

Торопова П.В., Спирина А.В., Соломонов В.И.

I.

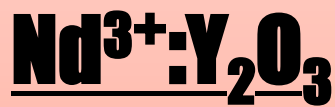
**Люминесцентный метод определения
фазового состава рассеивающих твердых
сред на примере нанопорошков оксида
иттрия**

Институт электрофизики УрО РАН

НАНОПОРОШКИ – ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ



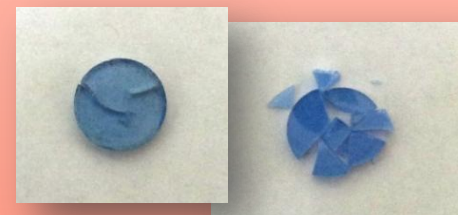
ПОВЫШЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОТСУТСТВИЮ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ



Кубическая решетка (α -Y₂O₃)

Моноклинная решетка (γ -Y₂O₃)

при синтезе керамики из нанопорошка,
содержащего частицы в моноклинной фазе, в
керамической заготовке возникают
механические трещины



**ОДНОРОДНОСТЬ
ЗАМЕСА
ИСХОДНЫХ
НАНОПРОШКОВ**



**ПОВТОРЯЕМОСТЬ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО
ПРОЦЕССА
ПРОИЗВОДСТВА**

❑ ПОРЫ И МИКРОТРЕЩИНЫ В КЕРАМИКЕ

При твердофазном синтезе и спекании вследствие неоднородности заготовок возникают поры и микротрещины из-за неодинакового изменения объёма отдельных участков, а также вследствие неоднородного термического сжатия при охлаждении

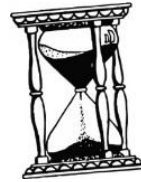
❑ СТЕХИОМЕТРИЧНОСТЬ СОСТАВА

Из-за неоднородности замеса по химическому составу, результаты рентгенофазового анализа отдельно взятой пробы могут не совпадать с реальным фазовым составом всей партии. Из-за этого химический состав всей партии может не соответствовать стехиометрии того вещества, которое должно получиться впоследствии синтеза, вследствие чего могут образовываться дефекты

