Otrzymywanie i właściwości czerwonych pigmentów o strukturze perowskitu

Część I: Synteza czystego $YAlO_3$

*MIROSŁAW M. BUĆKO, *EWA STOBIERSKA, *JERZY LIS, **AGNIESZKA GUBERNAT

Akademia Górniczo-Hutnicza im. St.Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
* Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych,
** Katedra Ceramiki Specjalnej

Wprowadzenie

W podwójnym układzie tlenek itru – tlenek glinu dobrze znane są trzy połączenia pomiędzy tymi tlenkami: $Y_3Al_5O_{12}$ (granat itrowo-glinowy, YAG), $YAlO_3$ (perowskit itrowo-glinowy, YAP) oraz $Y_4Al_2O_9$ (jednoskośna faza itrowo-glinowa, YAM) [1-3]. Gęste, polikrystaliczne tworzywa oparte o gliniany itru są obiecującymi materiałami dla wielu zastosowań, w szczególności w optyce i optoelektronice. Perowskit itrowo-glinowy, często dotowany pierwiastkami ziem rzadkich, może być wykorzystany jako element czynny w laserach [4], w czujnikach scyntylacyjnych promieniowania synchrotronowego [5, 6] czy jako materiał na okienka w różnych rodzajach lamp [7]. Czysty $YAlO_3$, dzięki wysokiemu współczynnikowi odbicia może znaleźć zastosowanie jako materiał na elementy optyczne przeźroczyste, w zakresie długości fal od 240 do 1000 nm. Materiał ten znajduje również zastosowanie do produkcji okienek do próżniowych fotodetektorów promieniowania jonizującego [8]. Znanym jest fakt, że YAP dotowany pierwiastkami ziem alkalicznych otrzymany w atmosferze redukcyjnej wykazuje silną fotoluminescencję w widzialnym zakresie widma, po naświetleniu promieniowaniem UV [9].

Proszki $YAlO_3$ dotowane chromem znalazły zastosowanie jako nowy rodzaj czerwonych pigmentów ceramicznych [10-12]. Dobra odporność chemiczna i temperaturowa pigmentów opartych o ten związek sprawia, że nadają się one bardzo dobrze do barwienia mas i szkliw ceramicznych wypalanych w wysokich temperaturach, a szczególnie do barwienia mas typu *gres porcellanato*.

W proszkach YAP syntezowanych drogą wysokotemperaturowej reakcji w fazie stałej pomiędzy tlenkiem itru i tlenkiem glinu, oprócz perowskitu itrowo-glinowego, równocześnie występują inne fazy, jak YAG i YAM. W celu otrzymania czystych i drobnych proszków $YAlO_3$, stosowano wiele mokrych metod chemicznych [13-18]. Metody zol-żel stosowane często do otrzymania proszków YAP bazują na takich prekursorach jak alkoholany [13], octany [14, 15] czy cytryniany [14]. Zastosowanie znalazła również zmodyfikowana metoda Pecchiniego, w której prekursorem były połączenia metaloorganiczne na bazie kwasu cytrynowego i glikolu etylenowego [16, 17]. Inną metodą otrzymywania YAP było spalanie azotanów itru i glinu z wykorzystaniem glicyny jako paliwa [18].

Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszym artykule jest synteza proszków YAP dotowanych chromem, które mogą być wykorzystane, jako czerwone pigmenty ceramiczne odporne na działanie wysokich temperatur. Pierwsza część przedstawionych badań dotyczy prac nad zastosowaniem niektórych mokrych metod chemicznych do przygotowania drobnoziarnistych proszków czystego YAP.

Badania

Punktem wyjścia wszystkich metod w celu wytworzenia YAP był roztwór azotanów glinu i itru powstały przez zmieszanie odpowiednich ilości roztworów kationów tak, aby zachowane zostały proporcje molowe Al:Y = 1:1. Roztwór azotanu glinu o stężeniu 1,8 $mol \cdot dm^{-3}$ otrzymano poprzez rozpuszczenie dziewięciowodnego azotanu glinu, zaś roztwór azotanu itru, 0,6 $mol \cdot dm^{-3}$ poprzez roztworzenie trójtlenku itru w stężonym kwasie azotowym.

Metoda współstrącenia-prażenia

Roztwór azotanów wprowadzano kroplami do energicznie mieszanego roztworu amoniaku (1:1), którego ilość dobrana była tak, aby końcowe pH wynosiło ok. 9. Otrzymany żel podzielono na dwie części. Jedną z nich, bez odsączania nadmiaru cieczy, przeniesiono w porcelanowej kuwecie do suszarki i suszono przez 12 h w temperaturze 70°C. Drugą porcję przemywano parokrotnie przez dekantację a następnie na lejku próżniowym do całkowitego usunięcia nadmiarowego amoniaku i azotanu amonu. Przemyty żel suszono w takich samych warunkach jak żel nieprzemyty. Preparaty otrzymane z tych prekursorów oznaczane są w dalszym tekście odpowiednio, jako W (współstrącony) oraz WP (współstrącony i przemyty).

Metoda cytrynianowa

Do roztworu azotanów wprowadzono porcjami stały, jednowodny kwas cytrynowy, którego ilość odpowiadała 50 % nadmiarowi w stosunku do całkowitej ilości kationów. Do części tak przygotowanego roztworu dodano glikol etylenowy w ilości odpowiadającej molowo ilości kwasu cytrynowego. W obydwu przypadkach ustalano odczyn roztworu na pH ≅ 8 dodając do nich odpowiednie porcje stężonego roztworu amoniaku z jednoczesną kontrolą pH. Obydwa roztwory przetrzymywano w temperaturze pokojowej przez 24 h, po czym umieszczono je w porcelanowych kuwetach w suszarce w temperaturze ok. 150°C. Roztwory te w trakcie suszenia zmieniały się z bezbarwnych poprzez żółte do ciemnobrązowych. Na tym etapie otrzymywano gęstą ciecz zastygającą w twarde ciało stałe po ostudzeniu. Ciecz ta ulegała dalszemu rozkładowi z wydzieleniem dużych ilości gazów przechodząc w porowate, czarne ciało stałe. Całkowity czas suszenia wynosił 12 h. Nie obserwowano większych różnic w zachowaniu się obydwu prekursorów w trakcie ich suszenia. W dalszym tekście preparaty otrzymane tą metodą oznaczane są, jako C (metoda cytrynianowa) oraz CG (metoda cytrynianowa + glikol etylenowy).

