

Streszczenie

Struktura i nieporządek w boranach ziem rzadkich $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$: badania dyfrakcyjne w warunkach normalnych oraz w funkcji temperatury

Przedmiotem niniejszej pracy są związki boranów wapniowych zawierających ziemie rzadkie o formule $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (grupa przestrzenna $Pnma$, $Z = 4$), będących podrodziną związków $\text{A}_3\text{X}_2(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $X = \text{RE}$ lub Bi). Charakterystyczną cechą tych związków jest współdzielenie pozycji krystalograficznych (oznaczonych jako $M1$, $M2$ i $M3$; odpowiednie pozycje Wyckoffa to $8d$, $8d$ i $4c$) przez jony A i RE , co bywa również nazywane nieporządkiem substytucyjnym. Pozycje M są odseparowane od siebie jednostkami BO_3 , tworzącymi trójkąty z jonami tlenu w narożach oraz atomem boru w jego centrum. Omawiany typ struktury został odkryty ponad 40 lat temu, jednakże dopiero w ostatnich dziesięcioleciach materiały te zyskują coraz więcej uwagi ze względu na ich właściwości optyczne, przy czym dość często szczegóły strukturalne są traktowane pobieżnie. Przedstawiona praca ma za cel uzupełnienie tej luki.

Do niniejszej dysertacji seria związków $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ została zsyntetyzowana trzema metodami: metodą reakcji w ciele stałym (z lub bez następującego po niej stopienia produktu), wzrostu kryształów metodą Czochralskiego oraz metodą Pechiniego. Wyniki syntez zostały opisane w rozdziale 4. W przypadku materiałów syntezowanych metodą reakcji w ciele stałym, stopienie reagentu po wcześniejszym wygrzewaniu znacząco zwiększało szansę na powodzenie syntezy. Jako kryterium powodzenia syntezy przyjęto brak lub nieznaczną domieszkę obcych faz w kryształach. W przypadku udanych syntez, typowe fazy mniejszościowe miały formuły $\text{RECa}(\text{BO}_3)\text{O}$ i $\text{RECa}_4(\text{BO}_3)_3\text{O}$.

Seria jedenastu próbek $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ została wytypowana do dalszego badania, mianowicie: $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$. Ich struktura w warunkach normalnych została określona z wykorzystaniem proszkowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (PXRD) (rozdział 6). Osiem pomiarów zostało wykonanych w Europejskim Ośrodku Promieniowania Synchrotronowego (ESRF, Grenoble) na linii pomiarowej ID22 w wysokorozdzielczym trybie, natomiast trzy pomiary zostały przeprowadzone na dyfraktometrze laboratoryjnym w Instytucie Fizyki PAN. Różnice strukturalne w badanej serii związków zostały przedstawione w funkcji promienia jonowego ziemi rzadkiej obecnej w materiale. W szczególności, dla wszystkich badanych związków określone zostało obsadzenie ziemi rzadkiej w trzech możliwych pozycjach kationowych w strukturze (na dalszych stronach stosowane jest określenie schemat obsadzeń). Zestawienie otrzymanych wyników z danymi literaturowymi pozwoliło uzyskać model empiryczny przewidujący schemat obsadzeń w pozycjach M w związkach $\text{A}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$.

Dla związków jednofazowych (lub o szczątkowej ilości faz mniejszościowych), tj. dla boranów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ z $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}$, zostały wykonane pomiary PXRD w wysokich temperaturach (rozdział 7). Większość pomiarów została przeprowadzona w laboratoryjnych komorach wysokotemperaturowych, natomiast dla $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Eu}, \text{Er}$) badania wykonano na linii pomiarowej ID22, używając przystawki temperaturowej (urządzenie dmuchające gorącym powietrzem). Dla badanej serii zostały zanalizowane różnice i podobieństwa zmian stałych sieciowych wraz z temperaturą, natomiast dla próbek mierzonych

na linii synchrotronowej udało się wyznaczyć bardziej szczegółowe trendy zmian strukturalnych, w tym zmianę schematu obsadzeń pozycji kationowych w wysokich temperaturach. Wszystkie badane związki wykazują anizotropową rozszerzalność temperaturową. Dla większości związków można też zaobserwować temperaturę, powyżej której następują wyraźne zmiany charakteru anizotropii rozszerzalności temperaturowej. Dane uzyskane dla $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE = Eu, Er) pozwoliły wysunąć hipotezę, że opisane powyżej zjawisko jest powiązane z początkiem stopniowej zmiany schematu obsadzeń pozycji M wraz ze wzrostem temperatury. Zaobserwowane zjawisko jednak nie wydaje się być powiązane ze zmianą symetrii krystalicznej.

Typowym problemem pojawiającym się przy udokładnieniach struktury bazujących na danych proszkowych było otrzymywanie bardzo wysokich parametrów przemieszczenia dla atomów boru. W celu dokładniejszego zbadania przyczyn takich wyników, zostały przeprowadzone pomiary dyfrakcji rentgenowskiej na mono kryształach dla materiałów z RE = Pr, Nd, Gd, Eu, Ho, Sm (rozdział 8). Zebrane dane pozwoliły określić dwa typy nieporządku obecne w części jednostek BO_3 obecnych w komórce elementarnej oraz rozszczepienie pozycji kationowych. Modele strukturalne otrzymane z danych monokrystalicznych wykazywały dużo bardziej wiarygodne parametry przemieszczenia dla atomów boru niż wyniki z udokładnień proszkowych.

Katarzyna Kosyła