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ



**РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ
АНАЛИЗ (РФА)**



**НЕОДНОРОДНОСТЬ
ФАЗОВОГО СОСТАВА**



**ЭЛЕКТРОННАЯ (ИЛИ
ОПТИЧЕСКАЯ) МИКРОСКОПИЯ**

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД

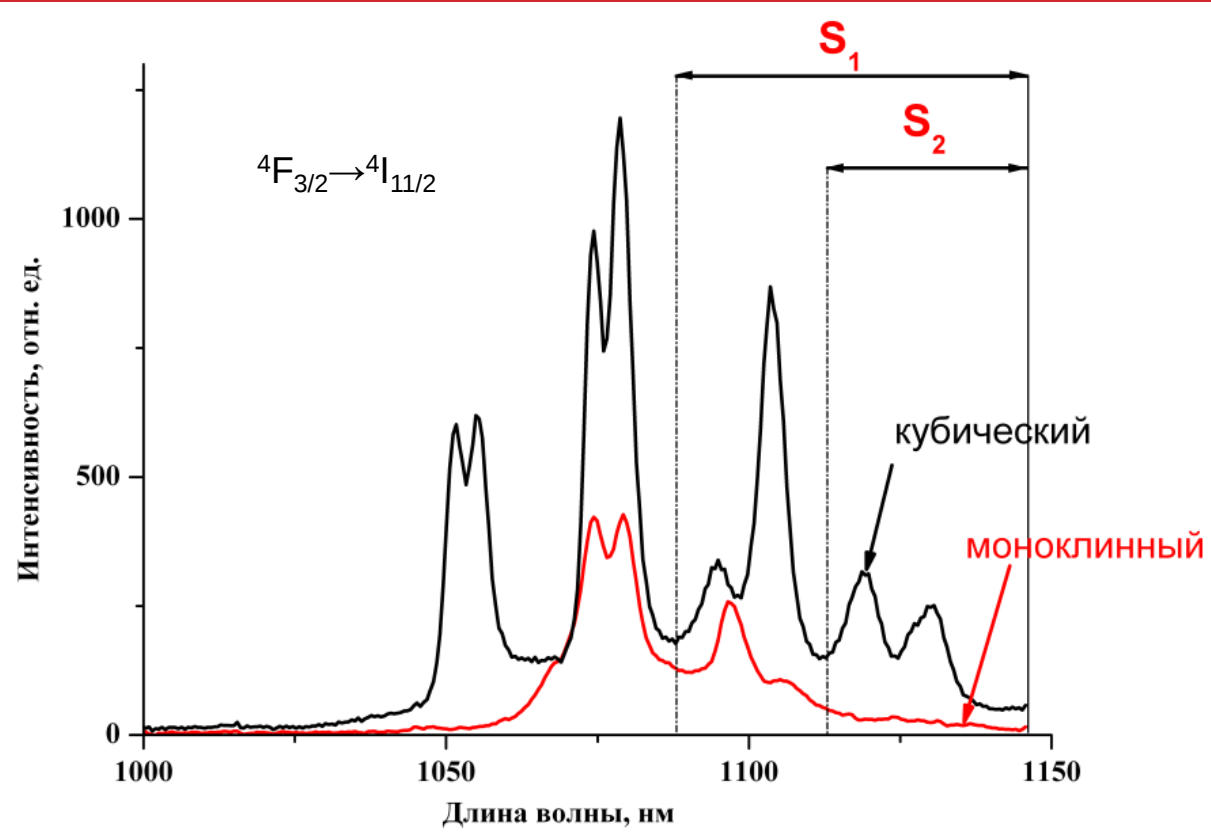


**Рассеяние люминесценции на частицах
нанопорошка**

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

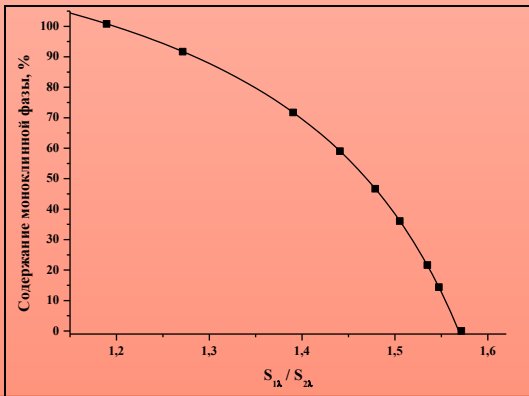
**Создание количественного
люминесцентного фазового анализа
дисперсной, рассеивающей и фазово
неоднородной среды на примере
нанопорошка $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$**

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА



$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{\int_{D_1}^{D_2} I(\lambda) d\lambda}{\int_{L_1}^{L_2} I(\lambda) d\lambda}$$

люминесцентный параметр связанный гиперболической зависимостью с содержанием примесной фазы для керамик и монокристаллов* $C_{\%} = f(S_1/S_2)$



* Осипов В.В., Соломонов В.И., Спирина А.В.// Оптический журнал. 2011. Т.78. №6. С. 81-87.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАССЕЯНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА ЧАСТИЦАХ НАНОПОРОШКА

$$I(\lambda)_r = \frac{I(\lambda)_p(1 - \exp(\alpha_r h))}{\alpha_r}$$

Измеряемая интенсивность $I_r(\lambda)$ в объемных рассеивающих средах (h – толщина излучающего слоя, $I_p(\lambda)$ – физическая интенсивность)

$$\alpha_r = k(n, d, \rho_b, \rho_p) / \lambda^4$$

Показатель Рэлеевского рассеяния. Для $\lambda = 1080$ нм - $\alpha_r \approx 3.04 \text{ см}^{-1}$ (n –относительный показатель преломления среды, d - диаметр частиц, ρ_b и ρ_p - плотность нанопорошка (насыпная) и частицы)

