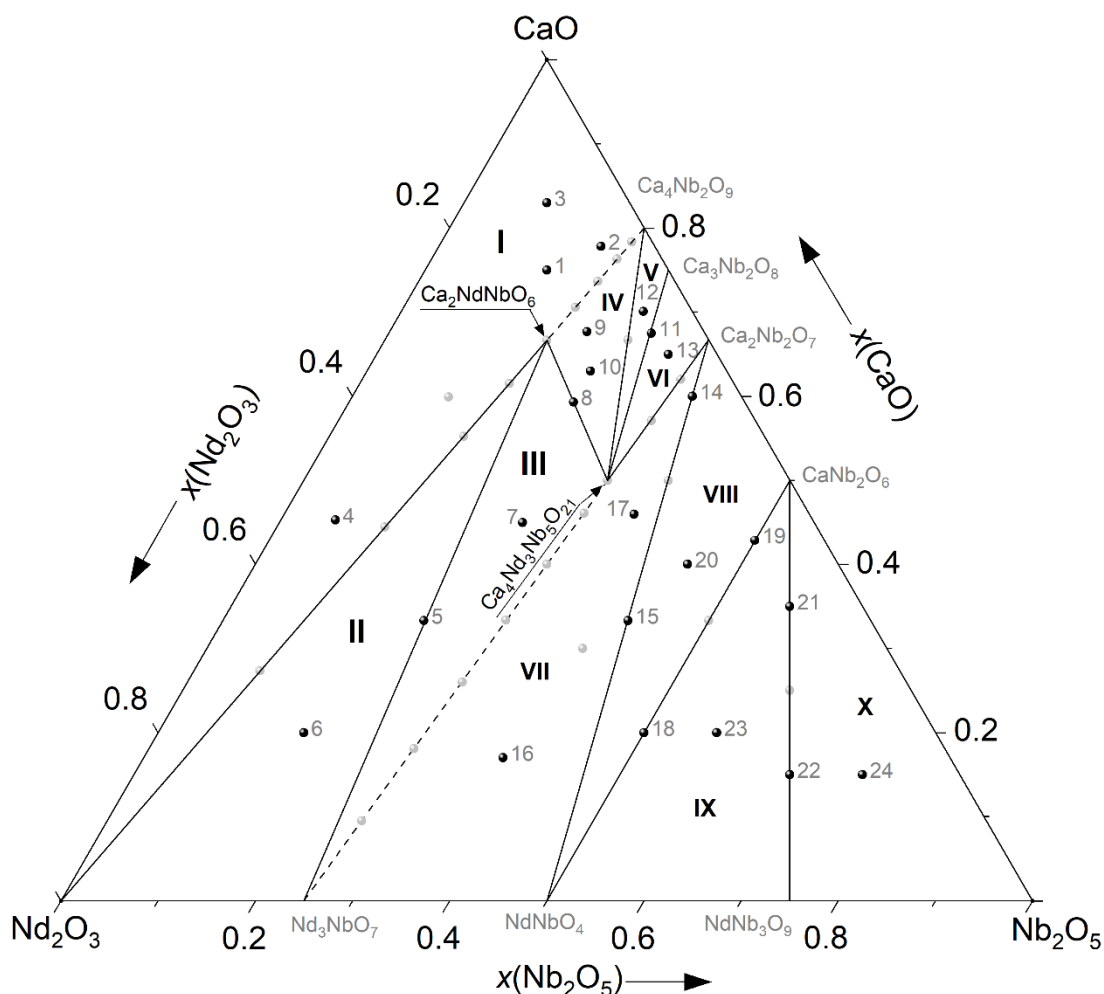
#### 5.4.4. Równowagi fazowe w układzie $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ w obszarze subsolidusowym – przekrój izotermiczny w temperaturze 1200 °C

Badania równowag fazowych ustalających się w układzie  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  miały głównie na celu określenie w jakim zakresie składów układu potrójnego w stanie stałym istnieją w równowadze z innymi nowymi fazami, tj.  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ ,  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  oraz roztwory stałe tworzące się w układach binarnych  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{-Nd}_3\text{NbO}_7$ . Dane literaturowe oraz badania układów binarnych przedstawione w rozdziałach 5.3, 5.4.2 i 5.4.3 wykazały, że obszar subsolidusowy jest trwały co najmniej do temperatury 1200°C. W celu ustalenia zależności fazowych w układzie potrójnym  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  i potwierdzenia, że zbadane uprzednio układy binarne istnieją w obszarze subsolidus tego układu oraz określenia ostatecznego podziału na cząstkowe układy potrójne w temperaturze 1200°C przygotowano 24 próbki. Skład próbek podano w tabeli 14, a ich położenie zaznaczono w trójkącie składów układu  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  (Rysunek 66). Wszystkie próbki przygotowano z  $\text{CaCO}_3$  o czystości min. 99,0% (POCH Gliwice, Polska),  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  o czystości min. 99,0%, (Merck, Niemcy) oraz  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o czystości 99,9%, (Sigma-Aldrich, Chiny) zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 4.2. Składy mieszanin dobrano tak, aby możliwe było potwierdzenie istnienia przekrojów zidentyfikowanych w ramach badań wstępnych i nieomawianych szczegółowo w poprzednich rozdziałach. Jednocześnie syntezowane mieszaniny miały umożliwić określenie cząstkowych układów trójskładnikowych istniejących w układzie  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Zidentyfikowane w ramach jakościowej analizy XRD fazy obecne w mieszaninach po ostatnim etapie ogrzewania, podano również w tabeli 14 w kolejności odpowiadającej ich malejącej zawartości w mieszaninie, którą określano na podstawie względnej intensywności refleksów XRD charakterystycznych dla danej fazy. Próbki, dla których istniało prawdopodobieństwo obecności faz nietrwałych w atmosferze powietrza tj.  $\text{CaO}$  i  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  poddano dodatkowo analizie DSC-TGA.

Tabela 14. Skład mieszanin wyjściowych w przeliczeniu składniki układu CaO-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oraz skład fazowy próbek w stanie równowagi (po ostatnim etapie ogrzewania w 1200°C).

l.p.	Skład w przeliczeniu na składniki układu CaO-Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			Skład fazowy po ostatnim etapie ogrzewania w stanie równowagi
	x(CaO)	x(Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	x(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	
1	0,750	0,125	0,125	(Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> Nd <sub>2x</sub> O <sub>9-6x</sub> , CaO, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *
2	0,778	0,055	0,167	(Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> Nd <sub>2x</sub> O <sub>9-6x</sub> , CaO, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *
3	0,830	0,085	0,085	(Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> Nd <sub>2x</sub> O <sub>9-6x</sub> , CaO, Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *
4	0,453	0,491	0,056	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> NdNbO <sub>6</sub> , CaO
5	0,333	0,460	0,207	Nd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub> , Ca <sub>2</sub> NdNbO <sub>6</sub>
6	0,200	0,650	0,150	Nd <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub> , Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> NdNbO <sub>6</sub>
7	0,450	0,300	0,250	(Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>2x</sub> Nd <sub>3</sub> NbO <sub>14x+7</sub> , Ca <sub>2</sub> NdNbO <sub>6</sub>
8	0,593	0,176	0,231	Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub> , Ca <sub>2</sub> NdNbO <sub>6</sub>
9	0,677	0,120	0,203	(Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> Nd <sub>2x</sub> O <sub>9-6x</sub> , Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub>
10	0,630	0,140	0,230	(Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> Nd <sub>2x</sub> O <sub>9-6x</sub> , Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub>
11	0,675	0,055	0,270	Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub> , Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
12	0,701	0,050	0,249	L-Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> , Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub>
13	0,650	0,050	0,300	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , Ca <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Ca <sub>4</sub> Nd <sub>3</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>21</sub>
14	0,600	0,050	0,350	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , NdNbO <sub>4</sub>
15	0,333	0,250	0,417	NdNbO <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
16	0,170	0,460	0,370	(Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>2x</sub> Nd <sub>3</sub> NbO <sub>14x+7</sub> , NdNbO <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
17	0,460	0,180	0,360	(Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> ) <sub>2x</sub> Nd <sub>3</sub> NbO <sub>14x+7</sub> , NdNbO <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
18	0,200	0,300	0,500	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , NdNbO <sub>4</sub>
19	0,429	0,071	0,500	NdNbO <sub>4</sub> , CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
20	0,400	0,155	0,445	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , NdNbO <sub>4</sub> , Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
21	0,350	0,075	0,575	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
22	0,150	0,175	0,675	NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
23	0,200	0,225	0,575	CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , NdNbO <sub>4</sub>
24	0,150	0,100	0,750	NdNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> , CaNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , H-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

\* fazy zidentyfikowane na podstawie badań DSC-TGA



Rysunek 66. Przekrój izotermiczny (w 1200°C) układu trójskładnikowego tlenków CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wraz z zaznaczonymi zbadanymi próbkami. • składy próbek zbadane w ramach badań wstępnych i równowag fazowych w układach Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, • składy próbek 1-24, – podział na częściowe układy potrójne, - - - stężeniowy zakres istnienia roztworów stałych.

Na podstawie wyników analizy fazowej po ostatnim etapie ogrzewania w 1200°C ustalono, że w obszarze subsolidusowym układu CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> istnieją w stanie równowagi następujące przekroje pseudobinarne: Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub>–Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>NdNbO<sub>6</sub>–Ca<sub>4</sub>Nd<sub>3</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>21</sub>, Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Ca<sub>4</sub>Nd<sub>3</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>21</sub>, Ca<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>–Ca<sub>4</sub>Nd<sub>3</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>21</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–Nd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub>, Ca<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>–NdNbO<sub>4</sub>, CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–NdNbO<sub>4</sub> i CaNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>–NdNb<sub>3</sub>O<sub>9</sub>. Dzielią one omawiany zakres składów na dziesięć częściowych układów potrójnych, tj. dziesięć pól współistniejących ze sobą faz (rysunek 66):

#### I. Układ CaO–Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Współistnienie faz Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> i Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w stanie równowagi w temperaturze 1200°C zostało potwierdzone w badaniach opisanych w rozdziale 5.4.2.1. Przeprowadzone badania wykazały, że w układzie dwuskładnikowym ograniczonym tymi związkami tworzy się roztwór stały

$(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  o składzie granicznym odpowiadającym fazie o wzorze sumarycznym  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ . W ramach wstępnych badań fazowych układu  $\text{CaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$  określono skład fazowy próbki zawierającej:  $x(\text{CaO})=0,600$ ;  $x(\text{Nd}_2\text{O}_3)=0,300$ ;  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5)=0,100$  (próbka nr 1, opisana w rozdziale 5.4.1., zaznaczona kolorem szarym na rysunku 66). Zgodnie z jakościową analizą XRD dyfraktogram próbki zarejestrowany po ostatnim etapie ogrzewania odpowiada mieszaninie faz:  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ ,  $\text{CaO}$ . Analiza dyfraktogramów próbek 1-3 o składach podanych w tabeli 15 pokazała, że w stanie równowagi zawierają one dwie fazy, tj.  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  i  $\text{CaO}$ . Obecność fazy  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$  została potwierdzona na podstawie zgodności z odpowiednią kartą PDF. W przypadku dyfraktogramów, dla których obserwowano przesunięcie względem  $2\theta$  linii dyfrakcyjnych związanych z tą fazą, zidentyfikowano roztwór stały  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$ . Granice istnienia roztworu stałego w układzie potrójnym nie były wyznaczane w ramach prowadzonych badań. Próbki 1-3 w stanie równowagi w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  są mieszaniną roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  i  $\text{CaO}$ . Ze względu na niską zawartość  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w mieszaninie wyjściowej, jego właściwości higroskopijne oraz możliwość wbudowywania jonów  $\text{Nd}^{3+}$  w strukturę roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  na dyfraktogramach próbek 1-3 nie zaobserwowano refleksów dyfrakcyjnych związanych z tlenkiem (ani wodorotlenkiem) neodymu(III). Próbka 4 (zawierająca znacznie więcej  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  w mieszaninie wyjściowej niż próbki 1-3) zgodnie z zarejestrowanym dyfraktogramem w stanie równowagi stanowi mieszaninę trzech faz, tj.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  i  $\text{CaO}$ . Dodatkowa jednoczesna analiza DSC-TGA wykazała obecność efektów termicznych związanych z rozkładem  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  dla próbek 1-4.

## II. Układ $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Nd}_3\text{NbO}_7$

Linia koniugacji  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6-\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  została określona na podstawie współistnienia obu faz w stanie równowagi w próbce 5. Analiza fazowa dyfraktogramu próbki 6 pokazała, że w stanie równowagi zawiera one trzy fazy, tj.  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ . Położenie wszystkich linii dyfrakcyjnych wskazuje, że w cząstkowym układzie  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  nie tworzą się roztwory stałe.

