

## Streszczenie

### Wpływ zawartości metalu przejściowego na strukturę i rozszerzalność termiczną ortowanadanów $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$ (TM=Co, Ni, Cu)

Niniejsza rozprawa opisuje badania struktury i rozszerzalności termicznej wieloskładnikowych tlenków krystalizujących w strukturze typu whitlockite- $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Natura tych związków daje możliwość szerokiej modyfikacji składu chemicznego, co pozwala na dopasowanie ich właściwości poprzez odpowiednie podstawienie. W szczególności, obecne badania koncentrują się na trzech seriach nowych, blisko spokrewnionych związków,  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$  ( $0 \leq x \leq x_{lim}$ ), w których dwuwartościowe metale przejściowe (TM = Co, Ni, Cu) są podstawione do  $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ . Związki te zsyntetyzowano metodą reakcji w stanie stałym. Po podstawieniu metali przejściowych zaobserwowano wyraźną redukcję parametrów sieci  $a$  i  $c$ , a także objętość komórki elementarnej. Wyniki te są spójne z wcześniejszymi badaniami nad wpływem Co, Ni, Zn i Cu na strukturę krystaliczną  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Granica rozpuszczalności ( $x_{lim}$ ) została określona na podstawie zależności  $V(x)$ . Stwierdzono, że pozycja M5 jest preferowana dla podstawionego jonu metalu przejściowego, na co wskazuje udokładniona wartość obsadzenia. Struktury tych związków pozostają stabilne w szerokim zakresie temperatur (4-1150 K), nie wykazując oznak przejścia fazowego ani dekompozycji. Występowanie fluktuacji stosunku osiowego w funkcji temperatury pokazują, że sieć krystaliczna rozszerza się anizotropowo. Temperatura przegięcia (temperatura, w której zmienia się znak nachylenia stosunku osiowego komórki elementarnej) w wysokich temperaturach ma tendencję do zmniejszania się wraz ze wzrostem zawartości metalu przejściowego. W każdej serii związków zwiększenie zawartości metali przejściowych powoduje zmniejszenie objętościowej rozszerzalności cieplnej w temperaturze pokojowej i wzrost w najwyższej zmierzonej temperaturze. Dla wszystkich badanych materiałów  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{TM}_x(\text{VO}_4)_7$  znaczące zmiany objętościowej rozszerzalności cieplnej występują w pobliżu temperatury przegięcia, tzn. koreluje ona z ze zmianą kierunku anizotropii. Anizotropia rozszerzalności termicznej jest mniejsza dla przypadku podstawienia metalami przejściowymi w porównaniu do podstawienia metalami ziem rzadkich. Zastosowania optoelektroniczne mogą zyskać z powodu stwierdzonej niskiej anizotropii rozszerzalności zbadanych kryształów. Opisane wyniki sugerują możliwość zmniejszenia anizotropii poprzez podwójne podstawienie metalu ziem rzadkich i metalu przejściowego w stosunku do kryształu zawierającego jedynie metal ziem rzadkich.

12.06.2023

Houria Mosher