$\begin{cases} I = I_0, & 0 \leq h \leq h_0 \\ I = I_0 \exp(-\alpha(h - h_0)), & h > h_0 \end{cases}$ Поведение интенсивности полосы 1080 нм. Для $\lambda = 1080$ нм - $h_0 = 0.30 \pm 0.07$ см, $\alpha \approx 3.1 \pm 0.1 \text{ см}^{-1}$ при измерении глубины проникновения возбуждающего излучения в нанопорошок

$$\frac{S_{1p}}{S_{2p}} = \frac{\int_{1150}^{1088} I_p(\lambda) d\lambda}{\int_{1150}^{1113} I_p(\lambda) d\lambda}$$

С учетом рассеяния

$$\frac{S_{1r}}{S_{2r}} = \frac{\int_{1150}^{1088} I_r(\lambda) d\lambda}{\int_{1150}^{1113} I_r(\lambda) d\lambda}$$

Без учета рассеяния

КОЭФФИЦИЕНТ НЕОДНОРОДНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

$$V = \frac{100}{\bar{K}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (K_i - \bar{K})^2}{n - 1}}$$

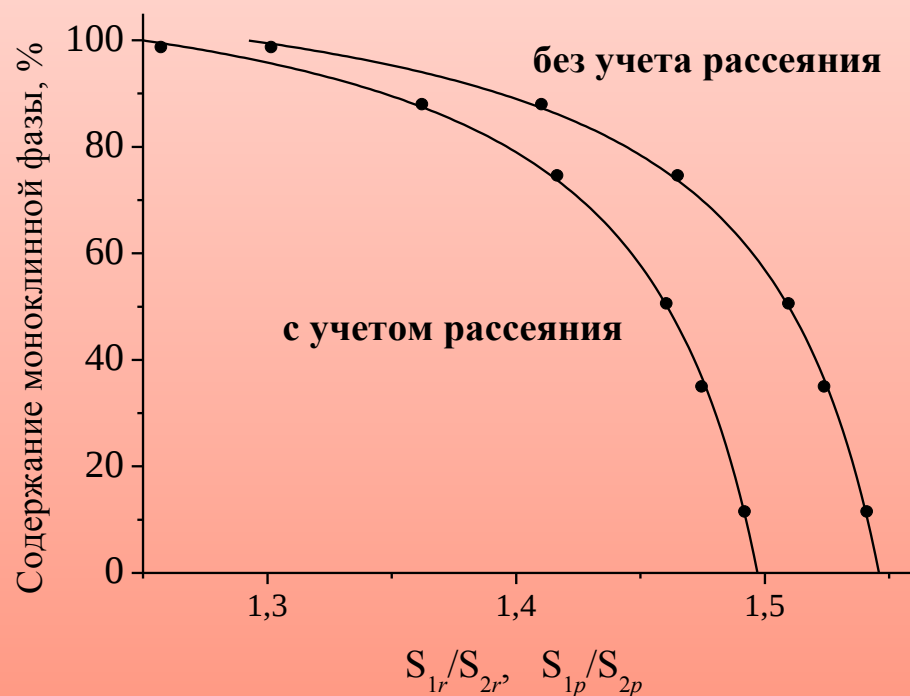
K_i - аналитический параметр $(S_1/S_2)_i$, где i – число зарегистрированных спектров для каждого эталонного замеса

Максимальное $V = 1.1 \%$, что должно свидетельствовать об идеальности замеса.

V – показатель «среднего разброса»

В действительности, *максимальный разброс* в значении содержания моноклинной фазы в пределах одного образца может достигать больших величин, что может привести к значительным *локальным неоднородностям* в будущей керамике

ГРАДУИРОВОЧНЫЕ ГРАФИКИ



Содержание моноклинной фазы с точностью $\pm 2\%$ совпадает со значениями РФА.

При такой точности безразлично какой именно параметр: S_{1p}/S_{2p} или S_{1r}/S_{2r} , используется для фазового анализа.

Вклад рассеяния необходимо учитывать при решении более точных задач, используя экспериментальное оборудование, обеспечивающее меньшую погрешность измерений.

НЕОДНОРОДНОСТЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СОГЛАСНО ГРАДУИРОВОЧНЫМ ГРАФИКАМ

Максимальный разброс в значениях содержания моноклинной фазы в пределах одного образца составил **29 %** (коэффициент $V = 1.1\%$) при массе пробы **0.5 г**

На примере двухфазного нанопорошка $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$

- показана возможность определения количества примесной фазы люминесцентным методом в дисперсных, рассеивающих и фазово неоднородных средах

На реализацию люминесцентного фазового анализа

- не влияет рассеивающая природа нанопорошка при существующей инструментальной погрешности
- влияет неоднородность распределения фаз внутри объёма

II.

