

**Національний технічний університет України
"Київський політехнічний інститут"**

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

В.М. Надутов, В.В. Холявко, О.В. Філатов, Ю.М. Макогон

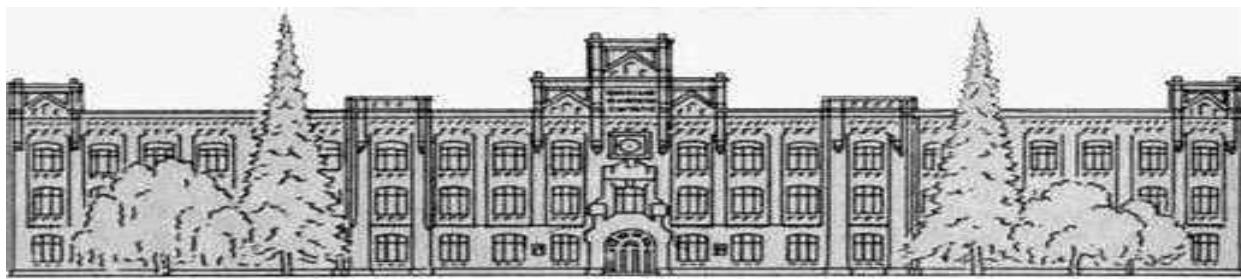
СУЧАСНІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ФІЗИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Частина I

для студентів
напряму підготовки 050403 – Інженерне матеріалознавство
спеціальності 05040302 – Фізичне матеріалознавство
денної та заочної форм навчання

Рекомендовано вченою радою ІФФ НТУУ «КПІ»



КИЇВ-2015

Надутов В.М. та ін. Сучасні експериментальні методики фізичного матеріалознавства [Текст]: Лабораторний практикум для студентів напряму підготовки 050403 „Інженерне матеріалознавство” спеціальності 05040302 „Фізичне матеріалознавство” денної та заочної форм навчання / Уклад.: В.М. Надутов, В.В. Холявко, О.В.Філатов, Ю.М. Макогон. – К.: НТУУ „КПІ”, 2015. - 200 с.

*Гриф надано вченою радою
ІФФ НТУУ «КПІ»
(протокол № 04/15 від 27.04.2015 р.)*

*Ухвалено на засіданні кафедри фізики
металів ІФФ НТУУ «КПІ»
(протокол № 6/15 від 25.03.2015 р.)*

Навчальне видання

СУЧАСНІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ ФІЗИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Частина І

для студентів

напряму підготовки 050403 – Інженерне матеріалознавство
спеціальності 05040302 – Фізичне матеріалознавство
денної та заочної форм навчання

Укладачі: *Надутов Володимир Михайлович, д-р фіз.-мат.наук*
Холявко Валерія Вікторівна, канд. техн. наук
Філатов Олександр Валентинович, д-р фіз.-мат.наук
Макогон Юрій Миколайович, д-р фіз.-мат.наук

Відповідальний

редактор: *Іващенко Євген Вадимович, канд. техн. наук*

Рецензенти: *Мазанко Володимир Федорович, д-р техн. наук*
Роїк Тетяна Анатоліївна, д-р техн. наук

За редакцією укладачів

© Надутов В.М., Холявко В.В., Філатов О.В., Макогон Ю.М., 2015

Вступ

Дисципліна «Сучасні експериментальні методики фізичного матеріалознавства» викладається студентам спеціальності «Фізичне матеріалознавство», що навчаються за програмами підготовки спеціаліста та магістра. Лабораторні роботи в рамках цієї дисципліни виконуються в ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Вивченню дисципліни передують одержані у достатньому обсязі знання протягом навчання за бакалаврською програмою за циклом природничо-наукової підготовки і циклом професійної та практичної підготовки, а також оволодіння технікою фізичного експерименту в рамках дисциплін «Основи техніки експериментальних досліджень», «Методи дослідження властивостей матеріалів та виробів», «Спеціальні фізичні методи досліджень матеріалів».

Мета вивчення дисципліни – формування та закріплення умінь і навичок кваліфіковано здійснювати підбір і аналіз вітчизняної і зарубіжної літератури за спеціальністю; надання фундаментальних теоретичних знань та практичних умінь використання новітнього обладнання для дослідження або виготовлення сучасних матеріалів; надання досвіду кваліфікованої обробки одержаних експериментальних даних; закріплення умінь стосовно аналізу отриманих результатів та умінь робити з них висновки, оформлювати наукові статті і виступати з доповідями.

Досвід практичної роботи на сучасному лабораторному обладнанні Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України дозволить студентам протягом своєї професійної діяльності самостійно виконувати різноманітні дослідження матеріалів (мікроскопічні, дифракційні, електричні, магнітні, теплові, волюмометричні, механічні та ін.) та професійно обробляти отримані експериментальні дані та робити висновки щодо рівня виявлених властивостей та можливостей подальшої експлуатації досліджуваних матеріалів.

Можливість опанування принципових положень курсу обов'язково має на увазі володіння відповідним математичним апаратом і знаннями фізики, матеріалознавства, основ квантової механіки, фізичних методів дослідження матеріалів.

В першій частині лабораторного практикуму до вашої уваги пропонуються лабораторні роботи, що будуть виконані протягом осіннього навчального семестру. До кожної роботи пропонується достатньо великий об'єм теоретичної інформації, що дозволить вам згадати вивчений раніше матеріал та систематизувати його у відповідності до поставленої мети роботи. Детальний опис експериментальної установки з наведеними фотографіями дозволить ефективно опанувати принцип її роботи. Покрокова інструкція щодо обробки отриманих експериментальних даних дозволить вам правильно обробити первинну інформацію, отримати достовірні дані. Сукупність наведених теоретичних відомостей та вашого попереднього досвіду дозволить зробити компетентні висновки щодо рівня визначених параметрів, можливостей та напрямків експлуатації досліджуваних матеріалів, напрямків цілеспрямованої зміни їх властивостей для забезпечення необхідних експлуатаційних характеристик.



ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ



I. ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ:

1.1. При проведенні занять студенти повинні дотримуватися правил поведінки, розкладу навчальних занять та графіку виконання робіт.

1.2. Протягом занять студенти мають виконувати правила пожежної безпеки, особистої гігієни, тримати в чистоті робоче місце, знати місця розташування первинних засобів пожежогасіння.

1.3. В разі виникнення надзвичайної ситуації чи нещасного випадку, необхідно негайно сповістити про це викладача або лаборанта й діяти у відповідності до ситуації, що склалася (надати першу допомогу постраждалому, покинути приміщення, тощо).

1.5. Студенти, що допустили порушення правил техніки безпеки чи інструкції по виконанню роботи відстороняються від виконання лабораторної роботи, притягаються до відповідальності й зі всіма студентами проводиться повторний інструктаж з техніки безпеки.

1.6. ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ:

- приходити до лабораторії у верхньому одязі,
- вживати їжу чи напої в приміщенні лабораторії,
- розмовляти по мобільному телефону,
- класти сумки та інші особисті речі на столи та лабораторне устаткування.

II. ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ПЕРЕД ПОЧАТКОМ РОБОТИ:

2.1. До виконання лабораторних робіт допускаються лише ті студенти, що пройшли інструктаж з техніки безпеки та мають відповідний запис у журналі обліку проходження інструктажу з техніки безпеки, який підтверджується особистими підписами студентів.

2.2. Перед початком роботи необхідно ознайомитися зі змістом, порядком проведення та особливостями безпечного виконання лабораторної роботи, отримати у лаборанта зразки для випробувань.

2.3. Підготувати до роботи робоче місце, забрати сторонні предмети. Прилади та обладнання розташувати таким чином, щоб унеможливити їх падіння чи перекидання.

2.4. ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ:

- вмикати лабораторне устаткування без дозволу лаборанта, або викладача,
- тримати на робочому місці предмети, що не потрібні при виконанні завдання.

III. ВИМОГИ БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ РОБОТИ:

3.1. Потрібно дбайливо ставитися до приладів та устаткування, що забезпечить їх надійну роботу й унеможливить нещасні випадки.

3.2. Потрібно точно виконувати всі настанови викладача чи лаборанта, без його дозволу не виконувати самостійно будь-які дії.

3.3. Слідкувати за справністю всіх кріплень в приладах, не нахилятися низько над тими частинами машин та механізмів, що рухаються.

3.4. Наявність напруги в електричному ланцюгу перевіряти лише за допомогою приладів.

3.5. Не допускати максимального навантаження вимірюючих пристроїв.

3.6. Користуватися інструментами з ізольованими ручками.

3.7. При роботі з рідинами не смакувати їх, не розбризкувати та не розливати.

3.8. При роботі з лінзами працювати обережно та акуратно, не направляти їх на легкозаймисті предмети.

3.9. ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ:

- виконувати роботу за відсутності викладача чи лаборанта,
- залишати без нагляду обладнання, що працює,
- доторкатися до елементів електричного обладнання, що знаходяться під струмом.

IV. ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ ПО ЗАКІНЧЕННЮ РОБОТИ:

4.1. Після закінчення виконання лабораторної роботи необхідно вимкнути обладнання.

4.2. Навести порядок на робочому місті, здати викладачу чи лаборанту зразки та інші матеріали, що використовувалися.

4.3. Отримати у викладача відмітку про виконання експериментальної частини роботи.

4.4. ЗАБОРОНЯЄТЬСЯ:

- залишати без нагляду працююче обладнання,
- виходити з лабораторії без дозволу викладача чи лаборанта.

V. ПРАВИЛА БЕЗПЕКИ В АВАРІЙНИХ СИТУАЦІЯХ:

5.1. При виявленні несправності в роботі електричних приладів, що знаходяться під струмом, підвищеному їх нагріванні, появі іскріння, запаху горілої ізоляції, тощо одразу відімкнути джерело живлення та повідомити викладача чи лаборанта.

5.2. У випадку, коли розбився лабораторний посуд чи скляні прилади, не збирати уламки незахищеними руками, а використати віник й совок.

5.3. При розливанні легкозаймистої рідини або її займанні негайно повідомити про це викладача чи лаборанта та діяти у відповідності до його наказів.

5.4. При розливанні хімічних речовин, виконати кроки для їх нейтралізації та промити великою кількістю води.

5.5. В разі виникнення пожежі негайно повідомити про це викладача та лаборанта й покинути приміщення у встановленому порядку.

5.6. При травмуванні себе, або оточуючих повідомити викладача та надати постраждалим першу допомогу. За необхідності викликати швидку допомогу.

Лабораторна робота № 1
Отримання вуглецевих нанотрубок та композиційних
покривів на установці іонно-плазмового напилення ННВ-6,6

Під редакцією д-ра. техн. наук Панаріна В.Є.
(зав. Лабораторією термомеханічної обробки металів та сплавів ІМФ НАНУ)

Мета роботи: ознайомитися з конструкцією та принципом дії установки іонно-плазмового напилення ННВ-6,6. Опанувати основні принципи роботи на установці для отримання нанотрубок. Набути практичного досвіду кількісної обробки електронномікроскопічних зображень за допомогою програми Image-Pro Plus.

Робоче завдання

Для досягнення мети при виконанні лабораторної роботи необхідно вирішити наступні завдання:

- Опанувати основи методу КІВ (PVD CAE).
- Ознайомитися з особливостями виникнення електричної дуги в установці (підпалювач, стабілізація, фокусування, елементарний катодний розряд, продукти розпилення).
- Ознайомитися з принципом роботи та конструкцією плазмового дугового пристрою (ПДП).
- Ознайомитися з особливостями конструкції установки ННВ-6,6.
- За допомогою програми Image-Pro Plus обробити РЕМ зображення плівки металу-каталізатора і вирощених ВНТ та визначити параметри отриманих структур.

Об'єкти та предмети дослідження

- підкладки з SiO_2 ,
- іонна очистка підкладок шляхом розпилення іонами аргону,
- напилені тонкі плівки металу-каталізатору (чистий Ni) та наступний високотемпературний дифузійний відпал для формування каталітичних центрів шляхом її коалесценції,
- дисоціація молекул ацетилену (C_2H_2) на каталітичних центрах.

Теоретичні відомості

1. Алотропні модифікації вуглецю

Вуглецеві нанотрубки – це одна з форм третьої алотропної модифікації (поряд з графітом та алмазом) вуглецю. Алмаз є тривимірною сіткою об'єднаних одинарними sp^2 - зв'язками атомів вуглецю. Він має кубічну гранецентровану гратку з періодом $a = 0.3354$ нм (див. рис. 1.1,а). Графіт побудований у формі слабо зв'язаних між собою двовимірних графенових площин - сіток, товщиною в один атомний шар, утворених плоскими шестигранными кільцями з атомів вуглецю, що мають sp^2 – зв'язки. Кратність зв'язку вуглець-вуглець дорівнює 1,5. Кристалічна гратка графіту гексагональна, шарувата, з періодами $a = 0.2461$ нм і $c = 0.6708$ нм (див. рис 1.1, б).

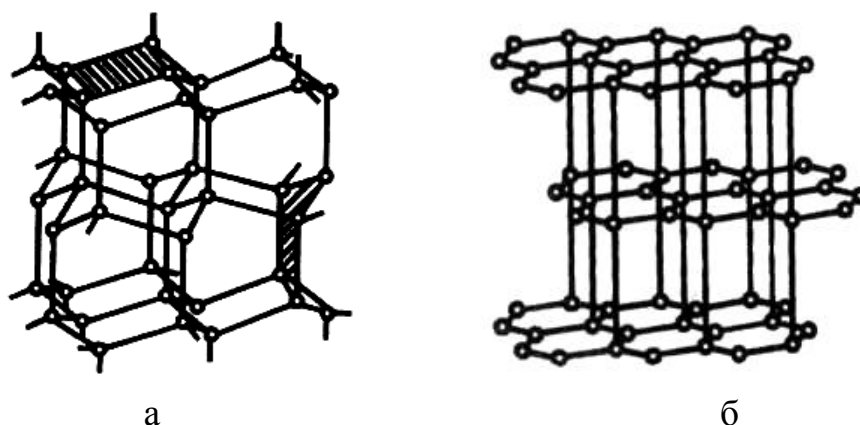
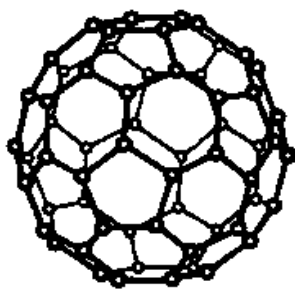


Рисунок 1.1 – Кристалічна будова алотропних форм карбону: а – алмаз, б – графіт.

У 1985 р. Н.В. Крото, Р.Ф. Керл, Р.е. Смоллі змоделювали умови існування "вуглецевих зірок" шляхом випаровування графіту при температурі $10\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ під дією лазерного опромінювання в струмені гелію. В процесі експерименту були виявлені кластери з 60 і 70 атомів вуглецю. При подальших дослідженнях було встановлено, що ці кластери є окремими молекулами (див. рис. 1.2, а), які було названо фулеренами на честь американського архітектора і інженера Річарда Бакмінстера Фулера (1895-1983), який вперше у 1925 році запатентував геодезичний купол, що складався з плоских шести- і п'ятикутників (див. рис. 1.2,б).



а



б

Рисунок 1.2 – Схема будови молекули фулерену C_{60} (а) та геодезичний купол (б).

Офіційною датою відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) вважають 1991 р., хоча існують свідоцтва про спостереження вуглецевих нанотрубок ще в середині 70-х років ХХ ст. Вперше можливість формування наночасток у формі трубок була зафіксована саме для вуглецю, хоча на сьогодні аналогічні структури отримані з нітриду бору, карбіду кремнію, оксидів перехідних металів та деяких інших сполук. Головна особливість вуглецевих наноструктур – можливість їх формування з моноатомної площини – графену.

Ідеальна вуглецева нанотрубка є згорнутою в циліндр графеновою площиною, тобто поверхнею, що викладена правильними шестикутниками, у верхів'ях яких знаходяться атоми вуглецю. Нагадаємо, що графен (англ. graphene) — двовимірний третій алотропний модифікація вуглецю, що формується шаром атомів карбону товщиною в один атом, що знаходяться в sp^2 - гібридизації та з'єднаних σ - та π -зв'язками в гексагональну двовимірну кристалічну ґратку. Його можна представити як одну площину графіту, що відділена від об'ємного кристалу. Найменший відомий діаметр нанотрубки – 0,714 нм, що є діаметром молекули фулерена C_{60} .

Результат процесу згортання графену залежить від кута орієнтації графенової площини відносно осі нанотрубки. Кут орієнтації відносно осі нанотрубки, в свою чергу, задає хіральність нанотрубки, яка визначає ряд її фізичних характеристик (наприклад, електричні властивості). Нанотрубки можуть бути одно- та багат шаровими, тобто коаксіально «вставленими» одна в одну. Відстань між шарами в багат шаровій нанотрубі практично завжди становить 0,34 нм, що відповідає відстані між площинами в графіті.

Діаметр ВНТ знаходиться у межах 0,7 – 500 нм, а довжина від 1 мкм до декількох десятків мікрометрів. На рис. 1.3 можна побачити порівняння розмірів ВНТ та волосини людини.

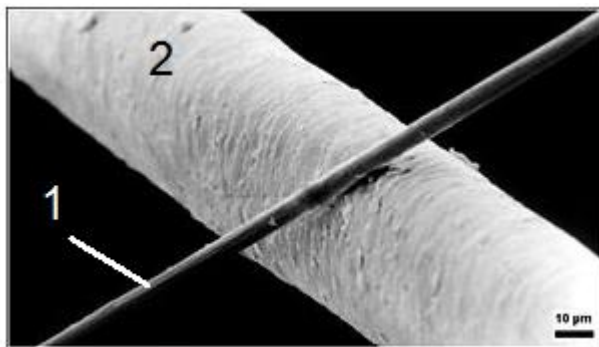


Рисунок 1.3 - РЕМ зображення вуглецевої нанотрубки (1) та волосини людини (2).

Серед різних можливих напрямків згортання графенової площини в нанотрубку виділяють ті, при яких сполучення кожного шестикутника з початком координат не призводить до викривлення її структури. Цим напрямкам відповідають, наприклад, кути $\alpha = 0$ (armchair конфігурація) і $\alpha = 30^\circ$ (zigzag конфігурація), схеми формування яких наведено на рис. 1.4.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових значно більш широким розмаїттям діаметрів і геометричних форм в поперечному перетині. Розмаїття структур проявляється як у поздовжньому, так й у поперечному напрямку. Можливі різновиди поперечної структури багатошарових нанотрубок представлені на рис. 1.5. Структура типу "русская матрешка" (див. рис. 1.5, а) представляє собою сукупність коаксіально вкладених одна в одну одношарових циліндричних нанотрубок. Інший різновид цієї структури являє собою сукупність вкладених одна в одну коаксіальних призм (див. рис. 2.5, б). Нарешті, остання з наведених структур (див. рис. 2.5, в) нагадує сувій. Реалізація тієї або іншої структури залежить від умов їх синтезу.

Матеріали на основі вуглецевих нанотрубок активно досліджуються з метою їх використання в електрохімічних конденсаторах, композитах, автоемісійних (холодних) катодах і багатьох інших галузях. Для кожної області застосування необхідні нанотрубки з певними фізико-хімічними властивостями, які залежать від їх структури, а саме: діаметра, хіральності, числа шарів, дефектності ВНТ, форми.

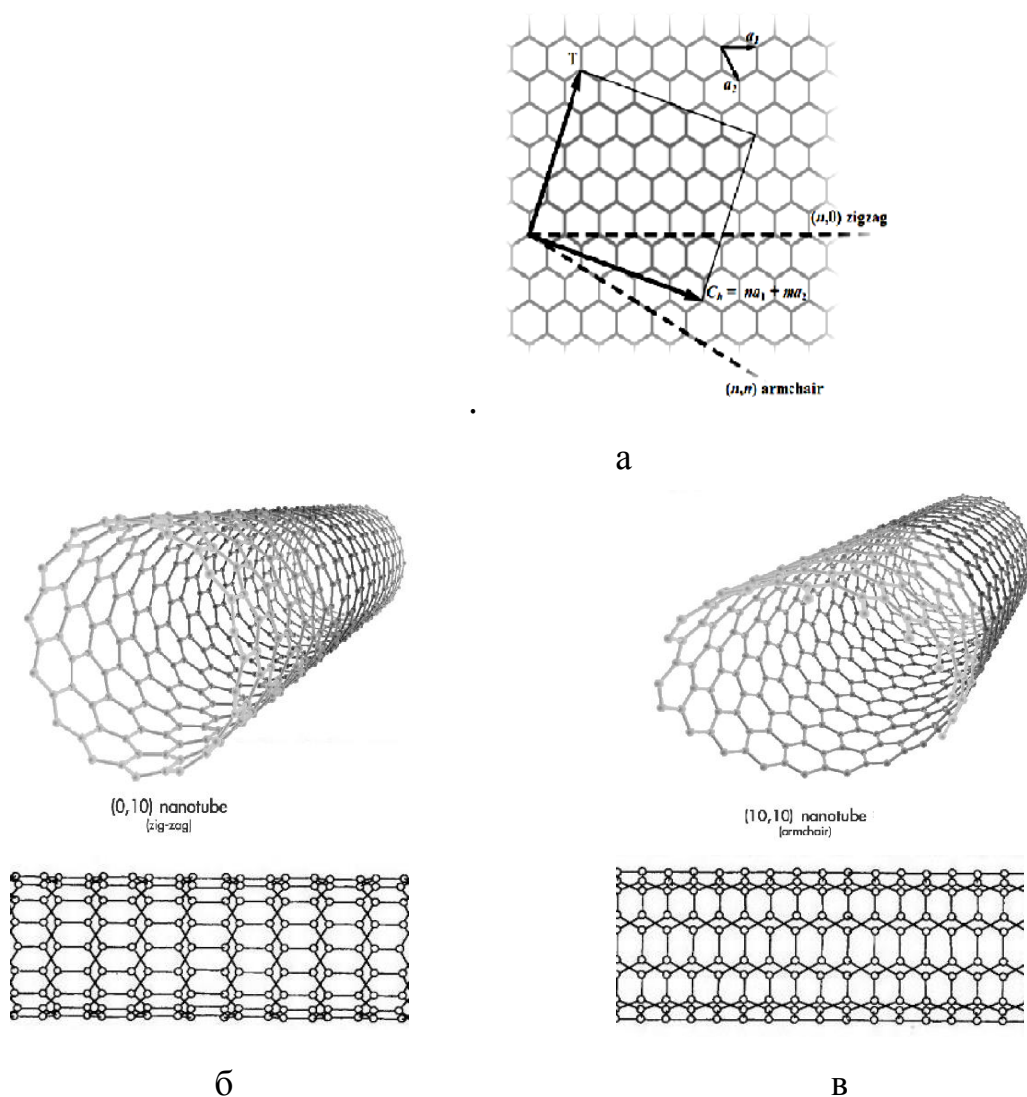


Рисунок 1.4 - Моделі одношарових вуглецевих нанотрубок: а – схема згортання графену, б – модель zigzag, в – модель armchair .

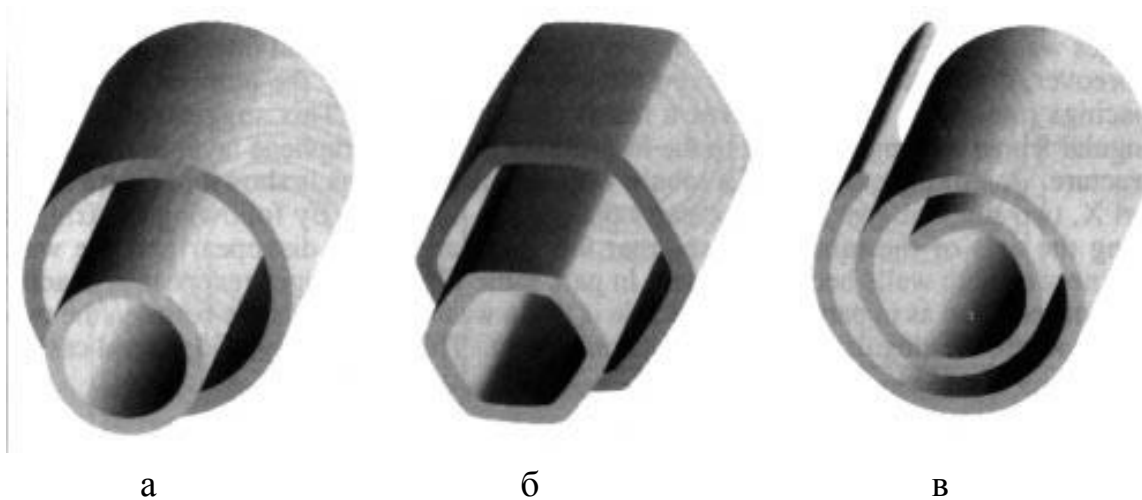


Рисунок 1.5 - Моделі поперечних структур багатшарових нанотрубок: а - "русская матрешка"; б - шістьгранна призма; в - сувій.

Вуглецеві нанотрубки поєднують у собі властивості окремих молекул і масивного тіла й розглядаються деякими дослідниками як проміжний стан речовини. ВНТ мають ряд цікавих фізичних властивостей. Вони дуже міцні як при випробуванні на розтягування, так і при згинанні. Адсорбція газів нанотрубками може відбуватися на зовнішніх і внутрішніх поверхнях, а також у міжтрубному просторі багат шарових нанотрубок. Електропровідність вуглецевих нанотрубок є залежить від ступеня хіральності та форми і може змінюватися від ізолятора до напівпровідника та до надпровідника, що відкриває широкі можливості створення електричних наноприладів.

Характер температурної залежності електричного опору ВНТ наближений до залежності $T^{1/2}$. Одна з помітних властивостей нанотрубок – яскраво виражена залежність електропровідності від зовнішнього магнітного поля. При цьому у більшості дослідів спостерігається ріст провідності із збільшенням напруженості зовнішнього магнітного поля. Прояв властивостей напівпровідника або металу в ВНТ також залежить від їх геометричних параметрів і матеріалу каталізатора на якому вона вирощена. Це дозволяє розглядати ВНТ як наймініатюрніший електронний прилад, який може скласти основу для майбутніх обчислювальних пристроїв з рекордно високою інформаційною ємністю. Нанотрубка, заповнена провідним, напівпровідним або надпровідним матеріалом, може розглядатися як найменший з усіх відомих в наш час сполучних елементів наноелектроніки.

Ще одна незвична особливість вуглецевих нанотрубок пов'язана з їх унікальними сорбційними характеристиками. Оскільки ВНТ є поверхневою структурою, вся її маса сконцентрована на поверхні її шарів. Це визначає аномально високу питому площу поверхні нанотрубок, що, у свою чергу, визначає особливості їх електрохімічних і сорбційних характеристик. Відстань між графеновими шарами в багатостінній вуглецевій нанотрубці близька до відповідного значення для кристалічного графіту (0,34 нм). Ця відстань достатньо велика для того, щоб всередині ВНТ могла розміститися деяка кількість молекул речовини. Тим самим ВНТ можуть розглядатися як унікальна ємність для зберігання та транспортування речовин, що знаходяться в газоподібному, рідкому або твердому стані. Висока сорбційна здатність графенової поверхні і можливість заповнення ВНТ різними

речовинами дозволяють, з одного боку, впливати на їх фізико-хімічні властивості, а з іншого боку, створювати пристрої для зберігання та транспортування газоподібних і конденсованих матеріалів. Речовина проникає всередину нанотрубки під дією зовнішнього тиску або в результаті капілярного ефекту і утримується всередині завдяки сорбційним силам. При цьому графенова оболонка забезпечує достатній захист матеріалу, що міститься в ній, від зовнішньої біологічної, хімічної або механічної дії. Це дозволяє розглядати ВНТ як потенційний засіб зберігання матеріалів протягом тривалого часу. Зокрема, ведуться інтенсивні дослідження, спрямовані на розробку пристроїв для зберігання газоподібного водню на основі ВНТ. У разі успіху цих досліджень можна чекати створення нового типу автомобільних двигунів, що використовують як паливо водень і що відрізняються високою вибухобезпечністю. Деякі властивості нанотрубок наведено в табл. 1.1.

Таблиця 1. 1 - Властивості вуглецевих нанотрубок

Властивості	Одношарові нанотрубки	Порівняння з відомими даними
Характерний розмір	Діаметр від 0,7 до 1,8 нм	Межа електронної літографії 7 нм
Щільність	1.33-1.4 г/см ³	Щільність алюмінію 2.7 г/см ³
Модуль пружності вздовж осі трубки	7000 ГПа,	Для легованої сталі 200 ГПа, для найпружнішого металу ітрію - 520 ГПа.
Міцність на розрив	45 ГПа	Самий міцний сплав сталі розламується при 2 ГПа
Щільність струму	Оцінки дають до 1МА/см ²	Мідні проводи вигорають при 1 МА/см ²
Пружність	Пружно згинається під будь-яким кутом	Метали й волокна з вуглецю ламаються по границях зерен
Автоемісія	Активуються при 1-3 В при відстані 1 мкм	Молібденові голки вимагають 50 - 100 В, і недовговічні
Теплопровідність	Пророкують до 6000 Вт/мк	Чистий алмаз має 3320 Вт/мк
Температурна стабільність	До 2800°C у вакуумі й 750°C на повітрі	Металізація в схемах плавиться при 600 - 1000°C

Методи синтезу вуглецевих одно-, двох- і багат шарових нанотрубок і графенових нановолокон можна розбити на п'ять груп:

- лазерне випаровування метал-графітових електродів;
- випаровування електричною дугою графіту в присутності каталізаторів;
- каталітичний піроліз вуглеводнів;
- дисоціація вуглецьвміщуючих газів на металевих каталізаторах; електроліз розплавлених солей на графітових електродах.

Найчастіше використовують методи формування ВНТ при розкладанні вуглецьвміщуючих газів (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , парів C_6H_6 і т.ін.) на каталітично активних поверхнях металів (Fe , Co , Ni тощо) при температурах 300 – 1500 °С.

Окрім штучно отриманих, виявлені і природні форми ВНТ (наприклад, у шунгітах, сажі пічних труб). При цьому встановлено, що природні нанотрубки утворюються при обробці вуглецьвміщуючих біологічних матеріалів особливим грибом – карбоксиметилцелюлофагом, який виявлений, зокрема, в карстових печерах Нової Зеландії і в Карелії (родовище шунгіту).

Метод КІВ (PVD CAE)

Напилення покриттів конденсацією з парової чи газової фази в вакуумі (англ. Physical Vapour Deposition (PVD)) об'єднує групу методів, в яких матеріал покриття чи тонких плівок формується шляхом безпосередньої конденсації на підкладку. Розрізняють наступні стадії PVD процесу: формування газу (пари) з частинок - транспортування його до підкладки - конденсація на підкладці і формування покриття.

До PVD-методів відносять наступні технології:

- Термічне випаровування,
- Випаровування електронним променем (англ. Electron Beam Evaporation);
- Випаровування лазерним променем (англ. Pulsed Laser Deposition, Pulsed Laser Ablation);
- Випаровування електричною дугою (англ. Cathodic Arc Deposition, AVD);
- Епітаксія молекулярним променем (англ. Molecular Beam Epitaxy);

- Розпилення (англ. Sputtering);
- Напилення з підтримкою іонним променем (англ. Ion Beam Assisted Deposition, IBAD);
- Імплантація іонів;
- Конденсація з іонним бомбардуванням (КІБ) (англ. Cathodic Arc Evaporation).

Розглянемо детально останню технологію. Вакуумно-дугове нанесення покриттів — це фізичний метод конденсації в вакуумі на підкладку матеріалу з плазових потоків, що генеруються на катоді в елементарній катодній плямі вакуумної дуги низьковольтного розряду, яка розвивається виключно в парах матеріалу електроду. Вакуумна дуга виникає між внутрішніми стінками вакуумної камери та катодом (на рис 2.6 показано стрілками). Перший раз дуга виникає між спеціальним підпалюючим електродом та боковою стінкою катоду і в подальшому видавлюється на торець катоду зовнішнім електромагнітним полем утримуючої котушки ПДП. Низькотемпературна плазма може бути хімічно активною (реакційна) або інертною. Метод використовується для нанесення металічних, керамічних та композитних покриттів на різноманітні вироби. Зокрема, метод КІБ ґрунтується на осадженні на поверхню деталі напилюваного матеріалу із плазми в умовах іонного бомбардування. Суть процесу полягає в тому, що між корпусом камери і водоохолоджуваним катодом із матеріалу, що розпилюється, запалюється електрична вакуумна дуга за допомогою додаткового електроду (див. вище). Генеровані дуговим розрядом іони металу прискорюються потенціалом, що прикладається між підкладкою (деталлю) і розпалюваним катодом, величина якого суттєво перевищує напругу вакуумної дуги. Продукти розпилення катоду конденсуються на поверхні деталі у вигляді або чистих металів (інертна атмосфера) або хімічних сполук - нітридів, карбідів та інших, залежно від складу реакційного газу. Схему процесу нанесення покриття методом КІБ зображено на рис. 1.6.

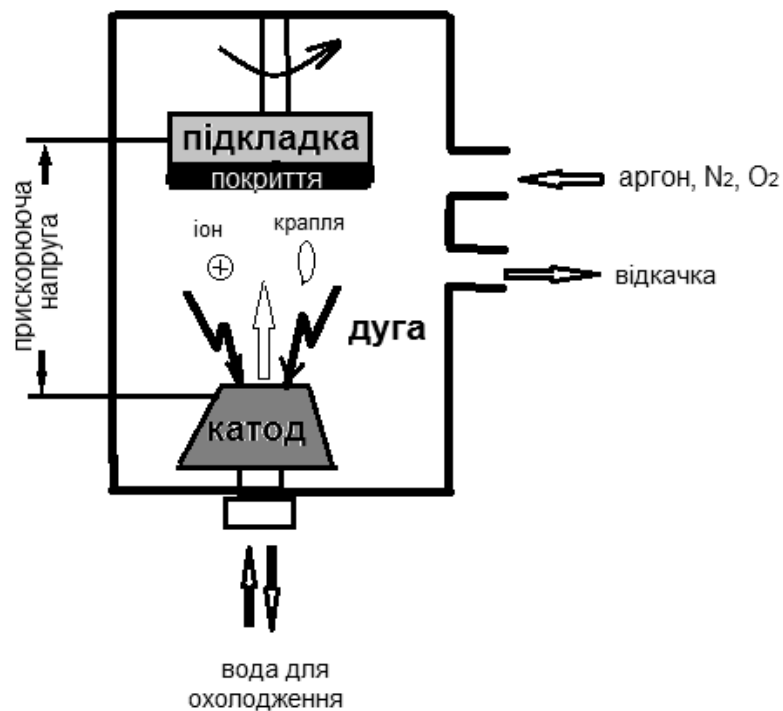


Рисунок 1.6 – Схема процесу КІБ.