## III. Układ $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6-\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}-\text{Nd}_3\text{NbO}_7$

Na dyfraktogramach próbek 7-8 zaobserwowano linie charakterystyczne dla obu roztworów stałych tworzących się w układzie  $\text{CaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Położenie linii dyfrakcyjnych dla roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  w przypadku obu próbek odpowiada

granicznemu składowi, tj. niobanowi o stechiometrii  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ . Linie dyfrakcyjne charakterystyczne dla roztworu stałego  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  zaobserwowano na dyfraktogramie próbki 7, natomiast w przypadku próbki 8 położenia tych linii względem  $2\theta$  wskazuje na składnik graniczny tego roztworu stałego tj. związek o stechiometrii  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ . Na tej podstawie stwierdzono istnienie pseudobinarnego przekroju  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ – $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ .

#### IV. Układ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ – $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ – $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$

Istnienie cząstkowego układu  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ – $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6$ – $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  potwierdziła analiza fazowa próbek 9 i 10. Obie próbki po ostatnim etapie ogrzewania stanowiły mieszaninę dwóch faz: roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  oraz granicznego składnika drugiego roztworu stałego  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ , tworzącego się w potrójnym układzie tlenkowym  $\text{CaO}$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$ – $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , którym jest  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ . W ramach badań wstępnych opisanych w rozdziale 5.4.2.1. potwierdzono współistnienie faz  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  i L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  w stanie równowagi w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  na linii koniugacji  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ – $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ .

#### V. Układ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ – $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ – $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$

Linia koniugacji  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ – $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  została określona na podstawie współistnienia obu faz w stanie równowagi w próbce 11. Próbka 12, zgodnie z regułą faz Gibbsa, stanowi mieszaninę trzech faz: L- $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  ograniczających obszar istnienia tego potrójnego układu cząstkowego.

#### VI. Układ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ – $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$

Na dyfraktogramie próbki 13 obok faz  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  i  $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  obecne są linie charakterystyczne dla fazy  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Jest to potwierdzeniem istnienia układu cząstkowego  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ – $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ .

#### VII. Układ $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ – $\text{NdNbO}_4$

Próbki 14 i 15 w stanie równowagi zawierają dwie fazy, tj.  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{NdNbO}_4$ , potwierdzając tym samym wyniki uzyskane w ramach badań wstępnych świadczące o istnieniu przekroju  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – $\text{NdNbO}_4$  stanowiącego układ dwuskładnikowy. Na dyfraktogramach próbek z tego cząstkowego obszaru potrójnego zaobserwowano przesunięcie względem  $2\theta$  linii charakterystycznych dla obu faz, sugerujące tworzenie się obszarów mieszalności. Próbki



16 i 17 stanowią mieszaninę roztworu stałego  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  oraz faz  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , potwierdzając istnienie układu cząstkowego  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7\text{--NdNbO}_4$ .

#### VIII. Układ $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--CaNb}_2\text{O}_6\text{--NdNbO}_4$

Obecność dwóch faz  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  i  $\text{NdNbO}_4$  w stanie równowagi w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  zaobserwowano dla próbek 18 i 19, co potwierdza istnienie przekroju  $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{--NdNbO}_4$ . W tym przypadku również obserwowano przesunięcie względem  $2\theta$  linii charakterystycznych dla obu faz, świadczące o ograniczonej mieszalności obu związków. Próbka 20 stanowi mieszaninę trzech faz, tj.  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , układ ograniczony tymi związkami jest zatem jednym z układów cząstkowych układu  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ .

#### IX. Układ $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{--NdNbO}_4\text{--NdNb}_3\text{O}_9$

Dwie fazy, tj.  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  istniejące w stanie równowagi zidentyfikowano dla próbek 21 i 22. Przesunięcie względem  $2\theta$  linii charakterystycznych zaobserwowane dla  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ , świadczy o istnieniu obszaru ograniczonej mieszalności  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  w  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  w układzie dwuskładnikowym  $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{--NdNb}_3\text{O}_9$ , stanowiącym jeden z przekrojów badanego układu trójskładnikowego. Próbka 23 stanowi mieszaninę trzech faz, tj.  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ ,  $\text{NdNbO}_4$ , potwierdzając tym samym na istnienie układu cząstkowego ograniczonego tymi związkami.

#### X. Układ $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{--NdNb}_3\text{O}_9\text{--Nb}_2\text{O}_5$

Mieszaninę trzech faz, tj.  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ ,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  i  $\text{H--Nb}_2\text{O}_5$  w stanie równowagi zarejestrowano dla próbki 24, co potwierdza istnienie potrójnego układu cząstkowego  $\text{CaNb}_2\text{O}_6\text{--NdNb}_3\text{O}_9\text{--Nb}_2\text{O}_5$ .

Granice stężeniowe istnienia roztworów stałych, zidentyfikowanych w ramach badań przekrojów  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$ , nie były określane w badaniach subsolidusowych zależności w układzie trójskładnikowym  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  i nie zostały zaznaczone na przekroju izotermicznym. Analiza dyfraktogramów próbek o składach zestawionych w tabeli 15, i przesunięcia linii charakterystycznych dla równowagowych faz względem  $2\theta$ , wskazuje jednoznacznie, że oba roztwory stałe krystalizują w układach cząstkowych  $\text{CaO--Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Ca}_2\text{NdNbO}_6\text{--Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ ,  $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6\text{--Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7\text{--NdNbO}_4$ . Ponadto analiza ta wykazała, że związki  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{NdNbO}_4$ ,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  i  $\text{NdNbO}_4$  oraz  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$

---

tworzą dwuskładnikowe układy równowagowe z ograniczoną rozpuszczalnością w stanie stałym i przemianą eutektyczną (temperatura odpowiednich przemian eutektycznych jest wyższa niż 1200°C i nie była wyznaczana w ramach przeprowadzonych badań).

## 6. PODSUMOWANIE

Charakterystyka tlenku niobu(V) wykazała, że w zależności od źródła materiał ten może występować w różnych odmianach polimorficznych. Dana odmiana polimorficzna może występować samodzielnie lub w mieszaninie z inną. Zbadano trzy proszki  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  różnego pochodzenia i zidentyfikowano trzy odmiany polimorficzne tlenku niobu(V), tj. T (rombowa,  $Pbam$ ), H (jednoskośna,  $P2/m$ ) i M (tetragonalna,  $I4/mmm$ ). T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  istnieje do  $800^\circ\text{C}$  jako samodzielna faza lub w mieszaninie z odmianami H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Na podstawie analizy widm IR ustalono, że przejściu fazowemu (T- $\text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow$  H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) w temperaturze  $911^\circ\text{C}$  towarzyszy tworzenie odmiany tetragonalnej. Obróbka termiczna w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  pozwala uzyskać czystą odmianę H, niezależnie od formy krystalicznej wyjściowego preparatu. Wykazano, że zastosowanie różnych preparatów wyjściowych oznaczonych jako  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  w syntezie niobanów wapnia metodą reakcji w fazie stałej wpływa na czystość fazową otrzymanych związków.

Badania dwuskładnikowego układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ , stanowiącego jeden z układów bocznych trójskładnikowego układu  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ , potwierdziły istnienie trzech niobanów neodymu, tj.  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,  $\text{NdNbO}_4$  i  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$ . Skonstruowano nieznany wcześniej diagram fazowy obejmujący cały zakres składów. Z uwagi na bardzo wysokie temperatury, charakter topnienia i temperatura topnienia związków  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  i  $\text{NdNbO}_4$  nie zostały określone, wiadomo jednak że tworzą mieszaninę eutektyczną zawierającą  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,40$ , która ulega stopieniu w temperaturze  $1690^\circ\text{C}$ . Ustalono, że związek  $\text{NdNb}_3\text{O}_9$  topi się inkongruentnie w temperaturze  $1431^\circ\text{C}$  i tworzy mieszaninę eutektyczną z  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , która zawiera  $x(\text{Nb}_2\text{O}_5) = 0,875 \pm 0,045$  w przeliczeniu na składniki układu  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  i topi się w temperaturze  $1363^\circ\text{C}$ .

Na podstawie badań zależności fazowych w układzie  $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$  potwierdzono istnienie czterech faz, tj.  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Zweryfikowano temperatury topnienia i potwierdzono kongruentny charakter topnienia związków  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  i  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ . Potwierdzono, że związek  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  występuje w dwóch odmianach polimorficznych krystalizujących w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej  $P21/c$  różniących się parametrami komórki elementarnej. Wykluczono istnienie roztworu stałego w obszarze bogatym w tlenek wapnia. Istnienie związku  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  jako niezależnej fazy w układzie  $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$  została ustalona w ramach badań zależności fazowych w tym układzie na podstawie analizy dyfraktogramów z całego zakresu składów oraz dostępnych danych literaturowych na temat tego związku.

Ustalono, że w układach dwuskładnikowych  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$ , stanowiących przekroje układu trójskładnikowego tlenków  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$  tworzą się substytucyjne roztwory stałe o wzorach:  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  ( $0 < x < 0,5$ ) i  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  ( $0 < x < 1$ ). Oba roztwory stałe można otrzymać metodą reakcji w fazie stałej z mieszaniny odpowiednich tlenków w atmosferze powietrza. Objętość komórki elementarnej w granicach istnienia roztworu stałego  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  zmienia się zgodnie z prawem Vegarda, osiągając wartość maksymalną dla  $x = 0,5$ . Dodatek jonów  $\text{Nd}^{3+}$  do  $\text{L--Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  stabilizuje wysokotemperaturową odmianę polimorficzną związku. Nowy roztwór stały krystalizuje w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej  $P21/c$ , właściwej dla wysokotemperaturowej odmiany polimorficznej związku  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Charakteryzuje się istnieniem dwóch dobrze zdefiniowanych obszarów w krystalitach o uporządkowaniu 1:1 i 1:2 w pozycji B we wzorze ogólnym  $\text{A}(\text{B}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3$ . Roztwór stały  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  krystalizuje w układzie rombowym i grupie przestrzennej  $Pm\bar{c}n$  właściwej dla matrycy  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ . Analiza widm IR i Raman pozwoliła ustalić, że roztwór stały zbudowany jest z dwuwymiarowych warstw ośmiościanów  $\text{NbO}_6$ , które są izolowane przez warstwy jonów  $\text{Ca}^{2+}$  statystycznie podstawionych jonami  $\text{Nd}^{3+}$ . W granicach istnienia roztworu stałego wraz ze wzrostem zawartości jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Nd}^{3+}$  następuje teksturowanie krystalograficzne. Badania metodą spektroskopii UV-Vis pozwoliły określić, że oba roztwory stałe należą do grupy półprzewodników z dużą przerwą energetyczną wynoszącą odpowiednio:  $E_g = 4,15$  eV dla  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  i  $E_g = 3,92$  eV dla  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$ .

Wstępne badania właściwości luminescencyjnych wykazały, że wbudowywanie jonów  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Nb}^{5+}$  w strukturę  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  zwiększa kilkukrotnie czas zaniku luminescencji. Duża koncentracja jonów  $\text{Nd}^{3+}$  powoduje jednak wygaszanie luminescencji ograniczając tym samym zastosowanie badanych materiałów jako ewentualnych luminoforów czy też ośrodków laserowych. Znaczącą poprawę właściwości luminescencyjnych uzyskano przez zastąpienie optycznie czynnych jonów  $\text{Nd}^{3+}$  jonami  $\text{Gd}^{3+}$  lub  $\text{La}^{3+}$  w strukturze nowo otrzymanego roztworu stałego  $(\text{Ca}_2\text{Nb}_2)_{2x}\text{Nd}_3\text{NbO}_{14x+7}$  (dla  $x = 1$ ). Nowe niobany  $\text{Ca}_4\text{La}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ ,  $\text{Ca}_4\text{Gd}_{2,97}\text{Nd}_{0,03}\text{Nb}_5\text{O}_{21}$  odznaczają się wysokim czasem zaniku luminescencji (557 i 585  $\mu\text{s}$ ) czyniąc te materiały perspektywnymi luminoforami.