**Люминесцентный метод определения
фазового состава многофазных систем на
примере системы $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$**

ОПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ



ПОВЫШЕННЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОТСУТСТВИЮ ПРИМЕСНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ

Наличие большого количества структурных модификаций и полиморфных превращений при синтезе керамики требует применения экспрессных и чувствительных методов анализа для корректировки технологии синтеза, а также проведения выходного контроля качества керамики

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ (РФА)



ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА

Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂ (Nd³⁺:ИАГ)

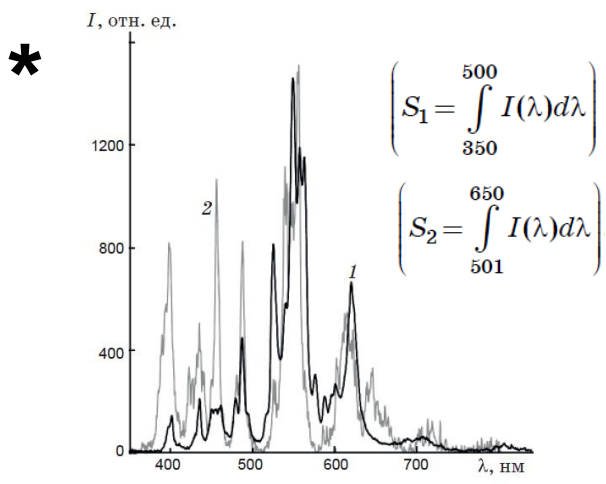


Рис. 1. Спектры ИКЛ образцов монокристаллов иттрий-алюминиевого граната (1) и орторомбического моноалюмината иттрия (2), легированных неодимом.

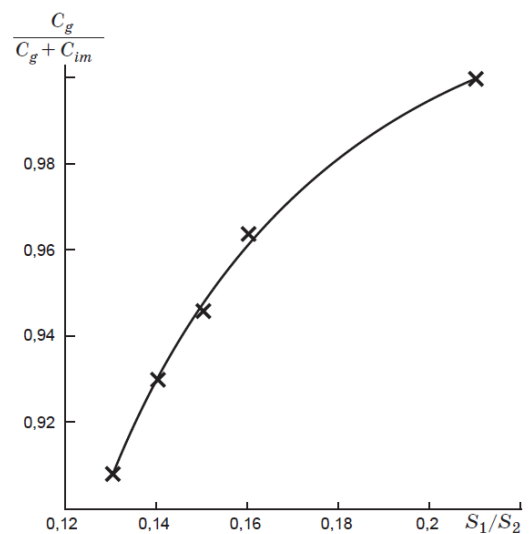
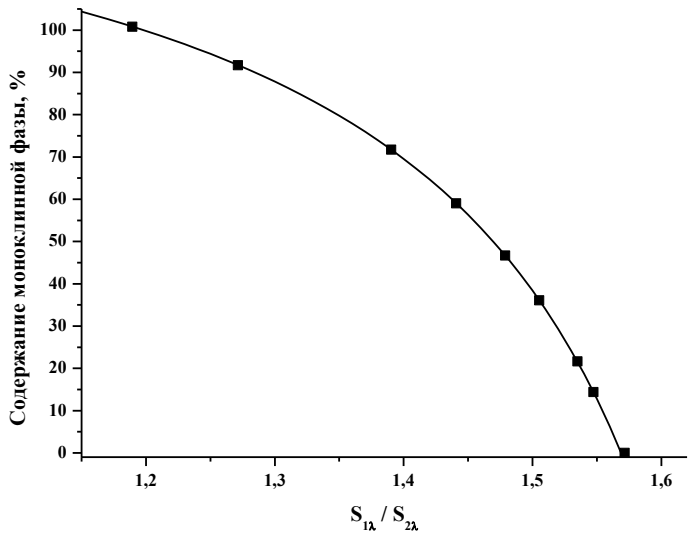
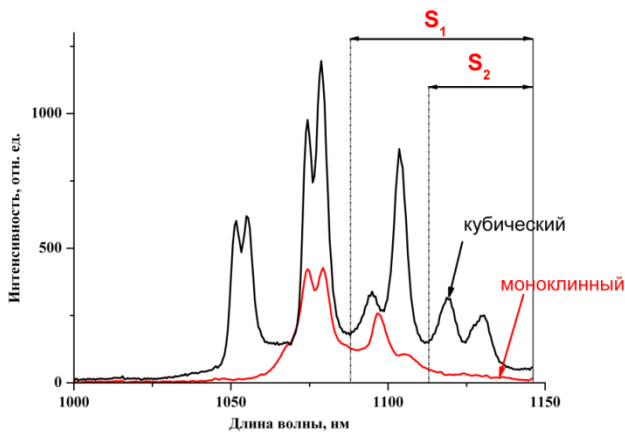


