



Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Adrian Sulich

**Defekty struktury monokryształów
wybranych tlenków wieloskładnikowych
o wysokiej symetrii, zawierających metale ziem
rzadkich**

Praca doktorska

wykonana w Środowiskowym Laboratorium
Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych IFPAN

Promotor:

prof. dr hab. Wojciech Paszkowicz

Promotor pomocniczy:

dr Jarosław Domagała

Warszawa 2019

Podziękowania

Składam serdeczne podziękowania:

*Promotorowi tej pracy - **profesorowi Wojciechowi Paszkowiczowi** – za wszystkie cenne rady, uwagi i wskazówki, bez których by nie powstała;*

***doktorowi Jarosławowi Domagale** – za nauczanie mnie od podstaw techniki wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej, za pomoc w wykonaniu części eksperymentów, za wykonanie synchrotronowych topografii rentgenowskich monokryształów z rodziny $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ i za owocne dyskusje;*

***profesorom: Alexey’owi Shekhovtsov’owi** z Instytutu Monokryształów NANU w Charkowie i **Markowi Berkowskiemu** z Oddziału Fizyki Magnetyzmu IF PAN – za dostarczenie materiałów do badań;*

***doktorowi Jürgenowi Härtwigowi** z ESRF w Grenoble (Francja) –za pomoc w interpretacji zdjęć synchrotronowych topografii rentgenowskich wybranych monokryształów;*

***inżynierowi Jakubowi Turczyńskiemu** – za pocięcie i wyszlifowanie kryształu $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$;*

wszystkim Pracownikom SL1.3. oraz innych oddziałów i laboratoriów IF PAN, współpracujących z naszym zespołem – za pomoc i miłą atmosferę w pracy;

***Rodzinie** – za wsparcie.*

Spis treści

Streszczenie.....	vii
Abstract.....	viii
Wykaz skrótów i symboli	ix
I. WPROWADZENIE	1
I.1. Podstawowe rodzaje defektów występujących w kryształach.....	1
I.2. Materiały wybrane do badań	2
II. STAN WIEDZY O MATERIAŁACH WYBRANYCH DO BADAŃ.....	5
II.1. Otrzymywanie monokryształów tlenków z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	5
II.2. Struktura, zastosowania i badania dotyczące tlenków z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	7
II.2.1. Rodzina $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$	7
II.2.1.1. Struktura krystaliczna i zastosowania $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$	7
II.2.1.2. Stan badań nad $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$	10
II.2.2. Rodzina REVO_4	11
II.2.2.1. Struktura krystaliczna i zastosowania REVO_4	11
II.2.2.2. Stan badań nad REVO_4	11
II.2.3. Rodzina $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	13
II.2.3.1. Struktura krystaliczna i zastosowania $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	13
II.2.3.2. Stan badań nad $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	15
III. CEL I ZAKRES ROZPRAWY	17
IV. METODYKA EKSPERYMENTU	19
IV.1. Fizyczne podstawy dyfrakcji rentgenowskiej.....	19
IV.2. Zastosowana aparatura.....	21
IV.2.1. Dyfraktometr wysokorozdzielczy.....	21
IV.2.1.1. Źródło promieniowania	22
IV.2.1.2. Układ optyczny formujący wiązkę	22
IV.2.1.3. Uchwyt mocujący badany kryształ	23
IV.2.1.4. Układ detekcyjny	24
a) Konfiguracja dwuosiowa (<i>Double Axis</i>).....	25
b) Konfiguracja trójosiowa (<i>Triple Axis</i>).....	25

IV.2.2. Dyfraktometr proszkowy	25
IV.2.3. Synchrontron.....	26
IV.3. Zastosowane procedury eksperymentalne	26
IV.3.1. Przygotowanie próbek	26
IV.3.2. Technika pomiarów dyfrakcji wysokorozdzielczej	26
IV.3.2.1. Pomiar krzywych dyfrakcyjnych	27
a) Skany ω przy otwartym liczniku (Rocking Curve)	27
b) Skany ω z analizatorem	28
c) Skany $2\theta/\omega$	28
IV.3.2.2. Mapowanie węzła sieci odwrotnej	29
IV.3.2.3. Wyznaczanie map konturowych krzywych dyfrakcyjnych	31
IV.4. Zastosowane procedury interpretacji wyników	31
IV.5. Oszacowanie błędów pomiarowych	32
V. WYNIKI EKSPERYMENTU I ICH DYSKUSJA.....	34
V.1. Kryształy ortowanadanu $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	34
V.1.1. Parametry sieciowe domieszkowanych i niedomieszkowanych kryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	34
V.1.2. Ocena stopnia zdefektowania domieszkowanych i niedomieszkowanych monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	36
V.1.3. Struktura defektowa domieszkowanych i niedomieszkowanych monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	37
V.2. Ortowanadany z rodziny REVO_4	44
V.2.1. Parametry sieciowe REVO_4	44
V.2.2. Ocena stopnia zdefektowania monokryształów REVO_4	46
V.2.3. Struktura defektowa monokryształów REVO_4	48
V.3. Ortorborany z rodziny $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	56
V.3.1. Parametry sieciowe $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	56
V.3.2. Ocena stopnia zdefektowania monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	58
V.3.3. Struktura defektowa monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	60
V4. Dyskusja – porównanie wyników dla $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$	70
VI. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	77
Literatura.....	79
Dodatek. Modele matematyczne stosowane do interpretacji wyników	97

Streszczenie

Przedmiotem rozprawy są defekty struktury wybranych monokryształów $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (gdzie RE = kation metalu ziemi rzadkiej), reprezentujących układy krystalograficzne o stosunkowo wysokiej symetrii – odpowiednio: romboedryczny, tetragonalny i rombowy. Wymienione tlenki to obiecujące materiały, zwłaszcza z punktu widzenia rozwoju optoelektroniki. Dotychczasowa literatura im poświęcona dotyczyła głównie sposobów otrzymywania różnych odmian polimorficznych tych związków, ich potencjalnych zastosowań w technice, jak również właściwości optycznych, elektrycznych i magnetycznych, przejść fazowych, struktury rozważanej na poziomie komórki elementarnej etc. Publikacji o występujących w $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ defektach ukazało się niewiele, a wiedza o nich jest potrzebna, między innymi dlatego, że ułatwia optymalizowanie procesów wzrostu monokryształów pod kątem poprawy jakości otrzymywanego materiału.

Prace wykonane w ramach rozprawy obejmują: wstępną ocenę stopnia zdefektowania wytypowanych materiałów z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, wyznaczenie parametrów ich komórek elementarnych, sprawdzenie czystości fazowej oraz rozpoznanie i ilościowy opis tzw. defektów rozciągłych z uwzględnieniem ich przestrzennego rozkładu wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów. Zastosowana technika badawcza to głównie wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska wykorzystująca promieniowanie $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (1.5406 Å). Procedury eksperymentalne uwzględniają pomiar krzywych dyfrakcyjnych (tzw. skanów ω i $2\theta/\omega$) oraz map węzłów sieci odwrotnej refleksów symetrycznych i asymetrycznych. Dodatkowo wykorzystano dane z dyfrakcji proszkowej i rentgenowskie topografie synchrotronowe niektórych próbek. Stworzono i zastosowano model matematyczny umożliwiający całościowy opis profilu wygięć płaszczyzn krystalograficznych w monokryształach, a także modele do opisu rozkładu mikromozaiki oraz niejednorodności parametru sieciowego.

Abstract

Single-crystal defect structure of selected high-symmetrical, multi-component oxides, containing rare earths

The topic of the dissertation are defects of selected $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 and $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ monocrystals (where RE = rare earth metal cation) structure, representing crystallographic systems with a high symmetry - rhombohedral, tetragonal or orthorhombic. The above mentioned oxides are promising materials, especially for optoelectronic applications. The previous literature devoted to the oxides concerned mainly the methods of obtaining of these compounds in various crystalline shapes, their using in technology, as well as optical, electrical and magnetic properties, phase transitions, the structure considered at the unit cell level, etc. There are only few publications dealing with lattice defects. But everyone is aware that knowledge of them allows optimization of growth processes in terms of improving the crystal properties of the samples obtained.

The works carried out for the dissertation included: a general crystal quality assessment of the selected materials from $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 and $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ families, their lattice parameters determination, their phase purity checking, as well as so-called extended defects identification and quantitative description, taking into account their spatial distribution along the monocrystalline samples. The applied research technique was mainly high-resolution X-ray diffractometry using $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). The experimental procedures included measurements of diffraction curves (so-called ω and $2\theta/\omega$ scans) and reciprocal lattice points maps for symmetrical and asymmetrical reflections. Additionally, powder X-ray diffraction data and synchrotron topographs of some selected samples were provided. For the interpretation of the data concerning the crystallographic planes bendings in the single crystals, it was proposed a mathematical model for a comprehensive description of the bending profile. There were also proposed other models for micromosaics and lattice parameter spatial distribution analysis.

Wykaz skrótów i symboli

M	symbol ogólny pierwiastka chemicznego należącego do grupy metali
RE	symbol ogólny pierwiastka chemicznego należącego do grupy metali ziem rzadkich (od ang. <i>rare-earth</i>)
Ca₉RE(VO₄)₇	wzór ogólny ortowanadanu wapnia, zawierającego kation metalu z grupy ziem rzadkich
REVO₄	wzór ogólny ortowanadanu metalu z grupy ziem rzadkich
Ca₃RE₂(BO₃)₄	wzór ogólny ortoboranu wapnia, zawierającego kation metalu z grupy ziem rzadkich
I_{2ω}	intensywność tzw. drugiej harmonicznej, generowanej przez materiał laserowy
I_{2ω}/I_{2ω}(SiO₂)	współczynnik opisujący wydajność generowania drugiej harmonicznej przez materiał laserowy w stosunku do kwarcu
HR XRD	wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska (od ang. <i>high resolution X-ray diffraction</i>)
DA	konfiguracja pracy dyfraktometru <i>Double Axis</i> (bez analizatora; tor wiązki rentgenowskiej: układ optyki formującej wiązkę -> próbka -> detektor)
TA	konfiguracja pracy dyfraktometru <i>Triple Axis</i> (z analizatorem; tor wiązki rentgenowskiej : układ optyki formującej wiązkę -> próbka -> kryształ analizatora -> detektor)
λ [Å]	długość fali promieniowania elektromagnetycznego [1Å=10 ⁻¹⁰ m]
CuK_{α1}	promieniowanie charakterystyczne lampy rentgenowskiej z anodą miedzianą
I [cps]	intensywność wiązki ugiętej promieniowania, wyrażona w zliczeniach detektora na sekundę (od ang. <i>counts per second</i>)
ω [°]	kąt, pod którym wiązka pierwotna pada na powierzchnię kryształu
X [mm]	zmienna opisująca pozycję wiązki padającej na powierzchnię kryształu
θ [°]	kątowa pozycja detektora, odpowiadająca kątowi Bragga
2θ [°]	kąt wiązki ugiętej, rejestrowanej przez detektor
Ψ [°]	kąt obrotu kryształu wokół osi X w układzie pomiarowym
φ [°]	kąt obrotu kryształu wokół osi Z w układzie pomiarowym
FWHM ["]	szerokość połówkowa (w połowie wysokości) krzywej dyfrakcyjnej; różnica współrzędnych X-owych (po lewej i prawej stronie maksimum I) dla połowy wysokości intensywności promieniowania ugiętego (od ang. <i>full width at half maximum</i>) [1"=1/3600°]
β	oznaczenie FWHM na wykresach
RC	pomiar intensywności wiązki ugiętej promieniowania w funkcji zmian ω wykonywany w konfiguracji <i>Double Axis</i> (od ang. <i>rocking curve</i>)
2θ/ω	pomiar intensywności wiązki ugiętej w funkcji zmian kąta 2θ z równoczesnymi zmianami kąta ω dla prędkości kątowej licznika dwukrotnie wyższej od prędkości zmian kąta ω
RLM	mapa sieci odwrotnej (od ang. <i>reciprocal lattice map</i>)
hkl	wskaźniki Millera

d [Å]	odległość między płaszczyznami krystalograficznymi
a, b, c [Å]	parametry komórki elementarnej kryształu
V [Å ³]	objętość komórki elementarnej kryształu
wt. [%]	procent wagowy
\vec{Q}	wektor dyfrakcji
Q_x, Q_z	składowe wektora dyfrakcji
\vec{k}_0	wektor falowy wiązki pierwotnej
\vec{k}_1	wektor falowy wiązki ugiętej
K [Å ⁻¹]	długość wektora falowego wiązki pierwotnej lub ugiętej, wynosząca $\frac{2\pi}{\lambda}$
R [m]	promień krzywizny płaszczyzn krystalograficznych
$R^+_{\%}$	procentowy udział krzywizn wypukłych w uśrednionym profilu płaszczyzn krystalograficznych
$\langle R \rangle$ [m]	uśredniona krzywizna płaszczyzn krystalograficznych
$\langle l \rangle$ [mm]	uśredniona długość odcinka lokalnej krzywizny płaszczyzn krystalograficznych
$\langle l \rangle^{-1}$ [mm ⁻¹]	uśredniona liczba odcinków krzywizny lokalnej płaszczyzn krystalograficznych na jednostkę długości kryształu
X_{FWHM}	lokalizacja defektów (wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki)
A_{FWHM} ["]	stopień zróżnicowania ilości defektów (wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki)
Z_{FWHM} ["]	lokalna zmienność stopnia zdefektowania (zbadanego obszaru próbki)
$X_{c-\langle c \rangle}$	lokalizacja niejednorodności składu chemicznego (wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki)
$A_{c-\langle c \rangle}$ [Å]	stopień zróżnicowania parametru sieciowego c (wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki)
$Z_{c-\langle c \rangle}$ [Å]	lokalna zmienność parametru sieciowego c (wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki)

Część wyników, na których opiera się rozprawa, opublikowano w trzech artykułach w czasopiśmie z listy filadelfijskiej – pracom tym przypisano następujące odsyłacze:

Ref I L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Sulich, J.Z. Domagała, P.A. Popov, and S.A. Skrobov, *Crystal Growth and Glass-Like Thermal Conductivity of $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ ($RE = Y, Gd, Nd$) Single Crystals*, *Crystals* 7 (2017) 88.

Ref II B.I. Lazoryak, D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, V.V. Grebenev, S.Yu. Stefanovich, K.N. Belikov, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, A. Sulich, W. Paszkowicz, *Influence of lithium and magnesium on the real structure and dielectric properties of $Ca_9Y(VO_4)_7$ single crystals*, *CrystEngComm* 20 (2018) 6310.

Ref III A. Sulich, J.Z. Domagała, J. Härtwig, A. Shekhovtsov, M. Kosmyna, L.V. Gudzenko, and W. Paszkowicz, *Nature and Spatial Distribution of Extended Defects in Czochralski-Grown $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ ($RE = Y, Gd$) Orthoborate Single Crystals*, *Journal of Physics D: Applied Physics* 52 (2019) 055102 (13pp).

I. WPROWADZENIE

Rozprawa została poświęcona badaniom i analizie defektów struktury monokryształów wieloskładnikowych tlenków, zawierających metale ziem rzadkich. Podjęcie tej tematyki umotywowane było faktem, że są to związki chemiczne potencjalnie atrakcyjne pod względem technologicznym, zwłaszcza z punktu widzenia rozwoju optoelektroniki [Kuz'micheva2005, Pan2012, Yu2014, Khamaganova2017]. Jak wiadomo, zaburzenia uporządkowania sieci krystalicznej wywierają znaczący wpływ na właściwości materiału [Kittel1999, s. 557], więc rozpoznawanie i opis tych zaburzeń w różnych substancjach jest jednym z istotnych zadań współczesnej fizyki ciała stałego.

I.1. Podstawowe rodzaje defektów występujących w kryształach

Jako *defekt sieci krystalicznej* (lub krócej: *defekt*) określa się każdy typ odstępstwa sieci krystalicznej od idealnej periodyczności, obejmujący dowolnie duży obszar - począwszy od pojedynczego węzła, a zakończywszy na makroskopowej powierzchni. Również powierzchnia wyznaczająca granice kryształu jest defektem, gdyż rozdziela dwie fazy (kryształ-powietrze), a więc występuje zaburzenie idealnej periodyczności otoczenia każdego z węzłów.

Zgodnie z kryterium wymiarowości można rozróżnić następujące typy błędów struktury kryształu [Bollmann1970]:

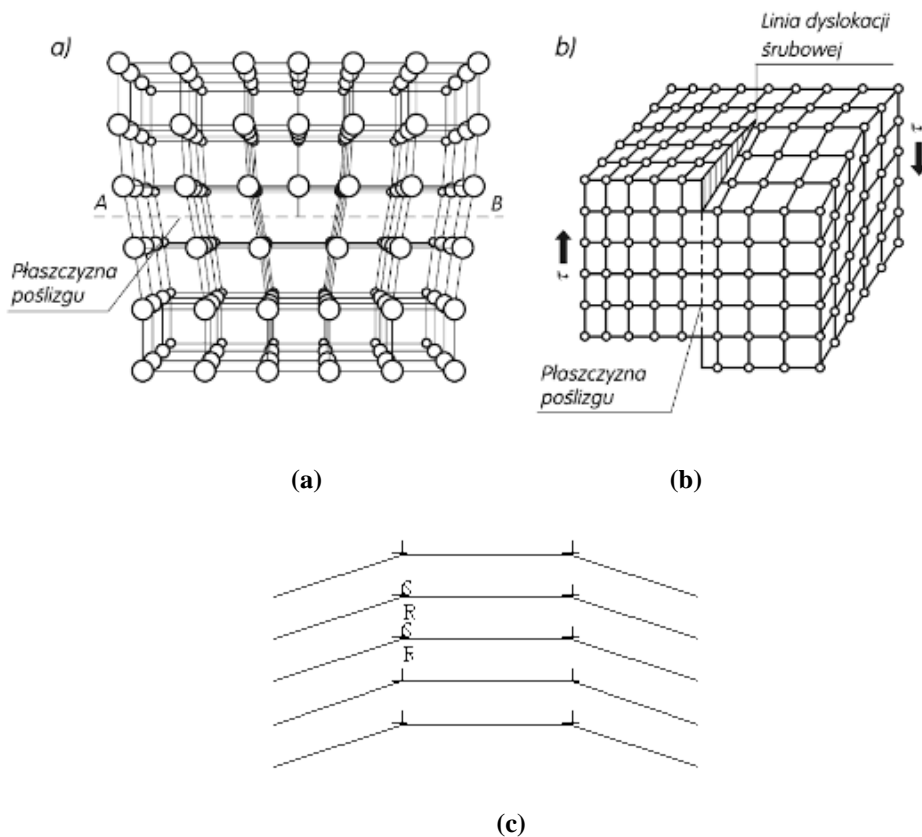
- a) *defekty punktowe* – zaburzenia dające się opisać modelowo jako „zerowymiarowe” punkty w przestrzeni sieci,
- b) *defekty liniowe* – zaburzenia posiadające modelowo jeden wymiar,
- c) *defekty dwuwymiarowe*,
- d) *defekty trójwymiarowe*.

Defekty punktowe to wakansje (węzły sieci nie obsadzone przez atom lub jon), atomy w pozycjach międzywęzłowych, atomy domieszek (wbudowane podstawieniowo bądź międzywęzłowo) oraz defekty złożone, takie, jak podwójna wakansja, atom domieszki i wakansja etc [Bollmann1970, Przybyłowicz2002]. Pole naprężeń w przypadku wszystkich tych defektów charakteryzuje się kulistą symetrią z centrum zlokalizowanym w środku defektu [Przybyłowicz2002].

Do *defektów liniowych* są zaliczane dyslokacje [Bollmann1970] – krawędziowe, śrubowe lub mieszane. Jako zaburzenie uporządkowania węzłów sieci krystalicznej ułatwiają odkształcenia plastyczne materiału. Stanowią też ośrodki nagromadzenia energii tych odkształceń [Przybyłowicz2002]. Schematy poglądowe dyslokacji krawędziowej i śrubowej zaprezentowane są na Rys. 1. Dyslokacje mogą być generowane podczas wzrostu kryształu, jak również poprzez kondensację wakansji, heterogeniczne zarodkowanie oraz na skutek działania pól naprężeń wewnętrznych lub zewnętrznych [Przybyłowicz2002].

Defekty dwuwymiarowe (nazywane w literaturze także *powierzchniowymi*) to wysokokątowe (powyżej 15°) oraz niskokątowe granice bloków krystalicznych, bliźniaków i ziaren (por. Rys. 1), granice międzyfazowe (które można zinterpretować

jako obszar między wytrąceniem obcej fazy a pozostałą częścią sieci krystalicznej), błędy ułożenia (ang. *stacking faults*) i granice domen antyfazowych [Bollmann1970, Przybyłowicz2002]. Defektami omawianego typu są również pęknięcia kryształów.



Rys. 1. Schematy dyslokacji: krawędziowej (a) i śrubowej (b) - zaczerpnięte z pracy: [Zawora2001] oraz schemat niskokątowej granicy ziaren (kąty pomiędzy płaszczyznami w kryształach są poniżej 15°) (c) - zaczerpnięty ze strony: https://zasoby1.open.agh.edu.pl/dydaktyka/fizyka/c_rzeczywista_struktura_materii/Strony/defekty/Dyslokacje.htm, dostęp z dnia 01.10.2019.

Do defektów trójwymiarowych zalicza się na przykład inkluzje, wytrącenia obcych faz oraz dziury w kryształach [Bollmann1970].

Błędy struktury sieci kryształów dzieli się także bardziej ogólnie na *defekty lokalne/punktowe* (grupa ta odpowiada defektom „zerowymiarowym” w przedstawionej wyżej klasyfikacji) oraz *defekty rozciągłe* (posiadające co najmniej 1 wymiar) [Yoshida2015, Chowdhury2014].

I.2. Materiały wybrane do badań




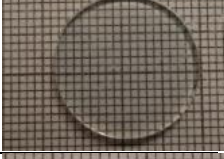






Do badań wybrano wanadany i borany z trzech rodzin, reprezentujących układy krystalograficzne o wysokiej symetrii:

- $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (układ romboedryczny),
- REVO_4 (układ tetragonalny),
- $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (układ rombowy);

ciąg RE w przytoczonych wzorach ogólnych oznacza kation metalu ziemi rzadkiej.

Spis próbek ze zdjęciami przedstawiającymi ich morfologię w skali makroskopowej znajduje się w Tab. 1.

Tab. 1. Spis monokryształów wykorzystanych w badaniach.

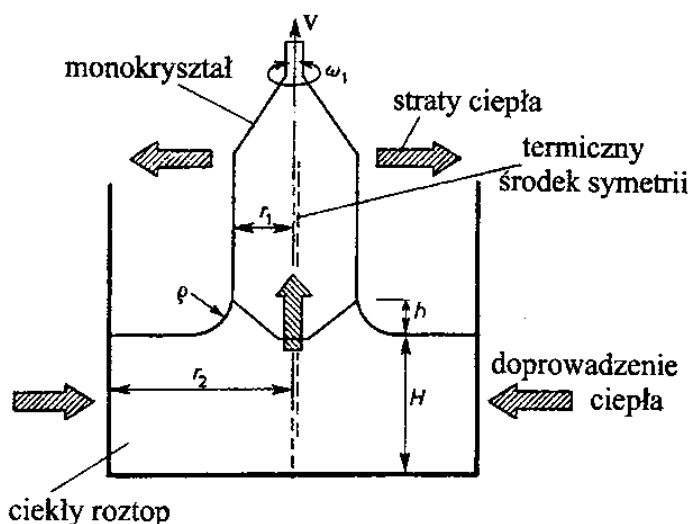
Material	Układ krystalograficzny	Morfologia próbki	Material	Układ krystalograficzny	Morfologia próbki
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	romboedryczny		NdVO_4	tetragonalny	
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7: \text{Li}$ 0.245 w%	romboedryczny		$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	rombowy	
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7: \text{Mg}$ 0.2 w%	romboedryczny		$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4: \text{Nd}$ 2 w%	rombowy	
ErVO_4	tetragonalny		$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	rombowy	
HoVO_4	tetragonalny		$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4: \text{Nd}$ 2.63 w%	rombowy	

Monokryształy z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ zostały wyhodowane w Instytucie Monokryształów Narodowej Akademii Nauk Ukrainy (NANU) w Charkowie, a REVO_4 - w Oddziale Fizyki Magnetyzmu Instytutu Fizyki PAN.

II. STAN WIEDZY O MATERIAŁACH WYBRANYCH DO BADAŃ

II.1. Otrzymywanie monokryształów tlenków z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$

Do otrzymywania materiałów z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ zastosowano metodę Czochralskiego, polegającą na wzroście monokryształu z roztopu. Zgodnie z opisem tej metody, przedstawionym w monografii [Berkowski2004], na którym będą oparte dalsze rozważania, wzrost monokryształu przeprowadza się kilkietapowo, wykorzystując układ krystalizacyjny, którego schemat można prześledzić na Rys. 2. Materiał do krystalizacji umieszczony jest w tyglu i topiony z wykorzystaniem grzania oporowego bądź prądów wirowych, generowanych podczas grzania indukcyjnego. Następnie obniża się temperaturę układu w taki sposób, aby w centralnej części tygla na powierzchni roztopu (czyli w najchłodniejszym obszarze) była równa temperaturze topnienia krystalizowanej substancji. Wówczas umieszcza się na granicy roztopu monokryształiczny zarodek o niewielkiej średnicy, doprowadzając do zetknięcia obu faz – stałej i ciekłej. Wskutek tego faza ciekła zaczyna krystalizować, rozbudowując stopniowo zarodek. Przez cały czas trwania tego procesu zarodek jest obracany i powoli przemieszczany ku górze. Ruchy obrotowe eliminują problem niejednorodności w rozkładzie temperatury wokół tworzącego się monokryształu, które mogłyby doprowadzić do jego deformacji we wstępnej fazie wzrostu. Niejednorodności tego typu spowodowane są rozbieżnością lokalizacji centrum rozkładu temperatury oraz środka geometrycznego układu służącego do krystalizacji.



Rys. 2. Schemat układu do przeprowadzania wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego. Rysunek zaczerpnięty z pracy: [Berkowski2004].

Proces wzrostu monokryształów metodą Czochralskiego reguluje się poprzez zmianę trzech głównych parametrów układu: temperatury roztopu, prędkości obrotów zarodka oraz prędkości jego wyciągania. Parametry te są kluczowe z punktu widzenia jakości hodowanego monokryształu. Typowe zakresy prędkości obrotów zarodka

wynoszą od kilku do kilkudziesięciu obrotów na minutę, zaś najczęściej stosowane w przypadku monokryształów tlenkowych prędkości wyciągania – od 0.5 do 10 mm/godz. Temperatura, w której prowadzi się proces, powinna być możliwie najbardziej stabilna – za dopuszczalne jej wahania uznaje się zmiany mniejsze niż 0.5°C. W niektórych układach krystalizacyjnych można ponadto regulować skład chemiczny i ciśnienie atmosfery w komorze wzrostowej (jeżeli komora ta jest hermetycznie zamknięta).

Wypracowana w Instytucie Monokryształów NANU technologia hodowania $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ oraz $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ opiera się na zastosowaniu hermetycznej komory, w której panują warunki atmosfery gazu obojętnego (Ar); monokryształy REVO_4 są hodowane w atmosferze innego gazu obojętnego (N_2). Stwierdzono bowiem, że obecność tlenu z powietrza może znacznie pogarszać jakość materiałów otrzymywanych metodą Czochralskiego – świadczące o tym wyniki badań dla boranów przedstawiono w: [Baumer2014, Baumer2016]. Typowe defekty, które powstawały w monokryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ hodowanych w atmosferze powietrza, to fluktuacje koncentracji domieszki, uwidocznione na topografiach jako prążki segregacyjne, pęcherzyki gazu i wytrącenia obcych faz w głównej części kryształu [Mill1998, Baumer2014]. Zreferowane niżej opisy przeprowadzanych aktualnie procesów wzrostu monokryształów z trzech rodzin wykorzystanych w badaniach pochodzą z publikacji: [Lazoryak2018a] - wzrost $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, [Leniec2014, Leniec2015, Kaczmarek2015] - krystalizacja REVO_4 oraz [Baumer2014, Baumer2016] - hodowanie $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$.

Składniki używane do otrzymywania $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ to: CaCO_3 (stopień czystości: 99.99 w%), V_2O_5 (99.95 w%), Y_2O_3 (99.99 w%), MgO (99.99 w%), Li_2CO_3 (99.99 w%). Substancje te suszy się w platynowym pojemniku w temperaturze 100°C (CaCO_3 , V_2O_5 , MgO , Li_2CO_3) lub 1000°C (Y_2O_3) przez 3-5 godzin. Wysuszone reagenty, odmierzone w ilościach stechiometrycznych, rozdrabnia się w młynie kulowym. Jednorodną mieszaninę przenosi się do tygla platynowego, podgrzewa z prędkością 50°/godz. do 1000°C i pozostawia na 10 godzin. Następnie mieszaninę miele się, ponownie podgrzewa do 1000°C i pozostawia na 5 godzin. $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ powstaje w reakcji opisanej następującym równaniem:



Krystalizację otrzymanego materiału metodą Czochralskiego przeprowadza się w irydowym tygla w atmosferze Ar, wzdłuż kierunku krystalograficznego [001] (zgodnie z orientacją użytego zarodka), z szybkością wyciągania 1-5 mm/godz. i częstotliwością obrotów zarodki 5-25 obr./min. Radialny gradient temperatury na powierzchni roztopu nie przekracza 0.5°/mm, zaś osiowy gradient temperatur na granicy faz roztop-argon wynosi 75°/cm. W celu zminimalizowania naprężeń termoelelastycznych monokryształy po oddzieleniu przetrzymywane są nad roztopem przez 2 godziny i ochładzane do temperatury pokojowej przez całą dobę; dodatkowo wyżarza się je w atmosferze powietrza w temperaturze 1000°C przez 12 godzin z prędkością zmiany temperatury 50°/godz.

Do syntezy REVO_4 wykorzystuje się tlenki ziem rzadkich (np. Er_2O_3 , Nd_2O_3) oraz V_2O_5 w proporcjach ilościowych tego ostatniego reagenta zwiększonych o 1 mol.% w stosunku do składu stechiometrycznego, ze względu na ubytek wanadu z roztopu w trakcie wzrostu monokryształu. Substancje wyjściowe mają czystość 4N i wstępnie są podgrzewane przez kilka godzin w różnych temperaturach, na przykład Er_2O_3 i Nd_2O_3 w $T=1000^\circ\text{C}$ a V_2O_5 w $T=300^\circ\text{C}$ przed ważeniem, mieszaniem i roztopianiem. Wzrost

metodą Czochralskiego prowadzi się w irydowym tyglu w atmosferze N₂. Prędkość obrotów zarodki wynosi 4–6 obr./min a prędkość wyciągania 3–4 mm/godz.

Materiał wyjściowy do krystalizacji Ca₃RE₂(BO₃)₄ wytwarza się, używając następujących substratów: CaCO₃ (stopień czystości: 99.99%), RE₂O₃ (99.99%) i B₂O₃ (99.95%). Ich mieszaninę w stechiometrycznych proporcjach składu umieszcza się w platynowym tyglu i podgrzewa w temperaturach: 150, 100, 550 i 900°C - przez godzinę w każdej z nich. Zachodzi wówczas reakcja zgodna z poniższym równaniem:



Po zmieleniu otrzymanego materiału wsypuje się go do platynowego tygla wzrostowego i krystalizuje w atmosferze Ar. Prędkość obrotu zarodki wynosi 20-30 obr./min, a prędkość wyciągania 1-3 mm/godz. Wzrost prowadzi się wzdłuż kierunku krystalograficznego [001].

Warunki hodowania monokryształów tlenków z poszczególnych rodzin zestawiono w Tab. 2.

Tab. 2. Warunki hodowania wykorzystanych w badaniach monokryształów z rodzin Ca₉RE(VO₄)₇, REVO₄ i Ca₃RE₂(BO₃)₄.

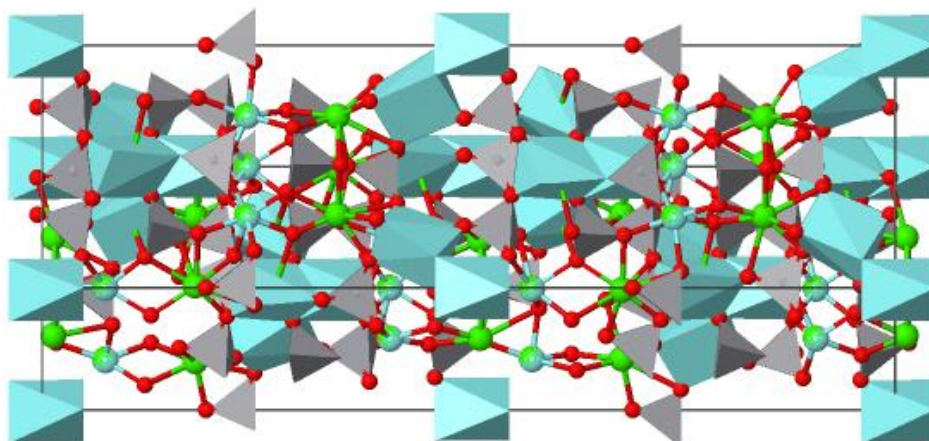
Material	Tygiel	Atmosfera	Częstotliwość obrotów zarodki	Prędkość wyciągania	Źródło
			[obr./min]	[mm/godz.]	
Ca ₉ RE(VO ₄) ₇	Ir	Ar	5–25	1–5	[Lazoryak2018a]
REVO ₄	Ir	N ₂	4–6	3–4	[Kaczmarek2015, Leniec2015]
Ca ₃ RE ₂ (BO ₃) ₄	Pt	Ar	20-30	1-3	[Baumer2014, Baumer2016]

II.2. Struktura, zastosowania i badania dotyczące tlenków z rodzin Ca₉RE(VO₄)₇, REVO₄ i Ca₃RE₂(BO₃)₄

II.2.1. Rodzina Ca₉RE(VO₄)₇

II.2.1.1. Struktura krystaliczna i zastosowania Ca₉RE(VO₄)₇

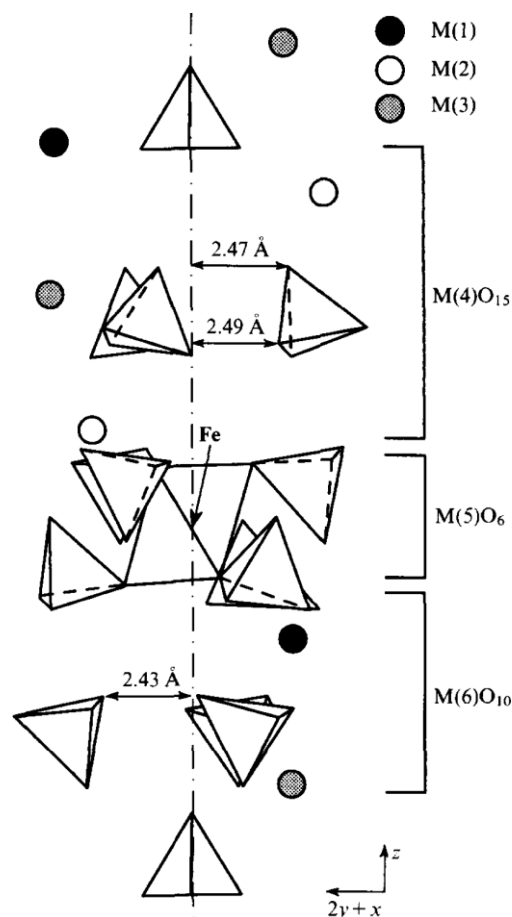
Romboedryczne kryształy z grupy Ca₉RE(VO₄)₇, podobnie, jak na przykład Ca₁₈Mg₂H₂(PO₄)₁₄, posiadają sieć izostrukuralną względem występujących w naturze kryształów z rodziny whitlockitu i reprezentują grupę przestrzenną *R3c*, Z = 6 [Gopal1974, Lazoryak1996, Demesh2016, Zhang2017, Lazoryak2018a, Belik2000]. Ich budowa zaprezentowana jest na Rys. 3.



Rys. 3. Struktura kryształów z rodziny $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ – na przykładzie $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Rysunek wygenerowany w bazie ICSD. Oznaczenia kolorystyczne pierwiastków i innych elementów struktury: Ca, O, V; wielościany odzwierciedlają geometrię otoczenia koordynacyjnego pierwiastków (tetraedryczną bądź oktaedryczną), zaś kulki – pojedyncze jony.

Generalnie, struktura tego typu umożliwia wbudowywanie do sieci monokryształu kationów metali o różnej wartościowości: M^+ , M^{2+} , M^{3+} , M^{4+} [Guo2010] - w przypadku metali ziem rzadkich jony Ca^{2+} zastępowane są przez RE^{3+} . To pozwala na projektowanie laserów, materiałów wykazujących nieliniowe własności optyczne, katalizatorów, ferroelektryków i przewodników jonowych [Belik2001, Lazoryak2003, Guo2010, Lazoryak2018a], jak również diod typu LED, luminoforów i konwerterów światła [Wu2009, Han2013, Li2014, David2015, Li2015]. Wanadany z rodziny $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ charakteryzują się nieliniowymi własnościami optycznymi, zwłaszcza wysoką wydajnością generowania drugiej harmonicznej ($I_{2\omega}$) w porównaniu do SiO_2 – współczynniki $I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ tych kryształów mieszczą się w zakresie 20-40 [Lazoryak2002]. Omawiane tlenki są obiecującymi materiałami laserowymi [Kosmyna2013], $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ rozpartywany jest jako potencjalna matryca lasera ferroelektrycznego [Ref II].

Podczas projektowania ortowanadanów z rodziny $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ pod kątem określonego zastosowania bierze się pod uwagę ważną właściwość strukturalną whitlockitów, jaką jest statystyka obsadzania przez kationy o różnych rozmiarach poszczególnych pozycji w sieci [Lazoryak1996]. Schemat kluczowych pozycji, oznaczonych za pomocą symboli M(1)-M(6) z podanymi odległościami międzyatomowymi, można prześledzić na przykładzie whitlockitu $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ na Rys. 4 (wprawdzie tlenek ten nie należy do grupy $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, ale może posłużyć jako ilustracja – ze względu na podobieństwo budowy).



Rys. 4. Fragment struktury sieci krystalicznej typu whitlockitu na przykładzie $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ z zaznaczonymi wybranymi odległościami międzyatomowymi. Tetraedry symbolizują grupę PO_4 (w przypadku sieci $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ byłaby to grupa VO_4). Rysunek zaczerpnięty z pracy: [Lazoryak1996].

Na podstawie obliczeń ustalono, że kationy ziem rzadkich w $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ powinny z większym prawdopodobieństwem zajmować pozycje M(1)-M(3), kationy o promieniu $< 0.8 \text{ \AA}$ pozycję M(5), zaś kationy o promieniu $\sim 1.5 \text{ \AA}$ (jak na przykład Na^+ czy K^+) pozycję M(4) [Lazoryak1996].

Związki z rodziny $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ można podzielić na dwie grupy o nieco odmiennej statystyce obsadzenia miejsc w sieci [Belik2000a]:

- kryształy, w których $\text{RE} = \text{La-Eu}$ (pierwiastki od lantanu do europu),
- wanadany z $\text{RE} = \text{Tb-Lu}$ oraz Y.

Jeśli w pozycji RE znajduje się Gd, sposób obsadzenia sieci kryształu można przypisać do obu tych grup. W przypadku grupy a) kationy Ca^{2+} oraz RE^{3+} wykazują tendencję do zajmowania pozycji M(1), M(2) i M(3), natomiast w grupie b) te same kationy preferują M(1), M(2) i M(5). Pozycja M(4) pozostaje w $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ niezapełniona [Leonidov2003]. Rozkład RE^{3+} wokół poszczególnych pozycji jest dla każdego ortowanadany specyficzny [Belik2000a] i ma wpływ na jego właściwości fizyczne, takie jak na przykład przewodność jonowa czy luminescencja [Ref II].

II.2.1.2. Stan badań nad $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$

Syntetyczne materiały izostrukuralne względem kryształów z rodziny whitlockitu są znane od dość długiego czasu [Gopal1974, Hamad1986], jednak grupa $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ jest wśród nich stosunkowo nowa – bada się ją dopiero od dwudziestu lat [zob. np. Belik1997, Lazoryak2002, Zhao2013, Yuan2014a, Hui2015, Zhang2017, Ref II, Dai2019].

Prace obejmują przeważnie:

- analizy strukturalne [Belik1997, Belik2000, Belik2000a, Belik2000b, Belik2001, Belik2005, Liu2010, David2015, Beskorovaynaya2016, Lazoryak2017, Paszkowicz2017, Zhang2017, Kosyl2018, Lazoryak 2018a],
- syntezę i krystalizację związków z omawianej rodziny [Belik2005, Hu2008, Hu2011, Li2011, Dobrotvorskaya2012, Sun2013, Zhao2013, Baumer2014a, Mi2014, Sun2014, Yuan2014, Zhuang2014, David2015, Hui2015, Beskorovaynaya2016, Demesh2016, Li2016, Zhang2017, Dai2018],
- opis właściwości:
 - optycznych [Hu2008, Huang2008, Wu2009, Liu2010, Hu2011, Li2011, Wu2011, Han2013, Qian2013, Sun2013, Zhao2013, Li2014, Mi2014, Yuan2014, Zhuang2014, David2015, Hui2015, Li2015, Beskorovaynaya2016, Li2016, Lazoryak2017, Zhang2017],
 - termicznych [Wu2011, Paszkowicz2017, Popov2017],
 - elektrycznych [Lazoryak2003a, Beskorovaynaya2016, Dorbakov2017, Lazoryak2017],
- badanie ferroelektrycznego przejścia fazowego [Lazoryak2002, David2015, Beskorovaynaya2016, Kosyl2018, Lazoryak2018a].

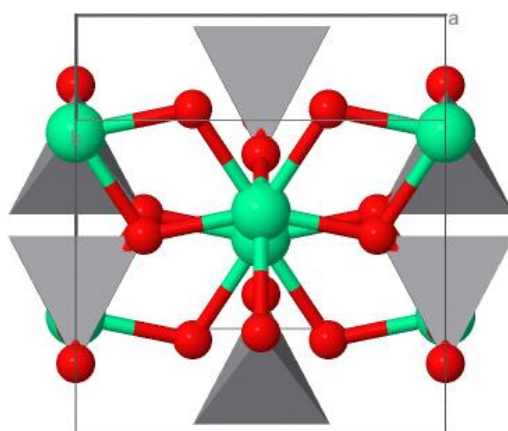
Stwierdzono, że z otrzymywaniem monokryształów $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ (RE = Y, La, Nd, Gd, Yb) wiąże się istotny problem – hodowane z roztopu mogą wykazywać niejednorodność składu chemicznego, prowadzącą do niejednorodności rozkładu współczynnika refrakcji, co z kolei skutkuje znaczącym pogorszeniem właściwości optycznych [Lazoryak2018a]. Na przykład w $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ wykryto tendencję do występowania niedoborów Gd [Dobrotvorskaya2012, Paszkowicz2017, Lazoryak2018a]. Dodatkowym problemem związanym z niestechiometrycznością monokryształów z omawianej grupy jest zachodząca w nich w warunkach wysokiej temperatury (bliskiej 1200 K) ferroelektryczna przemiana fazowa [Lazoryak2018a]. W celu poprawy jakości optycznej tlenków z rodziny $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ podejmowane są próby stabilizacji ich składu chemicznego przez wbudowywanie specjalnie dobranych domieszek, zwłaszcza metali alkalicznych (Na, K) [Lazoryak2018a]. Użyteczne byłoby zatem przestudiowanie stopnia uzyskanej jednorodności składu chemicznego wzdłuż wybranego kierunku w próbkach materiałów z omawianej rodziny, z ewentualną próbą opisu przestrzennego rozkładu wytrąceń obcych faz, jeśli ich obecność zostałaby stwierdzona. Takich prac jednak dotychczas nie przeprowadzono. Pozostałe typy defektów rozciągłych sieci monokryształów $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ także jeszcze nie były przedmiotem systematycznych analiz. Nieliczne doniesienia związane z tym zagadnieniem dotyczyły $\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$ [Paszkowicz2017] oraz nie należącego do $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ ale pokrewnego związku $\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7:\text{Nd}^{3+}$ [Kosmyna2016]. Badania

strukturalne poświęcone są głównie budowie komórki elementarnej $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, zwłaszcza jej obsadzeniu przez poszczególne składniki.

II.2.2. Rodzina REVO_4

II.2.2.1. Struktura krystaliczna i zastosowania REVO_4

Tetragonalne ortowanadany REVO_4 krystalizują w strukturze cyrkonu, grupa przestrzenna $I4_1/amd$, $Z = 4$ [Milligan1952, Wyckoff1965, Fuess1972, Chakoumakos1994, Bowden1998, Li2017] – schemat ich budowy można prześledzić na Rys. 5. Jest to stosunkowo prosta struktura, w której kation RE^{3+} może zajmować tylko jeden typ pozycji, a jego liczba koordynacyjna wynosi 8.