Na podstawie badań zależności fazowych w układach dwuskładnikowych:  $\text{CaO--Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Nd}_2\text{O}_3$  i  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7\text{--Nd}_3\text{NbO}_7$ , badań strukturalnych związków i roztworów stałych tworzących się w tych układach oraz analizy fazowej XRD 45 próbek w stanie równowagi skonstruowano izotermiczny przekrój układu trójskładnikowym  $\text{CaO--Nd}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5$ . W układzie tym wyróżniono 10 układów cząstkowych:

- 
- $\text{CaO}-\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9-\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,
  - $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,
  - $\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6-\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}-\text{Nd}_3\text{NbO}_7$ ,
  - $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9-\text{Ca}_2\text{NdNbO}_6-\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ ,
  - $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9-\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8-\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ ,
  - $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8-\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-\text{Ca}_4\text{Nd}_3\text{Nb}_5\text{O}_{21}$ ,
  - $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-\text{Nd}_3\text{NbO}_7-\text{NdNbO}_4$ ,
  - $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7-\text{CaNb}_2\text{O}_6-\text{NdNbO}_4$ ,
  - $\text{CaNb}_2\text{O}_6-\text{NdNbO}_4-\text{NdNb}_3\text{O}_9$
  - $\text{CaNb}_2\text{O}_6-\text{NdNb}_3\text{O}_9-\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Przeprowadzone badania zależności fazowych w układzie trójskładnikowym  $\text{CaO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$  z zastosowaniem wielu technik eksperymentalnych, odpowiednich dla danego obszaru i poparte badaniami strukturalnymi pozwoliły zidentyfikować dwie nieznane wcześniej fazy istniejące w tym układzie. Natomiast wstępne badania właściwości optycznych, elektrycznych i magnetycznych dowodzą, że nowo otrzymane roztwory stałe stanowią perspektywiczne materiały elektrocemiczne.

## Spis literatury

- [1] L.H. Brixner, K. Babcock, Inorganic single crystals from reactions in fused salts, 3 (1968) 817–824. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90098-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90098-6).
- [2] K.R. Nair, M. Greenblatt, Preparation of new niobates with the rutile structure, Mater. Res. Bull. 17 (1982) 1057–1060. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90132-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90132-5).
- [3] K.R. Nair, M. Greenblatt, W.H. McCarroll, Preparation and electrical conductivity of  $\text{Cr}_2\text{V}_2\text{WO}_{10}$  and  $\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{WO}_{10}$  with the rutile structure, Mater. Res. Bull. 18 (1983) 309–314. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90118-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90118-6).
- [4] K. Ravindran Nair, M. Greenblatt, Nonstoichiometry in quaternary transition metal oxides with the rutile structure: A case study of  $\text{NiV}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ , Mater. Res. Bull. 18 (1983) 1257–1261. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90029-6).
- [5] M. Greenblatt, K.R. Nair, W.H. McCarroll, J.V. Waszczak, Electrical conductivity and magnetic susceptibility of rutile type  $\text{CrVNbO}_6$ ,  $\text{FeVNbO}_6$  and  $\text{NiV}_2\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ , Mater. Res. Bull. 19 (1984) 777–782. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90035-7](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90035-7).
- [6] P. Berlepsch, T. Armbruster, J. Brugger, A.J. Criddle, S. Graeser, Tripuhuite,  $\text{FeSbO}_4$ , revisited, Mineral. Mag. 67 (2003) 31–46. <https://doi.org/10.1180/0026461036710082>.
- [7] J. Jang, S.-J. Kim, Photoelectrochemical Properties of Nanocrystalline  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{MgSb}_2\text{O}_6$ , and  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$ -Based Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012) 10–23. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.10NE23>.
- [8] C.R. Michel, N.L. López Contreras, M.A. López-Alvarez, A.H. Martínez-Preciado, Gas selectivity of nanostructured  $\text{ZnSb}_2\text{O}_6$  synthesized by a colloidal method, Sensors Actuators B Chem. 171–172 (2012) 686–690. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2012.05.055>.
- [9] J. Singh, N. Bhardwaj, S. Uma, Single step hydrothermal based synthesis of  $\text{M(II)Sb}_2\text{O}_6$  (M = Cd and Zn) type antimonates and their photocatalytic properties, Bull. Mater. Sci. 36 (2013) 287–291. <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0454-3>.
- [10] A. Wachtel, Self-activated luminescence of  $\text{M}^{2+}$  niobates and tantalates, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 534–538.
- [11] A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology, Mater. Res. Innov. 4 (2000) 3–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>.
- [12] R.J. Cava, J.J. Krajewski, R.S. Roth, Low temperature coefficient bulk dielectrics in the  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  system, Mater. Res. Bull. 33 (1998) 527–532. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(98\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(98)00002-6).
- [13] L. Cai, J.C. Nino, Structure and dielectric properties of  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  (Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y), J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 3971–3976. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2007.02.077>.

- [14] R. Haugrud, T. Norby, Proton conduction in rare-earth ortho-niobates and ortho-tantalates, *Nat. Mater.* 5 (2006) 193–196. <https://doi.org/10.1038/nmat1591>.
- [15] P. Zhang, Y. Zhao, J. Liu, Z. Song, X. Wang, M. Xiao, Enhanced microwave dielectric properties of NdNbO<sub>4</sub> ceramic by Ta<sup>5+</sup> substitution, *J. Alloys Compd.* 640 (2015) 90–94. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2015.03.242>.
- [16] C. Ang, Z. Yu, H.J. Youn, C.A. Randall, A.S. Bhalla, L.E. Cross, M. Lanagan, Dielectric properties of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pyrochlore and zirconolite structure ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003) 3734–3736. <https://doi.org/10.1063/1.1575933>.
- [17] B. Jancar, M. Valant, D. Suvorov, Solid-state reactions occurring during the synthesis of CaTiO<sub>3</sub>–NdAlO<sub>3</sub> perovskite solid solutions, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1075–1082. <https://doi.org/10.1021/CM034972S>.
- [18] T.R.N. Kutty, S. Jayanthi, Improved microwave dielectric properties of (Mg<sub>1-(x+y)</sub>Ca<sub>x</sub>La<sub>y</sub>)(Ti<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 122902. <https://doi.org/10.1063/1.1883333>.
- [19] S.-F. Wang, Y.-C. Hsu, J.P. Chu, C.-H. Wu, Hexagonal Ba(Ti<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> ceramics: Microstructural evolution and microwave dielectric properties, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 042909–3. <https://doi.org/10.1063/1.2168665>.
- [20] M. Ivanova, S. Ricote, W.A. Meulenberg, R. Haugrud, M. Ziegner, Effects of A- and B-site (co-)acceptor doping on the structure and proton conductivity of LaNbO<sub>4</sub>, *Solid State Ionics.* 213 (2012) 45–52. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2011.06.012>.
- [21] T. Mokkelbost, I. Kaus, R. Haugrud, T. Norby, T. Grande, M.-A. Einarsrud, High-temperature proton-conducting lanthanum ortho-niobate-based materials. Part II: Sintering properties and solubility of alkaline earth oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 879–886. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02232.x>.
- [22] A.M. Frolov, A.A. Evdokimov, Isothermal section of the CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system at 1553K, *Russ. J. Inorg. Chem.* 32 (1987) 3056–3059. <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:A1987L319300036> (accessed July 12, 2021).
- [23] Z.K. Huang, D.S. Yan, T.Y. Tien, I.W. Chen, Phase relationships in the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SrO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, *Mater. Lett.* 11 (1991) 286–290. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90204-J](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90204-J).
- [24] J. Qiu, C. Liu, Z. Liu, D. Zhu, Y. Wang, M. Jiang, Phase equilibria in the CaO–La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system at 1823, 1773, and 1673K, *J. Asian Ceram. Soc.* in proceed (2020). <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1789288>.
- [25] J. Blamey, J.G. Yao, Y. Arai, P. Fennell, Enhancement of natural limestone sorbents for calcium looping processes, in: *Calcium Chem. Looping Technol. Power Gener. Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>)*, Elsevier Inc., 2015: pp. 73–105. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-243-4.00005-7>.

- 
- [26] T. Yamada, M. Yoshimura, S. Sōmiya, Reinvestigation of the Solidification Point of CaO by Digital Pyrometry, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) C-243-C-245.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07350.x>.
- [27] T. Noguchi, M. Mizuno, W.M. Conn, Fundamental research in refractory system with a solar furnace-ZrO<sub>2</sub>-CaO system, *Sol. Energy.* 11 (1967) 145–152.  
[https://doi.org/10.1016/0038-092x\(67\)90022-9](https://doi.org/10.1016/0038-092x(67)90022-9).
- [28] M. Foex, Measurement of the solidification points of several refractory oxides by means of a solar furnace, *Sol. Energy.* 9 (1965) 61–67. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(65\)90162-3](https://doi.org/10.1016/0038-092X(65)90162-3).
- [29] J. Hlaváč, Inorganic Chemistry Division: Commission On High Temperatures And Refractory Materials: Melting Temperatures Of Refractory Oxides:Part I, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 681–688. <https://doi.org/10.1351/pac198254030681>.
- [30] D. Manara, R. Böhrer, L. Capriotti, A. Quaini, Z. Bao, K. Boboridis, L. Luzzi, A. Janssen, P. Pöml, R. Eloirdi, R.J.M. Konings, On the melting behaviour of calcium monoxide under different atmospheres: A laser heating study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1623–1636.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.12.018>.
- [31] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, tom 2, 5th ed., Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
- [32] M.C. Verbraeken, E. Suard, J.T.S. Irvine, Order and disorder in Ca<sub>2</sub>ND<sub>0.90</sub>H<sub>0.10</sub> - A structural and thermal study, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2088–2096.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.05.062>.
- [33] M. Galván-Ruiz, J. Hernández, L. Baños, J. Noriega-Montes, M.E. Rodríguez-García, Characterization of Calcium Carbonate, Calcium Oxide, and Calcium Hydroxide as Starting Point to the Improvement of Lime for Their Use in Construction, *J. Mater. Civ. Eng.* 21 (2009) 694–698. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0899-1561\(2009\)21:11\(694\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0899-1561(2009)21:11(694)).
- [34] L. Chen, X. Ge, Y. Long, M. Zhou, H. Wang, X. Chen, Crystallization and properties of high calcium glass-ceramics synthesized from ferromanganese slag, *J. Non. Cryst. Solids.* 532 (2020) 119864. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119864>.
- [35] M. Rezakazemi, Z. Zhang, Desulfurization Materials, in: *Compr. Energy Syst.*, Elsevier Inc., 2018: pp. 944–979. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00263-7>.
- [36] D.M. Marinković, M. V. Stanković, A. V. Veličković, J.M. Avramović, M.R. Miladinović, O.O. Stamenković, V.B. Veljković, D.M. Jovanović, Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 56 (2016) 1387–1408. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.007>.
- [37] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel.* 87 (2008) 2798–2806. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019>.
- [38] J.S.J. Ling, Y.H. Tan, N.M. Mubarak, J. Kansedo, A. Saptoru, C. Nolasco-Hipolito, A review



- of heterogeneous calcium oxide based catalyst from waste for biodiesel synthesis, *SN Appl. Sci.* 1 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0843-3>.
- [39] D.L. Perry, *Handbook of Inorganic Compounds*, 2nd ed., CRC Press, Taylor & Francis Group: Boca Raton, 2011. <https://www.routledge.com/Handbook-of-Inorganic-Compounds/Perry/p/book/9781439814611> (accessed June 23, 2021).
- [40] J.P. Coutures, M.H. Rand, Melting Temperatures of Refractory Oxides: Part II Lanthanoid Sesquioxides, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1461–1482. <https://doi.org/10.1351/pac198961081461>.
- [41] R.M. Douglass, Crystallographic Data. 111. Neodymium Sesquioxide  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , Form ,A, *Anal. Chem.* 28 (1956) 551–552. <https://doi.org/10.1021/ac50161a048>.
- [42] J.O. Blomeke, W.T. Ziegler, The Heat Content, Specific Heat and Entropy of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_{11}$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  Between 30 and 900°C, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 5099–5102. <https://doi.org/10.1021/ja01155a025>.
- [43] H.W. Goldstein, P.N. Walsh, D. White, Rare earths. I. Vaporization of  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ : Dissociation energies of gaseous  $\text{LaO}$  and  $\text{NdO}$ , *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1400–1404. <https://doi.org/10.1021/j100826a029>.
- [44] G.C. Fitzgibbon, D. Pavone, C.E. Holley, Enthalpy of Formation of  $\text{Nd}_2\text{O}_2$ -Hexagonal, *J. Chem. Eng. Data.* 13 (1968) 547–548. <https://doi.org/10.1021/je60039a030>.
- [45] G.Y. Adachi, N. Imanaka, The binary rare earth oxides, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1479–1514. <https://doi.org/10.1021/cr940055h>.
- [46] B. Umesh, B. Eraiah, H. Nagabhushana, B.M. Nagabhushana, G. Nagaraja, C. Shivakumara, R.P.S. Chakradhar, Synthesis and characterization of spherical and rod like nanocrystalline  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  phosphors, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1146–1151. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.143>.
- [47] C. Artini, M. Pani, J.R. Plaisier, G.A. Costa, Structural study of Nd oxidation by means of in-situ synchrotron X-ray diffraction ( $400 \leq T \leq 700$  °C), *Solid State Ionics.* 257 (2014) 38–41. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2014.01.034>.
- [48] P. Aldebert, J.P. Traverse, Etude par diffraction neutronique des structures de haute temperature de  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 303–323. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(79\)90095-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(79)90095-3).
- [49] M. Zinkevich, Thermodynamics of rare earth sesquioxides, *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007) 597–647. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.09.002>.
- [50] J.P. Coutures, The  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Nd}_2\text{O}_3$  Phase Diagram, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 105–107. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb09645.x>.
- [51] J. Coutures, A. Rouanet, R. Verges, M. Foex, Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases ( $1400^\circ\text{C} < T < T_{\text{Liquide}}$ ), *J. Solid State Chem.* 17 (1976) 171–182.