Продуктами дугового розпилення катоду в методі КІБ є:

- атоми,
- іони,
- електрично нейтральні частки (мікрокраплі).

Зазвичай нанесення покриття методом КІБ реалізується на установках іонно-плазмового напилення типу "Булат" (див. рис. 1.7). Процес нанесення покриття можна умовно розділити на три стадії:

- 1) генерація плазми одного з компонентів покриття металевого матеріалу;
- 2) чищення і активація поверхні, що покривається, потоком плазми (іонне обдирання);
- 3) синтез за допомогою газу-реагенту покриття і осадження його на зміцнюваній поверхні (напилення).

Характерні особливості методу КІБ:

- можливість нанесення на поверхню деталі практично будь-яких струмопровідних матеріалів;
- можливість отримання плазмових струмів з високою щільністю іонів;
- можливість одержання багатокомпонентних і багатошарових покриттів шляхом використання кількох випаровувачів;

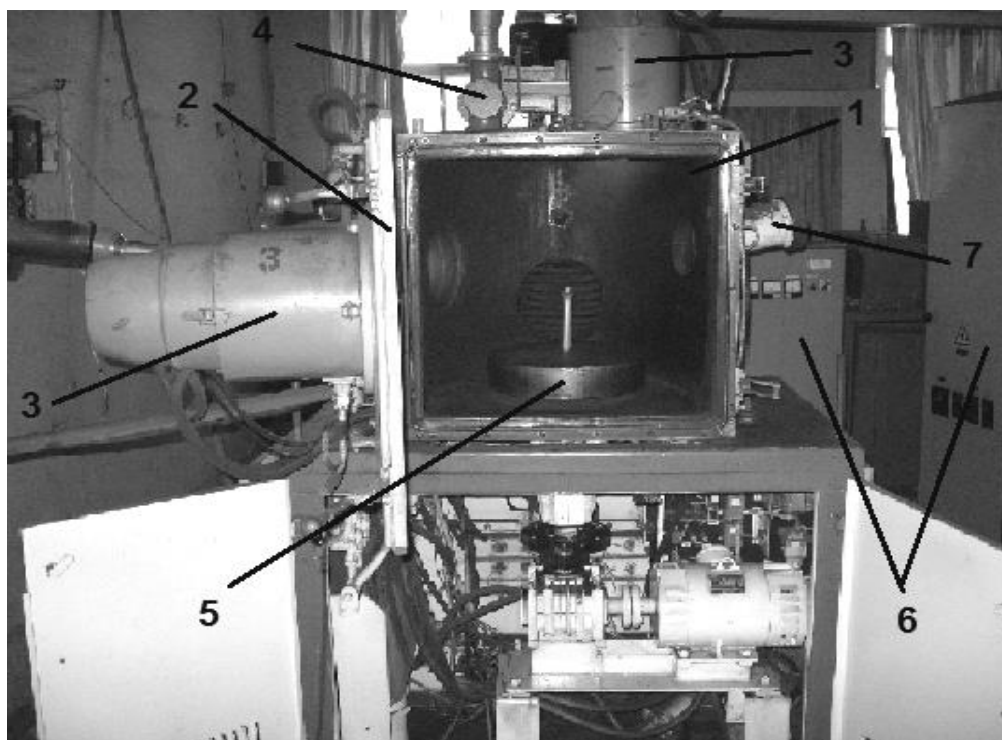


Рисунок 1.7 - Загальний вигляд установки ННВ-6,6 для вакуумного іонно-плазмового напilenня покриттів: 1 – вакуумна камера, 2 – дверцята вакуумної камери, 3 – ПДП, 4 - напуск газу в камеру, 5 – столик, що обертається, 6 – блоки керування установкою, 7 – ілюмінатор для спостереження.

- можливість керування режимними параметрами процесу і за цей рахунок структурою і властивостями покриттів;
- висока швидкість наростання товщини покриття за одиницю часу;
- регулювання температури покриття в широкому діапазоні (100 – 800⁰С);
- можливість нанесення покриттів на деталі складної конфігурації;
- низька шорсткість покриття, яке практично відтворює геометрію поверхні деталі;
- коефіцієнт суцільності одержаного покриття сягає практично 100 %;
- відносно проста конструкція установки.

2. Види газових розрядів. Особливості виникнення електричної дуги в установці

Тліючий розряд. Тліючий розряд виникає на холодних електродах зазвичай при відносно низькому тиску газу ($P = 10^{-2} - 10^1$ Па). Найбільш

характерні елементарні процеси при цьому — велике перед катодне падіння потенціалу і вихід електронів з катоду. Електрони полишають металевий катод з невеликою швидкістю та визначеною роботою виходу. Необхідну для іонізації атомів енергію електрон отримує в прискорюю чому електричному полі. Основну частину тліючого розряду займає позитивний стовп, в якому відбуваються процеси іонізації за рахунок електронного бомбардування. Позитивний стовп є газорозрядною плазмою з великою нестійкістю при низьких тисках газу. Основний механізм рекомбінації заряджених часток - вихід на стінки розрядної камери і електроди. Тліючий розряд реалізується в установках магнетронно-іонного розпилення.

Дуговий розряд. Дуговий розряд - це спрямований струм електричних зарядів в газі, який іонізується і самопідтримується шляхом виникнення елементарного катодного розряду, його зникненням і наступним виникненням в сусідній області, яка іонізується. В дуговому розряді катодне падіння потенціалу складає $10\text{-}10^2$ В, сила току - $10\text{-}10^3$ А. При достатньо високих тисках в дуговому розряді відбувається іонізація газу. Існує декілька різновидів дугових розрядів: дуги високих і низьких тисків, дуги с гарячим і інтегрально холодним катодом.

Електрична дуга з гарячим катодом має дуже високу щільність струму і низький потенціал горіння (декілька десятків вольт). На катоді виникає елементарна пляма, що яскраво світиться - область, звідки відбувається інтенсивний вихід електронів. Ця область називається елементарною катодною плямою. З катодної плями виникає термоелектронна емісія. На аноді також виникає відповідна пляма, яку називають анодною. За рахунок сильного розігріву електронами, анод в сталій дузі може інтенсивно випаровуватися. В елементарній катодній плямі температура настільки висока, що виникає термоелектронна емісія.

Особливості виникнення електричної дуги в установці типу «Булат»

Вакуумно-дуговий процес випаровування катоду в методі КІБ починається з вмикання вакуумної дуги (характеризується високим струмом і низькою напругою), яка формує на поверхні катоду одну чи декілька точкових (розмірами від одиниць до десятків мікрон) емісійних зон (так звані елементарні катодні плями), в яких концентрується вся потужність розряду.

Результатом такої концентрації є високий рівень іонізації (30—100%) виникаючих плазмових потоків, що складаються з заряджених іонів, нейтральних часток, мікрочасток, крапель). Локальна температура катодної плями дуже висока (близько 15000 °С), що викликає інтенсивне випаровування та іонізацію в ній матеріалу катода та виникнення високошвидкісних (до 10 км/с) потоків плазми, що розповсюджуються з катодної плями в навколишній простір. Елементарна катодна пляма існує лише протягом дуже короткого проміжку часу (мікросекунди), лишаючи на поверхні катода характерний мікрократер. Після цього відбувається її самопогасання і наступна самоініціація нової елементарної катодної плями в сусідній області на катоді. Візуально це сприймається як переміщення дуги по поверхні катода.

Якщо в процесі випаровування в вакуумну камеру вводиться хімічно активний газ, то при взаємодії з потоком плазми може відбуватися його дисоціація, іонізація і збудження з наступним протіканням плазмохімічних реакцій, що супроводжуються формуванням нових хімічних сполук і осадженням їх у вигляді плівки (покриття).

3. Композиційні покриття

Композиційний матеріал (композит, КМ) – це матеріал, що поєднує в собі дві або більше складових, які суттєво відрізняються між собою за своїми властивостями. У більшості композитів (за винятком шаруватих) складові можна розділити на матрицю і включені в неї армуючі елементи. У композитах конструкційного призначення армуючі елементи зазвичай забезпечують необхідні механічні характеристики всього композиту (міцність, жорсткість і т.д.), а матриця передає та перерозподіляє локальні навантаження на зміцнюючі складові. Присутність твердих частинок в матриці значно підвищує її механічні та конструктивні властивості.

В результаті поєднання армуючих елементів і матриці утворюється комплекс властивостей КМ, що не тільки відбиває індивідуальні характеристики його складових, але і формує нові властивості, які окремі компоненти КМ не мають. Зокрема, наявність межі розділу між армуючими елементами і матрицею істотно підвищує тріщиностійкість матеріалу, і в композиціях, на відміну від гомогенних матеріалів, підвищення статичної

міцності призводить не до зниження, а, як правило, до підвищення характеристик в'язкості руйнування.

Ефективність і працездатність КМ залежать від правильного вибору вихідних компонентів і технології їх поєднання, покликаної забезпечити оптимальний зв'язок між складовими при збереженні їх індивідуальних характеристик.

Характерні властивості композиційних матеріалів:

- можливість поєднання різнорідних матеріалів і надання нових властивостей;
- висока питома міцність (міцність 3500 МПа);
- висока жорсткість (модуль пружності 130...140 ÷ 240 ГПа);
- висока зносостійкість;
- висока втомна міцність;
- з КМ можливо виготовити конструкції з стабільними розмірами;

Методика вирішення експериментального завдання

1. Переробка штатної установки ННВ-6,6 для вирощування вуглецевих нанотрубок

На сьогоднішній день промисловість України не випускає обладнання для вирощування вуглецевих нанотрубок, тому в науково-дослідних установах Академії наук України та у вищих навчальних закладах проводяться роботи з виготовлення спеціального обладнання та розробки нових технологій отримання наноструктурного вуглецю. Зокрема в ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України модернізовано промислову установку іонно-плазмового напилення покриттів ННВ-6,6 типу «Булат» для вирощування вуглецевих нанотрубок.

Установка ННВ-6,6 первинно створена для синтезу тугоплавких сполук (фаз втілення) на поверхні деталей з струмопровідних матеріалів методом дугового розпилення катоду у середовищі реакційного газу. Вона дозволяє отримувати тонкі (до 5 мкм) покриття з таких сполук як: TiN, AlN, Al₂O₃, MoN, CrC, CrN та їх різноманітні комбінації, які напилюються, зокрема, на ріжучий інструмент, що подовжує його строк експлуатації у декілька разів (див. рис.1.8).



а



б

Рисунок 1.8 – Покриття, отримані методом дугового розпилення: а – штампи з покриттям із TiN, б – фрези з покриттям із AlTiN.

Блок-схему установки наведено на рис.1.9. Установка має простору вакуумну камеру (1) ($\sim 0,2\text{м}^3$) із столом, що обертається для розташування зразків (10), потужні джерела струму (8) (до 300А) для живлення трьох дугових випаровувачів (4), генератор високої напруги (до 1,2 кВ) зі струмом до 10А, потужну вакуумну систему відкачки камери на базі дифузійного паромасляного насосу (6), форвакуумний насос (7) систему напуску газу із зворотним зв'язком (СНА), блоки керування (9) та живлення складових установки.

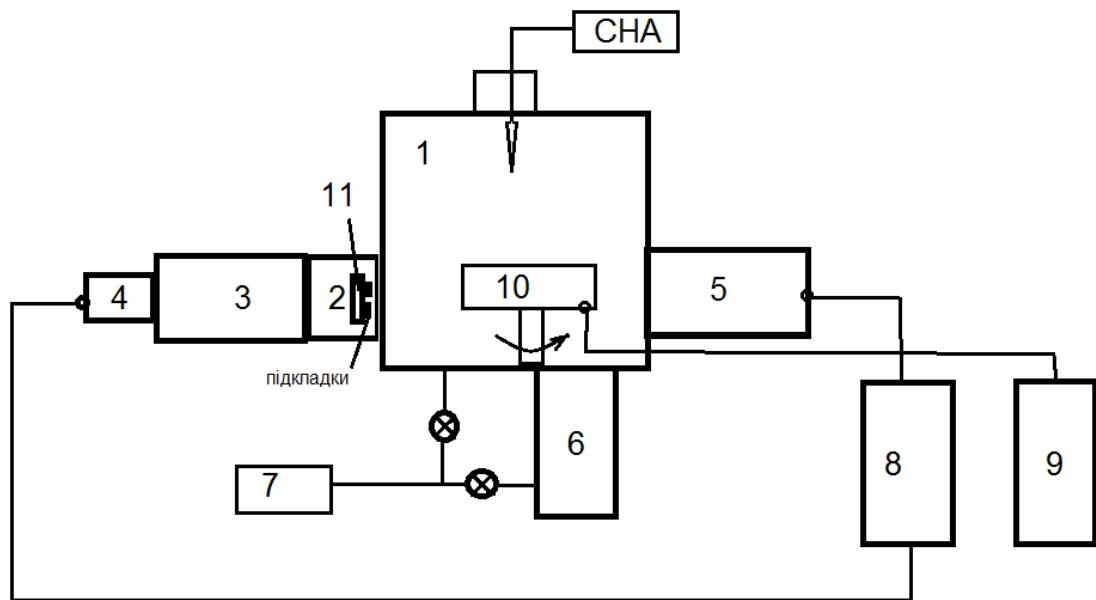


Рисунок 1.9 – Блок-схема установки ННВ-6,6: 1 – вакуумна камера, 2 – функціональний блок, 3 – електромагнітний сепаратор плазми, 4 – дуговий випаровувач (ПДП), 5 – джерело Пенінгу, 6 – дифузійний насос, 7 – форвакуумний насос, 8 – джерело живлення катодів, 9 – блоки керування, 10 – стіл, що обертається, 11– нагрівач підкладок та термопарна система

вимірювання температури .

Установка ННВ-6,6 широко розповсюджена у промисловості, що створює сприятливі умови для подальшого впровадження розробленої технології у виробництво. Тому було запропоновано використовувати саме цю установку для отримання наноструктурного вуглецю та композиційних покриттів їх вміщуючих. Для цього було виконано ряд робіт з модернізації установки під сформульовану задачу.

2. Модернізація установки ННВ-6,6

Модернізація існуючої установки полягала в наступному:

1. Сконструйовано та виготовлено електромагнітний сепаратор плазми (поз. 3 на рис. 1.9) (надалі „сепаратор”), який встановлюється і закріплюється на фланці замість штатного дугового випаровувача (див. рис.1.10). Сепаратор розділяє потік електрично нейтральних часток та заряджених іонів шляхом їх відхилення електромагнітним полем на 90^0 і спрямовує на підкладку, розташовану функціональному блоці.

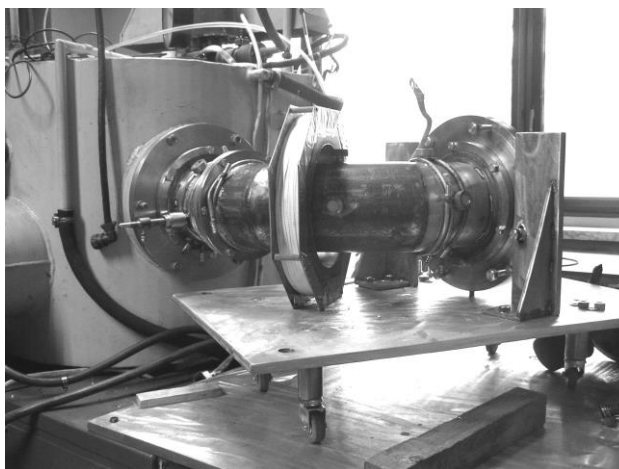


Рисунок 1.10 – Зовнішній вигляд електромагнітного сепаратору плазми.

2. Сконструйовано та виготовлено джерело Пенінгу (ДП) (поз. 5 на рис.1.9) з термодіємійним катодом, яке встановлюється у друге вікно камери замість штатного дугового випаровувача. Джерело Пенінгу дозволяє виконувати операцію тонкої доочистки поверхні підкладки іонами газу або металу шляхом їх розпилення та напилювати попередній тонкий шар металу-каталізатору. ДП також дозволяє запилювати простір між вуглецевими нанотрубками металами або струмопровідними сполуками, формуючи тим

самим композиційне покриття. Джерело не дає мікрокрапельної компоненти продуктів розпилення.

3. З метою більш рівномірної подачі реактивного газу у вакуумну камеру при вирощуванні ВНТ замість штатного натікача встановлено двоканальну систему напуску газу з п'єзокристаличним голчастим натікачем СНА-2. Система дозволяє не розгерметизовуючи камеру подавати або реакційний або інертний газ. Завдяки високій точності дозування система СНА-2 не використовує зворотній зв'язок.

4. Розроблено та встановлено систему термопарного вимірювання температури підкладок з оптичним розв'язуванням сигналу з термопари (див. рис. 1.11). Такий тип термопари необхідний через те, що на підкладку подається висока напруга ($\sim 1\text{кВ}$) в процесі іонної очистки підкладки. Сигнал з термопари виводиться на комп'ютер.

5. Установка додатково забезпечена електричним резистивним стрічковим нагрівачем тиглів для термічного випаровування металів, парами яких можна заповнювати простір між ВНТ, створюючи тим самим КМ. Нагрівач дозволяє нагрівати їх до температур $\sim 1000^\circ\text{C}$. Нагрівач виготовлено з молібденової проволочки діаметром 1мм, яка намотана на керамічні підтримувачі і має захисні екрани, що запобігають паразитному запиленню спіралі.

Етапи технологічного процесу

1. Підготовка підкладок перед процесом напилення

Вибір матеріалів для підкладок базується на вимозі відсутності хімічної взаємодії між підкладкою та металом каталітичного центру. Це забезпечує зберігання вихідного складу металу–каталізатору в процесі його високотемпературного дифузійного відпалу з метою коалесценції плівки. В якості підкладки використовують такі матеріали: SiO_2 , Si , Al_2O_3 , TiN , AlN .

Спочатку виконуються операції попередньої підготовки підкладок. Сенс попередньої підготовки підкладок полягає у видаленні з їх поверхні неконтрольованих сполук, які змінюють склад поверхні підкладки та перешкоджають процесам поверхневої дифузії. Підкладки ретельно промивають у гідролізному етанолі в ультразвуковій ванні протягом 5-7 хв., дістають пінцетом та висушують на повітрі.

Якщо матеріал підкладки поставлено безпосередньо з підприємства – виготовлювача у спеціальній упаковці, їх можна зразу встановлювати в вакуумну камеру.

Після встановлення зразків у вакуумну камеру (див. рис.1.11) проводиться подальша доочистка шляхом розпилення їх поверхні плазмою тліючого розряду інертного газу (аргону) протягом ~15 хв. При цьому підкладки можуть нагріватися до високих температур (~800⁰С).

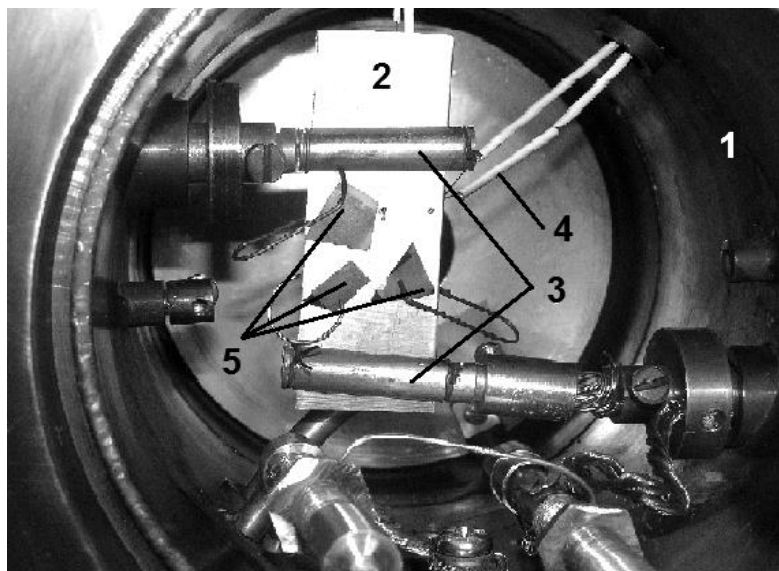


Рисунок 1.11 – Підкладки, закріплені на стрічковому нагрівачі: 1 – функціональний блок (див. рис.1.9), 2 – стрічковий танталовий, вольфрамовий нагрівач, 3 – водоохолоджувані токопідводи нагрівача, 4 – термопари, 5 – підкладки.

Після виконання чистки, підкладки готові для подальших операцій.

2. Порядок включення установки ННВ-6,6

Загальний процес включення установки ННВ-6,6 складається з наступних дій:

1. Вмикається форвакуумний насос та відкачується форвакуумна магістраль; Після досягнення вакууму 2×10^{-2} мм.рт.ст. можна відкривати вакуумний кран відкачки дифузійного насосу.

2. В камеру напускається повітря і відкриваються загрузочні дверцята камери. Встановлюються попередньо очищені підкладки.

3. Відкачується вакуумна камера спочатку через фільтр, а потім (після досягнення вакууму -1 атм) відкривається вакуумний клапан відкачки камери

на форвакуум (приблизно 2×10^{-2} мм.рт.ст.).

4. Вмикається нагрівач дифузійного насосу, з якого видаляються пари масла форвакуумним насосом. Через 40 хв. дифузійний насос виходить на робочий режим.

5. Вакуумна камера відкачується форвакуумним насосом до створення вакууму 3×10^{-2} мм.рт.ст.;

6. Відкривається вакуумна заслінка і починається відкачка камери на високий вакуум. Перед відкриттям заслінки треба перекрити (закрити клапан) відкачки системи на форвакуум. Досягається вакуум 5×10^{-5} мм.рт.ст.;

Установка готова для проведення подальших операцій.

3. Етапи процесу отримання нанотрубок.

3.1. Напилення тонкої плівки металу-каталізатору.

Напилення каталізатору проводиться за допомогою термічного випаровування. Ця операція полягає в використанні вольфрамового дротика в якості нагрівача, який при подаванні на нього напруги нагрівається, випаровуючи намотану на нього нікелеву фольгу товщиною 0,1 мм. Пари Ni конденсуються на всіх поверхнях вакуумної камери, в тому числі на підкладці. Схема процесу напилення плівки металу-каталізатору показана на рис.1.12.

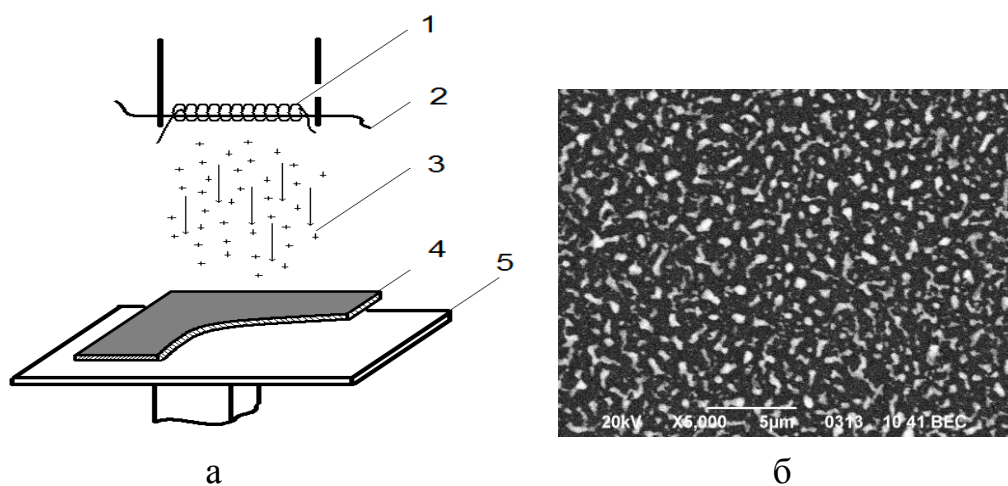
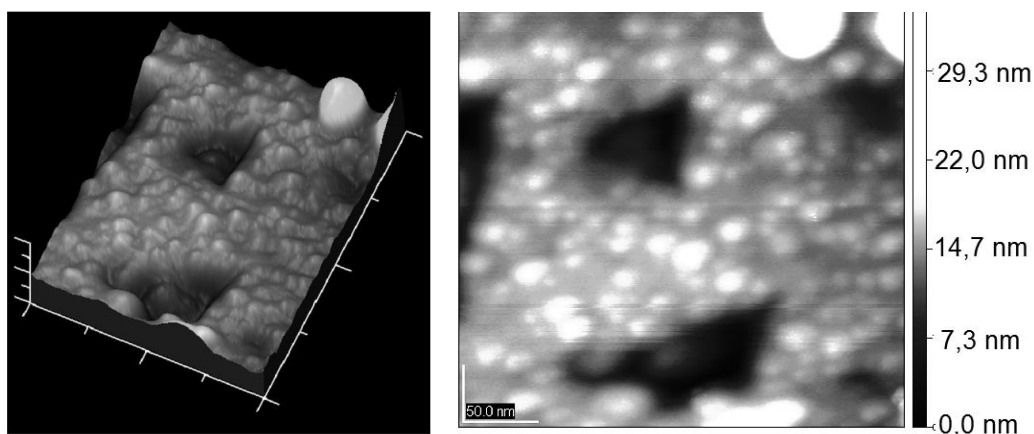
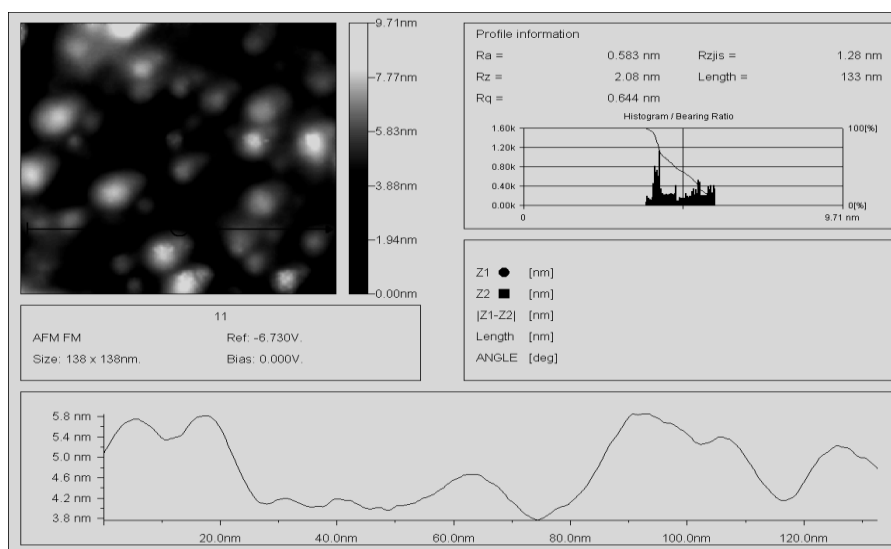


Рисунок 1.12 - Термічне напилення плівки металу-каталізатору на підкладку: а- схема процесу: 1 – нікелева фольга, 2 – вольфрамовий нагрівач, 3 – металеві пари (Ni), 4 – плівка металу – каталізатору, 5 – підкладка; б – зовнішній вигляд відпаленої плівки.

На підкладці, таким чином, отримано острівкову плівку товщиною ~ 6 нм, яка не має рівномірної щільності та товщини по площині (див. рис.1.13).



а



б

Рисунок 1.13 – Зображення каталітичних центрів Ni на підкладці з SiO_2 (а) та нанопрофілограма поверхні підкладки з каталітичними центрами (б). Зображення отримано в атомному силовому мікроскопі.

3.2. Дифузійний відпал напиленого шару металу-каталізатору

Високотемпературний відпал підкладок у вакуумі проводився при температурі $\sim 850^\circ \text{C}$ протягом ~ 20 хв. В результаті відпалу відбувається коалесценція напиленої плівки з утворенням центрів, що слугують в подальшому каталізаторами, на яких і відбувається дисоціація молекул вуглецевміщуючого газу та зріст ВНТ.

3.3 Вирощування вуглецевих нанотрубок

В камеру напускається реакційний газ (ацетилен C_2H_2), який при температурі $\sim 600^\circ C$ дисоціює на поверхні каталітичних центрів з утворенням вільних атомів вуглецю, які дифундують як по поверхні металу-каталізатору так в його об'ємі. Однак швидкість поверхневої та об'ємної дифузії неоднакова (на поверхні каталітичних центрів коефіцієнт дифузії дуже великий, майже дорівнює рідинному стану). Згодом атоми вуглецю, або групи з декількох атомів, вибудовуються у нанотрубку. Зовнішній вигляд отриманих ВНТ наведено на рис. 1.14. Зображення зафіксовано у растровому електронному мікроскопі при збільшенні у 50000 разів.

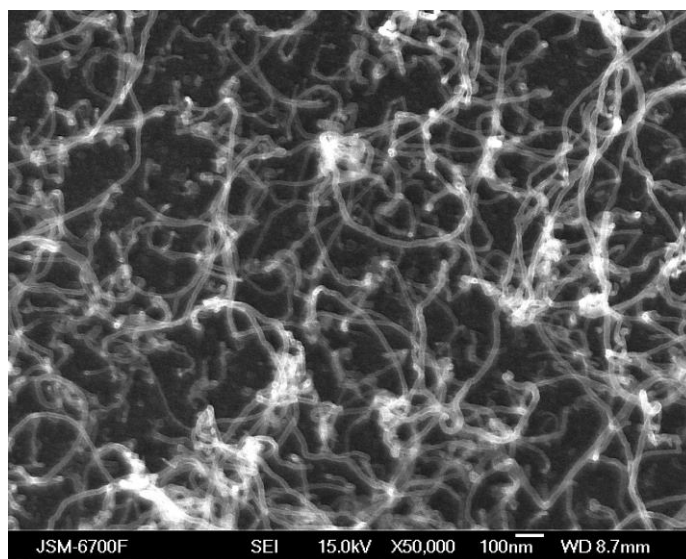


Рисунок 1.14 – Зовнішній вигляд вуглецевих нанотрубок.

В залежності від параметрів ведення процесу щільність розташування ВНТ, їх форма, орієнтація та розміри змінюються. Переважно ВНТ формують покриття на підкладці товщиною ~ 2 мкм.

4. Напилення композиційного покриття.

Після отримання покриття з ВНТ починається розпилення металевго катоду і осадження його іонів в простір між ВНТ. В результаті формується композиційне покриття, яке має дві складові: металеву матрицю і самі ВНТ.

5. Порядок виключення установки ННВ-6,6.

1. Вмикається система підігріву води в охолоджуваній сорочці вакуумної камери.

2. Перекривається високовакуумна заслінка.
3. Перекривається кран відкачки форвакууму з вакуумної камери.
4. В камеру напускається повітря.
5. Вимикається нагрівач дифузійного насосу, в якому протягом 30 хв. треба підтримувати форвакуум.
6. З камери виймаються зразки.
7. Закриваються дверцята камери і виконуються операції по її відкачці на форвакуум. Вакуумну камеру потрібно утримувати під форвакуумом до наступного використання.

Правила техніки безпеки при виконанні лабораторної роботи

1. До підкладок не можна доторкатися руками, щоб не забруднити поверхню.
2. Дивитися на електричну дугу суворо заборонено, оскільки можлива поразка сітківки ока.
2. Внаслідок того, що в установці ННВ-6,6 використовуються високі напруги (до 1,2 кВ), може виникати гальмує рентгенівське випромінювання, тому не можна подавати високу напругу, коли відкрита вакуумна камера.

Програма проведення експерименту

В процесі виконання практичної частини завдання цієї лабораторної роботи необхідно здійснити наступні кроки.

Під керівництвом фахівця лабораторії:

1. Ввімкнути установку та вивести її в робочий режим.
2. Підготувати підкладки до подальшого використання.
3. Нанести шар металу-каталізатору та сформувати центри кристалізації.
4. Отримати електронномікроскопічні зображення плівки металу-каталізатору.
5. Провести вирощування ВНТ.
6. Отримати електронномікроскопічні зображення ВНТ.

Самостійно:

7. Обробити в програмі Image-Pro Plus зображення плівки металу-катализатору й визначити розподіл центрів катализації по розмірах, щільність їх розташування на підкладці.

8. Обробити в програмі Image-Pro Plus зображення ВНТ та визначити їх довжину, товщину, середній радіус, площу й побудувати гістограми розподілу цих величин.

Опрацювання результатів експерименту

Програма Image-Pro Plus має широкий спектр можливостей кількісної оцінки зображення і включає в себе наступні можливості:

а) обробляти зображення, отримані за допомогою камери, мікроскопа або сканера;

б) зчитувати та записувати зображення у всіх стандартних форматах файлів, включаючи, TIFF, JPEG, BMP, TGA і багато інших;

в) покращувати зображення за допомогою потужних кольоро- та контрастфільтрів, у тому числі швидкого перетворення Фур'є (ШПФ), видалення фону та інших просторових і геометричних дефектів зображення;

г) вимірювати параметри об'єкту (площу, кут, периметр, середній діаметр елементів зображення, округлість елементів зображення та їх пропорції).

Крім того програма може виконувати такі операції:

- Калібрування та масштабування зображення для будь-якої одиниці виміру. Обробка зібраних даних чисельно, статистично або в графічній формі (гістограма).

- Сортуння та класифікація даних вимірювань відповідно до визначених критеріїв.

- Обробка даних по площі всього зображення, окремої області, в окремому рядку або групі ліній.

- Створення композитних зображень з частково сфокусованих частин зображення.

- Створення композитного зображення з декількох флуоресцентних зондів.

- Створення звітів, які можуть включати зображення, дані

вимірювань, текст і картинки.

- Управління зображеннями за допомогою нового продукту IQbase, створення організованих колекцій зображень мініатюр, які можуть бути легко завантажені та розташовані у мережі Інтернет.
- Автоматизація повторюваних завдань.
- Можливість налаштувати Image-Pro Plus для конкретних потреб користувача.