Metoda wersenianowa

Ze względu na bardzo nikłą rozpuszczalność kwasu wersenowego (kwas etylenodwuaminoczterooctowy – EDTA) w wodzie, pierwszym etapem było rozpuszczenie go w stężonym roztworze amoniaku. Roztwór soli amonowej kwasu wersenowego wprowadzano porcjami do energicznie mieszanego roztworu azotanów itru i glinu, zaś ostateczny odczyn roztworu ustalano stężonym amoniakiem na pH ≅ 8. Ilość moli wprowadzonego kwasu wersenowego przekraczała o 50% całkowitą ilość moli kationów. W trakcie dodawania roztworu wersenianu amonu do roztworu azotanów zaobserwowano mętnienie cieczy spowodowane wytrącaniem się niewielkich ilości fazy stałej. Pojawienie się tej fazy związane jest zapewne z procesem hydrolizy kwasu wersetowego a dodanie do roztworu amoniaku powodowało jej całkowity zanik. Do części tak przygotowanego roztworu dodano glikol etylenowy w takim samym stosunku molowym jak w przypadku kwasu wersenowego.

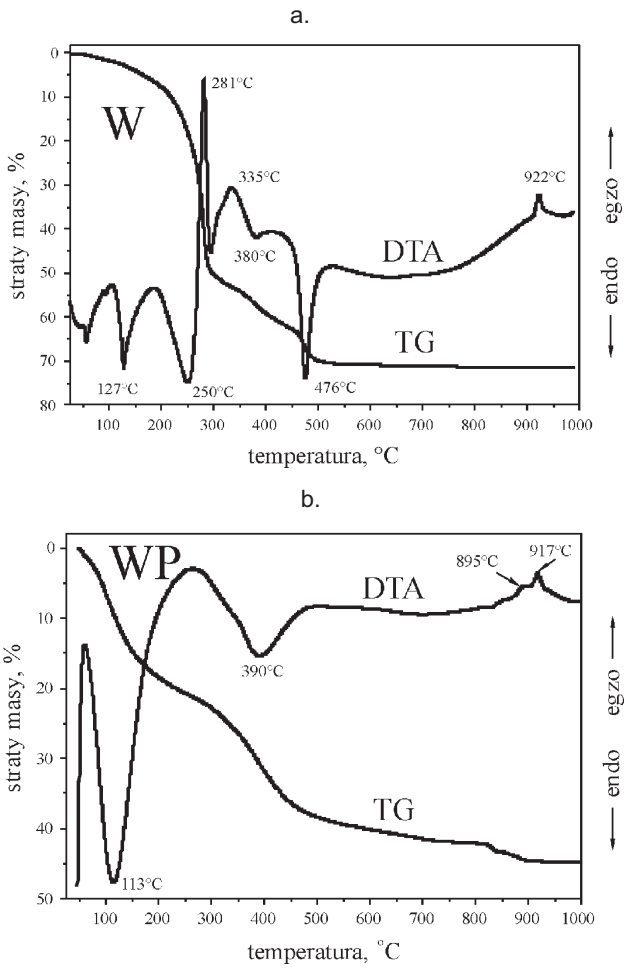
Podobnie jak poprzednio ciecze, po 24 godzinnym przetrzymaniu w temperaturze pokojowej, suszono je na porcelanowych kuwetach w temperaturze ok. 150°C. Proces rozkładu obu cieczy przebiegał praktycznie w taki sam sposób jak w metodzie cytrynianowej. Preparaty otrzymane tą metodą oznaczono symbolami E (metoda z użyciem EDTA) oraz EG (metoda z użyciem EDTA i glikolu etylenowego).

Wszystkie prekursory otrzymane opisanymi powyżej sposobami wysuszono, roztarto w moździerzu, po czym poddano termicznej analizie różnicowej połączonej z pomiarami termograwimetrycznymi (STA-SDT 2960, TA-Instruments). Niewielkie ilości proszków prażono osobno w platynowych tyglach w temperaturach od 700 do 1600°C przy prędkości narastania temperatury równej 6°C·min^{-1} oraz jednogodzinnym okresem przetrzymywania w maksymalnej temperaturze. Analiza dyfrakcyjna promieniowania rentgenowskiego posłużyła do identyfikacji fazowej otrzymanych proszków (X`Pert Pro, Panalytical). Stosunek ilościowy określonych faz a także ich parametry sieciowe określono, poddając otrzymane dyfraktogramy analizie metodą Rietvelda. Obserwacji morfologii proszków dokonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (Nova Nanosem 200, FEI Company).

Wyniki badań i dyskusja

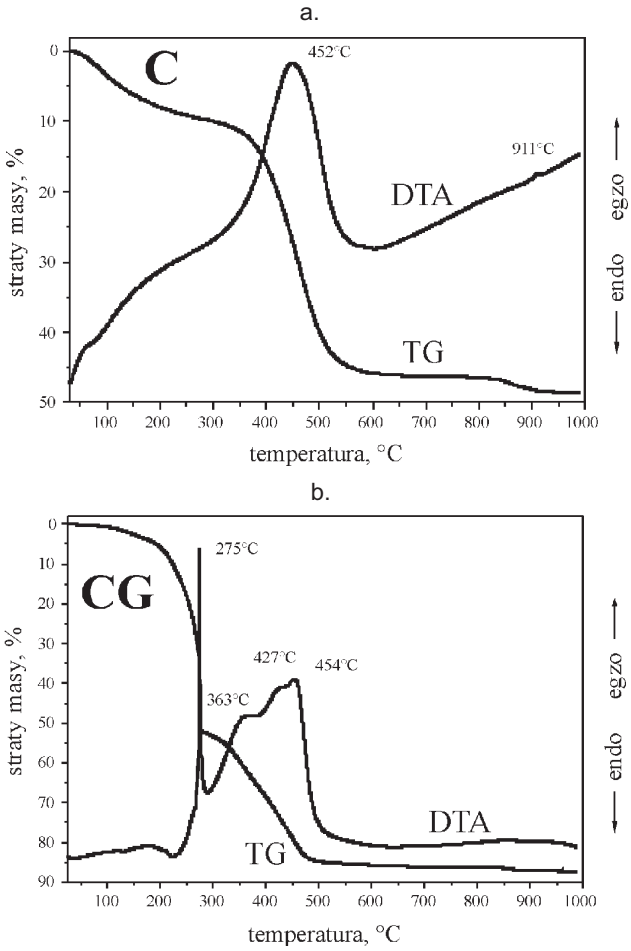
Analiza termiczna

Rysunek 1 przedstawia krzywe termiczne różnicowe (DTA) oraz termograwimetryczne (TG) uzyskane w trakcie ogrzewania współstrąconego żelu, będącego prekursorem próbek serii W (rys. 1a) oraz żelu współstrąconego i odmytego – prekursora serii WP (rys. 1b). Porównanie obu wykresów jednoznacznie wskazuje na istotny wpływ procesu przemywania na sposób rozkładu termicznego prekursora. W przypadku prekursora serii W widoczne jest szereg niskotemperaturowych efektów cieplnych, poniżej 281°C, które mogą być przypisane m. in. przemianom polimorficznym oraz rozkładowi azotanu amonu powstającego w trakcie reakcji współstrącenia. Kolejne efekty cieplne, oraz odpowiadające im ubytki masy, związane są zapewne z rozkładem termicznym różnego rodzaju połączeń kationów itru i glinu np. z grupami hydroksylowymi lub azotanowymi. Słaby egzotermiczny pik w 922°C przypisać można krystalizacji jednego z tlenków pojedynczych lub podwójnych. Podobny efekt, w zakresie



