

WYSPOWY DIAGRAM FAZOWY DLA NANOKRYSTAŁÓW

ISLAND PHASE DIAGRAM FOR NANOCRYSTALS

Paweł E. Tomaszewski

*Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk,
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
e-mail: petomasz1@wp.pl*

Abstract
Wprowadzenie
1. Konstrukcja diagramu
2. Wyspowy diagram fazowy
3. Diagram fazowy $Y_2Si_2O_7$
Uwagi końcowe
Piśmiennictwo cytowane

Dr Paweł E. Tomaszewski Fizyk-krytalograf, zajmuje się dyfrakcyjnymi badaniami strukturalnych przemian fazowych w kryształach i nanokryształach. Śledzi i komentuje błędy w publikacjach naukowych. Biograf prof. Jana Czochralskiego.



<https://orcid.org/0000-0002-6688-7762>

ABSTRACT

The new form of the phase diagram is proposed for nanocrystals. This diagram shows the regions of the calcination temperature required to obtain the nanocrystals of given range of crystallite size. This explains why the temperature induced phase transitions are not possible in some crystals. However, the change of crystallite size can induce the phase transition.

Keywords: phase diagram, nanocrystals, phase transitions, silicates

Słowa kluczowe: diagram fazowy, nanokryształy, przemiany fazowe, krzemiany

WPROWADZENIE

Dokładniejsza analiza wielu prac o przemianach fazowych w kryształach opublikowanych w ostatnich latach wskazuje na konieczność nowego spojrzenia na (przynajmniej) część danych i ich interpretację.

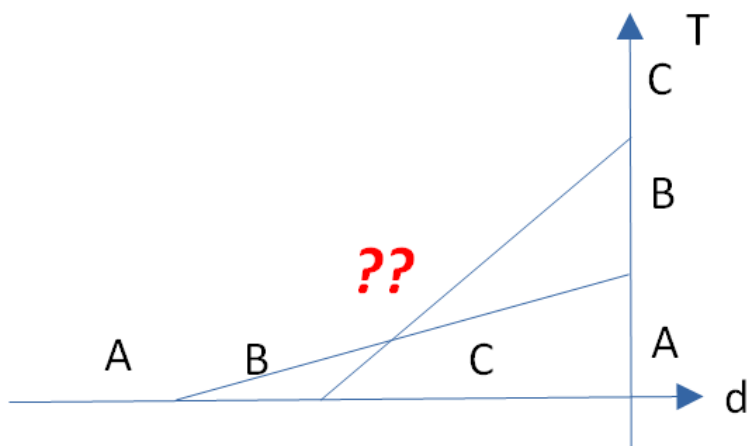
Autorzy wielu prac nie zastanawiają się na tym, że w rzeczywistości otrzymują nanokryształy, a nie kryształy lite (objętościowe). Dopiero analiza sposobu otrzymywania opisywanych materiałów wyraźnie wskazuje na fakt tworzenia próbek nanokrystalicznych. Wprawdzie wygrzewanie w wysokich temperaturach sprawia, że kryształy mogą być dość duże (poza górną granicą uznania za nanokryształy), ale otrzymany materiał nie powinien być uważany za fazę wysokotemperaturową, a tylko za fazę *wysokorozmiarową*¹. Sprawa ma szczególne znaczenie, gdy rozpatrywana jest zmiana symetrii otrzymanych kryształów w zależności od temperatury wygrzewania. Wydaje się bowiem, że niektórzy autorzy [1] zapominają, że wygrzewanie próbki w stałej temperaturze i przez długi czas, nie jest tym samym co pomiar w zmiennej temperaturze (przy ogrzewaniu lub chłodzeniu próbki²). Takie błędne utożsamienie obu rodzajów temperatur prowadzi do błędnego ustalenia sekwencji faz badanego (nano)materiału.

1. KONSTRUKCJA DIAGRAMU

Jeśli więc w publikacji jest mowa o *wygrzewaniu* próbek (kalcynacji lub spiekaniu) i podane zostają jakieś temperatury "przemian", to należy wykonać typowy diagram przemian rozmiarowych (rozmiar-temperatura). Jeśli nie podano wielkości ziaren dla próbek wygrzewanych w kolejnych, coraz wyższych temperaturach, to na osi odciętych umieszczamy tylko informacje o symetrii od lewej do prawej odpowiednio dla danych z niższych temperatur wygrzewania do wyższych. Kolejność faz na osi rzędnych przyjmujemy zgodnie z sugestią autorów czyli według temperatur wygrzewania opisanych jako „zwykłe” temperatury. Okazuje się wówczas, że nie jest możliwe narysowanie spójnego obrazu sytuacji fazowej (patrz Rys. 1).