Рис. 2. Связь между содержанием кубической фазы $C_g/(C_g + C_{im})$ и аналитическим параметром S_1/S_2 . Для полученных точек проведена аппроксимационная кривая (сплошная линия).

Nd³⁺:Y₂O₃



$$\frac{S_1}{S_2} = \frac{\int_{D_1}^{D_2} I(\lambda) d\lambda}{\int_{L_1}^{L_2} I(\lambda) d\lambda}$$

люминесцентный параметр связанный гиперболической зависимостью с содержанием примесной фазы для керамик и монокристаллов*

$C_{\%} = f(S_1/S_2)$

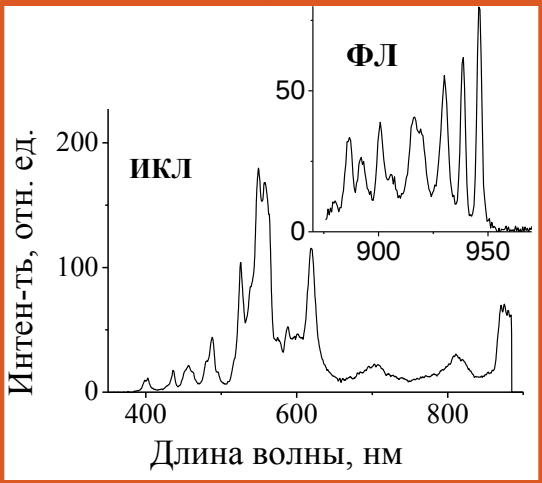
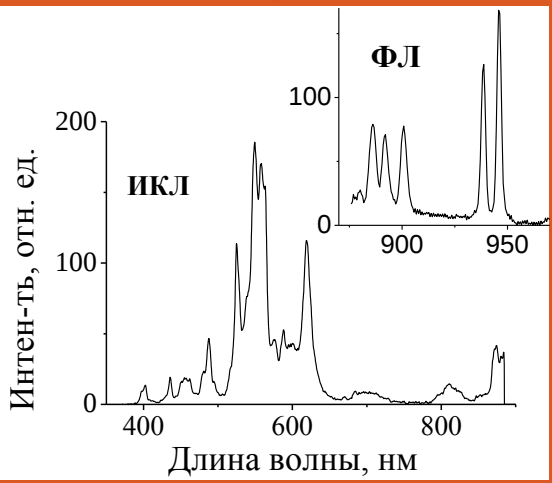
* Осипов В.В., Соломонов В.И., Спирина А.В.// Оптический журнал. 2011. Т.78. №6. С. 81-87.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

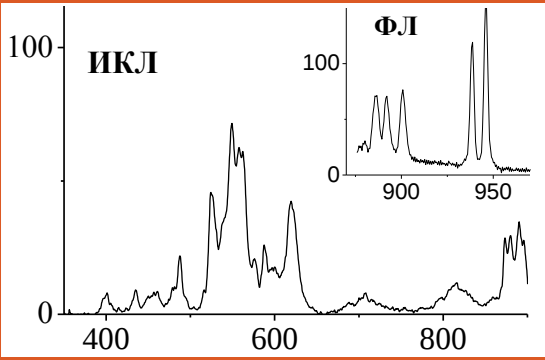
Определение количественного фазового состава люминесцентным методом для многофазной системы $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. РФА И СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ.