Rys. 1. Krzywe DTA i TG prekursora współstrąconego W (a) i współstrąconego oraz odmytego WP (b)

temperatur od 900 do 950°C, obserwowano w trakcie analizy termicznej prekursorów otrzymywanych także innymi metodami [2, 15]. W przypadku usunięcia z żelu azotanu amonu (preparat WP) widoczne są dwa efekty endotermiczne, w 113 i 390°C, połączone ze stratami masy. Odpowiadają one zapewne, odpowiednio odwodnieniu żelu oraz rozkładowi połączeń kationowo-hydroksylowych. W porównaniu z prekursorem poprzedniej serii (W), widoczne są nie jeden, a dwa piki egzotermiczne w 895 i 917°C, co może świadczyć o niejednorodności próbki. Kolejną różnicą pomiędzy współstrąconymi prekursorami jest to, że w próbce przemytej WP, powyżej temperatury 800°C obserwuje się dodatkowe ubytki masy. Wskazuje to na tworzenie się znacznie silniejszych połączeń kationów z grupami hydroksylowymi niż ma to miejsce w próbce nieprzemywanej, W.



Rys. 2. Krzywe DTA i TG prekursora cytrynianowego C (a) i cytrynianowego z dodatkiem glikolu etylenowego CG (b)

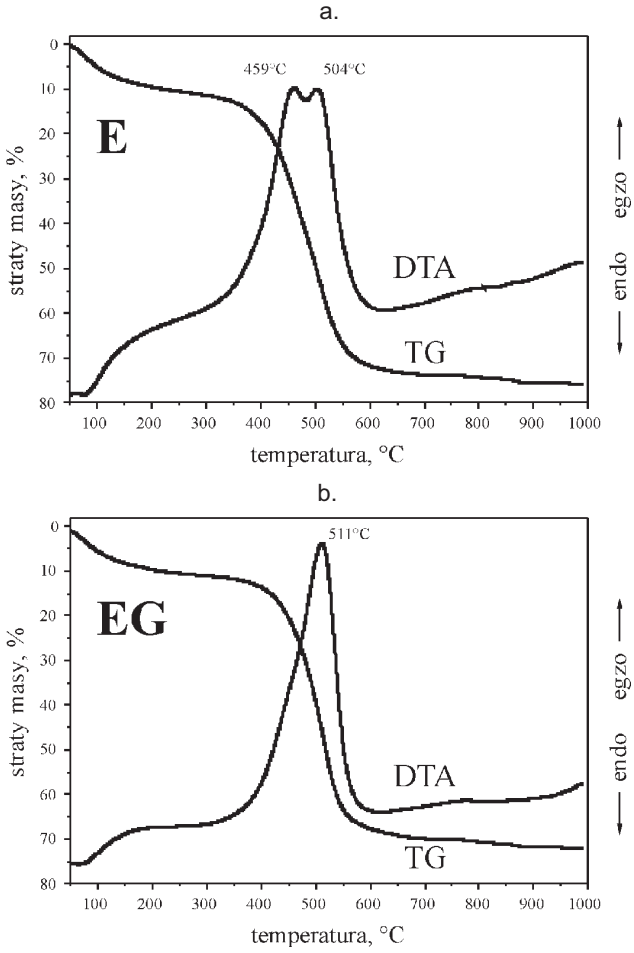
Krzywe analizy DTA i TG prekursorów otrzymanych metodą cytrynianową prezentuje rys. 2. Na krzywej DTA opisującej zachowanie się prekursora otrzymanego metodą cytrynianową, rys. 2a, widoczny jest jeden duży efekt egzotermiczny, 452°C, odpowiadający równie intensywnemu ubytkowi masy. Reakcją wywołującą ten efekt jest rozkład połączeń organometalicznych powiązany ze spalaniem pozostałości organicznych, w tym również węgla. Podobnie jak poprzednio, obserwuje się także niewielki efekt egzotermiczny w 911°C. Przedstawione krzywe, zwłaszcza TG, pozostają w dobrej zgodności z podobnymi wynikami dla prekursorów otrzymywanych metodą cytrynianową [16]. Dodatek glikolu etylenowego do cytrynianowego prekursora CG, zmienia istotnie obraz krzywych, tak DTA, jak i TG (rys. 2b). Oprócz egzotermicznego piku w 454°C widocznych jest kilka efektów egzotermicznych mających miejsce w niższych temperaturach – 427, 363 oraz 275°C. Może to świadczyć o większej złożoności połączeń organometalicznych niż w prekursorze otrzymanym bez dodatku glikolu. Silnie egzotermiczny efekt w 275°C spowodowany jest zapewne reakcją spalania czysto organicznej fazy.

Podobny charakter, jak w próbce C, mają krzywe DTA i TG preparatów otrzymanych metodą wersenianową (rys. 3). Widoczne są dwa nakładające się na siebie duże efekty egzotermiczne; w przypadku preparatu EG wskazuje na to swoista asymetria tego piku, połączone ze znacznymi stratami masy. W obydwu przypadkach efekty te pojawiają się w temperaturach pomiędzy 450 a 520°C. Ich pochodzenie można przypisać reakcjom utleniania prekursorów metaloorganicznych z utworzeniem odpowiednich połączeń tlenkowych. W przeciwieństwie do preparatu CG, dodatek glikolu etylenowego do prekursora wersenianowego (preparat EG) nie powodował powstania substancji ulegających gwałtownemu spalaniu w niższych temperaturach.