Rys. 5. Struktura kryształów z rodziny REVO_4 – na przykładzie HoVO_4 . Rysunek wygenerowany w bazie ICSD. Oznaczenia kolorystyczne pierwiastków i innych elementów struktury: Ho, O, V; wielościany odzwierciedlają geometrię otoczenia koordynacyjnego pierwiastków (tetraedryczną), zaś kulki – pojedyncze jony.

Monokryształy z rozpatrywanej rodziny charakteryzują się dwójłomnością optyczną oraz obiecującymi właściwościami magnetycznymi i luminescencyjnymi [Bowden1998, Guillot-Noël2000, Jing2015]. Są rozważane pod kątem zastosowań między innymi w funkcji materiałów katodoluminescencyjnych, luminoforów, termoluminoforów i scyntylatorów [Mullica1996, Byrappa2007, Cao2009, Fujimoto2011, Voloshina2012, Escudero2016,], diod emitujących białe światło [Jing2015], katalizatorów [Au1996, Mazierski2019], izolatorów optycznych [Zhu2019], biosensorów [Escudero2016], a także do budowy światłowodów, polaryzatorów i laserów [Shimamura1996, Terada1996, Byrappa2007, Leniec2015], w tym: laserów femtosekundowych [Yomogida2012].

II.2.2.2. Stan badań nad REVO_4

Rodzina REVO_4 jest od dawna przedmiotem intensywnych i wieloaspektowych badań. Znano ją już w latach 50-tych XX wieku [Milligan1952], a w latach 70-tych opublikowano doniesienia o interesujących właściwościach optycznych i magnetycznych należących do niej kryształów [Will1971]. Historię wczesnych prac nad

omawianymi ortowanadanami można znaleźć między innymi w przeglądowej publikacji [Bowden1998].

Raportowane wyniki eksperymentów są liczne, więc z konieczności zostaną omówione na przykładach wybranych publikacji. Dotyczą one na ogół:

- syntezy i wzrostu REVO₄ różnymi metodami, w różnych postaciach (nie tylko monokryształów) oraz o różnych strukturach krystalicznych (przeważnie cyrkonu ale niekiedy także monocytu lub szelitu) [Kochurikhin1995, Erdei1997, Epelbaum1998, Shonai2002, Higuchi2004, Zhao2004, Mahapatra2005, Oka2006, Yu2006, Cheng2009, Leniec2014, Jing2015, Leniec2015, Escudero2016, Hou2016, Li2017, Grzyb2018, Jovanović2018, Huang2019, Mazierski2019],
- właściwości REVO₄:
 - strukturalnych [Fuess1972, Epelbaum1998, Li2001, Hirano2002, Mahapatra2005, Minikayev2010, Ermakova2012, Ermakova2014, Cheng2015, Garg2015, Paszkowicz2015, Hou2016, Tymiński2016, Dimitrov2017, Li2017, Fuertes2018, Grzyb2018, Marqueño2019],
 - optycznych [Fidancev1998, Li2001, Higuchi2004, Zhao2006, Cao2009, Cheng2009, Fujimoto2011, Min2011, Nakamura2013, Jing2015, Tymiński2016, Yoneda2016, Dimitrov2017, Grzyb2018, Huang2019],
 - magnetycznych [Nag1998, Guillot-Noël2000, Hirano2002, Leniec2014, Szczeszak2014, Kaczmarek2015, Leniec2015],
 - termicznych [Zhao2004, Yu2006, Min2011, Denisova2015, Fuertes2018],
 - elastycznych i mechanicznych [Ermakova2012a, Huang2012, Ermakova2014, Paszkowicz2014, Paszkowicz2015],
 - elektrycznych [Li2001, Wang2015, Li2017],
- przejścia fazowego w warunkach wysokiego ciśnienia (~8 GPa) od struktury typu cyrkonu do struktury typu szelitu [Mittal2008, Rao2009, Cheng2015, Garg2015, Fuertes2018, Gong2018, Muñoz-Santiuste2018, Marqueño2019].

Badania własności strukturalnych ortowanadanów z omawianej rodziny są przeważnie skoncentrowane na budowie ich komórek elementarnych i/lub jej zmianach pod wpływem różnych czynników (przyłożonego ciśnienia, podstawiania kationów ziem rzadkich o różnych promieniach jonowych etc.), niektóre dotyczą też innych zagadnień, na przykład orientacji krystalograficznej powierzchni nanostruktur.

Zwrócono uwagę na problemy występujące podczas procesów wzrostu kryształów REVO₄: spiralny wzrost i pęknięcia w LaVO₄ [Xu2019], spiralny wzrost w (Dy, Gd)VO₄ [Terada1997], formowanie się faset schodkowych w YVO₄ i GdVO₄: Tm [Terada1998], powstawanie inkluzji układających się w struktury dendrytowe i pasma (ang. *stringers*) w GdVO₄ [Kochurikhin1995]. Zaobserwowano, że generowanie centrów barwnych oraz inkluzji w GdVO₄ zależy od atmosfery wzrostu [Kochurikhin1995], co uwarunkowane jest faktem, że defekty te związane są z obecnością nadmiarowego tlenu [Byrappa2007] – gaz wytrąca się jako pęcherzyki lub w postaci anionów O²⁻ trafia w pozycje międzywęzłowe sieci krystalicznej. Innym czynnikiem prowadzącym do powstawania centrów barwnych są wakansje wanadowe i/lub występowanie w sieci REVO₄ wanadu na niższych niż V stopniach utlenienia [Klassen2008]. Zbadano wakansje tlenowe w CeVO₄ [Hou2016]. Stwierdzono też, że

wakansje tego typu powstają również w LnVO_4 i że jest to spowodowane domieszkowaniem Mg [Gayathri2018].

Wanadany z rodziny REVO_4 bywały także charakteryzowane pod kątem obecności defektów rozciągniętych - badania te obejmowały:

- analizę krzywych ω w celu oceny jakości krystalograficznej: HoVO_4 [Leniec2014], ErVO_4 [Leniec2015], YVO_4 i GdVO_4 [Epelbaum1998], YbVO_4 [Yu2006], $\text{Er}^{3+}:\text{YbVO}_4$ [Cheng2009], $\text{Nd}^{3+}:\text{YbVO}_4$ [Cheng2006], LuVO_4 [Ermakova2010], Yb:LuVO_4 [Paszkwicz2011], REVO_4 (RE = Gd, Pr, Lu, Er, Ho, Nd) [Paszkwicz2012], Yb:YVO_4 : [Klassen2008],
- badanie struktury defektowej monokryształu PrVO_4 [Domagala2013],
- topografie rentgenowskie: LuVO_4 [Ermakova2010], Yb:LuVO_4 [Paszkwicz2011], REVO_4 (RE = Gd, Pr, Lu, Er, Ho, Nd) [Paszkwicz2012], GdVO_4 [Wierzbicka2012], $\text{Yb:Y}_x\text{Lu}_{1-x}\text{VO}_4$ [Zhong2015], YVO_4 i GdVO_4 [Lefeld-Sosnowska2013],
- wykrycie dyslokacji i granic bloków krystalicznych w $\text{Yb:Y}_{0.71}\text{Lu}_{0.29}\text{VO}_4$ metodą trawienia chemicznego oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej [Zhong2014].

Stwierdzono, że defekty rozciągnięte struktury YVO_4 i GdVO_4 mają znaczący wpływ na charakterystykę laserową tych kryształów – okazała się bowiem skorelowana z wartościami szerokości połówkowej (FWHM) ich krzywych ω [Orlova2012]. Istotnym aspektem charakteryzacji REVO_4 powinna być zatem analiza przestrzennego rozkładu defektów wzdłuż badanego obszaru w monokryształach, jednak systematycznych badań tego typu dla REVO_4 dotąd nie prowadzono – powstała tylko jedna, pionierska praca, w której opisano rozkład defektów wzdłuż igłokrystalicznych monokryształów PrVO_4 [Domagala2013]. W raportowanym w tej publikacji eksperymencie wykorzystano technikę standardowej laboratoryjnej wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej do zobrazowania zmian wygięcia płaszczyzn krystalograficznych wzdłuż próbek (przez wyznaczenie tzw. map konturowych krzywych ω) oraz do opisu zmian parametru sieciowego d (przez wyznaczenie tzw. map konturowych krzywych $2\theta/\omega$).

Podsumowując przeprowadzony wyżej krótki przegląd literatury na temat REVO_4 , można stwierdzić, że choć jest ona ogólnie bogata, to jednak monokrystaliczna struktura defektowa tej rodziny tlenków wciąż stanowi otwarte pole badawcze, a prace jej poświęcone obejmują niewielki odsetek publikacji.

II.2.3. Rodzina $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$

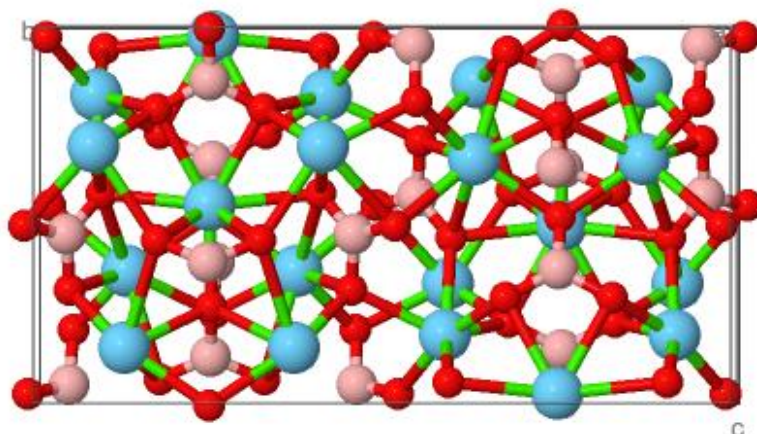
II.2.3.1. Struktura krystaliczna i zastosowania $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$

Borany tworzą kryształy o zróżnicowanych składach i strukturach krystalicznych, co związane jest ze zdolnością atomów boru do łączenia się z tlenem w aniony i polianiony (aniony złożone) zbudowane z grup o dwóch typach koordynacji boru: BO_3 lub BO_4 [Leonyuk1983, Chen1990, Leonyuk1997, Khamaganova2017]. Wśród znanych boranów zawierających metale ziem rzadkich wymienić można na przykład związki należące do rodzin opisanych następującymi wzorami ogólnymi (gdzie M = dwu- lub trójwartościowy kation, RE = metal ziemi rzadkiej):

- $\text{RE}(\text{BO}_2)_3$ [Tu2012],
- $\text{M}_3\text{RE}(\text{B}_3\text{O}_6)_3$ [Khamaganova2017],
- $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ [Bambauer1977, Bambauer1978, Liang2006, Wei2006, Brenier2008, Yan2010, Ji2011, Pan2012, Wang2012, Baumer2014, Gao2014],
- $\text{M}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_4$ [Tu2012],
- $\text{M}_4\text{REO}(\text{BO}_3)_3$ [Xue2000],
- $\text{M}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_3$ [Gaumé2002, Khamaganova2017],
- $\text{M}_3\text{RE}(\text{GaO})_3(\text{BO}_3)_4$ [Huang2011],

jak również szkła boranowe domieszkowane RE^{3+} [Lin2005].

Kryształy $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ reprezentują grupę przestrzenną $Pnma$, gdzie $Z = 4$ [Mill1998]. Komórka elementarna zbudowana jest z trzech odkształconych wielościanów z jonami RE i Ca zajmującymi częściowo trzy istniejące pozycje Ca [JCPDS 48-0310]. Schemat budowy komórki $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ można prześledzić na Rys. 6.



Rys. 6. Struktura kryształów z rodziny $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ – na przykładzie $\text{Ca}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$. Rysunek wygenerowany w bazie ICSD. Oznaczenia kolorystyczne pierwiastków: Ca/La, O, B. Kulki odzwierciedlają pojedyncze jony.

Borany $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ są obiecującymi materiałami na matryce laserowe. Opisane nieuporządkowanie ich struktury krystalicznej prowadzi do generowania złożonych, a więc znacznie szerszych niż w przypadku struktur uporządkowanych linii widmowych absorpcyjnych i luminescencyjnych, pochodzących od jonów domieszki-aktywatora (stanowiącego zasadniczą „część roboczą” lasera), co umożliwia efektywne pompowanie diody laserowej w szerokim zakresie temperatur oraz dostrajanie wytwarzanej wiązki światła w szerokim zakresie długości fal.

Wśród związków z grupy $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ na szczególną uwagę zasługują zwłaszcza borany domieszkowane neodymem – ze względu na fakt, że kryształy tego typu znane są jako lasery emitujące ultra-krótkie, femtosekundowe impulsy [Pan2015]. Są to więc materiały atrakcyjne naukowo i technologicznie.

II.2.3.2. Stan badań nad $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$

Rodzina $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ i ogólniej, grupa $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (gdzie: $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{RE} = \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$), zaczyna zwracać uwagę badaczy dopiero w ostatnich latach [Pan 2012]. Warto jednak wspomnieć, że zawierające metale ziem rzadkich borany o różnorodnej stechiometrii były obiektem zainteresowania od dawna. Już w latach 60-tych XX wieku przeprowadzono syntezę i pomiar parametrów komórek elementarnych serii kryształów o wzorze ogólnym $\text{M}_3\text{RE}(\text{BO}_3)_4$, gdzie $\text{RE} =$ metal ziem rzadkich, $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}$ [Mills1962]. W latach 70-tych XX wieku scharakteryzowano strukturę krystaliczną $\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_4$ [Abdullaev1973].

Borany zawierające ziemie rzadkie były badane najczęściej pod kątem właściwości optycznych [Mill1996, Mill1998, Mill1998a, Wei2004, Xu2011, Wang2013, Saidu2018]. Dla monokryształów struktura defektowa została scharakteryzowana w próbce $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ metodą topografii rentgenowskiej [Wierzbicka2006], konoskopii optycznej i spektropolarymetrii [Klos2008]. Inne monokryształy z tej samej rodziny - domieszkowany Er i Yb $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ oraz domieszkowany Nd $\text{Ca}_4\text{YO}(\text{BO}_3)_3$ - zbadano przy pomocy synchrotronowej transmisyjnej topografii rentgenowskiej [Hu1999, Zhong2019] oraz wytrawiania chemicznego [Zhong2019]. Rozwój prac nad boranami domieszkowanymi ziemiami rzadkimi został opisany w [Gschneidner 1986, Al-Khursan2012]. Niedawno ukazała się także całościowa praca przeglądowa, poświęcona syntezie, warunkom wzrostu, strukturom i fizykochemicznym właściwościom boranów zawierających ziemie rzadkie i metale alkaliczne [Khamaganova2017].

Dla ortoboranów $\text{M}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ dokonano pomiaru widm absorpcyjnych i luminescencyjnych, jak również zaniku luminescencji w domieszkowanych Yb, Er lub Nd kryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, dla których $\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$ [Mill1998a, Haumesser2002, Wei2004, Wang2006a]. Uzyskano akcję laserową od każdej z tych domieszek: Yb [Haumesser2001, Haumesser2001a, Tu2004, Al-Khursan2012, Wang2013, Sun2016], Er [Tu2004a, Wang2006] i Nd [Wang2006a, Al-Khursan2012,]. Tlenki z rodziny $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ okazały się też dobrymi materiałami na luminofory [Li2007, Qiao2014, Qiao2014a]. Podjęto próbę opisu zależności parametrów sieciowych i objętości komórki elementarnej $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ od promienia jonowego RE [Bambauer1978], jakkolwiek interpretację uzyskanych wyników oparto na niepotwierdzonych później założeniach co do grupy przestrzennej reprezentowanej przez te kryształy.

Jak wiadomo z literatury, wydajność pracy lasera jest uzależniona od jakości krystalograficznej materiału, z którego został wykonany - obecność defektów, takich jak wytrącenia obcych faz czy centra barwne, pogarsza charakterystykę funkcjonalną urządzenia i parametry wytwarzanej wiązki światła [Haumesser2001]. Również tzw. defekty rozciągłe, na przykład granice bloków krystalicznych, mogą mieć negatywny wpływ na właściwości optyczne materiału [Polyakov2011]. Oprócz tego skumulowane naprężenia sieci krystalicznej ograniczają możliwości obróbki mechanicznej kryształu w procesie produkcji elementu laserowego. Ważnym aspektem prac badawczych nad boranami $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ powinno być zatem zdobycie szczegółowej wiedzy na temat ich struktury defektowej, w tym również – przestrzennego rozkładu defektów monokryształu. Dotychczasowe analizy tego typu obejmowały kryształy $\text{Sr}_3\text{Gd}_2[\text{BO}_3]_4$, które badano techniką dyfrakcji rentgenowskiej w różnych temperaturach – podczas eksperymentu przeprowadzonego w temperaturze pokojowej stwierdzono

zbliżenia i obecność fazy jednoskośnej w materiale (zamiast spodziewanej rombowej) a w temperaturze $\sim 700^\circ\text{C}$ zaobserwowano tzw. przejście fazowe wyższego rzędu [Reuther2012, Reuther2013]. Systematycznych studiów nad strukturą defektową monokryształów z rodziny $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ dotąd nie przeprowadzono.

III. CEL I ZAKRES ROZPRAWY

Celem eksperymentów wykonanych na potrzeby rozprawy było szczegółowe przestudiowanie defektów rozciągłych w monokryształach z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Jak wynika ze zreferowanego wyżej stanu badań, tego rodzaju analizy jeszcze nie przeprowadzono, z wyjątkiem nielicznych prac. Materiały te były przedmiotem intensywnych badań głównie pod kątem właściwości optycznych i elektrycznych, technologii wzrostu oraz potencjalnych zastosowań, a ich struktura defektowa została opisana w niewielkim zakresie.

Zakres prac wykonanych w ramach badań do niniejszej rozprawy obejmuje:

- badania wstępne - wyznaczenie parametrów komórek elementarnych, sprawdzenie czystości fazowej i ogólna ocena jakości krystalograficznej wybranych monokryształów,
- jakościowy i ilościowy opis defektów rozciągłych z uwzględnieniem:
 - mikromozaiki,
 - struktury blokowej,
 - wygięcia płaszczyzn krystalograficznych,
- scharakteryzowanie przestrzennego rozkładu wykrytych defektów, a ściślej:
 - jednorodności rozkładu defektów (mikromozaiki) wzdłuż wybranego kierunku w próbkach monokryształów,
 - wykrycie obszarów ewentualnej niejednorodności składu chemicznego tych próbek.

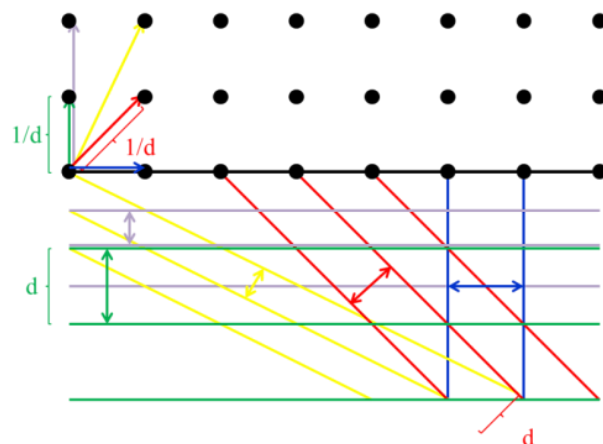
IV. METODYKA EKSPERYMENTU

Badania wykonane na potrzeby rozprawy przeprowadzono przy użyciu technik dyfrakcji rentgenowskiej – głównie dyfrakcji wysokorozdzielczej (HR XRD). Uzupełniająco wykorzystano w analizie również dane pochodzące z eksperymentów dyfrakcji proszkowej oraz synchrotronowej topografii rentgenowskiej wybranych próbek, wykonanej z zastosowaniem wiązki promieniowania białego (zawierającego całe spektrum długości fal elektromagnetycznych dostępnych w promieniowaniu synchrotronowym). Pomiary proszkowe posłużyły do opisu struktury próbek na poziomie komórki elementarnej i do oceny ich czystości fazowej. Topografie uwidocznily niektóre typy defektów rozciągłych trudnych do rozpoznania za pomocą HR XRD. Ze względu na uzupełniający charakter badań proszkowych i synchrotronowych, opis tej części eksperymentu zostanie ograniczony do minimum na rzecz bardziej szczegółowego omówienia techniki wysokorozdzielczej.

IV.1. Fizyczne podstawy dyfrakcji rentgenowskiej

Technika dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystuje interakcję między wiązką promieniowania X, a siecią krystaliczną badanego materiału. Zamieszczone niżej podstawowe informacje dotyczące fizycznych mechanizmów tego zjawiska oraz konwencji jego opisu są oparte na podręczniku [Cullity1964].

Sieć krystaliczna zbudowana jest z periodycznie powtarzających się w przestrzeni węzłów – atomów, jonów lub cząsteczek, usytuowanych względem siebie w ściśle określonych odstępach (typowa odległość bezpośrednich sąsiadów: $\sim 1 \text{ \AA}$). Przez węzły można przeprowadzić na różne sposoby tzw. płaszczyzny krystalograficzne, których jest nieskończenie wiele. Oznacza się je wskaźnikami Millera – trzema liczbami (h, k, l) wyznaczającymi lokalizację danej rodziny płaszczyzn w sieci. Ze względu na periodyczność sieci krystalicznej można ją odtworzyć w całości, wykorzystując pojęcie *komórki elementarnej*, czyli najmniejszej powtarzalnej jednostki struktury kryształu, której wymiary i kształt opisuje się matematycznie za pomocą wektorów – *osi krystalograficznych* (oznaczymy je jako \vec{a} , \vec{b} i \vec{c}), posiadających wspólny początek w jednym z naroży tej komórki. Jeśli obliczy się ich iloczyny wektorowe i podzieli je przez wartość objętości komórki elementarnej, otrzyma się wektory \vec{a}^* , \vec{b}^* i \vec{c}^* , tworzące komórkę elementarną *sieci odwrotnej* kryształu (por. wzory zamieszczone w Dodatku A), której każdy węzeł reprezentuje jedną rodzinę płaszczyzn krystalograficznych sieci rzeczywistej. Jeśli poprowadzi się z punktu początkowego sieci odwrotnej wektor \vec{H}_{hkl} opisany współrzędnymi h, k, l (patrz: Dodatek A) to będzie on prostopadły do płaszczyzn krystalograficznych (hkl) sieci rzeczywistej, a jego długość będzie równa odwrotności odległości międzypłaszczyznowej ($1/d_{hkl}$). Geometryczną konstrukcję sieci odwrotnej kryształu i jej relacje do sieci rzeczywistej ilustruje poglądowo Rys. 7.



Rys. 7 Geometryczna konstrukcja sieci odwrotnej kryształu (uproszczonej do dwóch wymiarów). Kolorowe linie symbolizują wybrane płaszczyzny krystalograficzne sieci rzeczywistej, zaś czarne kropki – węzły sieci odwrotnej. Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Sulich2018].

Ponieważ odległości między sąsiednimi węzłami sieci rzeczywistej kryształu są porównywalne z długością fali promieniowania rentgenowskiego, wnikająca w kryształ wiązka ulega ugięciu (dyfrakcji). Proces ten jest złożony; węzły napotkane przez promieniowanie pochłaniają jego energię, a następnie emitują ją jako wiązki wtórne o tej samej długości – tak, że każdy z nich staje się samodzielnym źródłem fali. Zgodnie z zasadą Huyghensa, nowo wyemitowane fale są kuliste, a ponieważ biegną z wielu identycznych, periodycznie powtarzających się źródeł, następuje interferencja, której ostateczne rezultaty zależą od kąta, pod jakim usytuowany jest kryształ w stosunku do padającej na niego wiązki pierwotnej. Dla pewnych kątów padania wiązka ugięta ma znaczną intensywność (powstaje tzw. *refleks*), a dla innych – bardzo niską, wskutek przewagi interferencji wygaszającej.

Warunek uzyskania interferencji wzmacniającej, która prowadzi do powstania refleksu, został opisany jako prawo Bragga – równanie (3), gdzie podano zależność między długością fali promieniowania, odległością między płaszczyznami krystalograficznymi, na których zachodzi dyfrakcja, oraz kątem, pod którym obserwuje się refleks:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

gdzie: n – rząd ugięcia, wyrażony liczbą naturalną, λ – długość fali promieniowania padającego na kryształ, d – odległość między sąsiednimi płaszczyznami krystalograficznymi, na których zachodzi dyfrakcja, θ – kąt ugięcia wiązki na płaszczyznach krystalograficznych, zwany też kątem Bragga.

W odniesieniu do sieci odwrotnej prawo Bragga, związane z ugięciem fali rentgenowskiej na rodzinie płaszczyzn (hkl), jest spełnione wtedy i tylko wtedy, gdy wektor sieci odwrotnej \vec{H}_{hkl} jest równy tzw. *wektorowi dyfrakcji* \vec{Q} , zdefiniowanemu jako różnica wektorów falowych fali ugiętej (oznaczymy ją jako \vec{k}_1) i padającej na kryształ (\vec{k}_0):

$$\vec{H}_{hkl} = \vec{Q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0 \quad (4)$$

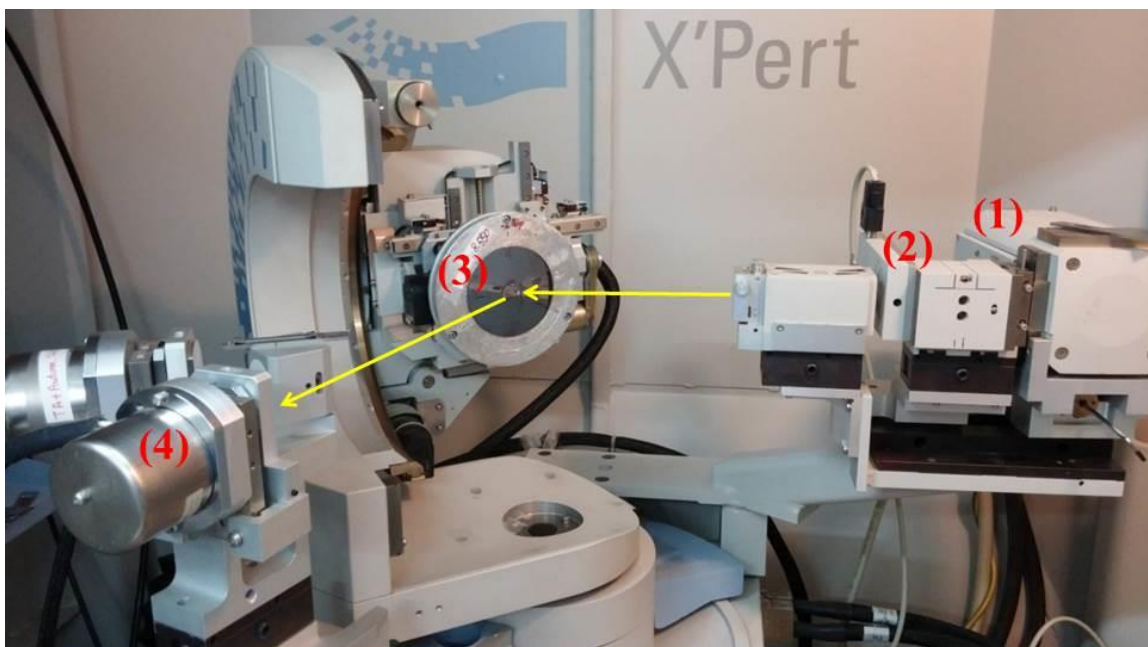
Ponieważ istnieją płaszczyzny krystalograficzne nierównoległe do powierzchni kryształu, kąt padania wiązki na powierzchnię próbki może różnić się istotnie od kąta Bragga dla danej rodziny płaszczyzn. Dlatego w pomiarach rentgenowskich wprowadzono rozróżnienie tych kątów, stosując następującą konwencję ich oznaczania: ω – kąt, pod którym wiązka pierwotna pada na powierzchnię kryształu oraz θ – kąt Bragga. Definiuje się też dwa typy refleksów:

- a) refleksy symetryczne – pochodzące od płaszczyzn równoległych do powierzchni kryształu (wówczas modelowo $\omega = \theta$ a w kryształach rzeczywistych $\omega \approx \theta$),
- b) refleksy asymetryczne – pochodzące od płaszczyzn, które nie są równoległe do powierzchni kryształu (wówczas $\omega \neq \theta$ i $\theta = \omega \pm \alpha$, gdzie α – kąt między powierzchnią kryształu a płaszczyznami uginającymi, znak „+” określa przypadek tzw. niskokątowych refleksów asymetrycznych, zaś znak „-” wysokokątowych).

IV.2. Zastosowana aparatura

IV.2.1. Dyfraktometr wysokorozdzielczy

W badaniach wykonanych na potrzeby rozprawy zastosowano dyfraktometr X’Pert MRD firmy Philips, zaprezentowany na Rys. 8. Jego główne części, to: źródło promieniowania (1), układ optyczny formujący wiązkę (2), uchwyt mocujący badany kryształ (3) oraz układ detekcyjny (4).



Rys. 8. Wysokorozdzielczy dyfraktometr rentgenowski X’Pert MRD firmy Philips: (1) lampa rentgenowska, (2) układ optyczny, (3) uchwyt z przymocowanym kryształem, (4) układ detekcyjny. Żółte strzałki wskazują kierunek rozchodzenia się promieniowania. Rysunek sporządzony na podstawie fotografii wykonanej przez Jarosława Z. Domagałę i zamieszczony wcześniej w: [Sulich2018].

IV.2.1.1. Źródło promieniowania

Źródłem promieniowania w wykorzystanym dyfraktometrze jest standardowa ceramiczna lampa rentgenowska z anodą miedzianą. Lampa tego rodzaju wytwarza promieniowanie białe – poprzez konwersję energii kinetycznej hamujących elektronów oraz promieniowanie charakterystyczne $\text{CuK}_{\alpha 1}$, które powstaje wskutek przejść elektronowych zachodzących w atomach anody. Linia $\text{CuK}_{\alpha 1}$ charakteryzuje się rozrzutem spektralnym $\Delta\lambda/\lambda \sim 1 \cdot 10^{-3}$ oraz natężeniem dużo wyższym od natężenia promieniowania białego – przykładowo: dla napięcia 30 kV jej intensywność może być 90-krotnie wyższa [Cullity1964, s.23]. Wiązka promieniowania wydostaje się na zewnątrz lampy przez okienko berylowe i jest dalej przetwarzana w układzie optycznym.

IV.2.1.2. Układ optyczny formujący wiązkę

Układ optyczny służący do formowania wiązki zawiera następujące elementy:

- a) szczelinę umieszczoną tuż za okienkiem berylowym lampy rentgenowskiej,
- b) zwierciadło rentgenowskie,
- c) układ zabezpieczający detektory, tzw. attenuator – jest to automatyczna przesłona, w razie potrzeby osłabiająca zbyt intensywną wiązkę,
- d) usytuowany za zwierciadłem i attenuatorem monochromator typu Bartelsa.

Zwierciadło rentgenowskie kolimuje wiązkę. Zbudowane jest z parabolicznie wygiętego materiału wielowarstwowego (supersieci) o zmieniającym się okresie – tak, że wiązka rozbieżna, padająca na ten materiał pod różnymi kątami, ulega dyfrakcji na poszczególnych odcinkach (o różnych okresach), tworząc wiązkę odbitą quasi-równoległą (z rozbieżnością $\leq 0.05^\circ$ czyli $\leq 180''$) [Philips2001, s. 6.3-6.5]. Dodatkowym efektem zastosowania zwierciadła jest około dwukrotne zwiększenie intensywności uzyskanej wiązki w porównaniu z wartością, jaką można by uzyskać w tym samym układzie bez zwierciadła [Schuster1995].

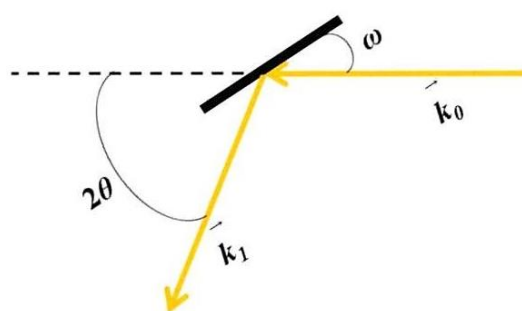
Monochromator typu Bartelsa [Bartels1983] skonstruowany jest z monokryształów germanu o bardzo wysokiej jakości, asymetrycznie ciętych – tak, aby uzyskać refleks asymetryczny 220 pochodzący od składowej $\text{CuK}_{\alpha 1}$ promieniowania, przy czym przechodząca wiązka ulega czterokrotnemu odbiciu, wracając do pierwotnego kierunku emisji [Philips2001, s. 7.3]. Asymetryczne cięcie kryształów Ge stosuje się w celu uzyskania możliwie największej intensywności wiązki. Przy standardowych parametrach pracy lampy, wynoszących odpowiednio: 45 kV napięcia i 30 mA natężenia prądu otrzymuje się nominalną intensywność tzw. *wiązki pierwotnej* (emitowanej na wyjściu układu optycznego) rzędu 6 000 000 cps.

Wytworzona wiązka pierwotna posiada następujące cechy:

- 1) przekrój poprzeczny w kształcie prostokąta o wymiarach 1 mm (podstawa) \times 12 mm (wysokość), które mogą być zredukowane przez zestaw szczelin – pionową i poziomą (obie o zakresie zmian od 0 do 10 mm) a także dodatkowo przez specjalną maskę,
- 2) rozbieżność poziomą wynoszącą 18 sekund kątowych – uznaje się, że wzdłuż tego kierunku wiązka ma charakter fali płaskiej,
- 3) rozbieżność pionową wynoszącą $\sim 3^\circ$,
- 4) długość fali $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$,

5) rozrzut spektralny $\Delta\lambda/\lambda = 1.8 \cdot 10^{-4}$.

Ze względu na konstrukcję dyfraktometru, kierunek emisji wiązki pierwotnej z układu optycznego jest stały (przy założeniu, że temperatura jest stała), dlatego jest wykorzystywany jako nieruchomy układ odniesienia względem którego określany jest kąt padania wiązki na próbkę (ω) i podwojony kąt ugięcia wiązki 2θ . Łatwo to zilustrować schematem na Rys. 9, gdzie – analogicznie, jak na zdjęciu dyfraktometru z Rys. 8 – żółte strzałki symbolizują wiązki promieniowania: pierwotną - tutaj oznaczaną przez wektor falowy \vec{k}_0 oraz ugiętą - przez \vec{k}_1 , zaś czarna linia ciągła wyobraża widziany od góry uchwyt z przymocowanym kryształem. Czarna linia przerywana wyznacza przedłużenie kierunku wiązki pierwotnej, padającej na kryształ. Kąt pomiędzy tym przedłużeniem, a wektorem \vec{k}_1 , to dwukrotność kąta ugięcia wiązki na płaszczyznach krystalograficznych, stąd podczas eksperymentu dyfrakcyjnego wielkością mierzoną jest zawsze 2θ .

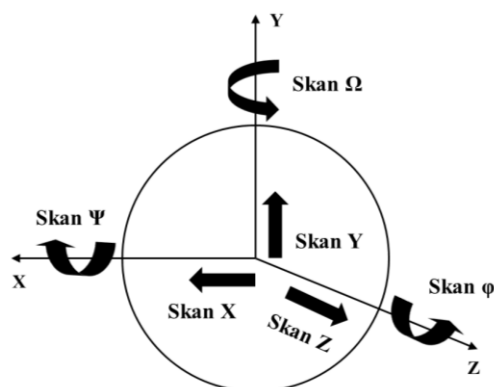


Rys. 9. Wyznaczanie kąta Bragga w układzie odniesienia związanym z kierunkiem wiązki pierwotnej. Na schemacie odwzorowano geometrię pomiaru wykonywanego z zastosowaniem dyfraktometru X'Pert MRD. Pogrubiona czarna linia ciągła wyobraża widziany od góry kryształ (przymocowany do uchwyty). Żółte strzałki symbolizują wiązki: pierwotną (\vec{k}_0) oraz ugiętą (\vec{k}_1). Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Sulich2018].

IV.2.1.3. Uchwyt mocujący badany kryształ

Uchwyt, do którego mocuje się próbkę, jest ruchomy. Zmiany jego położenia najłatwiej opisać, umieszczając umownie jego środek w punkcie początkowym trójwymiarowego kartezjańskiego układu współrzędnych z osiami: X (wzdłuż wiązki padającej) i Y, wyznaczającymi płaszczyznę mocowania kryształu, oraz osią Z skierowaną prostopadłe do płaszczyzny XY, por. Rys. 10. W takim układzie można wyróżnić następujące kierunki ruchu uchwyty:

- przesunięcie wzdłuż osi X, Y lub Z,
- obrót wokół osi X – zmiana kąta oznaczanego jako Ψ ,
- obrót wokół osi Y – zmiana kąta ω ,
- obrót wokół osi Z – zmiana kąta oznaczanego jako φ .



Rys. 10. Schemat możliwych zmian ułożenia uchwyty mocującego próbkę w geometrii dyfraktometru X'Pert MRD firmy Phillips.

Zmiany ułożenia uchwyty mocującego próbkę mogą się odbywać w następujących zakresach:

- X i Y : od -40 do 40 mm z najmniejszym krokiem 0.01 mm,
- Z : od 0 do 12 mm z najmniejszym krokiem 0.001 mm,
- Ψ od -90° do 90° z najmniejszym krokiem 0.01° ,
- ω od -3° do 120° z najmniejszym krokiem 0.0001° ,
- φ od -80° do 360° z najmniejszym krokiem 0.01° .

IV.2.1.4. Układ detekcyjny

Układ detekcyjny dyfraktometru X'Pert MRD wyposażony jest w dwa jednakowe liczniki proporcjonalne, przeznaczone do pomiarów w dwóch możliwych konfiguracjach:

- dwuosiowej (dwukrystalicznej) – w dalszym tekście przyjęto oznaczenie DA (od ang. *Double Axis*),
- trójosiowej (trójkrytalicznej) – oznaczanej dalej jako TA (od ang. *Triple Axis*).

Liczniki są wypełnione ksenonem i posiadają elektrody, do których przykładane jest napięcie; wpadająca do układu detekcyjnego wiązka promieniowania jonizuje gaz, a wybite elektrony są przyspieszane w kierunku anody, powodując dalszą jonizację napotykanym po drodze atomów gazu, czyli wybijanie z nich tzw. wtórnych elektronów [Philips2001, s. 19.7]. Docierające do anody elektrony, zarówno pochodzące z pierwotnej jonizacji, jak i wtórne, wywołują w układzie przepływ prądu, konwertowanego następnie na impulsy elektryczne, których wielkość jest proporcjonalna do energii dostarczonej przez podlegającą detekcji wiązkę [Philips2001, s. 19.7].

Pomiar wiązki rentgenowskiej jest liniowy w zakresie do $500\,000$ cps (zliczeń na sekundę). Poziom szumów, wynoszący przy pomiarach intensywnych refleksów na ogół < 40 cps, może być zredukowany w razie potrzeby (w celu uzyskania gładziej krzywej) nawet do wartości < 1 cps - przez wydłużenie czasu naświetlania próbki. Zakres zmian położenia ramienia mocującego detektory umożliwia pomiary kąta wiązki ugiętej (2θ) do blisko 160° z minimalnym krokiem pomiarowym 0.0001° .

a) Konfiguracja dwuosiowa (*Double Axis*)

Angielska nazwa tej konfiguracji dyfraktometru – *Double Axis* – wywodzi się od dwóch osi obrotu jego elementów i ma źródło w historii rozwoju dyfraktometrów wieloodbiciowych (ruchomym elementem był zarówno monochromator jak i kryształ badany). W nowoczesnym przyrządzie taka konfiguracja oznacza, że dyfrakcja zachodzi na układzie kryształów formujących wiązkę (symboliczna pierwsza oś) oraz na badanym kryształ (druga oś, zmiany kąta ω). Niezwykle ważne jest, że pomiary prowadzi się przy otwartym i nieruchomym liczniku. Krzywa dyfrakcyjna rejestrowana przez detektor stanowi wypadkową, a ściślej rzecz ujmując, konwolucję (splot) krzywej dyfrakcyjnej monochromatora oraz charakteryzowanego materiału. Tzw. *kąt akceptacji* 2θ (stanowiący miarę precyzji wyznaczenia kąta ugięcia wiązki rentgenowskiej) wynosi dla używanego dyfraktometru w konfiguracji DA $\sim 1.5^\circ$.

b) Konfiguracja trójosiowa (*Triple Axis*)

W tej konfiguracji dyfraktometru przed licznikiem umieszczony jest nieruchomy względem niego analizator, wykonany – podobnie, jak monochromator – z kryształu germanu i oparty na refleksie asymetrycznym 220 (wiązka ugięta, zanim trafi do licznika, jest trzykrotnie odbijana od płaszczyzn krystalograficznych o tych wskaźnikach). Ponieważ z analizatorem jako dodatkowym elementem (dawniej ruchomym, dającym się ustawiać przez zmianę kąta względem wiązki ugiętej) związana jest (historycznie) trzecia oś obrotu, konfigurację nazwano *Triple Axis*. Umożliwia ona wykonywanie bardziej precyzyjnych pomiarów niż tryb DA, gdyż trzeci użyty kryształ germanu działa podobnie, jak bardzo wąska szczelina, dzięki czemu kąt akceptacji 2θ wynosi tylko 18 sekund kątowych. Zwiększa to rozdzielczość kątową pomiarów, dzięki czemu skan może uwidocznić więcej szczegółów struktury defektowej próbki. Na przykład zmiana kątów padania próbki ω przy nie zmienianej pozycji licznika poprzedzonego analizatorem może wykazać obecność bloków z niskokątową granicą, których maksima krzywej dyfrakcyjnej nakładałyby się, gdyby tę samą krzywą zmierzyć w trybie DA. Jednak podstawowym zastosowaniem konfiguracji TA jest znajdowanie obszarów o różnych odległościach międzypłaszczyznowych. Ograniczeniem konfiguracji TA jest spadek intensywności wiązki ugiętej, dla monokryształów o około 50% a dla innych obiektów – w zależności od jakości krystalograficznej, nawet o 2 rzędy.

IV.2.2. Dyfraktometr proszkowy

Pomiary dyfrakcji proszkowej przeprowadzono za pomocą aparatu X'Pert Pro Alpha1 MPD typu Bragga-Brentano firmy Philips/PANalytical. Dyfraktometr ten, oparty na promieniowaniu $\text{CuK}_{\alpha 1}$, pracuje w ciągłym trybie skanowania i jest wyposażony w monochromator wiązki pierwotnej Johanssona Ge(111) oraz w półprzewodnikowy detektor paskowy. Omawiane stanowisko pomiarowe zostało szczegółowo opisane w [Paszkowicz2005], a podstawowe informacje o detektorze paskowym i możliwości jego zastosowania w rentgenowskiej analizie strukturalnej – w pierwszej pracy proponującej taką konstrukcję detektora [Zieba1996].

IV.2.3. Synchrotron

Synchrotronowe topografie rentgenowskie zostały wykonane na stacji pomiarowej BM05 Europejskiego Ośrodka Promieniowania Synchrotronowego (ESRF, od ang. European Synchrotron Radiation Facility) w Grenoble we Francji. Jasność wiązki emitowanej bezpośrednio ze źródła na tej linii charakteryzują następujące parametry: moc 120 W mrad^{-1} , 1.35 W mm^{-2} , maksymalny strumień 2.7×10^{13} ph./s/mrad²/0.1%BW.

IV.3. Zastosowane procedury eksperymentalne

IV.3.1. Przygotowanie próbek

Otrzymane do badań monokryształy poddano wstępnej analizie orientacji krystalograficznej ich największych płaskich powierzchni przy użyciu techniki HR XRD, znajdując refleksy symetryczne. Wszystkie próbki z rodziny $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ okazały się zorientowane na płaszczyznę (001), próbki ErVO_4 na (100), natomiast $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ różnie – większość na płaszczyznę (001) ale $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ wyjątkowo na (100). Wycięto więc z tego monokryształu niewielki fragment - tak, aby odsłonić powierzchnię o wskaźnikach Millera (001) i uzyskać jednolity zestaw próbek boranów (na zdjęciu zamieszczonym w Tab. 1 pokazano pierwotny kryształ o orientacji (100)). Taki zabieg umożliwił zastosowanie wobec całej rodziny badanych materiałów jednakowej procedury eksperymentalnej, obejmującej pomiar i porównanie refleksów pochodzących od tej samej rodziny płaszczyzn krystalograficznych.

Cięcie próbki przeprowadzono przy użyciu piły drutowej Wire Saw Type IF-07A z drutem wolframowym. Odsłonięte powierzchnie wygładzono za pomocą szlifierki EcoMet 250 firmy Buehler, używając papierów ściernych Diamond abrasive film HC firmy Lam Plan o grubościach ziaren: 30, 15, 9, 6, 3, 1 i 0.5 μm . Celem było usunięcie z powierzchniowego obszaru monokryształu defektów wytworzonych przez działanie piły.

IV.3.2. Technika pomiarów dyfrakcji wysokorozdzielczej

Eksperymentem wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej sterowano komputerowo przy pomocy programu X'Pert Data Collector firmy Panalytical (dawniej Philips). Procedura obejmowała następujące etapy:

- a) znalezienie tzw. *pozycji zerowej* detektora,
- b) znalezienie i wyjustowanie pozycji maksimum wybranego refleksu,
- c) zasadniczy pomiar dyfrakcyjny.