- 4596(76)90218-8.
- [52] I. Warshaw, R. Roy, Polymorphism of the rare earth sesquioxides, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 2048–2051. <https://doi.org/10.1021/J100828A030>.
- [53] R.S. Roth, S.J. Schneider, Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part 1. Polymorphism of the Oxides of the Trivalent Rare-Earth Ions, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys. Chem.* 64A (1960) 309–316.
- [54] J. Tong, L. Eyring, The evolution of a thin, amorphous neodymium hydroxide film to the C-type oxide—an HREM study, *J. Alloys Compd.* 225 (1995) 139–141. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07079-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07079-2).
- [55] M. Langlet, R.D. Shannon, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by a new chemical vapour deposition technique, *Thin Solid Films.* 186 (1990) L1–L5. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(90\)90512-C](https://doi.org/10.1016/0040-6090(90)90512-C).
- [56] M. Zawadzki, L. Kępiński, Synthesis and characterization of neodymium oxide nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 380 (2004) 255–259. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2004.03.053>.
- [57] M. Zawadzki, Microwave-assisted synthesis and characterization of ultrafine neodymium oxide particles, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 297–300. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2007.04.060>.
- [58] R. Bazzi, A. Brenier, P. Perriat, O. Tillement, Optical properties of neodymium oxides at the nanometer scale, *J. Lumin.* 113 (2005) 161–167. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2004.09.120>.
- [59] B. Zhaorigetu, G. Ridi, L. Min, Preparation of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by tartrate route, *J. Alloys Compd.* 427 (2007) 235–237. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2006.02.059>.
- [60] P.P. Fedorov, M. V. Nazarkin, R.M. Zakalyukin, On polymorphism and morphotropism of rare earth sesquioxides, *Crystallogr. Reports* 2002 472. 47 (2002) 281–286. <https://doi.org/10.1134/1.1466504>.
- [61] K.I. Slovetskaya, R. V. Dmitriev, A.M. Rubinshtein, K.M. Minachev, Chemisorption of hydrogen on neodymium oxide, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 22 (1973) 2622–2624. <https://doi.org/10.1007/BF00926123>.
- [62] A.A. Tolstopyatova, Y. Ch'i-chüan, L.S. Gorshkova, Catalytic properties of samarium oxide with respect to the dehydrogenation and dehydration of alcohols and the dehydrogenation of tetralin, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 13 (1964) 6–9. <https://doi.org/10.1007/BF01179557>.
- [63] K.M. Minachev, O.K. Atal'yan, Transformation of metamer esters on neodymium and erbium oxides, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 29 (1980) 1308–1312. <https://doi.org/10.1007/BF00950578>.
- [64] K.M. Minachev, M.A. Markov, V.I. Bogomolov, F.E. Énglina, Transformation of cyclic alcohols on neodymium oxide, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 13 (1964) 10–13.

- <https://doi.org/10.1007/BF01179558>.
- [65] I.R. Konenko, A. Nadzhm, A.A. Tolstopyatova, G. V. Samsonov, G.N. Makarenko, Catalytic properties of the rare earth metals (Sc, Nd), their hydrides, carbides, and oxides in the reaction of high-temperature para-ortho conversion of hydrogen, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* 20 (1971) 84–88. <https://doi.org/10.1007/BF00849325>.
- [66] K.D. Campbell, H. Zhang, J.H. Lunsford, Methane Activation by the Lanthanide Oxides., *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 750–753. <https://doi.org/10.1021/j100314a032>.
- [67] D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, Dielectric constants of binary rare-earth compounds, *J. Phys. Condens. Matter.* 12 (2000) 3113–3118. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/13/319>.
- [68] V.S. Dharmadhikari, A. Goswami, Dielectric properties of electron-beam-evaporated Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films, *Thin Solid Films.* 87 (1982) 119–126. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(82\)90266-8](https://doi.org/10.1016/0040-6090(82)90266-8).
- [69] T.M. Pan, J. Der Lee, W.H. Shu, T. Te Chen, Structural and electrical properties of neodymium oxide high- k gate dielectrics, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 232908. <https://doi.org/10.1063/1.2402237>.
- [70] T.-M. Pan, T.-Y. Yu, C.-C. Wang, High-k Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NdTiO<sub>3</sub> Charge Trapping Layers for Nonvolatile Memory Metal-SiO<sub>2</sub>-High-k-SiO<sub>2</sub>-Silicon Devices, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) G218. <https://doi.org/10.1149/1.2967718>.
- [71] R. Sarma, D. Saikia, P. Saikia, P.K. Saikia, B. Baishya, Pentacene based thin film transistors with high-k dielectric Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a gate insulator, *Brazilian J. Phys.* 40 (2010) 357–360. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332010000300019>.
- [72] B. Umesh, B. Eraiah, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, D. V. Sunitha, B.M. Nagabhushana, C. Shivakumara, J.L. Rao, R.P.S. Chakradhar, Thermoluminescence and EPR studies of nanocrystalline Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ni<sup>2+</sup> phosphor, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 93 (2012) 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.082>.
- [73] A. Dorris, C. Sicard, M.C. Chen, A.B. McDonald, C.J. Barrett, Stabilization of neodymium oxide nanoparticles via soft adsorption of charged polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 3357–3365. <https://doi.org/10.1021/am200515q>.
- [74] Y. Chen, L. Yang, C. Feng, L.P. Wen, Nano neodymium oxide induces massive vacuolization and autophagic cell death in non-small cell lung cancer NCI-H460 cells, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 337 (2005) 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2005.09.018>.
- [75] T. Morimoto, M. Nagao, F. Tokuda, The relation between the amounts of chemisorbed and physisorbed water on metal oxides, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 243–248. <https://doi.org/10.1021/j100721a039>.
- [76] H. Hamano, Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, M. Nagao, Adsorption of water on Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: protecting a Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample from hydration through surface fluoridation, *Langmuir.* 16 (2000) 6961–6967. <https://doi.org/10.1021/la0001169>.

- [77] M. Nagao, H. Hamano, K. Hirata, R. Kumashiro, Y. Kuroda, Hydration Process of Rare-Earth Sesquioxides Having Different crystal Structures, *Langmuir*. 19 (2003) 9201–9209. <https://doi.org/10.1021/la020954y>.
- [78] I. Nowak, M. Ziolk, Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis, (1999). <https://doi.org/10.1021/cr9800208>.
- [79] R.L. Orr, High-temperature Heat Contents of Tantalum and Niobium Oxides, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 2808–2809. <https://doi.org/10.1021/ja01108a005>.
- [80] R.S. Roth, J.L. Waring, Phase equilibrium relations in the binary system bismuth sesquioxide-niobium pentoxide, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 66A (1962) 451. <https://doi.org/10.6028/jres.066a.046>.
- [81] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schulte, The Modifications of Niobium Pentoxide, *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 5 (1966) 40–52. <https://doi.org/10.1002/anie.196600401>.
- [82] C. Nico, M.R.N. Soares, J. Rodrigues, M. Matos, R. Monteiro, M.P.F. Graça, M.A. Valente, F.M. Costa, T. Monteiro, Sintered NbO powders for electronic device applications, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 4879–4886. <https://doi.org/10.1021/jp110672u>.
- [83] M.R.N. Soares, S. Leite, C. Nico, M. Peres, A.J.S. Fernandes, M.P.F. Graça, M. Matos, R. Monteiro, T. Monteiro, F.M. Costa, Effect of processing method on physical properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 501–506. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.10.024>.
- [84] C. Valencia-Balvín, S. Pérez-Walton, G.M. Dalpian, J.M. Osorio-Guillén, First-principles equation of state and phase stability of niobium pentoxide, *Comput. Mater. Sci.* 81 (2014) 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.07.032>.
- [85] R.A. Rani, A.S. Zoofakar, A.P. O’Mullane, M.W. Austin, K. Kalantar-Zadeh, Thin films and nanostructures of niobium pentoxide: Fundamental properties, synthesis methods and applications, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 15683–15703. <https://doi.org/10.1039/c4ta02561j>.
- [86] R. Gruehn, Eine weitere neue Modifikation des niobpentoxids, *J. Less-Common Met.* 11 (1966) 119–126. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(66\)90076-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(66)90076-2).
- [87] I.P. Zibrov, V.P. Filonenko, P.E. Werner, B.O. Marinder, M. Sundberg, A New High-Pressure Modification of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *J. Solid State Chem.* 141 (1998) 205–211. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7954>.
- [88] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects, *Prog. Mater. Sci.* 80 (2016) 1–37. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.001>.
- [89] S. Ramakrishna, A. Le Viet, M. V. Reddy, R. Jose, B.V.R. Chowdari, Nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> polymorphs by electrospinning for rechargeable lithium batteries, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 664–671. <https://doi.org/10.1021/jp9088589>.
- [90] A. Le Viet, R. Jose, M. V. Reddy, B.V.R. Chowdari, S. Ramakrishna, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photoelectrodes

- for dye-sensitized solar cells: Choice of the polymorph, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 21795–21800. <https://doi.org/10.1021/jp106515k>.
- [91] B.M. Gatehouse, A.D. Wadsley, The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide, *Acta Crystallogr.* 17 (1964). <https://doi.org/10.1107/s0365110x6400384x>.
- [92] W. Mertin, S. Andersson, R. Gruehn, Über die Kristallstruktur von  $M\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , *J. Solid State Chem.* 1 (1970). [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90124-6).
- [93] S. Andersson, The Crystal Structure of  $N\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , prepared in the presence of small amounts of LiF, *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.* 351 (1967). <https://doi.org/10.1002/zaac.19673510114>.
- [94] E.I. Ko, J.G. Weissman, Structures of niobium pentoxide and their implications on chemical behavior, *Catal. Today*. 8 (1990) 27–36. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)87005-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)87005-N).
- [95] K.J. Griffith, A.C. Forse, J.M. Griffin, C.P. Grey, High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Bronze Phases, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016). <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04345>.
- [96] S. Tamura, High-pressure phase research on  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , *J. Mater. Sci.* 7 (1972) 298–302. <https://doi.org/10.1007/BF00555631>.
- [97] D. Bach, H. Störmer, R. Schneider, D. Gerthsen, J. Verbeeck, EELS investigations of different niobium oxide phases, *Microsc. Microanal.* 12 (2006) 416–423. <https://doi.org/10.1017/S1431927606060521>.
- [98] L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, O.Y. Kravchenko, V. V Akhnazarova, The invar effect and the devil's staircase in alkali and alkaline earth niobates, *Crystallogr. Reports*. 51 (2006) 87–95. <https://doi.org/10.1134/S1063774506010160>.
- [99] E.Z. Kurmaev, A. Moewes, O.G. Bureev, I.A. Nekrasov, V.M. Cherkashenko, M.A. Korotin, D.L. Ederer, Electronic structure of niobium oxides, *J. Alloys Compd.* 347 (2002) 213–218. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00765-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00765-X).
- [100] D.D.A.B. Filho, D.W. Franco, P.P.A. Filho, O.L. Alves, Niobia films: Surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2607–2616. <https://doi.org/10.1023/A:1004361420740>.
- [101] J.W. Schultze, M.M. Lohrengel, Stability, reactivity and breakdown of passive films. Problems of recent and future research, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2499–2513. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00347-9](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00347-9).
- [102] R. Brayner, F. Bozon-Verduraz, Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: Morphology, structure, defects and quantum size effect, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1457–1466. <https://doi.org/10.1039/b210055j>.
- [103] S. Sathasivam, B.A.D. Williamson, S.A. Althabaiti, A.Y. Obaid, S.N. Basahel, M. Mokhtar, D.O. Scanlon, C.J. Carmalt, I.P. Parkin, Chemical vapor deposition synthesis and optical properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  thin films with hybrid functional theoretical insight into the band structure and band gaps, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 18031–18038.