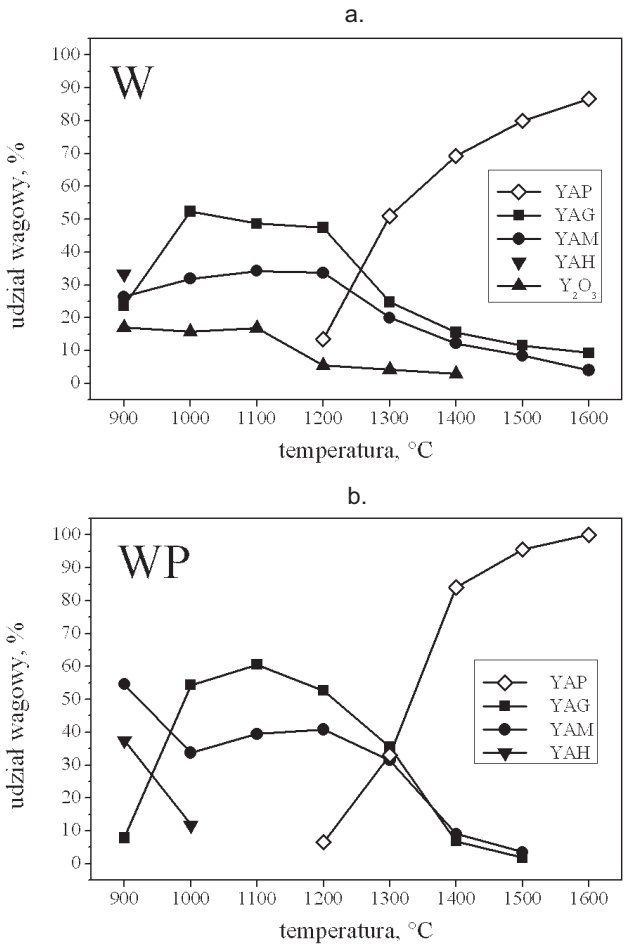
Badania strukturalne

W większości przypadków preparaty prażone przez 1 godzinę w 700 i 800°C wykazują obecność jedynie fazy amorficznej; fazy krystaliczne pojawiają się dopiero w proszkach prażonych w 900°C. Związkami pojawiającymi się w tej temperaturze, we wszystkich badanych proszkach, są: granat itrowo glinowy YAG, jednoskośny YAM oraz faza odpowiadająca stechiometrią $YAlO_3$, lecz nie o strukturze perowskitu, a o strukturze heksagonalnej (YAH). Związek ten określany jest w literaturze jako nietrwały termodynamicznie (powyżej 1000°C przechodzi w YAP) i pojawiający się zazwyczaj w specyficznych warunkach [19].

Nieco odmienna sytuacja ma miejsce w przypadku metody współstrącenia-prażenia w wersji pomijającej etap przemywania (W). Już w temperaturze 700°C, obok fazy amorficznej można zaobserwować pojawienie się niewielkich ilości tlenku itru. Wzrost temperatury prażenia do 800°C prowadzi do wzrostu ilości Y_2O_3, bez pojawienia się innych faz krystalicznych; rośnie również nieznacznie wielkość jego krystalitów – od 8 do 11 nm. Kolejne fazy: YAG, YAM i YAH pojawiają się w proszku W, a także w proszku WP prażonych przez 1 h w 900°C. Dalszy wzrost temperatury prażenia prowadzi do wzrostu zawartości YAG i YAM kosztem fazy amorficznej, a następnie do pojawienia się fazy perowskitowej; w obu przypadkach ma to miejsce w 1200°C. Obecności fazy YAP towarzyszy spadek zawartości innych związków. W proszku WP, powyżej tej temperatury obserwuje się szybszy przyrost zawartości fazy YAP; w 1500°C jego zawartość wynosi ponad 95%. W przypadku proszku W tlenek itru znika dopiero po prażeniu w 1500°C, a fazy YAG i YAM są obecne nawet w 1600°C. Obserwowany efekt przypisać można obecności azotanu amonu w pierwotnym żelu. Rozkład tej soli wraz z towarzyszącym mu pojawieniem się fazy ciekłej destrukcyjnie wpływa na jednorodność żelu; możliwe jest jego selektywne rozpuszczanie się w stopionej soli, co w konsekwencji prowadzi do podwyższenia temperatury syntezy fazy perowskitowej. Opisaną ewolucję składów fazowych proszków W i PW prażonych przez 1 go-



Rys. 3. Krzywe DTA i TG prekursora wersenowego E (a) i wersenowego z dodatkiem glikolu etylenowego EG (b)



Rys. 4. Ewolucja składów fazowych proszków W i WP prażonych przez 1 godzinę w różnych temperaturach

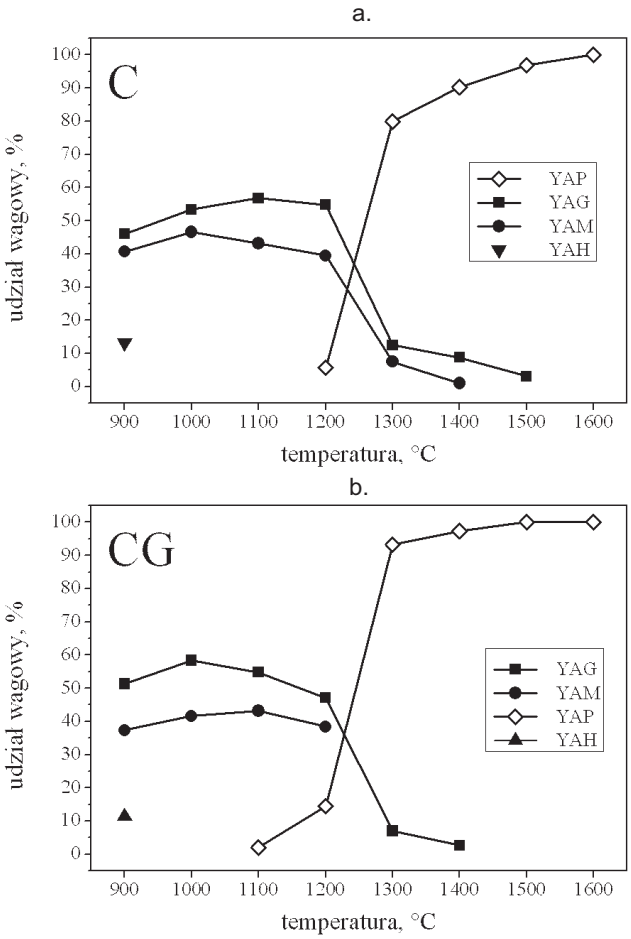
dzinę w różnych temperaturach ilustrują wykresy, na których przedstawiono zmiany udziałów wagowych faz krystalicznych w prażonych proszkach (rys. 4).

Podobną ewolucję składów obserwuje się w przypadku proszków otrzymanych z prekursorów zawierających kwas cytrynowy – C oraz CG (rys. 5). W tych dwóch seriach proszków, jedynie w temperaturze 900°C występuje, oprócz YAG i YAM, $YAlO_3$ o strukturze heksagonalnej. Porównanie obu wykresów wyraźnie wskazuje na pozytywny wpływ obecności glikolu na syntezę fazy YAP – pojawia się ona w niższej temperaturze (1100°C) niż w proszku C (1200°C). Niższa jest również minimalna temperatura, w której proszki składają się wyłącznie z fazy $YAlO_3$; 1500°C w przypadku serii CG oraz 1600°C w proszkach serii C.