Znalezienie pozycji zerowej detektora było niezbędne, aby jak najdokładniej wyznaczyć kąt ugięcia wiązki rentgenowskiej badanej w dyfraktometrze wysokorozdzielczym. Polegało na pomiarach intensywności wiązki pierwotnej w funkcji zmian ułożenia detektora, czyli kąta 2θ , wokół kąta zerowego, w konfiguracji TA i z użyciem osłabiacza wiązki, aby zapobiec przesyleniu detektora. Osłabiacz wiązki redukował intensywność promieniowania wpadającego do licznika 112 razy. Kąt

2θ , przy którym występowało maksimum intensywności, zapisywano w ustawieniach programu X'Pert Data Collector jako zerowy.

Dla badanego kryształu wybierano intensywny refleks na podstawie danych literaturowych, wiedzy o symetrii danego typu sieci oraz orientacji krystalograficznej największej płaskiej powierzchni próbki. Systematycznie zmieniając ułożenie uchwytu z próbką, dla zadanej pozycji detektora (konfiguracja DA dyfraktometru) znajdowano ten refleks, a następnie przeprowadzano justowanie próbki, bardzo istotne z punktu widzenia poprawności interpretacji wyników eksperymentu dyfrakcyjnego.

Procedura justowania próbki zależała od geometrii refleksu. W przypadku refleksów symetrycznych polegała na wielokrotnym wykonywaniu skanu ω przy nieruchomym, otwartym liczniku (konfiguracja DA dyfraktometru) i przy różnych kątach Ψ - tak, aby znaleźć i ustawić kąt Ψ , przy którym osiągnęto maksymalną intensywność wiązki ugiętej. W przypadku refleksów asymetrycznych postępowano analogicznie – z tą tylko różnicą, że zamiast kąta Ψ dobierano i ustawiano kąt φ pozwalający uzyskać najsilniejszy sygnał.

Do pomiarów w konfiguracji TA dodatkowo przeprowadzano sprzężenie detektora. Polegało ono na wykonaniu w tej konfiguracji skanu 2θ nieruchomej próbki przy znalezionym uprzednio w konfiguracji DA kącie ω , przy którym intensywność danego refleksu jest maksymalna (ω_{max}). Następnym krokiem doprowadzającym do sprzężenia było ustawienie detektora w pozycji 2θ , odpowiadającej maksimum zmierzonej intensywności wiązki ugiętej ($2\theta_{max}$). W efekcie, w sytuacji sprzężenia, kąt charakteryzujący próbkę był równy ω_{max} a kąt detektora znajdującego się za analizatorem wynosił $2\theta_{max}$.

IV.3.2.1. Pomiar krzywych dyfrakcyjnych

a) Skany ω przy otwartym liczniku (Rocking Curve)

Skany ω bez analizatora - angielska nazwa: Rocking Curve (RC) - wykonywano w konfiguracji DA. Polegały one na pomiarach intensywności wiązki ugiętej w funkcji kąta ω przy nieruchomym liczniku, ustawionym w pozycji 2θ , odpowiedniej dla danego refleksu.

Podstawowym celem tego typu skanów jest ogólna ocena jakości krystalograficznej materiału na podstawie szerokości połówkowej (FWHM) zarejestrowanej krzywej dyfrakcyjnej. Porównuje się ją z wartością FWHM krzywej dyfrakcyjnej RC refleksu symetrycznego od wyhodowanego metodą Czochralskiego krzemu Si(111), który uznaje się za kryształ odniesienia ze względu na wysoki stopień doskonałości strukturalnej. Wartość ta, zmierzona za pomocą użytego na potrzeby doktoratu dyfraktometru X'Pert MRD firmy Phillips, wynosi $\sim 18''$. Uzyskanie wyniku znacząco wyższego wskazuje na obecność w próbce defektów – takich, jak mikromozaika lub niejednorodność składu chemicznego. Na podstawie istotnych różnic FWHM krzywej RC tego samego refleksu zmierzonego przy różnych kątach φ wnioskuje się o anizotropii zdefektowania próbki. Zmierzenie RC z więcej niż jednym maksimum świadczy o występowaniu w kryształach bloków krystalicznych (makromozaiki, ziaren), usytuowanych względem siebie w odległości katowej odpowiadającej różnicy $\Delta\omega$ między kątami zarejestrowanych maksimum. Inną przyczyną pojawienia się kilku maksimum może być obecność w obszarze oświetlonym wiązką obiektów

krystalicznych o równoległych płaszczyznach (hkl) ale innych odległościach międzypłaszczyznowych. Taka sytuacja występuje na przykład w warstwach epitaksjalnych, rosnących na podłożu o innej stałej sieci.

b) Skany ω z analizatorem

Wykonywanie skanów tego typu przebiega podobnie, jak pomiar RC - polega na pomiarach intensywności wiązki ugiętej w funkcji kąta ω przy nieruchomym detektorze, z tą tylko różnicą, że wykonuje się je w konfiguracji TA. Użycie analizatora pozwala na uzyskanie większej rozdzielczości kątowej pomiarów, co oznacza znalezienie dokładniejszego usytuowania maksimum rejestrowanej krzywej.

Na podstawie wyników skanów ω w TA można uzyskać informacje o obecności mikromozajki i bloków krystalicznych w oświetlonym obszarze próbki. Mikromozajkę stwierdza się na podstawie szerokości połówkowej zmierzonej krzywej znacząco większej od analogicznej FWHM refleksu symetrycznego dla wzorcowego monokryształu Si(111), która wynosi w naszym układzie pomiarowym $\sim 8''$.

c) Skany $2\theta/\omega$

Wszystkie skany $2\theta/\omega$ wykonywano w konfiguracji TA. Polegały na pomiarach intensywności wiązki ugiętej w funkcji kąta 2θ przy jednoczesnych zmianach kąta ω , przy czym ruch detektora oraz ruch uchwyty z próbką były sprzężone w taki sposób, że prędkość kątowa licznika była dwukrotnie większa od prędkości zmian kąta ω próbki.

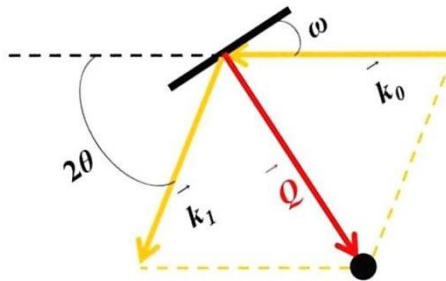
Ten rodzaj skanów pozwala na bardzo precyzyjne znalezienie kąta Bragga danego refleksu, co umożliwia wyliczenie odległości między płaszczyznami krystalograficznymi, na których zachodzi dyfrakcja. Znając układ krystalograficzny badanego kryształu można obliczyć parametry jego komórki elementarnej i określić stopień jej odkształcenia – na podstawie porównania wyników z bazami danych. Można też uzyskać informacje o ewentualnej niejednorodności składu chemicznego próbki – świadczy o tym kształt krzywej $2\theta/\omega$ – niejednorodność stwierdza się na podstawie obecności więcej niż jednego maksimum. Taka interpretacja jest uzasadniona faktem, że niejednorodność składu może być odzwierciedlona w wahaniach stałych sieciowych. Analiza skanów $2\theta/\omega$ umożliwia ponadto ilościowe oznaczenie składu monokryształu.

Skany $2\theta/\omega$, wykonywane w konfiguracji DA w szerokim zakresie kątowym około 120° , umożliwiają również weryfikację poprawności interpretacji wskaźników Millera mierzonych refleksów na podstawie liczby i położenia maksimum refleksów różnego rzędu od tej samej rodziny płaszczyzn. Ich wskaźniki Millera stanowią wielokrotności tych samych liczb, np. 0 0 2, 0 0 4, 0 0 6 lub 1 0 5, 2 0 10, 3 0 15 itd. Liczba maksimum intensywności zarejestrowanych na krzywej powinna więc w przypadku prawidłowo zinterpretowanych wskaźników Millera danego refleksu być taka sama jak liczba dostępnych rzędów tego refleksu w badanym materiale, zaś pozycje maksimum intensywności - odpowiadać wyliczonym dla nich kątom Bragga.

IV.3.2.2. Mapowanie węzła sieci odwrotnej

Mapowanie węzła sieci odwrotnej kryształu związane jest z faktem, że obecne w nim różnorodne defekty umożliwiają rejestrowanie niezerowej intensywności wiązki ugiętej dość daleko od hipotetycznego węzła tej sieci, przypisanego do danego refleksu w danym materiale (gdyby stanowił kryształ idealny). Zatem, na podstawie zbadanego rozkładu intensywności rozproszonej wiązki rentgenowskiej w przestrzeni sieci odwrotnej kryształu można wnioskować o charakterze jego niedoskonałości.

Jak wiadomo, warunek Bragga dla rodziny płaszczyzn (hkl) w przestrzeni kątowej jest spełniony wtedy, gdy w przestrzeni odwrotnej kryształu wektor $\overrightarrow{H_{hkl}} = \vec{Q}$, zatem maksimum rozkładu intensywności w przestrzeni sieci odwrotnej odpowiada braggowskiemu ugięciu wiązki na płaszczyznach (hkl). Wówczas wektor \vec{Q} jest prostopadły do rodziny płaszczyzn krystalograficznych danego refleksu, zaś jego koniec wskazuje węzeł sieci odwrotnej, co można zobrazować przy pomocy Rys. 11.



Rys. 11. Wyobrażenie węzła sieci odwrotnej jako punktu wyznaczanego przez wektor dyfrakcji \vec{Q} , będący wynikiem odejmowania wektora wiązki pierwotnej od wektora wiązki ugiętej w warunkach braggowskich. Na schemacie odwzorowano geometrię pomiaru wykonywanego z zastosowaniem dyfraktometru X'Pert MRD. Pogrubiona czarna linia ciągła wyobraża widziany od góry kryształ (przymocowany do uchwyty). Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Sulich2018].

Procedura mapowania węzła sieci odwrotnej kryształu jest technicznie dosyć prosta – polega na określeniu zasięgu i kształtu wybranego węzła tej sieci w przestrzeni kątów ω i 2θ ; w trakcie doświadczenia dyfraktometr wykonuje zatem wiele skanów $2\theta/\omega$ dla bardzo wielu (czasem nawet 300) sprzężeń z różnymi kątami ω bliskimi ω_{max} . Pomiar prowadzi się przeważnie w konfiguracji TA – jeśli tylko pozwala na to intensywność refleksu. Rozkład natężenia wiązki ugiętej w obszarze wokół węzła sieci odwrotnej (hkl) przedstawia się w funkcji współrzędnych (składowych) wektora dyfrakcji \vec{Q} na wykresie zwanym *mapą sieci odwrotnej* (RLM, od ang. *reciprocal lattice map*). Współrzędne te oblicza się za pomocą następujących równań:

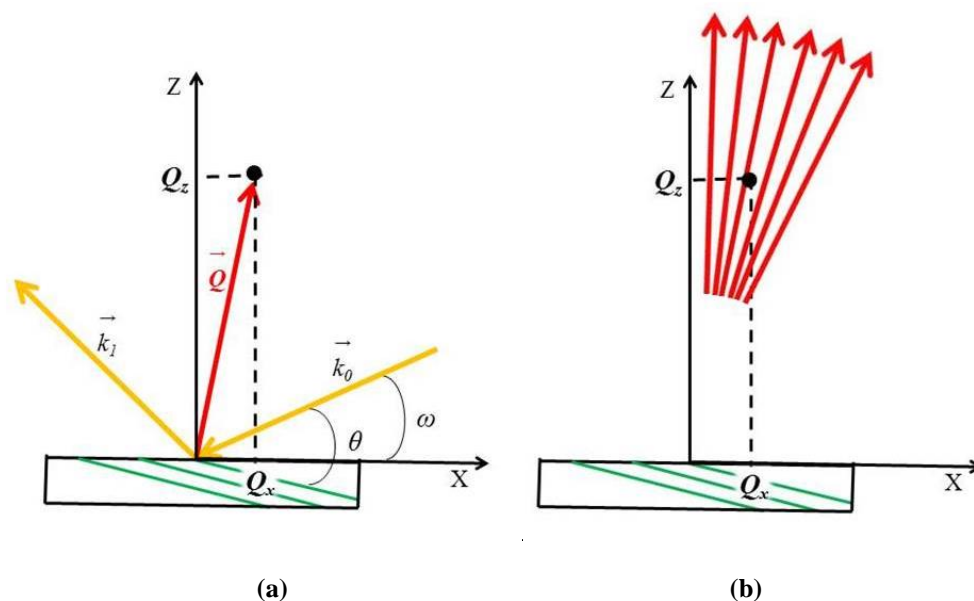
$$Q_x = K [\cos(2\theta - \omega) - \cos(\omega)] \quad (5)$$

$$Q_z = K [\sin(2\theta - \omega) + \sin(\omega)] \quad (6)$$

gdzie K to długość wektora wiązki pierwotnej lub ugiętej, wynosząca $\frac{2\pi}{\lambda}$.

Interpretację przestrzenno-geometryczną składowych Q_x i Q_z pojedynczego wektora dyfrakcji \vec{Q} przy spełnionym warunku Bragga oraz procedurę mapowania sieci

odwrotnej w odniesieniu do pozycji kryształu i badanej rodziny jego płaszczyzn sieciowych można zilustrować za pomocą Rys. 12.



Rys. 12. Interpretacja przestrzenno-geometryczna: a) pojedynczego wektora dyfrakcji przy spełnionym warunku Bragga w odniesieniu do pozycji kryształu i do badanej rodziny jego płaszczyzn sieciowych (zaznaczonych zielonymi liniami) w układzie współrzędnych związanym z kryształem, b) kierunków wektora dyfrakcji podczas skanu $2\theta/\omega$ dla wybranych kolejnych sprzężeń (ω , 2θ) podczas mapowania sieci odwrotnej kryształu. Osi Y nie widać, ponieważ skierowana jest prostopadle do płaszczyzny rysunków. Rysunek a) zamieszczono wcześniej w: [Sulich2018].

W uproszczeniu, mającym źródło w prostocie konstrukcji sieci odwrotnej, każdy węzeł tej sieci jest punktem, opisanym tylko przez pojedynczą parę współrzędnych Q_x i Q_z (lub ω i 2θ). W rzeczywistości, na kształt węzła wpływa zarówno funkcja aparaturowa dyfraktometru skutkująca możliwym rozciągnięciem „punktów” w kierunkach zależnych od refleksu (wynik oddziaływania uformowanej przez monochromator wiązki padającej z próbką). Drugą przyczyną deformacji wyidealizowanego punktu są obecne w sieci krystalicznej defekty powodujące tzw. *rozpraszanie dyfuzyjne* wiązki promieniowania, co znajduje odzwierciedlenie na mierzonej mapie węzłów sieci odwrotnej jako poszerzenie i/lub asymetria uzyskanego obrazu węzła, który może przybierać kształt elipsy. Defekty typu mozaiki lub wygięcia płaszczyzn krystalograficznych deformują węzeł w kierunku osi Q_x , natomiast rozrzut odległości międzypłaszczyznowych dla danego refleksu (wskutek niejednorodności chemicznej próbki) – wzdłuż osi Q_z . Mapa dostarcza także informacji między innymi o liczbie dużych bloków krystalicznych obecnych w oświetlonym obszarze i o kątach ich skręcenia względem siebie. Są to więc informacje tego samego typu, co w przypadku pojedynczych skanów $2\theta/\omega$ oraz ω , jednak RLM ma tę przewagę nad nimi, że daje kompleksowy obraz dyfrakcji zachodzącej na danej rodzinie płaszczyzn. Pojedyncze skany są intencjonalnie sprzęgane, a w pomiarze mapy, przy szerokim zakresie zmian wektora Q , zawsze jest szansa na znalezienie obiektów dyfrakcji, które mogły być pominięte na początkowym etapie badań. Ponadto, parametry komórki elementarnej wyliczone na podstawie lokalizacji środka węzła są pewniejsze niż wyliczone na podstawie maksimum pojedynczego skanu.

IV.3.2.3. Wyznaczanie map konturowych krzywych dyfrakcyjnych

Mapowanie konturowe krzywych dyfrakcyjnych jest użyteczną wizualizacją serii skanów ω lub $2\theta/\omega$ wzdłuż zbadanego obszaru kryształu, w różnych jego miejscach. Pomiary przeprowadza się w TA lub DA – na wybór konfiguracji ma wpływ intensywność refleksu. Dla ograniczenia wymiarów poprzecznych wiązki i uzyskania większej rozdzielczości przestrzennej wyników stosowane są szczeliny. W razie potrzeby wykorzystuje się także specjalną maskę ograniczającą wymiary wiązki wzdłuż osi Y (por. schemat uchwytu mocującego próbkę) do około 2 mm. W efekcie zastosowania w pracy odpowiednich szczelin i maski, oświetlony obszar powierzchni próbki, obejmuje od 0.4 do 0.8 mm² (zależnie od refleksu i użytego zestawu szczelin).

Zarejestrowane krzywe dyfrakcji - ω lub $2\theta/\omega$ - łączone są w wykresy obrazujące przebieg tych krzywych wraz ze zmianami intensywności refleksów w funkcji położenia, opisywanego jako zmienna X, oświetlonego obszaru na płycie kryształu. Mapy tego typu dostarczają informacji o rozkładzie defektów wzdłuż próbki, co pozwala porównać stopień zdefektowania różnych jej obszarów. Uwidaczniają też ewentualne niejednorodności składu chemicznego w materiale i umożliwiają wyliczenie promienia krzywizny płaszczyzn krystalograficznych – na podstawie różnic kąta ω odpowiadającego maksimum poszczególnych krzywych dla obszarów płytki o różnych pozycjach X.

IV.4. Zastosowane procedury interpretacji wyników

Podstawą interpretacji uzyskanych wyników jest wzór Bragga. Wylicza się z niego odległość d między płaszczyznami krystalograficznymi, na których zachodziła dyfrakcja. Następnie na podstawie d wyznacza się parametry komórki elementarnej układu krystalograficznego reprezentowanego przez daną próbkę – wzory dla poszczególnych struktur zamieszczone są w Dodatku A. Jeśli próbka jest domieszkowana, można oszacować zawartość domieszki na podstawie reguły Vegarda (jeśli obliczenia opiera się na wykorzystaniu stałych sieci) lub reguły Biltza-Zena (jeśli wykorzystuje się objętość komórki elementarnej), por. Dodatek A.

Dezorientację wzajemną bloków krystalicznych wyznacza się bezpośrednio z map sieci odwrotnej lub map skanów ω - przez odczyt odległości kątowych $\Delta\omega$ między maksimum pochodzącymi od tych bloków.

Na podstawie zmian położenia maksimum krzywej odbić na mapach skanów ω można wyznaczyć wielkość oraz znak krzywizny płaszczyzn krystalograficznych próbki (znak „-” przypisuje się wklęsłości a „+” wypukłości względem układu odniesienia, jakim jest sposób umocowania kryształu na uchwycie podczas pomiaru). Wielkość krzywizny wyraża się poprzez promień (R) okręgu, którego wycinek mogłaby stanowić - wzór na ten parametr znajduje się w Dodatku A. Jednostką tak obliczonej krzywizny jest metr. Jako wielkości referencyjne do oceny uzyskanego wyniku można przyjąć wartości krzywizn występujących we wzorcowych monokryształach GaAs – są one rzędu 100 m [Gao1993]. W monokryształach GaN wyhodowanych metodą HVPE o grubości 2 mm zmierzono krzywizny o promieniach w zakresie 5-10 m, przy czym wartości te wzrastały do 100 m po wypolerowaniu próbek [Paskova2009].]. Zatem orientacyjnie można uznać, że $R \sim 10$ m oznacza krzywiznę małą, zaś $R \sim 0.5$ m - krzywiznę ekstremalnie dużą. Użyteczną cechą map konturowych skanów ω jest

możliwość wizualizacji znaku krzywizny płaszczyzn krystalograficznych w zależności od kierunku nachylenia prostej łączącej maksima skanów ω na mapie konturowej – nachylenie w prawą stronę oznacza wklęsłość („-”) a w lewą – wypukłość („+”) płaszczyzn próbki względem powierzchni uchwytu, do którego była umocowana podczas pomiaru.

Należy zauważyć, że wzór na R (por. Dodatek A) nadaje się tylko do opisu pojedynczej, regularnej krzywizny. Nie umożliwia natomiast ani całościowego opisu bardziej złożonego profilu wygięcia płaszczyzn krystalograficznych w próbce, ani - tym bardziej - porównywania złożonych profili różnych próbek. Na potrzeby takiego opisu zastosowany zostanie prosty model statystyczny omówiony szczegółowo w pracy [Ref III]. Model ten oparto na dwóch podstawowych parametrach: *uśrednionej krzywiznie płaszczyzn krystalograficznych* ($\langle R \rangle$, jednostka: m) oraz *uśrednionej liczbie odcinków krzywizny lokalnej płaszczyzn krystalograficznych na jednostkę długości kryształu* ($\langle l \rangle^{-1}$, jednostka: mm^{-1}). Wzory na te parametry znajdują się w Dodatku A. Na podstawie wartości parametrów $\langle R \rangle$ i $\langle l \rangle^{-1}$ można scharakteryzować *uśredniony profil wygięcia płaszczyzn krystalograficznych* badanego kryształu a także porównywać pod tym względem próbki i przyporządkowywać je do czterech typów opisanych w Tab. 31, zamieszczonej w Dodatku A. Zaproponowany model umożliwia także określenie procentowego udziału lokalnych krzywizn danego znaku w uśrednionym profilu wygięcia płaszczyzn krystalograficznych – sposób obliczania tego udziału omówiony jest w Dodatku A.

Zaproponowano i zastosowano również podobne modele do statystycznego opisu przestrzennego rozkładu innych defektów – mikromozajki oraz niejednorodności parametru sieciowego (niejednorodność ta jest miarą niejednorodności składu chemicznego monokryształu). Model opisujący przestrzenny rozkład mikromozajki oparty jest na parametrach: *lokalizacji defektów* (X_{FWHM}), *stopnia zróżnicowania ilości defektów* (A_{FWHM}) („amplituda” zmian FWHM) i *lokalnej zmienności stopnia zdefektowania* (Z_{FWHM}) („częstość” zmian FWHM), zaś model do opisu niejednorodności składu chemicznego na parametrach: *lokalizacji niejednorodności parametru sieciowego* ($X_{c-\langle c \rangle}$), *stopnia zróżnicowania parametru sieciowego* ($A_{c-\langle c \rangle}$) i *lokalnej zmienności parametru sieciowego* ($Z_{c-\langle c \rangle}$). Wymienione modele są opisane w Dodatku A.

IV.5. Oszacowanie błędów pomiarowych

Dokładność wyników uzyskanych w eksperymencie dyfrakcyjnym związana była ze stopniem dokładności wyznaczania kąta wiązki ugiętej, rozrzutem spektralnym wiązki pierwotnej oraz z odległością d między płaszczyznami krystalograficznymi, od których pochodził mierzony refleks. Wzór wyrażający wielkość względną błędu w pomiarze d jest następujący:

$$\frac{\partial d}{d} = \frac{\partial \lambda}{\lambda} + \text{ctg} \theta * \partial \theta \quad (7)$$

gdzie: d – odległość między płaszczyznami krystalograficznymi refleksu, $\frac{\partial \lambda}{\lambda}$ względny rozrzut spektralny wiązki, θ – kąt Bragga, $\partial \theta$ – dokładność pomiaru kąta Bragga.

W prezentowanych wynikach badań statystycznych zmian parametrów sieci w różnych częściach kryształu rozrzut spektralny wiązki można było pominąć, gdyż był stały w zastosowanym układzie pomiarowym. Ponieważ najmniejszy krok przy pomiarze kąta Bragga ($\partial\theta$) wynosi 0.0001° (czyli $1.7 \cdot 10^{-6}$ rad $\approx 2 \cdot 10^{-6}$ rad), można uprościć przytoczone wyżej równanie do postaci:

$$\partial d = d * ctg\theta * 2 * 10^{-6} \quad (8)$$

Wielkość błędu w wyznaczaniu d rośnie ze spadkiem kąta Bragga, gdyż funkcja cotangens przybiera wyższe wartości dla niższych kątów. Dlatego w miarę możliwości starano się wybierać do eksperymentu refleksy jak najwyższego rzędu.

Absolutne wielkości parametrów sieci d obarczone są błędami wynikającymi z:

- a) rozbieżności pionowej wiązki,
- b) refrakcji wiązki w badanym materiale,
- c) rozrzutu spektralnego wiązki,
- d) absorpcji promieniowania w badanym materiale,
- e) nieprecyzyjnego ustawienia próbki w osi dyfraktometru.

Na podstawie literatury poświęconej różnym materiałom można oszacować, że wyżej wymienione błędy powodują przesunięcie kąta Bragga zaledwie o kilka-kilkanaście sekund kątowych [**Domagała2002, Kucytowski2008**]. Ich wpływ na wyniki jest więc zaniedbywalny, gdyż precyzja wyznaczania θ , osiągalna dla badanych kryształów, jest dużo niższa.

Jeśli chodzi o dokładność wyznaczania R , to jest ona uwarunkowana dokładnością odczytu kąta ω ($\Delta\omega \sim 0.001^\circ$) oraz współrzędnej X miejsca na próbce ($\Delta X \sim 0.01$ mm), jak również długością odcinka $X_1 - X_2$ oraz wielkością różnicy $\omega_1 - \omega_2$ – po zróżniczkowaniu wzoru na R (por. Dodatek A) po zmiennych X_1 , X_2 , ω_1 i ω_2 , a następnie podstawieniu danych liczbowych do pochodnej otrzymuje się błąd $\Delta R \sim 1$ m.

Dokładność opisu statystycznego rozkładu przestrzennego defektów wynika z dokładności odczytu FWHM krzywych ω (w przypadku analizy mikromozajki), wyznaczenia parametru *sieciowego* (w przypadku analizy niejednorodności składu chemicznego) oraz odczytu X (w obu przypadkach).

V. WYNIKI EKSPERYMENTU I ICH DYSKUSJA

V.1. Kryształy ortowanadanu $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$

V.1.1. Parametry sieciowe domieszkowanych i niedomieszkowanych kryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$

Badania wykonane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej potwierdzają romboedryczną strukturę ($R3c$) kryształów $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ oraz ich czystość fazową. Wyznaczone dyfrakcyjnie parametry komórek elementarnych oraz zbadany spektrometrycznie skład chemiczny próbek przedstawiono w Tab. 3. Wyniki badań strukturalnych dla niedomieszkowanego $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ są porównywalne z wartościami literaturowymi. Kryształy domieszkowane litem i magnezem zbadano po raz pierwszy.

Tab. 3. Parametry komórki elementarnej i skład chemiczny kryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$.

Materiał	Skład chemiczny			a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
	Ca	Y	V			
	wt. [%] /liczba atomów	wt. [%] /liczba atomów	wt. [%] /liczba atomów			
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	28.73 ± 0.03	7.09 ± 0.03	28.44 ± 0.03	10.8552(1)²⁾	38.0373(2)²⁾	3881.65(1)²⁾
	$/9 \pm 0.011)$	$/7 \pm 0.011)$	$/7 \pm 0.011)$	10.84 ± 0.01³⁾	37.972 ± 0.005³⁾	3864.03³⁾
				10.8588(1) ⁴⁾	37.995(1) ⁴⁾	3879.90 ⁴⁾
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li	28.70 ± 0.03	7.11 ± 0.03	28.45 ± 0.03	10.8570(1)²⁾	38.0161(3)²⁾	3880.77(4)²⁾
	$/9 \pm 0.011)$	$/7 \pm 0.011)$	$/7 \pm 0.011)$	10.85 ± 0.01³⁾	38.023 ± 0.005³⁾	3876.36³⁾
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg	28.25 ± 0.03	7.09 ± 0.03	28.45 ± 0.01	10.8465(1)²⁾	38.0366(2)²⁾	3875.36(3)²⁾
	$/8.854 \pm 0.011)$	$/7 \pm 0.011)$	$/7 \pm 0.011)$	10.83 ± 0.01³⁾	37.925 ± 0.005³⁾	3852.13³⁾

¹⁾ Skład chemiczny wyznaczony eksperymentalnie metodą spektrometryczną – wyniki z pracy [Lazoryak2018a].

²⁾ Wyniki z prac [Ref II, Lazoryak2018a] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej.

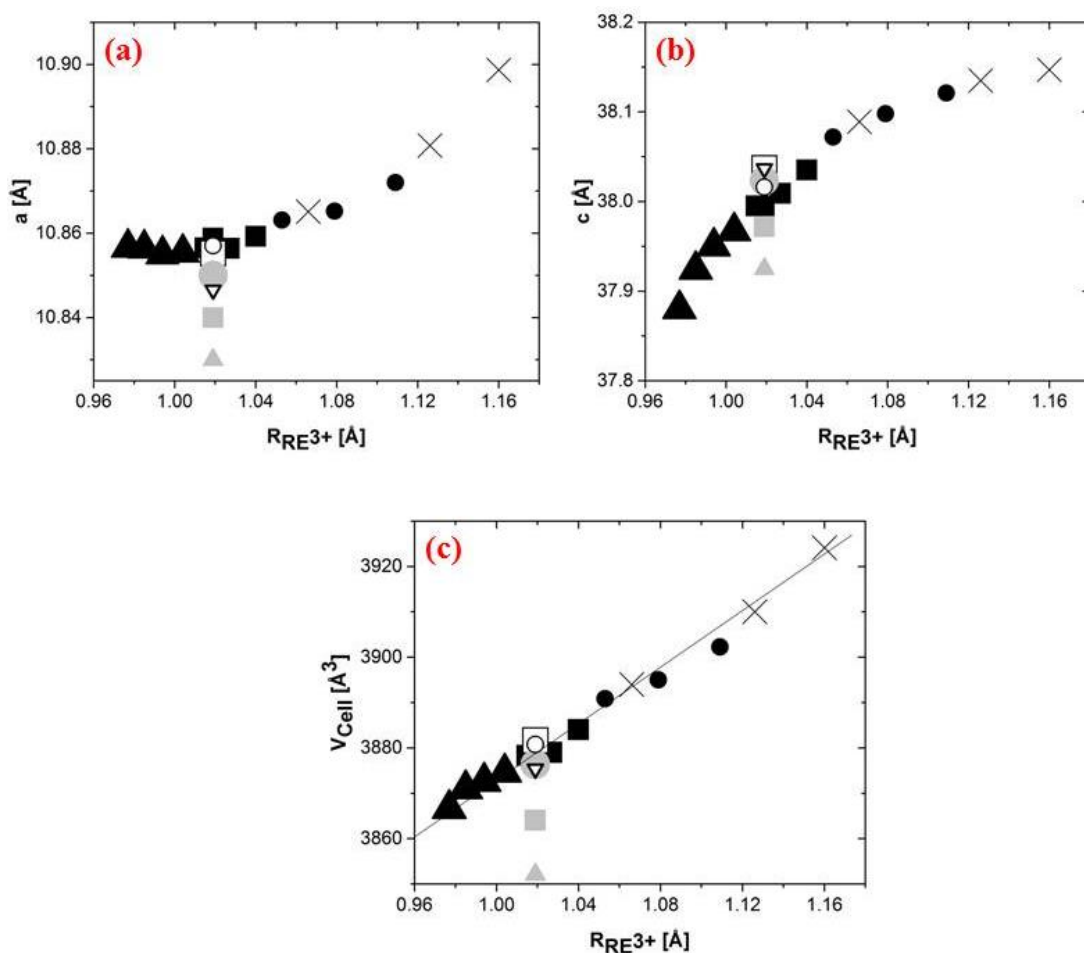
³⁾ Nieopublikowane wyniki własne, otrzymane techniką wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej na podstawie map sieci odwrotnej refleksów 0 0 30 i 3 0 30.

⁴⁾ Wyniki z pracy [Belik2000] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej.

Zgodnie z danymi uzyskanymi techniką dyfrakcji proszkowej, domieszkowanie $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ litem powoduje wzrost parametru a komórki elementarnej tego ortowanadanu z równoczesnym zmniejszeniem parametru c (w porównaniu do tych samych parametrów kryształu bez domieszek). W świetle wyników pochodzących z dyfrakcji wysokorozdzielczej zwiększają się oba parametry, przy czym wartości parametru a zmierzonego obydwojema technikami są porównywalne. Niewykluczone, że gradient parametru c spowodowany jest lokalną odmiennością składu chemicznego obszarów monokryształu, z których pobrano próbki do badań wysokorozdzielczych oraz proszkowych. Taka interpretacja jest spójna z odnotowanym w literaturze faktem,

że kryształy z badanej rodziny mogą wykazywać niejednorodność składu [Lazoryak2018a]. Oprócz tego, na wartość parametru c wyznaczonego dla monokryształów mogły mieć wpływ naprężenia sieci, niewystępujące w próbkach sproszkowanych. Jednak na tym etapie analizy są to tylko hipotezy, a nie ostateczne wnioski, ze względu na fakt, że precyzja wyników uzyskanych techniką wysokorozdzielczą była nieco gorsza w porównaniu z precyzją wyników proszkowych (por. wartość błędu maksymalnego wyników HR XRD ± 0.005). Domieszkowanie magnezem zmniejsza oba parametry komórki $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, a więc - co za tym idzie - jej objętość, przy czym również w tym przypadku daje się zaobserwować rozbieżność wartości c , wyznaczonych przy pomocy obu zastosowanych technik dyfrakcyjnych (tym razem wartość c wyznaczona techniką HR XRD jest niższa). Mechanizm redukcji objętości komórki elementarnej analizowanego wanadatu przez magnez wiąże się z faktem, że Mg^{2+} ma mniejszy promień jonowy niż Ca^{2+} .

Na wielkość komórki elementarnej $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ ma wpływ wartość promienia jonowego RE^{3+} , co wyraźnie widać, gdy zestawimy wyniki z Tab. 3 z danymi literaturowymi dla innych ortowanadatów z tej rodziny – por. wykresy z Rys. 13.



Rys. 13. Zależność parametrów sieciowych $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$: a (a); c (b) oraz objętości komórki elementarnej V (c) od promienia jonowego RE^{3+} . Legenda: \times - [Belik1997], \blacksquare - [Belik2000], \bullet - [Belik2000a], \blacktriangle - [Belik2000b], \blacksquare - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ (HR XRD), \bullet - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li (HR XRD), \blacktriangle - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg (HR XRD), \square - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ [Ref II], \circ - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li [Ref II], ∇ - $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg [Ref II]. W obliczeniach uwzględniono wartości promieni jonowych RE^{3+} z pracy [Shannon1976].

Jak można zauważyć, zależność objętości V komórki elementarnej ortowanadanów z rodziny $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ od $R_{\text{RE}^{3+}}$ jest liniowa, natomiast zależność parametrów a i c od $R_{\text{RE}^{3+}}$ nie. Ten brak liniowości może wynikać z różnic w statystyce obsadzania pozycji Ca^{2+} przez jony RE^{3+} o różnych wymiarach - z danych literaturowych [Paszkowicz2017] wiadomo bowiem, że wartość $R_{\text{RE}^{3+}}$ znacząco wpływa na tę statystykę, a także na proporcje c/a .

V.1.2. Ocena stopnia zdefektowania domieszkowanych i niedomieszkowanych monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$

Ocena stopnia zdefektowania kryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ opiera się na analizie szerokości połówkowych krzywych ω . Zbadane kryształy $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ charakteryzują się typową dla tlenków jakością krystalograficzną, o czym świadczą wartości FWHM krzywych ω refleksu 0 0 30 uzyskane podczas cyklu pomiarów wykonanych w trybach DA i TA - wartości te są relatywnie niskie, por. Tab. 4. Są jednak wyższe od wartości „referencyjnych” naszego układu pomiarowego (dla refleksu 111 od wzorcowego monokryształu Si) - czyli FWHM $\sim 18''$ w konfiguracji DA oraz $\sim 8''$ w konfiguracji TA. To wskazuje na obecność defektów. Na podstawie pomiarów w TA można stwierdzić, że jest to mikromozaika. Stopień zdefektowania wszystkich trzech próbek jest porównywalny, gdyż nie ma między nimi dużych rozbieżności pod względem FWHM. Odnosząc się do zaobserwowanych niewielkich różnic wartości tego parametru można stwierdzić, że próbka bez domieszek jest nieco mniej zdefektowana od pozostałych. Niewykluczone, że obecność domieszek - kationów litu i magnezu wprowadzonych do sieci $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ przyczynia się do powstawania w niej dodatkowych naprężeń, relaksujących przez dyslokacje, które występując w dużym zagęszczeniu powodują powstawanie mikromozajki. Trzeba jednak zaznaczyć, że jest to tylko hipoteza, której potwierdzenie wymagałoby przeprowadzenia dodatkowych badań przy użyciu na przykład wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego, pozwalającego na bezpośrednią obserwację defektów w próbkach $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, zawierających wbudowaną domieszkę Li lub Mg.

Tab. 4. Porównanie średnich oraz najniższych wartości FWHM krzywych ω zmierzonych dla refleksu 0 0 30 w konfiguracjach DA i TA w monokryształach $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Material	Średnia wartość $\text{FWHM}_{\omega(\text{TA})}$	Średnia wartość FWHM_{RC}	Najniższa wartość $\text{FWHM}_{\omega(\text{TA})}$	Najniższa wartość FWHM_{RC}
	["]	["]	["]	["]
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	41.3	56.8	29.6	45.7
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li	54.4	73.2	28.0	49.4
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg	44.7	76.9	23.1	45.0

Relatywnie dobrą jakością krystalograficzną $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ potwierdza także zamieszczone w Tab. 5 zestawienie wartości FWHM ich krzywych ω zmierzonych w trybie DA z porównywalnymi literaturowymi wartościami FWHM krzywych ω tych samych oraz innych wanadanów.

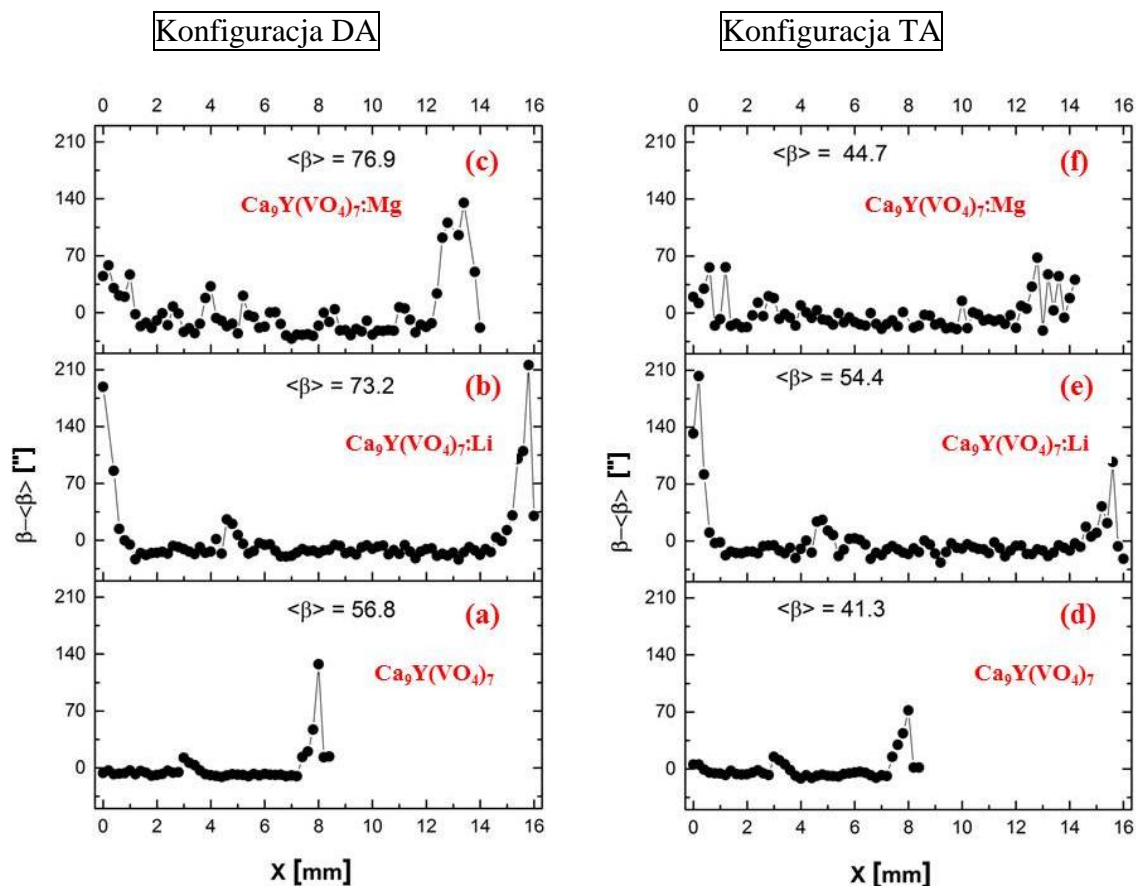
Tab. 5. Porównanie FWHM krzywych ω monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ z danymi literaturowymi dla tych samych i innych podobnych wanadanów.

Material	Refleks <i>hkl</i>	FWHM _{RC} ["]	Źródło
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, (czysty, :Li, :Mg)¹⁾	0 0 30	57-77¹⁾	Nieopublikowane wyniki własne
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0 0 30	83	[Ref II]
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li	0 0 30	83	
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg	0 0 30	76	
$\text{Ca}_9\text{Gd}(\text{VO}_4)_7$	0 0 30	97.2	[Paszkwicz2017]
$\text{Ca}_{10}\text{Li}(\text{VO}_4)_7$	0 0 30	90	[Kosmyna2016]
	1 0 16	158.4	

¹⁾ wartości średnie obliczone na podstawie serii skanów wykonanych w różnych miejscach próbki.

V.1.3. Struktura defektowa domieszkowanych i niedomieszkowanych monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$

Przestrzenny rozkład defektów wzdłuż wybranego kierunku w próbkach $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ jest dość jednorodny, co obrazują wykresy na Rys. 14, gdzie zaprezentowano różnice lokalnych wartości FWHM krzywych ω zmierzonych w DA i TA (obliczone w stosunku do wartości średniej z całego cyklu pomiarowego) w funkcji miejsca padania wiązki promieniowania X na powierzchnię monokryształu. Rozrzut różnic lokalnych wartości FWHM krzywych ω zmierzonych wzdłuż wybranego kierunku $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ nie jest duży, od czego odbiegają jedynie wartości wyznaczone z pomiarów obszarów zlokalizowanych blisko brzegów próbek, na co mogły mieć wpływ dodatkowe defekty wygenerowane podczas cięcia monokryształów. Obszary wewnętrzne próbek są znacznie lepsze. Lokalny wzrost FWHM dla $X \sim 5$ w próbce $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li oraz dla $X \sim 3$ w $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ bez domieszek można wiązać z występowaniem w tych miejscach granic bloków krystalicznych, co widać wyraźnie, gdy porówna się przebieg wykresów na Rys. 14 z przebiegiem map konturowych krzywych ω tych samych kryształów na Rys. 16 (są tam uwidocznione nieciągłości przy tych samych wartościach X). Na podstawie wykresów z Rys. 14 d-f można też stwierdzić, że obecność domieszek litu i magnezu zauważalnie wpływa na stopień jednorodności przestrzennego rozkładu mikromozajki w serii $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ – rozrzut różnic lokalnych wartości FWHM krzywych ω jest najmniejszy w przypadku monokryształu bez domieszek, nieco większy dla próbki z litem, a największy dla próbki zawierającej magnez.



Rys. 14. Różnice wartości FWHM (FWHM oznaczone jako β) krzywych ω zmierzonych w trybach: DA (a-c) i TA (d-f) wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Refleksy pochodziły od płaszczyzn krystalograficznych równoległych do (0 0 1). (a, d) $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, refl. 0 0 30; (b, e) $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li, refl. 0 0 30; (c, f) $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg, refl. 0 0 30. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X: 0.2 mm.

Parametry opisujące ilościowo przestrzenny rozkład mikromozajki – czyli lokalizację (X_{FWHM}), stopień zróżnicowania („amplitudę”) gęstości defektów (A_{FWHM}) oraz lokalną zmienność stopnia zdefektowania (Z_{FWHM}) zestawiono w Tab. 6.