- <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00907>.
- [104] S. Dhawan, T. Dhawan, A.G. Vedeshwar, Growth of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quantum dots by physical vapor deposition, *Mater. Lett.* 126 (2014) 32–35. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.107>.
- [105] M. Kovendhan, D.P. Joseph, P. Manimuthu, S. Ganesan, S. Sambasivam, P. Maruthamuthu, S.A. Suthanthiraraj, C. Venkateswaran, R. Mohan, Spray deposited Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film electrodes for fabrication of dye sensitized solar cells, *Trans. Indian Inst. Met.* 64 (2011) 185–188. <https://doi.org/10.1007/s12666-011-0036-2>.
- [106] Z. Weibin, W. Weidong, W. Xueming, C. Xinlu, Y. Dawei, S. Changle, P. Liping, W. Yuying, B. Li, The investigation of NbO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electronic structure by XPS, UPS and first principles methods, *Surf. Interface Anal.* 45 (2013) 1206–1210. <https://doi.org/10.1002/sia.5253>.
- [107] M. Maček, B. Orel, Electrochromism of sol-gel derived niobium oxide films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 54 (1998) 121–130. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00062-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00062-2).
- [108] M.P.F. Graça, A. Meireles, C. Nico, M.A. Valente, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanosize powders prepared by sol-gel-Structure, morphology and dielectric properties, *J. Alloys Compd.* 553 (2013) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.128>.
- [109] G.E. Cavigliasso, M.J. Esplandiu, V.A. Macagno, Influence of the forming electrolyte on the electrical properties of tantalum and niobium oxide films: An EIS comparative study, *J. Appl. Electrochem.* 28 (1998) 1213–1219. <https://doi.org/10.1023/A:1003449917148>.
- [110] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, Development of dielectric properties of niobium oxide, tantalum oxide, and aluminum oxide based nanolayered materials, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) F35. <https://doi.org/10.1149/1.1343106>.
- [111] M.A. Aegerter, Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 68 (2001) 401–422. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00372-X](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00372-X).
- [112] T. Maruyama, S. Arai, Electrochromic properties of niobium oxide thin films prepared by radio-frequency magnetron sputtering method, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 869–870. <https://doi.org/10.1063/1.109884>.
- [113] N. Özer, M.D. Rubin, C.M. Lampert, Optical and electrochemical characteristics of niobium oxide films prepared by sol-gel process and magnetron sputtering: A comparison, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 40 (1996) 285–296. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00147-6](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00147-6).
- [114] A. Pawlicka, M. Atik, M.A. Aegerter, Synthesis of multicolor Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coatings for electrochromic devices, *Thin Solid Films.* 301 (1997) 236–241. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(96\)09583-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(96)09583-1).
- [115] E.D.A. Costa, C.O. Avellaneda, A. Pawlicka, Alternative Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–TiO<sub>2</sub> thin films for electrochromic devices, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1407–1410. <https://doi.org/10.1023/A:1017576125092>.

- [116] Y. Huang, Y. Zhang, X. Hu, Structural, morphological and electrochromic properties of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films deposited by reactive sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 77 (2003) 155–162. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00318-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00318-5).
- [117] E. Pehlivan, F.Z. Tepehan, G.G. Tepehan, Comparison of optical, structural and electrochromic properties of undoped and WO<sub>3</sub>-doped Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films, in: *Solid State Ionics*, Elsevier, 2003: pp. 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.021>.
- [118] R. Romero, E.A. Dalchiele, F. Martín, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, Electrochromic behaviour of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films with different morphologies obtained by spray pyrolysis, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 222–229. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.012>.
- [119] E. Barea, X. Xu, V. González-Pedro, T. Ripollés-Sanchis, F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, Origin of efficiency enhancement in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coated titanium dioxide nanorod based dye sensitized solar cells, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3414–3419. <https://doi.org/10.1039/c1ee01193f>.
- [120] R. Jose, V. Thavasi, S. Ramakrishna, Metal Oxides for Dye-Sensitized Solar Cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 289–301. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02870.x>.
- [121] H. Cui, G. Zhu, Y. Xie, W. Zhao, C. Yang, T. Lin, H. Gu, F. Huang, Black nanostructured Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with improved solar absorption and enhanced photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 11830–11837. <https://doi.org/10.1039/c5ta01544h>.
- [122] K. Tanabe, Catalytic application of niobium compounds, in: *Catal. Today*, Elsevier, 2003: pp. 65–77. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00343-7).
- [123] M.Q. Fan, L.X. Sun, Y. Zhang, F. Xu, J. Zhang, H. liang Chu, The catalytic effect of additive Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on the reversible hydrogen storage performances of LiBH<sub>4</sub> - MgH<sub>2</sub> composite, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.09.012>.
- [124] N. Kurioka, D. Watanabe, M. Haneda, T. Shimanouchi, T. Mizushima, N. Kakuta, A. Ueno, T. Hanaoka, Y. Sugi, Preparation of niobium oxide films as a humidity sensor, *Catal. Today.* 16 (1993) 495–501. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80090-N](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80090-N).
- [125] J. Choi, J.H. Lim, S. Rho, D. Jahng, J. Lee, K.J. Kim, Nanoporous niobium oxide for label-free detection of DNA hybridization events, *Talanta.* 74 (2008) 1056–1059. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.007>.
- [126] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, J. Breme, Nanostructured niobium oxide coatings influence osteoblast adhesion, *J. Biomed. Mater. Res. - Part A.* 79 (2006) 166–175. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.30823>.
- [127] D. Velten, E. Eisenbarth, N. Schanne, J. Breme, Biocompatible Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared by means of the sol-gel process, in: *J. Mater. Sci. Mater. Med., J Mater Sci Mater Med*, 2004: pp. 457–461. <https://doi.org/10.1023/B:JMSM.0000021120.86985.f7>.
- [128] G. Ramírez, S.E. Rodil, H. Arzate, S. Muhl, J.J. Olaya, Niobium based coatings for dental implants, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2555–2559.

- <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.021>.
- [129] R. Praveena, V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Fluorescence spectroscopy of  $\text{Sm}^{3+}$  ions in  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5$  glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 403 (2008) 3527–3534. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.05.027>.
- [130] S. Sanghi, S. Rani, A. Agarwal, V. Bhatnagar, Influence of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  on the structure, optical and electrical properties of alkaline borate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 120 (2010) 381–386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.016>.
- [131] M.P.F. Graça, M.A. Valente, M.G.F. Da Silva, The electric behavior of a lithium-niobate-phosphate glass and glass-ceramics, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 1137–1144. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-3652-6>.
- [132] H. Lin, S. Jiang, J. Wu, F. Song, N. Peyghambarian, E.Y.B. Pun,  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  glasses for optical waveguide laser and amplifier, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 36 (2003) 812–817. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/7/307>.
- [133] F.T. Aquino, J.L. Ferrari, S.J.L. Ribeiro, A. Ferrier, P. Goldner, R.R. Gonçalves, Broadband NIR emission in novel sol-gel  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$  glass ceramic planar waveguides for photonic applications, *Opt. Mater. (Amst.)* 35 (2013) 387–396. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.029>.
- [134] A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, Y. Watanabe, Thermal and optical properties of  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  high refractive index glasses, *Opt. Mater. Express.* 4 (2014) 710. <https://doi.org/10.1364/ome.4.000710>.
- [135] W. Wong-Ng, W. Laws, K.R. Talley, Q. Huang, Y. Yan, J. Martin, J.A. Kaduk, Phase equilibria and crystal chemistry of the  $\text{CaO-1/2Nd}_2\text{O}_3\text{-CoO}_z$  system at 885 °C in air, *J. Solid State Chem.* 215 (2014) 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.03.012>.
- [136] T. V. Aksenova, A.S. Urusova, V.A. Cherepanov, Phase Equilibria and Structure of Complex Oxides in the  $1/2 \text{Nd}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$  System in Air at 1373 K, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 94 (2020) 2495–2501. <https://doi.org/10.1134/S0036024420120031>.
- [137] M. Ibrahim, N.F.H. Bright, J.F. Rowland, The binary system  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 329–334.
- [138] A. Jongejan, A.L. Wilkins, Phase relationships in the high-lime part of the system  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$ , *J. Less-Common Met.* 19 (1969) 203–208.
- [139] T.A. Vanderah, W. Febo, J.Y. Chan, R.S. Roth, J.M. Loezos, L.D. Rotter, R.G. Geyer, D.B. Minor, Phase equilibria and dielectric behavior in the  $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3\text{:Nb}_2\text{O}_5$  system, *J. Solid State Chem.* 155 (2000) 78–85. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8894>.
- [140] R.C. Pullar, The synthesis, properties, and applications of columbite niobates ( $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ): A critical review, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 563–577. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02919.x>.
- [141] Y.J. Hsiao, C.W. Liu, B.T. Dai, Y.H. Chang, Sol-gel synthesis and the luminescent properties



- of  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  phosphor powders, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 698–701.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.142>.
- [142] Y. Zhang, C. Liu, G. Pang, S. Jiao, S. Zhu, D. Wang, D. Liang, S. Feng, Hydrothermal synthesis of a  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_6$  hierarchical micro/nanostructure and its enhanced photocatalytic activity, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 1275–1282. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900853>.
- [143] I.S. Cho, S.T. Bae, D.H. Kim, K.S. Hong, Effects of crystal and electronic structures of  $\text{ANb}_2\text{O}_6$  (A=Ca, Sr, Ba) metaniobate compounds on their photocatalytic  $\text{H}_2$  evolution from pure water, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 12954–12960.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.057>.
- [144] K.C. Mathai, S. Vidya, A. John, S. Solomon, J.K. Thomas, Structural, optical, and compactness characteristics of nanocrystalline  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  synthesized through an autoigniting combustion method, *Adv. Condens. Matter Phys.* 2014 (2014) 1–6.  
<https://doi.org/10.1155/2014/735878>.
- [145] Y.-C. Chen, M.-Z. Weng, K.-C. Chang, Effect of sintering temperature and time on microwave dielectric properties of  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014) 844–851. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1655-7>.
- [146] H. Li, C. Wang, H. Wang, D. Zhang, N. Zhang, Low-frequency dielectric properties of  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  ceramics over a wide temperature range, *Ceram. Int.* 41 (2015) 14773–14779.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.209>.
- [147] K. Scheunemann, H. Müller-Buschbaum, Zur kristallstruktur von  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , *J. Inorg. Nucl. Chem.* 36 (1974) 1965–1970. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(74\)80709-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(74)80709-8).
- [148] N. Ishizawa, F. Marumo, S. Iwai, M. Kimura, T. Kawamura, Compounds with perovskite-type slabs. III. The structure of a monoclinic modification of  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 36 (1980) 763–766.  
<https://doi.org/10.1107/S0567740880004487>.
- [149] J.K. Yamamoto, A.S. Bhalla, Microwave dielectric properties of layered perovskite  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  single-crystal fibers, *Mater. Lett.* 10 (1991) 497–500. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(91\)90215-R](https://doi.org/10.1016/0167-577X(91)90215-R).
- [150] H.G. Kim, D.W. Hwang, J. Kim, Y.G. Kim, J.S. Lee, Highly donor-doped (110) layered perovskite materials as novel photocatalysts for overall water splitting, *Chem. Commun.* 2 (1999) 1077–1078. <https://doi.org/10.1039/a902892g>.
- [151] J. Leitner, M. Hampl, K. Růžička, M. Straka, D. Sedmidubský, P. Svoboda, Heat capacity, enthalpy and entropy of strontium niobate  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  and calcium niobate  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , *Thermochim. Acta.* 475 (2008) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.06.010>.
- [152] L. Zhang, H. Fu, C. Zhang, Y. Zhu, Effects of  $\text{Ta}^{5+}$  substitution on the structure and photocatalytic behavior of the  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  photocatalyst, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 3126–3133. <https://doi.org/10.1021/jp074092r>.