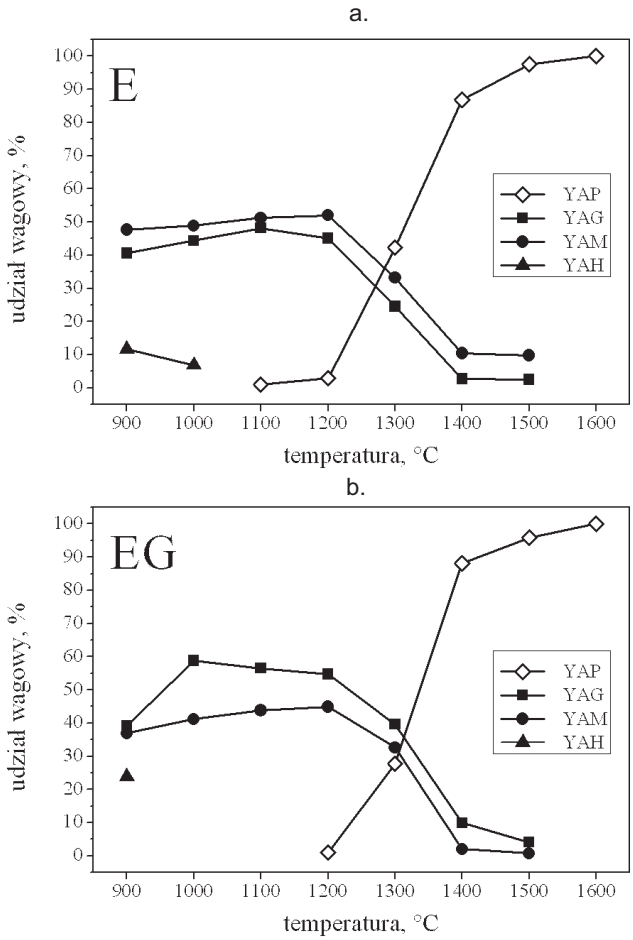
Zmiany ilościowe poszczególnych faz w proszkach E oraz EG, widoczne na wykresach przedstawionych na rys.6, mają również taki sam charakter jak w poprzednich seriach. W pierwszym etapie z fazy amorficznej powstają YAG i YAM i niewielkie ilości YAH a w dalszej kolejności YAP. Podobną sekwencję powstawania faz itrowo-glinowych obserwowano także w preparatach otrzymywanych z prekursorów organometalicznych [17].

Rys. 7 ukazuje temperaturowe zmiany objętości komórek elementarnych faz YAG oraz YAM obecnych w proszkach wszystkich serii. Widoczne jest, że objętości komórki elementarnej obu faz, a zatem i ich składy chemiczne, zmieniają się w sposób ciągły wraz z temperaturą prażenia proszków. Dane na temat wielkości komórki elementarnej granatu itrowo-glinowego dostępne w literaturze zawierają się w przedziale od 1728,00 do 1738,43·10^6 pm^3, przy czym wielkość określana jako najbardziej wiarygodna wynosi 1731,85·10^6 pm^3 [20]. Z przedstawionego wykresu wynika, że skład chemiczny fazy YAG otrzymanej w niższych temperaturach daleki jest od stechiometrycznego, zaś wzrost temperatury sprzyja dążeniu tej fazy do składu odpowiadającego $Y_3Al_5O_{12}$. Podobne zachowanie obserwuje się w przypadku fazy YAM. Literaturowe wartości objętości komórki elementarnej tego związku zawierają się w przedziale od 815,09 do 836,21·10^6 pm^3 z wartością 813,79·10^6 pm^3 jako najbardziej prawdopodobną [21]. Z wykresu na rys. 7 wynika zatem, że i ta faza dąży do składu stechiometrycznego wraz ze wzrostem temperatury.

Przyczyny dużego odstępstwa od stechiometrii obu faz należy upatrywać w specyficznych warunkach syntezy tych związków. Można założyć, że w całej objętości amorficznego prekursora występującego w temperaturach poniżej 900°C lokalne stosunki ilościowe kationów itru i glinu wynoszą w przybliżeniu 1:1. Krystalizujące z tego prekursora fazy YAG i YAM powstawać będą w warunkach względnego nadmiaru, czy też względnego niedomiaru, jednego ze składników. Ponieważ stosunek stechiometryczny itru do glinu w przypadku granatu $Y_3Al_5O_{12}$ wynosi 0,6 czyli mniej niż 1, powstająca faza będzie miała względny nadmiar itru. Ze względu na znacznie większy promień jonowy itru niż

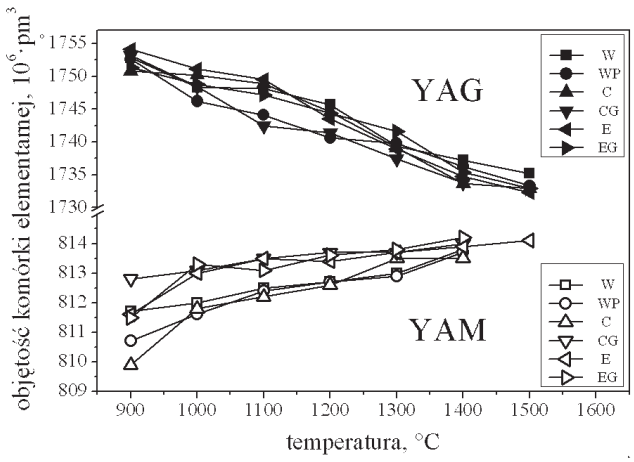


Rys. 5. Ewolucja składów fazowych proszków C i CG prażonych przez 1 godzinę w różnych temperaturach



Rys. 6. Ewolucja składów fazowych proszków E i EG prażonych przez 1 godzinę w różnych temperaturach

glinu – 104 pm w stosunku do 67,5 pm w odpowiednich otoczeniach anionowych, należy spodziewać się, że taka faza będzie charakteryzowała się większą objętością komórki elementarnej niż faza ściśle stechiometryczna. W przypadku fazy $Y_4Al_2O_9$ mamy do czynienia z wręcz przeciwną sytuacją. Stosunek molowy itru do glinu w tym związku wynosi 2, więc powstająca faza powinna mieć względny nadmiar glinu i cechować się mniejszą komórką elementarną niż związek stechiometryczny. Przedstawione fakty pozostają w bardzo dobrej zgodności z danymi eksperymentalnym



Rys. 7. Zmiany objętości komórek elementarnych faz YAG i YAM w zależności od temperatury