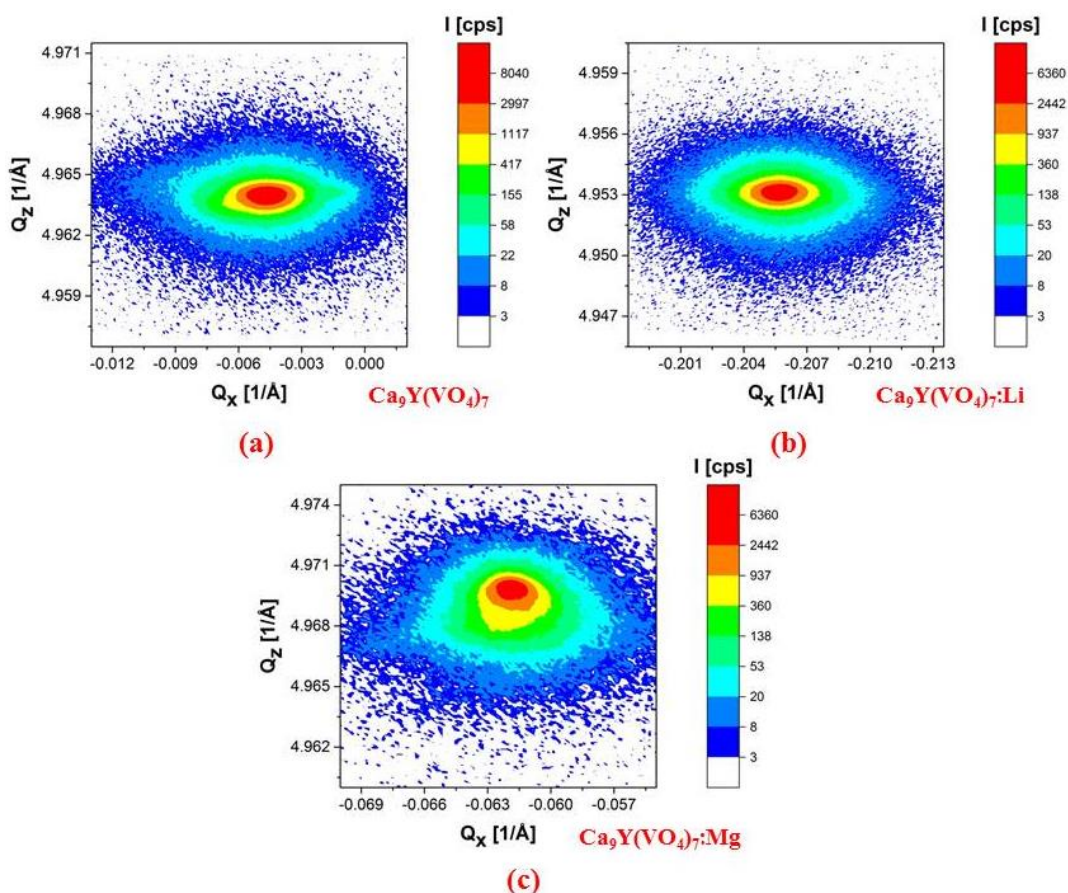
Tab. 6. Parametry opisujące statystyczny rozkład defektów w monokryształach $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Obliczenia wykonane na podstawie wyników pomiarów w DA.

Material	X_{FWHM}	A_{FWHM} ["]	Z_{FWHM} ["]	Liczba punktów pomiarowych
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0.6	12	10	43
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li	0.7	21	23	81
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg	0.6	24	21	69

Na podstawie parametrów X_{FWHM} można ocenić, że największa gęstość defektów w analizowanych monokryształach występuje bliżej brzegów próbek, zwłaszcza w

przypadku $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ domieszkowanego litem. W zbadanej grupie najwyższą jakością ma monokryształ bez domieszki, co potwierdzają najniższe współczynniki stopnia zróżnicowania ilości defektów - A_{FWHM} oraz lokalnej zmienności stopnia zdefektowania- Z_{FWHM} . Spośród dwóch monokryształów domieszkowanych nieco lepszy jest $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li, ze względu na wyższy stopień brzegowej lokalizacji defektów (X_{FWHM} bliższy 1), co oznacza możliwość łatwego odcięcia obszarów charakteryzujących się większą ilością mikromozajki, gdyby planowano praktyczne wykorzystanie próbki.

Wyniki pomiarów map węzłów sieci odwrotnej refleksu 0 0 30 (duży obszar oświetlany na badanych płytkach, wynoszący 20 mm^2) wskazują, że w monokryształach z rodziny $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ nie występuje struktura blokowa w obszarze oświetlonym przez wiązkę, gdyż zarejestrowane węzły mają pojedyncze maksima, por. Rys. 15.

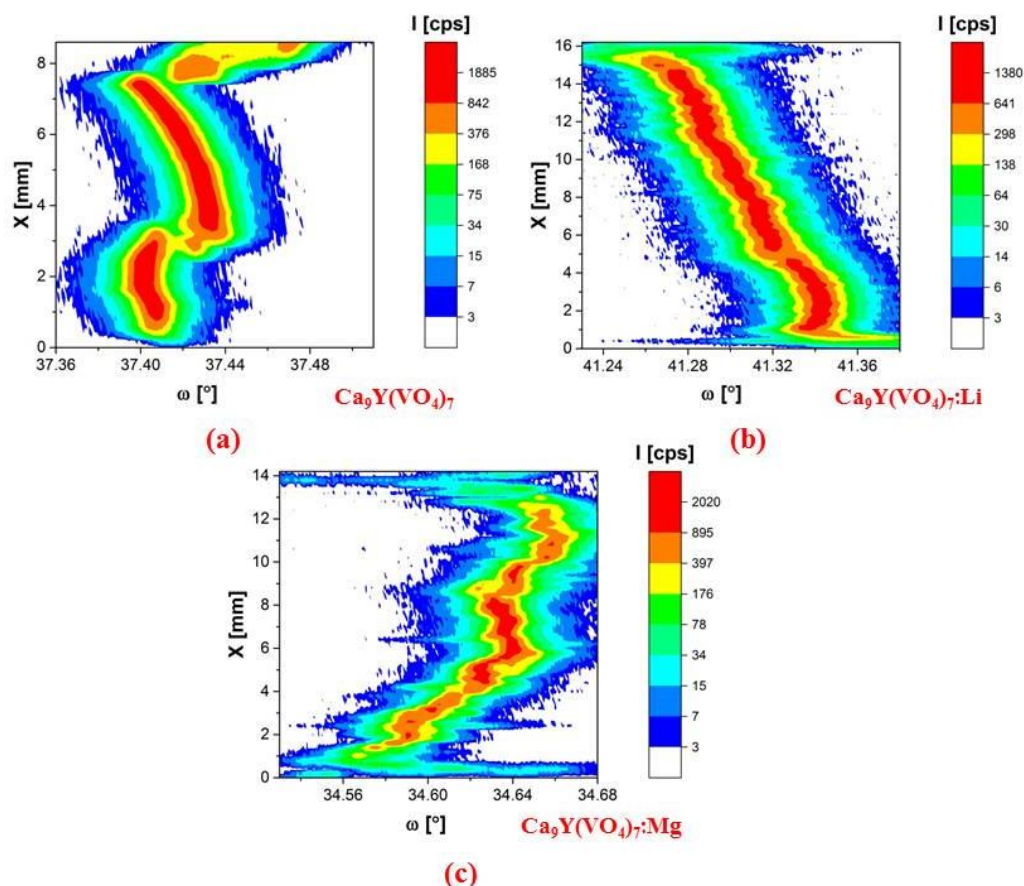


Rys. 15. Mapy węzłów sieci odwrotnej monokryształów: $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, RLM (0 0 30) (a), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li, RLM (0 0 30) (b), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg, RLM (0 0 30) (c). Rysunek sporządzony na podstawie map sieci odwrotnej w pracy [Ref II]. Wielkość obszaru oświetlonego: 20 mm^2 .

Na uwagę zasługuje eliptyczny kształt węzłów na zamieszczonych na Rys. 15 mapach - jak widać, są one nieco wydłużone w kierunku Q_x (wartość FWHM węzłów w tym kierunku jest około dwukrotnie wyższa niż w kierunku Q_z). To wydłużenie można zinterpretować jako pochodzące od mikromozajki bądź od wygięcia płaszczyzn krysztalograficznych (0 0 1) monokryształów w obszarze oświetlonym przez wiązkę. W przypadku próbki domieszkowanej magnezem węzeł sieci odwrotnej jest trochę bardziej rozległy w porównaniu z węzłami pozostałych próbek, wykazuje też asymetrię

w kierunku Q_z („dzwonowaty” kształt, spowodowany przesunięciem centrum rozpraszania dyfuzyjnego poniżej centrum braggowskiego), por. Rys. 15 c. Ta asymetria może świadczyć o odkształceniach sieci monokryształu wskutek obecności mikrodefektów, takich jak mikro-wytrącenia [Lazoryak2002, Paszkowicz2017, Lazoryak2017].

Monokryształy $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ posiadają profil płaszczyzn krysztalograficznych (0 0 1), w którym przeważają lekkie wygięcia, porównywalne z wartością „referencyjną”, wynoszącą ~ 10 m. Można to prześledzić na mapach konturowych intensywności krzywych ω zmierzonych w trybie TA (ω) w funkcji miejsca (X) na próbce (bardzo mały obszar oświetlany w pojedynczym pomiarze: 0.4 mm^2), por. Rys. 16.



Rys. 16. Mapy konturowe intensywności krzywych ω zmierzonych w konfiguracji TA w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów: $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, refl. 0 0 30 (a), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li, refl. 0 0 30 (b), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg, refl. 0 0 30 (c). Symbol ω oznacza kąt padania wiązki na powierzchnię próbki. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X : 0.2 mm .

W próbce niedomieszkowanej (Rys. 16 a) profil wygięć płaszczyzn (0 0 1) jest zmienny i da się w nim wyodrębnić dość długie odcinki krzywizny lokalnej o przeciwnych znakach, odseparowane od siebie obszarami przerwanej ciągłości (co wskazuje na obecność niskokątowych granic między blokami krystalicznymi). Zmienny profil wygięć płaszczyzn krysztalograficznych cechuje także pozostałe próbki, z tą różnicą, że ich płaszczyzny (0 0 1) są ciągłe w obrębie prawie całego przeskanowanego

obszaru. W Tab. 7 zamieszczona jest całościowa charakterystyka poszczególnych monokryształów, oparta na obliczeniach *średniego promienia krzywizny płaszczyzn* $\langle R \rangle$, *średniej długości odcinków krzywizny lokalnej* $\langle l \rangle$, *średniej liczby odcinków krzywizny lokalnej na jednostkę długości próbki* $\langle l \rangle^{-1}$, jak również procentowego udziału krzywizny wypukłej w profilu wygięcia płaszczyzn (znak krzywizny ustalany w odniesieniu do geometrii pomiaru).

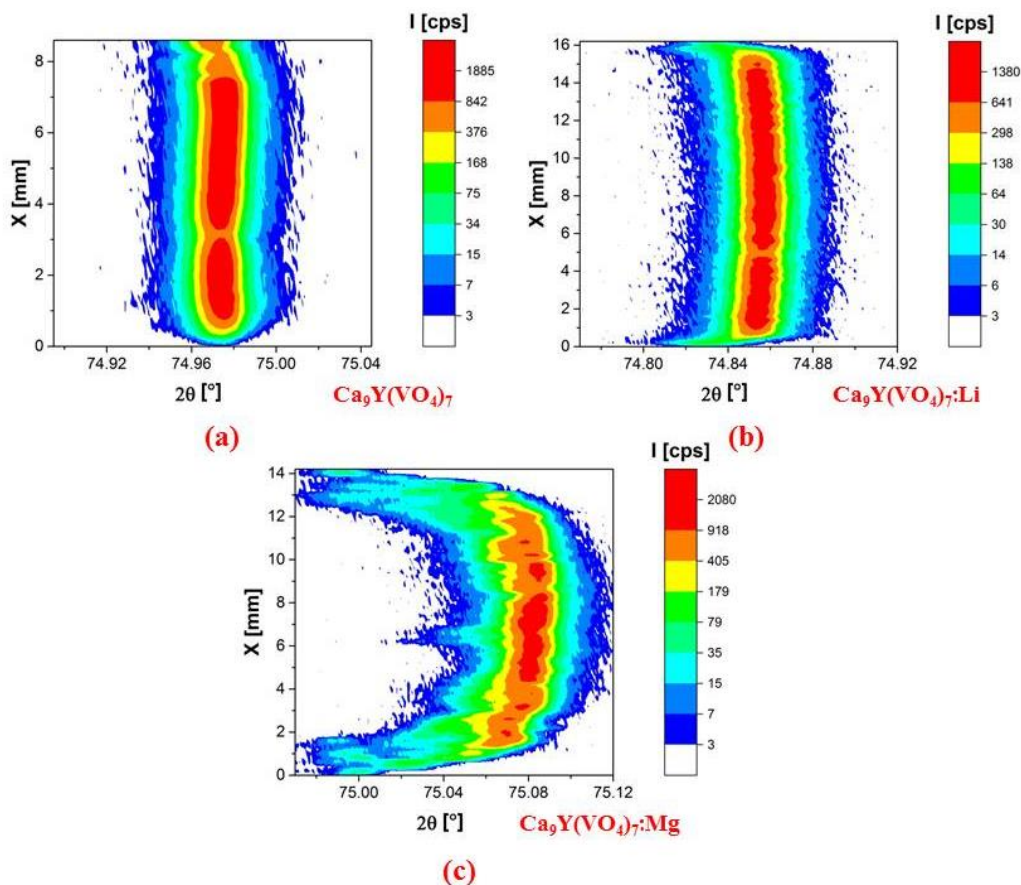
Na podstawie danych zamieszczonych w Tab. 7 można stwierdzić, że najmniej wygięty profil płaszczyzn krystalograficznych (0 0 1) występuje w próbce domieszkowanej litem – jej wartość $\langle R \rangle$ jest najwyższa, zaś $\langle l \rangle^{-1}$ najniższa, co wskazuje na to, że dominują w niej łagodniejsze krzywizny, niż w pozostałych monokryształach, a odcinki krzywizny lokalnej są dłuższe, a więc mniej liczne. Najbardziej „ostrą” krzywiznę płaszczyzn można zaobserwować w próbce bez domieszek, a najwyższy stopień zmienności profilu – w próbce domieszkowanej magnezem.

Tab. 7. Wygięcie płaszczyzn krystalograficznych wzdłuż wybranego kierunku na próbkach $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Material	Refleks	Zakres segmentu lokalnej krzywizny płaszczyzn wzdłuż powierzchni próbki	Długość segmentu lokalnej krzywizny płaszczyzn ΔX_i	R + wypukłość - wklęsłość	$\langle R \rangle$	$R^+ \%$	$\langle l \rangle$	$\langle l \rangle^{-1}$
	<i>hkl</i>	<i>X</i> [mm]	[mm]	[m]	[m]	[%]	[mm]	[mm ⁻¹]
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0 0 30	0.79÷1.99	1.2	6.9 (±1)+	8.6	86.1	1.6	0.7
		1.99÷2.94	0.95	7.8 (±1)-				
		3.37÷5.64	2.27	13.0 (±1)+				
		5.64÷7.42	1.78	4.4 (±1)+				
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li	0 0 30	1.05÷2.54	1.49	9.5 (±1)-	10.1	89.2	4.3	0.2
		2.54÷4.40	1.86	8.9 (±1)+				
		5.22÷14.83	9.61	10.4 (±1)+				
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg	0 0 30	2.36÷3.82	1.46	3.4 (±1)-	11.7	68.1	1.1	0.9
		4.47÷5.22	0.75	21.5 (±1)+				
		5.22÷5.94	0.72	2.8 (±1)-				
		5.94÷8.22	2.28	14.5 (±1)+				
		9.01÷9.72	0.71	20.3 (±1)-				
		10.23÷11.09	0.86	9.9 (±1)-				
11.09÷12.32	1.23	11.8 (±1)+						

Przebadane monokryształy z rodziny $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$ wykazują duży stopień jednorodności składu chemicznego, co ilustrują mapy konturowe intensywności krzywych $2\theta/\omega$, zmierzone w funkcji miejsca padania wiązki (*X*) na powierzchnię próbki wzdłuż wybranego kierunku jej powierzchni, por. Rys. 17. Krzywe były

rejestrowane w tych samych miejscach, w których mierzono krzywe odbić do map konturowych skanów ω .



Rys. 17. Mapy konturowe intensywności krzywych $2\theta/\omega$, zmierzonych w konfiguracji TA w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów: $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, refl. 0 0 30 (a), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$, refl. 0 0 30 (b) i $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$, refl. 0 0 30 (c). Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X : 0.2 mm .

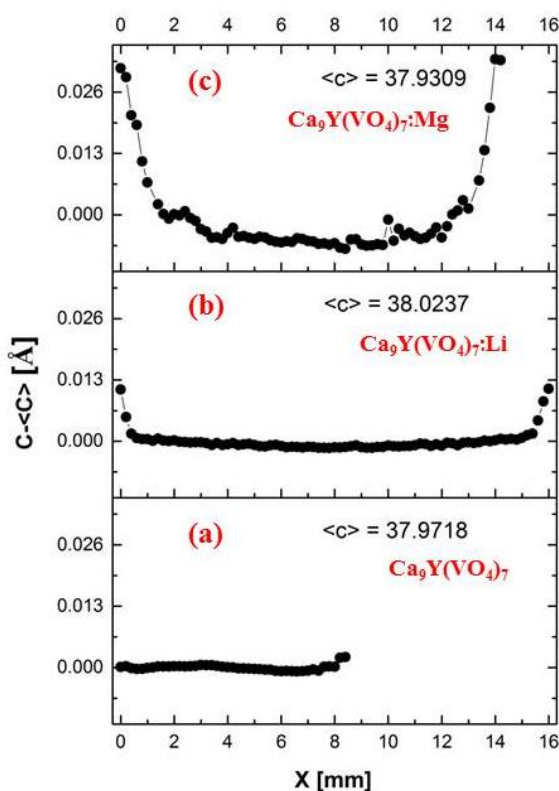
Pozycja maksimumów krzywych $2\theta/\omega$ na mapach z Rys. 17 zmienia się nieznacznie; różnice kąta Bragga - a więc, co za tym idzie, odległości międzyplaszczynowych d , które określają wielkość parametru sieciowego c wzdłuż wybranego kierunku w próbkach, są nie większe niż 0.03% w przypadku próbki bez domieszek oraz domieszkowanej litem, jedynie dla próbki domieszkowanej magnezem osiągają nieco wyższą wartość (0.1%), por. dane z Tab. 8. Opierając się na tych danych można ocenić jednorodność składu chemicznego monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. W przypadku dwóch pierwszych próbek (niedomieszkowanej oraz zawierającej lit) jednorodność składu jest dobra, zaś w przypadku próbki $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$ relatywnie dobra. Widać, że ten monokryształ jest nieco mniej doskonały, trzeba jednak zauważyć, że obszar największych niedoskonałości obejmuje tylko łatwe do odcięcia brzegi próbki i ich bezpośrednie sąsiedztwo, zaś strefa centralna charakteryzuje się istotnie lepszą jakością strukturalną.

Tab. 8. Maksymalne różnice wartości kąta Bragga i odległości międzyplaszczynowych d_{0030} wzdłuż wybranego kierunku w $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Material	$(\Delta\theta)_{\text{max}}$ [°]	$\Delta d/d^{1)}$ [%]
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0.004 ± 0.001	0.008
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$	0.015 ± 0.001	0.033
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$	0.047 ± 0.001	0.106

¹⁾ wartości obliczone względem wartości średniej d_{0030} .

Zmiany wartości parametru c wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ obrazują wykresy na Rys. 18, które znormalizowano do wartości średniej $\langle c \rangle$ (w niniejszej rozprawie *normalizacja* jest rozumiana jako procedura dodawania lub odejmowania określonego współczynnika od wszystkich wielkości należących do pewnego zbioru danych).



Rys. 18. Znormalizowane stałe sieciowe c w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ znormalizowane do średnich wartości $\langle c \rangle$, obliczonych na podstawie wszystkich wyników pomiarów danej próbki: $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, refl. 0 0 30 (a), $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$, refl. 0 0 30 (b) i $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$, refl. 0 0 30 (c). Niepewność wyznaczenia wartości c wynosi około 0.005 \AA . Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X : 0.2 mm .

Przebieg wykresów z Rys. 18 potwierdza wnioski płynące z przeprowadzonej wcześniej jakościowej analizy map konturowych intensywności krzywych $2\theta/\omega$ – parametr sieciowy c zmienia się w $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ i $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li w niewielkim stopniu, zaś w $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg nieco bardziej. Wzrost nieuporządkowania dotyczy głównie brzegowych obszarów próbek – a ponieważ polega na zwiększeniu stałej sieciowej c , można wywnioskować, że związany jest z ubytkiem Li bądź Mg przy powierzchni monokryształu (gdyż obecność tych domieszek obniża c , por. dane z Tab. 3). W przypadku $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg w obszarze środkowym próbki daje się zauważyć lekkie obniżenie c w stosunku do wartości średniej, co z kolei świadczy o zwiększonej koncentracji domieszki w tym miejscu. Ten nierównomierny rozkład domieszki może tłumaczyć rozbieżność pomiędzy zamieszczonymi w Tab. 3 wynikami dyfrakcyjnych badań proszkowych oraz wysokorozdzielczych - wartość c wyznaczona techniką HR XRD była niższa prawdopodobnie ze względu na to, że wiązka padająca na powierzchnię próbki podczas pomiaru mapy sieci odwrotnej obejmowała tylko obszar środkowy (powierzchnia oświetlona miała wielkość 20 mm^2). Próbką proszkową mogła natomiast zawierać materiał pochodzący z całości kryształu.

Parametry opisujące statystyczny rozkład niejednorodności stałej sieciowej c w monokryształach $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ zestawiono w Tab. 9.

Tab. 9. Parametry opisujące statystyczny rozkład niejednorodności stałej sieciowej c w monokryształach $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Material	$X_{c-\langle c \rangle}$	$A_{c-\langle c \rangle}$ [Å]	$Z_{c-\langle c \rangle}$ [Å]	Liczba punktów pomiarowych
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0.7	4.4×10^{-4}	1.7×10^{-4}	43
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li	0.9	12.3×10^{-4}	4.3×10^{-4}	81
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg	0.8	67.6×10^{-4}	16.6×10^{-4}	69

Na podstawie danych z Tab. 9 można wywnioskować, że najbardziej jednorodny rozkład parametru c (a więc najbardziej jednorodny skład chemiczny) ma próbka bez domieszek, o czym świadczą najniższe wartości średniego lokalnego stopnia zróżnicowania c ($A_{c-\langle c \rangle}$) oraz średniej lokalnej zmienności c ($Z_{c-\langle c \rangle}$). Spośród pozostałych dwóch monokryształów doskonalszy jest $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$:Li, gdyż charakteryzuje się niższymi wartościami obu tych parametrów niż druga próbka domieszkowana, a ponadto niejednorodności jego składu są w większym stopniu skoncentrowane na brzegach, na co wskazuje bardzo wysoka wartość $X_{c-\langle c \rangle}$.

V.2. Ortowanadany z rodziny REVO_4

V.2.1. Parametry sieciowe REVO_4

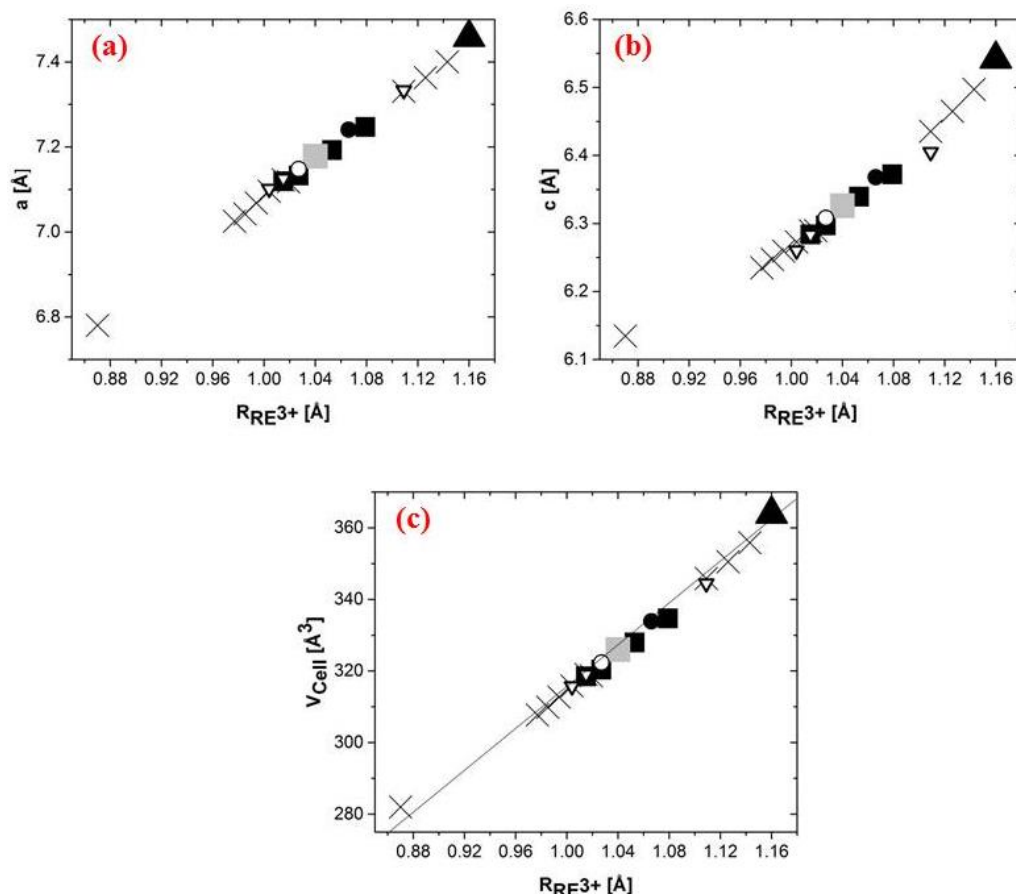
Wyniki przeprowadzonych metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej pomiarów parametrów komórki elementarnej kryształów REVO_4 można prześledzić w Tab. 10. Parametry wyznaczono na podstawie map sieci odwrotnej refleksów 400 oraz 226 i stwierdzono, że są zgodne z danymi literaturowymi.

Tab. 10. Parametry komórki elementarnej kryształów REVO₄.

Material	a [Å]	c [Å]	V [Å ³]
ErVO₄	7.101±0.002¹⁾	6.260±0.002¹⁾	315.71¹⁾
	7.0957(1) ²⁾	6.2729(1) ²⁾	315.83 ²⁾
	7.082(1) ³⁾	6.250(3) ³⁾	313.47 ³⁾
	7.100(3) ⁴⁾	6.279(3) ⁴⁾	316.52 ⁴⁾
	7.103(2) ⁵⁾	6.305(2) ⁵⁾	318.10 ⁵⁾
HoVO₄	7.127±0.002¹⁾	6.284±0.002¹⁾	319.04¹⁾
	7.1227(1) ²⁾	6.2891(1) ²⁾	319.06 ²⁾
	7.1189(2) ⁶⁾	6.2839(2) ⁶⁾	318.46 ⁶⁾
	7.1207(1) ⁷⁾	6.2860(1) ⁷⁾	318.73 ⁷⁾
NdVO₄	7.333±0.002¹⁾	6.405±0.002¹⁾	344.45¹⁾
	7.3308(1) ²⁾	6.4356(1) ²⁾	345.85 ²⁾
	7.3607(5) ⁸⁾	6.4631(5) ⁸⁾	350.17 ⁸⁾

- ¹⁾ Wyniki własne otrzymane techniką wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej na podstawie map sieci odwrotnej refleksów 4 0 0 i 2 2 6.
- ²⁾ Wyniki z pracy [Chakoumakos1994] otrzymane techniką neutronowej dyfrakcji proszkowej (na materiale nanoproszków).
- ³⁾ Wyniki z pracy [Kockelmann1991] otrzymane techniką neutronowej dyfrakcji proszkowej.
- ⁴⁾ Wyniki z pracy [Patscheke1968] otrzymane techniką neutronowej dyfrakcji proszkowej.
- ⁵⁾ Wyniki z pracy [Efremov1990] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji monokrystalicznej.
- ⁶⁾ Wyniki z pracy [Mahapatra2005] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (na materiale nanoproszków).
- ⁷⁾ Wyniki z pracy [Skanthakumar1995] otrzymane techniką neutronowej dyfrakcji proszkowej (na materiale nanoproszków).
- ⁸⁾ Wyniki z pracy [Mahapatra2007] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej (na materiale nanoproszków).

Najmniejsze wartości parametrów a i c oraz objętości komórki elementarnej ma kryształ ErVO₄, nieco większe HoVO₄, a największe NdVO₄, gdyż wielkość komórki elementarnej REVO₄ jest uwarunkowana wielkością promienia jonowego RE³⁺. Aby określić charakter tej zależności, zestawiono uzyskane wyniki pomiarów z danymi literaturowymi dotyczącymi innych wanadanów z tej samej rodziny na wykresach a , c oraz V w funkcji R_{RE}^{3+} , por. Rys. 19.



Rys. 19. Zależność parametrów sieciowych REVO₄: a) a , b) c oraz objętości komórki elementarnej V c) od promienia jonowego RE³⁺. Legenda: × - [Chakoumakos1994], ■ - [Mahapatra2005], ● - [Garg2015], ▲ - [Oka2000], ■ - [Minikayev2010], ○ - [Ermakova2012], ▽ - wyniki dla próbek REVO₄ zbadanych na użytek rozprawy.

Wszystkie wykresy z Rys. 19 mają przebieg prawie idealnie liniowy, w przeciwieństwie do analogicznych wykresów dla rodziny Ca₉RE(VO₄)₇, gdzie tylko zależność objętości komórki elementarnej od promienia jonowego kationu ziemi rzadkiej jest liniowa. Wynika to z różnic w strukturze kryształów REVO₄ i Ca₉RE(VO₄)₇. Jak zostało stwierdzone w rozdziale poświęconym strukturze krystalograficznej i zastosowaniom REVO₄, tlenki z tej rodziny charakteryzują się prostą budową komórki elementarnej, gdzie pozycja RE³⁺ ma pełne obsadzenie. Statystyka obsadzenia RE³⁺ nie może być zatem czynnikiem wpływającym na stosunek a/c , jak w przypadku Ca₉RE(VO₄)₇.

V.2.2. Ocena stopnia zdefektowania monokryształów REVO₄

Poddane badaniom próbki monokryształów REVO₄ cechują się relatywnie dobrą jakością krystalograficzną. Świadczą o tym dość niskie wartości FWHM ich krzywych ω zarejestrowanych techniką dyfrakcji wysokorozdzielczej w obu dostępnych konfiguracjach pomiarowych (DA i TA). Wyniki, obejmujące wartości średnie oraz najniższe z całego cyklu pomiarowego dla poszczególnych próbek, można prześledzić w Tab. 11.

Tab. 11. Porównanie średnich oraz najniższych wartości FWHM krzywych ω zmierzonych w konfiguracjach DA i TA dla refleksów od płaszczyzn (6 0 0) w kryształach z rodziny REVO₄. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm².

Material	Średnia wartość FWHM _{ω} (TA)	Średnia wartość FWHM _{RC}	Najniższa wartość FWHM _{ω} (TA)	Najniższa wartość FWHM _{RC}
	["]	["]	["]	["]
ErVO₄	63.4	96.7	13.0	18.0
HoVO₄	50.6	85.8	20.5	39.9
NdVO₄	47.5	64.6	22.7	43.2

Mimo, że otrzymane wartości FWHM są lokalnie niskie, są jednak zwykle nieco wyższe niż wartości „referencyjne” stosowanej aparatury (czyli FWHM krzywych ω monokryształu Si $\sim 18''$ w trybie pomiaru DA i $\sim 8''$ w trybie pomiaru TA). W przypadku krzywych zarejestrowanych w TA to oznacza, że we wszystkich próbkach REVO₄ występuje mikromozajka. Jedynie najlepsze obszary monokryształu ErVO₄ są jej pozbawione (na co wskazują najniższe wartości FWHM zbliżone do „referencyjnych”). Ogólnie rzecz biorąc jednak, jakość krystalograficzna wszystkich trzech ortowanadanów jest porównywalna (w skali całego obszaru płytek), gdyż ich średnie wartości FWHM, zarówno w DA, jak i w TA, różnią się w umiarkowanym stopniu, przy czym te zmierzone dla ErVO₄ są najwyższe.

Porównanie średnich wartości FWHM krzywych ω zbadanych próbek z danymi literaturowymi na temat FWHM krzywych ω tych samych oraz innych wanadanów także potwierdza ich względnie dobrą jakość krystalograficzną, por. Tab. 12.

Tab. 12. Porównanie FWHM krzywych ω zmierzonych w konfiguracjach DA i TA dla monokryształów REVO₄ z danymi literaturowymi dotyczącymi tych samych i innych wanadanów.

Material	Metoda wzrostu	Refleks <i>hkl</i>	FWHM _{RC} ["]	FWHM _{ω} (TA) ["]	Źródło
REVO₄, (RE = Er, Ho, Nd)¹⁾	Czochralski	6 0 0	65-97		Nieopublikowane wyniki własne
Er(VO₄)₇	Czochralski	4 0 0	169.2	-	[Leniec2015]
Ho(VO₄)₇	Czochralski	4 0 0	97.2	-	[Leniec2014]
Nd(VO₄)₇	Czochralski	4 0 0	151.2	-	[Kaczmarek2015]
YbVO₄:Er³⁺	Czochralski	0 0 4	19.8	-	[Cheng2009]
PrVO₄, igłokształtny	powolne schładzanie	6 0 0 lub 4 0 0	-	10–14	[Domagala2013]
YVO₄, GdVO₄	EFG	0 0 4	12-16 ²⁾ / 10-14 ³⁾	-	[Epelbaum1998]
LuVO₄:Yb, igłokształtny	powolne schładzanie	2 0 0	30, 34 ⁴⁾	-	[Paszkowicz2011]
BiVO₄, warstwa na tetragonalnym cyrkonie stabilizowanym itrem	MBE	0 0 4	58	-	[Stoughton2013]

YbVO₄	Czochralski	0 0 4	40.87	-	[Zhang2005]
		4 0 0	55.08	-	
LuVO₄:Nd	Czochralski	0 0 4	31.68	-	[Zhao2005]
		4 0 0	~67	-	
Nd:Cr:YVO₄	OFZ	2 0 0	34.6 ⁵⁾	-	[Bhaumik2013]
			41.2 ⁶⁾		
			38.7 ⁷⁾		
			32.5 ⁸⁾		

¹⁾ wartości średnie obliczone na podstawie serii skanów wykonanych w różnych miejscach próbki.

²⁾ pomiar wykonany w centralnej części kryształu wyhodowanego techniką EFG (od ang. *Edge-Defined, Film-Fed Growth*).

³⁾ pomiar wykonany w centralnej części kryształu wyhodowanego techniką Czochralskiego.

⁴⁾ wartości uzyskane podczas pomiarów dwóch różnych części kryształu.

⁵⁾ kryształ hodowany w atmosferze powietrza.

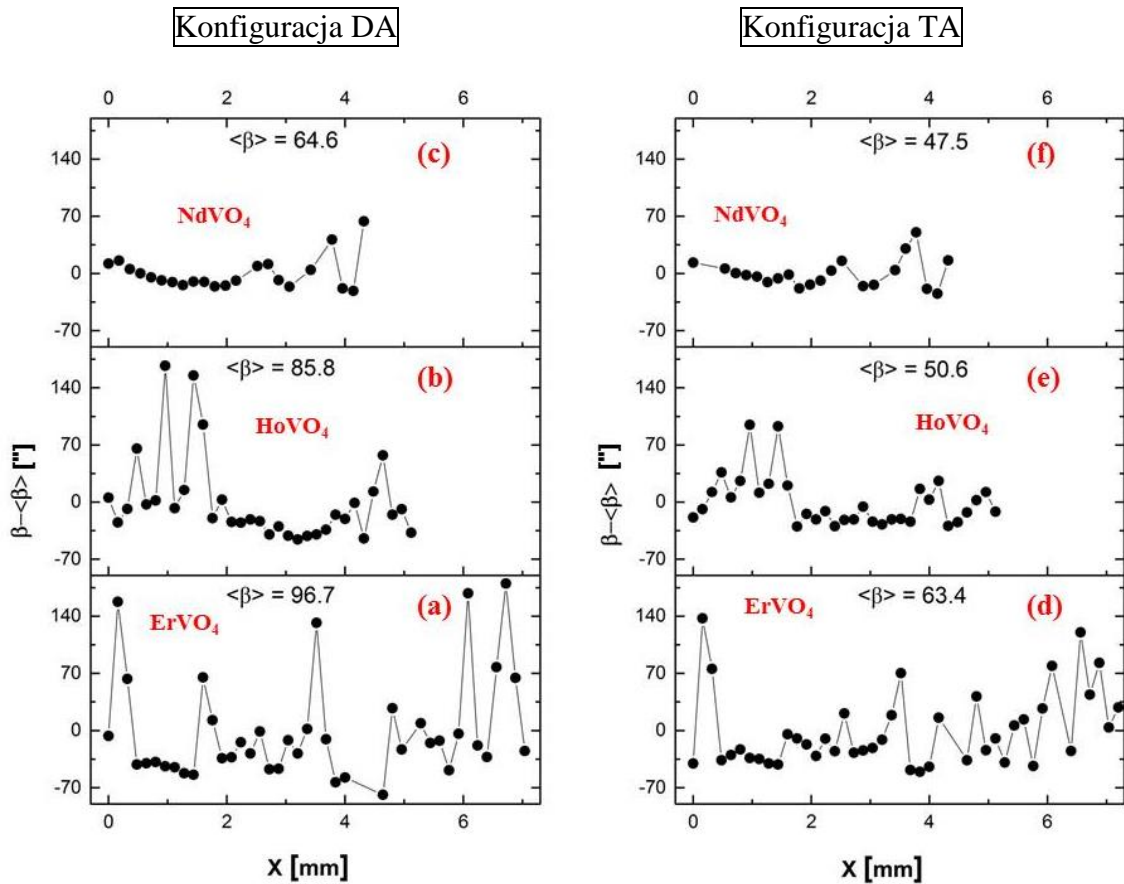
⁶⁾ kryształ hodowany w atmosferze 50% tlenu.

⁷⁾ kryształ hodowany w atmosferze 75% tlenu.

⁸⁾ kryształ hodowany w atmosferze 100% tlenu.

V.2.3. Struktura defektowa monokryształów REVO₄

Stopień jednorodności rozkładu defektów (mikromozajki) w badanych próbkach REVO₄ ilustrują wykresy zamieszczone na Rys. 20. Zostały one otrzymane przy zastosowaniu bardzo wąskiej padającej wiązki rentgenowskiej i przysłonięciu próbki maską. W efekcie pole powierzchni oświetlanej wiązką wynosiło 0.4 mm². Na rysunkach zaprezentowano różnice lokalnych wartości FWHM krzywych ω , zmierzonych wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów w odniesieniu do wartości średnich tego parametru z poszczególnych cykli pomiarowych. Rozkład defektów w obszarze zbadanym wzdłuż monokryształów REVO₄ jest niejednorodny w porównaniu z omówionymi w poprzednim rozdziale wynikami dla Ca₉RE(VO₄)₇ – widać wyraźnie (por. Rys. 14, s. 37), że rozrzut różnic lokalnych wartości FWHM w stosunku do wartości średniej z danego cyklu pomiarowego jest w przypadku REVO₄ znacznie wyższy (wykresy dla obu tych rodzin materiałów sporządzono z zachowaniem jednakowej skali osi pionowych). W monokryształach REVO₄ obszary o niskich wartościach FWHM (a więc o dobrej jakości krystalograficznej) występują na przemian z obszarami o znacznie wyższych wartościach FWHM (a więc zawierającymi więcej defektów, głównie mikromozajki, co można ocenić na podstawie wyników pomiarów w TA). To znajduje odzwierciedlenie na wykresach jako fluktuacje FWHM, zauważalne zwłaszcza dla ErVO₄ i HoVO₄.



Rys. 20. Różnice wartości FWHM (FWHM oznaczone jako β) krzywych ω zmierzonych w konfiguracjach: DA (a-c) i TA (d-f) wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów REVO₄. Refleksy pochodziły od płaszczyzn krystalograficznych równoległych do (1 0 0). (a, d) ErVO₄, refl. 6 0 0; (b, e) HoVO₄, refl. 6 0 0; (c, f) NdVO₄, refl. 6 0 0. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm². Krok pomiarowy w kierunku X: 0.16 mm.

Obliczone parametry charakteryzujące przestrzenny rozkład defektów w monokryształach z rodziny REVO₄ można prześledzić w Tab. 13.

Tab. 13. Parametry opisujące statystyczny rozkład defektów w monokryształach REVO₄. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm². Obliczenia wykonane na podstawie wyników pomiarów w DA.

Material	X_{FWHM}	A_{FWHM}	Z_{FWHM}	Liczba punktów pomiarowych
		["]	["]	
ErVO ₄	0.6	47	64	41
HoVO ₄	0.5	35	41	33
NdVO ₄	0.6	15	19	22

Najwyższą jakość krystalograficzną ma monokryształ NdVO₄, o czym świadczą najniższe wartości parametrów A_{FWHM} i Z_{FWHM} (por. też Rys. 20 c,f) zaś najmniej doskonały jest ErVO₄, gdyż w jego przypadku wartości tych parametrów są znacząco

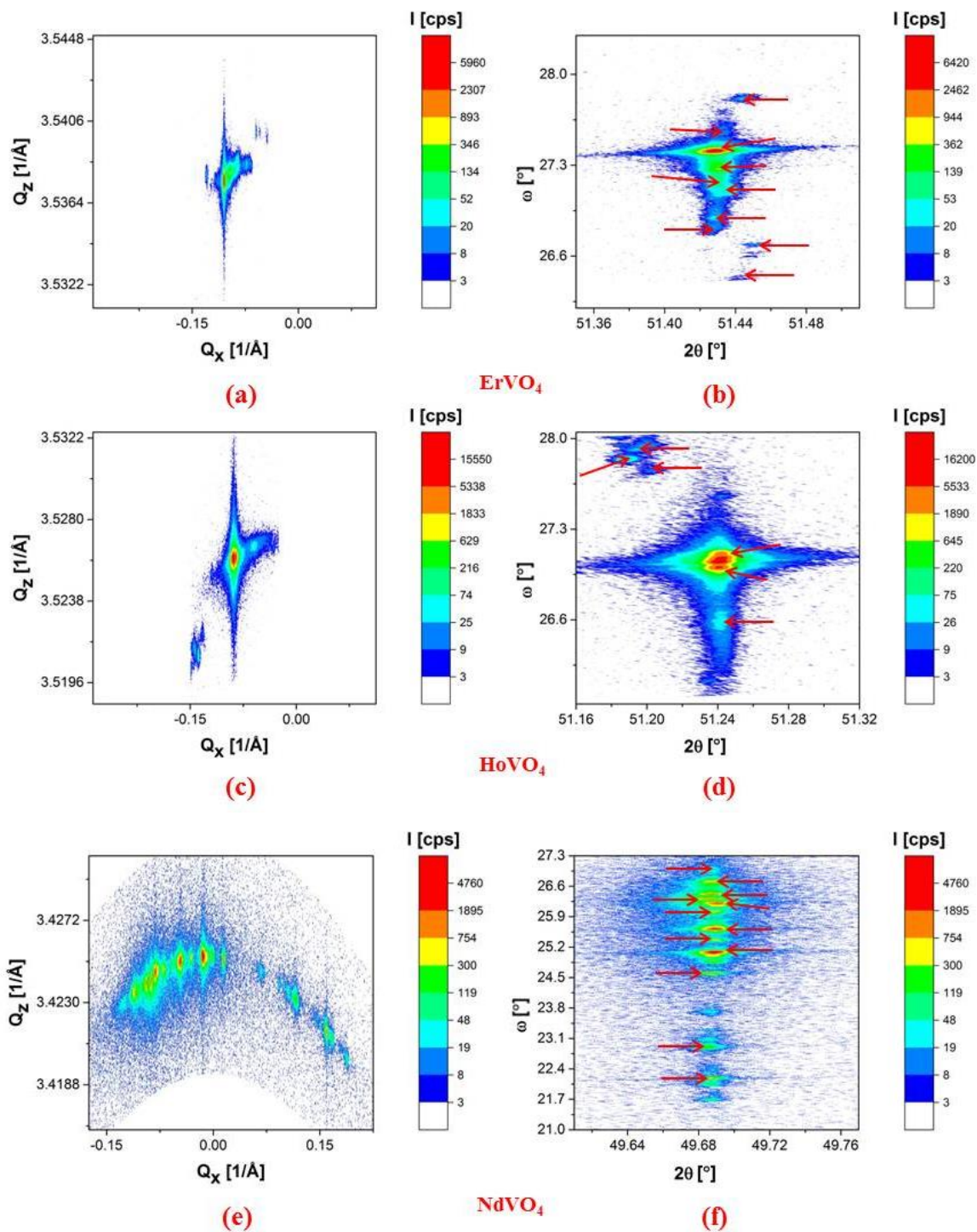
wyższe, a rozkład gęstości defektów ma charakter nieregularny (por. też Rys. 20 a, d). W przypadku ErVO_4 i NdVO_4 nieco bardziej zdefektowane są brzegi, o czym świadczy wartość X_{FWHM} wyższa niż 0.5.

Mikromozaika nie jest jedynym typem defektów wykrytych w REVO_4 . Oprócz niej da się zaobserwować bloki krystaliczne i niejednorodności składu chemicznego, uwidocznione na mapach węzłów sieci odwrotnej refleksów 4 0 0 badanych próbek monokryształów jako oddzielne maksima, por. Rys. 21. W celu osiągnięcia większej czytelności rysunku zaprezentowano je nie tylko „kanonicznie” (tj. w przestrzeni wektorów dyfrakcji Q z takim samym zakresem zmian współrzędnych Q_x i Q_z), lecz także w przestrzeni kątowej (z zachowaniem jednakowej skali na osi 2θ oraz jednakowej podziałki na osi ω).