- [153] S. Liang, L. Wen, G. Liu, S. Zhu, R. Yuan, L. Wu, Comparative study of photocatalytic activities of  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  nanopolyhedra and  $\text{TiO}_2$ : Degradations of benzene and methyl orange, *Catal. Today*. 201 (2013) 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.009>.
- [154] H. Ning, H. Yan, M.J. Reece, Piezoelectric strontium niobate and calcium niobate ceramics with super-high curie points, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1409–1413. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03587.x>.
- [155] J. Yang, M. Zhao, M. Shahid, J. Feng, C. Wan, W. Pan, Electronic structure, anisotropic elastic and thermal properties of monoclinic  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , *Ceram. Int.* 42 (2016) 9426–9432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.02.169>.
- [156] J.C. Zhang, Y.J. Liu, X. Yan, H. Di Zhang, J. Zhang, X. Wang, W.P. Han, Y.Z. Long, X.Y. Sun, Multicolor Tuning in Room-Temperature Self-Activated  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  Submicroplates by Lanthanide Doping, *ChemPhysChem*. 18 (2017) 269–273. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600998>.
- [157] J. Cummings, S. Simonsen, The crystal structure of calcium niobate ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ), *Am. Mineral.* 55 (1970) 90–97.
- [158] E. Husson, Y. Repelin, Nguyen Quy Dao, H. Brusset, Characterization of different bondings in some divalent metal niobates of columbite structure, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 1199–1206. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90174-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90174-X).
- [159] R.C. Pullar, J.D. Breeze, N.M. Alford, Characterization and microwave dielectric properties of  $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$  ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2466–2471. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00458.x>.
- [160] Y.C. Liou, M.H. Weng, C.Y. Shiue,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  ceramics prepared by a reaction-sintering process, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 133 (2006) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.04.046>.
- [161] L. Macalik, M. Maczka, J. Hanuza, P. Godlewska, P. Solarz, W. Ryba-Romanowski, A.A. Kaminskii, Spectroscopic properties of the  $\text{CaNb}_2\text{O}_6:\text{Pr}^{3+}$  single crystal, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 232–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.248>.
- [162] J. Leitner, K. Růžička, D. Sedmidubský, P. Svoboda, Heat capacity, enthalpy and entropy of calcium niobates, *J. Therm. Anal. Calorim.* 95 (2009) 397–402. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9245-2>.
- [163] A. Jongejan, Phase relationships in the high-lime part of the system  $\text{CaO}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , *J. Less-Common Met.* 19 (1969) 193–202. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(69\)90095-2](https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90095-2).
- [164] S.D. Ross, The vibrational spectrum of monoclinic calcium pyroniobate, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 32 (1976) 1331–1334. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(76\)80175-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(76)80175-4).
- [165] J.T. Lewandowski, I.J. Pickering, A.J. Jacobson, Hydrothermal synthesis of calcium - niobium and tantalum oxides with the pyrochlore structure, *Mater. Res. Bull.* 27 (1992) 981–988. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90199-A](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90199-A).

- [166] M. Hervieu, F. Studer, B. Raveau, Perovskite type oxides of system Ca-Nb-O, *J. Solid State Chem.* 22 (1977) 273–289. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(77\)90004-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(77)90004-4).
- [167] L.M.D. Cranswick, W.G. Mumme, I.E. Grey, R.S. Roth, P. Bordet, A new octahedral tilt system in the perovskite phase  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ , *J. Solid State Chem.* 172 (2003) 178–187. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00011-2](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00011-2).
- [168] P. Khatri, B. Behera, R.N.P. Choudhary, Structural and impedance properties of  $\text{Ca}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  ceramics, *J. Phys. Chem. Solids.* 70 (2009) 385–389. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2008.11.006>.
- [169] I. Levin, L.A. Bendersky, J.P. Cline, R.S. Roth, T.A. Vanderah, Octahedral tilting and cation ordering in perovskite-like  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9=3\cdot\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  polymorphs, *J. Solid State Chem.* 150 (2000) 43–61. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8547>.
- [170] I. Levin, J.Y. Chan, R.G. Geyer, J.E. Maslar, T.A. Vanderah, Cation ordering types and dielectric properties in the complex perovskite  $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ , *J. Solid State Chem.* 156 (2001) 122–134. <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8971>.
- [171] L.A. Bendersky, I. Levin, R.S. Roth, A.J. Shapiro,  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--CaTiO}_3$ : Phase equilibria and microstructures, *J. Solid State Chem.* 160 (2001) 257–271. <https://doi.org/10.1006/JSSC.2001.9244>.
- [172] 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. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15663.x>.
- [173] G. Garton, B.M. Wanklyn, Crystal growth and magnetic susceptibility of some rare-earth compounds - Part 1 Crystal growth, *J. Mater. Sci.* 3 (1968) 395–401. <https://doi.org/10.1007/BF00550983>.
- [174] H.J. Rossell, Fluorite-related phases  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$ , Ln = rare earth, Y or Sc, M = Nb, Sb, or Ta. II. Structure determination, *J. Solid State Chem.* 27 (1979) 115–122. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90150-6](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90150-6).
- [175] J.G. Allpress, H.J. Rossell, Fluorite-related phases  $\text{Ln}_3\text{MO}_7$ , Ln = rare earth, Y, or Sc, M = Nb, Sb, or Ta. I. Crystal chemistry, *J. Solid State Chem.* 27 (1979) 105–114. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90149-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90149-X).
- [176] A.N. Klimenko, Y.S. Kozlov, V.S. Sergeev, E.A. Pastukhov, High temperature phase transitions in rare-earth element niobates  $\text{R}_3\text{NbO}_7$ , *Thermochim. Acta.* 209 (1992) 331–338. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80211-E](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80211-E).
- [177] Y. Doi, Y. Harada, Y. Hinatsu, Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides  $\text{Ln}_3\text{NbO}_7$  (Ln=lanthanides), *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 709–715. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2008.12.012>.
- [178] L. Cai, J.C. Nino, Synchrotron and neutron powder diffraction study of phase transition in weberite-type  $\text{Nd}_3\text{NbO}_7$  and  $\text{La}_3\text{NbO}_7$ , *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2263–2271.

- <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2011.06.017>.
- [179] H.P. Rooksby, E.A.D. White, The structures of 1:1 compounds of rare earth oxides with niobia and tantalum, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 888–890.  
<https://doi.org/10.1107/s0365110x63002395>.
- [180] L.L. Kukueva, L.A. Ivanova, Y.U. Venevtsev, Ferroelastics with the fergusonite type structure, *Ferroelectrics.* 55 (1984) 129–133. <https://doi.org/10.1080/00150198408015351>.
- [181] Y. Ishibashi, K. Hara, A. Sawada, The ferroelastic transition in some scheelite-type crystals, *Phys. B+C.* 150 (1988) 258–264. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(88\)90130-1](https://doi.org/10.1016/0378-4363(88)90130-1).
- [182] A. Sawada, Y. Ishibashi, K. Hara, High pressure raman scattering study of  $\text{LaNbO}_4$  and  $\text{NdNbO}_4$ , *Ferroelectrics.* 96 (1989) 25–27. <https://doi.org/10.1080/00150198908216738>.
- [183] H. Yamauchi, S. Tsunekawa, S. Tomiyoshi, T. Fukuda, T. Kamiyama, H. Asano, Anomalous Paramagnetic Property of  $\text{NdNbO}_4$  Single Crystals, *J. Phys. Soc. Japan.* 59 (1990) 2602–2603. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.59.2602>.
- [184] G.L. Catchen, I.D. Williams, D.M. Spaar, S.J. Wukitch, J.M. Adams, Highly asymmetric electric-field gradients at the Nb sites in ferroelastic  $\text{GdNbO}_4$  and  $\text{NdNbO}_4$ , *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1138–1141. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1138>.
- [185] S. Tsunekawa, T. Kamiyama, K. Sasaki, H. Asano, T. Fukuda, Precise structure analysis by neutron diffraction for  $\text{RNbO}_4$  and distortion of  $\text{NbO}_4$  tetrahedra, *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* 49 (1993) 595–600. <https://doi.org/10.1107/S0108767392013035>.
- [186] M. Omori, Y. Kobayashi, T. Hirai, Dilatometric behavior of martensitic transformation of  $\text{NdNbO}_4$  polycrystals, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 719–721.  
<https://doi.org/10.1023/A:1004761418633>.
- [187] D.-W. Kim, D.-K. Kwon, S.H. Yoon, K.S. Hong, Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Ortho-Niobates with Ferroelasticity, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3861–3864.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01302.x>.
- [188] P. Sarin, R.W. Hughes, D.R. Lowry, Z.D. Apostolov, W.M. Kriven, High-temperature properties and ferroelastic phase transitions in rare-earth niobates ( $\text{LnNbO}_4$ ), *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 3307–3319. <https://doi.org/10.1111/jace.13095>.
- [189] H. Brunckova, H. Kolev, M. Kanuchova, X-ray photoelectron spectroscopy study of neodymium niobate and tantalate precursors and thin films, *Surf. Interface Anal.* 51 (2019) 326–335. <https://doi.org/10.1002/sia.6583>.
- [190] K.A. Gingerich, H.E. Bair, Relation Between Ionic Radii and Transformation Temperature in Rare Earth Niobates, *Adv. X-Ray Anal.* 7 (1963) 22–30.  
<https://doi.org/10.1154/s037603080000238x>.
- [191] G. Nikiforova, A. Khoroshilov, A. Tyurin, V. Gurevich, K. Gavrichev, Heat capacity and thermodynamic properties of lanthanum orthoniobate, *J. Chem. Thermodyn.* (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.041>.

- [192] F. Wu, P. Wu, Y. Zhou, X. Chong, J. Feng, The thermo-mechanical properties and ferroelastic phase transition of  $\text{RENbO}_4$  ( $\text{RE} = \text{Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Yb}$ ) ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 2727–2740. <https://doi.org/10.1111/jace.16926>.
- [193] V.S. Stubičan, High-Temperature Transitions in Rare-Earth Niobates and Tantalates, *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 55–58. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb15654.x>.
- [194] G.J. McCarthy, X-ray studies of  $\text{RENbO}_4$  compounds, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 27 (1971) 2285–2286. <https://doi.org/10.1107/s0567740871005697>.
- [195] L.H. Brixner, J.F. Whitney, F.C. Zumsteg, G.A. Jones, Ferroelasticity in the  $\text{LnNbO}_4$ -type rare earth niobates, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 17–24. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90084-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90084-8).
- [196] S. Tsunekawa, M. Suezawa, H. Takei, New type ferroelastic behaviour of  $\text{NdNbO}_4$  Crystals, *Phys. Status Solidi.* 40 (1977) 437–446. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210400209>.
- [197] H. Takei, S. Tsunekawa, Growth and properties of  $\text{LaNbO}_4$  and  $\text{NdNbO}_4$  single crystals, *J. Cryst. Growth.* 38 (1977) 55–60. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(77\)90372-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(77)90372-4).
- [198] S. Tsunekawa, H. Takei, Twinning structure of ferroelastic  $\text{LaNbO}_4$  and  $\text{NdNbO}_4$  crystals, *Phys. Status Solidi.* 50 (1978) 695–702. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210500240>.
- [199] M. Tanaka, R. Saito, D. Watanabe, Symmetry determination of the room-temperature form of  $\text{LnNbO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ) by convergent-beam electron diffraction, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 36 (1980) 350–352. <https://doi.org/10.1107/S0567739480000800>.
- [200] C. Keller, K.H. Walter, Ternäre oxide des americiums und einiger seltener erden vom typ  $\text{A}_x^{\text{III}}\text{BO}_3$ , *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27 (1965) 1247–1251. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(65\)80086-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(65)80086-0).
- [201] P.N. Iyer, A.J. Smith, Double oxides containing niobium, tantalum, or protactinium. III. Systems involving the rare earths, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 740–746. <https://doi.org/10.1107/s0365110x67003639>.
- [202] E. Orgaz, A. Huanosta, Electric transport properties of the  $\beta\text{-LnNb}_3\text{O}_9$  phases ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, and Nd}$ ), *J. Solid State Chem.* 97 (1992) 65–73. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90010-S](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90010-S).
- [203] A.M. Abakumov, R. V. Shpanchenko, E. V. Antipov, Synthesis and properties of niobium bronzes  $\text{R}_{1+x}\text{Nb}_3\text{O}_9$  ( $\text{R} = \text{La, Ce, Nd}$ ), *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 97–103. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)00100-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)00100-6).
- [204] D.O. Mishchuk, O.I. V'yunov, O. V. Ovchar, A.G. Belous, Structural and dielectric properties of solid solutions of sodium niobate in lanthanum and neodymium niobates, *Inorg. Mater.* 40 (2004) 1324–1330. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0019-y>.
- [205] Z. Zhang, C.J. Howard, B.J. Kennedy, K.S. Knight, Q. Zhou, Crystal structure of  $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Pr}$ ) and phase transition in  $\text{Nd}_{1/3}\text{NbO}_3$ , *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 1846–1851. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2007.03.029>.