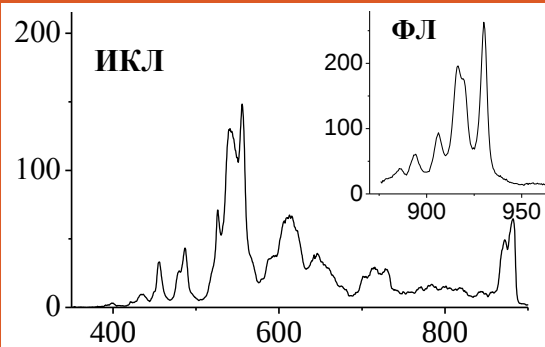
	Керам. № 1	Керам. № 2	Керам. № 3	Керам. № 4
ИАГ, %	56.5	48.6	33.4	39
ИАП, %	25.3	37	52.7	47
кубич. Y_2O_3 , %	3.6	3.7	5.6	4.7
монокл. Al_2O_3 , %	13.6	12.8	5.8	7.6
$Y_4Al_2O_9$, %	1	1	2.5	1.7



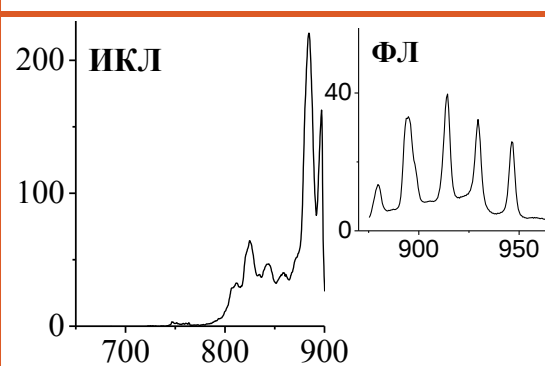
Nd^{3+} :ИАГ



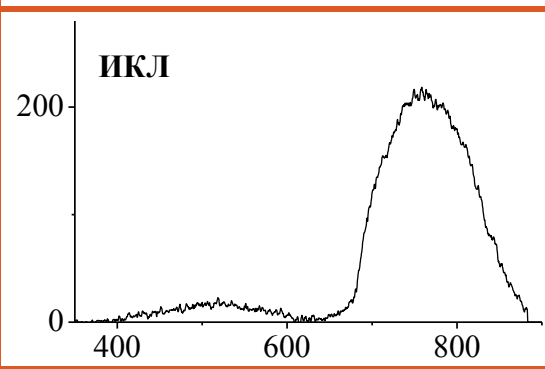
Nd^{3+} :ИАП



Nd^{3+} : Y_2O_3



Al_2O_3



ПОИСК ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПАРАМЕТРОВ

Пересчет содержания фаз для Керамики № 1

	Отношение исходных содержаний фаз	Пересчитанное отношение содержаний фаз
$\text{Nd}^{3+}:\text{ИАГ}/\text{Nd}^{3+}:\text{ИАП}$	$\frac{C_G}{C_P} = \frac{56.5}{25.3} = k_1$	$\frac{\tilde{C}_{G1}}{\tilde{C}_P} = \frac{69.071}{30.929} = k_1$
$\text{Nd}^{3+}:\text{ИАГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\frac{C_G}{C_A} = \frac{56.5}{13.6} = k_2$	$\frac{\tilde{C}_{G2}}{\tilde{C}_Y} = \frac{80.599}{19.401} = k_2$
$\text{Nd}^{3+}:\text{ИАГ}/\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$	$\frac{C_G}{C_Y} = \frac{56.5}{3.6} = k_3$	$\frac{\tilde{C}_{G3}}{\tilde{C}_Y} = \frac{94.01}{5.99} = k_3$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{C_G}{C_P} = \frac{\tilde{C}_{G1}}{\tilde{C}_P} = k_1, \\ \frac{C_G}{C_A} = \frac{\tilde{C}_{G2}}{\tilde{C}_A} = k_2, \\ \frac{C_G}{C_Y} = \frac{\tilde{C}_{G3}}{\tilde{C}_Y} = k_3, \\ C_G + C_P + C_A + C_Y = 100 \% \end{array} \right.$$