W monokryształach ErVO_4 stwierdzono obecność 10 bloków krystalicznych w obszarze oświetlonym przez wiązkę (por. Rys. 21 a), których sumaryczna wzajemna dezorientacja wynosi $\sim 1.2^\circ$ (czyli średni odstęp $\Delta\omega \sim 0.12^\circ$). Różnica zmierzonych w nich odległości międzypłaszczyznowych ($\Delta d_{(400)}$), wyliczona na podstawie kątów Bragga, jest równa 0.003 \AA , co wskazuje na różnice składu chemicznego.

Próbka HoVO_4 zawiera 6 bloków na obszarze o podobnej powierzchni (por. Rys. 21 b). Bloki te zdeorientowane są sumarycznie o $\sim 1.5^\circ$ (a więc średnio $\Delta\omega \sim 0.25^\circ$). Różnica ich odległości międzypłaszczyznowych ($\Delta d_{(400)}$), wynosi 0.002 \AA , co oznacza występowanie różnic w składzie chemicznym, ale trochę mniejszych niż w ErVO_4 .

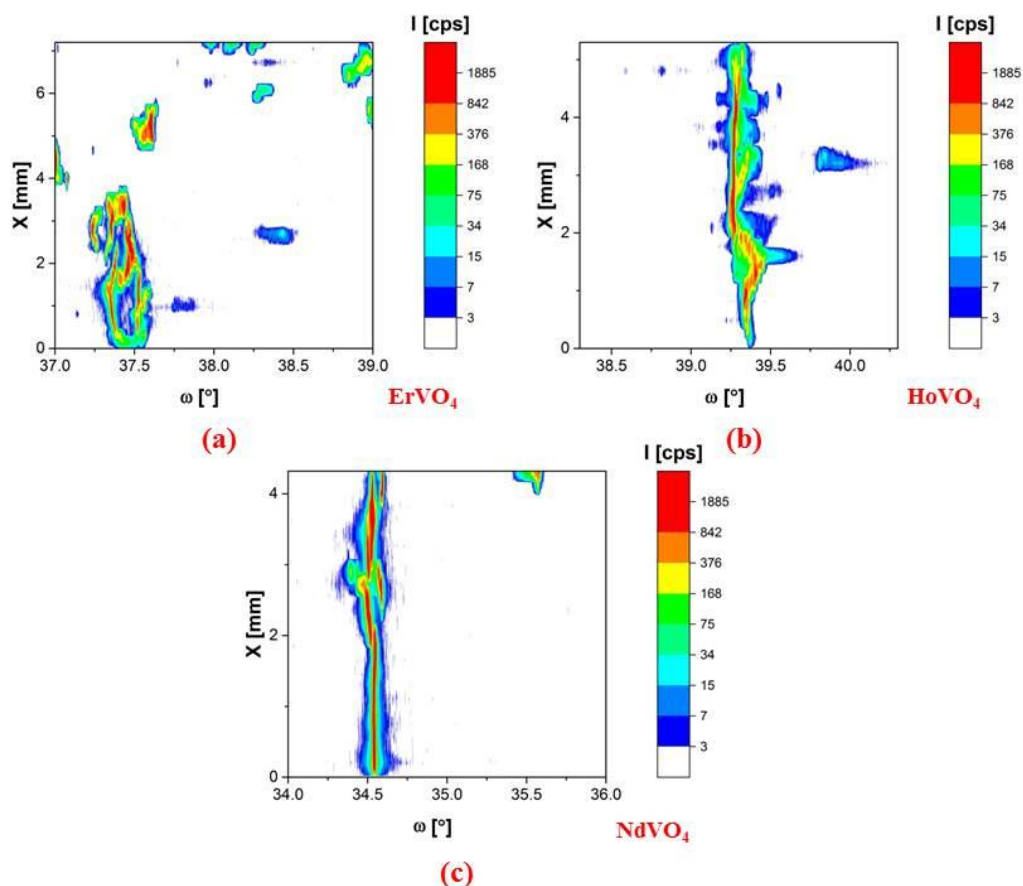
W NdVO_4 znaleziono najwięcej bloków krystalicznych, bo aż 12 (por. Rys. 21 c), ponadto reprezentujące je na mapie sieci odwrotnej maksima węzła zajmują duży obszar w przestrzeni sieci odwrotnej (oraz w przestrzeni kątowej ω). Obliczona na tej podstawie sumaryczna dezorientacja bloków jest $\sim 4.0^\circ$ (średnio: $\Delta\omega \sim 0.33^\circ$). To wartość przeszło dwukrotnie wyższa, niż dezorientacja bloków w pozostałych zbadanych próbkach z rodziny REVO_4 . Trzeba jednak zauważyć, że różnice odległości międzypłaszczyznowych d , a więc składu chemicznego między blokami, są w NdVO_4 najniższe – wartość $\Delta d_{(400)}$ wynosi tylko 0.0001 \AA .



Rys. 21. Mapy węzłów sieci odwrotnej monokryształów: $ErVO_4$, RLM (4 0 0) (a, b); $HoVO_4$, RLM (4 0 0) (c, d); $NdVO_4$, RLM (4 0 0) (e, f). Po lewej stronie: mapy odwzorowane w przestrzeni wektorów dyfrakcji, z zachowaniem jednakowej skali obu osi. Po prawej stronie: mapy odwzorowane w przestrzeni kątowej, z zachowaniem jednakowej skali na osi 2θ oraz jednakowej podziałki na osi ω . Wielkość obszaru oświetlonego: 20 mm^2 .

Jeśli chodzi o profil wygięcia płaszczyzn krystalograficznych (1 0 0) monokryształów $REVO_4$, to można go zilustrować za pomocą map konturowych intensywności krzywych ω , zmierzonych zawężoną wiązką (obszar oświetlony -

0.4 mm²), w konfiguracji TA, w zależności od miejsca (X) padania wiązki na kryształ, por. Rys. 22. W celu ułatwienia porównania własności kryształów, w mapach zastosowano ten sam zakres zmienność współrzędnej ω .



Rys. 22. Mapy konturowe intensywności krzywych ω zmierzonych w konfiguracji TA w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów: ErVO₄, refl. 6 0 0 (a), HoVO₄, refl. 6 0 0 (b), NdVO₄, refl. 6 0 0 (c). Symbol ω oznacza kąt padania wiązki na powierzchnię próbki. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm². Krok pomiarowy w kierunku X: 0.16 mm.

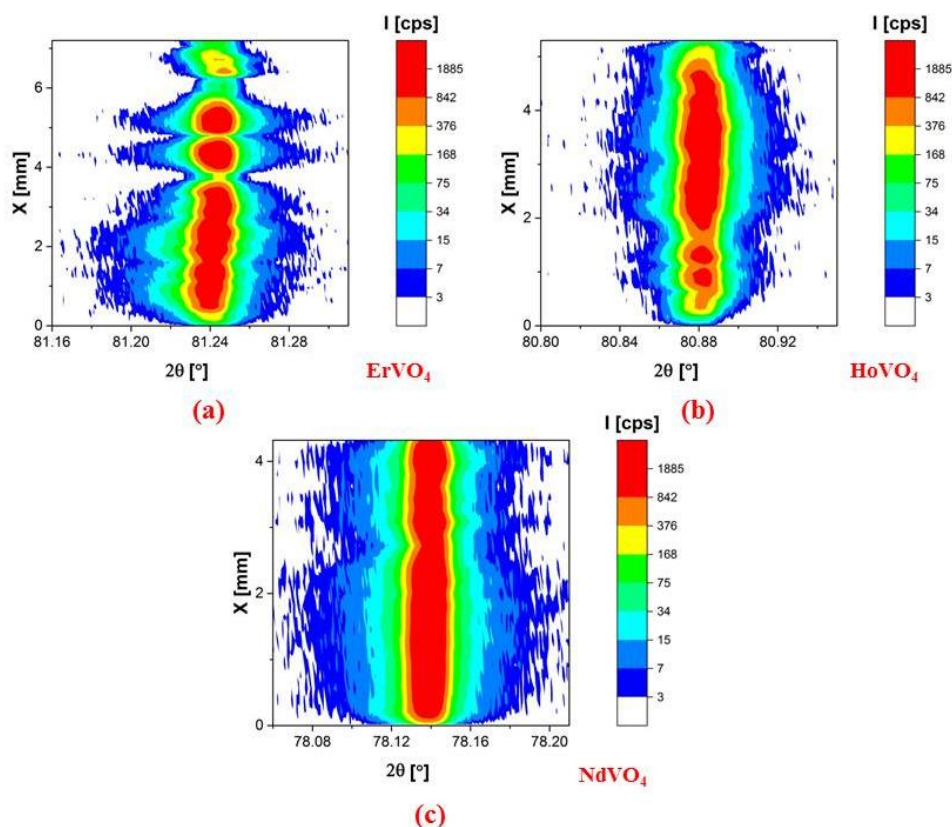
Próbka ErVO₄ charakteryzuje się obecnością wielu obszarów, na których występują nieciągłości płaszczyzn krystalograficznych (por. odseparowane części mapy konturowej na Rys. 22 a, zwłaszcza w górnych partiach wykresu). Nieciągłości te odpowiadają granicom bloków krystalicznych/ziaren o sumarycznej dezorientacji $\geq 2^\circ$. Obliczenie wygięć ich płaszczyzn (1 0 0) jest z przyczyn technicznych niemożliwe. W obszarach zachowanej ciągłości płaszczyzn (1 0 0) (dolne partie wykresu) monokryształ ma złożony profil wygięć. Pozostałe próbki są nieco lepsze – zawierają mniej bloków i cechują się mniejszym stopniem zmienności profilu wygięć, por. Rys. 22 b-c. Całościowy opis próbek HoVO₄ i NdVO₄, uwzględniający średni promień krzywizny ich płaszczyzn krystalograficznych oraz inne parametry, przedstawiony jest w Tab. 14.

Tab. 14. Wygięcie płaszczyzn krystalograficznych wzdłuż wybranego kierunku w REVO₄, RE = Ho, Nd. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm².

Material	Refleks	Zakres segmentu lokalnej krzywizny płaszczyzn wzdłuż powierzchni próbki	Długość segmentu lokalnej krzywizny płaszczyzn ΔX_i	R + wypukłość - wklęsłość	$\langle R \rangle$	R^+ %	$\langle l \rangle$	$\langle l \rangle^{-1}$
	<i>hkl</i>	X [mm]	[mm]	[m]	[m]	[%]	[mm]	[mm ⁻¹]
HoVO₄	6 0 0	0.56÷0.97	0.41	5.9 (±1)+	7.3	9.9	0.9	1.1
		0.97÷1.33	0.36	0.3 (±0.1)-				
		1.33÷1.95	0.62	0.5 (±0.1)+				
		2.03÷4.38	2.35	10.4 (±1)-				
NdVO₄	6 0 0	0.11÷2.07	1.96	37.4 (±1)-	16.9	2.0	1.0	1.1
		1.89÷2.66	0.77	1.7 (±1)+				
		2.52÷2.88	0.36	0.9 (±0.1)+				
		2.84÷4.18	1.34	3.2 (±1)-				
		3.93÷4.27	0.34	3.9 (±1)-				

Dane z Tab. 14 wskazują, że spośród dwóch uwzględnionych próbek najmniej wygięte płaszczyzny (1 0 0) ma próbka NdVO₄, opisana najniższym w tej grupie monokryształów średnim promieniem krzywizny (porównywalnym z „referencyjną” wartością ~10 m) oraz najmniejszą średnią liczbą $\langle l \rangle^{-1}$ odcinków krzywizny lokalnej na jednostkę długości. Profil HoVO₄ jest tylko nieznacznie gorszy.

Skład chemiczny zbadanych monokryształów z rodziny REVO₄ wykazuje dużą jednorodność wzdłuż zbadanego obszaru w próbkach. To odzwierciedlają mapy konturowe intensywności krzywych $2\theta/\omega$, zmierzonych zawężoną wiązką (obszar oświetlony - 0.4 mm²) i zarejestrowanych w konfiguracji TA, w funkcji miejsca padania wiązki na próbkę (X), które można prześledzić na Rys. 23. Skany $2\theta/\omega$ zmierzone były w tych samych punktach, co krzywe ω , wykorzystane do stworzenia map konturowych z Rys. 22.



Rys. 23. Mapy konturowe intensywności krzywych $2\theta/\omega$ zmierzonych w konfiguracji TA w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów: ErVO_4 , refl. 6 0 0 (a); HoVO_4 , refl. 6 0 0 (b) i NdVO_4 , refl. 6 0 0 (c). Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X: 0.16 mm .

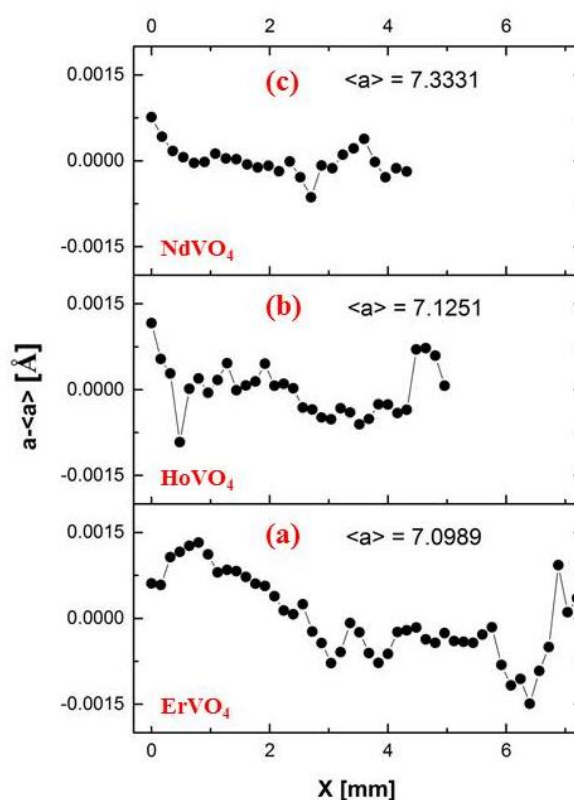
Pozycja maksimum krzywych $2\theta/\omega$ niewiele się zmienia, co oznacza, że zmiany kąta Bragga, czyli także odległości międzyplaszczynowych d i parametru sieciowego a wzdłuż zbadanego obszaru w próbkach są pomijalnie małe (w skali lokalnej, w obszarze oświetlonym przez wiązkę, wynoszącym 0.4 mm^2) – nie przekraczają 0.01% , a w przypadku NdVO_4 sytuują się nawet poniżej 0.005% , por. dane z Tab. 15. Obszary nieciągłości maksimum na Rys. 23 a (dla X wokół współrzędnych 4; 5; 6 mm) i b (wokół 1 i 1.8 mm) są związane z oświetleniem granic rejonów silnie zdefektowanych. W efekcie, w konfiguracji TA, intensywność sygnału ugiętego bardzo zmalała.

Tab. 15. Maksymalne różnice wartości kąta Bragga i odległości międzyplaszczynowych d_{600} wzdłuż wybranego kierunku w REVO_4 . Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Materiał	$(\Delta\theta)_{\max}$ [°]	$\Delta d/d^1$ [%]
ErVO_4	0.004 ± 0.001	0.008
HoVO_4	0.003 ± 0.001	0.006
NdVO_4	0.002 ± 0.001	0.004

¹⁾ wartości obliczone względem wartości średniej d_{600} .

Różnice wartości parametru sieciowego a wzdłuż wybranego kierunku w próbkach REVO₄, znormalizowane do średniej wartości $\langle a \rangle$ obliczonej dla poszczególnych cykli pomiarowych, zaprezentowane zostały na wykresach z Rys. 24.



Rys. 24. Znormalizowane stałe sieciowe a w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów REVO₄, znormalizowane do średnich wartości $\langle a \rangle$, obliczonych na podstawie wszystkich wyników pomiarów danej próbki: ErVO₄, refl. 6 0 0 (a), HoVO₄, refl. 6 0 0 (b) i NdVO₄, refl. 6 0 0 (c). Niepewność wyznaczenia wartości a wynosi około 0.002 Å. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm². Krok pomiarowy w kierunku X : 0.16 mm.

Na podstawie przebiegu wykresów z Rys. 24 można ocenić, że zbadane monokryształy wykazują tendencję do nieco większych fluktuacji parametrów sieciowych a w częściach peryferyjnych w stosunku do części centralnych. Tendencję tę potwierdzają wartości $X_{a-\langle a \rangle}$ wyższe niż 0.5 (na poziomie 0.6-0.7), por. Tab. 16. Najlepszą jednorodność parametrów a (a więc składu chemicznego) w omawianej grupie próbek ma NdVO₄, na co wskazują najniższe wartości parametrów średniego lokalnego stopnia zróżnicowania a ($A_{a-\langle a \rangle}$) i średniej lokalnej zmienności a ($Z_{a-\langle a \rangle}$).

Tab. 16. Parametry opisujące statystyczny rozkład niejednorodności stałej sieciowej a w monokryształach REVO₄. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm².

Material	$X_{a-<a>}$	$A_{a-<a>}$	$Z_{a-<a>}$	Liczba punktów pomiarowych
		[°]	[°]	
ErVO ₄	0.6	6.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	41
HoVO ₄	0.7	3.6×10^{-4}	2.8×10^{-4}	33
NdVO ₄	0.6	1.8×10^{-4}	1.7×10^{-4}	22

V.3. Ortoborany z rodziny Ca₃RE₂(BO₃)₄

V.3.1. Parametry sieciowe Ca₃RE₂(BO₃)₄

Wyniki rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej potwierdzają rombowa strukturę (*Pnma*) wszystkich zbadanych kryształów Ca₃RE₂(BO₃)₄, jak również brak zanieczyszczeń próbek obcymi fazami. Zmierzone tą techniką, jak również techniką dyfrakcji wysokorozdzielczej, parametry komórek elementarnych poszczególnych materiałów są zestawione w Tab. 17, razem z danymi dotyczącymi ich składu chemicznego oraz z parametrami opublikowanymi w bazie danych krystalograficznych (JCPDS) – uzyskane wyniki są z nimi porównywalne.

Tab. 17. Parametry komórki elementarnej i skład chemiczny kryształów Ca₃RE₂(BO₃)₄. Tabela zaczerpnięta z pracy: [Ref III] i uzupełniona o dane z bazy JCPDS.

Material	Skład chemiczny			a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
	Ca	RE	B				
	wt. [%]	wt. [%]	wt. [%]				
Ca ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄	17.9 ¹⁾	46.9 ¹⁾	6.5 ¹⁾	7.1922(2) ³⁾	15.5416(4) ³⁾	8.6190(2) ³⁾	963.41(4) ³⁾
	18.5±0.1 ²⁾	45.3±0.1 ²⁾	6.2±0.1 ²⁾	7.195± 0.004 ⁴⁾	15.530± 0.004 ⁴⁾	8.619± 0.004 ⁴⁾	963.67 ⁴⁾
				7.1953(3) ⁶⁾	15.5348(7) ⁶⁾	8.6197(4) ⁶⁾	963.50 ⁶⁾
Ca ₃ Gd ₂ (BO ₃) ₄ :Nd	18.7±0.1 ²⁾	43.6±0.1 ²⁾	6.4±0.1 ²⁾	7.1945(2) ⁵⁾	15.5466(3) ⁵⁾	8.6203(2) ⁵⁾	964.17(3) ⁵⁾
Ca ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄	22.5 ¹⁾	33.3 ¹⁾	8.1 ¹⁾	7.1517(2) ³⁾	15.4691(4) ³⁾	8.5577(2) ³⁾	946.74(4) ³⁾
	22.3±0.1 ²⁾	33.3±0.1 ²⁾	7.9±0.1 ²⁾	7.152(4) ⁴⁾	15.468± 0.004 ⁴⁾	8.559± 0.004 ⁴⁾	946.86 ⁴⁾
				7.1554(2) ⁷⁾	15.4667(5) ⁷⁾	8.5583(3) ⁷⁾	947.16 ⁷⁾
Ca ₃ Y ₂ (BO ₃) ₄ :Nd	22.4±0.1 ²⁾	33.2±0.1 ²⁾	7.9±0.1 ²⁾	7.1583(1) ⁵⁾	15.4840(3) ⁵⁾	8.5627(2) ⁵⁾	949.09(3) ⁵⁾

¹⁾ Skład stechiometryczny, obliczony bez uwzględnienia obecności domieszki.

²⁾ Skład wyznaczony eksperymentalnie metodą analizy chemicznej. Dla kryształów domieszkowanych Nd zawartość Y (lub Gd) przedstawiono jako sumę zawartości Y (lub Gd) oraz Nd.

³⁾ Wyniki z pracy [Ref I], otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej i udokładnione metodą Rietvela.

⁴⁾ Wyniki z pracy [Ref I] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji wysokorozdzielczej.

⁵⁾ Wyniki z pracy [Ref III] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej.

⁶⁾ Wyniki z bazy danych [JCPDS 48-0293] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej.

⁷⁾ Wyniki z bazy danych [JCPDS 48-0310], otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej.

Udział domieszki Nd w badanych kryształach oszacowano na podstawie reguły Biltza-Zena – wyniki obliczeń zestawione są w Tab. 18.

Tab. 18. Udział domieszek w kryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, oszacowany na podstawie reguły Biltza-Zena.

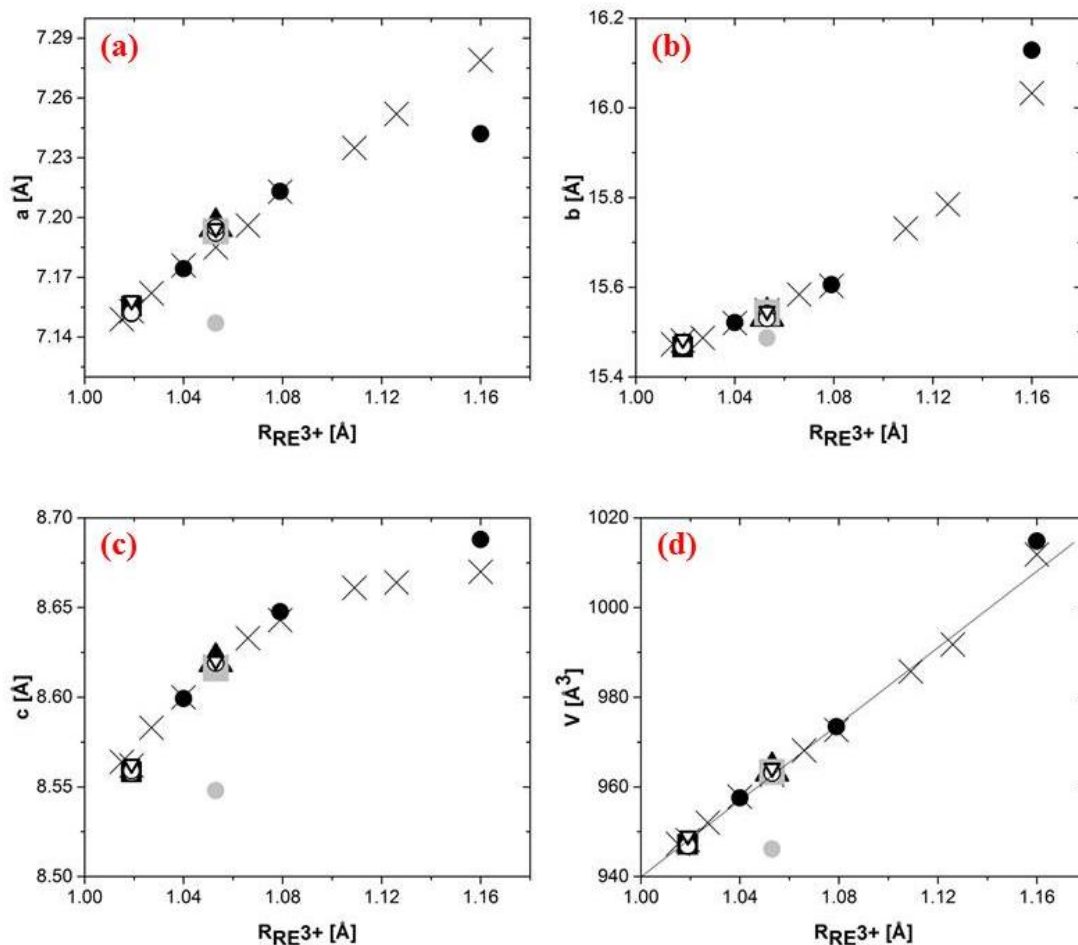
Materiał	$V[\text{Å}^3]$	Wartości referencyjne $V[\text{Å}^3]$		Udział tlenku ze ze 100% podstawieniem domieszki [% mol]
		bez domieszek	ze 100% podstawieniem domieszki w miejsce RE ²⁾	
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd	964.17 ¹⁾	963.41 ²⁾	985.66 ³⁾	3.42
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd	949.09 ¹⁾	946.74 ²⁾	985.66 ³⁾	6.04

1) Wyniki z pracy [Ref III] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej.

2) Wyniki z pracy [Ref I] otrzymane techniką rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej.

3) Dane o objętości komórki elementarnej kryształu $\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$ zaczerpnięto z prezentacji konferencyjnej [Paszkowicz2017a].

Parametry komórki elementarnej kryształów domieszkowanych mają wyższe wartości niż parametry komórki elementarnej kryształów czystych, ponieważ Nd^{3+} ma większy promień jonowy niż kationy Ca^{2+} , Y^{2+} i Gd^{2+} , a więc jego obecność w komórce $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ powoduje zwiększenie jej rozmiaru. Charakter zależności komórki elementarnej $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ od promienia jonowego RE^{3+} ($R_{\text{RE}^{3+}}$) można przedstawić za pomocą wykresów na Rys. 25, na których wyniki z Tab. 17 zestawione są z danymi z pracy [Bambauer1978] (gdzie założono niepotwierdzoną później grupę przestrzenną) oraz z nowszych publikacji [JCPDS 48-0310, Mill1998, JCPDS 40-0293, Tu2004, Tu2004b, Ref I].



Rys. 25. Zależność parametrów sieciowych $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$: a (a); b (b); c (c) oraz objętości komórki elementarnej V (d) od promienia jonowego RE^{3+} . Legenda: \times - [Bambauer1978], \blacksquare - [JCPDS 48-0310], \bullet [Mill1998], \blacktriangle - [JCPDS 48-0293], \blacksquare - [Tu2004], \bullet - [Tu2004b], \circ - [Ref I], ∇ - [Ref III]. Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Ref III].

Wykresy obrazujące wartość parametru a oraz objętość V komórki elementarnej $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ w funkcji $R_{\text{RE}^{3+}}$ mają przebieg prawie liniowy, podczas gdy zmiany parametrów b i c są wyraźnie nieliniowe. Obserwowana nieliniowość jest prawdopodobnie spowodowana różnicami w cząstkowym obsadzeniu nierównoważnych pozycji Ca^{2+} przez jony RE^{3+} - podobnie, jak jest obserwowane w przypadku ortowanadanów $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$.

V.3.2. Ocena stopnia zdefektowania monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$

Wykonane metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej pomiary krzywych odbić (skany ω) w konfiguracjach DA i TA pozwalają stwierdzić, że monokryształy $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ mają ogólnie dobrą jakość krystalograficzną. Średnie wartości FWHM tych krzywych (obliczone na podstawie wyników uzyskanych w różnych miejscach wzdłuż wybranego kierunku w próbkach) zestawiono w Tab. 19, porównując je z najniższymi wartościami FWHM w tym samym cyklu pomiarów.

Tab. 19. Porównanie średnich oraz najniższych wartości FWHM krzywych ω zmierzonych w konfiguracjach DA i TA dla refleksów od płaszczyzn równoległych do (0 0 1) w kryształach z rodziny $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Tabela zaczerpnięta z pracy: [Ref III]. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Material	Refleks	Średnia wartość $\text{FWHM}_{\omega(\text{TA})}$	Średnia wartość FWHM_{RC}	Najniższa wartość $\text{FWHM}_{\omega(\text{TA})}$	Najniższa wartość FWHM_{RC}
	<i>hkl</i>	["]	["]	["]	["]
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 6	20.5	42.7	13.7	12.2
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4: \text{Nd}$	0 0 6	15.1	30.2	11.4	27.3
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 10	47.5	144.0	27.0	123.2
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4: \text{Nd}$	0 0 6	22.5	36.9	16.2	22.3

Jak można zauważyć, najniższe wartości FWHM z danego cyklu pomiarów są porównywalne z „referencyjnymi” wielkościami FWHM zastosowanego dyfraktometru, wyznaczonymi z pomiarów krzywych ω refleksu 111 od monokryształu Si ($\sim 18''$ w konfiguracji DA i $\sim 8''$ w TA). To świadczy o wysokiej jakości krystalograficznej niektórych obszarów w monokryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wartości średnie FWHM są znacząco wyższe, co wskazuje na obecność defektów praktycznie we wszystkich próbkach, przy czym FWHM zmierzone w trybie TA pozwalają stwierdzić, że jest to głównie mikromozajka. W przypadku monokryształów domieszkowanych Nd^{3+} , średnie wartości FWHM (zarówno w DA, jak i w TA) są zauważalnie niższe od analogicznych wartości FWHM monokryształów bez domieszek.

Średnie wartości FWHM_{RC} wszystkich monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ z Tab. 19 są porównywalne z opublikowanymi w literaturze wartościami FWHM krzywych ω zmierzonych w analogicznych warunkach (w konfiguracji DA - przy otwartym detektorze) dla różnych innych boranów, por. Tab. 20. To potwierdza, że badane materiały mimo obecności defektów mają jakość krystalograficzną mieszczącą się w zakresie typowym dla tej klasy związków.

Tab. 20. Porównanie FWHM krzywych ω zmierzonych w konfiguracji DA dla monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ z danymi literaturowymi dla innych boranów. Tabelę zamieszczono wcześniej w: [Ref III].

Material	Refleks	FWHM_{RC}	Źródło
	<i>hkl</i>	["]	
$\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, (RE = Y, Gd)	0 0 6 or 0 0 10	30-144¹⁾	[Ref III]
$\text{Ca}_3\text{Nd}_2(\text{BO}_3)_4$	0 4 0	146.3	[Ref I]
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 6	51.8	[Ref I]
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	6 0 0	71.5	[Ref I]
$\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$	0 0 3	32	[Senthilkumar2013]
KB_5	1 1 1	56	[Vigneshwaran2018]
LiKB_4O_7	0 1 3	100, 30, 50 ²⁾	[Sukumar2015]
	0 1 3	90, 156, 77, 340 ³⁾	

$\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$	1 1 1	23	[Kumar2013]
	0 1 0	29.16	[Tu2014]
$\text{LaCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$	1 1 1	38	[Kumar2013]
$\text{Y}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$	3 1 0	46	[Kumar2013]
$\text{La}_2\text{CaB}_{10}\text{O}_{19}$	3 1 0	35	[Kumar2013]

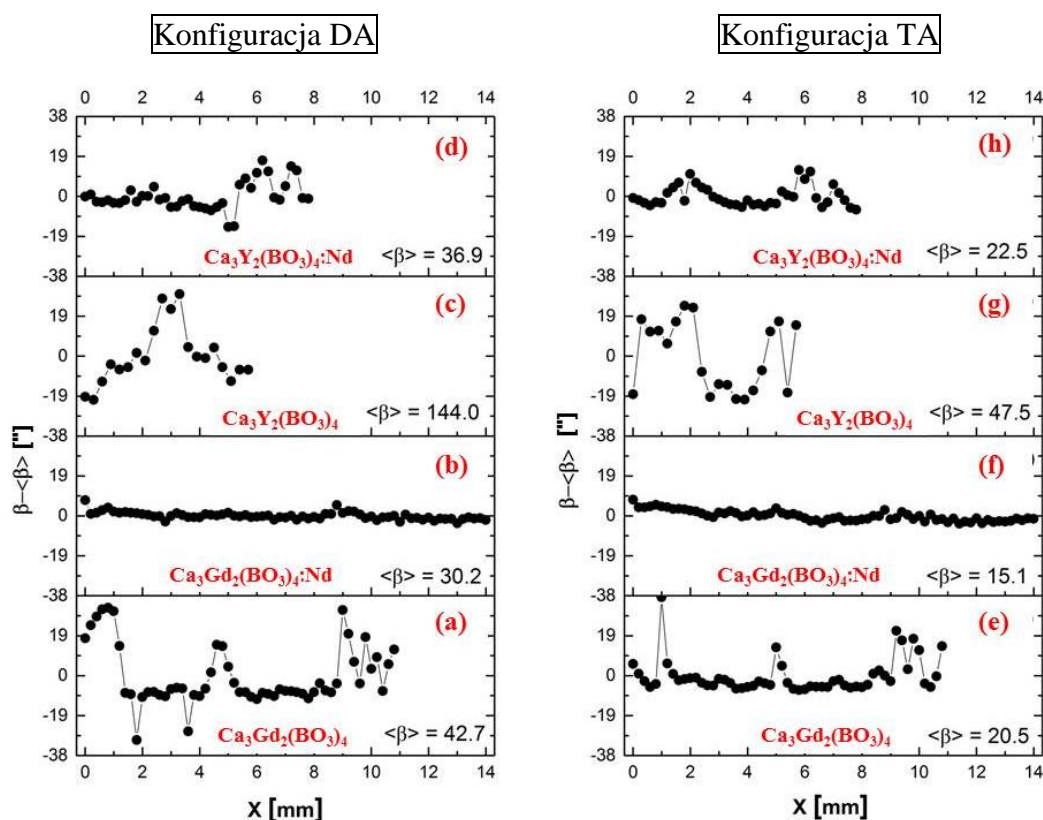
¹⁾ wartości średnie, obliczone na podstawie serii skanów wykonanych w różnych miejscach próbki.

²⁾ dolna część kryształu, 3 bloki.

³⁾ górna część kryształu, 4 bloki.

V.3.3. Struktura defektywna monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$

Stopień jednorodności rozkładu defektów (głównie mikromozajki) w badanych monokryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ opisują wykresy na Rys. 26. Obrazują one wyniki otrzymane z oświetlenia próbek bardzo małą plamką wiązki rentgenowskiej (wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2). Przedstawiają różnice lokalnych wartości FWHM krzywych ω , zmierzonych wzdłuż wybranego kierunku powierzchni próbek, względem wartości średnich z danego cyklu pomiarów.



Rys. 26. Różnice wartości FWHM (FWHM oznaczone jako β) krzywych ω zmierzonych w konfiguracjach: DA (a-d) i TA (b-h) wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Refleksy pochodziły od płaszczyzn krystalograficznych równoległych do $(0\ 0\ 1)$. (a, e) $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, refl. $0\ 0\ 6$; (b, f) $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd, refl. $0\ 0\ 6$; (c, g) $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, refl. $0\ 0\ 10$; (d, h) $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd, refl. $0\ 0\ 6$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X: 0.2 mm . Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Ref III].

Wykresy te pokazują, że zakres rozrzutu różnic lokalnych wartości FWHM generalnie nie jest bardzo duży – nie przekracza 45" dla pomiarów w konfiguracji TA oraz 63" dla pomiarów w konfiguracji DA. Można zatem uznać, że przestrzenny rozkład defektów w próbkach wzdłuż zbadanego obszaru charakteryzuje się względną jednorodnością. Stopień rozrzutu różnic lokalnych wartości FWHM jest niższy w próbkach domieszkowanych w porównaniu z czystymi, por. przebieg wykresów (a) i (b) oraz (c) i (d), jak również (e) i (f) oraz (g) i (h) na Rys. 26

Parametry charakteryzujące rozkład mikromozajki w $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ zestawiono w Tab. 21.

Tab. 21. Parametry opisujące statystyczny rozkład defektów w monokryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Obliczenia wykonane na podstawie wyników pomiarów w DA.

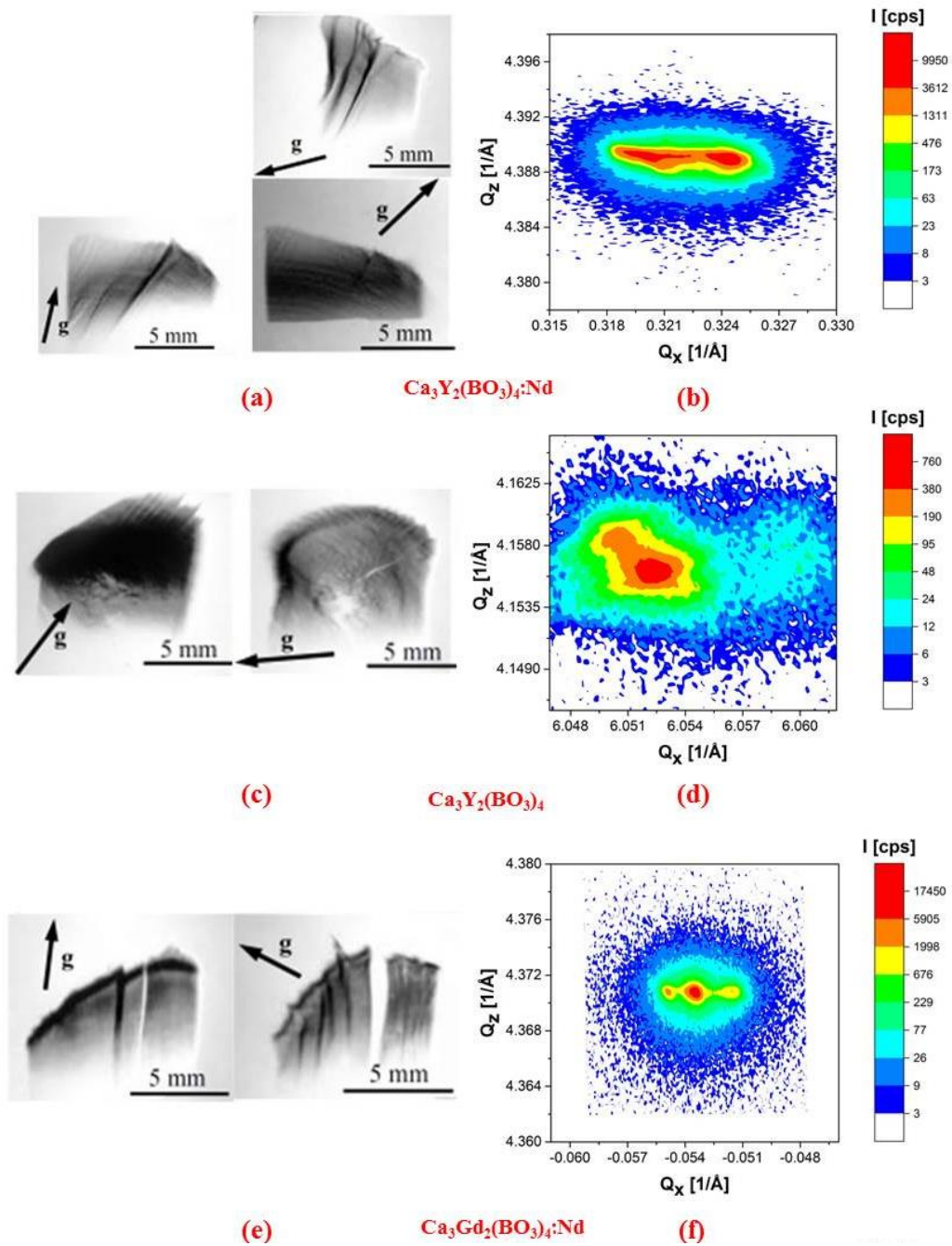
Material	X_{FWHM}	A_{FWHM}	Z_{FWHM}	Liczba punktów pomiarowych
		["]	["]	
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0.6	12	12	55
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0.5	1	1	71
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0.4	10	10	20
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0.5	5	4	40

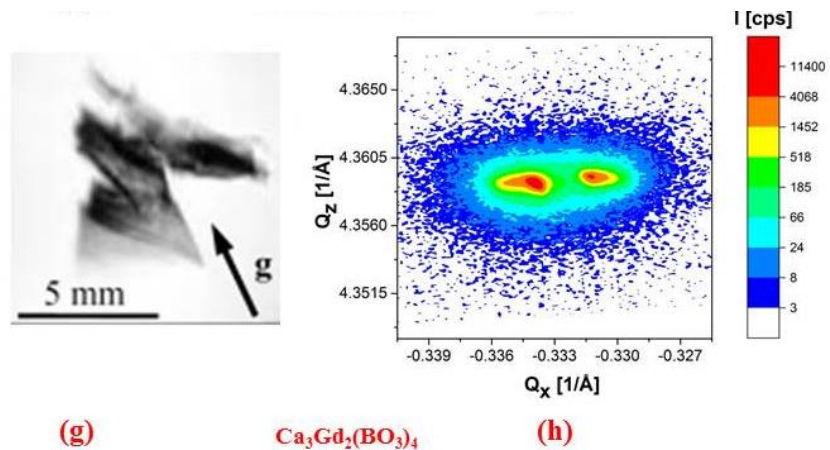
Na podstawie Tab. 21 można stwierdzić, że najlepszym monokryształem w grupie $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ jest $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (por. też Rys. 26 b, f), gdyż jego parametry A_{FWHM} i Z_{FWHM} są najniższe i nie przekraczają 1", zaś rozkład mikromozajki równomierny - o czym świadczy $X_{FWHM} = 0.5$. Na drugim miejscu pod względem jakości krystalograficznej plasuje się próbka $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (por. Rys. 26 d, h) a za nią $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ (por. Rys. 26 a, e) W próbce $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ duża część defektów zlokalizowana jest w części centralnej (o czym świadczy $X_{FWHM} = 0.4$, por. też Rys. 26 c, g).

Oprócz mikromozajki, we wszystkich zbadanych kryształach z grupy $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ wykryto obecność defektów innego typu. Są to między innymi bloki krystaliczne i dyslokacje. Informacje o tych defektach uzyskano na podstawie synchrotronowych topografii rentgenowskich oraz map węzłów sieci odwrotnej analizowanych próbek, por. Rys. 27.

Generalnie, zdjęcia topograficzne $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ świadczą o znacznej gęstości występujących w nich dyslokacji. Na topografiach rentgenowskich pojedyncze dyslokacje można odróżnić jedynie wtedy, gdy ich gęstość nie przekracza wartości $\sim 10^4$ na cm^2 [Black2004]. Na przedstawionych zdjęciach nie jest możliwe dokładne określenie ich ilości. Należy jednak zauważyć, że omawiane monokryształy $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ nie są mniej doskonałe pod względem jakości krystalograficznej niż inne borany i wanadany, których zdjęcia topograficzne są znane z literatury, na przykład $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$, YVO_4 i GdVO_4 . W $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ wykryto bowiem linie dyslokacyjne, dalekozasięgowe odkształcenia na granicach „rdzenia” monokryształu, pętle dyslokacyjne skorelowane z periodycznymi zmianami średnicy monokryształu

oraz duże defekty objętościowe; gęstość dyslokacji nie została zmierzona, ale autorzy oszacowali, że może być duża [Lefeld-Sosnowska2004, Wierzchowski2005]. W YVO_4 i GdVO_4 stwierdzono z kolei obecność struktury ziarnistej [Wierzchowski2013].





Rys. 27. Topografie rentgenowskie i mapy węzłów sieci odwrotnej monokryształów: $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, RLM (0 0 6) (a, b); $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, RLM (0 0 10) (c, d); $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, RLM (0 0 6) (e, f) i $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, RLM (0 0 6) (g, h). Strzałka oznaczona literą *g* wskazuje kierunek wektora dyfrakcji. Dla RLM wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru wynosi 20 mm^2 . Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Ref III].

W przypadku próbki $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ topografia rentgenowska uwidacznia bloki krystaliczne lub warstwy o niewielkim stopniu wzajemnej dezorientacji, por. obszary z liniami na zdjęciach po lewej stronie Rys. 27 a. Linie te wskazują w przybliżeniu kierunek lub płaszczyznę zmiany orientacji krystalograficznej - prawdopodobnie jest to niskokątowa granica ziaren. Możliwe też, że zostały zaobserwowane fluktuacje koncentracji domieszki uwidocznione jako prążki segregacyjne, ponieważ na dolnej topografii (Rys. 27 a) dają się zauważyć wygięte linie kontrastowe zstępujące ku prawej stronie. Ponadto, w monokryształ $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ występuje struktura blokowa, gdyż na mapie sieci odwrotnej (Rys. 27 b) widać 2 maksima węzła pochodzące od dwóch bloków krystalicznych zdeorientowanych względem siebie o 0.06° . Różnica wartości kąta Bragga między nimi, $\Delta\theta$, jest mała - wynosi 0.005° ($\Delta d/d = 0.0001$), z czego można wywnioskować, że mają zbliżony skład chemiczny.