1. Кількісна оцінка параметрів каталітичних центрів

Кількісна оцінка параметрів каталітичних центрів необхідна для розробки та удосконалення методики створення центрів каталізації, оскільки від їх геометрії залежить ефективність каталізу та наступного зростання ВНТ. Отже, потрібно визначити такі важливі параметри процесу як: максимальний та мінімальний розміри каталітичних центрів, розподілення їх по розмірах, щільність їх розташування на підкладці та інші параметри, які суттєво впливають на подальший процес вирощування ВНТ.

Для вирішення поставленої задачі кількісної обробки зображення нікелевих каталітичних центрів, отриманого у растровому електронному мікроскопі, потрібно провести попередню обробку отриманих зображень.

Суть цього етапу роботи полягає в тому, що формування РЕМ зображення відбувається у вторинних електронах, щільність виходу яких залежить від взаємної орієнтації первинного жмутка електронів та поверхні зразка. При цьому РЕМ зображення у вторинних електронах адекватно відповідає формуванню зображення у променях видимої частини світлового спектру, тобто не потребує розшифровування. Більшість зображень отриманих у РЕМ містять певну кількість зайвих деталей, яких потрібно позбутися. Самостійно програма не може зробити це, оскільки реагує лише на різницю контрастів зображення, а не на сенс його деталей. Тому чистка зображення за змістом потребує участі оператора, який свідомо видаляє непотрібні елементи. Цю обробку потрібно виконати за допомогою програми обробки зображень, або будь-якого графічного редактора. Детальну покрокову інструкцію можна знайти в методичних вказівках до виконання самостійної роботи з даної дисципліни.

Безпосередньо перед початком обробки зображень за допомогою

програми Image-Pro Plus необхідно провести їх калібрування, оскільки вимірювання виконуються з точки зору позиції пікселя зображення, наприклад, довжина визначається кількістю пікселів вздовж лінії, площа в визначеній області об'єкта визначається кількістю пікселів в контурі, і так далі. Можливості Image-Pro Plus, на рівні піксельного вимірювання, можуть бути розширені, щоб відповідати будь-якій системі координат. Наприклад, можливо відкалібрувати шкали вимірювання так, що один піксель буде дорівнювати одному сантиметру, або п'ять пікселів рівні одному сантиметру (дюйму, милі, або мікрону). Дробові значення не допускаються.

Після проведення попередніх операцій обробки зображення можна переходити безпосередньо до їх кількісної оцінки у програмі Image-Pro Plus. Покрокова інструкція також наведена в методичних вказівках по виконанню СРС з дисципліни.

Дані, отримані після обробки програмою необхідно занести до табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Результати обробки зображень каталітичних центрів в програмі Image-Pro Plus

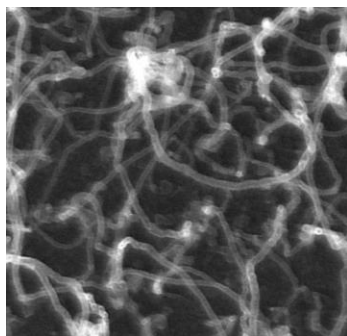
Визначені параметри	Кількісна характеристика
Матеріал підкладки	
Метал-каталізатор	
Температура відпалу, $^{\circ}\text{C}$	
Тривалість відпалу, хв	
Кількість каталітичних центрів, шт	
Максимальна площа центрів, мкм^2	
Мінімальна площа центрів, мкм^2	
Середня площа центрів, мкм^2	
Сумарна площа центрів, мкм^2	
Відносна площа центрів до площі підкладки, %	
Середня довжина центрів, мкм	
Середня ширина центрів, мкм	

Також за допомогою програми Image-Pro Plus потрібно побудувати гістограму розподілу каталітичних центрів за площею. Гістограма будується в координатах «частота повторюваності, % - площа, мкм²».

2. Кількісна оцінка параметрів ВНТ

Після отримання електронномікроскопічних зображень ВНТ на РЕМ, необхідно виконати їх попередню графічну обробку. Це робиться для того щоб не враховувати всі дефекти, а також дрібні недоліки, які могли з'явитися при зйомці досліджуваної області, а саме: включення сторонніх фаз; порушення меж зерен, якщо вони невидимі, злиття або накладання одна на одну ВНТ. При необхідності можливо коригувати різкість і, якщо потрібно, обертати або інверсувати кольори зображення для отримання більш насиченого контрасту. Детальну інструкцію дивіться в методичних вказівках по виконанню СРС з дисципліни.

При синтезі ВНТ в більшості випадків спостерігається їх хаотичний зріст. Тому на фотографіях, отриманих у РЕМ, досить важко виділити окрему ВНТ, через те, що вони накладаються (перетинаються) між собою. Для виділення області перекриття необхідно, за допомогою графічного редактора, виділити окремо площі накладання ВНТ одна на одну та винести сумісні площі перекритих частин на порожні області зображення для їх подальшого окремого врахування. Таким чином, можна максимально відтворити розподіл площин ВНТ до мінімального масштабу збільшення площини аналізованої області без її спотворення, тобто реально відтворити щільність площі проєкцій ВНТ на площу підкладки. На рис. 1.15 наведено зображення ВНТ, готове для подальшої обробки.



а



б

Рисунок 1.15 – Початковий (а) та кінцевий (б) вид електронно-мікроскопічних (РЕМ) зображень ВНТ перед обробкою у програмі Image-Pro Plus.

Після обробки підготовленого зображення у програмі Image-Pro Plus отримані деталі структури занести до табл. 1.3.

За даними табл. 1.3 необхідно побудувати графіки розподілу параметрів ВНТ в залежності від їх кількості.

Таблиця 1.3 –Результати обробки зображень ВНТ
в програмі Image-Pro Plus

Об'єкт	№	Площа нм ²	Радіус (мах) нм	Радіус (мін) нм	Серед. радіус нм	Довжина нм	Товщина нм

Після проведення кількісної обробки зображень необхідно зробити висновки щодо величини визначених параметрів та співвідношення розмірів ВНТ та кристалізаційних центрів, на яких вони вирости.

Оформлення звіту та порядок захисту роботи

Окрім виконання загальних правил, наведених на початку даного лабораторного практикуму, також необхідно звернути увагу на наступне: в протоколі лабораторної роботи необхідно зазначити:

- назву, мету роботи;
- дати визначення ВНТ, КМ, вказати вимоги до підкладки та металу-катализатору;
- привести схему установки, порядок її включення-виключення;
- вказати послідовність процесу отримання ВНТ та КМ;
- навести заповнені таблиці даних (табл. 1.2 та 1.3.);
- розмістити всі побудовані гістограми з відповідними легендами;
- зробити висновки щодо рівня визначених параметрів ВНТ та плівки металу-катализатору.

Контрольні запитання

1. Які поліморфні форми карбону зустрічаються? Що таке третя поліморфна модифікація карбону? Чим відрізняються фулерени та нанотрубки?
2. Як можна отримати фулерени та вуглецеві нанотрубки?
3. Які незвичайні властивості мають вуглецеві нанотрубки?

4. Яким чином відбувається розпилення катоду в методиці КІБ? Які продукти отримуються в процесі дугового розпилення катоду? Які з них будуть взаємодіяти з атмосферою в камері?
5. Для чого початково була створена установка типу «Булат»? Поясніть принцип її роботи.
6. В чому полягала модернізація установки типу «Булат» для отримання наноплівки?
7. Що таке джерело Пенінгу? Для чого воно використовується?
8. Завдяки чому збільшилася кількість параметрів керування процесом отримання нанотрубок?
9. В штатній технології роботи установки відбувається сепарація атомів та іонів, що утворюються в процесі дугового розпилення?
10. Яким чином повертається поле в електромагнітному сепараторі?
11. Яка послідовність процесів вмикання та вимкнення установки для отримання ВНТ?
12. Які вимоги висуваються до матеріалу підкладки для отримання нанотрубок?
13. Чи можна отримати ВНТ одразу на підкладці? Чому?
14. Які матеріали використовують в якості металів-катализаторів? Чому?
15. Який механізм роботи центрів кристалізації? Який розмір центрів кристалізації?
16. Для чого підкладку з металом-катализатором піддають дифузійному відпалу?
17. Який механізм росту нанотрубок? Яка умова продовження росту нанотрубок? Чому атоми вуглецю заважають утворенню нанотрубок?
18. Яка послідовність процесу отримання ВНТ?
19. Які властивості композиційних покриттів з ВНТ?
20. Які параметри отриманих ВНТ? Як вони пов'язані з параметрами центрів кристалізації?

Перелік літератури

Основна література:

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. / Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия». – 2005. - 117 с.
2. Трефилов В.И. Фуллерены – основа материалов будущего / В.И. Трефилов. – К.: Изд-во АДЕФ. - 2001. – 408 с.

Додаткова література:

3. Аксенов И.И. и др. Вакуумная дуга. Источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. / И.И. Аксенов, А.А. Андреев, В.А. Белоус, В.Е. Стрельницкий, В.М. Хороших. Под ред. И.И. Аксенова. – Киев: Наукова думка. - 2012. - 728с.
4. Родштейн Л.А. Электрические аппараты / Изд. третье переработанное и дополненное. – Ленинград: Энергоиздат. - 1981.
5. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. / Э.Г. Раков. – М.: Издательство «Университетская книга». - 2006. - 259 с.
6. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин. – М.: Машиностроение. - 2007. – 496 с.
7. Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей / Е.А. Кац. – М.: Издательство ЛКИ. - 2008.– 296 с.
8. Evtim V. Achievements in resonance Raman spectroscopy. Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential / Evtim V. // Analytica Chimica Acta.– 2008.– V. 606.– P.119–134.
9. Паспорт установки іонно-плазмового напилення ННВ-6.6 типу «Булат».

Лабораторна робота № 2
Дослідження вуглецевих нанотрубок методом
рентгенівської фотоелектронної спектроскопії

Під редакцією д-ра фіз.-мат.наук В.Л. Карбівського
(керівник Центру сканувальної зондової мікроскопії та
резонансної спектроскопії (Центр SPM&RS))

Мета роботи: Опанувати фізичні основи методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Ознайомитися з конструкцією та принципом дії надвисоковакуумного сканувального зондового мікроскопу JSPM-4610. Набути практичного досвіду обробки спектрів вуглецевих нанотрубок, отриманих за різних параметрів.

Робоче завдання. Для досягнення мети протягом лабораторної роботи необхідно виконати наступні завдання:

- Опанувати фізичні основи методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії працюючи з літературою.
- Ознайомитися з принципом роботи та конструкцією надвисоковакуумного сканувального зондового мікроскопу JSPM-4610. Засвоїти принципи його роботи в режимі РФЕС.
- За допомогою програми Origin, чи іншого аналогічного програмного забезпечення, обробити отримані криві та визначити параметри зв'язку C-C та параметри асиметрії зв'язку C-O.

Об'єкти дослідження.

Використовується три зразка:

- 1) AA_23_08_2011 – вуглецеві нанотрубки втерті в алюмінієву підкладку (спектр зразка, внесеного в вакуум з атмосфери).
- 2) AA_05_09_2011_b_8 - зразок протравлений аргонною пушкою (3kV, 30 mA, 7 хв).
- 3) AA_6_09_2011_c_Au_13 – на зразок було напилене золото.

Теоретичні відомості

Однією з головних проблем, що вирішуються фізичними методами, є ідентифікація і встановлення будови речовин. Інформація про речовину

залежить від способу дії на нього в процесі експерименту. Відомо, що велика частина наших знань про будову речовини отримана за допомогою експериментів по розсіянню потоку фотонів, електронів і інших часток на досліджуваному зразку. Досить часто процес розсіяння можна представити таким чином: взаємодія частки, що падає з системою переводить останню в деякий збуджений стан, подальший розпад якого забезпечує появу за межами системи фотонів, електронів і молекулярних іонів (див. рис. 2.1).

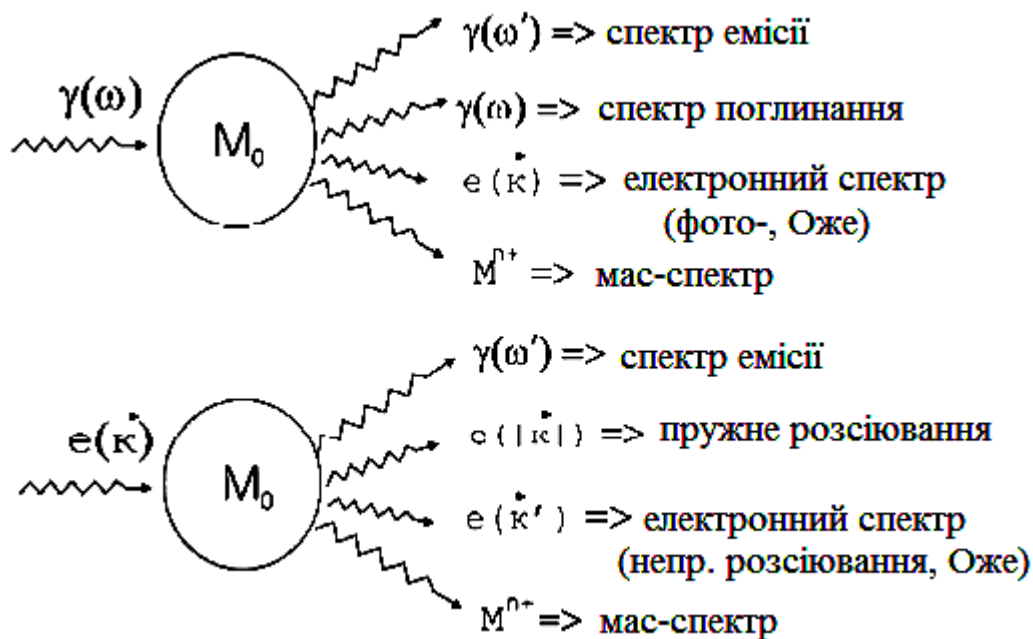


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення результатів взаємодії різних типів випромінювання з матеріалом.

Реєстрація спеціальною апаратурою продуктів розсіяння дає різного роду спектри досліджуваної системи. Якщо електрон вибитий з глибоко розташованого рівня, то вакансія, що виникла на його місці, заповнюється електроном, який переходить з менш пов'язаної з ядром оболонки, включаючи валентну. При такому переході може випускатися квант рентгенівського випромінювання.

При описі електронної будови речовини можна виділити внутрішні (остовні) й зовнішні (валентні) електрони системи. Внутрішні електрони сильно пов'язані з ядром, тому потрібна значна енергія для видалення їх з атому. Зазвичай, ця енергія (її називають енергією зв'язку або енергією іонізації внутрішніх електронів атому) має досить значну величину. Енергія зв'язку зовнішніх (валентних) електронів системи значно менша. В табл. 2.1

для прикладу наведено енергії зв'язку електронів для ряду атомів елементів.

Таблиця 2.1 – Енергія зв'язку електронів в атомах, еВ.

Елемент	1s	2s	2p	3s	3p	3d
5B	188	5				
6C	285	7				
7N	399	9				
8O	532	24	7			
${}^{14}Si$	1839	149	100	8		
${}^{15}P$	2149	189	135	6		
${}^{26}Fe$	7114	846	727	95	56	6

Структура валентних рівнів, яка характерна для окремої молекули, спостерігається й для комплексних сполук, а також для окремих груп атомів - кластерів. В твердих тілах, кристалах енергетичні рівні валентних електронів перетворюються в смуги дозволених енергій - зони. Зонний стан електрона в кристалах має ознаки, схожі зі станом в окремому атомі. Зони дозволених енергій тим вузьчі, чим більш глибоко лежать вихідні атомні рівні.

1. Рентгенівська електронна спектроскопія

В *рентгенівській електронній спектроскопії* досліджується розподіл вибитих з кристалу фото- й оже-електронів.

Існує два метода фотоелектронної спектроскопії – метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) та метод ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії (УФС). Обидва методи базуються на одному й тому самому фізичному явищі – зовнішньому фотоелекті. Фотоелектрони мають певну кінетичну енергію (E_{kin}), величина якої залежить від енергії квантів збудження ($h\nu$). Втім, до останнього часу прийнято вважати ці методи більш-менш незалежними один від одного, що пов'язано з застосуванням різних джерел «світла» для збудження фотоелектронів. У випадку *рентгеноелектронної* спектроскопії джерелом є рентгенівська трубка, яка випромінює потужний потік рентгенівських фотонів. В *фотоелектронній* спектроскопії джерелом «світла» є газорозрядна лампа, яка генерує ультрафіолетове випромінювання.

Нагадаємо, що фотоефект – це випускання електронів речовиною під дією світла. У конденсованих речовинах (твердих і рідких) виділяють зовнішній та внутрішній фотоефект. Зовнішнім фотоефектом (фотоелектронною емісією) називається випускання електронів речовиною під дією електромагнітних випромінювань. Електрони, що вилітають з речовини при зовнішньому фотоефекті, називаються фотоелектронами, а електричний струм, утворений ними при впорядкованому русі в зовнішньому електричному полі, називається фотострумом.

1.1 Закони зовнішнього фотоефекту

1. Закон Столетова: при незмінному спектральному складі електромагнітних випромінювань, падаючих на фотокатод, фотострум насичення пропорційний енергетичній освітленості катода (інакше: число фотоелектронів, що вибиваються з катода за 1 с, прямо пропорційно інтенсивності випромінювання).

2. Максимальна початкова швидкість фотоелектронів не залежить від інтенсивності падаючого світла, а визначається тільки його частотою.

3. Для кожної речовини існують порогові значення частоти та довжини хвилі світла, які відповідають межі існування фотоефекту; світло з меншою частотою та більшою довжиною хвилі фотоефекту не викликає. Оскільки це порогове значення завжди ближче до червоного світла, то йому дали назву *червона межа фотоефекту*.

1.2 Фізичні основи рентгенівської електронної спектроскопії

Під дією кванта світла з енергією $\varepsilon = h\nu$ з речовини вибиваються електрони. Енергія фотона витрачається на іонізацію атома речовини і на роботу, необхідну для «виривання» електрона, а залишок переходить у кінетичну енергію електрона. Таким чином, закон збереження енергії при фотоефекті можна записати у наступному вигляді:

$$h\nu = E_{зв} + E_{кін} \quad \text{або} \quad h\nu = \frac{mv^2}{2} + A, \quad (2.1),$$

де $E_{зв}$ - енергія зв'язку (іонізації), $E_{кін} = mv^2/2$ – кінетична енергія, яку має електрон при вильоті з металу, A – робота виходу (мінімальна енергія, необхідна для видалення електрона з речовини).

З цієї формули й випливає існування червоної границі фотоефекту, тобто існування найменшої частоти, нижче якої енергії фотона вже недостатньо для того, щоб «вибити» електрон з металу.

На рис. 2.2 зображено схематичну діаграму, що ілюструє процес фотоемісії на поверхні металу. Показано відповідність між щільністю заповнених електронних станів $D(E_i)$ у твердому тілі і спектром фотоемісії $I(E_k)$. Піки пружних фотоелектронів накладені на безперервний фон непружних вторинних електронів.

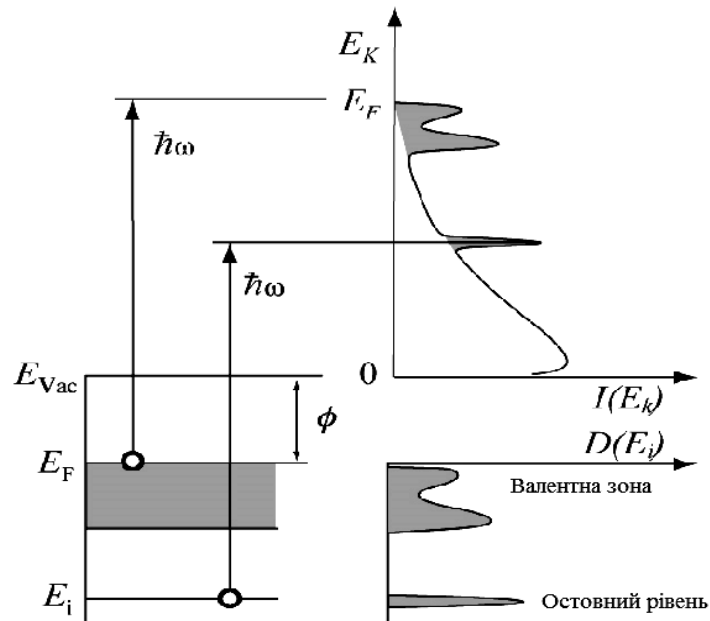


Рисунок 2.2 – Процес фотоемісії

В рівнянні (2.1) відображаються головні особливості зовнішнього фотоефекту. Але в деяких випадках для отримання точних значень енергії зв'язку $E_{зв}$ необхідно враховувати ряд додаткових факторів, що описують особливості досліджуваних систем.

Йон, який виникає при видаленні електрону з атома або молекули, також отримує внаслідок зіткнення з фотоном деяку кінетичну енергію, на яку необхідно зменшити енергію досліджуваного фотоелектрона. В такому випадку рівняння для фотоефекту виглядатиме так:

$$h\nu = E_{зв} + E_{кін} + E_{від}, \quad (2.2)$$

де $E_{від}$ - енергія віддачі при емісії електрона.

Але маса виниклого йона настільки більша за масу електрона, що вилітає, що у відповідності до закону збереження моменту кількості руху

його кінетична енергія занадто мала у порівнянні з енергією електрона (При $h\nu \sim 1500$ eV, $E_{від} \sim 0,1$ eV). В такому разі при інтерпретації спектрів її можна не враховувати, й додатковим членом в рівнянні (2.2) можна знехтувати.

Атоми, що формують молекулу, можуть коливатися один відносно другого, а молекула може ще й обертатися як єдине ціле. Внаслідок цього виникає необхідність враховувати можливість перебування молекули до та після вибивання фотоелектрона в станах з певною коливальною ($E_{кол}$) й обертальною ($E_{об}$) енергіями. Тоді основне рівняння фотоефекту (2.1) буде мати вигляд:

$$h\nu = E_{зв} + E_{кін} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{об}, \quad (2.3)$$

де $\Delta E_{кол}$ - зміна коливальної, а $\Delta E_{об}$ - обертальної енергій молекули при іонізації. Таким чином, фотоелектрон, вибитий з якогось електронного рівня з енергією $E_{зв}$, може мати різну кінетичну енергію $E_{кін}$ в залежності від того, в який коливальний та обертальний стан переходить молекула в процесі іонізації.

З (2.3) видно, що кожному значенню $E_{кін}$ відповідає свій максимум в фотоелектронному спектрі. Оскільки $E_{зв} \gg \Delta E_{кол} > \Delta E_{об}$, то відповідні лінії рентгеноелектронного спектру, які пов'язані з різними значеннями $\Delta E_{кол}$ та $\Delta E_{об}$, повинні проявитися у вигляді окремих максимумів на фоні основної лінії, що відповідає вибиванню електрона з деякого електронного рівня. Але мала енергетична відстань між окремими коливальними та обертальними рівнями ($< 0,1$ eV) зазвичай не дозволяє виявити на спектрі окремі лінії, що пов'язані з цими рівнями. Наявність відповідних рівнів проявляється в рентгеноелектронних спектрах у вигляді розширення основної лінії, а тонка структура проявляється лише за допомогою спектрометрів з дуже високою розподільною здатністю.

1.3 Основне рівняння фотоефекту для твердих тіл

Взаємодія атомів при формування кристалічної ґратки, призводить до перетворення енергетичних рівнів вільних атомів в енергетичні зони кристалу. Дійсно, в системі, що складається з N ізолюваних атомів, кожен рівень повторюється N разів, тобто є N - разово виродженим. При наближенні атомів й формуванні з них кристалу, між ними виникає сильна взаємодія, яка знімає це виродження й призводить до розщеплення N - разово

виродженого рівня й формуванню з нього енергетичної зони, яка містить N станів. Кожен рівень розщеплюється в зону дозволених енергій, причому зони тим вужчі, чим більш глибоко лежить вихідний рівень. Електрони, які раніш знаходилися на дискретних рівнях окремих атомів, заповнюють найбільш низько розташовані рівні енергії в дозволених зонах. Верхню з заповнених дозволених зон називають валентною, а найбільш низьку з незаповнених - зоною провідності. Кристал, у якого валентні зони заповнені, а більш високі зони пусті, є діелектриком. Якщо одна з дозволених зон заповнена лише частково, виникає електронна структура притаманна металу. В такому випадку електрони заповнюють рівні зони провідності починаючи з розташованих поблизу її дна до деякого верхнього рівня, значення енергії якого залежить від повного числа електронів в системі. Енергія, що відповідає цьому рівню, називається енергією Фермі E_F . В свою чергу, енергія, яка необхідна для переводу електрона з рівня поверхні Фермі на рівень вакууму, визначає роботу виходу ϕ для даної речовини.

У випадку твердих зразків, рівняння (2.1) видозмінюється, оскільки зразок знаходиться у електричному контакті зі спектрометром. Дійсно, якщо контактують два провідника з різними значеннями роботи виходу, то між ними відбувається обмін електронами. Електрони провідності з більш високим рівнем Фермі (мала робота виходу) перетікають на провідник з більш низьким рівнем Фермі (більша робота виходу). В результаті перший з провідників заряджається позитивно, а другий - негативно. Виникнення цих зарядів викликає зміщення енергетичних рівнів провідників відносно один одного. Таке зміщення стосується всіх рівнів, в тому числі й рівня Фермі. Процес обміну електронами між зразком та спектрометром продовжується доти, поки рівні Фермі обох металів не вирівнюються. Тоді між металом (зразком) та спектрометром встановлюється різниця потенціалів $(\phi_{зр} - \phi_{cn})/e$ яка збільшує або зменшує вимірювану величину $E_{кін}$ фотоелектронів зразка. Іншими словами, рівні вакууму є різними для зразка й спектрометра. Переходячи від поверхні зразка в спектрометр, фотоелектрон "відчуває" цей потенціал, що дорівнює різниці між роботою виходу спектрометра ϕ_{cn} й роботою виходу зразка $\phi_{зр}$. На рис. 2.3 наведено схему енергетичних рівнів для матеріалів зразка й спектрометра в умовах встановленої між ними рівноваги.

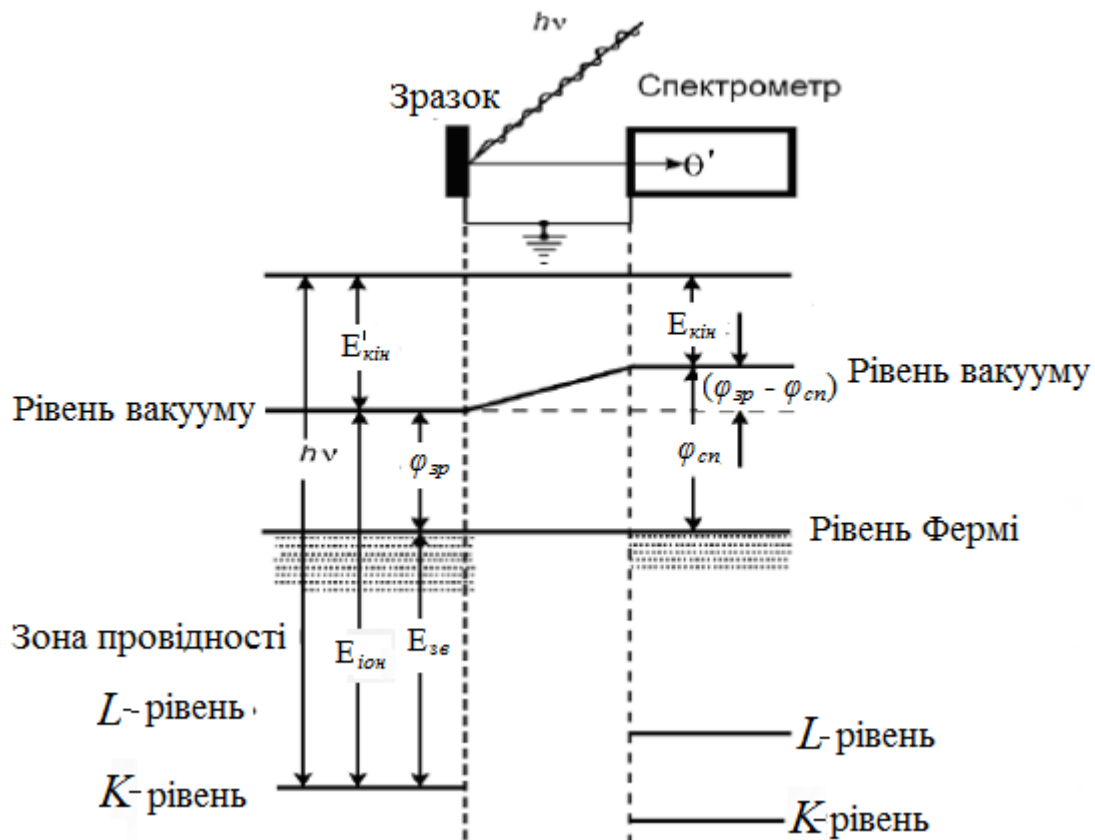


Рисунок 2.3 - Схема енергетичних рівнів для матеріалів зразка й спектрометра.

Ця схема дозволяє визначити енергії зв'язку електронів в досліджуваному зразку з врахуванням виникаючої між спектрометром та зразком різниці потенціалів. Як видно зі схеми, енергія зв'язку $E_{зв}$ в зразку може бути визначена по відношенню до загального рівня Фермі з рівняння:

$$h\nu = E_{зв} + E_{кін} + \varphi_{сп}. \quad (2.4)$$

Електрони реєструються спектрометром, тому вимірювана в спектрометрі величина $E_{кін}$ пов'язана з величиною $E'_{кін}$ на поверхні зразка співвідношенням:

$$E_{кін} = E'_{кін} - (\varphi_{зр} - \varphi_{сп}). \quad (2.5)$$

Енергія іонізації відносно рівня вакууму буде визначатися формулою:

$$E_{іон} = E_{зв} + \varphi_{зр}. \quad (2.6)$$

Якщо зразок є напівпровідником або діелектриком, то зазвичай використовують деякий "ефективний" рівень Фермі, який не пов'язаний безпосередньо з положенням якихось електронних рівнів. В цьому випадку рівень Фермі схований останнім заповненим рівнем зони провідності, що

утруднює розрахунок енергії зв'язку $E_{зв}$. Поверхня зразків, що не мають хорошої провідності, може заряджатися при випусканні електронів. Це призводить до зсуву ефективного рівня Фермі зразка відносно рівня Фермі спектрометра. Відомо, що позитивний електричний заряд, що накоплюється на зразку внаслідок вильоту електронів, може зсунути рівні атомів на декілька електрон-вольт. Рівняння для $E_{зв}$ з врахуванням можливої зарядки зразка буде мати вигляд:

$$E_{зв} = h\nu - E_{кін} - \varphi_{сп} \pm E_{заряд}, \quad (2.7)$$

де $E_{заряд}$ - поправка, що враховує можливість зарядки зразка.

В загальному випадку поверхневий шар речовини може заряджатися як позитивно, так й негативно по відношенню до спектрометра. Негативний заряд може виникнути за наявності великого числа вторинних електронів, вибитих зі стінок камери, в яку помістили зразок. Зазвичай для подолання труднощів при визначенні $E_{зв}$, пов'язаних з зарядженням зразка, а також наявності інших можливих причин, що обумовлюють зсув цих рівнів, використовують прив'язку досліджуваних спектрів до спектру будь-якої речовини (стандарту), для якого точно відомі енергії зв'язку ряду внутрішніх рівнів. В якості стандарту найчастіше зараз використовується шар вуглеводнів, що осаджується на зразку. Ці сполуки, завжди присутні в камері спектрометра внаслідок проникнення до неї парів масла відкачних насосів, дегазації органічних прокладок приладу, тощо. Енергія 1s-лінії карбону, що знаходиться в цьому прошарку, приймають рівною 285,0 еВ, й по відношенню до неї вимірюється енергія всіх інших досліджуваних ліній.

Устаткування, прилади та матеріали

1. Загальні принципи побудови спектрометрів

Як видно з рівняння (2.1), якщо відомі величини $h\nu$ та $E_{кін}$, то можна визначити енергію іонізації $E_{іон}$ або енергію зв'язку $E_{зв}$ відповідного електронного рівня. Для встановлення $E_{кін}$ використовують спеціально створені електронні спектрометри. Будь-який електронний спектрометр складається з трьох основних частин (див. рис. 2.4 та 2.5): місця генерації електронів (I), аналізу їх енергії (II) та реєстрації (III).

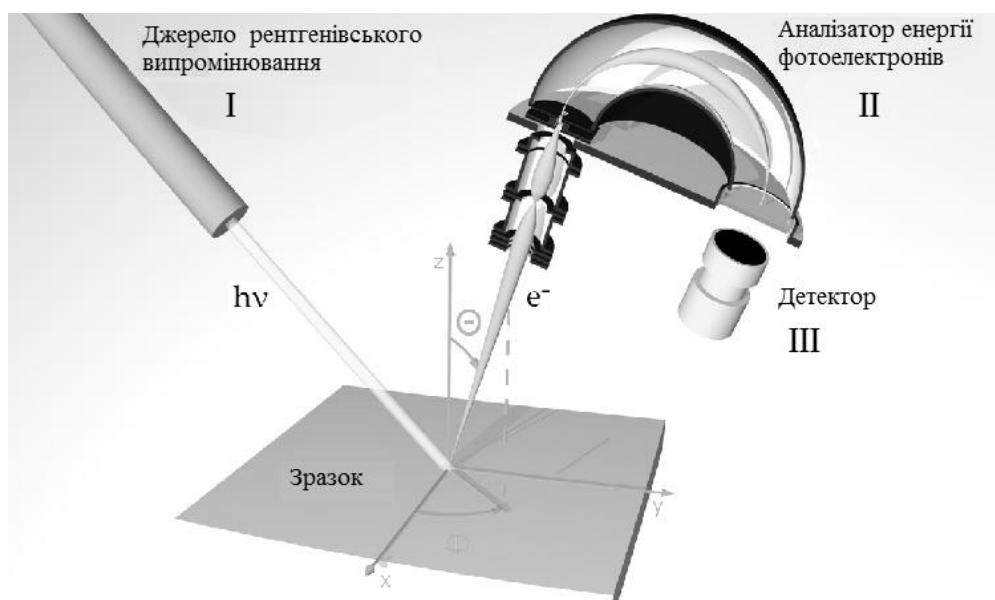


Рисунок 2.4 – Загальний принцип фотоелектронної спектроскопії

В спектрометрі потік іонізуючого випромінювання направляється на зразок. Електрони можуть бути вибиті з будь-якої оболонки молекули, іонізаційний потенціал якої менше енергії опромінювання. Вибиті електрони потрапляють в аналізатор енергій електронів спектрометра, де вони описують різні траєкторії в залежності від своєї енергії та від напруги, прикладеної до електродів аналізатора. Загальну схему будови спектрометру наведено на рис. 2.5.