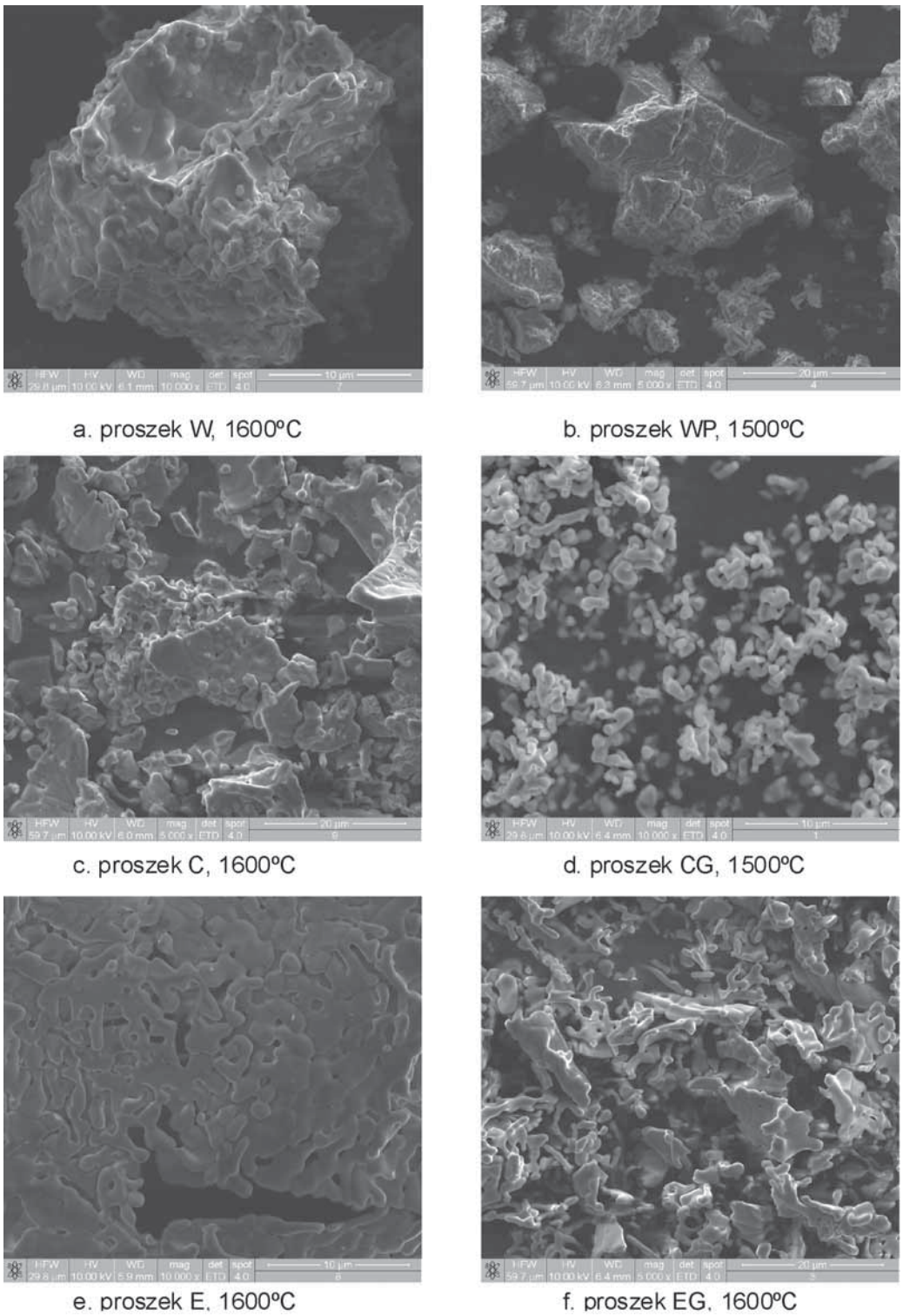
przedstawionymi na rys. 7.

Jak wynika również z tego wykresu zmiany objętości komórek elementarnych faz YAG i YAM we wszystkich badanych seriach nie różnią się istotnie miedzy sobą. Świadczy to jednoznacznie o tym, że obecność węgla w prekursorach otrzymanych z połączeń metaloorganicznych nie wpływa, w badanym zakresie temperatur, na stechiometrię tych związków.

Faza perowskitowa YAP bez względu na metodę otrzymywania cechowała się stałością objętości komórki elementarnej wynoszącej $(203{,}4 \pm 0{,}1)\cdot 10^6$ pm^3. Wielkość ta dobrze odpowiada danym literaturowym; jako najbardziej wiarygodna podawana jest wartość równa $203{,}41\cdot 10^6$ pm^3 [22]. Brak wyraźnego odstępstwa od stechiometrii w przypadku $YAlO_3$ związany jest, oprócz ograniczeń strukturalnych z faktem, iż faza ta powstaje dopiero w wysokich temperaturach sprzyjających szybkiemu wyrównywaniu się różnic w stężeniach odpowiednich składników chemicznych.

Obserwacje mikroskopowe (SEM)

Mikrofotografie zamieszczone na rys. 8a–f ilustrują morfologie proszków $YAlO_3$ uzyskanych wszystkimi metodami opisanymi w poprzednim rozdziale. Czas prażenia w każdym przypadku wynosił 1h zaś temperatury prażenia poszczególnych proszków zmieniały się w zależności od zastosowanej metody; stosowano minimalne temperatury, w których poszczególne proszki składały się wyłącznie z fazy



Rys. 8. Morfologia proszków otrzymanych różnymi mokrymi metodami chemicznymi

perowskitowej. Rys. 8a prezentuje morfologię proszku W prażonego w 1600°C. Widoczne są duże, prawie nieporowate izometryczne agregaty o nieregularnych kształtach i średniej wielkości ok. 10 μm złożone z mniejszych ziaren ok. 1 μm. Kształty granic pomiędzy mniejszymi ziarnami wskazują, że ziarna w obrębie agregatu uległy procesowi spiekania. Podobnie prezentuje się morfologia proszku otrzymanego metodą współstrącenia-prażenia z odmytego prekursora (WP) prażonego w 1500°C. Od poprzedniego proszku różnił się on jedynie wielkością najmniejszych ziaren, ok. 0,5 μm, jak i porowatością agregatów, co wydaje się być konsekwencją niższej temperatury prażenia.

Proszek otrzymany metodą cytrynianową, C, prażony w 1600°C składa się z ziaren będących, podobnie jak poprzednio, agregatami o średniej wielkości ok. 7 μm, które tworzą mniejsze ziarna, ok. 0,5 μm (rys. 8c). Zastosowanie glikolu etylenowego, jako dodatku w preparatyce metodą cytrynianową, CG, całkowicie zmienia morfologię proszku; mikrofotografia na rys. 8.d ukazuje pokrój ziaren w proszku CG prażonym w 1500°C. Proszek ten składa się z relatywnie niewielkich (średnia wielkość ok. 3 μm) agregatów złożonych co najwyżej z kilku pojedynczych ziaren o wielkości nie przekraczającej 0,5 μm. Mniejsze ziarna mają wyraźnie obłe kształty, co sugeruje obecność przejściowej fazy ciekłej. Brak dużych, silnie spieczonych agregatów wskazuje, że pojedyncze ziarna w trakcie obróbki cieplnej są od siebie odseparowane. Stan taki może być skutkiem powstawania dużej ilości gazów w trakcie rozkładu fazy organicznej (rys. 2).

Proszek E, pomimo podobnego zachowania się organometalicznego prekursora w trakcie ogrzewania jak w preparacie C (rys. 2 i 3), składa się ze znacznie większych ziaren fazy perowskitowej (rys. 8e). Agregaty obecne w tym proszku osiągają wielkość nawet 50 μm, są mocno porowate i złożone z mniejszych ziaren, o wielkości ok. 1 μm. Pojedyncze, mniejsze ziarna są izometryczne lub wydłużone, o obłych kształtach, co w tym drugim przypadku jest wynikiem łączenia się ziaren ze sobą. Mikrostruktura agregatów jest typu wermikularnego. Podobnie jak w proszku CG, również i w tym przypadku dodatek glikolu etylenowego do roztworu wyjściowego, EG, skutkuje istotnym spadkiem wielkości agregatów (rys. 8f).