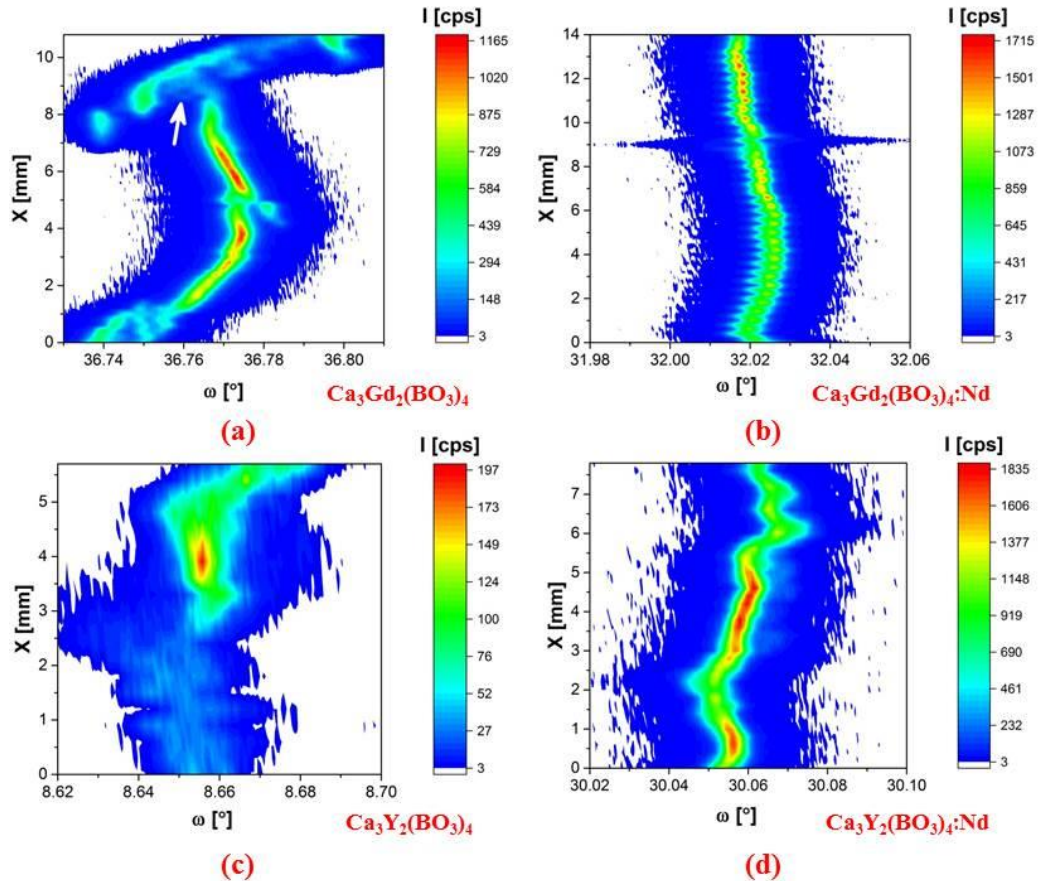
W monokryształ $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ występuje struktura warstwowa, widoczna na topografii z Rys. 27 c (pierwsze zdjęcie po lewej stronie, czarno-białe regularne paski). Zgodnie z kształtem oświetlonego obszaru próbki, idealny wizerunek powinien tworzyć w górnej części regularny łuk a po bokach być ograniczony liniami prostymi. Tak jednak nie jest - zwłaszcza w prawej górnej części topografii daje się zauważyć silną deformację, por. poszarpany kontur na pierwszym zdjęciu z lewej strony. Ponadto, w $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ wykryto lekko zdeorientowane względem siebie bloki krystaliczne, o czym świadczy biała linia dzieląca na dwie części drugie (prawe) zdjęcie topograficzne tej próbki. Także mapa węzła sieci odwrotnej (Rys. 27 d) ujawnia obecność dwóch bloków, reprezentowanych przez dwa maksima. Ich dezorientacja wynosi około 0.02° , a różnica w kątach Bragga jest bardzo mała: $\Delta\theta = 0.0006^\circ$ ($\Delta d/d = 0.00001$). Można zatem uznać, że bloki mają ten sam skład chemiczny.

Monokryształ $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ charakteryzuje się warstwową lub blokową strukturą z niewielkimi różnicami w orientacjach poszczególnych warstw/bloków, co można zinterpretować jako niskokątową granicę ziaren. Wskazują na to deformacje dwóch wizerunków topograficznych na Rys. 27 e po lewej stronie, z widocznymi liniowymi kontrastami, zwłaszcza pionowymi, które tworzą nałożone na siebie bądź odseparowane części. Obecność bloków krystalicznych potwierdza również mapa sieci

odwrotnej (Rys. 27 f) z węzłem podzielonym na trzy maksima. Bloki te są zdeorientowane względem siebie o około 0.02° oraz 0.03° . Różnice $\Delta\theta$ ich kątów Bragga są równe 0.0002° ($\Delta d/d = 0.00001$) oraz 0.0005° ($\Delta d/d = 0.00001$), a zatem skład chemiczny jest praktycznie ten sam.

Próbka monokryształu $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ pękła podczas eksperymentu synchrotronowego wskutek nagrzania przez wysokoenergetyczną wiązkę promieniowania rentgenowskiego, co można stwierdzić na podstawie topografii z Rys. 27 g. W miejscu pęknięcia prawdopodobnie występowały dość duże wewnętrzne naprężenia sieci krystalicznej, które poprzez to pęknięcie uległy relaksacji. Zachowane w całości części kryształu są zrelaksowane i zdeorientowane względem siebie. Obecność struktury blokowej wykryta została także w innym obszarze próbki $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ – świadczy o niej kształt mapy węzła sieci odwrotnej na Rys. 27 h. Na wykresie tym widać dwa maksima węzła z niemalże identyczną wartością składowej Q_z wektora dyfrakcji. Maksima te związane są z dwoma blokami krystalicznymi zdeorientowanymi względem siebie o około 0.04° (por. różnice w wartości składowej Q_x). Różnica kąta Bragga ($\Delta\theta$) między tymi blokami wynosi 0.002° a różnica odległości między płaszczyznami krystalograficznymi $\Delta d/d = 0.00005$ (obliczona względem wartości średniej d), co wskazuje, że oba bloki mają ten sam skład chemiczny.

Przestrzenny rozkład defektów wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ obrazują mapy konturowe intensywności krzywych ω , zmierzonych w trybie TA (ω), w funkcji miejsca pomiaru na próbce (X), zamieszczone na Rys. 28 (wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2). Na mapach tych dla wszystkich próbek $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ można zaobserwować wyraźne zmiany położenia maksimów krzywych ω , odzwierciedlające wygięcie płaszczyzn krystalograficznych (0 0 1). W przypadku $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ zarejestrowano też obszar nieciągłości tych płaszczyzn w miejscu oznaczonym na wykresie białą strzałką, co wiąże się z obecnością w tym miejscu bloków krystalicznych, zdeorientowanych względem siebie o około 0.02° . Niewielkie, regularne oscylacje intensywności krzywych ω , widoczne na Rys. 28 b), stanowią artefakt wynikający z drobnej niedoskonałości działania programu komputerowego.



Rys. 28. Mapy konturowe intensywności krzywych ω zmierzonych w konfiguracji TA w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów: $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, refl. 0 0 6 (a); $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, refl. 0 0 6 (b); $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, refl. 0 0 10 (c) i $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, refl. 0 0 6 (d). Symbol ω oznacza kąt padania wiązki na powierzchnię próbki. Strzałka na wykresie (a) wskazuje obszar nieciągłości płaszczyzn (0 0 1), świadczący o obecności bloków krystalicznych w próbce. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X: 0.2 mm . Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Ref III].

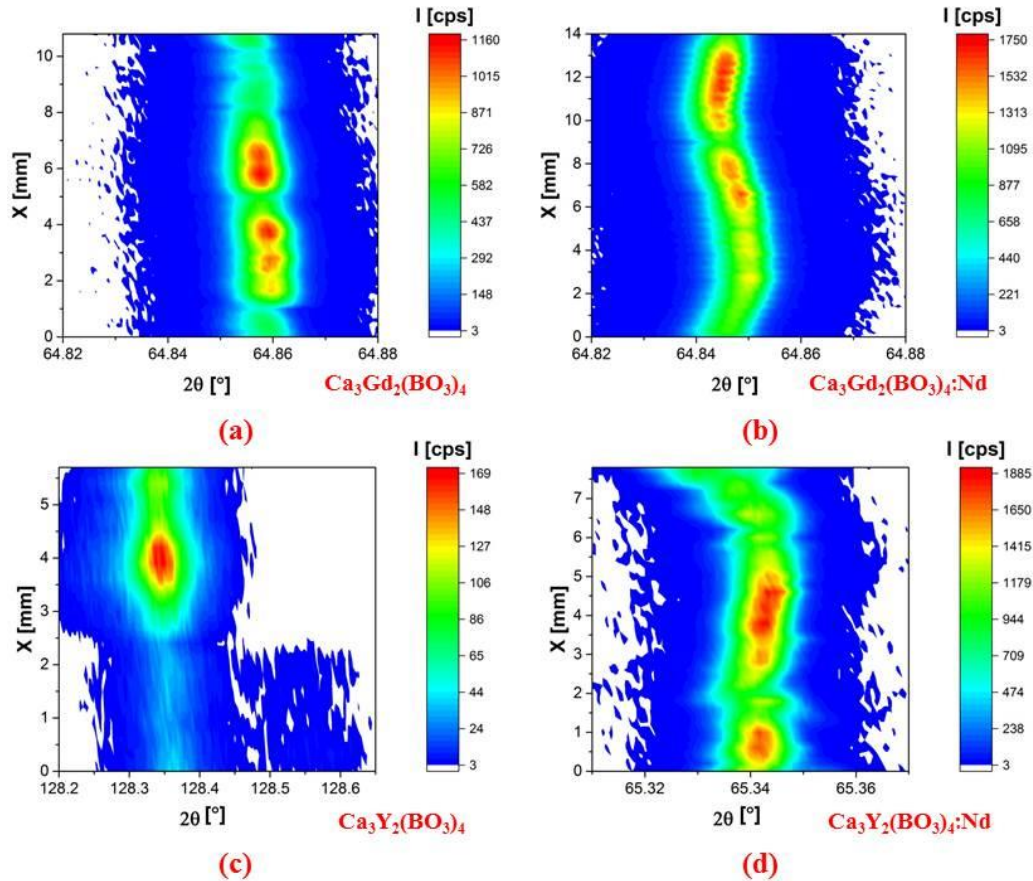
Profil wygięcia płaszczyzn (0 0 1) jest zmienny we wszystkich monokryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ – widać, że składa się z odcinków krzywizny lokalnej o różnych znakach, zróżnicowanym zasięgu w sieci krystalicznej oraz o zróżnicowanych wartościach promienia R (promień ten odnosi się do krzywizny dającej się opisać jako wycinek okręgu). Kompleksowy opis, uwzględniający obliczenie średniego promienia krzywizny płaszczyzn krystalograficznych $\langle R \rangle$ poszczególnych próbek, średniej długości obecnych w nich odcinków krzywizny lokalnej $\langle l \rangle$, średniej liczby odcinków krzywizny lokalnej na jednostkę długości próbki $\langle l \rangle^{-1}$ oraz procentowego udziału krzywizny wypukłej (znak ustalony w odniesieniu do geometrii pomiaru próbki) przedstawiono w Tab. 22.

Tab. 22. Wygięcie płaszczyzn krystalograficznych wzdłuż wybranego kierunku w $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Wcześniejszy wariant tabeli zamieszczono w: [Ref III].

Material	Refleks	Zakres segmentu lokalnej krzywizny płaszczyzn wzdłuż powierzchni próbki	Długość segmentu lokalnej krzywizny płaszczyzn ΔX_i	R + wypukłość - wklęsłość	$\langle R \rangle$	R^+ [%]	$\langle l \rangle$ [mm]	$\langle l \rangle^{-1}$ [mm^{-1}]
	<i>hkl</i>	[X, mm]	[mm]	[m]	[m]	[%]	[mm]	[mm^{-1}]
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 6	1.53÷3.01	1.48	7.7 (± 1)-	13.8	35.9	1.3	0.8
		3.17÷4.07	0.9	25.8 (± 1)-				
		5.42÷6.96	1.54	12.6 (± 1)+				
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd, 2%	0 0 6	0.64÷4.61	3.97	37.9 (± 1)-	48.3	74.8	6.2	0.2
		4.61÷12.98	8.37	53.3 (± 1)+				
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 10	0.37÷2.12	1.75	50.1 (± 1)+	26.8	84.9	1.3	0.8
		3.27÷3.64	0.37	5.3 (± 1)+				
		3.64÷5.47	1.83	8.7 (± 1)-				
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd, 2.63%	0 0 6	0.28÷0.72	0.44	25.2 (± 1)-	14.4	38.8	0.7	1.4
		0.72÷2.17	1.45	16.6 (± 1)+				
		2.17÷3.04	0.87	8.3 (± 1)-				
		3.04÷3.69	0.65	37.2 (± 1)-				
		3.69÷4.63	0.94	13.5 (± 1)-				
		4.63÷5.31	0.68	13.0 (± 1)+				
		5.31÷6.05	0.74	4.2 (± 1)-				
		6.05÷6.64	0.59	8.5 (± 1)+				
		6.64÷7.09	0.45	12.9 (± 1)-				
7.09÷7.58	0.49	5.6 (± 1)+						

Z porównania danych zamieszczonych w Tab. 22 wynika, że profil płaszczyzn krystalograficznych (0 0 1) jest najdoskonalszy w próbce $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$:Nd - charakteryzuje się bowiem najwyższą wartością $\langle R \rangle$ i najniższą wartością $\langle l \rangle^{-1}$, co oznacza, że dominują nieliczne odcinki relatywnie łagodnej krzywizny. Najwyższy stopień krzywizny płaszczyzn i największa jej zmienność (liczba odcinków krzywizny lokalnej na jednostkę długości monokryształu) występuje w $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$:Nd. Trzeba jednak podkreślić, że wszystkie zbadane próbki są dobre pod względem stopnia płaskości profilu płaszczyzn krystalograficznych (0 0 1), gdyż wartości ich średnich krzywizn są tego samego rzędu, a nawet lepsze, niż wartości lokalnych krzywizn występujących w dobrych jakościowo monokryształach GaN otrzymywanych techniką HVPE [Paskova2009].

Stopień jednorodności składu chemicznego wzdłuż wybranego kierunku w próbkach odzwierciedlają mapy konturowe intensywności krzywych $2\theta/\omega$ zmierzonych w konfiguracji TA w funkcji miejsca na próbce (X), znajdujące się na Rys. 29. Pomiaru były wykonywane w tych samych punktach, co pomiary map konturowych intensywności krzywych ω (wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2).



Rys. 29. Mapy konturowe intensywności krzywych $2\theta/\omega$ zmierzonych w konfiguracji TA w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów: $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, refl. 0 0 6 (a), $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, refl. 0 0 6 (b), $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, refl. 0 0 10 (c) i $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, refl. 0 0 6 (d). Skala wykresu (c) jest rozszerzona w porównaniu ze skalą pozostałych wykresów. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X: 0.2 mm. Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Ref III].

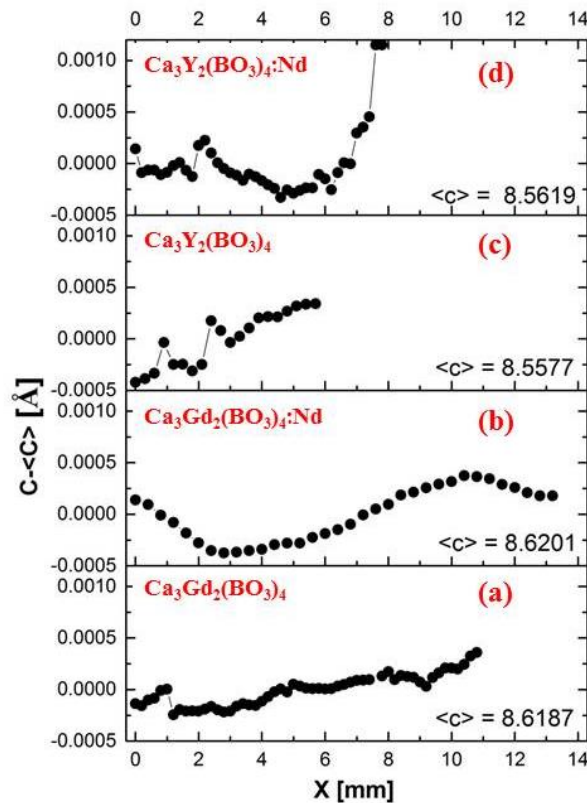
Na zamieszczonych wyżej mapach pozycja maksimum krzywych $2\theta/\omega$ zmienia się w niewielkim stopniu. Mapy z Rys. 29 a, b i d mają bardzo mały zakres skali 2θ (0.06°) w celu uwypuklenia możliwych zmian wzdłuż X odległości międzyplaszczynowych $d_{(001)}$. W efekcie wydaje się, że obserwuje się (szczególnie na Rys. 29 b) duże różnice w położeniach maksimum krzywych 2θ . Ale jak widać z wyliczeń zamieszczonych w Tab. 23, zmiany względnych wartości odległości międzyplaszczynowych d (a więc także parametru sieciowego c) są pomijalne. Nie przekraczają 0.01%, jedynie w przypadku $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ wynoszą 0.1%, por. wartości z zamieszczonej niżej Tab. 23. Na podstawie tych danych można ocenić, że skład chemiczny wzdłuż wybranego kierunku w większości próbek jest jednorodny, jedynie próbka $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ jest pod tym względem mniej doskonała. Relatywnie wysoka wartość $\Delta\theta$ w jej przypadku jest spowodowana obecnością ziarna, od którego pochodzą dodatkowe maksima krzywych $2\theta/\omega$ zlokalizowane przy 128.57° , por. przedłużoną prawą część mapy konturowej na Rys. 29 c). Niska intensywność tych maksimum pokazuje, że ziarno jest niewielkie i nie stanowi znaczącej części próbki. Główna część monokryształu $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ daje znacznie wyższą intensywność refleksu, por. górną część mapy konturowej z Rys. 29 c).

Tab. 23. Maksymalne różnice wartości kąta Bragga i względne różnice odległości międzyplaszczynowych d_{006} lub d_{0010} (w przypadku $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$) wzdłuż wybranego kierunku w $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Dane zaczerpnięte z pracy: [Ref III].

Material	$(\Delta\theta)_{\max}$ [°]	$\Delta d/d$
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0.002 ± 0.001	0.00005
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0.003 ± 0.001	0.00008
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0.10 ± 0.01	0.0008
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0.006 ± 0.001	0.0002

¹⁾ wartości obliczone względem wartości średniej d_{006} lub d_{0010} .

Obliczone różnice wartości parametru sieciowego c w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku w poszczególnych monokryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (znormalizowane do średniej wartości c każdego z nich) można prześledzić na Rys. 30.



Rys. 30. Znormalizowane stałe sieciowe c w funkcji położenia wzdłuż wybranego kierunku powierzchni monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ znormalizowane do średnich wartości $\langle c \rangle$, obliczonych na podstawie wszystkich wyników pomiarów danej próbki: $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$, refl. 0 0 6 (a), $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, refl. 0 0 6 (b), $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$, refl. 0 0 10 (c) i $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$, refl. 0 0 6 (d). Niepewność wyznaczenia wartości c wynosi około 0.004 \AA . Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Krok pomiarowy w kierunku X : 0.2 mm . Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Ref III].

W obliczeniach dotyczących $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ zostały wzięte pod uwagę jedynie wartości 2θ dla głównej części kryształu, z pominięciem dodatkowych maksimum o niskiej intensywności, zlokalizowanych około 128.57° . Z wykresów, zamieszczonych na Rys. 30, wynika, że zmiany znormalizowanych stałych sieciowych c - $\langle c \rangle$ w funkcji miejsca padania wiązki wzdłuż wybranego kierunku powierzchni zbadanych monokryształów $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ są nieznaczne. W ramach tych niewielkich różnic daje się zauważyć tendencja do wzrostu nieuporządkowania w zewnętrznych częściach próbek.

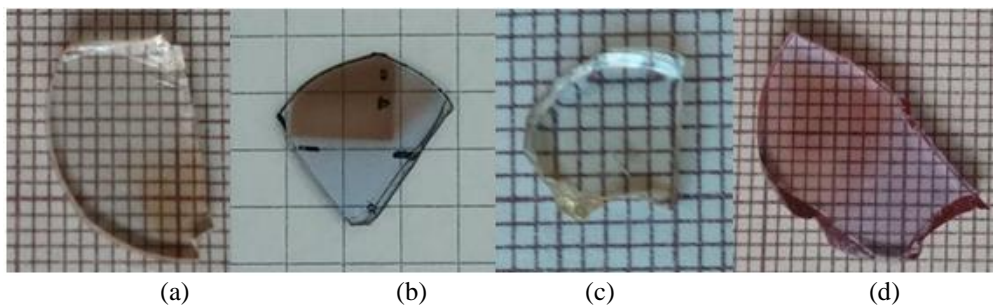
Rozkład niejednorodności c w monokryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ opisują ilościowo parametry: lokalizacji niejednorodności c ($X_{c-\langle c \rangle}$), zróżnicowania ilościowego niejednorodności c ($A_{c-\langle c \rangle}$) oraz średniej lokalnej zmienności c ($Z_{c-\langle c \rangle}$), zestawione w Tab. 24.

Tab. 24. Parametry opisujące statystyczny rozkład niejednorodności stałej sieciowej c w monokryształach $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Material	$X_{c-\langle c \rangle}$	$A_{c-\langle c \rangle}$	$Z_{c-\langle c \rangle}$	Liczba punktów pomiarowych
		["]	["]	
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0.7	1.2×10^{-4}	0.33×10^{-4}	55
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd	0.5	2.3×10^{-4}	0.44×10^{-4}	71
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0.7	2.3×10^{-4}	0.92×10^{-4}	20
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd	0.8	2.0×10^{-4}	0.88×10^{-4}	40

Na podstawie danych z Tab. 24 można ocenić, że najdoskonalszy pod względem stopnia jednorodności parametru c (a więc składu chemicznego) jest monokryształ $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ (por. Rys. 30 a), gdyż jego parametry $A_{c-\langle c \rangle}$ i $Z_{c-\langle c \rangle}$ przybierają wartości najniższe w całej grupie $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Na drugiej pozycji sytuuje się próbka $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd (por. Rys. 30 d), która ma dość niską wartość parametru $A_{c-\langle c \rangle}$ przy równocześnie wysokiej wartości $X_{c-\langle c \rangle}$ (proponowany model statystyczny preferuje „doskonałość” środka badanego obszaru, ponieważ bardziej zdefektowane brzegi próbki można odciąć). Dalsze miejsca zajmują próbki $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd (por. Rys. 30 b) i $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (por. Rys. 30 c).

Oględziny próbek po zakończeniu eksperymentów wykonanych z udziałem promieniowania synchrotronowego o dużej gęstości energii wiązki wykazały, że wszystkie monokryształy $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ lekko zmieniły kolor w obszarze objętym wiązką, por. zdjęcia zaprezentowane niżej na Rys. 31 z zamieszczonymi wcześniej w Tab. 1 zdjęciami tych samych materiałów przed ekspozycją na promieniowanie.



Rys. 31. Próbkę boranów po napromieniowaniu wysokoenergetyczną wiązką rentgenowskiego promieniowania synchrotronowego: $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ (a), $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (b), $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ (c) i $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ (d). Rysunek zamieszczono wcześniej w: [Ref III].

Zmiany koloru próbek nastąpiły wskutek radiacyjnie indukowanego procesu tworzenia się centrów barwnych. Zależność tego procesu od warunków wzrostu monokryształów została przestudiowana dla $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$) bez domieszek [Baumer2016]. Stwierdzono, że absorpcja światła w monokryształach z tej grupy koreluje dodatnio z ilością wakansji w pozycjach boru, przy czym w temperaturach powyżej 180°C następuje tzw. wybielanie (zanik absorpcji). Na tej podstawie wywnioskowano, że centra barwne są uwarunkowane obecnością wakansji borowych. Zaobserwowane przez nas zmiany koloru próbek, widoczne na fotografiach (b) i (d) z Rys. 31 sugerują, że podobne zjawisko ma miejsce również w przypadku $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$. A zatem formowanie się centrów barwnych powinno być brane pod uwagę w dalszych badaniach nad $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ jako czynnik, który potencjalnie będzie odgrywał znaczącą rolę podczas operacji laserów wbudowanych w matryce z tej grupy ortoboranów, pracujących w warunkach wysokiej gęstości energii. W trakcie eksperymentów wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej z zastosowaniem standardowego laboratoryjnego źródła promieniowania X o ograniczonej intensywności wiązki nie zaobserwowaliśmy żadnych zmian koloru próbek, gdyż gęstość energii była zbyt mała.

V4. Dyskusja – porównanie wyników dla $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$

Na podstawie uzyskanych wyników można dokonać porównania jakości krystalograficznej i struktury defektowej monokryształów z przebadanych trzech rodzin.

Ogólna ocena jakości krystalograficznej próbek, oparta na parametrze FWHM krzywych ω zmierzonych w trybie DA, wypada pozytywnie – prawie wszystkie zmierzone wartości FWHM są tego samego rzędu, co wartość „referencyjna” dla zastosowanego dyfraktometru (wynosząca $18''$) a także porównywalne z danymi literaturowymi dla tych samych bądź podobnych kryształów, por. Tab. 25.

Tab. 25. Porównanie jakości krystalograficznej próbek monokryształów zbadanych materiałów z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 , $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ oraz podobnych kryształów opisanych w literaturze. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 (dotyczy wyników pomiarów własnych).

Material	Refleks	Średnia wartość FWHM_{RC} ["]	Zakres rozrzutu ¹⁾ FWHM_{RC} ["]	Wartości literaturowe FWHM dla tych samych i innych podobnych kryształów ²⁾ ["]
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0 0 30	56.8	138.7	76-158
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$	0 0 30	73.2	239.2	
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$	0 0 30	76.9	167.0	
ErVO_4	6 0 0	96.7	258.5	10-169
HoVO_4	6 0 0	85.8	212.9	
NdVO_4	6 0 0	64.6	85.2	
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 6	42.7	62.9	23-340
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0 0 6	30.2	10.3	
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 10	144.0	50.3	
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0 0 6	36.9	31.6	

¹⁾ zakres rozrzutu obliczony jako różnica między najwyższą a najniższą zmierzoną w danym cyklu pomiarowym wartością FWHM.

²⁾ dane zaczerpnięte z prac przywołanych jako referencje w zamieszczonych wcześniej tabelach dotyczących FWHM badanych monokryształów.

Najniższe wartości FWHM zostały zarejestrowane dla monokryształów z rodziny $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, materiały te charakteryzują się też wielokrotnie mniejszym zakresem rozrzutu FWHM niż większość próbek z pozostałych zbadanych grup. Ponieważ wszystkie wyznaczone wartości FWHM są wyższe niż wartości „referencyjne” w zastosowanym układzie pomiarowym ($\sim 18''$), można stwierdzić, w powiązaniu z analogicznymi danymi uzyskanymi w TA, że w każdej próbce jest obecna mikromozaika.

Oprócz mikromozaiki wykryto w scharakteryzowanych materiałach także inne typy defektów rozciągłych. Ich zestawienie znajduje się w Tab. 26.

Tab. 26. Porównanie monokrystalicznej struktury defektowej zbadanych monokryształów z rodzin: $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 20 mm^2 .

Material	Układ krystalograficzny	Dominujące defekty	Sumaryczna dezorientacja bloków ¹⁾ [°]
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	romboedryczny	mikromozaika	-
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$	romboedryczny	mikromozaika	-
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$	romboedryczny	mikromozaika	-
ErVO_4	tetragonalny	mikromozaika, liczne bloki (10), niejednorodności składu chemicznego	1.2
HoVO_4	tetragonalny	mikromozaika, liczne bloki (6), niejednorodności składu chemicznego	1.5
NdVO_4	tetragonalny	mikromozaika, liczne bloki (12), niejednorodności składu chemicznego	4.0
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	rombowy	mikromozaika, bloki (2)	0.04
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	rombowy	mikromozaika, bloki (3)	0.05
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	rombowy	mikromozaika, bloki (2)	0.02
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	rombowy	mikromozaika, bloki (2)	0.06

¹⁾ wykrytych na podstawie map sieci odwrotnej.

Parametry opisujące statystyczny rozkład defektów w zbadanych monokryształach z poszczególnych rodzin porównano w Tab. 27.

Tab. 27. Porównanie parametrów opisujących statystyczny rozkład defektów w monokryształach z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 , $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 . Obliczenia wykonane na podstawie wyników pomiarów w DA.

Material	X_{FWHM}	A_{FWHM} ["]	Z_{FWHM} ["]	Liczba punktów pomiarowych
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0.6	12	10	43
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$	0.7	21	23	81
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$	0.6	24	21	69
ErVO_4	0.6	47	64	41
HoVO_4	0.5	35	41	33
NdVO_4	0.6	15	19	22
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0.6	12	12	55
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0.5	1	1	71
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0.4	10	10	20
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0.5	5	4	40

Zbadane monokryształy posiadają złożone profile płaszczyzn krystalograficznych, w których występują wygięcia o różnych znakach i zasięgu. Podstawowe parametry opisujące te profile w poszczególnych próbkach zestawiono w Tab. 28. Najdoskonalszy profil płaszczyzn krystalograficznych mają monokryształy z rodziny $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ – ich średni promień wygięcia osiąga najwyższe wartości a średnia liczba odcinków krzywizny lokalnej na jednostkę długości kryształu – najniższe. Płaszczyzny krystalograficzne próbek z tej rodziny są w większości przypadków ciągłe, jedynie w $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ zostały wykryte 3 bloki.

Tab. 28. Porównanie profilu wygięć próbek monokryształów zbadanych materiałów z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 , $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Materiał	Płaszczyzna krystalograficzna	$\langle R \rangle$	$\langle l \rangle^{-1}$	Uwagi
		[m]	$[\text{mm}^{-1}]$	
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	(0 0 1)	8.6	0.7	3 bloki krystaliczne
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Li	(0 0 1)	10.1	0.2	-
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$: Mg	(0 0 1)	11.7	0.9	-
ErVO_4	(1 0 0)	-	-	liczne bloki krystaliczne
HoVO_4	(1 0 0)	7.3	1.1	3 bloki krystaliczne
NdVO_4	(1 0 0)	16.9	1.1	7 bloków krystalicznych
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	(0 0 1)	13.8	0.8	3 bloki krystaliczne
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd	(0 0 1)	48.3	0.2	-
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	(0 0 1)	26.8	0.8	-
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$: Nd	(0 0 1)	14.4	1.4	-

Wszystkie scharakteryzowane materiały odznaczają się relatywnie dobrą lub dobrą jednorodnością składu chemicznego. W przypadku większości monokryształów zakres fluktuacji składu chemicznego, których miarą są względne różnice odległości międzypłaszczyznowych $\Delta d/d$, zmierzone wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki, nie przekracza 0.01-0.03%, por. Tab. 29 - co oznacza pomijalnie małe niejednorodności składu. Jedynie kryształy $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$:Mg i $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$ mają nieco wyższe wartości $\Delta d/d$, w granicach 0.1%. Skład chemiczny bloków wykrytych na podstawie map węzłów sieci odwrotnej jest na ogół jednorodny, nieco podwyższoną wartość $\Delta d/d$, świadczącą o odstępstwach od chemicznej jednorodności, stwierdzono w HoVO_4 . Jakkolwiek trzeba dodać, że topografia rentgenowska $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$:Nd obrazuje fluktuacje koncentracji domieszki (widoczne pod postacią prążków segregacyjnych).

Tab. 29. Porównanie stopnia jednorodności składu chemicznego próbek monokryształów zbadanych materiałów z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 , $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$.

Material	Refleks	$\Delta d/d$ wzdłuż próbki ¹⁾	$\Delta d/d$ między skrajnymi blokami ²⁾	Rozkład niejednorodności składu chemicznego wzdłuż próbki
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0 0 30	0.00008	nie dotyczy	rozkład równomierny
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$	0 0 30	0.00033	nie dotyczy	zauważana tendencja do gromadzenia defektów na brzegach próbki
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$	0 0 30	0.00106	nie dotyczy	znaczną przewagę lokalizacji defektów na brzegach próbki w porównaniu z centrum
ErVO_4	6 0 0	0.00008	0.0004	rozkład nieregularny z lekką tendencją do gromadzenia defektów na brzegach próbki
HoVO_4	6 0 0	0.00006	0.001	jak wyżej
NdVO_4	6 0 0	0.00004	0.00008	jak wyżej
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 6	0.00005	0.00005	jak wyżej
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0 0 6	0.00008	0.000008	jak wyżej
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0 0 10	0.0008	0.00001	jak wyżej
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0 0 6	0.0002	0.0001	jak wyżej

¹⁾ wartość wyznaczona na podstawie map konturowych intensywności krzywych $2\theta/\omega$; obliczenia wykonane względem wartości średniej d z danego cyklu pomiarów. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

²⁾ wartość wyznaczona na podstawie maksimumów węzłów na mapach sieci odwrotnej; obliczenia wykonane względem wartości średniej d z obu maksimumów węzła. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 20 mm^2 .

Rozkład niejednorodności składu chemicznego w zbadanych próbkach jest najczęściej dość nieregularny, z lekką przewagą niejednorodności w strefie brzegowej, o czym świadczą parametry $X_{c-<c>}$ na poziomie 0.6-0.7; jedynie w przypadku domieszkowanych litem i magnezem monokryształów $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$ oraz próbki $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$ daje się zauważyć tendencja do znacząco wyższego stopnia niejednorodności chemicznej brzegów próbki w porównaniu z obszarami centralnymi ($X_{c-<c>} = 0.8-0.9$).

Parametry opisujące statystyczny rozkład niejednorodności stałej sieciowej (c lub a) w zbadanych próbkach materiałów zestawione są w Tab. 30.

Tab. 30. Porównanie parametrów opisujących statystyczny rozkład niejednorodności stałej sieciowej (c lub a) w monokryształach z rodzin $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$. Wielkość obszaru oświetlonego podczas pojedynczego pomiaru: 0.4 mm^2 .

Material	$X_{c-<c>}$	$A_{c-<c>}$ [Å]	$Z_{c-<c>}$ [Å]	Liczba punktów pomiarowych
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$	0.7	4.4×10^{-4}	1.7×10^{-4}	43
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Li}$	0.9	12.3×10^{-4}	4.3×10^{-4}	81
$\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Mg}$	0.8	67.6×10^{-4}	16.6×10^{-4}	69
$\text{ErVO}_4^{1)}$	0.6	6.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	41
$\text{HoVO}_4^{1)}$	0.7	3.6×10^{-4}	2.8×10^{-4}	33
$\text{NdVO}_4^{1)}$	0.6	1.8×10^{-4}	1.7×10^{-4}	22
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$	0.7	1.2×10^{-4}	0.33×10^{-4}	55
$\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0.5	2.3×10^{-4}	0.44×10^{-4}	71
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$	0.7	2.3×10^{-4}	0.92×10^{-4}	20
$\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}$	0.8	2.0×10^{-4}	0.88×10^{-4}	40

¹⁾ Wyznaczone dla tej rodziny kryształów parametry odnoszą się do stałej sieciowej a , natomiast dla pozostałych rodzin – do c .

VI. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Zreferowane i przedyskutowane w rozprawie badania stanowią pierwszą systematyczną i szczegółową analizę defektów rozciągniętych występujących w monokryształach z rodzin: $\text{Ca}_9\text{RE}(\text{VO}_4)_7$, REVO_4 i $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$, wykonaną z uwzględnieniem opisu rozkładu przestrzennego tych niedoskonałości. Na jej potrzeby zastosowano niestandardową metodykę, obejmującą nie tylko pomiary pojedynczych krzywych dyfrakcyjnych, ale także wyznaczanie map konturowych tych krzywych w funkcji miejsca na próbce. Procedurę interpretacji uzyskanych wyników przeprowadzono z wykorzystaniem nowych, zaproponowanych samodzielnie, prostych modeli statystycznych – były to:

- a) model do opisu złożonego profilu krzywizny płaszczyzn krystalograficznych (oparty na dwóch parametrach),
- b) model do opisu rozkładu mikromozajki (oparty na trzech parametrach),
- c) model do opisu rozkładu wartości parametru sieciowego (oparty na trzech parametrach).

Dotychczas w badaniach rentgenostrukturalnych opisywano przestrzenny rozkład struktury defektowej materiałów w postaci map dwuwymiarowych określonych parametrów krzywych dyfrakcyjnych (FWHM_{RC} , $\text{FWHM}_{\omega(\text{TA})}$, intensywność wiązki ugiętej itp.). Taki opis nie pozwalał w sposób jednoznaczny porównać jakości serii próbek. Zaproponowane modele mogą natomiast ułatwić ilościowy opis, ocenę i porównywanie struktury defektowej różnych próbek monokryształów. Model do opisu profilu krzywizny płaszczyzn krystalograficznych może też w przyszłości zostać zastosowany do szczegółowej, ilościowej analizy stopnia wygięcia i dominujących kierunków deformacji płaszczyzn krystalograficznych frontu wzrostu monokryształów otrzymywanych w różnych warunkach.

Defekty występujące w zbadanych monokryształach to mikromozajka, bloki krystaliczne i w niektórych przypadkach także niejednorodności składu chemicznego. W przypadku próbki $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{BO}_3)_4$:Nd topografia rentgenowska zobrazowała fluktuację składu związaną z procesem wzrostu (widoczną jako prążki segregacyjne). Ponadto, wszystkie próbki charakteryzują się występowaniem krzywizn płaszczyzn krystalograficznych. Mimo wykrytych niedoskonałości struktury przebadane monokryształy mają jakość nie gorszą niż opisane w literaturze podobne materiały, a w przypadku grupy $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ – lepszą. Średnie wartości FWHM_{RC} w żadnej grupie nie przekraczały 144", wartości $\langle R \rangle$ były nie mniejsze niż 7.3 m, wartości $\langle l \rangle^{-1}$ nie większe niż 1.4 mm^{-1} , a wartości $\Delta d/d$ wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki w większości przypadków nie przekraczały 0.01-0.03%. Przestrzenny rozkład mikromozajki oraz niejednorodności parametru sieciowego c (lub a w przypadku REVO_4) w zbadanych próbkach wykazywał zróżnicowanie, co znalazło odzwierciedlenie w sporym rozrzucie parametrów X_{FWHM} (0.4-0.7), A_{FWHM} (1-47"), Z_{FWHM} (1-64") oraz $X_{c-<c>}$ (0.5-0.9), $A_{c-<c>}$ $((1.2-67.6) \times 10^{-4} \text{ \AA})$, $Z_{c-<c>}$ $((0.33-16.6) \times 10^{-4} \text{ \AA})$.

Praca doktorska wzbogaciła stan wiedzy na temat zbadanych materiałów i może przyczynić się do dalszej optymalizacji procesów ich wzrostu w kierunku dalszej poprawy jakości otrzymywanych monokryształów. Duża część wyników została już opublikowana w renomowanych czasopismach z listy filadelfijskiej. Pozostałe wyniki będą opublikowane w przyszłości.

Literatura

- Abdullaev1973, G. K. Abdullaev, Kh. S. Mamedov, S. T. Amirov, Crystal Structure of Lanthanum Strontium Borate, *Kristallografiya*, 18 (1973) 1075-1077 (in Russian).
- Al-Khursan2012, A.H. Al-Khursan, *Solid State Laser*, Rijeka 2012, InTech.
- Au1996, C.T. Au, W.D. Zhang, H.L. Wan, *Preparation and characterization of rare earth orthovanadates for propane oxidative dehydrogenation*, *Catalysis Letters* 37 (1996) 241-246.
- Bambauer1977, H.U. von Bambauer, A. Khodaverdi, B. Kindermann, H.H. Steuhl, *Synthese und kristallographische Daten von $Yb_2Ca_3[BO_3]_4$* , *Zeitschrift für Kristallographie* 146 (1977) 53-60.
- Bambauer1978, H.U. von Bambauer, B. Kindermann, *Darstellung und kristallographische Daten von Orthoboraten $(SE)_2Ca_3[BO_3]_4$* , *Zeitschrift für Kristallographie* 147 (1978) 63-74.
- Bartels1983, W.J. Bartels, *Characterization of thin layers on perfect crystals with a multipurpose high resolution x-ray diffractometer*, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* 1 (1983) 338-345.
- Baumer2014, V.N. Baumer, M.B. Kosmyrna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, I.O. Radchenko, A.N. Shekhovtsov, *Peculiarities of $Ca_3Y_2(BO_3)_4$ crystal growth*, [in:] materials from International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2014, 145-146.
- Baumer2014a, V.N. Baumer, M.B. Kosmyrna, P.V. Mateichenko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, I. Ogorodnyk, N. Slobodyanik, A.N. Shekhovtsov, N. Strutynska, I. Zatovsky, *Growth, Structure and Characterization of Solid Solution $Ca_9Y(VO_4)_{7-x}(PO_4)_x$ Single Crystals*, [in:] materials from International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering OMEE-2014, 22-23.
- Baumer2016, V.N. Baumer, L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyrna, A.N. Shekhovtsov, *Influence of growth conditions on chemical composition and properties of borate crystals for laser application*, *Functional Materials* 23(4) (2016) 546-551.
- Belik1997, A.A. Belik, V.A. Morozov, S.S. Khasanov, B.I. Lazoryak, *Crystal structures of double vanadates $Ca_9R(VO_4)_7$. I. $R = La, Pr, and Eu$* , *Crystallography Reports* 42 (5) (1997) 751-757.
- Belik2000, A.A. Belik, V.A. Morozov., R.N. Kotov, S.S. Khasanov, B.I. Lazoryak, *Crystal structure of double vanadates $Ca_9R(VO_4)_7$. II. $R = Tb, Dy, Ho, and Y$* , *Crystallography Reports* 45 (3) (2000) 389-394.
- Belik2000a, A.A. Belik, V.A. Morozov, S.V. Grechkin, S.S. Khasanov, B.I. Lazoryak, *Crystal Structures of Double Vanadates, $Ca_9R(VO_4)_7$. III. $R = Nd, Sm, Gd, or Ce$* , *Crystallography Reports* 45 (5) (2000) 728-733.
- Belik2000b, A.A. Belik, S.V. Grechkin, L.O. Dmitrienko, V.A. Morozov, B.I. Lazoryak, S.S. Khasanov, *Crystal structures of double vanadates $Ca_9R(VO_4)_7$. IV. $R = Er, Tm, Yb, and Lu$* , *Crystallography Reports* 45 (6) (2000) 896-901.

- Belik2001, A.A. Belik, O.V. Yanov, B.I. Lazoryak, *Synthesis and crystal structure of $Ca_9Cu_{1.5}(PO_4)_7$ and reinvestigation of $Ca_{9.5}Cu(PO_4)_7$* , Materials research bulletin, 36(10) (2001) 1863-1871.
- Belik2005, A.A. Belik, M. Takano, M.V. Boguslavsky, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak, *New Noncentrosymmetric Vanadates $Sr_9R(VO_4)_7$ ($R = Tm, Yb, and Lu$): Synthesis, Structure Analysis, and Characterization*, Chemistry of materials 17 (2005) 122-129.
- Berkowski2004, M. Berkowski, Nowe monokryształy tlenkowe wytwarzane metodą Czochralskiego, Warszawa 2004, WAT.
- Beskorovaynaya2016, D.A. Beskorovaynaya, D.V. Deyneko, O.V. Baryshnikova, S.Yu. Stefanovich, B.I. Lazoryak, *Optical non-linearity tuning in $Ca_{8-x}Pb_xMBi(VO_4)_7$ whitlockite-type systems*, Journal of Alloys and Compounds 674 (2016) 323-330.
- Bhaumik2013, I. Bhaumik, S. Ganesamoorthy, R. Bhatt, A. Saxena, A.K. Karnal, P.K. Gupta, *Growth of Nd:Cr:YVO₄ Single Crystals by the Optical Floating Zone Technique under Different Oxygen Partial Pressures to Control the Oxidation State of Chromium*, Crystal Growth & Design 13 (2013) 3878-3883.
- Black2004, D.R. Black, G.G. Long, *X-ray topography*, Washington 2004, National Institute of Standards and Technology.
- Bollmann1970, W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Berlin-Heidelberg 1970, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Bowden1998, G. J. Bowden, *A Review of the Low Temperature Properties of the Rare Earth Vanadates*, Australian Journal of Physics 51 (1998) 201-236.
- Brenier2008, A. Brenier, Ch. Tu, Y. Wang, Z. You, Z. Zhu, J. Li, *Diode-pumped laser operation of Yb^{3+} -doped $Y_2Ca_3B_4O_{12}$ crystal*, Journal of Applied Physics 104 (2008) 013102 (1-5).
- Byrappa2007, K. Byrappa, C.K. Chandrashekar, B. Basavalingu, K.M. Lokanatha Rai, S. Ananda, M. Yoshimura, *Growth, morphology and mechanism of rare earth vanadate crystals under mild hydrothermal conditions*, Journal of Crystal Growth 306 (2007) 94-101.
- Cao2009, S. Cao, Y. Ma, C. Quan, W. Zhu, K. Yang, W. Yin, G. Zheng, M. Wu, Z. Sun, *Photoluminescence properties of $Ca_9Y(VO_4)_7$ and $Ca_9Y_{0.95}Ln_{0.05}(VO_4)_7$, ($Ln^{3+} = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Pr^{3+}$)*, Journal of Alloys and Compounds 487 (2009) 346-350.
- Chakoumakos1994, B.C. Chakoumakos, M.M. Abraham, L.A. Boatner, *Crystal Structure Refinements of Zircon-Type MVO_4 ($M = Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$)*, Journal of Solid State Chemistry, 109 (1994) 197-202.
- Chen1990, C. Chen, Y. Wu, R. Li, *The development of new NLO crystals in the borate series*, J. Cryst. Growth, 99 (1990) 790-798.
- Cheng2006, Y. Cheng, H. Zhang, Y. Yu, Z. Ling, X. Cheng, J. Wang, H. Xia, M. Jiang, *Growth and thermal properties of $Nd^{3+}: YbVO_4$ crystal*, Physica B 383 (2006) 213-218.
- Cheng2009, Y. Cheng, H. Zhang, K. Zhang, Z. Xin, X. Yang, X. Xu, W. Gao, D. Li, C. Zhao, J. Xu, *Growth and spectroscopic characteristics of $Er^{3+}: YbVO_4$ crystal*, Journal of Crystal Growth 311 (2009) 3963-3968.