$\text{Nd}^{3+}:\text{ИАГ}/\text{Nd}^{3+}:\text{ИАП}$

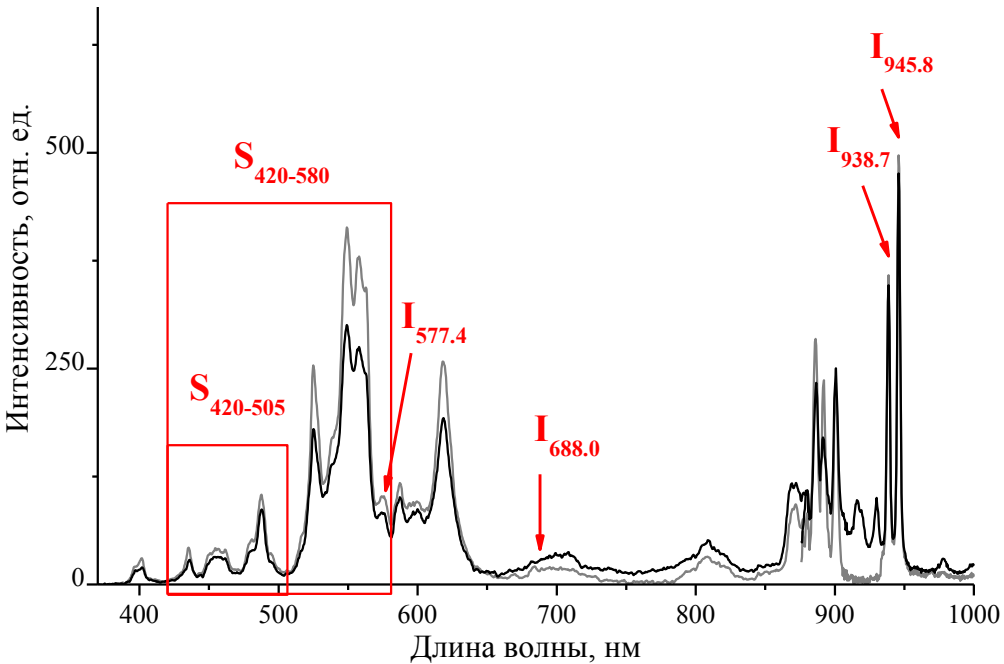
$$\tilde{C}_P = f(l_{G/P}) \longrightarrow l_{G/P} = \frac{\int_{420}^{580} I(\lambda) d\lambda}{\int_{420}^{505} I(\lambda) d\lambda}$$