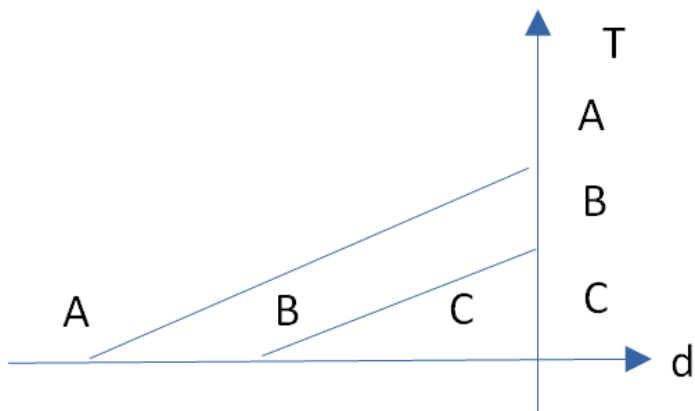
¹ określenie „faza wysokotemperaturowa” odnosi się do fazy występującej w wysokich temperaturach i dostępnej wyłącznie przez grzanie próbki w procesie (kwazi)ciągłym. Jeśli natomiast próbka podlega długiemu wygrzewaniu w określonej temperaturze, to dla tak otrzymanej fazy kryształu powinno się stosować termin „faza wysokorozmiarowa”; faza ta ma bowiem kryształy o większych rozmiarach niż przed wygrzewaniem.

² krótkie zatrzymanie ogrzewania na czas pomiaru nie zmienia charakteru zmian temperatury.



Rysunek 1. Próba wyznaczenia diagramu fazowego zgodnie z danymi literaturowymi dla faz A, B i C
 Figure 1. Essay to draw the phase diagram according to the literature data for phases A, B and C

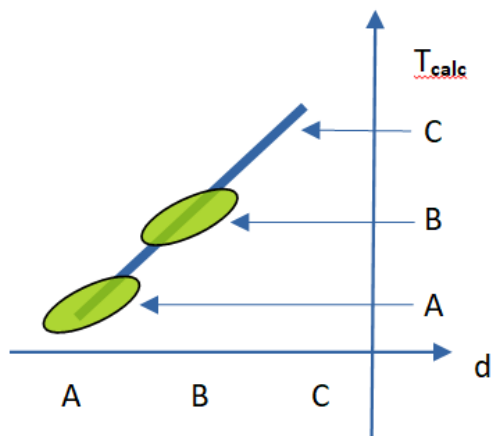
Linie rozgraniczenia faz nie są możliwe do przyjęcia (przecinają się). Poza tym faza otrzymana w niskich temperaturach (A) powinna być taka sama jak dla dużych kryształitów (C), a tak nie jest. Oznacza to, po prostu, że należy inaczej umieścić fazy na osi pionowej (Rys. 2).



Rysunek 2. Diagram fazowy po odwróceniu kolejności faz na osi pionowej
 Figure 2. Phase diagram after reverse of phase sequence on vertical axis

Mamy teraz obraz, który wydaje się być poprawnym. Faza o dużych ziarnach, C, jest tożsama z fazą dla kryształu objętościowego czyli leży w dolnej części osi pionowej. Faza ta powstała jednak przy wysokich temperaturach wygrzewania. A więc coś nadal nie pasuje - kolejność faz jest dziwna, jakby odwrócona.

Dlatego należy zmienić opis osi pionowej na diagramie na „temperaturę wygrzewania”. Natomiast fazy rozmieścić wzdłuż linii pochyłej, jakby przekątnej. Ta linia pokazuje kierunek wzrostu temperatury wygrzewania i równoczesnego wzrostu wielkości kryształitów (Rys. 3).