- Cheng2015, X. Cheng, D. Guo, S. Feng, K. Yang, Y. Wang, Y. Ren, Y. Song, *Structure and stability of monazite- and zircon-type LaVO₄ under hydrostatic pressure*, *Optical Materials* 49 (2015) 32-38.
- Chowdhury2014, S. Chowdhury, S. Baidya, D. Nafday, S. Halder, M. Kabir, B. Sanyal, T. Saha-Dasgupta, D. Jana, A. Mookerjee, *A real-space study of random extended defects in solids: Application to disordered Stone–Wales defects in graphene*, *Physica E*, 61 (2014) 191-197.
- Cullity1964, B.D. Cullity, *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*, przekł. B. Kołakowski, M. Lefeld-Sosnowska, L. Górski, Warszawa 1964, Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Dai2018, M. Dai, K. Qiu, W. Zhang, Q. Tang, *Synthesis and photoluminescence enhancement of Ca₉La(VO₄)₇:Eu³⁺ red phosphors by Mg²⁺ co-doping for white LEDs*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 15052-15059.
- Dai2019, M. Dai, K. Qiu, P. Zhang, W. Zhang, *Synthesis and luminescence properties of orange–red–emitting Ca₉La(VO₄)₇:Sm³⁺ phosphors co-doped with alkali metal ions*, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(10) (2019) 9184-9193.
- David2015, A.D.J. David, G.S. Muhammad, V. Sivakumar, *Synthesis, Phase Formation between Solid Solutions and Photoluminescence Studies on Rare Earth Doped - Glaserite Type Orthovanadate Ca₉Y_{(1-x)y}Eu_x[VO₄]₇: La_y*, *International Journal of Applied Science and Mathematics* 2 (2015) 110-116.
- Demesh2016, M.P. Demesh, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.B. Kosmyna, P.V. Mateychenko, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, A.A. Kornienko, E.B. Dunina, V.A. Orlovich, I.A. Khodasevich, W. Paszkowicz, A. Behrooz, *Growth and spectroscopic properties of Ca₉Nd(VO₄)₇ single crystal*, *Optical Materials* 60 (2016) 387-393.
- Denisova2015, L.T. Denisova, L.G. Chumilina, V.M. Denisov, *Heat Capacity of RVO₄ (R = La–Gd) Orthovanadates*, *Physics of the Solid State*, 57 (2015) 1051-1054.
- Dimitrov2017, D. Dimitrov, P. Rafailov, V. Marinova, T. Babeva, E. Goovaerts, Y.F. Chen, C.S. Lee, J.Y. Juang, *Structural and optical properties of LuVO₄ single crystals*, *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 794 (2017) 012029 (1-5).
- Dobrotvorskaya2012, M.V. Dobrotvorskaya, Y.N. Gorobets, M.B. Kosmyna, P.V. Mateichenko, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, N.A. Shekhovtsov, *Growth and characterization of Ca₉Ln(VO₄)₇ crystals (Ln = Y, La, or Gd)*, *Crystallography Reports* 57 (2012) 959-961.
- Domagała2002, *Mikrostruktura warstw GaN na szafirze badana metodą wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej*, praca doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, (2002).
- Domagała2013, J.Z. Domagała, W. Paszkowicz, J. Bak-Misiuk, O.N. Ermakova, H. Dabkowska, *One-dimensional defect distribution along needle-shaped PrVO₄ single crystals grown by the slow-cooling method*, *Radiation Physics and Chemistry* 93 (2013) 174-183.

- Dorbakov2017, N.G. Dorbakov, V.V. Grebenev, V.V. Titkov, E.S. Zhukovskaya, S.Y. Stefanovich, O.V. Baryshnikova, D.V. Deyneko, V.A. Morozov, A.A. Belik, B.I. Lazoryak, *Influence of magnesium on dielectric properties of $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$ ceramics*, Journal of the American Ceramic Society 101 (2018) 4011-4022.
- Efremov1990, V.A. Efremov, P.P. Mel'nikov, Kh.D. Ehredero, *Structures of $\text{K}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$, ErVO_4 and theoretical consideration of lanthanide-oxygen bonds*, Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 2. Khimiya (1990), 266-270.
- Epelbaum1998, B.M. Epelbaum, K. Shimamura, K. Inaba, S. Uda, V.V. Kochurikhin, H. Machida, Y. Terada, T. Fukuda, *Edge-defined film-fed (EFG) growth of rare-earth orthovanadates REVO_4 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}$): interface morphology effect on crystal shape and material properties*, Journal of Crystal Growth 186 (1998) 607-611.
- Erdei1997, S. Erdei, B.M. Jin, F.W. Ainger, B. Keszei, Vandlik, A. Süveges, *Possible trends for the growth of low scattering Nd: YVO_4 laser crystals; phase relations-growth techniques*, Journal of Crystal Growth 172 (1997) 466-472.
- Ermakova2010, O. Ermakova, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, R.J. Iwanowski, H. Dąbkowska, M.H. Heinonen, P. Romanowski, J. Bąk-Misiuk, W. Paszkowicz, *Characterization of $\text{LuVO}_4:\text{Yb}$ single crystals*, ISSRNS 2010: Abstracts, Synchrotron Radiation in Natural Science 9 (2010) 152.
- Ermakova2012, O. Ermakova, W. Paszkowicz, J. López-Solano, A. Muñoz, H. Dabkowska, *Experimental and Theoretical Study of Zircon and Scheelite Phases of DyVO_4* , Acta Physica Polonica A, 121 (2012), 920-924.
- Ermakova2012a, O.N. Ermakova, R. Minikayev, H. Dabkowska, C. Lathe, J. de Groot, W. Paszkowicz, *Elastic properties of praseodymium orthovanadate*, ISSRNS 2012: Abstracts, Synchrotron Radiation in Natural Science 11 (2012) 99.
- Ermakova2014, O. Ermakova, J. López-Solano, R. Minikayev, S. Carlson, A. Kamińska, M. Głowacki, M. Berkowski, A. Mujica, A. Muñoz, W. Paszkowicz, *A combined study of the equation of state of monazite-type lanthanum orthovanadate using in situ high-pressure diffraction and ab initio calculations*, Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials B70 (2014) 533-538.
- Escudero2016, A. Escudero, C. Carrillo-Carrión, M.V. Zyuzin, S. Ashraf, R. Hartmann, N.O. Núñez, M. Ocaña, W.J. Parak, *Synthesis and functionalization of monodisperse near-ultraviolet and visible excitable multifunctional Eu^{3+} , $\text{Bi}_3^+:\text{REVO}_4$ nanophosphors for bioimaging and biosensing applications*, Nanoscale, 8 (2016) 12221-12236.
- Fidancev1998, E. Antic-Fidancev, M. Lemaître-Blaise, P. Porcher, *Optical study of praseodymium 3+ in zircon-type orthovanadate phases*, Spectrochimica Acta Part A 54 (1998) 2151-2156.
- Fuess1972, H. Fuess, A. Kallel, *Refinement of the Crystal Structure of Some Rare Earth Vanadates RVO_4 ($\text{R} = \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Yb}$)*, Journal of Solid State Chemistry 5 (1972) 11-14.
- Fujimoto2011, Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Yokota, V. Chani, V.V. Kochurikhin, A. Yoshikawa, *Comparative study of optical and scintillation properties of YVO_4* ,

- ($\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{VO}_4$, and LuVO_4 single crystals, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 635 (2011) 53-56.
- Gayathri2018, T.H. Gayathri, A.A. Yaremchenko, J. Macías, P. Abhilash, S. Ananthakumar, *Magnesium-doped zircon-type rare-earth orthovanadates: Structural and electrical characterization*, Ceramics International 44 (2018) 96-103.
- Gao1993, D. Gao, S.W. Wilkins, A.W. Stevenson, A.P. Pogany, *Measurement of radii of curvature of slightly bent crystals using a one-dimensional detector*, Rev. Sci. Instrum., 64 (1993) 2561-2565.
- Gao2014, S.F. Gao, S.Z. Lv, Z.J. Zhu, Y. Wang, Z.Y. You, J.F. Li, J.L. Xu, H.Y. Wang, C.Y. Tu, *Polarized spectral properties and potential application of large-size Nd^{3+} : $\text{Ba}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_4$ crystal*, Laser Phys. 24 (2014) 065701 (1-5).
- Garg2015, A.B.Garg, D.Errandonea, *High-pressure powder x-ray diffraction study of EuVO_4* , Journal of Solid State Chemistry, 226 (2015) 147-153.
- Gaumé2002, R. Gaumé, P-H. Haumesser, E. Antic-Fidancev, P. Porcher, B. Viana, D. Vivien, *Crystal field calculations of Yb^{3+} -doped double borate crystals for laser applications*, Journal of Alloys and Compounds 341 (2002) 160-164.
- Gong2018, J. Gong, X. Fan, R. Dai, Z. Wang, Z. Ding, Z. Zhang, *High-Pressure Phase Transition of Micro- and Nanoscale HoVO_4 and High-Pressure Phase Diagram of REVO_4 with RE Ionic Radius*, ACS Omega 3 (2018) 18227-18233.
- Gopal1974, R. Gopal, C. Calvo, J. Ito, W.K. Sabine, *Crystal structure of synthetic Mg-whitlockite, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$* , Canadian Journal of Chemistry 52(7) (1974) 1155-1164.
- Grzyb2018, T. Grzyb, A. Szczeszak, A. Shyichuk, R. Tenorio Moura Jr., A. Neto, C. Neto, N. Andrzejewska, O. Loureiro Malta, S. Lis, *Comparative studies of structure, spectroscopic properties and intensity parameters of tetragonal rare earth vanadate nanophosphors doped with Eu(III)*, Journal of Alloys and Compounds 741 (2018) 459-472.
- Gschneidner1986, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, volume 8, Ed. K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring, 1986, Elsevier.
- Gudzenko2017, L.V. Gudzenko, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Sulich, J.Z. Domagała, P.A. Popov, and S.A. Skrobov, *Crystal Growth and Glass-Like Thermal Conductivity of $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{BO}_3)_4$ (RE= Y, Gd, Nd) Single Crystals*, Crystals 7 (2017) 88 (1-9).
- Guillot-Noël2000, O. Guillot-Noël2000, V. Mehta, B. Viana, D. Gourier, *Evidence of ferromagnetically coupled Nd^{3+} ion pairs in weakly doped Nd: LiYF_4 and Nd: YVO_4 crystals as revealed by high-resolution optical and EPR spectroscopies*, Physical Review B, 61 (2000) 15338-15346.
- Guo2010, N. Guo, Y. Huang, H. You, M. Yang, Y. Song, K. Liu, Y. Zheng, *$\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$: A Potential Single-Phased White-Light-Emitting Phosphor Suitable for White-Light-Emitting Diodes*, Inorg. Chem. 49 (2010) 10907-10913.
- Hamad1986, M. Hamad, J-C. Heughebaert, *The growth of whitlockite*, Journal of Crystal Growth, 79 (1-3) (1986) 192-197.

- Han2013, L. Han, Y. Wang, J. Zhang, Y. Wang, *Enhancement of red emission intensity of $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7:\text{Eu}^{3+}$ phosphor via Bi co-doping for the application to white LEDs*, *Materials Chemistry and Physics* 139 (2013) 87-91.
- Haumesser2001, P-H. Haumesser, R. Gaumé, J-M. Benitez, B. Viana, B. Ferrand, G. Aka, D. Vivien, *Czochralski growth of six Yb-doped double borate and silicate laser materials*, *J. of Cryst. Growth* 233 (2001) 233-242.
- Haumesser2001a, P-H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, E. Antic-Fidancev, D. Vivien, *Spectroscopic and crystal-field analysis of new Yb-doped laser materials*, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 5427–5447.
- Haumesser2002, P-H. Haumesser, R. Gaumé, B. Viana, D. Vivien, *Determination of laser parameters of ytterbium-doped oxide crystalline materials*, *J. Opt. Soc. Am. B* 19(10) (2002) 2365-2375.
- Higuchi2004, M. Higuchi, K. Kodaira, Y. Urata, S. Wada, H. Machida, *Float zone growth and spectroscopic characterization of $\text{Tm}:\text{GdVO}_4$ single crystals*, *Journal of Crystal Growth* 265 (2004) 487-493.
- Hirano2002, Y. Hirano, S. Skanthakumar, C-K. Loong, N. Wakabayashi, and L.A. Boatner, *Lattice and magnetic properties of ErVO_4 and ErPO_4* , *Physical Review B* 66 (2002) 024424 (1-7).
- Hu1999, X.B. Hu, J.Y. Wang, B. Gong, J.Q. Wei, Y.G. Liu, S.S. Jiang, W.J. Liu, J.H. Jiang, Y.L. Tian, *Characterization of Growth Defects in $\text{Nd}:\text{YCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ Crystals by Transmission Synchrotron Topography*, *phys. stat. sol. (a)*, 174 (1999) 183-187.
- Hu2008, X. Hu, X. Chen, N. Zhuang, R. Wang, J. Chen, *Growth, nonlinear frequency-doubling and spectral properties of $\text{Nd}:\text{Ca}_{8.53}\text{K}_{1.09}\text{La}_{0.95}(\text{VO}_4)_7$ crystal*, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 5423-5427.
- Hu2011, P.N. Hu, G.F. Wang, *Growth and spectral properties of $\text{Er}^{3+}:\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ crystal*, *Materials Research Innovations*, 15 (2011) 75-77.
- Huang2008, L. Huang, N. Zhuang, G. Zhang, J. Chen, C. Huang, B. Zhao, Y. Wei, X. Hu, M. Wei, *Accurate measurement of refractive indices of $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7$ crystal*, *Optical Materials* 31 (2008) 372-374.
- Huang2011, C-H. Huang, T-M. Chen, *A Novel Single-Composition Trichromatic White-Light $\text{Ca}_3\text{Y}(\text{GaO})_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}^{3+},\text{Mn}^{2+},\text{Tb}^{3+}$ Phosphor for UV-Light Emitting Diodes*, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 2349-2355.
- Huang2012, Z. Huang, L. Zhang, W. Pan, *Synthesis, Lattice Dynamics, and Mechanical Properties of a High-Pressure Scheelite Phase of RVO_4* , *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 11235-11237.
- Huang2019, S. Huang, Z. Wang, Q. Zhu, X. Shi, X. Wang, X. Li, X. Sun, J-G. Li, *A new protocol for templated synthesis of YVO_4 : Ln luminescent crystallites ($L = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Sm}$)*, *Journal of Alloys and Compounds* 776 (2019) 773-781.
- Hui2015, W. Hui, Y. Feifei, S. Shijia, H. Yisheng, Z. Lizhen, L. Zhoubin, W. Guofu, *Growth and spectral characteristics of a new promising stoichiometric laser crystal: $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$* , *Journal of Rare Earths*, 33(3) (2015) 239-243.
- JCPDS 40-0293, International Centre for Diffraction Data, record 40-0293.
- JCPDS 48-0310, International Centre for Diffraction Data, record 48-0310.

- Ji2011, Y. Ji, Y. Wang, J. Cao, Z. You, Y. Wang, Ch. Tu, *Spectroscopic analysis of $Nd^{3+}:Ca_3Gd_2(BO_3)_4$ crystal and laser operating at 1.06 μm* , J. Alloys Compds., 509(41) (2011) 9753-9757.
- Jing2015, L. Jing, X. Liu, Y. Li, Y. Wang, *Synthesis and photoluminescence properties of $Ca_9Y(VO_4)_7$: Dy phosphors for white light-emitting diodes*, Journal of Luminescence 162 (2015) 185-190.
- Jovanović2018, D.J. Jovanović, A. Chiappini, L. Zur, T.V. Gavrilović, T.N.L. Tran, A. Chiasera, A. Lukowiak, K. Smits, M.D. Dramićanin, M. Ferrari, *Synthesis, structure and spectroscopic properties of luminescent $GdVO_4$: Dy^{3+} and $DyVO_4$ particles*, Optical Materials 76 (2018) 308-316.
- Kaczmarek2015, S.M. Kaczmarek, H. Fuks, M. Berkowski, M. Głowacki, B. Bojanowski, *EPR Properties of Concentrated $NdVO_4$ Single Crystal System*, Applied Magnetic Resonance, 46 (2015) 1023-1033.
- Khamaganova2017, T.N. Khamaganova, *Structural specific features and properties of alkaline-earth and rare-earth metal borates*, Russ. Chem. Bull. 66 (2017) 187-200.
- Kittel1999, C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, przekł. W. Korczak, T. Skośkiewicz, A. Wiśniewski, Warszawa 2011, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Klassen2008, A.V. Klassen, M. Matsukura, O. Nakamura, V.V. Kochurikhin, M.A. Ivanov, G.Yu. Orlova, A. Miyamoto, Y. Furukawa, *Edge-defined film-fed growth of $Yb: YVO_4$ single crystal plates*, Journal of Crystal Growth 310 (2008) 2895-2898.
- Klos2008, Klos A., Domagala J.Z., Bajor A., Pajczkowska A., *Structure Deformation in $GdCOB$ Single Crystals Grown by the Czochralski Method*, Crystal Growth and Design, 8(9) (2008) 3253-3256.
- Kochurikhin1995, V.V. Kochurikhin, K. Shimamura, T. Fukuda, *Czochralski growth of gadolinium vanadate single crystals*, Journal of Crystal Growth 151 (1995) 393-395.
- Kockelmann1991, W. Kockelmann, W. Schäfer, G. Will, *Neutron diffraction measurements on $ErPO_4$ and $ErVO_4$* , European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry 28 Suppl. (1991) 515-518.
- Kosmyna2013, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, *Development of Growth Technologies for the Photonic Single Crystals by the Czochralski Method at Institute for Single Crystals, NAS of Ukraine*, Acta Physica Polonica A, Special Anniversary Issue: Professor Jan Czochralski Year 2013, Invited Paper, 124 (2013) 305-313.
- Kosmyna2016, M.B. Kosmyna, B.P. Nazarenko, V.M. Puzikov, A.N. Shekhovtsov, W. Paszkowicz, A. Behrooz, P. Romanowski, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, M.P. Demesh, W. Wierchowski, K. Wieteska, C. Paulmann, *$Ca_{10}Li(VO_4)_7:Nd^{3+}$, a promising laser material: growth, structure and spectral characteristics of a Czochralski-grown single crystal*, Journal of Crystal Growth 445 (2016) 101-107.
- Kosyl2018, K.M. Kosyl, W. Paszkowicz, O. Ermakova, D. Włodarczyk, A. Suchocki, R. Minikayev, J.Z. Domagala, A.N. Shekhovtsov, M. Kosmyna, C. Popescu, F. Fauth, *Equation of State and Amorphization of $Ca_9R(VO_4)_7$ ($R = La, Nd, Gd$): A*

- Combined High-Pressure X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy Study*, Inorganic Chemistry 57 (2018) 13115-13127.
- Kucytowski2008, *Wpływ defektów punktowych na zmianę parametrów sieciowych monokryształów krzemu i wybranych tlenków metali stosowanych w optoelektronice*, praca doktorska, Uniwersytet Śląski, (2008).
- Kumar2013, R.A. Kumar, M. Arivanandhan, Y. Hayakawa, *Recent advances in rare earth-based borate single crystals: Potential materials for nonlinear optical and laser applications*, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 59 (2013) 113-132.
- Kuz'micheva2005, G.M. Kuz'micheva, E.A. Tyunina, E.N. Domoroshchina, V.B. Rybakov, A.B. Dubovskii, *X-ray diffraction study of $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ and $La_3Ga_{5.5}Nb_{0.5}O_{14}$ langasite-type single crystals*, Inorg. Mater. 41 (2005) 412-419.
- Lazoryak1996, B.I. Lazoryak, *Design of inorganic compounds with tetrahedral anions*, Russian Chemical Reviews 65 (4) (1996) 287-305.
- Lazoryak2002, B.I. Lazoryak, A.A. Belik, S.Yu. Stefanovich, V.A. Morozov, A.P. Malakho, O.V. Baryshnikova, I.A. Leonidov, and O.N. Leonidova, *Ferroelectric-Ionic Conductor Phase Transitions in Optical Nonlinear $Ca_9R(VO_4)_7$ Vanadates*, Doklady Physical Chemistry, 384 (4-6) (2002) 144-148.
- Lazoryak2003, B.I. Lazoryak, A.A. Belik, R.N. Kotov, I.A. Leonidov, E.B. Mitberg, V.V. Karelina, D.G. Kellerman, S.Yu. Stefanovich, A.K. Avetisov, *Reduction and Re-oxidation Behavior of Calcium Iron Phosphate, $Ca_9Fe(PO_4)_7$* , Chemistry of Materials 15 (2003) 625-631.
- Lazoryak2003a, B.I. Lazoryak, O.V. Baryshnikova, S.Yu. Stefanovich, A.P. Malakho, V.A. Morozov, A.A. Belik, I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, G. Van Tendeloo, *Ferroelectric and Ionic-Conductive Properties of Nonlinear-Optical Vanadate, $Ca_9Bi(VO_4)_7$* , Chemistry of Materials 15 (2003), 3003-3010.
- Lazoryak2017, B.I. Lazoryak, S.M. Aksenov, S.Yu. Stefanovich, N.G. Dorbakov, D.A. Belov, O.V. Baryshnikova, V.A. Morozov, M.S. Manylov, Z. Lin, *Ferroelectric crystal $Ca_9Yb(VO_4)_7$ in the series of $Ca_9R(VO_4)_7$ non-linear optical materials ($R = REE, Bi, Y$)*, Journal of Materials Chemistry C, 5 (2017) 2301-2310.
- Lazoryak2018, B.I. Lazoryak, D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, V.V. Grebenev, S.Yu. Stefanovich, K.N. Belikov, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, A. Sulich, W. Paszkowicz, *Influence of lithium and magnesium on the real structure and dielectric properties of $Ca_9Y(VO_4)_7$ single crystals*, CrystEngComm 20 (2018) 6310-6318.
- Lazoryak2018a, B.I. Lazoryak, D.V. Deyneko, S.M. Aksenov, S.Yu. Stefanovich, E.A. Fortalnova, D.A. Petrova, O.V. Baryshnikova, M.B. Kosmyna, A.N. Shekhovtsov, *Pure, lithium- or magnesium-doped ferroelectric single crystals of $Ca_9Y(VO_4)_7$: cation arrangements and phase transitions*, Z. Kristallogr. - Cryst. Mater., 233 (2018) 453-462.
- Lefeld-Sosnowska2004, M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, A. Pajączkowska, A. Kłos, *Conventional and synchrotron radiation back reflection topography of $GdCa_4O(BO_3)_3$ crystals*, Journal of Alloys and Compounds, 382 (2004) 153-159.

- Lefeld-Sosnowska2013, M. Lefeld-Sosnowska, A. Malinowska, *X-ray Diffraction Topography - Investigation of Single Crystals Grown by the Czochralski Method*, Acta Physica Polonica A 124 (2013) 360-371.
- Leniec2014, G. Leniec, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, M. Głowacki, T. Skibiński, A. Suchocki, Y.A. Zhdachevskii, *Growth and EPR properties of HoVO₄ single crystals*, Journal of Crystal Growth, 401(2014) 177-180.
- Leniec2015, G. Leniec, S.M. Kaczmarek, M. Berkowski, M. Głowacki, T. Skibiński, B. Bojanowski, *Growth and EPR properties of ErVO₄ single crystals*, Nukleonika 60(3) (2015) 405-410.
- Leonidov2003, I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, L.L. Surat, R.F. Samigullina, *Ca₃(VO₄)₂-LaVO₄ Cation Conductors*, Inorganic Materials, 39 (6) (2003) 616-620.
- Leonyuk1983, N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, *Kristalokhimiya bezvodnykh boratov [Crystallochemistry of Anhydrous Borates]*, Moscow 1983, Moscow State University (in Russian).
- Leonyuk1997, N.I. Leonyuk, *Structural aspects in crystal growth of anhydrous borates*, J. Cryst. Growth, 174 (1997) 301-307.
- Li2001, L-P. Li, G-S. Li, Y-F. Xue, H. Inomata, *Structure, Luminescence, and Transport Properties of EuVO₄*, Journal of The Electrochemical Society, 148 (9) (2001) J45-J49.
- Li2007, P-L. Li, Z-P. Yang, Z-J. Wang, Q-L. Guo, *Preparation and Luminescence Characteristics of Ca₃Y₂(BO₃)₄:Eu³⁺ Phosphor*, Chin. Phys. Lett. 24 (2007) 2977-2979.
- Li2011, L. Li, G. Wang, Y. Huang, L. Zhang, Z. Lin, G. Wang, *Crystal growth and spectral properties of Nd³⁺:Ca₉Gd(VO₄)₇ crystal*, Journal of Crystal Growth 314 (2011) 331-335.
- Li2014, L. Li, H.M. Noh, B.K. Moon, J.H. Jeong, B.C. Choi, X. Liu, *Tunable white-light emission in single-phase Ca₉Gd(VO₄)₇:Tm³⁺, Eu³⁺*, Optical Materials Express 4 (2014), 16-28.
- Li2015, L. Li, X. Liu, H.M. Noh, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, *Photoluminescence of rare earth ions coactivated Ca₉Y(VO₄)₇ with cold, natural and warm white emission*, Materials Chemistry and Physics 158 (2015) 18-30.
- Li2016, M. Li, S. Sun, L. Zhang, F. Yuan, Y. Huang, Z. Lin, *Growth and spectral properties of a promising laser crystal Yb³⁺/Er³⁺:Ca₉La(VO₄)₇*, Journal of Crystal Growth 451 (2016) 52-56.
- Li2017, W. Li, L. Fang, Y. Sun, Y. Tang, J. Chen, C. Li, *Preparation, Crystal Structure and Microwave Dielectric Properties of Rare-Earth Vanadates: ReVO₄ (Re = Nd, Sm)*, Journal of Electronic Materials, 46(4) (2017) 1956-1962.
- Liang2006, H. Liang, Q. Su, Y. Tao, J. Xu, Y. Huang, *The VUV-vis spectroscopic properties of phosphors Ca₃Gd_{2(1-x)}Ln_{2x}(BO₃)₄ (Ln³⁺ = Ce, Sm, Eu, Tb)*, Materials Research Bulletin 2006, 41, 1468-1475.
- Lin2005, H. Lin, D. Yang, G. Liu, T. Ma, B. Zhai, Q. An, J. Yu, X. Wang, X. Liu, E. Yue-Bun Pun, *Optical absorption and photoluminescence in Sm³⁺- and*

- Eu³⁺-doped rare-earth borate glasses*, Journal of Luminescence 113 (2005) 121-128.
- Liu2010, L. Liu, R-J. Xie, N. Hirotsaki, Y. Li, T. Takeda, C-N Zhang, J. Li, X. Sunz, *Crystal Structure and Photoluminescence Properties of Red-Emitting Ca₉La_{1-x}(VO₄)₇:xEu³⁺ Phosphors for White Light-Emitting Diodes*, Journal of the American Ceramic Society, 93 (2010) 4081-4086.
- Mahapatra2005, S. Mahapatra, A. Ramanan, *Hydrothermal synthesis and structural study of lanthanide orthovanadates, LnVO₄ (Ln = Sm, Gd, Dy and Ho)*, Journal of Alloys and Compounds 395 (2005) 149-153.
- Mahapatra2007, S. Mahapatra, G. Madras, and T.N. Guru Row, *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of lanthanide (Ce, Pr and Nd) orthovanadates*, Industrial & engineering chemistry research, 46(4) (2007) 1013-1017.
- Marqueño2019, T. Marqueño, V. Monteseuro, F. Cova, D. Errandonea, D. Santamaria-Perez, E. Bandiello, M. Bettinelli, *High-pressure phase transformations in NdVO₄ under hydrostatic conditions: a structural powder x-ray diffraction study*, Journal of Physics: Condensed Matter 31 (2019) 235401 (1-9).
- Mazierski2019, P. Mazierski, J. Sowik, M. Miodyńska, G. Trykowski, A. Mikołajczyk, T. Klimczuk, W. Lisowski, J. Nadolna, A. Zaleska-Medynska, *Shape-controllable synthesis of GdVO₄ photocatalysts and their tunable properties in photocatalytic hydrogen generation*, Dalton Transactions, 48 (2019) 1662-1671.
- Mi2014, X. Mi, K. Du, K. Huang, P. Zhou, D. Geng, Y. Zhang, M. Shang, J. Lin, *Synthesis and luminescence of Ca₉Eu_{1-x}Ln_x(VO₄)₇ (Ln = Y, La, Gd, Lu) phosphors*, Materials Research Bulletin 60 (2014) 72-78.
- Mill1996, B.V. Mill, A.M. Tkachuk, G.I. Ershova, D.I. Mironov, A.A. Nikitichev, *Growth and spectroscopy properties of Ln₂Ca₂B₄O₁₂:Nd³⁺ (Ln = Y, La, Gd) crystals*, Opt. Spektrosk. 81 (1996) 201-204.
- Mill1998, B.V. Mill, A.M. Tkachuk, E.L. Belokoneva, G.I. Ershova, D.I. Mironov, I.K. Razumova, *Growth, structure, and intensities of spectra of Ln₂Ca₃B₄O₁₂:Nd³⁺ crystals (Ln=Y, La, Gd)*, Opt. Spectrosc. 84 (1998) 65-72.
- Mill1998a, B.V. Mill, A.M. Tkachuk, E.L. Belokoneva, G.I. Ershova, D.I. Mironov, I.K. Razumova, *Spectroscopic studies of Ln₂Ca₃B₄O₁₂:Nd³⁺ (Ln=Y, La, Gd) crystals*, J. Alloys Compound. 275-277 (1998) 291-294.
- Milligan1952, W.O. Milligan, L.W. Vernon, *Crystal Structure of Heavy Metal Orthovanadates*, The Journal of Physical Chemistry 56 (1952) 145-147.
- Mills1962, A.D. Mills, *Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds, RX₃(BO₃)₄*, Inorganic Chemistry, 1(4) (1962) 960-961.
- Min2011, X. Min, Y. Haohai, Z. Huaijin, X. Xinguang, W. Jiyang, *Investigation on Raman spectra and thermal properties of LuVO₄ and Nd: LuVO₄ crystals*, Journal of Rare Earths, 29 (2011) 207-212.

- Minikayev2010, R. Minikayev, W. Paszkowicz, E. Werner-Malento, C. Lathe, H. Dąbkowska, *Equation of State of Zircon-Type TbVO₄*, Acta Physica Polonica A, 117 (2010), 319-322.
- Mittal2008, R. Mittal, A.B. Garg, V. Vijayakumar, S.N. Achary, A.K. Tyagi, B.K. Godwal, E. Busetto, A. Lausi, S.L. Chaplot, *Investigation of the phase stability of LuVO₄ at high pressure using powder x-ray diffraction measurements and lattice dynamical calculations*, Journal of Physics: Condensed Matter 20 (2008) 075223 (1-7).
- Mullica1996, D.F. Mullica, E.L. Sappenfield, M.M. Abraham, B.C. Chakoumakos, L.A. Boatner, *Structural investigations of several LnVO₄ compounds*, Inorganica Chimica Acta 248 (1996) 85-88.
- Muñoz-Santiuste2018, J.E. Muñoz-Santiuste, V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, Ch. Ferrer-Roca, D. Errandonea, D. Martínez-García, P. Rodríguez-Hernández, A. Muñoz, M. Bettinelli, *Experimental and theoretical study on the optical properties of LaVO₄ crystals under pressure*, Physical Chemistry Chemical Physics, 20 (2018) 27314-27328.
- Nag1998, A. Nag, D. Ghosh, B.M. Wanklyn, *Measurements of magnetic susceptibilities and anisotropy of europium vanadate (EuVO₄) crystal*, Solid State Communications, 108, (1998) 265-270.
- Nakamura2013, S. Nakamura, T. Agata, T. Ogawa, S. Wada, M. Higuchi, *Optical Properties and Laser Performance of Yb-Doped Vanadates Grown by Floating Zone Method*, Optical Review 20 (2013) 390-394.
- Oka2000, Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, *Hydrothermal Synthesis of Lanthanum Vanadates: Synthesis and Crystal Structures of Zircon-Type LaVO₄ and a New Compound LaV₃O₉*, Journal of Solid State Chemistry, 152 (2000) 486-491.
- Oka2006, K. Oka, H. Unoki, H. Shibata, H. Eisaki, *Crystal growth of rare-earth orthovanadate (RVO₄) by the floating-zone method*, Journal of Crystal Growth 286 (2006) 288-293.
- Orlova2012, G.Yu. Orlova, V.I. Vlasov, Yu.D. Zavartsev, A.I. Zagumennyi, I.I. Kalashnikova, S.A. Kutovoi, V.S. Naumov, A.A. Sirotkin, *Effect of structural imperfections on lasing characteristics of diode-pumped YVO₄, GdVO₄ and mixed rare-earth vanadate crystals*, Quantum Electronics 42 (3) (2012) 208–210.
- Pan2012, Z.B. Pan, H.J. Zhang, H.H. Yu, M. Xu, Y.Y. Zhang, S.Q. Sun, J.Y. Wang, Q. Wang, Z.Y. Wei, Z.G. Zhang, *Growth and characterization of Nd-doped disordered Ca₃Gd₂(BO₃)₄ crystal*, Appl. Phys. 106 (2012) 197-209.
- Pan2015, Z. Pan, J. Ma, H. Xu, D. Tang, H. Cai, H. Yu, H. Zhang, *J. Wange, 251 fs pulse generation with a Nd³⁺-doped Ca₃Gd₂(BO₃)₄ disordered crystal*, RSC Adv. 5 (2015) 44137-44141.
- Paskova2009, T. Paskova, K.R. Evans, *GaN Substrates—Progress, Status, and Prospects*, IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 15(4) (2009) 1041-1052.
- Paszkowicz2005, W. Paszkowicz, *Application of a powder diffractometer equipped with a strip detector and Johansson monochromator to phase analysis and*

- structure refinement*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 551 (2005) 162–177.
- Paszkwicz2011, W. Paszkowicz, P. Romanowski, J. Bąk-Misiuk, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, R.J. Iwanowski, M.H. Heinonen, O. Ermakova, H. Dąbkowska, *Characterization of an Yb:LuVO₄ single crystal using X-ray topography, high-resolution X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy*, Radiation Physics and Chemistry 80 (2011) 1001-1007.
- Paszkwicz2012, W. Paszkowicz, O.N. Ermakova, W. Wierzchowski, K. Wieteska, M. Berkowski, M. Głowacki, H. Dąbkowska, J. Domagała, J. Bąk-Misiuk, C. Paulmann, *Topographic and high-resolution diffraction study of defect structure of RVO₄ single crystals*, ISSRNS 2012: Abstracts, Synchrotron Radiation in Natural Science 11 (2012) 128-129.
- Paszkwicz2014, W. Paszkowicz, O. Ermakova, J. López-Solano, A. Mujica, A. Muñoz, R. Minikayev, C. Lathe, S. Gierlotka, I. Nikolaenko, H. Dąbkowska, *Equation of state of zircon and Scheelite-type dysprosium orthovanadates: a combined experimental and theoretical study*, Journal of Physics: Condensed Matter 26 (2014) 025401 (1-14).
- Paszkwicz2015, W. Paszkowicz, J. López-Solano, P. Piszora, B. Bojanowski, A. Mujica, A. Muñoz, Y. Cerenius, S. Carlson, H. Dąbkowska, *Equation of state and electronic properties of EuVO₄: A high-pressure experimental and computational study*, Journal of Alloys and Compounds 648 (2015) 1005-1016.
- Paszkwicz2017, W. Paszkowicz, A. Shekhovtsov, M. Kosmyna, P. Loiko, E. Vilejshikova, R. Minikayev, P. Romanowski, W. Wierzchowski, K. Wieteska, C. Paulmann, E. Bryleva, K. Belikov, A. Fitch, *Structure and thermal expansion of Ca₉Gd(VO₄)₇: A combined powder diffraction and dilatometric study of a Czochralski-grown crystal*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 411 (2017) 100-111.
- Paszkwicz2017a, W. Paszkowicz, D. Trzybiński, K. Woźniak, T. Zajarniuk, A. Szewczyk, A. Sulich, J. Z. Domagała, J. Härtwig, A. N. Shekhovtsov, M. B. Kosmyna, *Structure and specific heat of Ca₃Nd₂(BO₃)₄*, prezentacja (poster) z konferencji 2017 E-MRS Fall Meeting, Warsaw, Poland, 18-21.09.2017.
- Patscheke1968, E. Patscheke, H. Fuess, G. Will, *Neutron diffraction study of ErPO₄ and ErVO₄*, Chemical Physics Letters 2 (1968), 47-50.
- Philips2001, X'Pert Pro Users Guide.
- Polyakov2011, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A.V. Govorkov, H. Amano, S.J. Pearton, I-H. Lee, Q. Sun, J. Han, S.Yu. Karpov, *Role of nonradiative recombination centers and extended defects in nonpolar GaN on light emission efficiency*, Appl. Phys. Lett. 98 (2011) 072104 (1-3).
- Popov2017, P.A. Popov, S.A. Skrobov, A.V. Matovnikov, M.B. Kosmyna, V.M. Puzikov, B.P. Nazarenko, A.N. Shekhovtsov, A. Behrooz, W. Paszkowicz, I.A. Khodasevich, N.N. Shereshovets, S.V. Voitikov, V.A. Orlovich, *Thermal Conductivity Investigation of Ca₉RE(VO₄)₇ (RE = La, Nd, Gd) and Ca₁₀M(VO₄)₇ (M = Li, Na, K) Single Crystals*, International Journal of Thermophysics 38 (2017) 10 (1-13).

- Przybyłowicz2002, K. Przybyłowicz, J. Przybyłowicz (2002), *Repetitorium z materiałoznawstwa Cz. II, Fizyczne podstawy materiałoznawstwa*, Kielce: Wydawnictwo Politechnika Świętokrzyska, wersja elektroniczna: <http://www.tu.kielce.pl/~wdep/index.htm>, dostęp z dnia 07.06.2019.
- Qian2013, S. Qian, Y. Ma, Z. Dai, G. Zheng, D. Zou, G. Li, M. Wu, *Photoluminescence properties of Na⁺-free and Na⁺ co-doped Ca₉Gd(VO₄)₇:Eu³⁺, Dy³⁺*, Materials Research Bulletin 48 (2013) 521-525.
- Qiao2014, X. Qiao, H.J. Seo, *Vacuum ultraviolet and ultraviolet (VUV–UV) spectroscopy and relaxation dynamics of Eu³⁺ ions doped in Ca₃Gd₂(BO₃)₄ phosphor*, Materials Research Bulletin 49 (2014) 76-82.
- Qiao2014a, X. Qiao, H.J. Seo, *Energy transfer and luminescence dynamics in Ca₃Gd₂(BO₃)₄:Eu³⁺*, Journal of Luminescence 145 (2014) 312-317.
- Rao2009, R. Rao, A.B. Garg, T. Sakuntala, S.N. Achary, A.K. Tyagi, *High pressure Raman scattering study on the phase stability of LuVO₄*, Journal of Solid State Chemistry 182 (2009) 1879-1883.
- Reuther2012, C. Reuther, H. Schmidt, C. Paulmann, M. Hengst, G. Heide, *Structural aspects of Sr₃Gd₂[BO₃]₄ measured at different temperatures*, Annual Report. Photon Science, DESY (2012).
- Reuther2013, C. Reuther, *Züchtung und Charakterisierung von Sr₃Gd₂[BO₃]₄-Einkristallen*, PhD thesis, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, (2013).
- Saidu2018, A. Saidu, H. Wagiran, M.A. Saeed, H.K. Obayes, A. Bala, F. Usman, *Thermoluminescence response of rare earth activated zinc lithium borate glass*, Radiation Physics and Chemistry 144 (2018) 413-418.
- Schuster1995, M. Schuster, H. Göbel, *Parallel-beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers*, Journal of Physics D: Applied Physics 28 (1995) A270-A275.
- Senthilkumar2013, M. Senthilkumar, M. Kalidasan, Sukan, R., Dhanasekaran, *Crystal growth of lanthanum calcium borate (LCB) single crystals from melt and its characterization*, Journal of Crystal Growth 362 (2013) 202.
- Shannon1976, R.D. Shannon, *Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Crystallogr. Sect. A: Crystal Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr. 32 (5) (1976) 751-767.
- Shimamura1996, K. Shimamura, S. Uda, V.V. Kochurikhin, T. Taniuchi, T. Fukuda, *Growth and Characterization of Gadolinium Vanadate GdVO₄ Single Crystals for Laser Applications*, Japanese Journal of Applied Physics 35 (1996) 1832-1835.
- Shonai2002, T. Shonai, M. Higuchi, K. Kodaira, T. Ogawa, S. Wada, H. Machida, *Float zone growth and laser performance of Nd:GdVO₄ single crystals*, Journal of Crystal Growth 241 (2002) 159-164.
- Skanthakumar1995, S. Skanthakumar, C.K Loong, L. Soderholm, J.W. Richardson Jr, M.M Abraham, and L.A. Boatner, *Quadrupolar effects in the temperature dependence of the lattice parameters of HoP_{1-x}V_xO₄*, Physical Review B, 51(9) (1995) 5644-5648.

- Stoughton2013, S. Stoughton, M. Showak, Q. Mao, P. Koirala, D. A. Hillsberry, S. Sallis, L. F. Kourkoutis, K. Nguyen, L.F.J. Piper, D.A. Tenne, N.J. Podraza, D.A. Muller, C. Adamo, D.G. Schlom, *Adsorption-Controlled Growth of BiVO₄ by Molecular-Beam Epitaxy*, APL Materials 1 (2013) 042112 (1-8).
- Sukumar2015, M. Sukumar, R. Ramesh Babu, K. Ramamurthi, G. Bhagavannarayana, *Structural and optical properties of LiKB₄O₇ single crystals grown by Czochralski technique*, Materials Chemistry and Physics 160 (2015) 369-374.
- Sulich2018, A. Sulich, *O języku map sieci odwrotnej*, Humanistyka i Przyrodoznawstwo, 24 (2018) 519-562.
- Sulich2019, A. Sulich, J.Z. Domagala, J. Härtwig, A. Shekhovtsov, M. Kosmyna, L.V. Gudzenko, W. Paszkowicz, *Nature and Spatial Distribution of Extended Defects in Czochralski-Grown Ca₃RE₂(BO₃)₄ (RE = Y, Gd) Orthoborate Single Crystals*, Journal of Physics D: Applied Physics 52 (2019) 055102 (1-13).
- Sun2013, S. Sun, Z. Lin, L. Zhang, Y. Huang, G. Wang, *Growth and spectral properties of a new nonlinear laser crystal of Nd³⁺:Ca₉Y_{0.5}La_{0.5}(VO₄)₇*, Journal of Alloys and Compounds 551 (2013) 229-232.
- Sun2014, S. Sun, L. Zhang, Y. Huang, Z. Lin, G. Wang, *Flux-Czochralski growth of Ca₉Y(VO₄)₇ crystal*, Journal of Crystal Growth 392 (2014) 98-101.
- Sun2016, Y-J. Sun, C-K. Lee, Y. Wang, H-P. Xia, X-H. Wang, Z-Y. You, C-Y. Tu, J-L. Xu, *Passively Q-Switched Wavelength-Tunable Bulk Laser Using Topological Insulator at 1 μm*, IEEE Photonics Technology Letters 28 (2016) 2764-2767.
- Szczeszak2014, A. Szczeszak, T. Grzyb, Z. Śniadecki, N. Andrzejewska, S. Lis, M. Matczak, G. Nowaczyk, S. Jurga, B. Idzikowski, *Structural, Spectroscopic, and Magnetic Properties of Eu³⁺-Doped GdVO₄ Nanocrystals Synthesized by a Hydrothermal Method*, Inorganic Chemistry 53 (2014) 12243-12252.
- Terada1996, Y. Terada, K. Shimamura, V.V. Kochurikhin, L.V. Barashov, M.A. Ivanov, T. Fukuda, *Growth and optical properties of ErVO₄ and LuVO₄ single crystals*, Journal of Crystal Growth 167 (1996) 369-372.
- Terada1997, Y. Terada, T. Maeda, V.V. Kochurikhin, K. Shimamura, S. Uda, T. Fukuda, *Growth and characterization of (Dy, Gd)VO₄ single crystals*, Journal of Crystal Growth 178 (1997) 518-523.
- Terada1998, Y. Terada, K. Shimamura, T. Fukuda, *Growth and optical properties of RE doped bulk and fiber single crystals by Czochralski and micro pulling down methods*, Journal of Alloys and Compounds 275–277 (1998) 697-701.
- Tu2004, C. Tu, Y. Wang, Z. You, J. Li, Z. Zhu, B. C. Wu, *Growth and spectroscopic characteristics of Ca₃Gd₂(BO₃)₄:Yb³⁺ laser crystal*, Journal of Crystal Growth 265 (2004) 154-158.
- Tu2004a, C. Tu, Y. Wang, Z. You, J. Li, Z. Zhu, B. C. Wu, *The growth and spectroscopic characteristics of Ca₃Y₂(BO₃)₄:Er³⁺ laser crystal*, Journal of Crystal Growth 260 (2004) 410-413.
- Tu2004b, C. Tu, *Crystal growth, structure, optical spectra and laser properties of novel laser crystal*, PhD thesis, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, (2004).