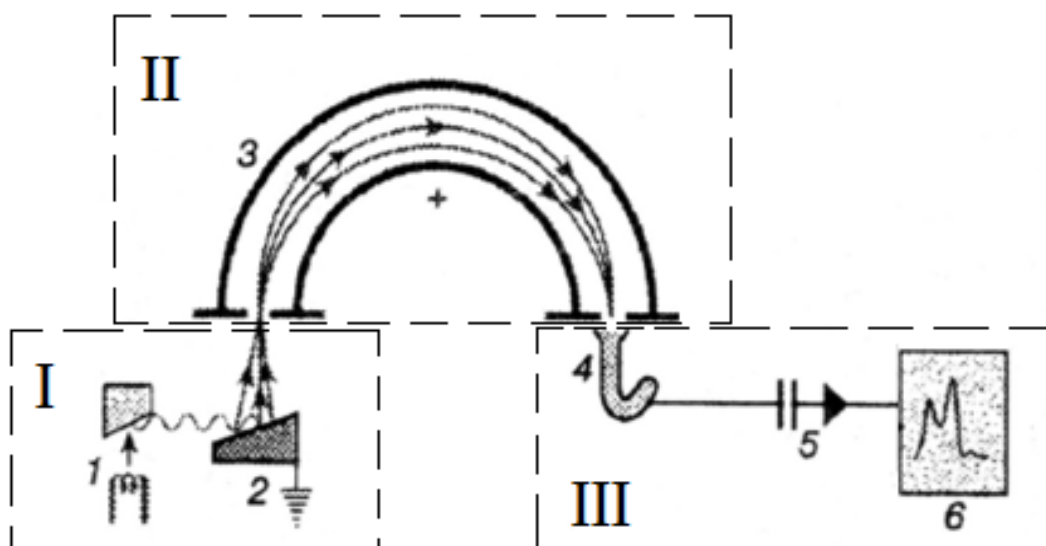


Рисунок 2.5 – Принципова схема рентгенівського електронного спектрометра: 1 – джерело рентгенівського випромінювання, 2 – зразок, 3 – аналізатор, 4 – детектор електронів, 5 – підсилювач, 6 – самописець.

В якості джерела квантів може бути використана звичайна рентгенівська трубка, анод якої виконаний з матеріалу, що має достатньо інтенсивну та вузьку лінію характеристичного рентгенівського випромінення. В якості таких ліній виступають зазвичай $12 K\alpha$ -лінія Mg ($h\nu = 1253,6$ eV) або $12 K\alpha$ -лінія Al ($h\nu = 1486,6$ eV). Енергія $Al_{K\alpha}$ - і $Mg_{K\alpha}$ - ліній достатня для вивчення фотоemisії всіх елементів. Напівширина дублетних ліній 0,7 eV (Mg) і 0,85 eV (Al) при роздільній силі енергоаналізаторів $E/\Delta E = 10^4$ дозволяє отримувати спектри фотоелектронів 1s-рівнів елементів C, N, O, F з розділенням $1,0 \div 1, 2$ eV.

Енергоаналізатор електронів - центральна частина будь-якого електронного спектрометра. У перших експериментальних установках були використані світлосильні і прості у виготовленні циліндричні коаксіальні аналізатори з затримуючим електростатичним полем. Але роздільна сила таких аналізаторів порівняно низька ($E / \Delta E < 200$).

Найбільш розповсюджений на сьогодні тип аналізатора - сферичний, в якому до обкладинок сферичного конденсатора прикладена задана напруга. Різниця потенціалів між двома пластинами сферичного конденсатора безпосередньо пов'язана з кінетичною енергією електронів, що пройшли крізь аналізатор, співвідношенням:

$$U = \frac{E_{кин}}{e} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (2.8)$$

де $E_{кин}$ - кінетична енергія електрону; U - різниця потенціалів між двома сферами радіусами R_1 й R_2 . Якщо змінювати напругу на обкладках, то можна проаналізувати спектр енергії $E_{кин}$, яку мають електрони, що падають на вхідну щілину аналізатора.

У більшості сучасних серійних спектрометрів висока роздільна сила енергоаналізаторів ($E/\Delta E \sim 10^4 \div 10^5$) досягається пропусканням електронів крізь диспергуюче електростатичне поле, в якому відхилення є функцією енергії електрона. Для запису всього спектру слід часто змінювати потенціал між обкладками конденсатора, або між вихідною щілиною іонізаційної кювети і вхідною щілиною аналізатора.

В якості детектора електронів може використовуватися звичайний електрометр або пропорційний лічильник. Детекторами електронів в сучасних спектрометрах з відхиляючими електростатичними аналізаторами

служать відкриті вторинні електронні помножувачі, виготовлені зі скляної трубки у вигляді спіралі. В цих приладах кожен фотоелектрон, що потрапив всередину вибиває лавину вторинних електронів, які реєструються електронною схемою як окремий імпульс. Обробка за спеціальною технологією внутрішньої поверхні трубки (каналу) дозволяє досягати коефіцієнту підсилення 10^7 . Інтенсивність рентгеноелектронної лінії визначається кількістю імпульсів за одиницю часу. Для скорочення часу запису спектрів в останнє десятиліття замість одноканального помножувача в деяких спектрометрах застосовують багатоканальні помножувачі. У таких спектрометрах одночасно записується велика ділянка спектра.

Вакуумна система спектрометрів, що включає дифузійні і форвакуумний насоси, забезпечує в області аналізатора електронів залишковий тиск 10^{-6} мм.рт.ст., при якому середня довжина вільного пробігу електронів набагато більша розмірів спектрометра.

Система управління та первинної обробки інформації електронного спектрометра (СУОІ) містить одну або дві міні-ЕОМ. СУОІ виконує функції управління блоками і системами приладу в процесі накопичення спектра в необхідних ділянках кінетичної енергії фотоелектронів і із заданим режимом, а також функції відображення спектру на моніторі ЕОМ і його первинної обробки.

ВИСНОВОК. Можливості методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії:

- метод забезпечує можливість дослідження радіаційно нестійких матеріалів, оскільки процеси дисоціації та десорбції при збудженні рентгенівськими квантами суттєво менші, ніж, наприклад, при електронному збудженні.

- використання електрично нейтрального первинного пучка значно знижує імовірність заряду поверхні досліджуваних діелектриків.

- За даними РФЕС можна отримувати інформацію про хімічний зв'язок, оскільки енергетичні рівні електронів внутрішніх оболонок залежать від валентного стану й типу хімічного зв'язку.

2. Надвисоковакуумний сканувальний зондовий мікроскоп JSPM-4610

Надвисоковакуумний сканувальний зондовий мікроскоп (НВВ-СЗМ) розроблено фірмою JEOL як інструмент, який надає максимальні можливості для проведення аналізу поверхонь (див. рис. 5.6). З його допомогою можливе проведення досліджень такими методами як: сканувальна тунельна мікроскопія, тунельна спектроскопія, атомово-силова мікроскопія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.



а



б



в

Рисунок 2.6 – Зовнішній вигляд надвисоковакуумного сканувального зондового мікроскопу JSPM-4610: а – зовнішній вигляд, б – блок керування, в - система управління та первинної обробки інформації.

Деякі технічні характеристики мікроскопу JSPM-4610:

- *Роздільна здатність*: горизонтальна – 0,14 нм, вертикальна - 0,01 нм для СТМ, атомна роздільна здатність для АСМ.
- *Діапазон руху сканеру по осі X та Y*: при СТМ 0,2 мкм (200 нм), по осі Z: 0.6 мкм та при АСМ 10 мкм, по осі Z: 3 мкм.
- *Зміна напрямку сканування*: від -180° до + 180°.
- *Крок сканування*: від 1,7 мс до 10 с/лінію (16 кроків)
- *Діапазон сканування*: від 0 до 200 нм
- *Розміри зразка*: максимальні - 10 мм (ширина) × 10 мм (довжина) × 5 мм (товщина), для тримача з нагріванням - 1 мм (ширина) × 7 мм (довжина) × 0.3 мм (товщина)
- *Температура нагрівання*: від кімнатної температури до понад 1200°C
- *Залишковий тиск у камері обробки зразка*: прибіл. 10^{-7} Па
- *Залишковий тиск у камері УВВ-СЗМ*: не більше 3×10^{-8} Па
- *Пристрої для гасіння вібрації*: пневматична підвіска
- *Комп'ютерна система керування*: сумісна з IBM PC/AT
- *Програмне забезпечення для обробки зображень*: більше 100 типів

Конструкцію приладу наведено на рис.2.7.

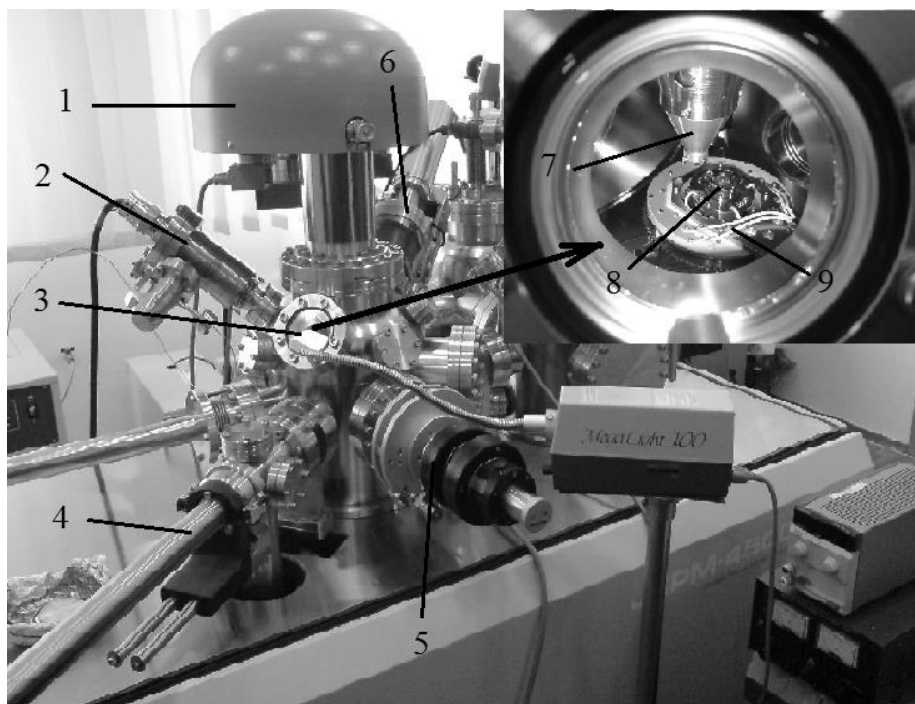


Рисунок 2.7 – Конструкція мікроскопу JSPM-4610: 1 - Аналізатор електронів, 2 – іонна пушка, 3 – вікно в камеру для зразків, 4 – шлюз для введення зразків, 5 - , 6 – рентгенівська трубка, 7 -, 8 – зразок, 9 – для нагрівання.

Для швидкого відкачування камери зі зразком до 10^{-7} Па в систему напускається сухий азот.

Перед проведенням дослідження необхідно ретельно очистити поверхню, оскільки інформація отримується з 100 – 200 Å поверхневого шару. Застосовується іонна пушка з аргоном. Простір між пушкою та зразком заповнюють аргоном, піднімаючи тиск у системі від 10^{-7} до 10^{-2} Па. Потім прикладається різниця потенціалів, яка прискорює іони аргону, які бомбардують поверхню зразка та очищують її. Параметри очистки (напруга, сила струму, кут нахилу стола) підбирають таким чином, щоб шорсткість поверхні була мінімальна. Але іонне протравлювання руйнує структуру поверхні. Можна застосовувати метод алмазного чищення, але він також спотворює поверхню.

Методика вирішення експериментального завдання

1. Основні закономірності в рентгеноелектронних спектрах

1.1 Елементний склад

Використовуючи рентгеноелектронні спектри, можна виконувати елементний аналіз речовини: наявність певного елемента виявляється по наявності лінії, що відповідає його К- (або іншої внутрішньої) оболонці. Так, наприклад, кисень має лінію, пов'язану з 1s-електронами в області ~530 - 534 еВ, атом фтору ~ 684 - 686 еВ. Не зважаючи на наявність деякого розкиду в енергетичному положенні 1s-рівня елементу (± 5 еВ) в різних хімічних сполуках, але різниця енергій 1s-ліній сусідніх елементів набагато більша цього розкиду. Наприклад, у кисня й фтора це ~ 150 еВ. Отже, величини енергії зв'язку можна використовувати для визначення якісного складу матеріалу. Експериментальні значення енергії зв'язку для ряду хімічних елементів наведено в табл. 2.1.

1.2 Хімічний зсув

Незважаючи на сталість енергії основних рівнів атома, в різних речовинах є певна різниця в енергіях зв'язку для даного атома при переході від однієї речовини до іншої. Як впливає з експериментальних даних, енергія зв'язку E_{36} електронів остову дещо змінюється при зміні характеру

хімічного оточення атома, спектр якого вивчається. Будь-які зміни в хімічному оточенні елемента будуть впливати на просторовий перерозподіл заряду валентних електронів даного атома й викликатимуть зміни потенціалу, помітні для внутрішнього електрона.

Зміни енергії зв'язку для електронного рівня одного й того ж самого елемента в різних сполуках прийнято називати хімічним зсувом. Зсув енергії внутрішніх електронів в залежності від хімічного оточення продемонстрований на рис. 2.8 для лінії $Si\ 2p$ кремнію. Виміряна енергія зв'язку $Si\ 2p$ "зміщується" більш ніж на 4 еВ при переході від Si до SiO_2 .

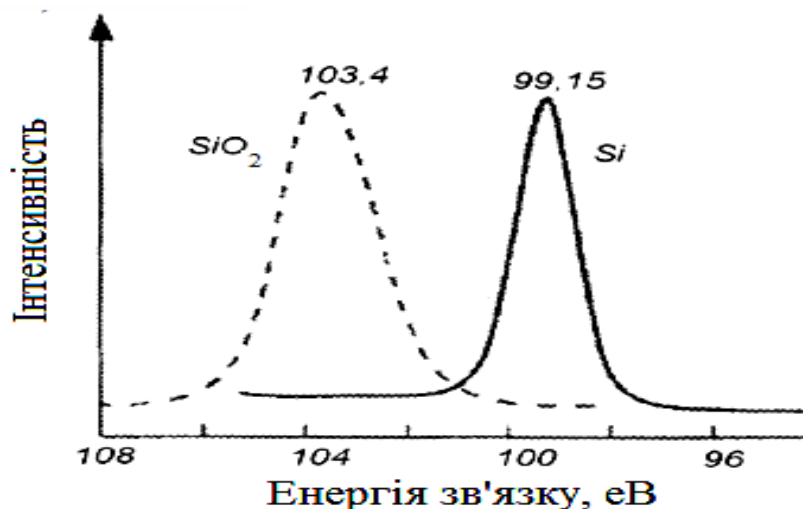


Рисунок 2.8 – Хімічний зсув енергії зв'язку лінії $Si\ 2p$ в кремнії та його оксиді.

Зсув енергії рівня зазвичай вимірюється щодо вільного елемента. Середня точність експериментальних значень $E_{зв} \sim \pm (0,1-0,2)$ еВ для твердих тіл і близько $(\pm 0,04)$ еВ для газів.

Для ілюстрації залежності енергії зв'язку електрона в атомі від хімічного оточення часто використовують рентгеноелектронний $1s$ -спектр вуглецю в трифторацетаті (див. рис. 2.9).

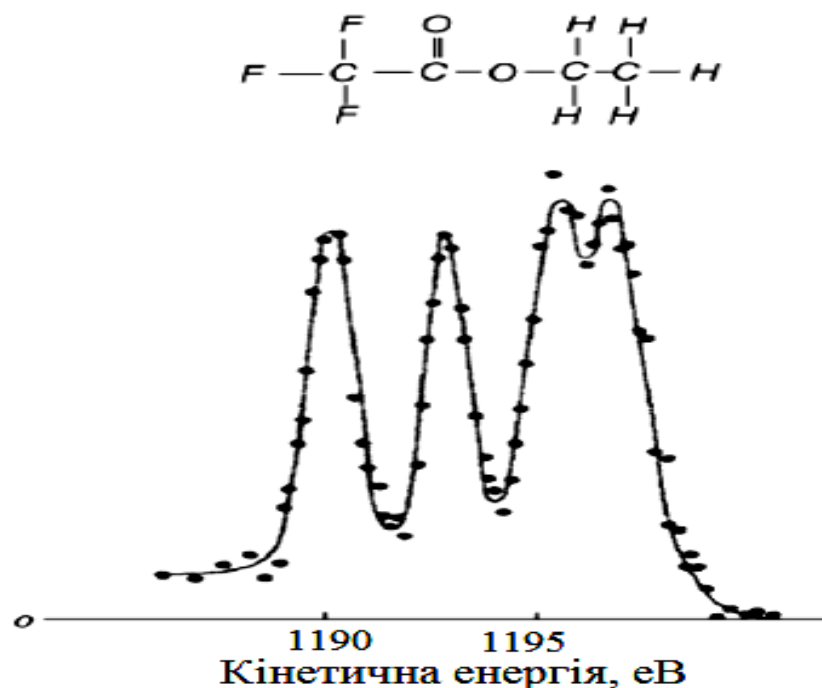


Рисунок 2.9 – Ретгеноелектронний C 1s-спектр в трифторацетаті.

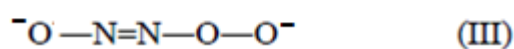
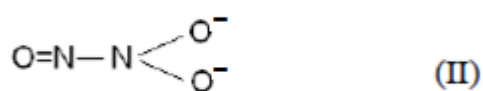
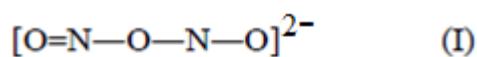
Чотири максимуми C1s спектру майже рівної інтенсивності представляють чотири типи оточення атомів вуглецю в цій молекулі: C-F, C-O, C=O, C-H.

1.3 Структура молекул

За минулі роки накопичилася величезна кількість даних, що підтверджують ефективність застосування РФЕС для розв'язання різноманітних питань структурної хімії органічних та неорганічних сполук.

Вимірювання енергій зв'язку валентних електронів молекул в газовій фазі дозволяє перевірити точність теоретичних розрахунків, встановити закономірності електронної будови молекул в ізоелектронних, ізовалентних і т. п. рядах, виявити вплив одних атомів, що заміщують інші, встановити їх донорно-акцепторні властивості. Насьогодні відомі фотоелектронні спектри приблизно для 10 000 вільних молекул.

Ефективність застосування РФЕС можна проілюструвати на прикладі дослідження 1s-спектрів азоту (N 1s) в $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$. До проведення цих досліджень вважалися можливими три структури іона оксигіпонітрату:



Рентгеноелектронний спектр $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ ясно вказує на наявність структурно нееквівалентних атомів азота, що виключає симетричну структуру (I). Остаточний вибір між структурами (II) й (III) можливий при аналізі величини розщеплення $N\ 1s$ спектру, що пов'язане з різною величиною електронної щільності на атомах азота.

1.4 Ступінь окиснення

Рентгеноелектронні спектри дозволяють чітко показати, що енергія зв'язку внутрішнього рівня атома в сильному ступені залежить від ступеня окиснення елементу, спектр якого вивчається. Так, вже в перших роботах було встановлено, що при однакових найближчих сусідах зсув внутрішніх рівнів досліджуваного атома в бік збільшення $E_{зв}$ тим більше, чим більше ступінь окиснення елемента в сполуці. Це можливо продемонструвати на прикладі сполук платини (див. табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Енергія зв'язку $E_{зв}(Pt\ 4f)$, хімічні зсуви $\Delta E (Pt\ 4f)$, ступінь окиснення $Pt (N)$,

Сполука	$E_{зв}(4f)$, eВ	$\Delta E (4f)$, eВ	N
<i>Pt-метал</i>	71.3	0.0	0
<i>K₂PtCl₄</i>	74.1	2.8	2
<i>K₂PtCl₆</i>	75.7	4.4	4

При вивченні поверхні металів і сплавів часто виникають питання, чи є поверхня окисненою і який саме компонент сплаву окиснений. Рентгеноелектронні спектри в більшості випадків допомагають вирішити цю задачу, оскільки енергія зв'язку електрона в металі зазвичай на кілька електронвольт менше, ніж в оксиді, причому зі збільшенням ступеня окиснення також зростає позитивний хімічний зсув.

1.5 Адитивність зсувів

Експериментальні дані демонструють, що зміну енергії зв'язку ΔE_{36} можна представити з достатньою точністю у вигляді суми величин $\Sigma \Delta E_{36}$, де ΔE_{36} - вклад зв'язку (A – B) в загальну величину зсуву. Хоч будь-яка адитивна схема має обмежену точність, в багатьох випадках її застосування дозволяє оцінити можливий зсув внутрішнього рівня при різних оточеннях і тим самим проводити аналіз наявності можливих зв'язків даного елементу в досліджуваній хімічній сполуці. В табл. 2.3 наведено експериментальні значення хімічних зсувів в ряду фторзаміщених металів, які демонструють адитивний характер ΔE (C – F) ~ 2.8 eV.

Таблиця 2.3 – Хімічний зсув ΔE (C 1s) в заміщених фторметанах

Сполука	CH ₄	CH ₃ F	CH ₂ F ₂	CHF ₃	CF ₄
ΔE (C 1s), eV	0,0	2,8	5,6	8,3	11,0

1.6 Функціональні групи

Рентгеноелектронні дані стосовно енергії зв'язку E_{36} внутрішніх рівнів демонструють деяку сталість цієї величини в найважливіших функціональних групах, які входять до різних хімічних сполук. Деякі значення енергії зв'язків для ряду функціональних груп:

E_{36} (N 1s) для групи $NO_3^- \sim 407-408$ eV, для $NH_3 \sim 400.4$ eV;

E_{36} (S 2p) для групи $SO_4^{2-} \sim 169-170$ eV,

для $SO_3^{2-} \sim 167-168$ eV и т.д.

2. Нановолокна

Вуглецевмісні пористі матеріали знаходять широке застосування сьогодні, насамперед, як каталізатори та високоефективні сорбенти. Особливо цінним може бути їх використання у мембранних системах для розділення газів та фільтрації розчинів. Вуглець у пористих матеріалах отримують, зазвичай, карбонізацією полімерних та органічних прекурсорів. У процесі термічного розкладу полімерного прекурсора в твердій фазі утворюються різні нанопористі вуглецеві матеріали, зокрема активоване вугілля, молекулярні сита, волокна та ін. Фізико-хімічні властивості

нановуглецевих матеріалів визначаються тими умовами, в котрих відбувається карбонізація, зокрема швидкістю процесу карбонізації, концентрацією прекурсора, наявністю каталізатора тощо. Структура та морфологія вуглецевих наноматеріалів залежить також від просторової орієнтації полімерних ланцюжків. Вибір матриць з різною формою структурних пустот дає можливість синтезу вуглецевих наноструктур різної морфології та анізотропії.

Автори [] досліджували електронну структуру об'ємної частини вуглецевмісних пористих матеріалів, отриманих карбонізацією толуїлендіізоціанату в матрицях із високодисперсного Al_2O_3 ($S_{\text{num}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$). Прекурсором для одержання вуглецю слугувала суміш 2,4- і 2,6-толуїлендіізоціанатів (ТДІ) у співвідношенні 80:20.

Отримані після карбонізації зразки мали чорне забарвлення з характерним металічним блиском на поверхні, тоді як об'ємна частина зразків лишалася неблискучою. Подібна відмінність у зовнішньому вигляді вірогідно зумовлюється різною структурою поверхневої та об'ємної частини зразка. На рис. 2.10, а представлено мікрофотографію зовнішнього вигляду отриманого композита. З мікрофотографії видно, що композит складається зі зв'язаних між собою сферичних частинок за розміром близьких до 10 нм. На рис. 2.10, б показано вигляд синтезованих у порах композита вуглецевмісних структур.

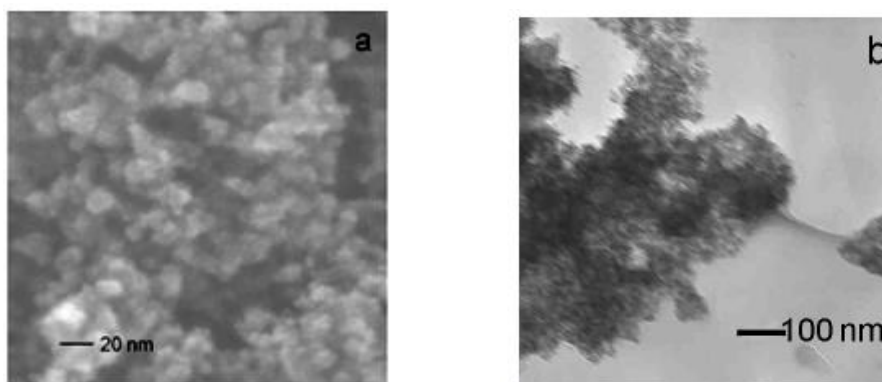


Рисунок 2.10 – Зовнішній вигляд композиту (а) та ПЕМ-зображення (б) синтезованих вуглецьвмісних структур.

Електронна структура поверхні продуктів карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 була досліджена методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Отриманий РФЕС-спектр внутрішніх $\text{C}1\text{s}$ -електронів подано

на рис. 2.11. Як видно спектр C1s-електронів у продуктах карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 є комплексним, тому до нього була застосована деконволюція за методом синтезу кривих.

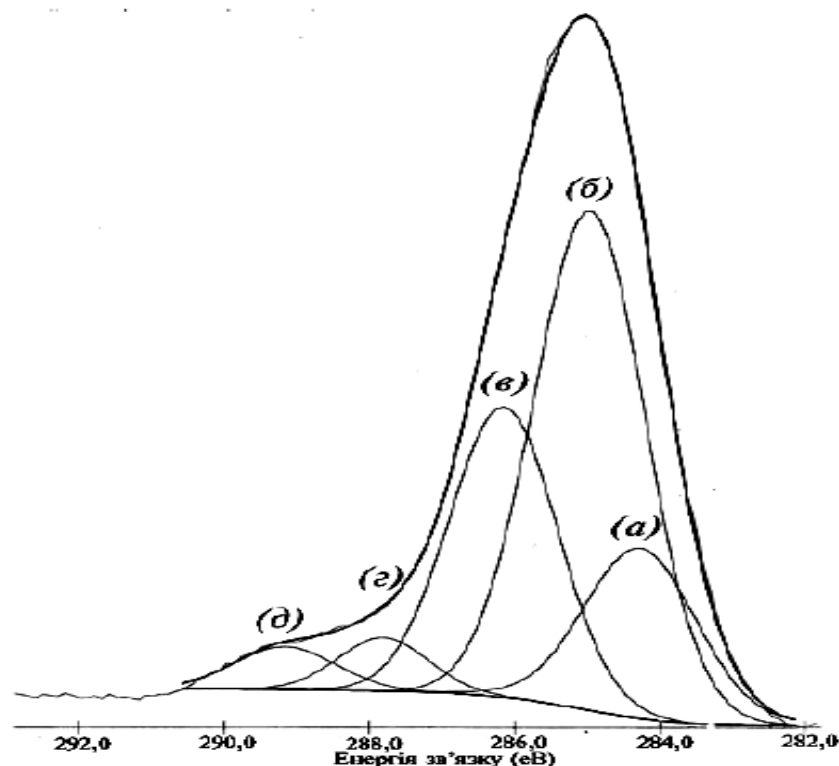


Рисунок 2.11 – РФЕС-спектр C1s-електронів вуглецевмісного композиту.

У результаті вказаної обробки були отримані п'ять піків. Ці піки, відповідають таким зв'язкам:

- $E_{зв} \sim 284,3$ eV (крива *a* на рис. 2.11) – атоми вуглецю, що містяться у групі C–C;
- $E_{зв} \sim 285,0$ eV (крива *б*) – атоми вуглецю у групі C–C;
- $E_{зв} \sim 286,2$ eV (крива *в*) – атоми вуглецю, що зв'язані у групі C–O;
- $E_{зв} \sim 287,8$ eV (крива *г*) – атоми вуглецю у групі C–NH_x;
- $E_{зв} \sim 289,2$ eV (крива *д*) – атоми вуглецю у групі COO.

Також було з'ясовано, що в результаті карбонізації ТДІ в матриці Al_2O_3 виникають фулерени C_{60} та графіт у співвідношенні 70:30. Форму відповідних ліній показано на рис. 2.12.

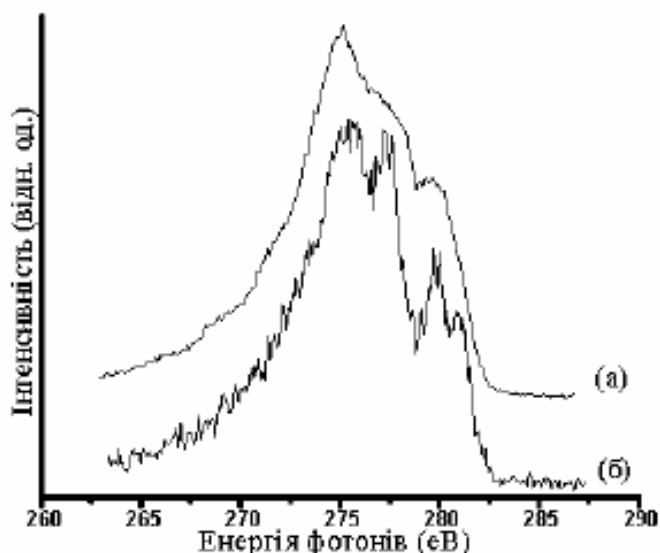


Рисунок 2.12 – Рентгенівські емісійні спектри СК α -смуги графіту (а) та фулерени C₆₀ (б).

Правила техніки безпеки при виконанні лабораторної роботи

Надвисоковакуумний сканувальний зондовий мікроскоп може бути небезпечним як джерело іонізуючого випромінення та як джерело високої напруги. Тому, окрім виконання стандартних правил безпеки, що зазначені у вступній частині, студенти повинні дотримуватися наступного:

1. Не виконувати ніяких дій з кабелями, що пов'язують блоки живлення та електронну й іонну пушки.
2. Дотримуватися правил безпеки при роботі з обладнанням, що перебуває під напругою вище 1000 В.
3. При виявленні дефектів ізоляції провідників, несправностей іншого електротехнічного обладнання (рубильників, розеток, тощо), заземлення необхідно терміново попередити про це відповідального за проведення лабораторної роботи.
4. Дотримуватися правил безпеки при роботі з зрідженими газами та газовими балонами, що перебувають під тиском.

Програма проведення експерименту

1. Отримати фотоелектронні спектри вуглецевих нанотрубок для трьох етапів експерименту: 1 етап - вуглецеві нанотрубки втерті в алюмінієву

підкладку (спектр зразка, внесеного в вакуум з атмосфери); 2 етап - зразок протравлений аргонною пушкою (3kV, 30 mA, 7 хв); 3 етап - на зразок напилене золото.

2. Відняти фон.

3. Нормувати спектри C 1s та O 1s для трьох етапів експерименту. Розмістити нормовані спектри в одному масштабі на одному аркуші.

4. Відкалібрувати за спектром золота піки C 1s та O 1s.

5. Знайти істинне положення піків C 1s та O 1s.

6. Визначити площу під піком.

7. Зробити висновки з отриманих результатів.

Опрацювання результатів експерименту

1. Для зручності обробки спектрів можна користуватися програмою Origin, Excel, або будь-яким іншим програмним забезпеченням для обробки спектрів. Спектри надаються викладачем у вигляді текстового файлу.

2. Після віднімання фону, ліва та права частини спектра мають бути на одному рівні.

3. Для порівняння спектрів і виявлення особливостей будови, спектри C1s та O1s для всіх трьох етапів експерименту необхідно пронормувати (інтенсивність по вертикальній осі має бути 100 умовних одиниць) і розмістити на одному аркуші (портрет) один над одним (масштаб по енергетичній шкалі повинен бути однаковий).

4. Для винайдення істинного положення піків кисню та вуглецю відкалібрувати їх по напиленому золоту. (Золото в спектрах AA_23_08_2011 та AA_05_09_2011_b_8 з тримача, в спектрі AA_6_09_2011_c_Au_13 з тримача та зразка.)

5. Знайти поправки до положення піків та істинне їх положення. Порівняти отримані дані з літературними. Зробити висновки про вид зв'язку C-C.

6. Знайти напівширини ліній C1s та O1s. Визначити параметри асиметрії. Порівняти кількість атомів.

7. Роздрукувати отримані криві, зробити висновки щодо виду зв'язку C-C та асиметрії зв'язку C-O.

Контрольні запитання

1. На яких фізичних принципах базується метод РФЕС?
2. Як визначити роботу виходу електронів?
3. Звідки виникають фотони, що бомбардують поверхню зразка?
4. Електрони якого типу вибиваються фотонами при контакті з поверхнею зразка?
5. Яка величина фіксується приладами в методі РФЕС?
6. Куди потрапляє вибитий з матеріалу електрон?
7. Які функції виконує аналізатор та за яким принципом він працює?
8. Який висновок можна зробити за даними о кількості електронів, що потрапили на детектор?
9. Яку інформацію можна отримати з графічної залежності «енергія-кількість електронів»?
10. Навіщо перед подальшою обробкою, на експериментальній кривій необхідно прибрати фон?
11. Чому пік на графіку не симетричний? Що означають лінії всередині?
12. Як зменшити апаратну похибку при вимірюванні характеристик матеріалу?
13. Які умови висуваються до зразків при дослідженнях за методом РФЕС?
14. Навіщо використовується еталон при дослідженнях за методом РФЕС?
15. Який матеріал може використовуватися як еталон?
16. Які фактори в експерименті впливають на положення піків в спектрі?
17. Що таке хімічний зсув та як він проявився на досліджуваних спектрах?

Перелік літератури

Основна література:

1. Карбовский В.Л. Рентгеновская и электронная спектроскопия / В.Л. Карбовский, А.П. Шпак. – Киев: Наук. думка, 2010. – 263 с.