- [206] S. Roudeau, F. Weill, S. Pechev, J.-M. Bassat, J.-C. Grenier, Electron microscopy and structural studies of  $\text{Nd}_{1/3}\text{NbO}_3$ , *Comptes Rendus Chim.* 11 (2008) 734–740. <https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2007.10.002>.
- [207] P. Zhang, Y. Zhao, Influence of  $\text{Sm}^{3+}$  substitutions for  $\text{Nd}^{3+}$  on the microwave dielectric properties of  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{NbO}_4$  ( $x = 0.02-0.15$ ) ceramics, *J. Alloys Compd.* 654 (2016) 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.064>.
- [208] Y. Chen, H. Wang, L. Pang, H. Zhou, X. Yao, Effect of  $\text{Zn}^{2+}$  substitution on sintering behavior and dielectric properties of  $\text{NdNbO}_4$  ceramics, in: *Ferroelectrics*, 2010: pp. 61–68. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.484724>.
- [209] P. Zhang, Y. Zhao, X. Wang, The relationship between bond ionicity, lattice energy, coefficient of thermal expansion and microwave dielectric properties of  $\text{Nd}(\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{O}_4$  ceramics, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 10932–10938. <https://doi.org/10.1039/c5dt01343g>.
- [210] P. Zhang, Y. Zhao, J. Liu, Z. Song, M. Xiao, X. Wang, Correlation of crystal structure and microwave dielectric properties of  $\text{Nd}_{1.02}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_{0.988}\text{O}_4$  ceramic, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 5053–5057. <https://doi.org/10.1039/c5dt00020c>.
- [211] A. Nadiri, G. Le Flem, C. Delmas, Lithium intercalation in  $\text{Ln}_{1/3}\text{NbO}_3$  perovskite-type phases ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ), *J. Solid State Chem.* 73 (1988) 338–347. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(88\)90118-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(88)90118-1).
- [212] M. Nakayama, M. Wakihara, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Investigation on the arrangement of lithium ions in  $\text{Li}_x\text{La}_{1/3}\text{NbO}_3$  with perovskite structure, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 14648–14653. <https://doi.org/10.1021/jp052142r>.
- [213] S. Ebisu, T. Sogabe, M. Hayashi, S. Nagata, Electrical resistivity in carrier-doped  $\text{RNb}_3\text{O}_9$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  and  $\text{Nd}$ ), *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 869–874. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00399-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00399-6).
- [214] S. Vasala, M. Karppinen,  $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  perovskites: A review, *Prog. Solid State Chem.* 43 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.08.001>.
- [215] X. Yin, Y. Wang, F. Huang, Y. Xia, D. Wan, J. Yao, Excellent red phosphors of double perovskite  $\text{Ca}_2\text{LaMO}_6:\text{Eu}$  ( $\text{M}=\text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) with distorted coordination environment, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 3324–3328. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2011.10.032>.
- [216] J. Zhu, Z. Xia, Y. Zhang, M.S. Molochev, Q. Liu, Structural phase transitions and photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Ca}_{(2-x)}\text{Ba}_x\text{LaNbO}_6$  phosphors, *Dalt. Trans.* 44 (2015) 18536–18543. <https://doi.org/10.1039/C5DT03430B>.
- [217] Z. Lu, H. Wang, D. Yu, T. Huang, L. Wen, M. Huang, L. Zhou, Q. Wang, Synthesis and luminescence properties of a double perovskite  $\text{Ca}_2\text{LaNbO}_6:\text{Mn}^{4+}$  deep-red phosphor, *Opt. Laser Technol.* 108 (2018) 116–123. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2018.06.062>.
- [218] L. Qin, D. Wei, Y. Huang, S. Il Kim, Y.M. Yu, H.J. Seo, Triple-layered perovskite niobates  $\text{CaRNb}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{or Y}$ ): New self-activated oxides, *Inorg. Chem.*

- 52 (2013) 10407–10413. <https://doi.org/10.1021/ic401854r>.
- [219] B. Pilarek, A.J. Pelczarska, I. Szczygieł, Phase equilibria in the CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system up to 1600 °C: New experimental results, *Ceram. Int.* 45 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.031>.
- [220] D. Edwards, Phase diagram determination of ceramic systems, in: *Methods Phase Diagr. Determ.*, Elsevier Science Ltd, 2007: pp. 341–360. <https://doi.org/10.1016/B978-008044629-5/50010-0>.
- [221] Match! Reference List, (n.d.). <http://www.crystalimpact.com/match/references.htm> (accessed July 12, 2018).
- [222] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Appl. Crystallogr.* 20 (1987) 79–83.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889887087090>.
- [223] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.
- [224] H.M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.* 2 (1969) 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>.
- [225] A. Boultif, D. Louer, Indexing of powder diffraction patterns for low-symmetry lattices by the successive dichotomy method, *J. Appl. Crystallogr.* (1991).  
<https://doi.org/10.1107/S0021889891006441>.
- [226] E.M. Kuznetsova, L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, The polymorphism of niobium pentoxide and the properties of alkali metal niobates for ferroelectric piezoceramics, *Tech. Phys. Lett.* 2001 273. 27 (2001) 189–192.  
<https://doi.org/10.1134/1.1359821>.
- [227] R. Kodama, Y. Terada, I. Nakai, S. Komaba, N. Kumagai, Electrochemical and In Situ XAFS-XRD Investigation of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A583. <https://doi.org/10.1149/1.2163788>.
- [228] F.E. Rohrer, A.K. Larsson, Twinning and defects in N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 56 (2000) 780–784. <https://doi.org/10.1107/S0108768100003657>.
- [229] R.S. Roth, J.L. Waring, Phase Equilibria as Related to Crystal Structure in the System Niobium Pentoxide-Tungsten Trioxide, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Phys. Chem.* 70A (1966) 281–303. <https://doi.org/10.6028/jres.070A.025> (accessed July 29, 2021).
- [230] G.A. Adadurov, O.N. Breusov, A.N. Dremin, V.N. Dropyshev, S. V. Pershin, Phase transitions of shock-compressed T–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and H–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Combust. Explos. Shock Waves* 1974 74. 7 (1971) 503–506. <https://doi.org/10.1007/BF00740686>.
- [231] J.M. Jehng, I.E. Wachs, Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides, *Chem. Mater.* 3 (2002) 100–107. <https://doi.org/10.1021/CM00013A025>.
- [232] N. Noma, M. Hamano, Preparation of new photosensitive Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gel films modified with

- benzoylacetone and properties of heat-treated films, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2012 642. 64 (2012) 297–303. <https://doi.org/10.1007/S10971-012-2857-9>.
- [233] M. Ristić, S. Popović, S. Musić, Sol-gel synthesis and characterization of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powders, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2658–2663. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2004.03.041>.
- [234] B. Orel, M. Maček, J. Grdadolnik, A. Meden, In situ UV-Vis and ex situ IR spectroelectrochemical investigations of amorphous and crystalline electrochromic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films in charged/discharged states, *J. Solid State Electrochem.* 1998 24. 2 (1998) 221–236. <https://doi.org/10.1007/S100080050092>.
- [235] M. Paulis, M. Martín, D.B. Soria, A. Díaz, J.A. Odriozola, M. Montes, Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone, *Appl. Catal. A Gen.* 180 (1999) 411–420. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00379-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00379-2).
- [236] F.F.P. Medeiros, M.F. V. Moura, A.G.P. da Silva, C.P. Souza, K.K.P. Gomes, U.U. Gomes, The thermal decomposition of monohydrated ammonium oxotris (oxalate) niobate, *Brazilian J. Chem. Eng.* 23 (2006) 531–538. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322006000400011>.
- [237] S.M. Masloboeva, G.I. Kadyrova, L.G. Arutyunyan, Synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 〈B〉 solid precursors and LiNbO<sub>3</sub> 〈B〉 batches and their phase compositions, *Russ. J. Inorg. Chem.* 2016 614. 61 (2016) 412–419. <https://doi.org/10.1134/S0036023616040148>.
- [238] W. Gu, D.W. Bousfield, C.P. Tripp, Formation of calcium carbonate particles by direct contact of Ca(OH)<sub>2</sub> powders with supercritical CO<sub>2</sub>, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3312. <https://doi.org/10.1039/b607184h>.
- [239] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rekas, Structural properties of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–BaCO<sub>3</sub> system derived from IR and Raman spectroscopy, *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 151–156. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(01\)00703-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(01)00703-7).
- [240] S. Uma, J. Gopalakrishnan, K<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ca<sub>2-x</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, a Layered Perovskite Series with Variable Interlayer Cation Density, and LaCaNb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, a Novel Layered Perovskite Oxide with No Interlayer Cations, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 332–339. <https://doi.org/10.1006/JSSC.1993.1042>.
- [241] A. Dutta, S. Saha, P. Kumari, T.P. Sinha, S. Shannigrahi, Crystal structure and X-ray photoemission spectroscopic study of A<sub>2</sub>LaMO<sub>6</sub> (A=Ba, Ca; M=Nb, Ta), *J. Solid State Chem.* 229 (2015) 296–302. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2015.06.020>.
- [242] G.A. Costa, C. Artini, A. Ubaldini, M.M. Carnasciali, P. Mele, R. Masini, Phase stability study of the pseudobinary system Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=1350°C), in: *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008: pp. 101–104. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8744-x>.
- [243] A.D. Mighell, Conventional cells: monoclinic I- and C-centered cells, *Acta Crystallogr. Sect. B.* 59 (2003) 300–302. <https://doi.org/10.1107/S0108768103002829>.
- [244] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in



- halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [245] B. Pilarek, M. Ptak, J. Hanuza, I. Szczygieł, G. Leniec, S.M. Kaczmarek, Structural, vibrational and magnetic properties of high-temperature  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  solid solution, *J. Solid State Chem.* 304 (2021) 122620. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2021.122620>.
- [246] B. Pilarek, M. Ptak, D. Stefańska, A. Watras, P. Peksa, A. Sieradzki, I. Szczygieł, J. Hanuza, Optical properties of  $\text{Nd}^{3+}$  ions in  $(\text{Ca}_4\text{Nb}_2)_{1-x}\text{Nd}_{2x}\text{O}_{9-6x}$  solid solution, *J. Mol. Struct.* 1250 (2022) 131715. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2021.131715>.
- [247] M. Mączka, M. Ptak, A. Majchrowski, J. Hanuza, Raman and IR spectra of  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  and  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  single crystals, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 209–213.  
<https://doi.org/10.1002/jrs.2668>.
- [248] R.J.C. Lima, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, F.E.A. Melo, J.M. Filho, S. Lanfredi, Temperature-dependent Raman spectra of  $\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{NbO}_3$  ceramics, *J. Raman Spectrosc.* 36 (2005) 28–32. <https://doi.org/10.1002/jrs.1262>.
- [249] D. Zhou, L.-X. Pang, J. Guo, H. Wang, X. Yao, C. Randall, Phase evolution, phase transition, raman spectra, infrared spectra, and microwave dielectric properties of low temperature firing  $(\text{K}_{(0.5x)}\text{Bi}_{(1-0.5x)})(\text{Mo}_{(x)}\text{V}_{(1-x)})\text{O}_4$  ceramics with scheelite related str, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 12733–8. <https://doi.org/10.1021/ic201862e>.
- [250] H.R. Xia, H.C. Chen, H. Yu, K.X. Wang, B.Y. Zhao, Vibrational Spectra of a  $\text{K}_{0.30}\text{Na}_{0.10}\text{Sr}_{0.48}\text{Ba}_{0.32}\text{Nb}_2\text{O}_6$  Single Crystal Studied by Raman and Infrared Reflectivity Spectroscopy, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 210 (1998) 47–59.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199811\)210:1<47::AID-PSSB47>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199811)210:1<47::AID-PSSB47>3.0.CO;2-W).
- [251] P. Kamkum, N. Atiwongsangthong, R. Muanghlua, N. Vittayakorn, Application of chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing calcium niobate ( $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ) powder, *Ceram. Int.* 41 (2015) S69–S75. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.189>.
- [252] J. Bezjak, A.M. Abakumov, A. Rečnik, M. Maček Kržmanc, B. Jančar, D. Suvorov, The local structure and composition of  $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based oxycarbonates, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1823–1828. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2010.06.003>.
- [253] G. Wang, X. Han, M. Song, G. Wang, X. Long, Growth and optical characterizations of  $(\text{Ba}_{0.32}\text{Sr}_{0.68})_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  crystal, *Mater. Lett.* (2006). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.126>.
- [254] D. Stošić, S. Bennici, V. Pavlović, V. Rakić, A. Auroux, Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--MeO}_2$  (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides, *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 337–345.  
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2014.03.033>.
- [255] G. Yao, P. Liu, Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of  $(1-x)\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--}x\text{CaTiO}_3$  ceramics, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 547–551.  
<https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2009.09.062>.