$\text{Nd}^{3+}:\text{ИАГ}/\text{Al}_2\text{O}_3$

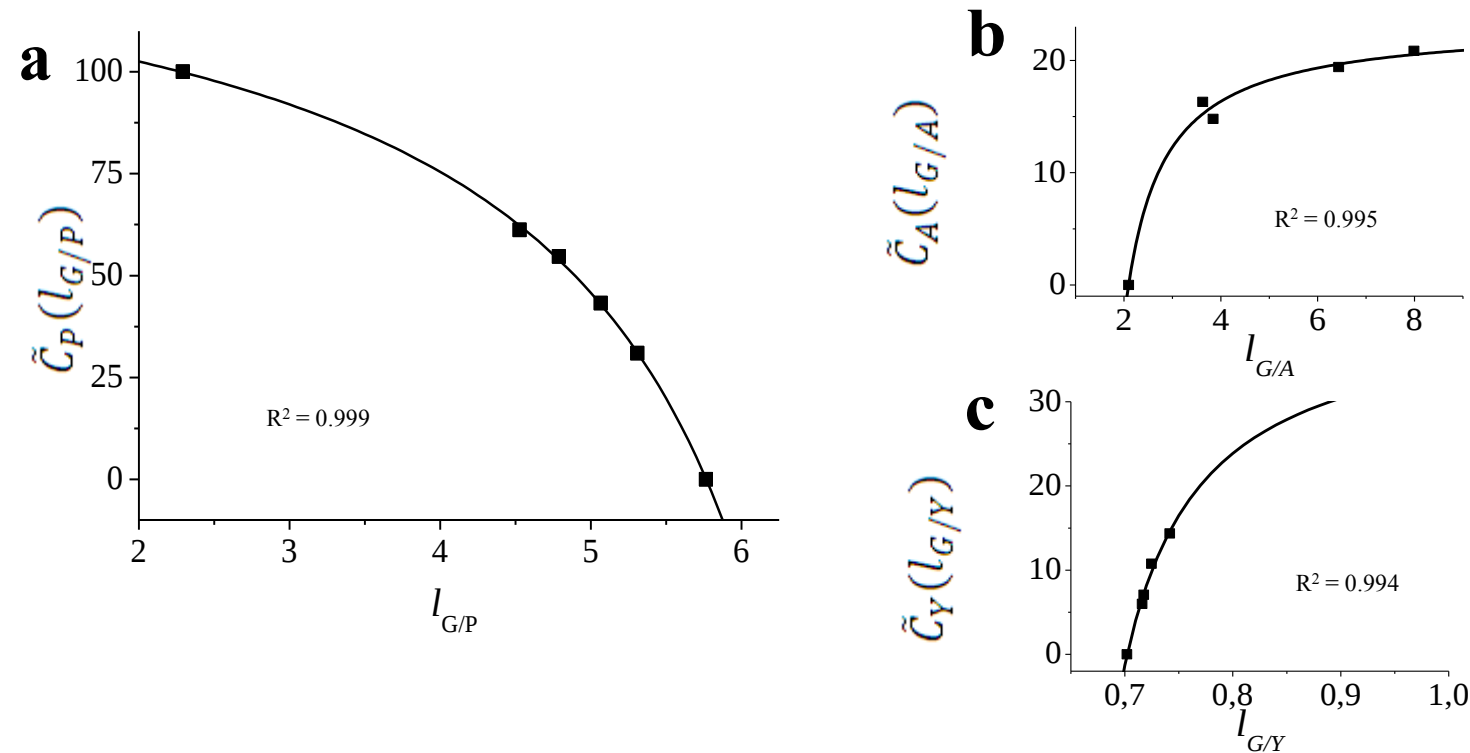
$$\tilde{C}_A = f(l_{G/A}) \longrightarrow l_{G/A} = \frac{I_1(577.0)}{I_2(688.0)}$$

$\text{Nd}^{3+}:\text{ИАГ}/\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$

$$\tilde{C}_A = f(l_{G/Y}) \longrightarrow l_{G/Y} = \frac{I_1(938.7)}{I_2(945.8)}$$



ГРАДУИРОВОЧНЫЕ ГРАФИКИ



Состав многофазных образцов согласно РФА и ЛМ

	Керамика №1		Керамика №2		Керамика №3		Керамика №4	
	РФА, %	ЛМ, %	РФА, %	ЛМ, %	РФА, %	ЛМ, %	РФА, %	ЛМ, %
Nd ³⁺ :YAG	56.5	56.6	48.6	47.9	33.4	33.2	39.0	40.8
Nd ³⁺ :YAP	25.3	25.6	37.0	36.0	52.7	54.8	47.0	47.5
Al ₂ O ₃	13.6	13.9	12.8	12.4	5.8	6.3	7.6	7.3
Nd ³⁺ :Y ₂ O ₃	3.6	4.0	3.7	3.7	5.6	5.7	4.7	4.4
Nd ³⁺ :Y ₄ Al ₂ O ₉	1	-	1	-	2.5	-	1.7	-

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{C_G}{C_P} &= \frac{\tilde{C}_{G1}}{\tilde{C}_P} = k_1, \\ \frac{C_G}{C_A} &= \frac{\tilde{C}_{G2}}{\tilde{C}_A} = k_2, \\ \frac{C_G}{C_Y} &= \frac{\tilde{C}_{G3}}{\tilde{C}_Y} = k_3, \\ C_G + C_P + C_A + C_Y &= 100 \% \end{aligned} \right.$$

Для системы $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

- показана возможность экспрессного определения фазового состава многофазных систем люминесцентным методом путём построения градуировочных графиков с использованием эталонных образцов