Додаткова література:

1. Димарчук В.О. та ін. Електронна структура продуктів карбонізації толуїлендіізоціанату у матриці Al_2O_3 / В.О. Димарчук, В.М. Огенко, О.В. Набока, Л.В. Дубровіна, Я.В. Заулічний, О.Ю. Хижун // Науковий

- вісник Волинського національного університету ім. Л.Українки. – 2008, № 9. – С. 28-34.
2. Бриггс Д. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. / Под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха. – М.: Мир, 1984. – 234 с.
 3. *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd edition, ed. M.P.Seah and D.Briggs, published by Wiley & Sons, 1992, Chichester, UK.
 4. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія дисперсних гетерогенних систем. Автореф. Дис. д-ра фіз.-мат. наук: 01.04.18 [Електронний ресурс / І. В. Плюто; НАН України. Ін-т металофізики ім. Г. В. Курдюмова. – К., 2002. – 32 с. – укр.]

Лабораторна робота № 3

Особливості дослідження морфології поверхні нанорозмірних плівок за допомогою атомно- силової мікроскопії

Під редакцією д-ра фіз.-мат. наук Макогона Ю.М.
(професор кафедри фізики металів НТУУ «КПІ»)

Мета роботи: опанувати фізичні основи атомно-силової мікроскопії; ознайомитися з будовою та принципом дії атомно-силового мікроскопу; набути практичного досвіду роботи з програмою Gwyddion для визначення шорсткості поверхні нанорозмірних плівок.

Робоче завдання. Для досягнення мети протягом лабораторної роботи необхідно виконати наступні завдання:

- Ознайомитись з фізичними основами атомно-силової мікроскопії;
- Ознайомитися з фізичними основами застосування нанорозмірних плівок FePt для запису та зберігання інформації;
- Ознайомитися з фізичними основами застосування нанорозмірних плівок CoSb₃ в термоелектричних приладах;
- Опанувати принцип дії атомно-силового мікроскопу;
- Отримати зображення поверхні нанорозмірних плівок FePt та CoSb₃;
- За допомогою програми Gwyddion розрахувати середню та середньоквадратичну шорсткість поверхні нанорозмірних плівок FePt та CoSb₃.

Об'єкт та предмет дослідження

- нанорозмірні плівки FePt, які є середовищем запису та зберігання інформації за допомогою магнітного методу
- нанорозмірні плівки CoSb₃, що є функціональними елементами термоелектричних приладів.

Теоретичні відомості

Атомна силова мікроскопія є на сьогодні одним з основних фізичних методів дослідження поверхні нанорозмірних матеріалів. В комплексі з іншими методами дослідження, атомно-силова мікроскопія дозволяє розв'язувати матеріалознавчі задачі по створенню нових матеріалів з покращеними фізичними властивостями та експлуатаційними характеристиками.

1. Основні особливості будови та властивостей тонких плівок

Тонка плівка — це шар матеріалу, товщиною від кількох нанометрів до кількох мікрон. Термін «тонка плівка» використовується у фізиці в тих випадках, коли необхідно підкреслити, що завдяки малій товщині шар матеріалу має властивості, відмінні від аналогічних для матеріалів в масивному стані. Наприклад, у наноматеріалів можна спостерігати зміну оптичних, магнітних, тепло- та електропровідних властивостей. Для деяких наддисперсних матеріалів можна виявити зміну температури плавлення в бік її зменшення.

Насьогодні в структурі світового ринку наноматеріалів найбільша частина належить саме нанорозмірним тонким плівкам (67%). Для порівняння: тверді наночастинки займають 17%, наноструктурні монолітні матеріали 13%, інші наноматеріали 3%.

Відмінні магнітні та теплофізичні характеристики наноплівок є основою для створення нових матеріалів з необхідним рівнем функціональних характеристик для застосування в галузях мікро- та наноелектроніки, обчислювальної техніки, оптиці, машино- та приладобудуванні, тощо.

Властивості наноматеріалів унікальні. Наприклад, міцність металу, отриманого засобами нанотехнології, перевищує міцність звичайного в 1,5 - 2, а в деяких випадках - і в 3 рази. Твердість його більше в 50-70 разів, а корозійна стійкість - в 10-12 разів! Результати практичних дослідів показали, що, абсолютна більшість матеріалів в субмікронних масштабах веде себе як гранично міцні, подібні до алмазу, навіть якщо в звичайному стані є м'якими матеріалами.

Ось деякі приклади надзвичайних властивостей наноматеріалів.

1. Надзвичайність наночасток срібла - це феноменальна бактерицидна і антивірусна активність. При цьому дія наночасток дуже вибіркова: вони діють лише на віруси, біологічна клітина при цьому не ушкоджується! Крім знезаражувальних властивостей, наночастки срібла володіють також високою електропровідністю, що дозволяє створювати електропровідні клеї, тощо.

2. Наночастки ZnO також володіють рядом унікальних властивостей (у тому числі і бактерицидних), серед яких особливий інтерес викликає здатність поглинати широкий спектр електромагнітного випромінювання,

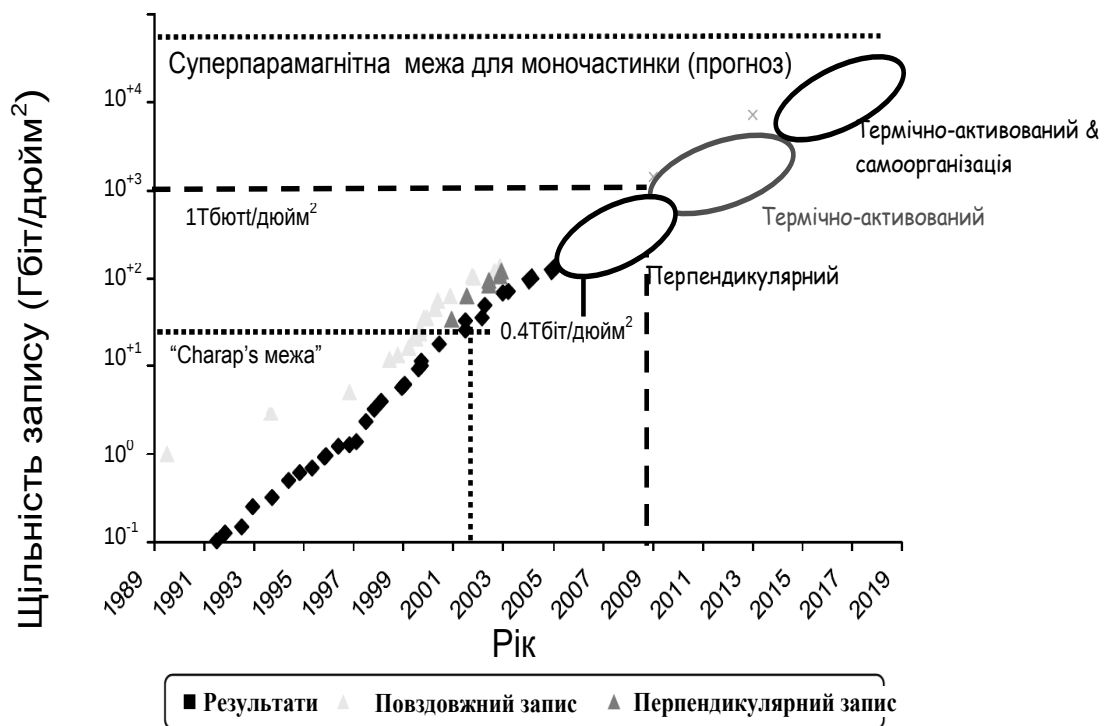
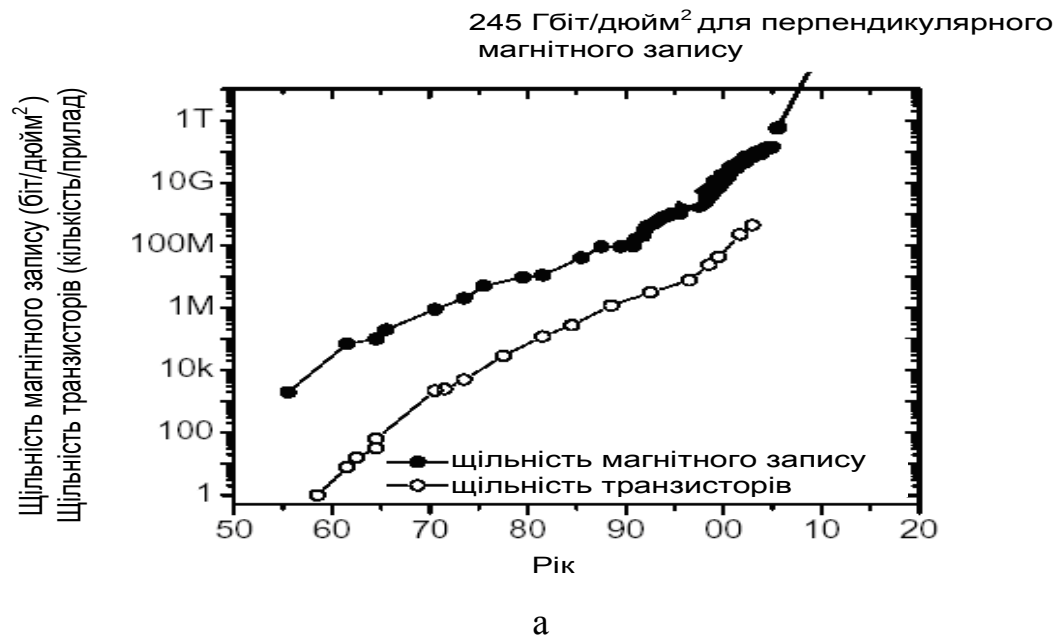
включаючи ультрафіолетове, інфрачервоне, мікрохвильове і радіочастотне. Крім того, здатність цих наночасток до розсіювання електромагнітних хвиль може використовуватися в тканинах одягу для надання їй властивостей невидимості в інфрачервоному діапазоні за рахунок поглинання випромінюваного людським тілом тепла.

3. Наночастки діоксиду кремнію (SiO_2) володіють дивовижною властивістю: якщо їх нанести на який-небудь матеріал, то вони приєднуються до його молекул і дозволяють поверхні відторгати бруд і воду. Нанопокриття, що самоочищаються, на основі цих частинок можуть захищати скло, плитку, дерево, камінь та інші матеріали.

2. Нанорозмірні магнітно-тверді плівки FePt для підвищення щільності магнітного запису та зберігання інформації

Технологія магнітного запису почала розвиватися в 50^{-х} роках ХХ ст. коли IBM вперше використала жорсткий магнітний диск для зберігання інформації обсягом лише десятки кілобайт. Розвиток галузі створення накопичувачів на жорстких магнітних дисках нагадує розвиток напівпровідникової мікроелектроніки (для порівняння: перші мікросхеми мали десяток транзисторів на чипі площею $\sim 50 \text{ мм}^2$, а нинішні їх щільність складає більше 10^9 одиниць на мм^2). На разі в техніці застосовуються найбільш ефективні методи магнітного запису та зберігання інформації.

Приблизно 45 років назад Гордон Мур, співзасновник фірми Intel припустив, що швидкодія комп'ютерів (тобто число елементів на мікросхемі) подвоюватиметься кожні 18 місяців без істотної зміни ціни. Згідно його прогнозу, ця тенденція повинна була зберегтися протягом подальших 10 років, а в 1975 році всі із здивуванням виявили, що прогноз збувся. “Закон Мура” актуальний і сьогодні. Згідно його, щільність запису та зберігання інформації на магнітних дисках розвивається швидше, ніж збільшується ступінь інтеграції мікросхем за технологіями напівпровідникової електроніки. Відповідні графічні залежності наведено на рис. 3.1.



б

Рисунок 3.1 - Реалізація закону Мура щодо зміни щільності магнітного запису [1]: а – зміни за роками , б – типи запису інформації.

Насьогодні для зберігання інформації використовують магнітні диски, схему отримання яких наведено на рис. 3.2. Для отримання такого диску на немагнітну підкладку наносять плівку магнітного матеріалу, на якому виконується запис інформації. Запис здійснюється в цифровому форматі за

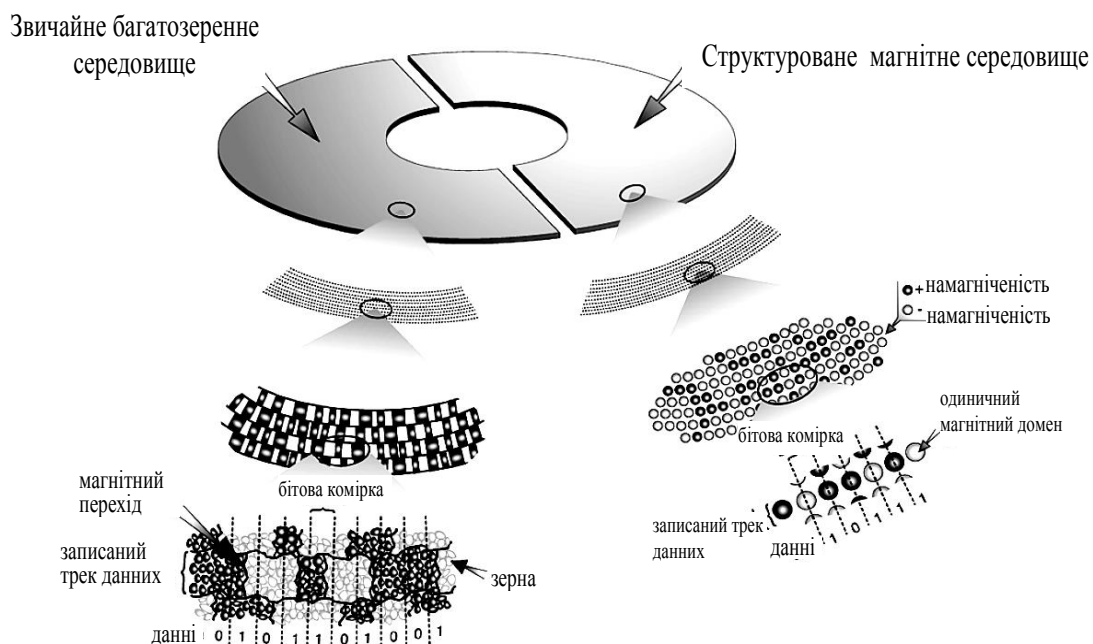


Рисунок 3.2 – Схема будови магнітного диска [2].

двійковою системою: «запису "одиниця"» відповідає ділянка зі змінною намагніченістю доменів (перехід намагніченості), а «запису "нуль"» – безперервна ділянка намагніченості (див. рис.3.2.). На разі в якості магнітного матеріалу використовують або полімерне покриття, що містить магнітні однодоменні частки (найчастіше Fe_2O_3), або тонку плівку магнітного матеріалу товщиною 100-150 нм (наприклад, сплави Co-Ni, Co-Ni-W, Co-Pt-Ni з розміром зерен співрозмірним з товщиною плівки). Розмір магнітних доменів в таких плівках становить приблизно 100 нм.

Збільшення щільності магнітного запису може бути досягнуте двома шляхами:

- розв'язком матеріалознавчих питань стосовно створення нових матеріалів з кращими магнітними властивостями, які можливо використовувати як середовище запису;
- розробкою більш довершених технологічних методик запису інформації.

Оскільки збільшення щільності запису традиційними матеріалознавчими методами досягло свого технічного максимуму, то подальший рух в цьому напрямку пов'язаний зі зменшенням розміру магнітного домену та зерна магнітного матеріалу. Метою є стан матеріалу, коли кожен магнітний домен знаходиться в окремому зерні з дуже малими

розмірами (біля 2 нм). Для цього створюють нові наноматеріали та розробляють нові нанотехнології.

Малий розмір зерна магнітного матеріалу, зазвичай викликає його термічну нестабільність та нестабільність намагнічування – стає більш імовірним перехід до суперпарамагнітного стану. Це небезпечно тим, що середовище запису може легко втратити записану інформацію внаслідок теплового руху атомів. Для запобігання термічній нестабільності магнітного записуючого середовища та збереження біта запису протягом тривалого часу, необхідне виконання умови істотної переваги енергії кристалічної магнітної анізотропії над енергією термічних флуктуацій. Цю умову можна представити у вигляді співвідношення:

$$K_u V \gg (50-70) kT \quad (3.1)$$

де K_u – енергія кристалічної магнітної анізотропії, V – об’єм зерна, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Матеріалом в якому виконується ця енергетична умова є, наприклад, плівка системи Fe-Pt еквіатомного складу $Fe_{50}Pt_{50}$, що містить хімічно впорядковану фазу $L1_0(FePt)_{ГЦТ}$ з гранецентрованою тетрагональною ґраткою (ГЦТ) (див. рис.3.3).

Її енергія кристалічної магнітної анізотропії становить $\sim 7 \cdot 10^6$ Дж/м³ (порівняйте, для Fe $\sim 4,2$ Дж/м³). Щільність запису інформації при використанні даного магнітного середовища може становити ~ 7 Тбіт/см² (це максимально можливе значення за законом Мура до 2035-2040 років). Мінімальний розмір ізольованого термостабільного зерна, на який буде записуватися магнітний домен, складе $\sim 2,4$ нм.

В плівках FePt, отриманих осадженням на підкладку при кімнатній температурі, формується хімічно неупорядкована магнітно-м’яка фаза $A1(FePt)_{ГЦК}$ з гранецентрованою кубічною (ГЦК) ґраткою в якій атоми Fe та Pt безсистемно розміщуються у вузлах кристалічної ґратки. Для формування в плівці FePt хімічно впорядкованої фази $L1_0(FePt)_{ГЦТ}$ необхідно провести відпал, в результаті якого атоми Fe та Pt займуть чітко визначені місця, сприяючи утворенню необхідних магнітно-твердих властивостей плівки.

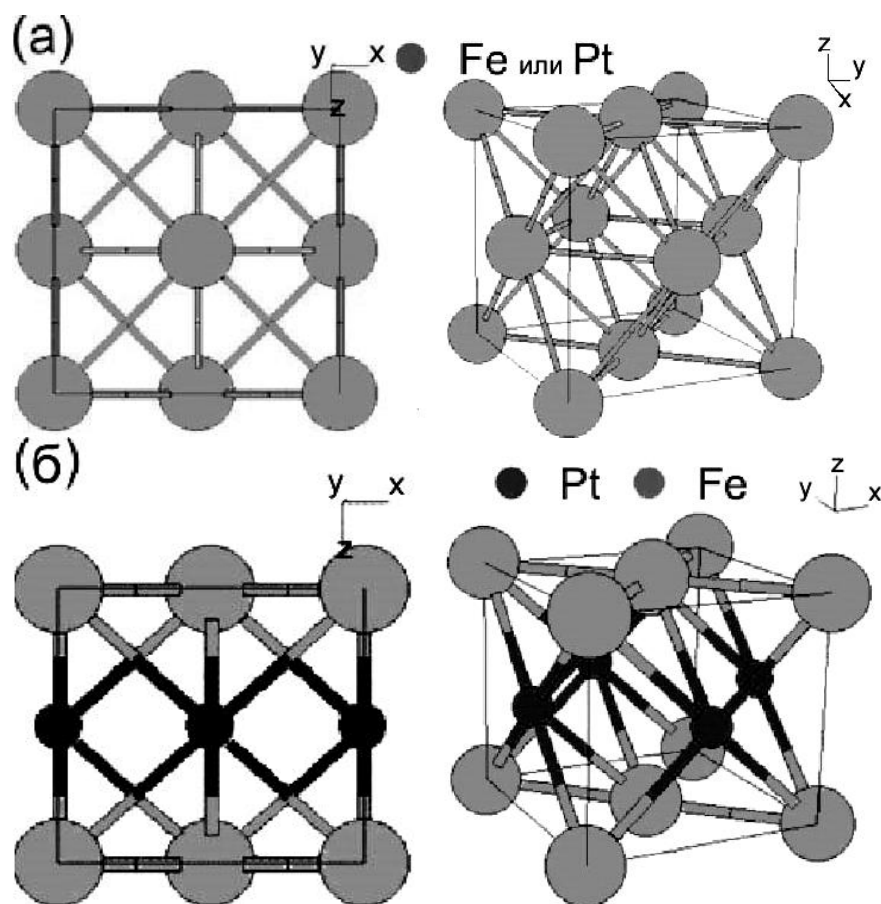


Рисунок 3.3 – Кристалічна структура фаз в системі Fe-Pt:

а – магнітно-м'яка фаза $A1-(FePt)_{ГЦК}$, б – магнітно-тверда фаза $L1_0(FePt)_{ГЦТ}$

Для отримання фази $L1_0(FePt)_{ГЦТ}$ в конденсованому стані, осадження виконують на підкладки, що нагріті вище $500^{\circ}C$. Впорядкована фаза має високі експлуатаційні характеристики:

- намагніченість насичення (~ 1500 емо/см³),
- коерцитивна сила H_c (десятки кілоерстед),
- температура Кюрі ($\sim 450^{\circ}C$),
- висока хімічна та корозійна стійкість.

Як зазначалося вище, збільшити щільність запису інформації можливо й технологічними засобами. Так, зростання щільності до 60 Гбіт/см² при використанні в якості записуючого середовища тонких плівок систем Co-Ni-W або Co-Pt-Ni дозволила поступова заміна технології повздовжнього запису магнітного домену на перпендикулярний. Схему повздовжнього та перпендикулярного запису інформації на магнітних доменах наведено на рис.3.4.

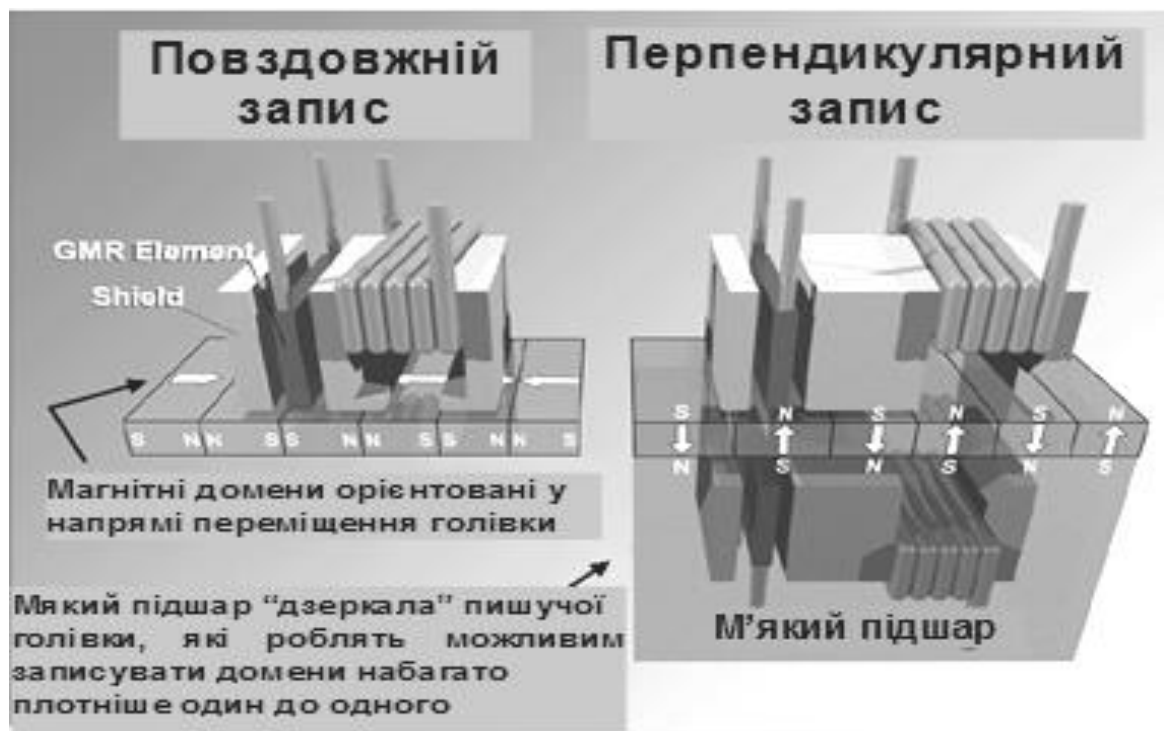


Рисунок 3.4 – Способи магнітного запису [1].

Насьогодні також продовжує розвиватися технологія зчитування магнітного запису інформації. Сили поля записуючих головок, що зазвичай використовують в технології "перпендикулярного запису" не вистачає для запису інформації на полікристалічних плівках матеріалів з надвисокою константою кристалічної магнітної анізотропії, наприклад, як у фази $L1_0(\text{FePt})_{\text{ГЦТ}}$. На разі не існує магнітних головок, здатних створити магнітні поля в десятки тисяч ерстед для запису інформації на таких плівках. Тому для запису інформації з використанням плівки $L1_0(\text{FePt})_{\text{ГЦТ}}$ зараз розробляється технологія термічно активованого магнітного запису (ТАМЗ), схему процесу якого наведено на рис. 3.5.

Протягом процесу ТАМЗ необхідну ділянку плівки короткочасно нагрівають до температури Кюрі лазерним променем, що сфокусований за допомогою хвилеводу, для переходу до парамагнітного стану. Коерцитивна сила (H_c) при цьому падає до нуля. Після цього ділянка охолоджується та поступово досягає попереднього рівня H_c . При охолодженні здійснюється магнітний запис, тому що поля головки вистачає для запису біту інформації.

Деталі ТАМЗ

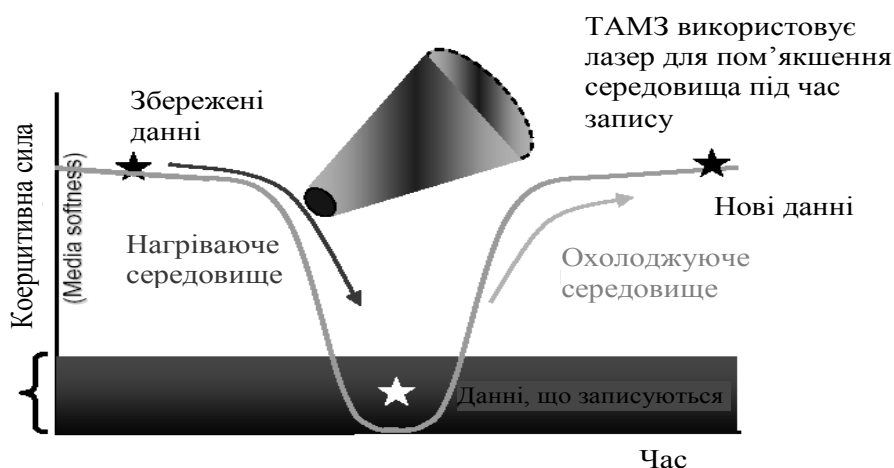


Рисунок 3.5 – Схематичне зображення процесу магнітного запису за технологією ТАМЗ з використанням плівок $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ [1].

ПІДСУМОК. Основними технологічними та матеріалознавчими задачами для підвищення щільності магнітного запису й зберігання інформації при використанні нанорозмірних плівок $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ є:

1. Поворот осі легкого намагнічування фази $L1_0(\text{FePt})_{\text{ГЦТ}}$ перпендикулярно до підкладки.
2. Зниження температури впорядкування фази $L1_0(\text{FePt})_{\text{ГЦТ}}$.
3. Зменшення обмінної магнітної взаємодії між зернами для збільшення коерцитивної сили.
4. Зменшення розміру, шорсткості зерна та збільшення його термічної стійкості.

3. Фізичні основи та природа термоелектрики

Щорічне світове споживання енергії еквівалентно 13 ТВт (TW). До кінця цього століття, прогнозована чисельність населення та економічне зростання підвищаться більше ніж у три рази, що призведе до відповідного збільшення світового споживання енергії. Все це ставить перед світовим співтовариством нові виклики які визнають енергетику як пріоритетну основу сьогодення. Європейська Комісія наголошує, що енергетична безпека “визначає задоволення енергетичних потреб як за рахунок використання адекватних внутрішніх ресурсів, які розробляються економічно обґрунтованим чином чи таких, що підтримуються в якості стратегічного резерву, так і за рахунок

доступних та стабільних зовнішніх джерел, які за необхідності можуть бути доповнені стратегічними резервами”. Енергетична безпека – це розвиток нетрадиційних, зокрема, відновлюваних джерел енергії. Тому, вирішення проблеми енергетичної безпеки через підвищення значення альтернативної енергії є ключовим питанням як науки, так і економіки. Крім того, якщо ще до початку 2000 р. основною вимогою було збільшення виробництва електроенергії, то в останні 2-3 роки на передній план виходять додаткові умови: енергія повинна вироблятися екологічно чистим шляхом, має бути відновлювана та не пов'язана з вуглецем. Відповідно, зусилля багатьох вчених спрямовані на розвиток «зеленої» енергетики, в якій особливо гостро відчують потребу в Європі та США. Приблизно 90% світової потужності генерується тепловими двигунами, які використовують спалювання викопного палива в якості джерела тепла і, як правило, працюють на 30-40 % ефективності, так, що приблизно 15 ТВт тепла втрачається у навколишнє середовище. Термоелектричні модулі потенційно можуть перетворити частину цього втраченого тепла в електрику [3].

Термоелектрика - це перетворення теплової енергії на електричну або навпаки, відоме також як ефект Пельтьє-Зеебека. Термоелектричні прилади перетворюють відпрацьоване тепло в електрику незалежно від розміру джерела і без використання рухомих частин.

До середини ХХ століття термоелектрика дуже повільно розвивалася, однак, використання напівпровідникових матеріалів спричинило широке практичне застосування таких генераторів. Недоліком цих пристроїв ще й на сьогодні є їх низька ефективність – від 3 до 8%, що обмежує більш широке практичне застосування. Якщо вдасться суттєво покращити термоелектричну ефективність, тоді пристрої, які базуються на термоелектричному ефекті, зможуть стати важливою частиною вирішення енергетичної проблеми сьогодення. Слід зазначити, що існують області, де термоелектрика є необхідною та незамінною. Такі перетворювачі використовуються як джерела електрики на космічних апаратах, застосовуються в портативних холодильних агрегатах у побуті, в електронному, медичному й науковому устаткуванні, зокрема для охолодження інфрачервоних приймачів і оптоелектронних обладнань, для отримання корисної енергії за рахунок

відпрацьованих газів в автомобілях. Однак для нових та економічно вигідних промислових застосувань термоелектричних перетворювачів енергії необхідно істотне підвищення їх ефективності.

Наведемо приклади практичного використання термоелектричних перетворювачів: використання відпрацьованого тепла двигунів (автомобільних, корабельних та ін.); автономні джерела електроенергії для забезпечення роботи котелень, установок з переробки відходів та ін.; джерела живлення для катодного захисту нафто- і газопроводів; перетворення тепла природних джерел (наприклад, геотермальних вод) в електричну енергію; забезпечення живлення різних пристроїв телеметрії та автоматики на об'єктах, віддалених від ліній електропередачі; вимірювання теплових потоків (теплоти); забезпечення автономним живленням малопотужних електронних пристроїв (бездротові датчики) за рахунок накопичуваної енергії, яка збирається за наявності мінімальних перепадів температур (менше 10°C); отримання електричної енергії на сонячних концентраторах за рахунок різниці температур гарячого і охолодженого теплоносія в контурі (див. рис.6.6).

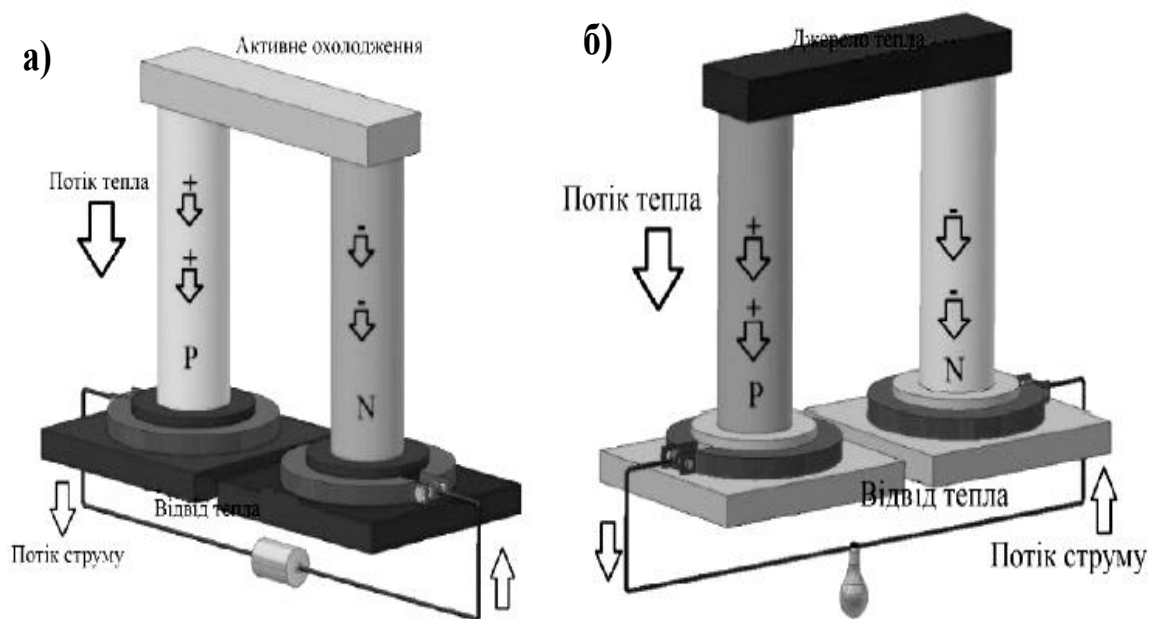


Рисунок 3.6 – Схема найпростішого термоелектричного пристрою для охолодження (а) і для генерування струму (б).

Як сьогодні добре відомо, існують три важливі ефекти, які закладені в основу термоелектричних явищ: **Зеебека, Пельтьє та Томсона**. У 1821 році Зеебек провів досліди, за результатами яких у 1822 р. опублікував у

доповідях Пруської академії наук свої наукові результати.

Було відзначено, що при замиканні кола, яке складалося із двох різнорідних металічних провідників (А і В), що підтримувалися при різних температурах, магнітна стрілка поводить себе так само, як і за наявності магніту (див. рис.3.7).