- Tu2012, Ch. Tu, Y. Wang, *The Recent Development of Rare Earth-Doped Borate Laser Crystals*, in: *Solid State Lasers*, ed. A.H. Al-Khursan, InTech, 2012, Ch. 3, 63-118.
- Tu2014, X. Tu, Y. Zheng, K. Xiong, Y. Shi, E. Shi, *Crystal growth and characterization of 4 in. $YCa_4O(BO_3)_3$ crystal*, *Journal of Crystal Growth* 401 (2014) 160-163.
- Tymiński2016, A. Tyimiński, T. Grzyb, S. Lis, *REVO₄-Based Nanomaterials (RE = Y, La, Gd, and Lu) as Hosts for Yb³⁺/Ho³⁺, Yb³⁺/Er³⁺, and Yb³⁺/Tm³⁺ Ions: Structural and Up-Conversion Luminescence Studies*, *Journal of American Ceramic Society* 99 (10) (2016) 3300-3308.
- Vigneshwaran2018, A.N. Vigneshwaran, S. Kalainathan, C.R. Raja, *Effect of Li and NH₄ doping on the crystal perfection, second harmonic generation efficiency and laser damage threshold of potassium pentaborate crystals*, *Optics and Laser Technology* 100 (2018) 153-156.
- Voloshina2012, O.V. Voloshina, V.N. Baumer, V.G. Bondar, D.A. Kurtsev, T.E. Gorbacheva, I.M. Zenya, A.V. Zhukov, O.Ts.Sidletskiy, *Growth and scintillation properties of gadolinium and yttrium orthovanadate crystals*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 664 (2012) 299-303.
- Wang2006, Y. Wang, C. Tu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, B. Wu, *Optical properties of Er³⁺ in Ca₃Gd₂(BO₃)₄ crystal*, *Optical Materials* 29 (2006) 257-261.
- Wang2006a, Y. Wang, C. Tu, Z. You, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, X. Lu, B. Wu, *Optical spectroscopy of Ca₃Gd₂(BO₃)₄:Nd³⁺ laser crystal*, *Journal of Modern Optics* 53 (2006) 1141-1148.
- Wang2012, Y.Q. Wang, Y. Wang, C.L. Sun, Y.X. Ji, C.Y. Tu, *Growth, spectroscopic characteristics and laser potential of Yb³⁺:Ca₃La₂(BO₃)₄ crystal*, *Laser Physics* 22 (2012) 1021-1028.
- Wang2013, Y. Wang, Z. You, Z. Zhu, J. Xu, J. Li, Y. Wang, H. Wang, C. Tu, *Ca₃La₂(BO₃)₄ crystal: a new candidate host material for the ytterbium ion*, *Laser Physics* 23 (2013) 105816 (1-5).
- Wang2015, Y. Wang, R. Zuo, C. Zhang, J. Zhang, T. Zhang, *Low-Temperature-Fired ReVO₄ (Re = La, Ce) Microwave Dielectric Ceramics*, *Journal of American Ceramic Society* 98 (1) (2015) 1-4.
- Wei2004, B. Wei, Z. Hu, Z. Lin, L. Zhang, G. Wang, *Growth and spectral properties of Er³⁺/Yb³⁺-codoped Ca₃Y₂(BO₃)₄ crystal*, *Journal of Crystal Growth* 273 (2004) 190-194.
- Wei2006, B. Wei, Z. Lin, G. Wang, *Growth and spectral properties of Er³⁺/Yb³⁺-co-doped Ca₃Ln₂(BO₃)₄ (Ln=Gd, La) crystals*, *J. Cryst. Growth* 295 (2006) 241-245.
- Wierzbicka2006, E. Wierzbicka, A. Kłos, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajęczkowska, *X-ray topography of GdCa₄O(BO₃)₃ single crystals grown by the Czochralski method*, *phys. stat. sol. (a)* 203(2) (2006) 220-226.
- Wierzbicka2012, E. Wierzbicka, A. Malinowska, K. Wieteska, W. Wierzchowski, M. Lefeld-Sosnowska, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, C. Paulmann, *Characterisation of the Defect Structure in Gadolinium Orthovanadate Single*

- Crystals Grown by the Czochralski Method*, Acta Physica Polonica A 121 (2012) 906-909.
- Wierzchowski2005, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, A. Kłos, *Investigation of the defects distribution along the growth direction in GdCOB crystals by synchrotron and conventional X-ray topography*, Journal of Alloys and Compounds 401 (2005) 69-74.
- Wierzchowski2013, W. Wierzchowski, K. Wieteska, A. Malinowska, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, A. Pajączkowska, C. Paulmann, *Synchrotron Diffraction topography in Studying of the Defect Structure in Crystals Grown by the Czochralski Method*, Acta Physica Polonica A 124 (2013) 350-359.
- Will1971, G. Will, W. Schafer. *The magnetic structure of antiferromagnetic DyVO₄*, Journal of Physics C: Solid State Physics 4(7) (1971) 811-819.
- Wu2009, X. Wu, Y. Huang, L. Shi, H.J. Seo, *Spectroscopy characteristics of vanadate Ca₉Dy(VO₄)₇ for application of white-light-emitting diodes*, Materials Chemistry and Physics 116 (2009) 449-452.
- Wu2011, X. Wu, Y. Huang, H.J. Seo, *The luminescence spectroscopy and thermal stability of red-emitting phosphor Ca₉Eu(VO₄)₇*, Ceramics International 37 (2011) 2323-2328.
- Wyckoff1965, R.W. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 3, New York 1965, Interscience.
- Xu2011, J-L. Xu, C-Y. Tu, Y. Wang, J-L. He, *Multi-wavelength continuous-wave laser operation of Yb:Ca₃Gd₂(BO₃)₄ disordered crystal*, Optical Materials 2011, 33, 1766-1769.
- Xu2019, H. Xu, Y. Li, Y. Ma, X. Dou, W. Han, J. Liu, *Growth, spectroscopic properties and laser performances of Yb:La_{0.11}Y_{0.89}VO₄ and Yb:La_{0.15}Y_{0.85}VO₄ crystals*, Journal of Alloys and Compounds 790 (2019) 1-7.
- Xue2000, D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, D. Lammers, *Nonlinear optical properties of borate crystals*, Solid State Communications 114 (2000) 21-25.
- Yan2010, Z. Yan, W. Guo-Fu, L. Zhou-Bin, H. Zu-Shu, *Optical Parameters of Nd³⁺ Ion in Sr₃Gd₂(BO₃)₄ Crystal*, Journal of Inorganic Materials 25 (2010) 1110-1114.
- Yomogida2012, S. Yomogida, M. Higuchi, T. Ogawa, S. Wada, J. Takahashi, *Float zone growth and anisotropic spectral properties of Nd:LaVO₄ single crystals*, Journal of Crystal Growth 359 (2012) 20-24.
- Yoneda2016, H. Yoneda, J. Zhang, H. Yu, A.A. Kaminskii, *Impulsive SRS in tetragonal t-YVO₄, t-GdVO₄ and monoclinic m-LaVO₄ vanadate host-crystals for Ln³⁺-lasant ions*, Physica Status Solidi B 253 (2016) 1707-1714.
- Yoshida2015, Y. Yoshida, G. Langouche, (ed.), *Defects and Impurities in Silicon Materials. An Introduction to Atomic-Level Silicon Engineering*, Tokyo 2015, Springer.
- Yu2006, Y. Yu, Y. Cheng, H. Zhang, J. Wang, X. Cheng, H. Xia, *Growth and thermal properties of YbVO₄ single crystal*, Materials Letters 60 (2006) 1014-1018.

- Yu2014, F. Yu, X. Duan, S. Zhang, Q. Lu, X. Zhao, *Rare-earth calcium oxyborate piezoelectric crystals $ReCa_4O(BO_3)_3$: growth and piezoelectric characterizations*, Crystals 4 (2014) 241-261.
- Yuan2014, F. Yuan, W. Zhao, Y. Huang, L. Zhang, S. Sun, Z. Lin, G. Wang, *Growth and optical properties of a new promising laser material $Er^{3+}/Yb^{3+}:Ca_9Y(VO_4)_7$* , Optics Communications 328 (2014) 62-66.
- Yuan2014a, F. Yuan, W. Zhao, S. Sun, L. Zhang, Y. Huang, Z. Lin, G. Wang, *Polarized spectroscopic properties of $Er^{3+}:Ca_9Y(VO_4)_7$ crystal*, Journal of Luminescence 154 (2014) 241-245.
- Zawora2001, Zawora J., *Podstawy technologii maszyn*, Warszawa, 2001, Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne.
- Zhang2005, H. Zhang, Y. Yu, Y. Cheng, J. Liu, H. Li, W. Ge, X. Cheng, X. Xu, J. Wang, M. Jiang, *Growth of $YbVO_4$ stoichiometric crystal*, Journal of Crystal Growth 283 (2005) 438-443.
- Zhang2017, Z. Zhang, P. Loiko, H. Wu, X. Mateos, J.M. Serres, H.F. Lin, W.D. Chen, G. Zhang, L.Z. Zhang, F. Díaz, M. Aguiló, V. Petrov, U. Griebner, Y.C. Wang, E. Vilejshikova, K. Yumashev, Z.B. Lin, *Disordered $Tm:Ca_9La(VO_4)_7$: a novel crystal with potential for broadband tunable lasing*, Optical Materials Express, 7(2) (2017) 484-493.
- Zhao2004, S. Zhao, H. Zhang, J. Wang, H. Kong, X. Cheng, J. Liu, J. Li, Y. Lin, X. Hu, X. Xu, X. Wang, Z. Shao, M. Jiang, *Growth and characterization of the new laser crystal $Nd:LuVO_4$* , Optical Materials 26 (2004) 319-325.
- Zhao2005, S. Zhao, H. Zhang, J. Liu, J. Wang, X. Xu, Z. Zhao, J. Xu, M. Jiang, *Growth of excellent-quality $Nd:LuVO_4$ single crystal and laser properties*, Journal of Crystal Growth 279 (2005) 146-153.
- Zhao2006, S. Zhao, H. Zhang, Y. Lu, J. Liu, J. Wang, X. Xu, H. Xia, M. Jiang, *Spectroscopic characterization and laser performance of $Nd:LuVO_4$ single crystal*, Optical Materials 28 (2006) 950-955.
- Zhao2013, J. Zhao, C. Guo, J. Yu, R. Yu, *Spectroscopy properties of Eu^{3+} doped $Ca_9R(VO_4)_7$ ($R= Bi, La, Gd$ and Y) phosphors by sol-gel method*, Optics & Laser Technology, 45 (2013) 62-68.
- Zhong2014, D. Zhong, B. Teng, L. Cao, S. Zhang, F. You, B. Zhang, J. Li, X. Tian, C. Wang, Y. Li, L. He, R.A. Rupp, *Synthesis, growth, defects and laser action of $Yb: Y_{0.71}Lu_{0.29}VO_4$ crystals*, CrystEngComm, 16 (2014) 8406-8412.
- Zhong2015, D. Zhong, B. Teng, W. Kong, J. Li, S. Zhang, Y. Li, L. Cao, L. Yang, L. He, W. Huang, *Growth, thermal and laser properties of $Yb: Y_xLu_{1-x}VO_4$ mixed crystal*, Materials Chemistry and Physics 160 (2015) 155-160.
- Zhong2019, D. Zhong, B. Teng, W. Kong, C. Hu, C. Sun, D. Xue, J. Li, J. Tang, X. Li, D. Wang, W. Huang, *Effect of disordered structure and crystal defects on heat transfer behavior in $Er:Yb: YCa_4O(BO_3)_3$ crystal*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 124 (2019) 121-129.
- Zhu2019, X. Zhu, H. Tu, Z. Hu, N. Zhuang, *Preparation and characterization of $Tb_{1-x}Nd_xVO_4$ single crystals for optical isolators*, Optical Materials 89 (2019) 549-553.

Zhuang2014, N. Zhuang, X. Liu, Q. Xu, X. Chen, B. Zhao, X. Hu, J. Chen, *Crystal growth, nonlinear frequency-doubling and spectral characteristic of Nd:Ca₉La(VO₄)₇ crystal*, Journal of Alloys and Compounds 595 (2014) 113-119.

Zieba1996, A. Zieba, W. Dabrowski, A. Czermak, *Proc. First Polish Meeting on High-Resolution X-Ray Diffraction and Topography*, red. M. Leszczynski, S. Poreba, Warszawa 1996, High Pressure Research Centre, 205-209.

Dodatek. Modele matematyczne stosowane do interpretacji wyników

PARAMETRY KOMÓRKI ELEMENTARNEJ

Parametry komórki elementarnej próbek o strukturze romboedrycznej oblicza się ze wzoru dla struktury heksagonalnej (8), kryształów o strukturze tetragonalnej – ze wzoru (9), zaś materiałów rombowych – ze wzoru (10) [Cullity1964]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (9)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (11)$$

gdzie: d_{hkl} – odległość między płaszczyznami krystalograficznymi, od których pochodzi refleks, h, k, l – wskaźniki Millera tej rodziny płaszczyzn, a, b, c – parametry komórki elementarnej kryształu.

Do obliczenia parametrów a, b i c komórki rombowej niezbędne są dane pochodzące z pomiarów odpowiednio dobranych trzech różnych refleksów, natomiast w pozostałych przypadkach – z dwóch refleksów.

PODSTAWOWE WZORY OPISUJĄCE SIĘĆ ODWROTNĄ KRYSZTAŁU

Niech $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ będą osiami krystalograficznymi opisującymi komórkę elementarną sieci rzeczywistej kryształu. Wówczas można opisać komórkę elementarną sieci odwrotnej tego kryształu oraz wektor \vec{H}_{hkl} i jego długość za pomocą następujących wzorów:

$$\vec{a}^* = \frac{1}{V} (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (12)$$

$$\vec{b}^* = \frac{1}{V} (\vec{c} \times \vec{a}) \quad (13)$$

$$\vec{c}^* = \frac{1}{V} (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (14)$$

$$\vec{H}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{b}_1^* + l\vec{c}_1^* \quad (15)$$

$$H_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (16)$$

REGUŁA BILTZA-ZENA

Do oszacowania zawartości domieszki w kryształach na podstawie objętości komórki elementarnej stosuje się regułę Biltza-Zena, analogiczną do reguły Vegarda, odnoszącej się do stałych sieci (przy założeniu, że domieszka wykazuje stuprocentową rozpuszczalność w danym materiale):

$$V = V_A(1 - x) + V_B x \quad (17)$$

V – objętość komórki elementarnej badanego materiału domieszkowanego,
 V_A – objętość komórki elementarnej materiału-matrycy,
 V_B – objętość komórki elementarnej materiału ze stuprocentowym podstawieniem domieszki,
 x – ułamek molowy materiału B.

PROFIL KRZYWIZNY PŁASZCZYZN KRYSTALOGRAFICZNYCH

Wielkość promienia pojedynczej krzywizny płaszczyzn krystalograficznych monokryształu, wyrażoną w metrach, oblicza się zgodnie z następującym równaniem [Gao1993]:

$$R = \frac{x_1 - x_2}{2 \sin \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{2} \right)} \times 10^{-3} \quad (18)$$

$X_1 - X_2$ – długość odcinka („cięciwa”) krzywizny [mm],
 $\omega_1 - \omega_2$ – zmiana położenia maksimum krzywizny odbić.

Złożony profil wygięć płaszczyzn krystalograficznych, w którym występuje więcej niż jedna krzywizna, opisuje się za pomocą zaproponowanego przez autora rozprawy modelu matematycznego opartego na dwóch parametrach: $\langle R \rangle$ i $\langle l \rangle^{-1}$ [Ref III]. Parametr $\langle R \rangle$, wyrażający *uśrednioną krzywiznę płaszczyzn krystalograficznych*, oblicza się, korzystając ze wzoru:





$$\langle R \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_i |R|_i}{\sum_{i=1}^n \Delta x_i} \quad (19)$$

$|R|_i$ – wartość absolutna promienia wygięcia odcinka krzywizny lokalnej (bez rozróżniania wypukłości i wklęsłości) [m],
 Δx_i – długość odcinka („cięciwa”) krzywizny lokalnej [mm].

Parametr $\langle l \rangle^{-1}$ to *uśredniona liczba odcinków krzywizny lokalnej płaszczyzn na jednostkę długości kryształu*. Stanowi ona odwrotność *uśrednionej długości odcinka krzywizny lokalnej* ($\langle l \rangle$, jednostka: mm), wyrażonej poniższym wzorem:

$$\langle l \rangle = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta x_i}{n} \quad (20)$$

Tab. 31. Klasyfikacja monokryształów pod względem uśrednionego profilu wygięć płaszczyzn krystalograficznych, oparta na parametrach $\langle R \rangle$ i $\langle l \rangle^{-1}$. Tabela zamieszczona wcześniej w: [Ref III].

Wartość $\langle R \rangle$	Wartość $\langle l \rangle^{-1}$	Uśredniony profil wygięć płaszczyzn krystalograficznych	Schemat
wysoka	wysoka	duża liczba łagodnych zakrzywień	
niska	niska	niewielka liczba ostro przebiegających zakrzywień	
wysoka	niska	niewielka liczba łagodnych zakrzywień	
niska	wysoka	duża liczba ostro przebiegających zakrzywień	

Obliczanie procentowego udziału lokalnych krzywizn danego znaku w uśrednionym profilu wygięć płaszczyzn krystalograficznych. W przypadku krzywizn wypukłych, do obliczeń należy zastosować poniższy wzór:

$$R_{\%}^{+} = \frac{\langle R^{+} \rangle \times \sum_{k=1}^m \Delta x_k^{+}}{\langle R \rangle \times \sum_{i=1}^n \Delta x_i} \times 100\% \quad (21)$$

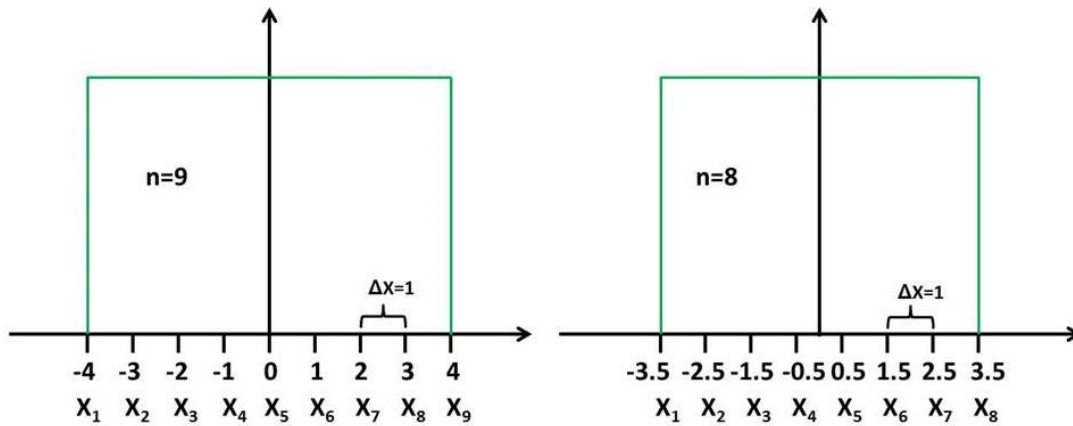
$\langle R^{+} \rangle$ – uśredniona krzywizna płaszczyzn krystalograficznych wypukłych [m],
 Δx_k^{+} – długość odcinka („cięciwa”) krzywizny lokalnej wypukłej [mm].

Wartość $\langle R^{+} \rangle$ wyznacza się podobnie jak $\langle R \rangle$, z tą tylko różnicą, że w rachunkach należy uwzględnić wyłącznie krzywizny lokalne wypukłe. Procentowy udział krzywizn wklęsłych ($R_{\%}^{-}$) oblicza się analogicznie do ($R_{\%}^{+}$).

PRZESTRZENNY ROZKŁAD MIKROMOZAIKI

Przestrzenny rozkład mikromozaiki można opisać za pomocą modelu zaproponowanego przez autora rozprawy. Procedura interpretacji wyników badań HR XRD jest dwuetapowa:

- (1) normalizacja zmiennej X – tak, aby punkt $X=0$ przebiegał pośrodku próbki (obie skrajne wartości odpowiadające pomiarom wykonanym na brzegach monokryształu powinny mieć przypisaną identyczną wartość $|x|$), por. Rys. 32;
- (2) obliczenie trzech parametrów – lokalizacji defektów (X_{FWHM}), stopnia zróżnicowania ilości defektów (A_{FWHM}) i lokalnej zmienności stopnia zdefektowania (Z_{FWHM}).



Rys. 32. Normalizacja zmiennej X dla nieparzystej i parzystej liczby punktów pomiarowych – na przykładzie 9 i 8 pomiarów wykonanych z krokiem $\Delta x=1$. Zielony kontur symbolizuje obszar próbki w układzie współrzędnych.

$$X_{FWHM} = \frac{\sum_{i=1}^n FWHM_i^2 \cdot |x_i|}{|x_{max}| \cdot \sum_{i=1}^n FWHM_i^2} \quad (22)$$

$$A_{FWHM} = \frac{\sum_{i=1}^n |FWHM_i - \langle FWHM \rangle|}{n} \quad (23)$$

$$Z_{FWHM} = \frac{\sum_{i=1}^n |FWHM_i - FWHM_{i+1}|}{n} \quad (24)$$

Interpretacja parametrów

X_{FWHM} [wielkość bezwymiarowa] opisuje uporządkowanie defektów wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki:

$X_{FWHM} > 0.5$ - defekty dominują na obrzeżach próbki,

$X_{FWHM} < 0.5$ - defekty dominują w strefie środkowej próbki,

$X_{FWHM} = 0.5$ - równomierny rozkład defektów.

A_{FWHM} ["] opisuje średni stopień zróżnicowania ilości defektów (średnią „amplitudę” wykresów $FWHM - \langle FWHM \rangle = f(x)$).

Z_{FWHM} ["] opisuje średni stopień lokalnej zmienności ilości defektów (między obszarami bezpośrednio sąsiadującymi, odległymi o krok pomiarowy).

Tab. 32 Klasyfikacja przestrzennego rozkładu mikromozajki oparta na parametrach X_{FWHM} i A_{FWHM} .

X_{FWHM}	A_{FWHM}	Struktura defektowa monokryształu
<0.5	niskie	najbardziej zdefektowana centralna część monokryształu, niewielkie lokalne różnice stopnia zdefektowania
	wysokie	najbardziej zdefektowana centralna część monokryształu, duże lokalne zróżnicowanie stopnia zdefektowania
0.5	niskie	defekty rozłożone równomiernie, niewielkie lokalne różnice stopnia zdefektowania.
	wysokie	defekty rozłożone równomiernie, duże lokalne różnice stopnia zdefektowania
>0.5	niskie	najbardziej zdefektowana brzegowa część monokryształu, niewielkie lokalne różnice stopnia zdefektowania
	wysokie	najbardziej zdefektowana brzegowa część monokryształu, duże lokalne różnice stopnia zdefektowania

Test 1. działania modelu: zależność X_{FWHM} od liczebności (n) zbioru punktów pomiarowych

Opisany wyżej model ma pewne ograniczenia, które należy uwzględnić podczas interpretacji uzyskanych wyników. Okazuje się, że wyniki obliczeń X_{FWHM} zależą od liczebności zbioru punktów pomiarowych.

Dla zbadania wpływu liczebności (n) zbioru punktów pomiarowych na wynik obliczeń X_{FWHM} zakładamy, że $FWHM = \text{const}$, aby zredukować liczbę zmiennych. W takim przypadku wartość X_{FWHM} powinna wynosić 0.5 (zgodnie z założeniami modelu). Sprawdzamy, czy dla każdej liczby n punktów pomiarowych otrzymamy taką wartość.

Dla $FWHM = \text{const}$. wzór na X_{FWHM} upraszcza się do postaci:

$$X_{FWHM} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i|}{|x_{max}| \cdot n} \quad (25)$$

Zbiór wartości X_i (znormalizowany tak, aby obie skrajne wartości X miały przypisaną identyczną wartość $|X|$) można opisać matematycznie jako ciąg arytmetyczny złożony z n elementów takich, że każda kolejna wartość X_i jest większa od poprzedniej o pewną stałą wartość Δx , odpowiadającą krokowi pomiarowemu, o który zmienia się X , przy czym istnieją dwa możliwe przypadki: $n=2k$ (dla parzystej liczby pomiarów) lub $n=2k+1$ (dla nieparzystej liczby pomiarów). Wzór na n -ty (skrajny) element ciągu jest w każdym z tych przypadków następujący: $X_n = \frac{n-1}{2} \Delta X$. Należy zauważyć, że $X_{max} = X_n$ a suma elementów X_i wyraża się wzorami:

$$\text{dla } n=2k: \quad \sum_{i=1}^n |x_i| = \frac{n^2}{4} \Delta x \quad (26)$$

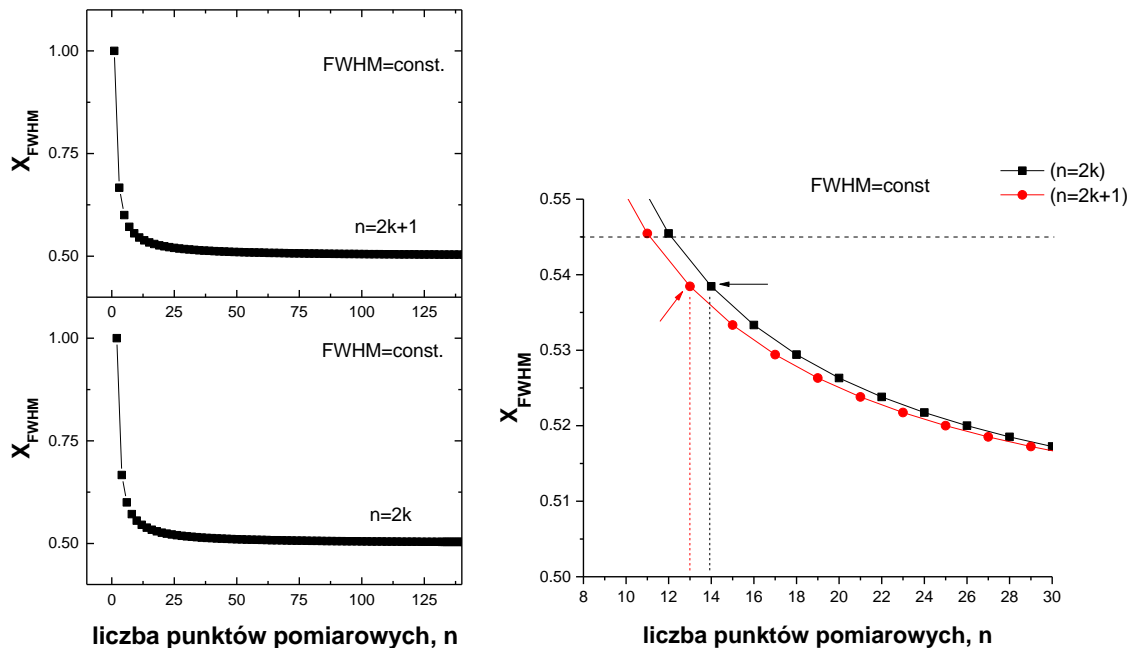
$$\text{dla } n=2k+1: \quad \sum_{i=1}^n |x_i| = \frac{(n+1)(n-1)}{4} \Delta x \quad (27)$$

Wykorzystując powyższe równości można przekształcić wzór na X_{FWHM} do postaci, w której jedyną zmienną niezależną jest n :

$$\text{dla } n=2k: \quad X_{FWHM} = \frac{n}{2(n-1)} \quad (28)$$

$$\text{dla } n=2k+1: \quad X_{FWHM} = \frac{n+1}{2n} \quad (29)$$

Sprawdzamy przebieg funkcji: $X_{FWHM}=f(n)$ od $n \geq 2$ dla $n=2k$ oraz od $n \geq 1$ dla $n=2k+1$, por. Rys. 33.



Rys. 33. Wykresy zależności X_{FWHM} przy $FWHM=const.$ od liczebności n zbioru punktów pomiarowych. Po prawej stronie widać powiększone fragmenty początkowych części obu wykresów zestawionych razem. Strzałki pokazują punkty odpowiadające granicznym wartościom n , przy których można uzyskać „sensowne” wyniki obliczeń X_m – nie większe niż 0.54 (a więc po zaokrągleniu dające wartość 0.5).

Jak widać, parametr X_{FWHM} zależy od n . W przypadku zbiorów skrajnie małych, liczących 1-4 punkty pomiarowe otrzymuje się wartości X_{FWHM} obarczone znacznym błędem – przekraczają one bowiem 0.6. **Minimalny zbiór danych**, dla którego można uzyskać wartość X_{FWHM} w przybliżeniu równą 0.5 (z dokładnością do pierwszego miejsca po przecinku), **liczy 13 punktów pomiarowych**. Na podstawie przebiegu wykresów z Rys. 33 można także stwierdzić, że wartości X_{FWHM} są zawsze nieco zawyżone w stosunku do „idealnej” interpretacji modelu - wykresy te dążą bowiem do wartości 0.5 w sposób asymptotyczny, wraz z powiększaniem liczebności zbioru punktów pomiarowych. Wielkość bardzo bliską modelowej wartości 0.5 dla $FWHM=const.$ otrzymuje się wyłącznie w przypadku bardzo licznych zbiorów punktów pomiarowych – przykładowe wartości można prześledzić i porównać w Tab. 33.

Tab. 33 Wartości X_{FWHM} przy $FWHM=const.$ dla zbiorów punktów pomiarowych o różnej liczebności n (wygenerowane przy pomocy programu Origin).

Liczebność n zbioru punktów pomiarowych	X_{FWHM}	Różnica ΔX_{FWHM} względem wartości referencyjnej X_{FWHM}
1-2	1	0.5
5-6	0.6	0.1
13-14	0.53846	0.03846
25-26	0.52	0.02
40	0.51282	0.01282
80	0.50633	0.00633
113-114	0.50442	0.00442
500	0.501	0.001
1000	0.5005	0.0005
10 000	0.50005	0.00005
100 000	0.50001	0.00001
$\geq 1000\ 000$	0.5	~ 0

Ze względu na opisane wyżej właściwości modelu, wartości parametru X_{FWHM} należy podawać z dokładnością do 0.1 - bez zaokrąglania otrzymanej liczby, tylko „odrzucając” kolejne cyfry po przecinku (ze względu na to, że błąd polega zawsze na zawyżeniu X_{FWHM}). Chcąc uzyskać wynik dokładniejszy można przed zaokrągleniem X_{FWHM} odjąć od tego parametru współczynnik korekcyjny:

- dla $n = 13-16$ punktów pomiarowych 0.04,
- dla $n = 16-24$ punktów pomiarowych 0.03,
- dla $n = 25-50$ punktów pomiarowych 0.02,
- dla $n = 51-112$ punktów pomiarowych 0.01.

Przeprowadzając analizę serii próbek warto przyjąć tę samą (lub chociaż zbliżoną) wielkość kroku pomiarowego Δx i wykonywać porównywalną liczbę pomiarów (n).

Test 2. działania modelu: wpływ różnych typów rozkładu przestrzennego defektów na parametry X_{FWHM} i A_{FWHM}

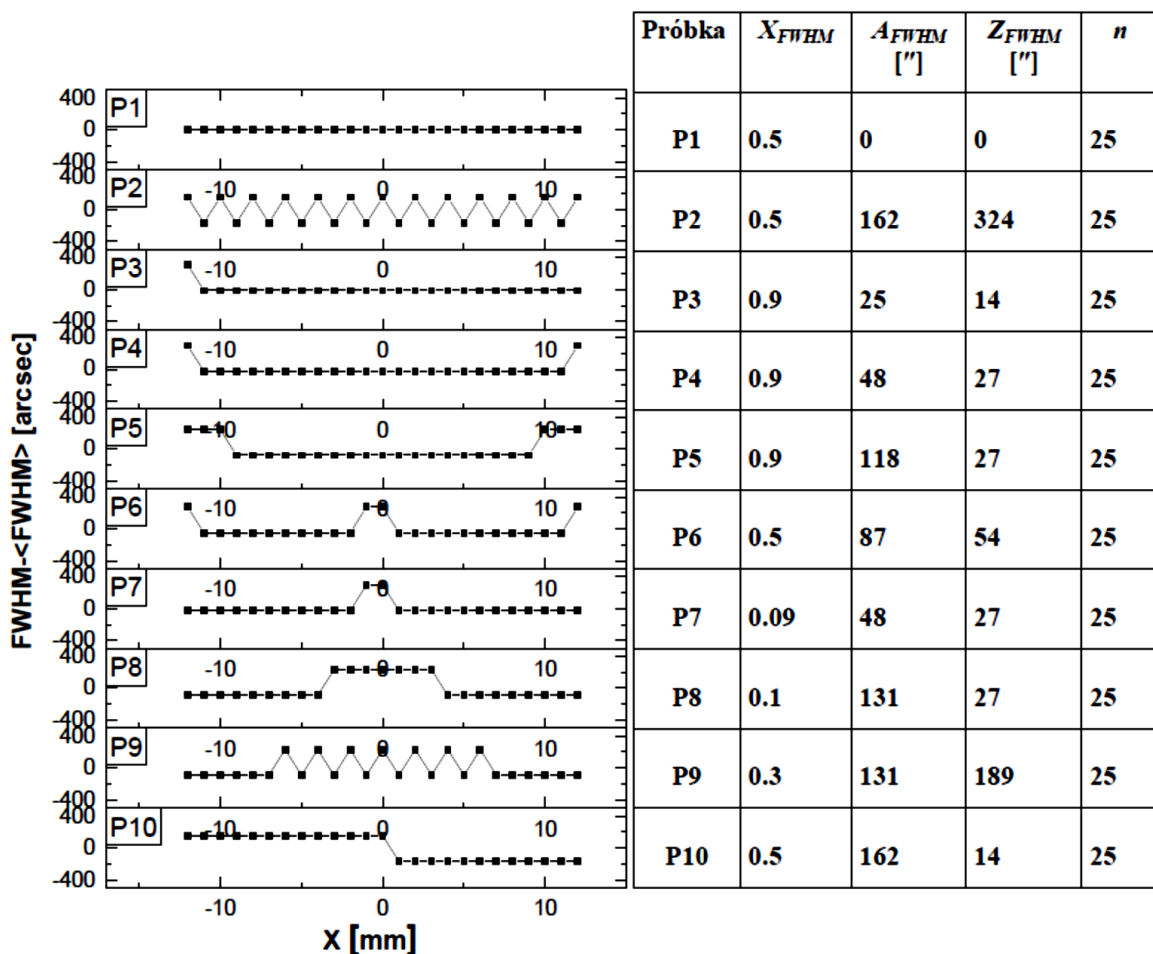
Test oparto na danych dla 20 modelowych (fikcyjnych) próbek, dla których założono różne możliwe typy rozkładu defektów. Przyjęto krok pomiarowy równy 1. Przyjęto następujące wartości FWHM w ramach założonej niejednorodności struktury defektowej:

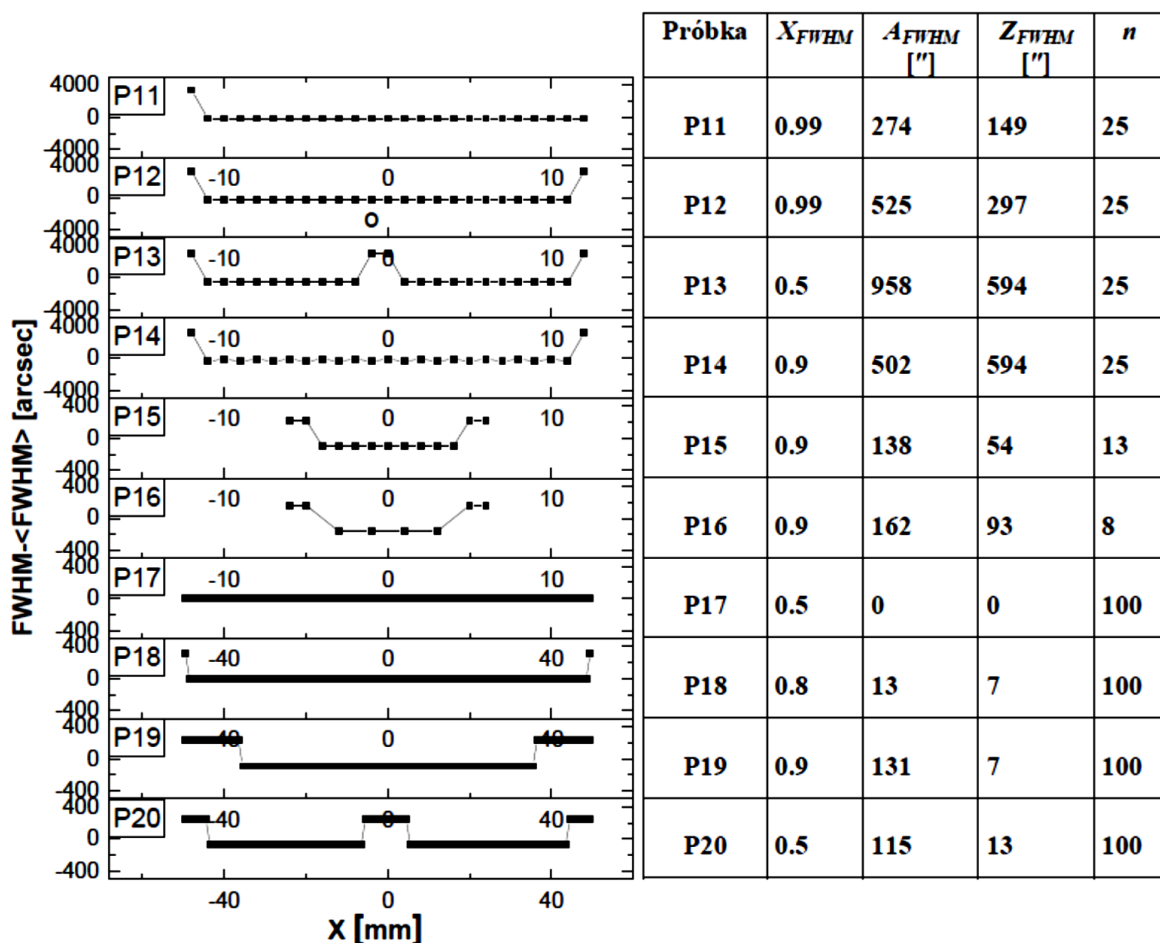
- 0.01° ($36''$) – wartość porównywalna z wartościami FWHM mierzonymi w bardzo dobrych monokryształach GaN firmy Amono, stosowanych jako podłoża do azotków ($\sim 20-30''$),
- 0.1° ($360''$) – wartość porównywalna z wartościami FWHM mierzonymi w dobrych podłożach do azotków typu HVPE-GaN „LUMILOG” ($\sim 80-120''$),
- 1° ($3600''$) – wartość porównywalna z różnicami położenia maksimów krzywej odbić od bloków krystalicznych o bardzo dużym wzajemnym nachyleniu.

Obliczono parametry X_{FWHM} , A_{FWHM} i Z_{FWHM} dla różnego typu rozkładu defektów.

Dane uzyskane z obliczeń wykazywały dobrą zgodność przyjętego sposobu interpretacji parametrów X_{FWHM} , A_{FWHM} i Z_{FWHM} z założonym wstępnie typem rozkładu defektów w poszczególnych próbkach. Stwierdzono, że model traktuje jako strefę brzegową próbki sumaryczny obszar zajmujący ~8-10% długości próbki (czyli po około 4-5% z obu stron) w zależności od liczebności zbioru danych przy zróżnicowaniu FWHM 0.01 vs. 0.1°. Na rozległość obszaru traktowanego jako brzegowy / centralny ma wpływ rozrzut FWHM, a więc także parametr A_{FWHM} . Przy większym rozrzucie FWHM obszar ten zmniejsza się, a przy mniejszym – zwiększa się, na przykład przy rozrzucie 0.01 vs 1° obszar ten zmniejsza się do 2% dla zbioru danych liczącego 100 punktów pomiarowych. Zwiększenie kroku pomiarowego wpływa niekorzystnie na dokładność wyników.

Parametry kluczowe z punktu widzenia oceny jakości monokryształu to A_{FWHM} i Z_{FWHM} – najlepiej, aby miały jak najniższą wartość (dla bardzo dobrych monokryształów ~1"). Świadczy to o dużej jednorodności próbki pod względem struktury defektowej. Lokalizacja mikromozajki X_{FWHM} stanowi dodatkowe kryterium – jeśli dany monokryształ ma stosunkowo wysokie A_{FWHM} i Z_{FWHM} ale równocześnie także wysoką wartość parametru X_{FWHM} (powyżej 0.7, a najlepiej równą 0.9), oznacza to, że mikromozajka zlokalizowana jest głównie w dogodnym z technologicznego punktu widzenia obszarze peryferyjnym, który da się usunąć przez odcięcie, uzyskując w ten sposób kryształ lepszy od wyjściowego. Strukturę defektową testowych próbek oraz obliczone dla nich parametry zestawiono na rysunkach i w tabelach poniżej – dla zilustrowania działania modelu.





Rys. 34. Struktura defektowa testowych próbek oraz obliczone dla nich parametry opisujące tę strukturę.

PRZESTRZENNY ROZKŁAD NIEJEDNORODNOŚCI PARAMETRU SIECIOWEGO

Model ten jest analogiczny do opisanego wyżej modelu rozkładu mikromozaiki, dlatego wnioski z testów matematycznych tamtego modelu są prawdziwe także w jego przypadku. Wzory opracowano dla parametru sieciowego c , ale mogą być także używane w tej samej postaci dla parametrów a , b .

Opracowanie wyników badań

(1) Normalizacja zmiennej X – tak, aby punkt $X=0$ przebiegał pośrodku próbki (obie skrajne wartości odpowiadające pomiarom wykonanym na brzegach monokryształu powinny mieć przypisaną identyczną wartość $|X|$).

(2) Obliczenie trzech parametrów:

$$X_{c-\langle c \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \langle c \rangle)^2 \cdot |x_i|}{|x_{max}| \cdot \sum_{i=1}^n (c_i - \langle c \rangle)^2} \quad (30)$$

$$A_{c-\langle c \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n |c_i - \langle c \rangle|}{n} \quad (31)$$

$$Z_{c-\langle c \rangle} = \frac{\sum_{i=1}^n |c_i - c_{i+1}|}{n} \quad (32)$$

$X_{c-\langle c \rangle}$ [wielkość bezwymiarowa] opisuje lokalizację niejednorodności składu chemicznego wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki (w obszarze zbadanym):

$X_{c-\langle c \rangle} > 0.5$ - niejednorodności składu chemicznego dominują na obrzeżach próbki,

$X_{c-\langle c \rangle} < 0.5$ - niejednorodności składu chemicznego dominują w strefie środkowej próbki,

$X_{c-\langle c \rangle} = 0.5$ - równomierny rozkład niejednorodności składu chemicznego.

$A_{c-\langle c \rangle}$ [Å] opisuje średni lokalny stopień zróżnicowania parametru sieciowego c (średnią „amplitudę” wykresów $c-\langle c \rangle = f(X)$).

$Z_{c-\langle c \rangle}$ [Å] opisuje średnią lokalną zmienność parametru sieciowego c .

Tab. 34 Klasyfikacja rozkładu niejednorodności składu chemicznego oparta na parametrach $X_{c-\langle c \rangle}$ i $A_{c-\langle c \rangle}$

$X_{c-\langle c \rangle}$	$A_{c-\langle c \rangle}$	Struktura defektowa monokryształu
<0.5	niskie	największe nierównomierności składu chemicznego w centralnej części monokryształu, niewielkie lokalne różnice stopnia nierównomierności składu chemicznego
	wysokie	największe nierównomierności składu chemicznego w centralnej części monokryształu, duże lokalne różnice stopnia nierównomierności składu chemicznego
0.5	niskie	nierównomierności składu chemicznego rozłożone równomiernie, niewielkie lokalne różnice stopnia nierównomierności składu chemicznego (kryształ o bardzo dobrej jakości)
	wysokie	nierównomierności składu chemicznego rozłożone równomiernie, duże lokalne różnice stopnia nierównomierności składu chemicznego
>0.5	niskie	największe nierównomierności składu chemicznego w brzegowej części monokryształu, niewielkie lokalne różnice stopnia nierównomierności składu chemicznego
	wysokie	największe nierównomierności składu chemicznego w brzegowej części monokryształu, duże lokalne różnice stopnia nierównomierności składu chemicznego