Rysunek 3. Poprawny diagram fazowy

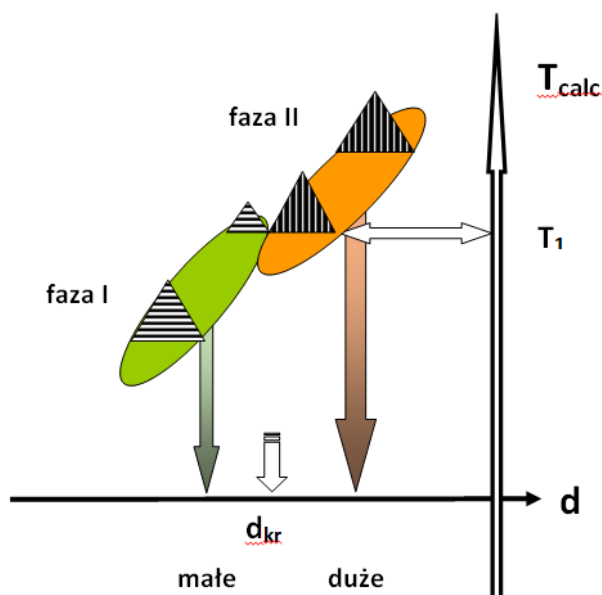
Figure 3. Correct phase diagram

W ten sposób otrzymujemy diagram fazowy poprawnie opisujący rozwój wydarzeń. Jeśli teraz naniesiemy owale w miejscach, gdzie tworzona jest każda z faz (końcówki strzałek poziomych), to otrzymujemy diagram „wyspowy”. Ten diagram oraz jego konsekwencje są tematem niniejszej pracy.

2. WYSPOWY DIAGRAM FAZOWY

„Wyspowy” diagram fazowy został opracowany dla nanokryształów otrzymywanych metodami wymagającymi wygrzewania w określonych temperaturach. Pokazuje obszary (wyspy) otrzymywania określonych faz nanokrystalicznych zaznaczonych na wykresie „wielkość kryształitów - temperatura wygrzewania” jako owale. Trudno dziś powiedzieć, jaki jest rzeczywisty kształt tych figur. Wydaje się nawet, że nie jest możliwe dokładniejsze jego wyznaczenie dla danego kryształu wobec zbyt wielu możliwych czynników (parametrów), jakie

mają wpływ na tworzenie określonej fazy. Figura nazwana roboczo „owalem”³ jest zapewne wielowymiarowa. Najprostszym dodatkowym parametrem byłby zapewne czas wygrzewania. Poglądowy rysunek przedstawiony niżej ukazuje główne założenia dla takiego diagramu fazowego.



Rysunek 4. Wyspowy diagram fazowy nanokryształów
Figure 4. Island phase diagram for nanocrystals

Podstawowym założeniem jest stwierdzenie, że im wyższa temperatura wygrzewania, tym większe kryształity są otrzymywane [4]. Mamy więc równocześnie dwa ograniczenia, wielkość kryształitów i temperaturę wygrzewania, które dla danej fazy krystalicznej definiują konkretny owal skośnie ustawiony na diagramie.

Jeśli rozważymy poziome cięcie takiego owalu, to otrzymujemy informację o rozkładzie wielkości kryształitów w badanej próbce, co może być przydatne w dalszych analizach zależności ilości danej fazy od wielkości kryształitu.

³ pierwotnie stosowany był termin „bąbel” [2, 3] ale nie spodobało się to pewnemu recenzentowi-puryście.

Jeżeli dwa owale sąsiadują ze sobą w danej temperaturze wygrzewania (na diagramie oznaczonej jako T_1), to otrzymujemy próbkę dwufazową o różnej zawartości obu faz⁴.

Drugim założeniem, wynikającym z obserwacji różnych kryształów, jest stwierdzenie, że raz otrzymana próbka (w danej temperaturze wygrzewania) może być schłodzona do temperatury pokojowej *bez* jakiegokolwiek przemiany fazowej do faz otrzymanych w innych (niższych) temperaturach wygrzewania (na diagramie pokazują to pionowe strzałki). Ten fakt ogranicza owal od strony niższych temperatur wygrzewania. Również ogrzewanie próbki do wyższych temperatur (ale nie wygrzewanie!) nie zmienia charakteru otrzymanych kryształów i nie obserwujemy żadnego przejścia fazowego. Mamy więc ograniczenie z góry konkretnego owalu.

