

STRESZCZENIE POPULARNO-NAUKOWE

Niektóre tlenki o ogólnym wzorze $A_2B_2O_7$ wykazują strukturę krystaliczną typu pirochloru, nazwaną od minerału o izomorficznej sieci. Jej komórka elementarna być ona opisana jako pochodna struktury fluorytu, otrzymana przez usunięcie anionu tlenowego w pozycji 8a i naprzemienne ułożenie kationów A i B. Najczęściej pozycję A zajmują metale ziem rzadkich (RE) na +3 stopniu utlenienia, natomiast pozycję B zajmują metale przejściowe (Zr, Hf, Ti) na +4 stopniu utlenienia. Istnieje wiele kombinacji możliwych składów chemicznych, ale struktura pirochloru, z charakterystycznym dla niej uporządkowaniem, zarówno w podsieci anionowej jak i kationowej, występuje jedynie w tych układach, dla których spełniony jest warunek stosunku promieni jonowych $1,72 > r_A/r_B > 1,46$. Poniżej wartości 1,46 nadstruktura zanika, a tlenki o takim stosunku promieni jonowych nazywane są zdefektowanymi fluorytami, lub nieuporządkowanymi pirochlorami.

Pirochlory oraz zdefektowane fluoryty wykazują wiele pożądanych właściwości fizycznych, m.in. bardzo niskie przewodnictwo cieplne. Współczynnik przewodnictwa cieplnego jest wypadkową wielu składowych. Na poziomie mikrostruktury jednym z najsilniej obniżających przewodnictwo cieplne czynników jest porowatość. Jednak zwiększanie porowatości wiąże się z obniżeniem właściwości mechanicznych oraz odporności korozyjnej materiału. Ponadto w wysokiej temperaturze, gdzie istotną rolę zaczyna odgrywać składowa radiacyjna, pory przestają być skuteczne w ograniczaniu przepływu ciepła przez materiał. Dlatego istnieje potrzeba poszukiwania materiałów, których niskie przewodnictwo cieplne wynika ze struktury, a nie z porowatości.

Na poziomie struktury krystalicznej, transport ciepła opisywany jest za pomocą mechanizmu fononowego. Podstawową przeszkodą propagacji fali fononowej jest interakcja z innymi fononami. Zwiększeniu oporu cieplnego sprzyjają więc wszelkie zaburzenia periodyczności struktury, zwiększające anharmoniczność drgań atomów w sieci krystalicznej. W materiałach o bardzo niskim przewodnictwie cieplnym, średnia odległość pomiędzy kolejnymi zderzeniami fononów wynosi mniej niż 1 nm, dlatego największą rolę w rozpraszaniu fononów pełnią defekty punktowe.

Niskie przewodnictwo cieplne pirochlorów wynika z dużej koncentracji defektów punktowych. Jedną z interesujących cech pirochlorów jest zdolność do wbudowania w strukturę różnych jonów w szerokim zakresie stężeń bez podatności na przemiany fazowe. Możliwość wprowadzania kationów substytucyjnych, zarówno w pozycje A jak i B pozwala na kształtowanie struktury defektowej i uzyskanie jeszcze niższego przewodnictwa cieplnego. Dlatego roztwór stały $(RE_{0,5}RE'_{0,5})_2Zr_2O_7$ nie wykazuje pośrednich właściwości między tlenkami $RE_2Zr_2O_7$ i $RE'_2Zr_2O_7$, lecz istotnie lepsze. Zwiększeniu tego efektu sprzyja duża różnica mas atomowych i promieni jonowych pomiędzy podstawianymi kationami RE i RE'.

Celem pracy jest analiza zjawisk zachodzących w strukturze krystalicznej, decydujących o możliwości obniżania przewodnictwa cieplnego pirochlorów. Materiały do badań syntezowane są metodą chemiczną, a następnie spiekane. Metody chemiczne pozwalają na uzyskanie bardzo jednorodnego rozmieszczenia kationów w strukturze. W badaniach wstępnych, stosując podstawieniowe kationy o skrajnie różnych promieniach jonowych uzyskano metastabilne roztwory stałe, których rozpad może być prowadzony w kontrolowany sposób. Struktura wielofazowa, otrzymana na drodze kwazi-eutektoidalnej przemiany charakteryzuje się dużym rozdrobnieniem i koherencją granic międzyfazowych. Otrzymanie takiej struktury nie jest możliwe przy zastosowaniu tradycyjnej metody syntezy w stanie stałym i może pozwolić na uzyskanie interesującej kombinacji właściwości. Potrzebne jest jednak lepsze zrozumienie warunków w jakich zachodzi ta przemiana oraz jej kinetyki. W tym celu prowadzone są badania dotyczące równowagi fazowej w potrójnych układach RE_2O_3 - RE'_2O_3 - ZrO_2 , gdzie RE i RE' to metale ziem rzadkich o skrajnie różnych promieniach jonowych (np. La i Yb).

Praca stanowi próbę lepszego poznania efektów strukturalnych wpływających na przewodnictwo cieplne oraz zbliżenia się do minimalnych wartości przewodnictwa cieplnego osiągalnych dla zdefektowanych kryształów jonowych. Tlenki o strukturze typu pirochloru są znakomitym materiałem do tego typu badań, jako że bardzo dobrze izolują ciepło i są podatne na modyfikację, a ich właściwości mogą się radykalnie zmieniać pod wpływem podstawiania różnych kationów.