- [256] R. Yuvakkumar, S.I. Hong, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: novel synthesis and characterization, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 73 (2014) 511–517. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3629-0>.
- [257] J.E. Rodrigues, D.M. Bezerra, R.C. Costa, P.S. Pizani, A.C. Hernandez, Raman signatures of monoclinic distortion in (Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>3</sub>CaNb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> complex perovskites, *J. Raman Spectrosc.* 48 (2017) 1243–1249. <https://doi.org/10.1002/jrs.5195>.
- [258] P.P. Ma, H. Gu, X.M. Chen, Determination of 1:2 ordered domain boundaries in Ba[(Co, Zn, Mg)<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>]O<sub>3</sub> dielectric ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1299–1304. <https://doi.org/10.1111/jace.14107>.
- [259] G. Blasse, A.F. Corsmit, Vibrational spectra of 1:2 ordered perovskites, *J. Solid State Chem.* 10 (1974) 39–45. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90007-3).
- [260] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, Determination of niobium-oxygen bond distances and bond orders by Raman spectroscopy, *Solid State Ionics.* 45 (1991) 201–213. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90153-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90153-3).
- [261] P. Godlewska, L. Macalik, J. Lorenc, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski, J. Hanuza, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, G. Leniec, Optical and magnetic properties of neodymium(III)six-coordinate complexes of 2,6-lutidine N-oxide derivatives, *J. Solid State Chem.* 276 (2019) 294–301. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.05.018>.
- [262] G. Dieke, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, Wiley, New York, 1968.
- [263] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic Energy Levels in the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4424. <https://doi.org/10.1063/1.1669893>.
- [264] W.T. Carnall, G.L. Goodman, K. Rajnak, R.S. Rana, A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>, *J. Chem. Phys.* 90 (1989) 3443. <https://doi.org/10.1063/1.455853>.
- [265] E. Pecoraro, J.A. Sampaio, L.A.O. Nunes, S. Gama, M.L. Baesso, Spectroscopic properties of water free Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped low silica calcium aluminosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 277 (2000) 73–81. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00316-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00316-1).
- [266] J. Suresh Kumar, K. Pavani, S.R. Gavinho, M. Seshadri, V. Anjos, M.J.V. Bell, F.N. Freire, M.A. Valente, M.J. Soares, M.P.F. Graça, Temperature dependent upconversion and spectroscopic properties of Nd<sup>3+</sup> doped barium bismuth tellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 498 (2018) 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.05.031>.
- [267] I. Carrasco, L. Laversenne, S. Bigotta, A. Toncelli, M. Tonelli, A.I. Zagumennyi, M. Pollnau, Super-quadratic Upconversion Luminescence of Nd<sup>3+</sup> Ions in GdVO<sub>4</sub> and LaSc<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Laser Crystals, in: *Laser Congr. 2019 (ASSL, LAC, LS&C)*, OSA Tech. Dig. (Optical Soc. Am. 2019), OSA - The Optical Society, 2019: p. paper JTu3A.34. <https://doi.org/10.1364/ASSL.2019.JTu3A.34>.
- [268] Z. Zhang, X. Duan, B. Qiu, Z. Yang, D. Cai, P. He, D. Jia, Y. Zhou, Review Preparation and

- anisotropic properties of textured structural ceramics: A review, *J. Adv. Ceram.* 8 (2019) 289–332. <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0325-5>.
- [269] B.H. Venkataraman, K.B.R. Varma, Microstructural, dielectric, impedance and electric modulus studies on vanadium - Doped and pure strontium bismuth niobate ( $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ) ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 16 (2005) 335–344. <https://doi.org/10.1007/S10854-005-1144-8>.
- [270] M. Ptak, B. Pilarek, A. Watras, P. Godlewska, I. Szczygieł, J. Hanuza, Structural, vibrational and optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Gd}_3\text{NbO}_7$  niobates – The mechanism of their structural phase transition, *J. Alloys Compd.* 810 (2019) 151892. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.151892>.
- [271] S. Landi, I.R. Segundo, E. Freitas, M. Vasilevskiy, J. Carneiro, C.J. Tavares, Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, *Solid State Commun.* 341 (2022) 114573. <https://doi.org/10.1016/J.SSC.2021.114573>.
- [272] P. Makuła, M. Pacia, W. Macyk, How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817. [https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL\\_FILE/JZ8B02892\\_LIVESLIDES.MP4](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.8B02892/SUPPL_FILE/JZ8B02892_LIVESLIDES.MP4).
- [273] P. Remya Mohan, V. Vidyadharan, E. Sreeja, C. Joseph, N. V. Unnikrishnan, P.R. Biju, Judd–Ofelt analysis, structural and spectroscopic properties of sol–gel derived  $\text{LaNbO}_4:\text{Dy}^{3+}$  phosphors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 10250–10261. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6792-y>.

## Wykaz dorobku naukowego stanowiącego podstawę pracy

*Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR)*

1. **Pilarek B.**, Ptak M., Stefańska D., Watras A., Peksa P., Sieradzki A., Szczygieł I., Hanuza J., *Optical properties of Nd<sup>3+</sup> ions in (Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x</sub>O<sub>9-6x</sub> solid solution*, J. Mol. Struct. (2022) 1250(1), 131715. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131715> (IF<sub>2021</sub>: 3,841)
2. **Pilarek B.**, Ptak M., Hanuza J., Szczygieł I., Leniec G., Kaczmarek S.M., *Structural, vibrational and magnetic properties of high-temperature (Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x</sub>O<sub>9-6x</sub> solid solution*, J. Solid State Chem. (2021) 304, 122620. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122620> (IF<sub>2021</sub>: 3,656)
3. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Phase equilibria in the CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system up to 1600 °C: New experimental results*, Ceram. Int. (2019) 45(2A) 1562-1568. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.031> (IF<sub>2019</sub>: 3,830)
4. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Characterization of niobium(V) oxide received from different sources*, J. Therm. Anal. Calorim. (2017) 130 (77-83). <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6300-x> (IF<sub>2017</sub>: 2,209)

**SUMARYCZNY IMPACT FACTOR: 13,536***Zgłoszenia patentowe*

1. **B. Pilarek**, I. Szczygieł, *Sposób roztwarzania tlenku niobu, nr zgłoszenia patentowego* Patent RP nr PL 241132 (udzielony 20.05.2022r.)

*Udział w konferencjach naukowych*

1. Szczygieł I., **Pilarek B.**, *New solid solutions and phase equilibria in the subsolidus region of CaO–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ternary system*, The 13th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Palermo (Włochy), 19-22.09.2022r.
2. **Pilarek B.**, Szczygieł I., *Structural aspects of the formation of solid solutions in the Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>–Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*, 13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane (Poland) 2-6.09.2018r.
3. **Pilarek B.**, Szczygieł I., *Experimental investigations of phase relations in Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pseudobinary system*, 13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane (Poland) 2-6.09.2018r.
4. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Zależności fazowe w układzie CaO–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*, 60. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław (Poland) 17-21.09.2017 r.

5. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Characterization of niobium(V) oxide derived from different sources*, 11th International Seminar on Thermal Analysis and Calorimetry to the memory of Prof. St. Bretsznajder, Płock (Poland) 26-28.09.2016 r.

## Wykaz dorobku naukowego

*Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR)*

1. **Pilarek B.**, Ptak M., Stefańska D., Watras A., Peksa P., Sieradzki A., Szczygieł I., Hanuza J., *Optical properties of  $Nd^{3+}$  ions in  $(Ca_4Nb_2)_{1-x}Nd_{2x}O_{9-6x}$  solid solution*, J. Mol. Struct. (2022) 1250(1), 131715. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.131715> (IF<sub>2021</sub>: 3,841)
2. **Pilarek B.**, Ptak M., Hanuza J., Szczygieł I., Leniec G., Kaczmarek S.M., *Structural, vibrational and magnetic properties of high-temperature  $(Ca_4Nb_2)_{1-x}Nd_{2x}O_{9-6x}$  solid solution*, J. Solid State Chem. (2021) 304, 122620. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122620> (IF<sub>2021</sub>: 3,656)
3. Ptak M., **Pilarek B.**, Watras A., Godlewska P., Szczygieł I., Hanuza J., *Structural, vibrational and optical properties of  $Eu^{3+}$ -doped  $Gd_3NbO_7$  niobates - The mechanism of their structural phase transition*, J. Alloys Compd (2019) 810151892. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151892> (IF<sub>2019</sub>: 4,650)
4. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Phase equilibria in the  $CaO-Nb_2O_5$  system up to 1600 °C: New experimental results*, Ceram. Int. (2019) 45(2A) 1562-1568. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.031> (IF<sub>2019</sub>: 3,830)
5. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Characterization of niobium(V) oxide received from different sources*, J. Therm. Anal. Calorim. (2017) 130 (77-83). <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6300-x> (IF<sub>2017</sub>: 2,209)
6. **Pilarek B.**, Rycerz L., Szczygieł I., *Thermodynamic and transport properties of the  $HoBr_3-KBr$  pseudo-binary system*, J. Therm. Anal. Calorim. (2016) 125: 1125. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5496-5> (IF<sub>2016</sub>: 1,953)
7. **Pilarek B.**, Rycerz L., Chojnacka I., Gaune-Escard M., *Enthalpies of mixing in the  $LaI_3-MI$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) binary systems*, J. Chem. Eng. Data 60 (2015) 2629–2635. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00288> (IF<sub>2015</sub>: 1,835)
8. **Pilarek B.**, Salamon B., Kapala J., *Calculation and optimization of  $LaBr_3-MBr$  (Li-Cs) phase diagrams by CALPHAD method*, CALPHAD 47 (2014) 211-218. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2014.10.005> (IF<sub>2014</sub>: 1,370)

**SUMARYCZNY IMPACT FACTOR: 23,254**

---

*Zgłoszenia patentowe*

1. **B. Pilarek**, I. Szczygieł, *Sposób roztwarzania tlenku niobu*, nr zgłoszenia patentowego Patent RP nr PL 241132 (udzielony 20.05.2022r.)

*Udział w konferencjach naukowych*

1. Szczygieł I., **Pilarek B.**, *New solid solutions and phase equilibria in the subsolidus region of  $\text{CaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  ternary system*, The 13th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Palermo (Włochy), 19-22.09.2022r.
2. **Pilarek B.**, Szczygieł I., *Structural aspects of the formation of solid solutions in the  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{-Nd}_2\text{O}_3$  system*, 13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane (Poland) 2-6.09.2018r.
3. **Pilarek B.**, Szczygieł I., *Experimental investigations of phase relations in  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  pseudobinary system*, 13th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis, Zakopane (Poland) 2-6.09.2018r.
4. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Roztworzenie  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  poprzez stapianie z  $\text{K}_2\text{CO}_3$* , VII Międzyuczelniane Forum Hydrometalurgii i Procesów Wysokotemperaturowych, Stara Morawa (Poland), 13-15.10.2017r.
5. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Zależności fazowe w układzie  $\text{CaO-Nb}_2\text{O}_5$* , 60. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław (Poland) 17-21.09.2017 r.
6. **Pilarek B.**, Pelczarska A.J., Szczygieł I., *Characterization of niobium(V) oxide derived from different sources*, 11th International Seminar on Thermal Analysis and Calorimetry to the memory of Prof. St. Bretsznajder, Płock (Poland) 26-28.09.2016 r.
7. Pelczarska A., **Pilarek B.**, Szczygieł I.; *Thermal characterization of phases in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  system*, 12th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis and 5th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, Zakopane (Poland) 6-10.09.2015 r.
8. **Pilarek B.**, Rycerz L., Szczygieł I.; *Thermodynamic and transport properties of the  $\text{HoBr}_3\text{-KBr}$  binary system*, 12th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis of the Polish Society of Calorimetry and Thermal Analysis and 5th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, Zakopane (Poland) 6-10.09.2015 r.
9. Rycerz L., **Pilarek B.**; *Molowa entalpia mieszania w ciekłych układach  $\text{LaI}_3\text{-MI}$  ( $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ )*; IV Międzyuczelniane Forum Hydrometalurgii i Procesów Wysokotemperaturowych; Łagów (Poland) 26-28.09.2014r.

10. Salamon B., **Pilarek B.**, Rycerz L., Kapała J., Gaune-Escard M.; *Phase diagram of NdI<sub>3</sub>-RbI pseudo-binary system. Thermodynamic properties of solid compounds*; The 2th Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry; Wilno (Lithuania) 27-30.08.2013r.
11. **Pilarek B.**, Kapała J.; *TbCl<sub>3</sub>-LaCl<sub>3</sub> phase diagram*; The 4th Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovak Thermoanalytical Conference, Pardubice (Czech Republic), 24-27.06.2013r.
12. Chojnacka I., Salamon B., **Pilarek B.**, Rycerz L., Kapała J., Gadzuric S., Gong W., Gaune-Escard M.; *Lanthanide-alkali metal halide systems: characterization, phase diagram calculation and prediction of phase diagram topology*; MSDG's (Molten Salt Discussion Group) Summer Research Meeting; 9-11.07.2013r.
13. **Pilarek B.**, Kapała J.; *Wykres fazowy TbCl<sub>3</sub>-LaCl<sub>3</sub>*; II Międzyuczelniane Forum Hydrometalurgii i Procesów Wysokotemperaturowych; Świeradów Zdrój (Poland) 26-28.10.2012r.

*Udział w projektach badawczych:*

- Wykonawca w projekcie badawczym IUPAC: *Mutual Solubility of Rare Earth Metal (Sc, Y, Lanthanides) Bromides in Molten Alkali Bromides* (Project No. 2013-034-1-500). <https://iupac.org/project/2013-034-1-500> (od 2013r.)
- *Badania własne UEW*