Wielkość rozmiaru krytycznego, d_{cr} , można więc ustalić w przybliżeniu dla sytuacji, w której mamy do czynienia ze współistnieniem faz (jak na schemacie pokazuje to biała pozioma strzałka). Niestety, większość publikowanych danych pochodzi jakby z cięć w połowie długości owalu. Wówczas wyznaczenie zakresu istnienia faz, a tym samym krytycznego rozmiaru kryształitów i „krytycznej” temperatury wygrzewania, jest problematyczne. Zwykle stosowane są dwa rozwiązania. Albo przyjmuje się wartość średnią pomiędzy danymi doświadczalnymi, albo tę wartość, przy której pojawia się dana faza. Ponieważ pomiary mają charakter nieciągły (duże różnice w stosowanych temperaturach wygrzewania), dlatego w literaturze spotyka się tak różne wartości (błędnie) przypisywane „przemianom fazowym”.

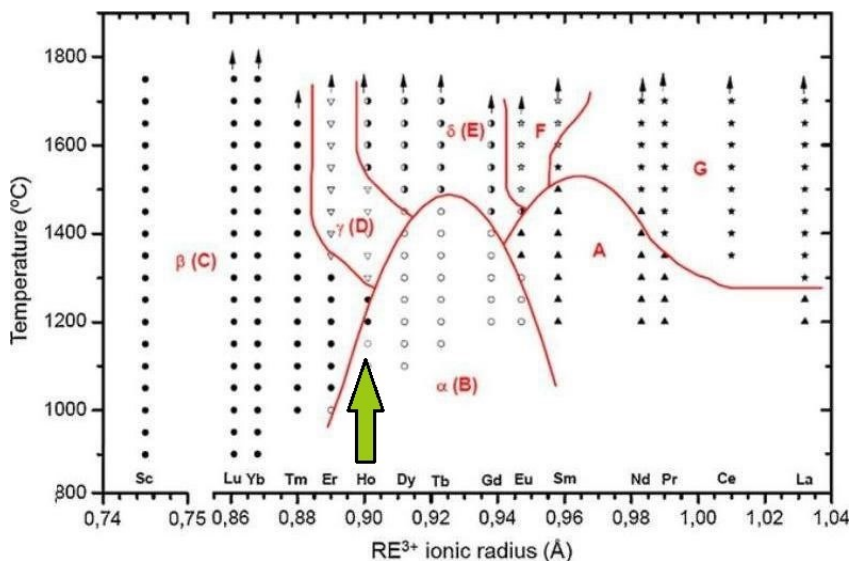
Co jest więc istotnym parametrem dla takich „przemian”? Uważam, że jest to *rozmiar* kryształitów. Ponieważ nie jesteśmy w stanie regulować tej wielkości, więc niejako wtórnym parametrem jest temperatura wygrzewania próbki.

Mamy więc do czynienia z *rozmiarowymi* przemianami fazowymi. A więc opis w bazie danych takich przemian powinien obejmować tylko to, co mamy na osi poziomej (oś odciętych), osi rozmiaru. I nie może w żaden sposób odnosić się do osi temperatur, chyba, że chcemy pokazać „wyspawy” diagram fazowy. Uznanie, że temperaturę wygrzewania można potraktować jak „zwykłą” temperaturę jest błędem. Spotykane w literaturze sekwencje faz opisane w tej błędnej nomenklaturze są więc błędne.

⁴ taką sytuację zaobserwowano dla $Y_2Si_2O_7:Pr,Yb$ [5]

3. DIAGRAM FAZOWY $Y_2Si_2O_7$

Jako przykład może posłużyć zestawienie „przemian” dla krzemianów opublikowane przez Felschego dla rodziny kryształów $RE_2Si_2O_7$ [6] z późniejszymi uzupełnieniami (Rys. 5).

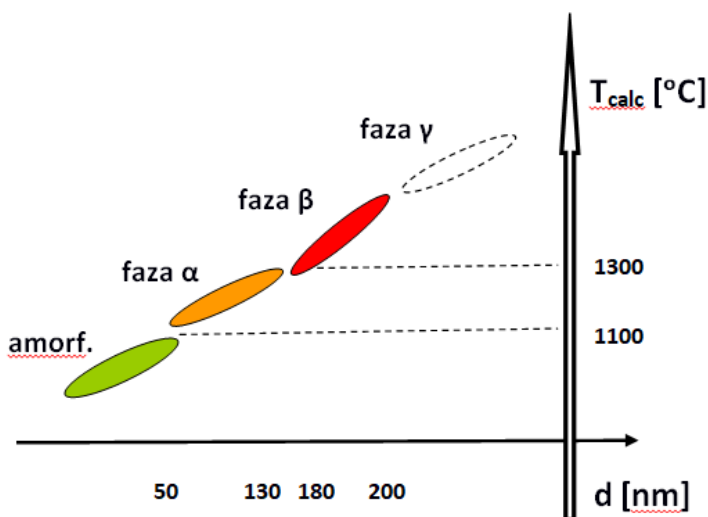


Rysunek 5. Diagram „przemian fazowych” w krzemianach wg Felschego [6]