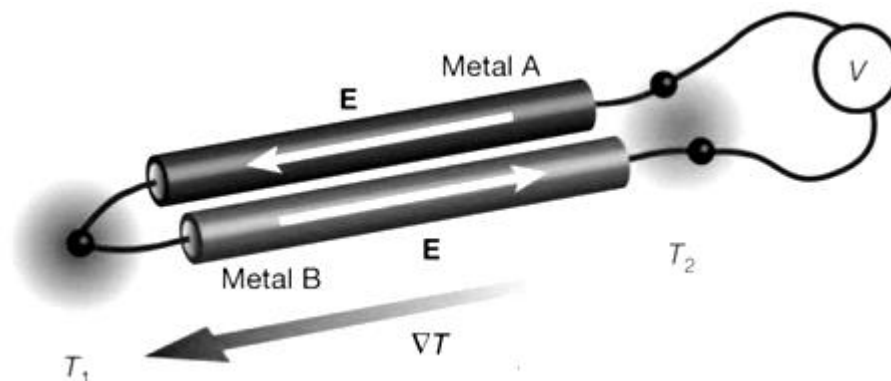


Рисунок 3.7 – Принципова схема ефекту Зеебека.

Зеебек розрахував, що кут, на який повертається стрілка, пов'язаний із величиною різниці температур у колі. Це явище отримало назву «ефекту Зеебека» і математично його можна записати у вигляді: $E_{AB} = S_{AB} \cdot \Delta T$, S_{AB} – коефіцієнт термо-ЕРС (коефіцієнт Зеебека), ΔT – градієнт температури.

Протилежним до ефекту Зеебека є «ефект Пельтьє», відкритий французом Жаном-Шарлем Пельтьє (1785-1845 р.) у 1834 році. При проведенні одного із експериментів він пропустив електричний струм через вісмут з приєднаними до нього мідними провідниками (див. рис. 3.8).

В ході експерименту було виявлено, що один спай вісмут - мідь нагрівається, тоді як інший – охолоджується. Природу цього явища пояснив у 1838 р. Російський фізик Еміль Ленц, який експериментував з краплею води, поміщеною на межі двох провідників – вісмуту та сурми. При пропусканні струму в одному напрямку крапля води замерзала, а в іншому напрямку струму – випаровувалася. Тим самим було встановлено поглинання чи виділення тепла при проходженні струму через контакт двох провідників. Це явище було названо «ефектом Пельтьє».

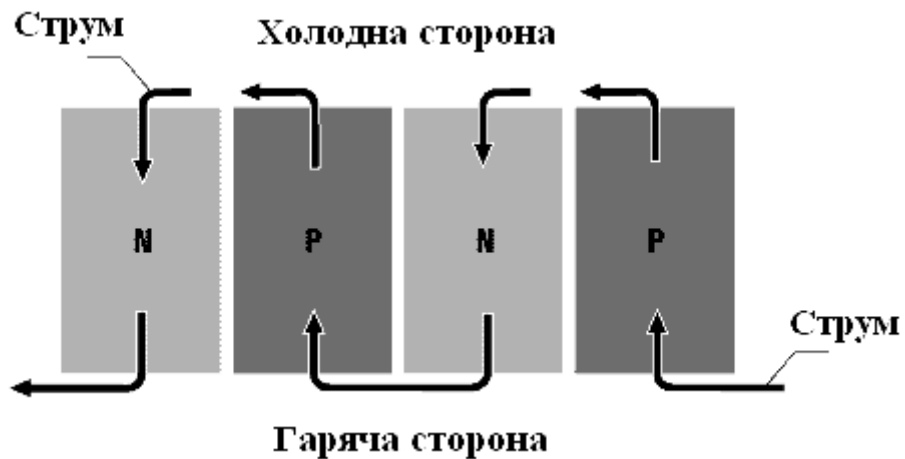


Рисунок 3.8 – Принципова схема ефекту Пельтьє.

Класична теорія пояснює «ефект Пельтьє» тим, що при переході електронів провідності із одного металу в інший їх рух прискорюється або сповільнюється через наявність внутрішньої контактної різниці потенціалів між металами. У випадку прискорення, кінетична енергія електронів збільшується, що проявляється у вигляді тепла. У протилежному випадку кінетична енергія зменшується, при цьому енергія поповнюється за рахунок енергії теплових коливань атомів другого провідника і починається процес охолодження. При більш повному розгляді враховується зміна не тільки потенціальної, але й повної енергії.

Уже в ХХ столітті було показано, що ефект Пельтьє значно сильніше проявляється на спаях різних типів напівпровідників. Залежно від напрямку протікання електричного струму через р-п-переходи внаслідок взаємодії електронів (n) і дірок (p), а також їх рекомбінацію, енергія або поглинається, або виділяється, в зв'язку із чим поглинається або виділяється тепло. Системи напівпровідникових пар р- та n-типу дозволяють створювати охолоджуючі елементи – термоелектричні модулі Пельтьє достатньо великої потужності. У 1838 році Еміль Ленц на ефекті Пельтьє досліджував поглинання та виділення тепла при пропусканні струму через контакт двох матеріалів.

На відміну від тепла Джоуля-Ленца, яке пропорційно квадрату сили струму ($Q=I^2Rt$), тепло Пельтьє пропорційне силі струму і може бути виражене формулою: $Q_P = P \cdot q$, де q – заряд, який проходить через контакт, P – коефіцієнт Пельтьє, який визначається природою матеріалів на контакті та їх температурами.

У 1856 р. Вільям Томсон встановив, що за умови, коли вздовж провідника, по якому протікає струм, прикласти градієнт температури, причому напрям струму відповідатиме руху електронів від гарячого кінця до холодного, то при переході від більш гарячого перерізу до більш холодного, електрони передають надлишкову енергію оточуючим атомам (виділяється теплота), а у зворотному напрямку струму, рухаючись від більш холодної ділянки до більш гарячої, вони поповнюють свою енергію за рахунок оточуючих атомів (теплота поглинається матеріалом). У напівпровідниках важливим є той факт, що концентрація вільних носіїв у них залежить від температури. Якщо напівпровідник нагрітий нерівномірно, то концентрація носіїв заряду більшою буде там, де вища температура, тому градієнт температури призводить до градієнту концентрації, внаслідок чого виникає дифузійний потік носіїв заряду. Це призводить до поділу зарядів, який спричинює виникнення електричного поля, яке напрямлене протилежно. Таким чином, якщо в напівпровіднику є градієнт температури, то в ньому виникне об'ємне електричне поле E . В загальному випадку, кількість теплоти, яка виділяється або поглинається можна визначити через співвідношення: $dQ(I dT/dx)dx$, де dQ – кількість теплоти, яка виділяється або поглинається на ділянці провідника dx , I – сила струму, T – температура, σ – коефіцієнт Томсона.

3.1 Приклади термоелектричних матеріалів

Нові напрями пошуку високоефективних термоелектричних матеріалів в даний час є пріоритетною областю науки і техніки. Насьогодні основні напрямки для наукових розробок в галузі термоелектрики такі:

- використання тепла, що втрачається для виробництва електричної енергії;
- пристрої, в яких необхідне місцеве охолодження;
- виробництво електричної енергії поза системами централізованого енергопостачання.

Оскільки термоелектрична ефективність матеріалів залежить від температури, то різні термоелектричні матеріали можуть бути використані в широкому інтервалі температур. Так, наприклад, сполуки на основі вісмуту (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Sb_3) та їх тверді розчини використовуються в холодильних

установках, оскільки мають високу ефективність при невисоких температурах - до 600 К. Максимум добротності цих матеріалів досягає близько 1.

Сполуки телуриду свинцю (наприклад, PbTe , $\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$) і такі матеріали як скуттерудити вигідно використовувати для генерації енергії при середніх температурах 600-950 К. Сполуки кремній-германій, а також деякі скуттерудити леговані різними елементами (Yb, Li, Eu, La, Ce, Ba) використовуються в термоелектриці при високих температурах, так як їх добротність висока при температурах вище 950 К.

В табл.3.1 наведено приклади термоелектричних матеріалів, які використовуються в різних температурних інтервалах:

Таблиця 3.1 – Термоелектричні матеріали

№ п/п	Матеріал	Температура, К	ZT	Рік, література
1	$\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$	290	0,02	2000, [4]
2	$\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$	850	0,4	2002, [5]
3	$\text{Eu}_{0.42}\text{Co}_4\text{Sb}_{11.37}\text{Ge}_{0.5}$	700	1,12	2002, [6]
4	$\text{In}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	750	0,97	2008, [7]
5	$\text{Ba}_{0.08}\text{Yb}_{0.09}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	800	1,36	2008, [8]
6	SiGe	1100	0,92	2009, [9]
7	CoSb_3	600	0,24	2011, [10]
8	$\text{Sr}_{0.07}\text{Ba}_{0.07}\text{Yb}_{0.07}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	800	1.4	2012, [11]

3.2. Нанорозмірні термоелектричні плівки на базі скуттерудиту CoSb_3

В даний час економіка України переходить на енергозберігаючий шлях розвитку. Одним з методів підвищення енергоефективності є перетворення відпрацьованої теплової енергії в електричну з використанням нових технологічних рішень.

Ефективність конверсії тепла в електричну енергію залежить від властивостей матеріалів і визначається безрозмірною величиною, яка має назву термоелектрична ефективність (ZT) та розраховується за формулою:

$$ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$$

де α - коефіцієнт Зеєбека, ρ – електроопір, κ - теплопровідність, T - робоча

температура.

На разі кращі термоелектричні матеріали мають термоелектричну ефективність, близьку до одиниці. Це число розглядається як необхідний мінімум для практичного використання матеріалу.

Проблеми, що виникають під час пошуку нових термоелектричних матеріалів, викликані тим, що необхідна речовина повинна мати одночасно високу електропровідність і низьку теплопровідність. Ці дві властивості зазвичай супроводять одна одну, і їх незалежна зміна довгий час залишалася практично нездійсненим завданням. Дійсно, поганий провідник електричного струму сильно нагрівається внаслідок опору матеріалу, що призводить до розсіяння тепла, тоді як хороший провідник одночасно добре проводить тепло, викликаючи нагрівання робочого контакту.

Отже, хороший термоелектричний матеріал повинен володіти високою термосилою (коефіцієнт Зеебека) для отримання достатньої напруги, високою електропровідністю для зменшення необоротних теплових втрат (тепло Джоуля) і низькою теплопровідністю для зменшення теплових втрат в з'єднанні.

Найбільш ефективний термоелектричний матеріал, що використовується сьогодні – це напівпровідники, які володіють одночасно високою електропровідністю і низькою теплопровідністю. Додатково підвищити термоелектричну ефективність можна використанням наноматеріалів і застосуванням нанотехнологій, оскільки наноструктуровані системи можуть володіти дуже високою термоелектричною ефективністю, що досягає значень 3-4 (див. рис.3.9).

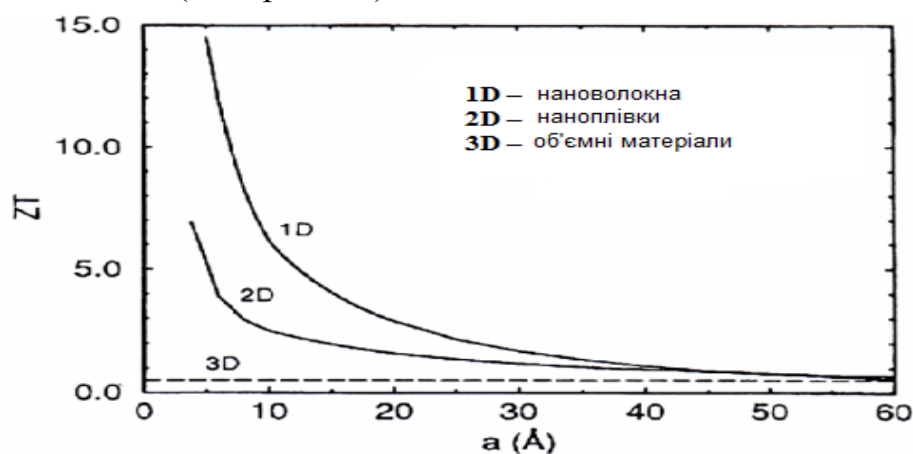


Рисунок 3.9 – Зміна термоелектричної ефективності ZT в залежності від розміру матеріалу

Кристалічні ґратки в таких наноматеріалах (часто у вигляді тонких або ультратонких шарів), можуть впливати на перенесення тепла і/або електронів, одночасно оптимізуючи тепло- і електропровідність. Це пояснюється тим, що при переході до нанорозмірів зменшується електрон-фононна взаємодія, тому фононна підсистема, будучи адіабатично ізольованою, майже не приймає участі в перенесенні тепла від нагрівача до охолоджувача. Найбільш зручні в термоелектричних застосуваннях тонкі плівки, наночастки, надґратки. Також можуть знайти своє застосування нанодроти, квантові колодязі і сітки, неорганічні нанотрубки і нанокомпозити, що дозволяють зменшити теплопровідність.

Перспективним для використання як термоелектричний матеріал є антимонід CoSb_3 (скуттерудит).

Скуттерудит має (див. рис.3.10):

- хімічний склад типу MX_3 , де M - атом металу, наприклад, Co й X - атом пніктогену. Пніктогени – це хімічні елементи V-ої групи періодичної таблиці Менделєєва, а саме –фосфор (P), арсеній (As), сурма (Sb).

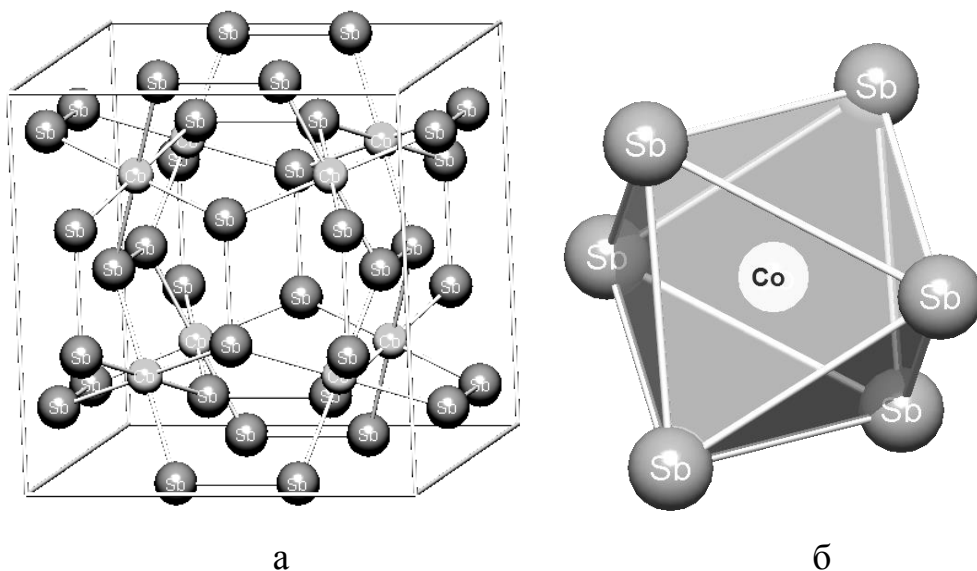


Рисунок 3.10 – Елементарна комірка (а) та схема будови молекули скуттерудиту CoSb_3 (б).

- ОЦК структуру з 34 атомами в елементарній комірці й належить до просторової групи $Im\bar{3}$.

4. Фізичні основи атомної силової мікроскопії

Атомний силовий мікроскоп представляє великий інтерес для дослідників, тому що атомно-силова мікроскопія дозволяє аналізувати на атомному рівні структуру самих різних твердих матеріалів - скла, кераміки, пластиків, металів, напівпровідників. Вимірювання можна проводити не тільки в вакуумі, але і на повітрі, в атмосфері будь-якого газу і навіть у краплі рідини. Цей метод незамінний і для дослідження біологічних об'єктів [12-22].

Дослідження зразка можливе завдяки силам, що виникають між зондом (кантилевером) і поверхнею. При різних відстанях між ними переважають ті чи інші сили:

- Під час контакту при деформації поверхні зразка кантилевером переважає сила пружного відштовхування, а відповідне наближення називається задачею Герца.
- На відстанях кантилевер-зразок порядку декількох десятків ангстрем головною є міжмолекулярна взаємодія, що називається силою Ван-дер-Ваальса.
- На таких самих відстанях в присутності рідких плівок великий вплив можуть здійснювати капілярні сили і адгезія. Радіус дії капілярних сил визначається товщиною рідкої плівки.
- При подальшому віддаленні від поверхні переважаючою стає електростатична взаємодія.
- На відстанях порядку тисячі ангстрем переважають магнітні сили.

Атомний силовий мікроскоп може використовуватись для визначення мікрорельєфу поверхні будь-яких речовин, як провідних, так і непровідних, за його допомогою можна спостерігати різноманітні недосконалості структури, локалізовані на поверхнях, що досліджуються, наприклад, дислокації чи заряджені дефекти, домішки, границі різних блоків в кристалі, зокрема доменів.

Устаткування, прилади та матеріали

1. Фізичні принципи роботи атомно-силового мікроскопу

Якщо узагальнити потенціали сил, що діють на різних відстанях поміж

зразком та кантилевером, можна отримати криву, наведену на рис. 3.11, яка дозволяє класифікувати режими роботи атомно-силового мікроскопу.



Рисунок 3.11 – Потенціал взаємодії зонду зі зразком.

В залежності від відстані «зонд-зразок» при скануванні розрізняють три методи роботи атомно-силового мікроскопу: 1) контактний, 2) безконтактний, 3) «напівконтактний», який є проміжним поміж контактним та безконтактним.

В контактному методі вістря зонду безпосередньо доторкається поверхні зразка в процесі сканування. В безконтактному методі зонд знаходиться достатньо далеко й не торкається поверхні. Напівконтактний метод припускає частковий контакт. Останні два методи роботи АСМ необхідні для реалізації модуляційних (чи коливальних) методик.

При наближенні зонду до зразка (див. рис. 3.12) він спочатку притягується до поверхні завдяки наявності декількох типів притягуючих сил (сили Ван-дер-Ваальса та ін.). При подальшому наближенні, електронні оболонки атомів на вістрі зонду і атомів на поверхні зразка починають перекриватися, що призводить до появи відштовхуючої сили. При подальшому зменшенні відстані відштовхуюча сила стає домінуючою.

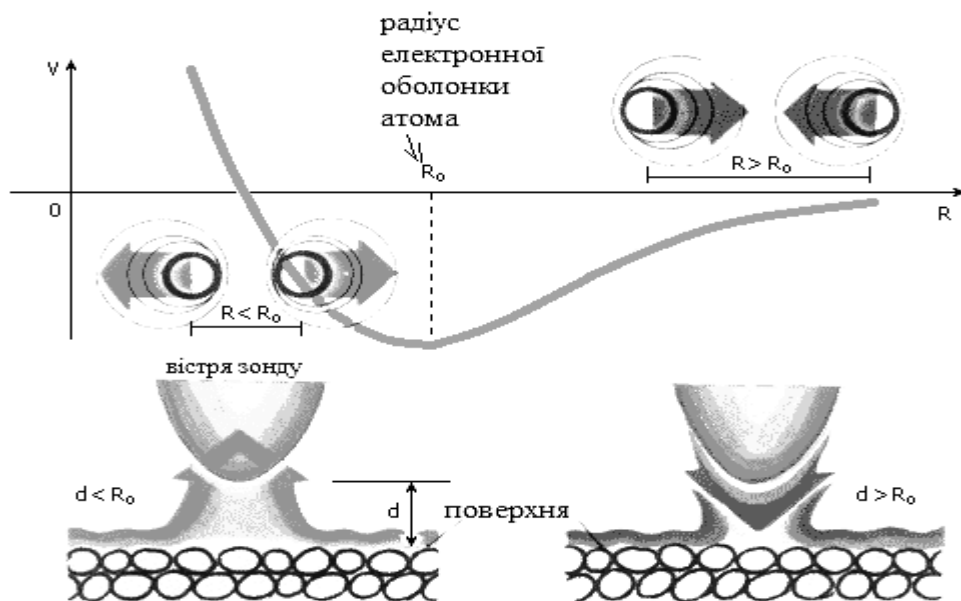


Рисунок 3.12 – Принцип взаємодії зонду з поверхнею в атомному силовому мікроскопі.

Кожен метод роботи АСМ призначається для вирішення визначеного ряду задач. При чому, деякі дослідження можна проводити за різними методиками з застосуванням різних методів. Це дає науковцям широкі можливості та дозволяє досліджувати зразки за допомогою саме того методу, який є найбільш адекватним та ефективним в умовах експерименту.

Наприклад, існує три методи виміру рельєфу поверхні за допомогою АСМ:

- **контактна атомно-силова мікроскопія** - вимірювання топографії поверхні в контактному методі.
- **безконтактна атомно-силова мікроскопія** - вимірювання топографії поверхні в безконтактному методі, що засновано на використанні вібраційної методики.
- **«напівконтактна» атомно-силова мікроскопія** (чи переривчасто-контактна атомно-силова мікроскопія) - в даному випадку використовується вібраційна методика, при якій вістря, що коливається злегка стукає по поверхні зразка.

2. Будова та принцип дії атомно-силового мікроскопу

Принцип дії силового сенсору засновано на використанні сил міжатомних зв'язків, що існують в речовині. Аналогічні сили діють і між будь-якими тілами, що зближуються. В атомно-силовому мікроскопі (Atomic Force Microscope — AFM) такими тілами служать поверхня, що досліджується і вістря мікрозонду, що ковзає над нею. Принцип дії АСМ схематично наведено на рис. 3.13.

Мікрозонд являє собою тонку пластину-консоль (її називають кантілевером, від англійського слова "cantilever" - консоль, балка). Кантілевери виготовляються з кремнію (жорсткі) або з нітриду кремнію (м'які). Для контактного режиму використовують м'які V-образні кантілевери.

На кінці V- чи I-образного кантілеверу закріплюється пірамідальний зонд (радіус заокруглення від 1 до 10 нм). При переміщенні мікрозонду вздовж поверхні зразка вістря зонду піднімається і опускається, окреслюючи мікрорельєф поверхні.

Зазвичай в АСМ в якості зонду використовується алмазна голка, яка плавно ковзає над поверхнею зразка (сканує цю поверхню). При зміні сили F , що діє між поверхнею та вістрям зонду (див. рис. 3.10), пружинка $П$, на якій вона закріплена, відхиляється, і таке відхилення реєструється детектором D .

Система реєстрації працює наступним чином. На виступаючій наприкінці кантілеверу (над зондом) поверхні знаходиться дзеркальна пластинка, на яку падає і від якої відбивається промінь лазера L . Коли зонд опускається і піднімається на нерівностях поверхні, відбитий промінь відхиляється, і це відхилення реєструється детектором D . Дані детектора використовуються в системі зворотнього зв'язку, яка забезпечує постійну силу тиску вістря на зразок. В якості детектора в АСМ можуть використовуватись будь-які прецизійні вимірювачі переміщень, наприклад оптичні, ємкостні чи тунельні датчики.

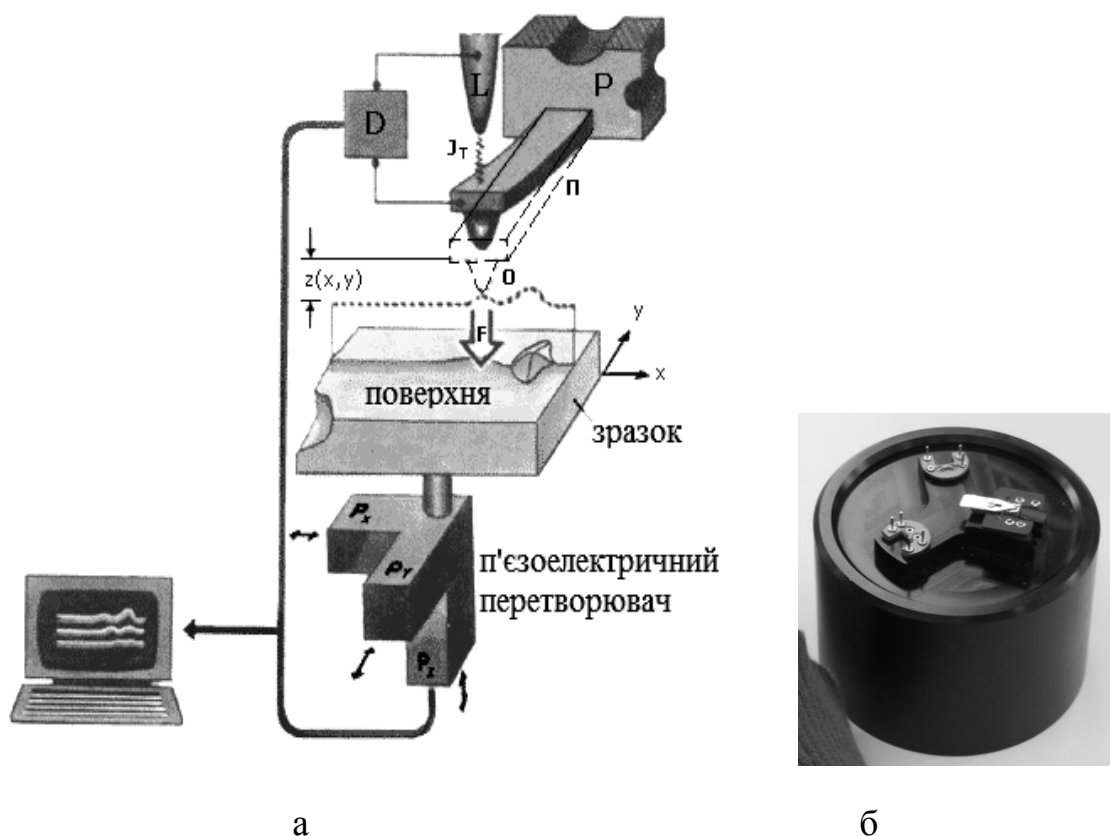


Рисунок 3.13 – Принцип дії скануючого атомного силового мікроскопу (а) та тримач кантілеверу (б): O – вістря зонду (голка), Π – пружина (кантілевер), на якій його закріплено; P , P_x , P_y , P_z – п'єзоелектричні перетворювачі (P_x й P_y - для сканування поверхні під голкою, а P_z керує відстанню від вістря до поверхні), D – тунельний датчик, для реєстрації відхилення пружинки з зондом.

Співвідношення між силою, що діє на зонд F і відхиленням кантілеверу x визначається законом Гука: $F = -kx$. Можливо виготовити кантілевер з пружною константою k порядку 1 Н/м. Під дією сили взаємодії між двома атомами порядку 0,1 наноньютону величина відхилення таких кантілеверів складає порядку 0,1 нм.

Таким чином, відхилення пружного елементу (кантілеверу) несе інформацію о висоті рельєфу – топографії поверхні і, крім того, про особливості міжатомних взаємодій.

П'єзоелектричний перетворювач може реєструвати зміну рельєфу зразка в режимі реального часу.

Отже, атомно-силовий мікроскоп представляє собою механічний зонд, аналогічний звичайному механічному профілометру, однак його чутливість настільки висока, що дозволяє реєструвати сили взаємодії між окремими атомами. Принципову схему АСМ наведено на рис. 3.14.

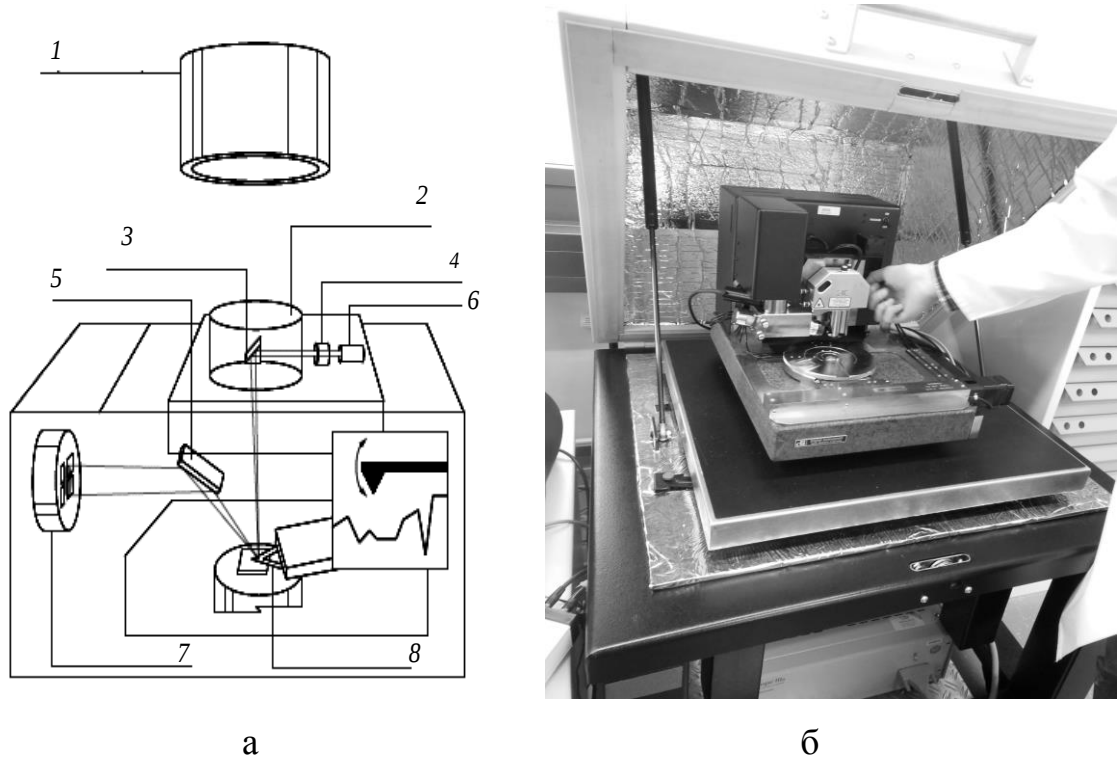


Рисунок 3.14 – Принципова схема (а) та зовнішній вигляд (б) атомно-силового мікроскопу: 1 – об’єктив мікроскопу, 2 – п’єзотрубка, 3 – призма (дзеркальна), 4 – об’єктив оптичний, 5 – дзеркало, 6 – лазер, 7 – спліт-діод фотодетектор, 8 – кантілевер.

В іншому режимі роботи атомного силового мікроскопу реєструється сила взаємодії вістря з поверхнею при постійному положенні зонду над зразком. Схематичне представлення цього процесу наведено на рис.3.15.

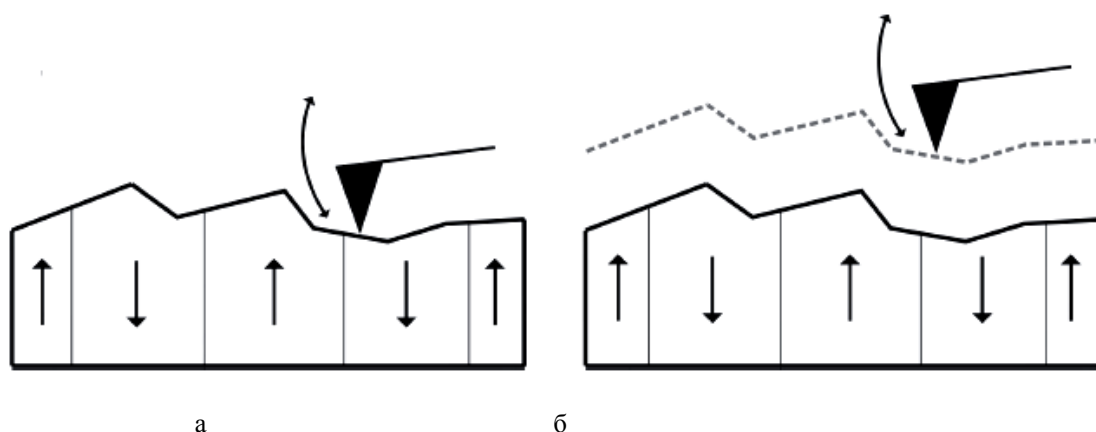


Рисунок 3.15 – Схематичне представлення «ліфтинг-режиму» на зразку матеріалу з перпендикулярною магнітною анізотропією: а – перше сканування, чутливе до топографії поверхні; б- друге сканування, з підтримкою постійної відстані між голкою і поверхнею і, відповідно, чутливе до магнітних полів.

Роздільна здатність методу складає приблизно 0,1-1 нм по горизонталі та 0,01 нм по вертикалі. Переміщуючи зонд по горизонталі, можна отримати серію кривих рельєфу і за допомогою комп'ютера побудувати тривимірне зображення поверхні.

Методика вирішення експериментального завдання

Обробка даних, отриманих на ACM для визначення шорсткості поверхні виконується за допомогою модульної програми аналізу даних Gwyddion.

Gwyddion є безкоштовним програмним забезпеченням з відкритим вихідним кодом, випущеним під ліцензією GNU General Public License (GNU GPL). Gwyddion на сьогодні можна використовувати в операційних системах сімейства Linux/Unix (включаючи Mac OS X) та Microsoft Windows.

В першу чергу Gwyddion призначено для аналізу полів висот, отриманих різними техніками скануючої зондової мікроскопії (ACM, MCM, STM, СБОМ), але в загальному випадку її можна використовувати для аналізу будь-яких полів висот чи зображень.

Обробка отриманих даних автоматично будується зі всіх модулів обробки даних, розташованих в каталозі module Gwyddion (залежить від

операційної системи).

Обробка графіків включає апроксимацію функціями, експорт даних графіків, тощо. Також доступні різні функції масштабування і представлення даних в тривимірному вигляді.

З детальним описом правил роботи в програмі Gwyddion можна ознайомитися в методичних вказівках до самостійної роботи з курсу.

Правила техніки безпеки при виконанні лабораторної роботи

При виконанні цієї роботи окрім загальних правил техніки безпеки, необхідно дотримуватися наступного:

1. Сканер керується напругою $\pm 220\text{В}$. Забороняється знімати панель з'єднань сканеру та виконувати заміну сканера без знеструмлення ланцюгів високої напруги.

2. Експлуатацію СЗМ виконувати у відповідності до правил експлуатації та техніки безпеки електропристроїв, що споживають напругу до 1000 В.

3. Проведення заміни сканерів і комутацію ланцюгів високої напруги може виконувати лише інженер, що має допуск до експлуатації електропристроїв, що споживають напругу до 1000 В.

4. Попадання променю лазера в очі може викликати осліплення та ушкодження сітчатки.