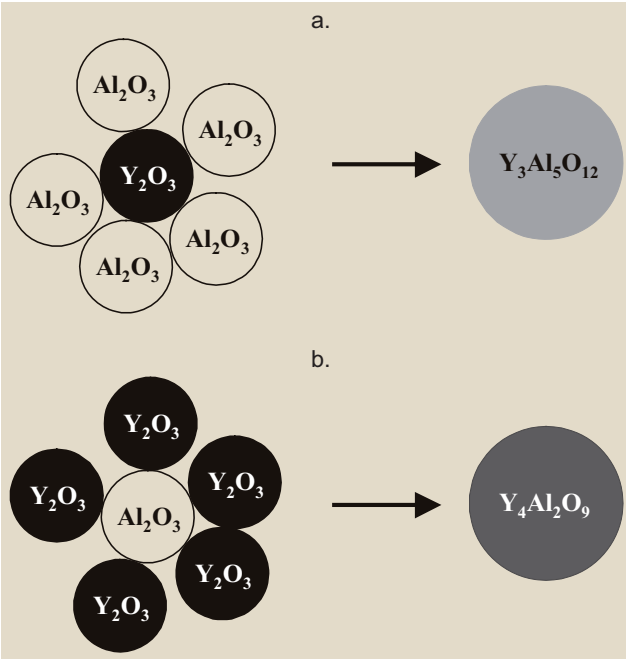
Nie obserwuje się agregatów większych niż ok. 10 μm przy takiej samej wielkości tworzących je ziaren, ok. 1 μm. Te mniejsze ziarna, oprócz większych, porowatych agregatów tworzą mniejsze kilkuziarnowe połączenia o nieizometrycznych kształtach.

Mechanizm powstawania YAP

Analiza zmian składów fazowych w proszkach prażonych w różnych temperaturach, (rys.4-6), jednoznacznie wskazuje na powstawanie perowskitu, $YAlO_3$, w wyniku bezpośredniej reakcji pomiędzy fazami YAG i YAM:

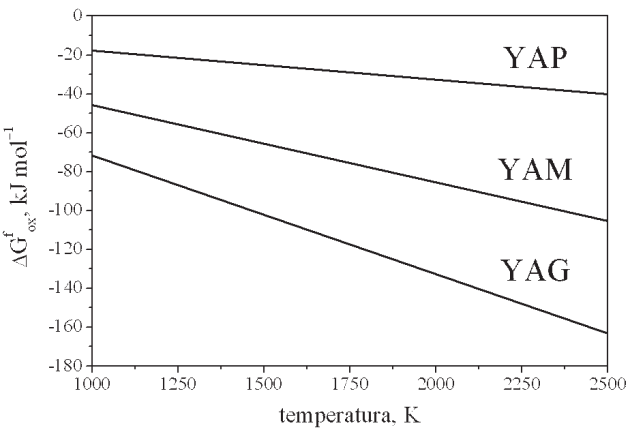
$$Y_3Al_5O_{12} + Y_4Al_2O_9 = 7\ YAlO_3 \qquad (1)$$

Krystalizacja związków YAG i YAM w stosunkowo niskich temperaturach związana jest zapewne z niewielkimi fluktuacjami składu chemicznego. Można założyć, że lokalnie mogą wystąpić sytuacje schematycznie przedstawione na rys. 9a i b. Na rysunku tym umownie oznaczono fragmenty bogatsze w glin i itr. W pierwszym przypadku, lokalny nadmiar substancji bogatszej w glin skutkuje krystalizacją związku o wyższym stosunku molowym glinu do itru, czyli $Y_3Al_5O_{12}$. W przeciwnym przypadku, rys. 9b, powstaje jednoskośny $Y_4Al_2O_9$.



Rys. 9. Schemat wpływu fluktuacji składu chemicznego w amorficznym prekursorze na przebieg reakcji powstawania faz krystalicznych: a) lokalny nadmiar itru, b) lokalny nadmiar glinu

Przyczyną powstawania faz YAG i YAM, pomimo nieodpowiedniej stechiometrii substratu, są właściwości termodynamiczne podwójnych tlenków itrowo-glinowych. Rys. 10 przedstawia temperaturową zależność molowych entalpii swobodnych tworzenia z tlenków, ΔG^f_{ox}, dla wszystkich trzech faz z układu Y_2O_3-Al_2O_3 [23]. Widoczne jest, że w zakresie temperatur od 727 do 2227°C, najniższą wartość entalpii swobodnej ma granat itrowo-glinowy – $Y_3Al_5O_{12}$. Związek ten jest zatem fazą termodynamicznie najtrwalszą w tym zakresie temperatur. Mniej trwałymi fazami są kolejno jednoskośny $Y_4Al_2O_9$ (YAM) oraz faza perowskitowa (YAP), co oznacza, że w przypadku bezpośredniej reakcji z tlenków termodynamicznie uprzywilejowane jest powstanie fazy YAG a następnie YAM i YAP.



Rys. 10. Zależność entalpii swobodnej tworzenia z tlenków, ΔG_{ox}, dla faz itrowo-glinowych. Wykres utworzony na podstawie danych zawartych w pracy [23]

Temperaturowe zależności ΔG^f_{ox} odpowiednich faz w postaci numerycznej przybierają odpowiednio formy:

$$\Delta G^f_{ox}(YAP) = -2{,}817 - 0{,}015 \cdot T \qquad (2a)$$

$$\Delta G^f_{ox}(YAM) = -5{,}733 - 0{,}040 \cdot T \qquad (2b)$$

$$\Delta G^f_{ox}(YAG) = -10{,}567 - 0{,}061 \cdot T \qquad (2c)$$

gdzie: T – jest temperaturą absolutną zaś wielkość entalpii swobodnej wyrażona jest w $kJ \cdot mol^{-1}$. Posługując się przedstawionymi zależnościami, określono temperaturową zależność entalpii swobodnej reakcji (1) prowadzącej do utworzenia fazy perowskitowej YAP:

$$\Delta G_r = 7 \cdot (-2{,}817 - 0{,}015 \cdot T) - (-5{,}733 - 0{,}040 \cdot T) - (-10{,}567 - 0{,}061 \cdot T) = -3{,}419 - 0{,}004 \cdot T \qquad (3)$$

Jak wynika z równania (3) wartość entalpii swobodnej tej reakcji, bez względu na wartość temperatury, jest ujemna, co oznacza, że może ona swobodnie zachodzić w całym zakresie stosowanych temperatur. Oczywiście o samym zajściu tej reakcji jak i jej postępie decydować będą względy kinetyczne wynikające między innymi z możliwości zachodzenia w układzie innych reakcji. Fakt ten wydaje się mieć potwierdzenie w obserwowanych zmianach składu fazowego prażonych proszków (rys. 4÷6). Widoczne jest, że pojawienie się fazy YAP ma zazwyczaj miejsce w temperaturze o 100°C wyższej niż temperatura, w której obserwuje się maksymalną zawartość faz YAG i YAM. Można, zatem stwierdzić, że do reakcji pomiędzy tymi związkami dochodzi dopiero wtedy, gdy skończą się reakcje ich syntezy, w których prekursorem może być trudna do identyfikacji faza amorficzna.