Figure 5. Phase diagram for silicates by Felsch [6]

Kolejne prace podają inne wartości temperatur granicznych, co jest zrozumiałe wobec nieciągłości pomiarów i wpływu innych parametrów na wyniki doświadczalne. Błąd wyznaczenia takiej temperatury krytycznej waha się w granicach 50-100°C i, jak się wydaje, nie jest możliwe jego zmniejszenie bez zwiększenia gęstości pomiarów (co jest raczej pozbawione sensu poznawczego).

Na przykład związek $Y_2Si_2O_7$ opisywany jest jako sekwencja faz: $\alpha \leftrightarrow 1225 \leftrightarrow \beta \leftrightarrow 1445 \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow 1535^\circ\text{C} \leftrightarrow \delta$ [7] (na schemacie zaznaczony zieloną strzałką). Tymczasem nie ma żadnych strukturalnych przemian fazowych zachodzących w pobliżu podanych temperatur (ani przy grzaniu, ani przy chłodzeniu!). Podane temperatury odnoszą się do granic *syntezy* (w rzeczywistości są to temperatury *wygrzewania*) a nie zakresu *występowania* danej fazy. Omawiany kryształ należy więc opisać poniższym diagramem „wyspowym”. I tylko taki opis jest poprawny.



Rysunek 6. Diagram przemian fazowych $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}, Yb^{3+}$ [2, 5]

Figure 6. Phase diagram for $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}, Yb^{3+}$ [2, 5]

Dla wszystkich kryształów pokazanych na wspomnianym wykresie Felschego (od związków erbu do lantanu i itru) należy więc zmienić zapisy w odpowiednich bazach danych. Wydaje się, że jakaś część danych zarówno z ogólnej bazy przemian fazowych [8] jak i z bazy przemian rozmiarowych, powinna być wyłączona do osobnego zestawienia. Najprawdopodobniej to samo należy uczynić dla związków otrzymywanych przez wygrzewanie próbek, które nie mają prawidłowo rozpoznanych przemian fazowych zachodzących przy grzaniu lub chłodzeniu próbek objętościowych.

UWAGI KOŃCOWE

Proponowany wyspowy diagram fazowy pozwala w poprawny sposób opisać sytuację fazową w nanokryształach otrzymywanych metodami wymagającymi wygrzewania próbki w wysokich temperaturach.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Y.H. Lee, H.S. Sheu, J.P. Deng, H.-C.I. Kao, Preparation and fluorite–pyrochlore phase transformation in $Gd_2Zr_2O_7$, *J. Alloys Compd.*, 2009, **487**, 595.
- [2] P.E. Tomaszewski, K. Grzeszkiewicz, Bubble phase diagram for nanocrystals, 62nd Polish Crystallographic Meeting (on-line edition), s. 146 (2021).

-
- [3] P.E. Tomaszewski, J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2020, **32**, 23720.
 - [4] V.V. Popov, A.P. Menushenkov, A.A. Ivanov, B.R. Gaynanov, A.A. Yastrebsev, F. d'Acapito, A. Puri, G.R. Castro, I.V. Shchetinin, M.V. Zheleznyi, Ya.V. Zubavichus, K.V. Ponkratov, J. Phys. Chem. Solids, 2019, **130**, 144.
 - [5] P.E. Tomaszewski, K. Grzeszkiewicz, Size-induced phase transition in $Y_2Si_2O_7:Pr^{3+}, Yb^{3+}$ crystals, J. Alloys Compd. [po recenzjach]
 - [6] J. Felsche, Struct. Bonding, 1973, **13**, 99.
 - [7] J. Ito, H. Johnson, Am. Mineral., 1968, **53**, 1940.
 - [8] P.E. Tomaszewski, Złota księga przemian fazowych (Golden book of phase transitions). Wrocław (2002) [rękopis]

Praca wpłynęła do Redakcji 22 stycznia 2022 r.