5. Перед тим, як підняти головку мікроскопу, слід виключити лазер.

Програма проведення експерименту

При виконанні робочого завдання лабораторної роботи необхідно виконати наступні дії.

1. Опрацювати літературу з теоретичних питань

2. Ознайомитися з будовою та принципом дії атомно-силового мікроскопу.

3. Засвоїти режими роботи атомно-силового мікроскопу.

4. Отримати на електронному носії зображення поверхні нанорозмірних плівок.

5. Визначити середню та середньоквадратичну шорсткість в нанорозмірних плівкових композиціях за допомогою програмного забезпечення Gwyddion.

Опрацювання результатів експерименту

При обробці первинних результатів, отриманих на мікроскопі, необхідно виконати наступні кроки:

1. Імпортувати файл з експериментальними даними свого варіанту.
2. Розрахувати основні статистичні величини (середнє R_a та середньоквадратичне відхилення R_{ms}) за допомогою інструменту «Статистичні величини $\frac{\sigma_{\varphi_R}^2}{R_a}$ »
3. Зберегти двовимірне зображення морфології поверхні в форматі *.jpg
4. Отримати тривимірне зображення поверхні.
5. Побудувати профіль шорсткості обраної ділянки поверхні.
6. Побудувати графічну залежність середньої R_a та середньоквадратичної R_{ms} шорсткості поверхні нанорозмірних тонких плівок в залежності від температури відпалу за даними свого варіанту.
7. Проаналізувати отримані результати та зробити висновки.

Оформлення звіту та порядок захисту роботи

Окрім виконання загальних правил, наведених на початку даного лабораторного практикуму, також необхідно звернути увагу на наступне. В протоколі лабораторної роботи необхідно зазначити:

- назву, мету роботи;
- дати визначення понять тонка плівка, нанорозмірна магнітно-тверда плівка, нанорозмірна термоелектрична плівка;
- привести схему атомного силового мікроскопу та описати фізичні основи його дії;
- вказати послідовність етапів в процесі проведення експерименту;
- представити у вигляді графіку залежність середньої та середньоквадратичної шорсткості поверхні нанорозмірних плівкових композицій від температури відпалу у вакуумі;
- побудувати профілі шорсткості поверхні;
- зробити висновки щодо зміни шорсткості поверхні досліджуваних плівок від температури.

Контрольні питання

Наукова частина

I. Магнітні нанорозмірні плівки

1. Які матеріали використовуються для магнітного запису ?
2. Принцип цифрового запису в двійковій системі магнітним способом
3. Яка фізична властивість сплаву $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ використовується для підвищення щільності магнітного запису і стабільності зберігання інформації?
4. Яка максимальна щільність магнітного запису може бути досягнута?
5. На що впливає шорсткість поверхні при магнітному способі запису?

II. Термоелектричні нанорозмірні плівки.

1. Які фізичні закони дозволяють використовувати тепло для виробництва електроенергії і навпаки створювати холодильники?
2. Як оцінюється якість термоелектричного матеріалу?
3. Які термоелектричні матеріали використовують?
4. Чому нанорозмірні термоелектричні матеріали мають великий коефіцієнт термічної ефективності?

Практична частина

1. У чому полягає сутність методу атомно-силової мікроскопії?
2. Які сили діють поміж зразком та кантилевером?
3. Будова та принцип дії атомно-силового мікроскопу?
4. Режим роботи атомно-силового мікроскопу?
5. Сутність контактного режиму роботи АСМ.
6. Сутність напівконтактного режиму роботи АСМ.
7. Сутність безконтактного режиму роботи АСМ.
8. З якого матеріалу роблять кантилевери для атомно-силового мікроскопу?
9. Які параметри морфології поверхні і дефекти структури можна оцінити методом АСМ?

10. Як розрахувати середню та середньоквадратичну шорсткість за допомогою програми Gwyddion?
11. Роздільна здатність методу атомно-силової мікроскопії.

Рекомендована література

Основна література:

1. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. / В.Л. Миронов. М.: Мир, 2004. – 114 с.
2. Интернет-сайт компании «НТ-МДТ» <http://www.ntmdt.ru>

Додаткова література:

1. Mark H. Kryder. Future Storage Technologies: A Look Beyond the Horizon. Presentation. Computerworld. Storage Networking World. April 3-6, 2006. Manchester Grand Hyatt. San Diego, California. P. 350-358.
2. Шостаковський П. Термоелектрические источники альтернативного электропитания // Новые технологии. – 2010, № 12. – С. 131-138.
3. Dilley N. R., Bauer E. D., Maple M. B. et al. Thermoelectric and optical properties of the filled skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ // Phys. Rev. B. **2000**. Vol. 61, No. 7. P. 4608-4614.
4. Watcharapasorn A., Feigelson R. S., Cail-lat T. et al. Preparation and thermoelectric properties of $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ // J. of Appl. Phys. **2002**. Vol. 91, No. 3. P. 1344-1348.
5. Lamberton G. A., Jr., Bhattacharya S., Littleton R. T. IV et al. High figure of merit in Eu-filled CoSb_3 -based skutterudites // Appl. Phys. Lett. **2002**. Vol. 80, No. 4. P. 598-600.
6. J. Y. Peng, P. N. Alboni, J. He Thermoelectric properties of (In,Yb) double-filled CoSb_3 skutterudite // JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 104, 053710, **2008** P. 101-105.
7. X. Shi, H. Kong, C.-P. Li Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in n-type $\text{Ba}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ double-filled skutterudites // APPLIED PHYSICS LETTERS **2008**, Vol. 92, 182101, P. 101-103.
8. Федоров М.И. Термоэлектрические силициды: прошлое, настоящее и будущее // Термоэлектричество, № 2, **2009**, ISSN 1726-7692, С. 53-64.

9. Degang Zhaoa, Changwen Tiana, Yunteng Liua. High temperature sublimation behavior of antimony in CoSb_3 thermoelectric material during thermal duration test // Journal of Alloys and Compounds.-**2011**.-509.-p. 3166–3171.

10. Gerda Rogl, Zainul Aabdin, Erhard Schafler Effect of HPT processing on the structure, thermoelectric and mechanical properties of $\text{Sr}_{0.07}\text{Ba}_{0.07}\text{Yb}_{0.07}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ // Journal of Alloys and Compounds 537, - **2012**, P. 183–189.

11. Бахтизин Р.З., Галлямов Р.Р. Физические основы сканирующей зондовой микроскопии / Р.З. Бахтизин, Р.Р. Галлямов. – Уфа: РИО БашГУ, 2003. – 82 с.

Лабораторна робота №4
Дослідження будови матеріалів за допомогою
ядерного магнітного резонансу

Під редакцією д-ра техн.наук Трачевського В.В.
(Центр колективного користування SPM&RS)

Мета роботи: опанувати фізичні основи ядерного магнітного резонансу; ознайомитися з принципом дії ЯМР спектрометру Bruker AVANCE 400; набути досвіду розшифровування спектрів неорганічних сполук.

Робоче завдання. Для досягнення мети протягом лабораторної роботи необхідно виконати наступні завдання:

- Ознайомитись з фізичними основами методу ЯМР;
- Ознайомитись з обладнанням для ЯМР;
- Проаналізувати спектр сплаву Nb-B-Al на ядрах ^{93}Nb (наявність, положення, ширина, розщеплення сигналу на обраному ядрі);
- Зробити висновки про структуру та взаємодію атомів в наданому зразку. Оцінити відносну кількість взаємодіючих атомів. Врахувати, що бор має два стабільних ізотопи.

Об'єкт та предмет дослідження.

- фізичні основи збудження ядер під дією магнітного поля,
- ефект ядерного магнітного резонансу на прикладі сплаву Nb-B-Al.

Теоретичні відомості

Явище ядерного магнітного резонансу (ЯМР), відкрите в 1945 р. Ф. Блохом (Станфордський університет) і Е. Перселлом (Гарвардський університет), нині лауреатами Нобелівської премії, лягло в основу створення нового виду спектроскопії, який в дуже короткий термін перетворився на один з самих інформативних методів дослідження молекулярної структури і динаміки молекул, міжмолекулярних взаємодій, механізмів хімічних реакцій і кількісного аналізу речовин в різних агрегатних станах.

Починаючи з 1953 р., коли були випущені перші спектрометри ЯМР, техніка ЯМР безперервно удосконалюється, лавиноподібно наростає потік досліджень, виникають нові і розширюються традиційні області застосування в хімії, фізиці, біології і медицині. Виняткова роль методу ЯМР в наукових

дослідженнях визначається тим, що він виявляється корисним, а часто незамінним джерелом інформації на всіх стадіях дослідження - від вивчення складу складних реакційних сумішей до встановлення будови і динамічних характеристик складних з'єднань, розподілу електронної щільності в них і міжмолекулярних взаємодій.

1. Фізичні основи спектроскопії ядерного магнітного резонансу

Фізичні основи спектроскопії ядерного магнітного резонансу визначаються магнітними властивостями атомних ядер. Взаємодія магнітного моменту ядра із зовнішнім магнітним полем B_0 призводить, у відповідності до правил квантової механіки, до діаграми ядерних енергетичних рівнів, оскільки магнітна енергія ядра може приймати лише деякі дискретні значення E_i - так звані *власні значення*. Цим власним значенням енергії відповідають *власні стани* - ті стани, в яких тільки і може знаходитися елементарна частинка. Вони також називаються *стаціонарними станами*. За допомогою високочастотного генератора можна викликати переходи між власними станами на діаграмі енергетичних рівнів. Поглинання енергії можна виявити, підсилити і записати як спектральну лінію, або так званий *резонансний сигнал* (див. рис. 4.1).

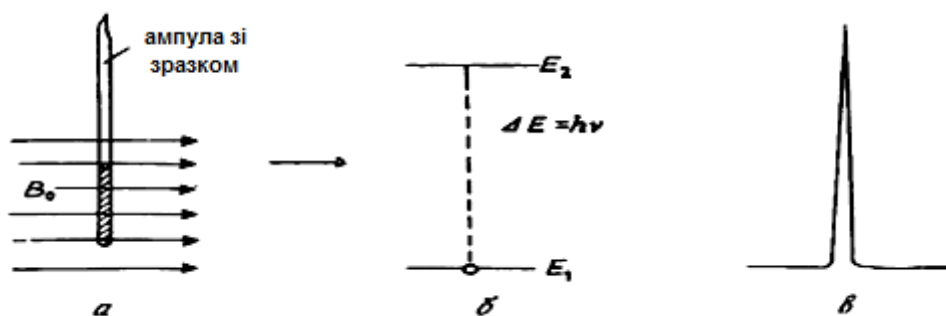


Рисунок 4.1 – Взаємодія магнітного поля з речовиною: а – зразок в магнітному полі, б – діаграма енергетичних рівнів, в – резонансний сигнал.

Цим способом можна отримати *спектр* сполуки, що містить атоми з ненульовими ядерними магнітними моментами. До таких атомів належать протон ^1H , ядро фтору ^{19}F , ізотопи азоту ^{14}N та ^{15}N , а також багато інших, що представляють інтерес з хімічної або фізичної точок зору. Але ядро вуглецю ^{12}C , а також всі інші ядра з парним масовим числом і парним атомним номером не мають магнітних моментів.

Як приклад спектру ядерного магнітного резонансу з його характеристиками на рис. 4.2 показаний протонний спектр етилформиату. Цей спектр вимірюваний в магнітному полі напруженістю 1,4 Т на частоті 60 МГц. На ньому окрім резонансних сигналів, що спостерігаються при різних частотах, приведені ступінчасті криві, отримані за допомогою вбудованого в спектрометр *інтегратора*. Висота кожної сходинки пропорційна площі під відповідною спектральною лінією. Відзначимо наступні особливості цього спектру. По-перше, спостерігається декілька різних сигналів для різних протонів в молекулі. Це обумовлено різним хімічним оточенням протонів. Резонансні сигнали розділені так званим *хімічним зсувом*. По-друге, площа під резонансним сигналом пропорційна числу протонів, що дають цей сигнал. Її можна виміряти *інтегруванням* спектру. По-третє, не всі спектральні лінії мають просту форму, тобто не всі вони є синглетами. Для деяких сигналів спостерігається характерне розщеплювання і утворюються триплети або квадруплети. Це розщеплювання є наслідком *спін-спінової взаємодії* - магнітної взаємодії одного ядра з іншим.

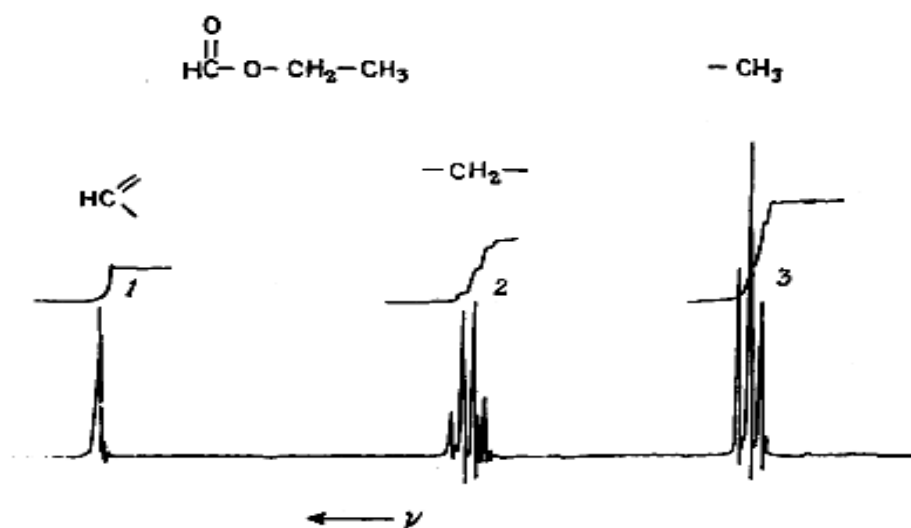


Рисунок 4.2 – Спектр протонного магнітного резонансу етилформиату.

Основу застосування спектроскопії протонного магнітного резонансу і загалом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) для *визначення структури* невідомих речовин складають емпірично знайдені кореляції між спектральними параметрами, *хімічним зсувом* і *спін-спіновою взаємодією*, з одного боку, і будовою зразка - з іншого. За значенням хімічного зсуву можна судити про те, в якому хімічному оточенні знаходиться ядро, що дає

даний резонансний сигнал, а інтеграція спектру дозволяє зробити висновки про відносні кількості присутніх ядер. Спін-спінова взаємодія дає можливість визначити положення ядер один щодо одного, оскільки величина цієї взаємодії, константа *спін-спінової взаємодії* J , залежить від числа і типу зв'язків, що розділяють ядра. Більш того, мультиплетності резонансних сигналів і розподіл інтенсивностей всередині мультиплетів в простих випадках, як це видно на прикладі етильної групи в етилформіаті, чітко визначаються числом протонів в сусідніх угрупованнях.

Ще одна область можливих застосувань спектроскопії ядерного магнітного резонансу заснована на тому, що спектри ЯМР багатьох сполук залежать від температури. Наприклад, на рис. 4.3 показано таку залежність для спектру диметилформаміду. При 40°C в ньому спостерігається дублетний резонансний сигнал від протонів метильних груп, а при 160°C в спектрі видно тільки синглет.

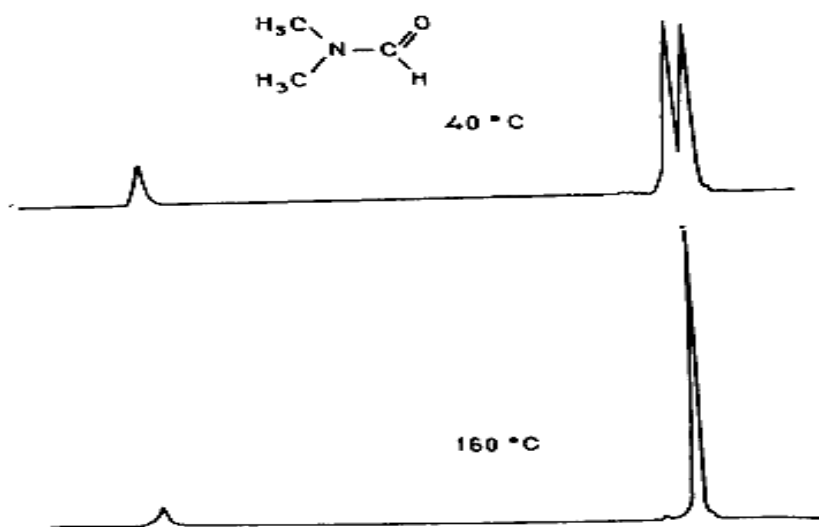


Рисунок 4.3 – Спектри протонного магнітного резонансу диметилформаміду при різних температурах.

Причина цих відмінностей в спектрах при двох температурах - високий бар'єр обертання навколо зв'язку «карбонільний атом вуглецю – азот» ($87,8$ кДж/моль). Це означає, що для великого числа молекул форма сигналу ЯМР залежить від *динамічних процесів*, і *швидкості* таких процесів можна вивчати за допомогою спектроскопії ЯМР.

2. Квантовомеханічна модель ізольованого протона

В основі спектроскопії ядерного магнітного резонансу лежать магнітні властивості атомного ядра. З ядерної фізики відомо, що деякі ядра, у тому числі і протон, володіють *кутовим моментом* P , який у свою чергу обумовлює появу у цього ядра *магнітного моменту*. Обидві величини зв'язані співвідношенням $\mu = \gamma P$, де γ - *гіромагнітне відношення*. Це константа, що характеризує дане ядро. Відповідно до квантової теорії кутовий момент і ядерний магнітний момент *квантовані*. Дозволені значення, або *власні значення*, максимальній проекції кутового моменту на вісь z довільно вибраної системи декартових координат вимірюються в одиницях $\hbar$ ($=h/2\pi$) і визначаються співвідношенням:

$$P_z = \hbar m_i, \quad (4.1)$$

де m_i — *магнітне квантове число*, яке характеризує *стаціонарні стани*, або *власні стани*, ядра. Згідно умови квантування:

$$m_i = I, I-1, I-2, \dots, -I \quad (4.2);$$

де I — *спінове квантове число* відповідного ядра. Повне число можливих власних значень або енергетичних рівнів складає, таким чином, $2I + 1$. Спінове квантове число протону дорівнює $I = 1/2$, z -компонента його кутового моменту, яку часто називають *спіном*, у відповідності до рівняння (4.1) визначається співвідношенням:

$$P_z = \pm \hbar I \quad (4.3)$$

Отже, протон може знаходитися тільки в двох станах спинів, які характеризуються магнітними квантовими числами $m_i = 1/2$ і $m_i = -1/2$. Тоді величина проекції магнітного моменту на z -напрямок визначається формулою

$$\mu_z = \gamma \hbar m_i = \pm \gamma \hbar I = \pm \gamma \hbar / 2 \quad (4.4)$$

Таким чином, протон можна представити як *магнітний диполь*, z -компонента якого μ_z може мати паралельну або антипаралельну орієнтацію щодо позитивного напрямку осі z системи координат.

Якщо напрям однорідного магнітного поля B_0 співпадає з віссю z , то виникає різниця енергій двох станів спинів:

$$\Delta E = 2 \mu_z B_0, \quad (4.5)$$

оскільки енергія магнітного диполя в полі B_0 дорівнює $\mu_z B_0$ або $-\mu_z B_0$ в залежності від його орієнтації (див.рис. 4.4).

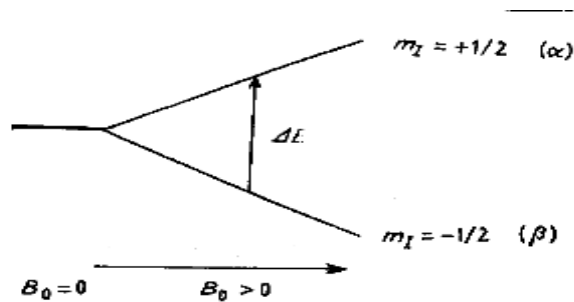


Рисунок 4.4 – Схема розщеплювання енергетичних рівнів протона в магнітному полі.

Розщеплювання рівнів станів, що виникає при цьому, пропорційно B_0 . Протон переважно займатиме β -стан, оскільки енергія цього стану нижча. Щоб викликати перехід в стан з вищою енергією, необхідний, відповідно до боровської умови частот $\Delta E = h\nu$, квант енергії

$$h\nu_0 = 2 \mu_z B_0 = \gamma \hbar B_0 \quad (4.6)$$

або випромінювання з частотою

$$\nu_0 = (\gamma / 2\pi) B_0 \quad \text{або} \quad \omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{тому що } \omega = 2\pi \nu) \quad (4.7)$$

Рівняння (4.7) описує так звану *умову резонансу*, при якому частота випромінювання точно відповідає енергетичній щілині. Спектральна лінія ядерного магнітного резонансу відповідає переходу, який позначений стрілкою на рис. 4.4, а ν_0 (ларморова частота) відповідно до рівняння (4.7) змінюється залежно від величини поля B_0 , використаного в експерименті. Для протона при $\gamma_H = 2,675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в полі 1,4 Т отримуємо $\nu_0 = 60 \text{ МГц}$, що відповідає довжині хвилі $\lambda = 5 \text{ м}$, тобто радіохвилям на межі радіодіапазону і діапазону СВЧ.

3. Магнітні властивості інших ядер

Як наголошувалося раніше, не всі ядра володіють магнітними моментами. Крім того, ядра важчі, ніж протон, можуть мати числа спінів більше $1/2$. Стани спінів таких ядер відповідно до рівняння (4.1) характеризуються магнітними квантовими числами $m_i = I, I-1, I-2, \dots, -I$. Ядра з парною масою і парним атомним номером, так звані парно-парні ядра, не мають магнітного моменту ($I = 0$), а для всіх інших ядер $I \geq 1/2$. Парно-непарні ядра мають цілий спін, кратний 1, а непарно-непарні і непарно-парні володіють напівцілим спіном. Деякі параметри ядер і їх властивості, пов'язані

з ядерним магнітним резонансом, надано в табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Магнітні властивості ядер,
важливих для ЯМР спектроскопії

Ядро	Спінове кванто- ве число I	Магнітний момент μ	Гіромагнітне співвідношення $\gamma, \text{рад } 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Резонансна частота ν_0 , МГц в полі 1 Т	Відносна чутливість при постійному полі	Природний вміст, %	Квадрупольний момент, $Q, \text{e} \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$
^1H	1/2	2,793	2,675	42,577	1,000	99,98	
^2H	1	0,857	0,411	6,536	0,009	0,0156	0,003
^{10}B	3	1,801	0,288	4,575	0,02	18,83	0,111
^{11}B	3/2	2,688	0,858	13,660	0,165	81,17	0,036
^{13}C	1/2	0,702	0,673	10,705	0,016	1,108	
^{14}N	1	0,404	0,193	3,076	0,001	99,635	0,02
^{15}N	1/2	-0,283	-0,271	4,315	0,001	0,365	
^{17}O	5/2	-1,893	-0,363	5,772	0,029	0,037	-0,004
^{19}F	1/2	2,627	2,517	40,055	0,834	100,0	
^{29}Si	1/2	-0,555	-0,531	8,460	0,079	4,70	
^{31}P	1/2	1,132	1,083	17,235	0,066	100,0	

Зокрема, крім спектрів протонного магнітного резонансу широко досліджувалися спектри таких ядер, як ^{19}F , ^{13}C , ^{29}Si й ^{31}P .

З табл. 4.1 можна бачити, що всі ядра з $I > 1/2$ володіють *ядерним квадрупольним моментом* унаслідок несферичного розподілу ядерного заряду. Тому такі ядра можуть взаємодіяти з градієнтами зовнішніх електричних полів, особливо з градієнтами полів електронних оболонок молекули, в якій знаходиться ядро. Ці взаємодії грають важливу роль в релаксаційних явищах. Більш того, із-за згаданих взаємодій ядра такого типу володіють станами спінів різних енергій навіть у відсутності прикладеного зовнішнього поля. Можна викликати переходи між цими станами. Стимуляція і виявлення таких переходів - предмет так званої *спектроскопії ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР)*.

Чутливість методу ЯМР при дослідженні деякого ядра залежить від величини магнітного моменту ядра μ , яка визначає різницю енергій між ядерними станами спінів, а отже, і надлишок населеності нижнього стану. Можна показати, що при постійному полі інтенсивність сигналу пропорційна величині

$$[(I+1)/I^2] \mu^3 B_0^2 \quad (4.8)$$

З цього виразу видно, що велике значення має і величина поля B_0 . Крім того, критичним чинником є *природний вміст*. Саме низька концентрація ^{13}C й ^{15}N в молекулах з природним вмістом ізотопів сильно стримувала на перших порах розвиток спектроскопії ЯМР на цих ядрах. Тільки після введення *методу Фур'є-перетворення*, вдалося вирішити цю проблему.

4. Хімічний зсув

Було знайдено, що на резонансні частоти окремих ядер одного сорту впливає розподіл електронів в хімічних зв'язках в молекулі. Тому значення резонансної частоти конкретного ядра залежить від *молекулярної структури*. Якщо для демонстрації цього явища вибрати протон, то в спектрі такої сполуки, як бензилацетат, наприклад, будуть присутні три різні сигнали від протонів фенільного ядра, метиленової і метильної груп (див. рис. 4.5).

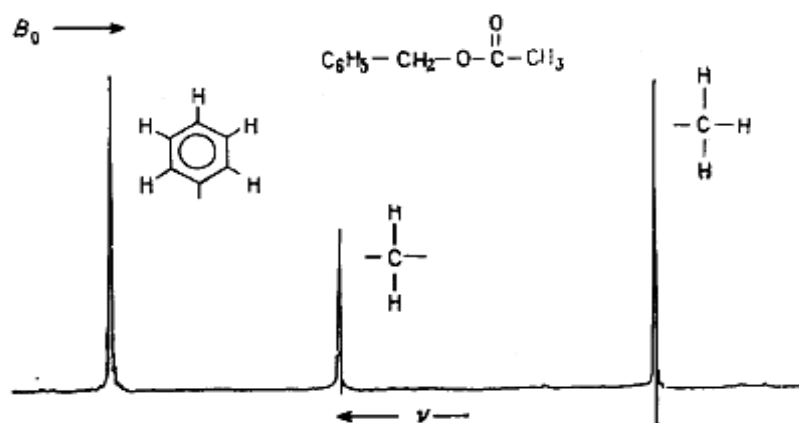


Рисунок 4.5 – Спектр протонного резонансу бензилацетату.

Цей ефект викликаний різним хімічним оточенням протонів в молекулі. Його називають хімічним зсувом резонансної частоти або просто *хімічним зсувом*. Таким чином, в полі 1,4 Т протонний резонанс відбувається не при $\nu_0 = 60$ МГц, а в деякому інтервалі частот $\nu_0 \pm \Delta\nu$, де $\Delta\nu$ зазвичай менше 1 кГц. Аналогічні ефекти спостерігаються і в спектрах інших ядер, і це явище складає основу прикладної спектроскопії ЯМР.

У першому наближенні причиною хімічного зсуву є електрони зв'язку С - Н, в утворенні якого бере участь даний атом водню. Прикладене магнітне поле B_0 індукує такі циркуляції електронної хмари, що оточує ядро, що відповідно до закону Ленца виникає магнітний момент, по напрямку

протилежний B_0 (див. рис. 4.6).

Таким чином, локальне поле на ядрі виявляється менше прикладеного. Цей ефект відповідає магнітному екрануванню ядра, яке знижує B_0 на величину у $\sigma \cdot B_0$, де σ - *константа екранування* для даного протона:

$$B_{\text{лок}} = B_0(1 - \sigma) \quad (4.9)$$

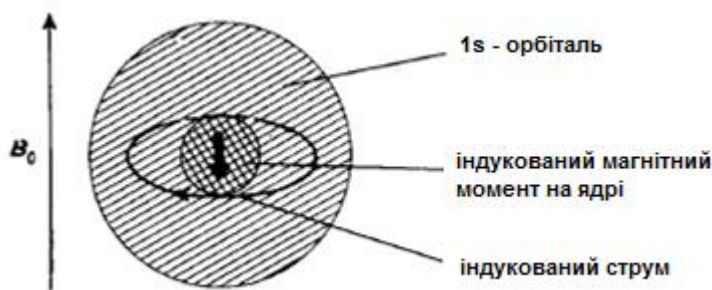


Рисунок 4.6 – Екранування протона в магнітному полі.

Константа екранування σ пропорційна електронній щільності на 1s-орбіталі атому водню, а $\sigma \cdot B_0$ - це величина вторинного поля, що індукується навколо протону. В результаті магнітного екранування в експерименті з розгорткою поля потрібно підвищити зовнішнє поле, щоб умови резонансу виконувалися при даній частоті. А якщо експеримент здійснюється з частотною розгорткою, то при постійному полі B_0 резонансні умови виконуватимуться при нижчій частоті, ніж можна було б чекати.

Вважається, що для протонів в молекулах σ завжди *позитивна*. Наприклад, константа екранування протонів в молекулі водню, визначена полумпіричним шляхом, складає $26,6 \cdot 10^{-6}$, і для локального магнітного поля на ядрі справедливе співвідношення $B_{\text{лок}} < B_0$. Всі ядра екрановані, і їх резонансний сигнал спостерігається в сильнішому полі (або при нижчій частоті), ніж для ізольованого протона. Для окремих з'єднань протони різних груп називають *екранованими* або *дезекранованими* щодо деякої еталонної лінії в спектрі, якщо їх сигнали знаходяться відповідно в сильнішому або більш слабкому від неї полі. У подібних випадках часто говорять відповідно про діамагнітний або парамагнітний зсув резонансних сигналів.

5. Спін-спінова взаємодія

Порівнюючи спектр бензилацетата і спектр етилформіату, що наведені на рис. 4.7, можна помітити не тільки відмінність в положенні резонансних

сигналів. Сигнали відрізняються також *мультиплетністю*. В одному випадку як метильні, так і метиленові протони виявляються в спектрі як синглети. В іншому, - протони таких самих груп дають триплет і квадруплет, відповідно, з цілком певним розподілом інтенсивностей всередині цих мультиплетів.

Причина появи цієї тонкої структури - *спін-спінова взаємодія*. Вона виникає за рахунок магнітної взаємодії між окремими протонами, яка передається через електрони хімічних зв'язків, що побічно сполучають ці протони, а не безпосередньо через простір. На рис. 4.8 це схематично показано для молекули фтороводню і протонів метиленової групи.

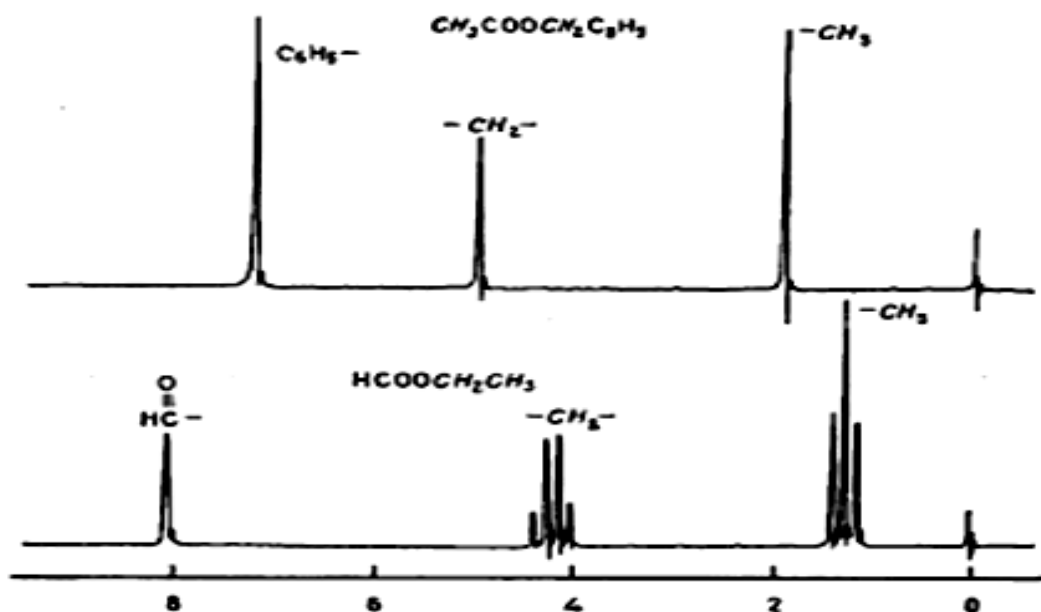


Рисунок 4.7 – Спектри ЯМР бензилацетата і етилформиату.

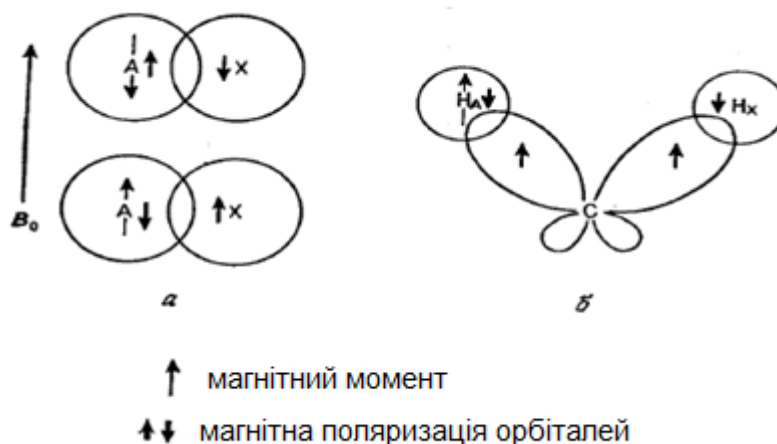


Рисунок 4.8 – Схема ядерної спін-спінової взаємодії, яка передається через електрони хімічних зв'язків, що побічно сполучають протони: а – молекула HF, б – група CH₂.

Магнітний момент ядра А викликає слабку магнітну поляризацію зв'язуючих електронів, яка передається через орбіталі, що перекриваються, на ядро Х. Як наслідок цього, зовнішнє поле на ядрі Х буде залежно від стану спіну ядра А або зростати, або зменшуватися. Таким чином, локальне магнітне поле, що визначає резонансну частоту ядра Х, змінюється і сигнал ЯМР розщеплюється в дублет. Те ж саме справедливо і для ядра А. Два спінових стани ядра А майже рівноімовірні, тому лінії в дублеті мають рівну інтенсивність. Ядра, між якими існує спін-спінова взаємодія називають *системою спіну*.