Uzupełnieniem powyższych rozważań termodynamicznych może być również analiza diagramu fazowego układu Y_2O_3-Al_2O_3 [24]. Jak z niego wynika, oprócz składu ściśle stechiometrycznego, YAP współistnieje zawsze z jedną z dwóch faz: YAG lub YAM. Oznacza to, że w przypadku nawet niewielkich odstępstw od stechiometrii oprócz $YAlO_3$ pojawi się w układzie inny tlenek podwójny, którego skład chemiczny jak i ilość zależna jest od wielkości tego odstępstwa. W przypadku preparatyki będącej przedmiotem prezentowanych badań, całkowite ilości użytych substancji

odpowiadają stechiometrii $YAlO_3$ - można, zatem spodziewać się, że naturalną konsekwencją wystąpienia lokalnych fluktuacji składu chemicznego będzie pojawienie się co najmniej dwóch faz: YAM i YAG i ewentualnie YAP, a nie mieszaniny YAP i któregoś z tlenków: Y_2O_3 bądź Al_2O_3.

Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań jednoznacznie wskazują na możliwość otrzymania czystej fazy perowskitu itrowo-glinowego przy użyciu szeregu mokrych metod chemicznych. Minimalna temperatura prażenia niezbędna do syntezy fazy perowskitowej wynosi 1500°C, co wydaje się być konsekwencją mechanizmu syntezy tej fazy. Bez względu na metodę preparatyki, pierwszym etapem procesu jest synteza granatu itrowo-glinowego (YAG) oraz podwójnego tlenku itrowo-glinowego o strukturze jednoskośnej (YAM), do czego przyczyniają się lokalne fluktuacje stężenia itru i glinu w amorficznym prekursorze. Proces syntezy fazy perowskitowej polega następnie na bezpośredniej reakcji w ciele stałym pomiędzy fazami YAG i YAM. Przemawiają za tym zarówno względy strukturalne jak termodynamiczne. W zależności od rodzaju prekursora, można otrzymać proszki o zróżnicowanej morfologii, ze względu na kształty jak i wielkość ziaren.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa wyższego – Nr 3 T08D 051 27.

Literatura

[1] I. Warshaw I., R. Roy, Stable and metastable equilibria in the systems Y_2O_3-Al_2O_3 and Gd_2O_3-Fe_2O_3, J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959) 434-438.

[2] J.S. Abell, I.R. Harris, B. Cockayne, B. Lent, An investigation of phase stability in the Y_2O_3-Al_2O_3 system, J. Mat. Sci., **9** (1974) 527-537.

[3] B. Cockayne, The uses and enigmas of the Al_2O_3-Y_2O_3 phase system, J. Less-Com. Met., **114** (1985) 199-206.

[4] M.J. Weber, Optical spectra of Ce^{3+} and Ce^{3+}-sensitized fluorescence in $YAlO_3$, J. Appl. Phys., **44** (1973) 3205-3208.

[5] S. Baccaro, K. Blazek, F. de Notaristefani, P. Maly, J.A. Mares, R.Pani, R. Pellegrini, A. Soluri, Scintillation properties of YAP: Ce, Nucl. Instrum. Meth., **A361** (1995) 209-215.

[6] M. Harada, K. Sakurai, K. Saitoh, S. Kishimoto, Fast signal processing of a yttrium–aluminum–perovskite:Ce detector for synchrotron x-ray experiments, Rev. Sci. Instrum.,**72** (2001) 4308-4311.

[7] M. Malinowski, R. Piramidowicz, Z. Frukacz, G. Chadeyron, R.Mahiou, M.F. Joubert, Spectroscopy and upconversion processes in $YAlO_3$:Ho^{3+} crystals, Opt. Mater., **12** (1999) 409-423.

[8] C. D'Ambrosio, F. De Notaristefani, H. Leutz, D. Puertolas, E. Rosso, Crystalline $YAlO_3$ as a novel window for photodetectors, Nucl. Instrum. Meth., **A454** (2000) 221-226.

[9] Y. Kawab, A. Yamanaka, H. Horiuchi, H. Takashima, E. Hanamura, Luminescence of color centers formed in alkali-earth-doped yttrium orthoaluminate crystals, J. Lumin., **121** (2006) 517-526.

[10] Y. Marinova, J.M. Hohemberger, E. Cordoncillo, P. Escribano, J.B. Carda, Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments, J. Eur. Ceram. Soc., **23** (2003) 213-220.

[11] M. Shirpour, M.A. Faghihi-Sani, A. Mirhabibi, Synthesis and study of a new class of red pigments based on perovskite $YAlO_3$ structure, Ceramics Int. **33** (2007) 1427-1433.

[12] E. Stobierska, J. Lis, M. Bućko, A. Gubernat, Ceramic pigments with perovskite structure, Adv. Sci. Tech. **45** (2006) 276-280.

[13] P.A. Tanner, P.-T. Law, K.-L. Wong, L. Fu, Preformed sol-gel synthesis and characterization of $YAlO_3$, J. Mat. Sci., **38** (2003) 4857-4861.

[14] J.-R. Lo, T.-Y.Tseng, Phase development and activation energy of the Y_2O_3-Al_2O_3 system by a modified sol-gel process, Mat.Chem.Phys., **56** (1998) 56-62.

[15] G. Gowda, Synthesis of yttrium aluminates by the sol-gel process, J. Mat. Sci. Lett., **5** (1986) 1029-1032.

[16] M. Harada, A. Ue, M. Inoue, X. Guo, K. Sakurai, Formation of yttrium aluminum perovskite fine powders by a polymerized complex method, J. Mater. Sci. Lett., **20** (2001) 741-742.

[17] M. Harada, M. Goto, Synthesis of Y-Al-O compounds by a polymer complex method, J. Alloys Compds., **408–412** (2006) 1193–1195.

[18] S. D. Han, S.P. Khatkar, V.B. Taxak, D. Kumar, J.-Y. Park, Combustion synthesis and luminescent properties of Eu^{3+}-doped $LnAlO_3$ (Ln =Y and Gd) phosphors, Mat. Sci. Eng. **B127** (2006) 272-275.

[19] S.-M. Sim, K.A. Keller, T.-I. Mah, Phase formation in yttrium aluminum garnet powders synthesized by chemical methods, J. Mat. Sci. **35** (2000) 713-717.

[20] karta ICDD nr 33-0040.

[21] karta ICDD nr 34-0368.

[22] karta ICDD nr 33-0041.

[23] Z. Jin, Q. Chen, An assessment of the $AlO_{1.5}$ – $YO_{1.5}$ system, Calphad **19** (1995) 69-79.

[24] M. Medraj, R. Hammond, M.A. Parvez, R.A.L. Drew, W.T. Thompson, High temperature neutron diffraction study of the Al_2O_3–Y_2O_3 system, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 3515-3524.