Енергія спін-спінової взаємодії Е між двома ядрами А і Х пропорційна скалярному добутку їх ядерних магнітних моментів μ_A та μ_X , і за допомогою рівняння (4.4) її можна записати у вигляді

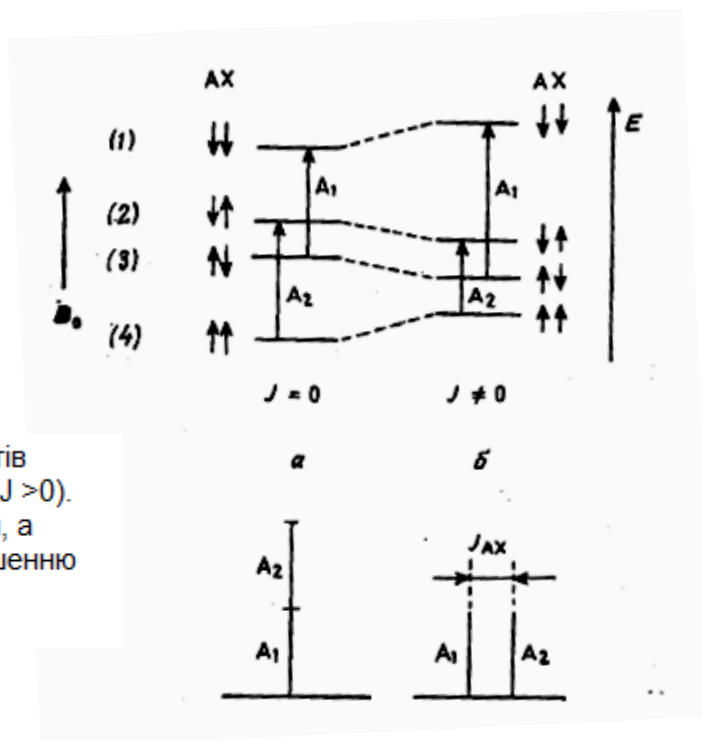
$$E = J_{AX} \mathbf{I}_A \mathbf{I}_X, \quad (4.10)$$

де $\mathbf{I}_A$ й $\mathbf{I}_X$ - так звані *ядерні вектори спінів* обох ядер, а J_{AX} - *скалярна константа спін-спінової взаємодії* між ними. З рівняння (4.4) також виходить, що взаємодія пропорційна добутку гіромагнітних відносин ядер. Щоб позбавитися від цієї залежності, переходять до *приведеної константи спін-спінової взаємодії* K_{AX} :

$$K_{AX} = J_{AX} (1/\gamma_A \gamma_X) \quad (4.11)$$

Її іноді використовують, якщо порівнюють величини констант спін-спінової взаємодії між різними ядрами або для того, щоб компенсувати від'ємний знак, обумовлений негативним гіромагнітним відношенням одного з ядер. Важливий наслідок рівняння (4.10) полягає в тому, що енергія спін-спінової взаємодії, а отже, і константа спін-спінової взаємодії, в протилежність хімічному зсуву, не залежать від напруженості зовнішнього магнітного поля. Тому константи виражають в одиницях частоти, в герцах. Константа спін-спінової взаємодії не залежить від робочої частоти спектрометра. Проводячи вимірювання в різних полях B_0 , можна визначити, чи обумовлено розщеплювання ліній спін-спіновою взаємодією. У разі спін-спінової взаємодії відстань між лініями в герцах залишиться незмінною, а якщо розщеплювання пов'язане з хімічним зсувом, воно зміниться.

Щоб поглибити розуміння розщеплювання ліній, викликаного спін-спіновою взаємодією, розглянемо його за допомогою діаграми енергетичних рівнів двохспінової системи (див. рис. 4.9).



Антипаралельна орієнтація ядерних моментів відповідає нижньому енергетичному стану ($J > 0$). Тому власні стани (2) та (3) стабілізувалися, а стани (1) та (4) дестабілізувалися по відношенню до випадку, позначеному на рис. а.

Рисунок 4.9 – Діаграма енергетичних рівнів для двохспінової системи: а – без спін-спінової взаємодії, б – при наявності спін-спінової взаємодії.

При відсутності спін-спінової взаємодії ($J = 0$) ми отримаємо 4 різних стани для двох ядер в зовнішньому полі B_0 . Це означає, що обидва ядерні магнітні моменти можуть бути орієнтовані або паралельно, або антипаралельно по відношенню до поля B_0 ; крім того, один з них може бути паралельний полю, а інший - антипаралельний, і навпаки (див. рис. 4.9,а). Переходи A_1 і A_2 для ядра А мають тут однакову енергію, і, отже, для них спостерігається тільки одна резонансна лінія. Якщо спін-спінова взаємодія спостерігається ($J \neq 0$), то власні стани спінової системи або стабілізуються, або дестабілізуються відповідно до відносної орієнтації ядерних моментів. Прийнято вважати, що при $J > 0$ нижній енергетичний стан відповідає антипаралельній орієнтації ядерних моментів. Тоді діаграма енергетичних рівнів матиме вигляд, приведений на рис. 4.9, б. Можна бачити, що тепер переходи A_1 і A_2 вже розрізняються за енергією, і це приводить до розщеплювання спектральної лінії в дублет.

За визначенням константа спін-спінової взаємодії вважається *позитивною*, якщо нижній енергетичний стан має антипаралельну орієнтацію ядерних моментів, як це показано на рис. 4.9. Якщо справедливо зворотнє, то константа вважається *негативною*.

6. Застосування ЯМР в матеріалознавстві

ЯМР як метод дослідження ядер, атомів і молекул отримав широке застосування у фізиці, хімії, біології, техніці. Досліджені механічні, електричні і магнітні властивості багатьох ядер, визначені (з високою точністю) деякі фізичні константи, отримані дані про властивості речовин в рідкому і кристалічному станах, про будову молекул, металів, поведінку речовин в живих організмах, тощо. На основі ЯМР розроблені способи вимірювання напруженості магнітних полів, методи контролю ходу хімічних реакцій і ін.

Рідинна спектроскопія ЯМР набула широкого вжитку для дослідження різних органічних і біоорганічних речовин, оскільки дозволяє відносно просто отримувати спектри високого розподілення. Найчастіше використовується рідинна спектроскопія ЯМР на ядрах ^1H (протонний магнітний резонанс або ПМР) - найбільш поширеного і чутливого ядра. Трохи менш поширена рідинна спектроскопія ЯМР на ядрах ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N і ряду інших.

Твердотільна спектроскопія ЯМР як аналітичний метод знайшла застосування після розробки спеціальних апаратних (MAS - magic angle spinning, тобто обертання під магічним кутом) і спектральних методик, які дозволили отримувати спектри високого розподілення в твердих і в'язких зразках. В цілому твердотільна спектроскопія ЯМР в порівнянні з рідинною володіє меншою розподільною здатністю, але значно більшою чутливістю через відсутність розбавлення зразка. Найчастіше використовують твердотільну спектроскопію ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{29}Si , ^{27}Al і ін. При цьому отримання спектрів високого розподілення на ядрах ^1H утруднене внаслідок сильних диполь - дипольних взаємодій між даними ядрами.

Метод ЯМР використовується у сфері нанотехнологій, і знаходить застосування як метод аналізу і дослідження структури речовини різних матеріалів, зокрема, композитів, керамік, полімерів, гетерогенних каталізаторів, біологічних речовин і інших. З цього стає зрозумілим, що спектр застосування даного високоточного фізичного процесу широкий і збільшуватиметься в майбутньому. Дослідження методом ЯМР можна використовувати для виявлення внутрішніх дефектів в об'єктах, вивчення різних динамічних процесів, таких, як хімічні реакції, фазові переходи і інше.

Є ще одне застосування ЯМР. Він дозволяє знайти структурну формулу невідомої сполуки без будь-яких апіорних припущень. Звичайно, ядер ^{13}C мало в природі, але якраз завдяки 1% ^{13}C і можна «малювати» структурну формулу за ЯМР спектрами.

Також ЯМР використовується при дослідженні свердловин. Даний метод називається каротаж або ядерно-магнітний каротаж. Він дозволяє петрофізикам, фахівцям з розробки родовищ і геологам дізнатися те, що їм потрібне - типи флюїдів і їх об'єм в пласті, розкритому свердловиною. І дозволяє достатньо точно і просто знайти інтервали, в яких присутні вуглеводні, і прогнозувати їх витягуваність.

7. Переваги та недоліки ЯМР

ЯМР - наймогутніший і інформативний метод дослідження молекул. Строго кажучи, це не один метод, це велика кількість різноманітних типів експериментів. Хоча всі вони засновані на явищі ЯМР, але кожен з цих експериментів призначений для отримання якоїсь конкретної специфічної інформації. Число цих експериментів вимірюється багатьма десятками, якщо не сотнями. Теоретично ЯМР може якщо не все, то майже все, що може решта всіх експериментальних методів дослідження структури і динаміки молекул, хоча практично це здійснимо, звичайно, далеко не завжди.

Одна з основних переваг ЯМР в тому, що, з одного боку, його природні зонди, тобто магнітні ядра, розподілені по всій молекулі, а з іншого боку, він дозволяє відрізнити ці ядра один від одного і отримувати просторово-селективні дані про властивості молекули. Решта майже всіх методів дає інформацію або усереднену по всій молекулі, або тільки про якусь одну її частину.

Основні недоліки у ЯМР такі. По-перше, це низька чутливість в порівнянні з більшістю інших експериментальних методів (оптична спектроскопія, флюоресценція, ЕПР і тому подібне). Це призводить до того, що для усереднювання шумів сигнал потрібно накопичувати довгий час. В деяких випадках ЯМР-експеримент може проводитися протягом навіть декількох тижнів. По-друге, він дуже вимогливий до відсутності зовнішніх перешкод, і як правило, отримувані спектри мають значні шуми. По-третє, це його дорожнеча. ЯМР-спектрометри - одні з найдорожчих наукових

приладів, їх вартість вимірюється як мінімум сотнями тисяч доларів, а найдорожчі спектрометри коштують декілька мільйонів.

Устаткування, прилади та матеріали

1. Принципи конструкції спектрометра ЯМР

В експериментах по ядерному магнітному резонансу зразок досліджуваної речовини розміщують в скляній трубці діаметром близько 5 мм як сердечник в котушку генеруючого контура (поле H_1), розташованого в зазорі магніту, що створює поле H_0 (див. рис 4.10). Його піддають дії електромагнітного випромінювання, частоту якого можна міняти, так що ядра збуджуються, коли накладаються відповідні резонансні частоти, що викликає падіння напруги на контурі, в схему якого включена котушка із зразком. Як джерело випромінювання використовується радіочастотний генератор високої добротності.

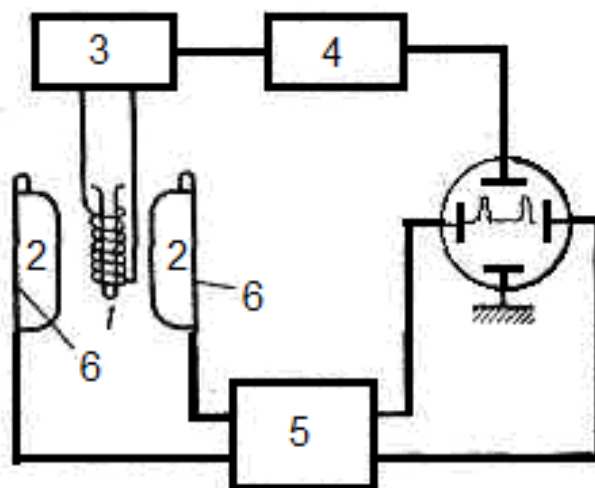


Рисунок 4.10 - Схема спектрометра ЯМР: 1 - котушка із зразком; 2 - полюси магніту; 3 - ВЧ генератор; 4 - підсилювач і детектор; 5 - генератор модулюючої напруги; 6 - котушки модуляції поля H_0 .

Падіння напруги детектується, підсилюється і подається на розгортку осцилографа. Поле H_0 модулюється так, що воно міняється з частотою від 50 Гц до 1 кГц. Цією ж частотою здійснюється горизонтальна розгортка осцилографа. На екрані видно повторений двічі сигнал поглинання.

Під дією магнітного поля, що поступово посилюється, починають резонувати ядра, на які налаштований спектрометр. При цьому екрановані

ядра резонують на частоті трохи меншій, ніж ядра, позбавлені електронних оболонок. Поглинання енергії фіксується радіочастотним мостом і потім записується самописцем. Частоту збільшують до тих пір, поки вона не досягне якоїсь межі, вище якої резонанс неможливий.

Оскільки струми, що йдуть від моста, вельми малі, зняттям одного спектру не обмежуються, а роблять декілька десятків проходів. Всі отримані сигнали підсумовуються на підсумковому графіку, якість якого залежить від відношення сигнал/шум приладу.

Апаратура, що використовується для досліджень різноманітних тонких ефектів ЯМР складніше, вона забезпечена автоматичними пристроями для запису спектрів і тому подібне.

Зазвичай в спектрометрах ЯМР використовуються електромагніти з напруженістю поля 1,4 або 2,3 Т. Втім, як було показано вище, резонансна частота для протонів лежить в радіодіапазоні частот. Таким чином, у ряді інших добре відомих спектрометричних методів, спектроскопія ЯМР займає місце на довгохвильовому краю електромагнітного спектру (див. рис. 4.11).

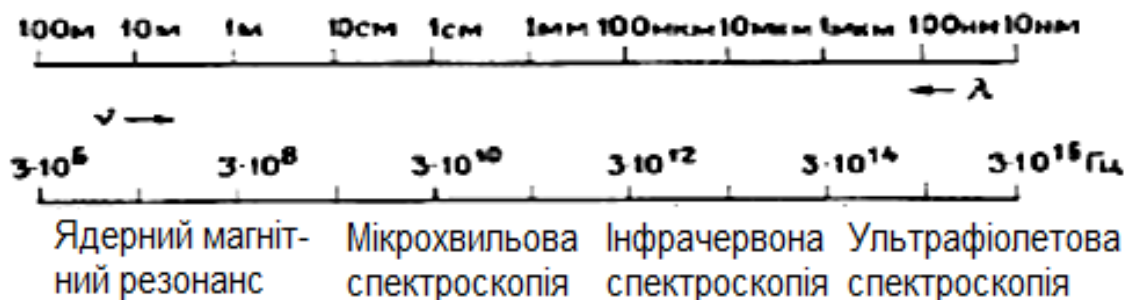


Рисунок 4.11 – Електромагнітний спектр та діапазони спектральних методів досліджень.

2. Магніти для ЯМР - спектрометрів

Одна з найважливіших і найдорожчих частин спектрометра - магніт, що створює постійне магнітне поле. Чим сильніше поле, тим вище чутливість і спектральна розподільна здатність, тому вчені і інженери постійно намагаються отримати якомога вищі поля. Магнітне поле створюється електричним струмом в соленоїді - чим сильніше струм, тим більше поле. Проте нескінченно збільшувати силу струму не можна - при дуже великому струмі дріт соленоїда просто почне плавитися. Тому вже дуже давно для високопольних ЯМР-спектрометрів використовуються магніти в яких дріт

соленоїда знаходиться в надпровідному стані. В цьому випадку електричний опір дроту дорівнює нулю, і виділення енергії не відбувається при будь-якій величині струму. Надпровідний стан можна отримати тільки при дуже низьких температурах, всього у декілька градусів Кельвіна, - це температура рідкого гелію. Саме з підтримкою такої низької температури і пов'язана більшість технічних складнощів конструювання і виробництва магнітів. Надпровідний магніт побудований за принципом термоса-матрьошки (див. рис.4.12). Соленоїд знаходиться в центрі, у вакуумній камері (1). Його оточує оболонка, в якій знаходиться рідкий гелій (2). Ця оболонка через вакуумний прошарок (3) оточена оболонкою з рідкого азоту (4), що знаходиться при температурі - 196 °С.

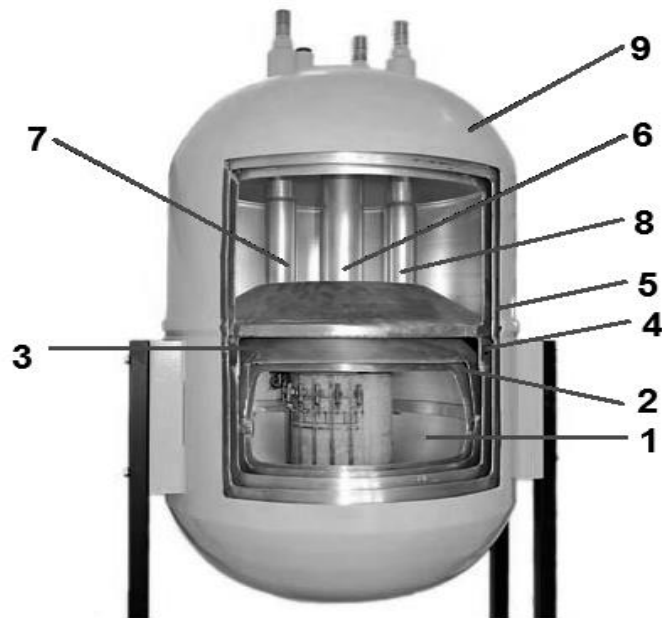


Рисунок 4.12 – Надпровідний магніт в розрізі: 1– вакуумна камера з соленоїдом, 2 – оболонка з рідким гелієм, 3 – вакуумний прошарок, 4 – оболонка з рідким азотом, 5 – теплоізолюючий екран, 6 – вимірювальна шахта, 7 – труба для заливання рідкого гелію, 8 - труба для заливання рідкого азоту, 9 – кожух.

Азот потрібний для того, щоб гелій випаровувався якомога повільніше. Нарешті, азотна оболонка ізолюється від кімнатної температури зовнішнім вакуумним прошарком. Така система здатна зберігати потрібну температуру надпровідного магніту дуже довго, хоча для цього потрібно регулярно підливати в магніт рідкий азот і гелій. Перевага таких магнітів окрім

можливості отримувати високі магнітні поля також і в тому, що вони не споживають енергії: після запуску магніту струм бігає по надпровідних проводах практично без яких-небудь втрат протягом багатьох років.

3. Спектрометр ядерного магнітного резонансу Bruker AVANCE 400

Спектрометр ядерного магнітного резонансу Bruker AVANCE 400 (див. рис. 4.13) – це багатофункціональний спектрометр ядерного магнітного резонансу призначений для проведення структурних і динамічних досліджень у наномасштабі в твердому тілі, включаючи як неорганічні, так і органічні матеріали, а також для дослідження рідкофазних систем, вивчення будови і властивостей молекул і молекулярних систем, динаміки внутрішньо- та міжмолекулярних обмінних процесів, реакційної здатності нових класів органічних, елементоорганічних сполук і полімерів у розчинах. Також можна виконувати дослідження атомної будови (близький та далекий порядки), електронної структури та динаміки електрон-ядерної системи (ядерна спінова, магнетонна та фононна підсистеми, атомний, молекулярний і фрагментний рух, міжатомні та міжмолекулярні взаємодії).



Рисунок 4.13 - Спектрометр ядерного магнітного резонансу Bruker AVANCE 400.

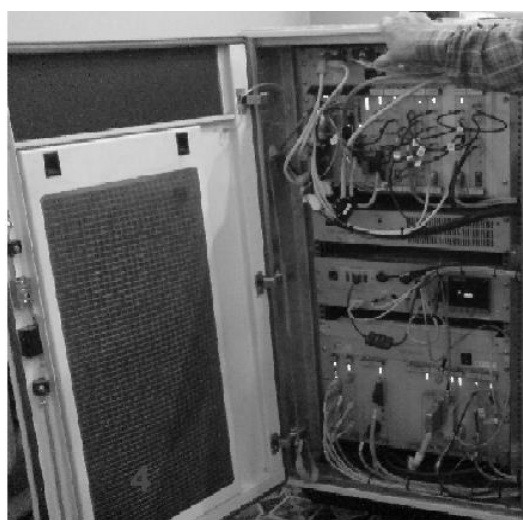
Деякі технічні параметри та інформація щодо роботи приладу:

- діючий струм в котушці над провідникового соленоїду – 94 А,
- ємність з рідким гелієм висить на низькотепловідвідних підвісках,

- тиск всередині тепло ізолюючого кожуха – 10^{-8} мм.рт.ст.,
- ззовні магніт обернено плівками для відбиття тепла (біля 100 прошарків),
- фарба, якою пофарбований спектрометр, може ефективно розсіювати теплову пляму при торканні до нього рукою,
- шахта, в яку опускається зразок (червоний стрижень зверху спектрометра на рис. 4.13) покрита високоемним сорбентом, для запобігання дифузійним процесам при гелієвих температурах,
- досліджувати можна речовини у рідкому та твердому стані.
- однорідність магнітного поля забезпечує комп'ютерна система керування (див. рис. 4.14),



а



б

Рисунок 4.14 – Комп'ютерна система керування спектрометром: а – зовнішній вигляд: 1 – блок управління, 2 – генератор імпульсів, 3 – стабілізатор UPS, б – вигляд зсередини: 4 – тепловідштовхуючий екран.

- керуючий комп'ютер отримує від оператора програму експерименту й контролює процес,
- величина магнітного поля 9,4 Тл, а частота змінюється в залежності від типу ядер (до 500 МГц),
- довжина зондуєчого імпульсу ~ 4 мкс, пауза між імпульсами ~ 3 с.
- на рік необхідно 160 л рідкого гелію для підтримування установки в робочому стані,
- для ізоляції зразка при нагріванні до 2000 К для перешкодження окисненню зразка за експеримент може витратитися до 10 м^3 аргону.

4. Приготування зразків

Досліджувати матеріали за допомогою ЯМР спектроскопії можна як в рідкому, так і в твердому стані. Контейнери для зразків (ампули) показано на рис. 4.15.

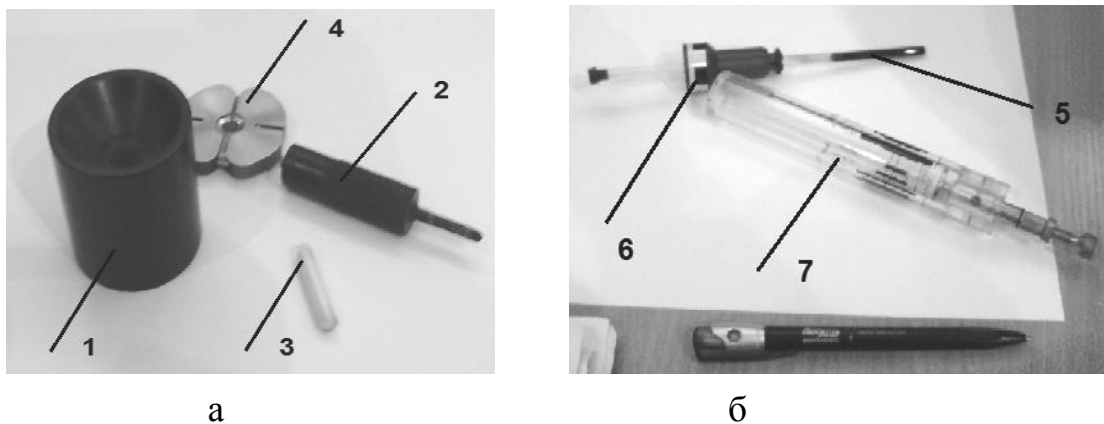


Рисунок 4.15 – Ампули для ЯМР дослідження зразків в твердому (а) та рідкому (б) станах: 1 – ступка, 2 – пестик, 3 – ампула для порошку, 4 – відкривач ампули, 5 – ампула-ротор для рідини, діаметром 5 мм, 6 – розмітка для визначення швидкості обертання, 7 – шаблон зони вимірювання.

Приготування *рідкого зразка* для вимірювання спектрів протонного магнітного резонансу не дуже складне. Переважно потрібно використовувати розчинники, що не містять протонів. Для неполярних хімічних органічних сполук майже у всіх випадках можна використовувати тетрахлорид вуглецю, а для полярних - в більшості випадків підходить хлороформ. Ці два розчинники використовуються в 90 % випадків, а для слаботорозчинних зразків доступні інші дейтеровані розчинники: діметилсульфоксид- d_6 , ацетон- d_6 , ацетонітріл- d_3 , бензол- d_6 і D_2O .

Щоб приготувати рідкий зразок, 20-30 міліграм або 50 мкл речовини поміщають в ампулу зовнішнім діаметром 5 мм (див. рис. 4.15, поз.5 та рис.4.16, а) і розчиняють цю речовину, додаючи близько 0,5 мл розчинника. Розчин повинен заповнювати ампулу до рівня 3-4 см. Нарешті додають *стандарт* (тобто еталонну речовину), зазвичай тетраметилсилан. Тетраметилсилан (ТМС) має низьку температуру кипіння ($26^{\circ}C$) і високий тиск пари.

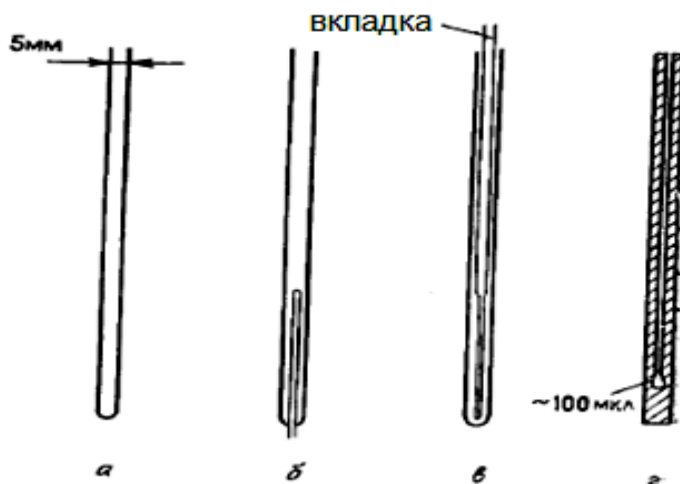


Рисунок 4.16 – Ампули для ЯМР спектрометру: а – для вимірювання з внутрішнім стандартом, б та в – з капілярами для вимірювань з зовнішнім стандартом, г – мікроампула.

Вибір стандарту, так само як і вибір розчинника, визначається досліджуваною системою. Як стандарт може бути використана будь-яка сполука, що дає сигнал достатньої інтенсивності.

У разі ЯМР-вимірювань, напруженість поля усередині зразка визначається магнітною сприйнятливістю розчину, тому застосовується *внутрішній стандарт*. При цьому як розчинена речовина, так і стандарт знаходяться в однаковому оточенні і не вимагається поправок до експериментальних значень. З іншого боку, при використанні *зовнішнього стандарту*, тобто у тому випадку, коли стандарт знаходиться в коаксіальному капілярі, розташованому всередині досліджуваного зразка (див. рис. 4.16, б, в), напруженості поля усередині капіляру й усередині зразка розрізняються із-за відмінностей в об'ємних сприйнятливостях і в значення хімічного зсуву слід вводити відповідну поправку. Для циліндричних ампул, вісь яких перпендикулярна напрямку магнітного поля, скорегований хімічний зсув визначається виразом:

$$\delta = \delta_{\text{експ}} + 2\pi/3 (\chi_v^{\text{ст}} - \chi_v^{\text{обр}}) \cdot 10^6, \quad (4.12)$$

де χ_v – об'ємна магнітна сприйнятливість.

При приготуванні зразка з матеріалу, що перебуває в твердому стані, необхідно його подрібнити, а потім за допомогою ступки та пестика (див. на рис. 4.15 поз.1 та 2) сформувати циліндр з однаковою масовою щільністю

(без градієнта маси по об'єму) для запобігання дисбалансу при швидкісному обертанні зразка. Після цього він розташовується всередині ампули з двоокису цирконію (див. рис. 4.15 поз.3).

На роторі нанесені чорні штрихи, які зручно фіксувати при обертанні ампули зі зразком в магнітному полі (див. поз. 6 на рис. 4.15). Швидкість обертання контролюється фотодатчиком.

Ампула зі зразком або ротор розкручується до високої стабільної (біля 15 000 об/хв) швидкості за допомогою пневматичного приводу. Обертання зразків необхідне для вилучення впливу орієнтаційних ефектів.

Подрібнення твердого зразка необхідно здійснювати для запобігання, чи зменшення дії електричної складової електромагнітного поля. Також можна використовувати розчин KBr чи парафіну для електроізоляції частинок.

Методика вирішення експериментального завдання

1. *Вимірювання спектрів при різних температурах*

З ряду причин іноді необхідно реєструвати спектри ЯМР при різних температурах. Основне застосування цих експериментів полягає у вивченні залежності форми ліній від температури, внаслідок чого може бути отримана інформація про константи швидкостей реакції, що, як правило, відносяться до процесів внутрішньомолекулярної динаміки.

Спектрометр ядерного магнітного резонансу Bruker AVANCE 400 дозволяє проводити експерименти в діапазоні температур 20 – 2000 К. Нагрів здійснюється випромінюванням твердотілого лазера.

2. *Аналіз спектрів рідин та твердих тіл*

При експериментах виявляється величезна різниця між спектрами *твердих тіл* і спектрами *рідин* або розчинів. Для твердих тіл крім взаємодії ядерних магнітних моментів із зовнішнім магнітним полем потрібно розглядати і їх взаємодію один з одним. Якщо два ядерні магнітні моменти знаходяться на відстані r і орієнтовані по відношенню до напрямку поля B_0 так, що пряма, що сполучає їх, утворює з ним кут Θ , то зміна локального магнітного поля в точках розташування кожного з них за рахунок взаємодії складає

$$\Delta B = \pm(3/2) \mu (3 \cos^2 \Theta - 1) \text{r}^{-3} (\mu_0/4\pi) \quad (4.13)$$

де μ_0 - магнітна проникність вакууму. Тому величина B_0 в твердому тілі змінюється від точки до точки.

У рідині чинник $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ усереднюється до нуля за рахунок безладного теплового поступального руху і обертання молекул. Таким чином, *біполярна взаємодія* між ядрами зникає. Тільки при цьому можна отримати спектри високого дозволу з шириною ліній менше 1 Гц. В цьому випадку говорять про *спектроскопію ЯМР високої розподільної здатності*. У спектрах кристалічних речовин, навпаки, сигнали поглинання мають ширину до декількох кілогерц.

ЯМР - це процес, що призводить до поглинання енергії. Проте рівноважний розподіл ядер між станами спінів, що виражається рівнянням Больцмана, припускає, що збуджені ядра можуть повертатися в нижній стан спіну. Інакше різниця населенностей двох станів прагнути до нуля і система буде *насичуватися*. Явище передачі енергії збудженого стану в навколишнє середовище у вигляді теплової енергії, внаслідок чого ядро повертається в нижній стан спіну, називається *релаксацією*. Для успішного проведення ЯМР-експерименту релаксація так само життєво необхідна, як і поглинання енергії.

3. Фур'є-спектроскопія

Перші ЯМР-спектрометри працювали таким чином: зразок поміщався в постійне магнітне поле, і на нього безперервно подавалося радіочастотне випромінювання. Потім плавно мінялася або частота змінного поля, або напруженість постійного магнітного поля. Поглинання енергії змінного поля реєструвалося радіочастотним мостом, сигнал від якого виводився на самописець або осцилограф. Але цей спосіб реєстрації сигналу вже давно не застосовується. У сучасних ЯМР-спектрометрах спектр записується за допомогою імпульсів. Магнітні моменти ядер збуджуються коротким могутнім імпульсом, після якого реєструється сигнал, що наводиться в РЧ-катушці магнітними моментами, що вільно процесують. Цей сигнал поступово спадає до нуля у міру повернення магнітних моментів в стан рівноваги (цей процес називається магнітною релаксацією). Спектр ЯМР виходить з цього сигналу за допомогою Фур'є-перетворення. Це стандартна

математична процедура, що дозволяє розкласти будь-який сигнал на частотні гармоніки і таким чином отримувати частотний спектр цього сигналу. Цей спосіб запису спектру дозволяє значно знизити рівень шумів і проводити експерименти набагато швидше. Схему Фур'є-перетворення сигналу наведено на рис. 4.17.

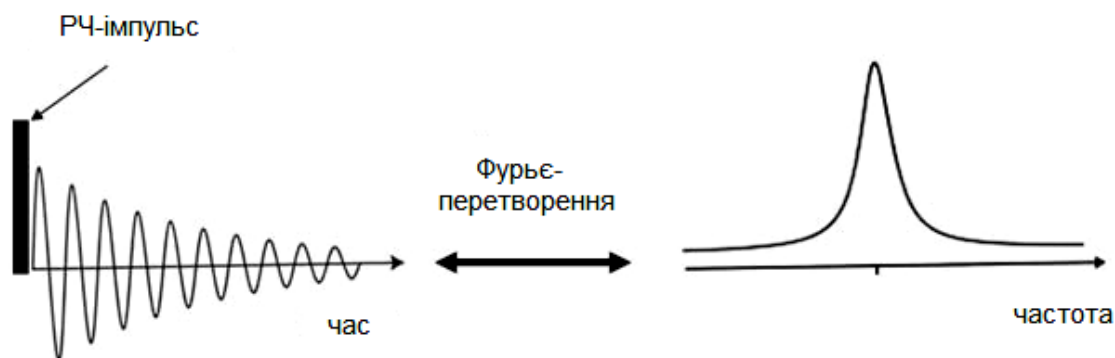


Рисунок 4.17 – Схема Фур'є-перетворення сигналу в ЯМР спектроскопії.

Один збуджуючий імпульс для запису спектру - це найпростіший ЯМР-експеримент. Проте, таких імпульсів, різної тривалості, амплітуди, з різними затримками між ними і тому подібне, в експерименті може бути багато, залежно від того, які саме маніпуляції дослідникові треба провести з системою ядерних магнітних моментів. Втім, практично всі ці імпульсні послідовності закінчуються одним і тим же - записом сигналу з подальшим Фур'є-перетворенням.

4. Одиниці вимірювання хімічного зсуву

Положення резонансного сигналу необхідно вимірювати щодо сигналу еталонної сполуки, тобто стандарту. Зазвичай для протонного ЯМР такою сполукою є тетраметилсилан (ТМС). Його дванадцять протонів дають вузький сигнал, який записується завжди одночасно із спектром досліджуваної сполуки. Бензилацетат при робочій частоті спектрометра 60 МГц дає в цьому випадку спектр, показаний на рис. 4.18,а.

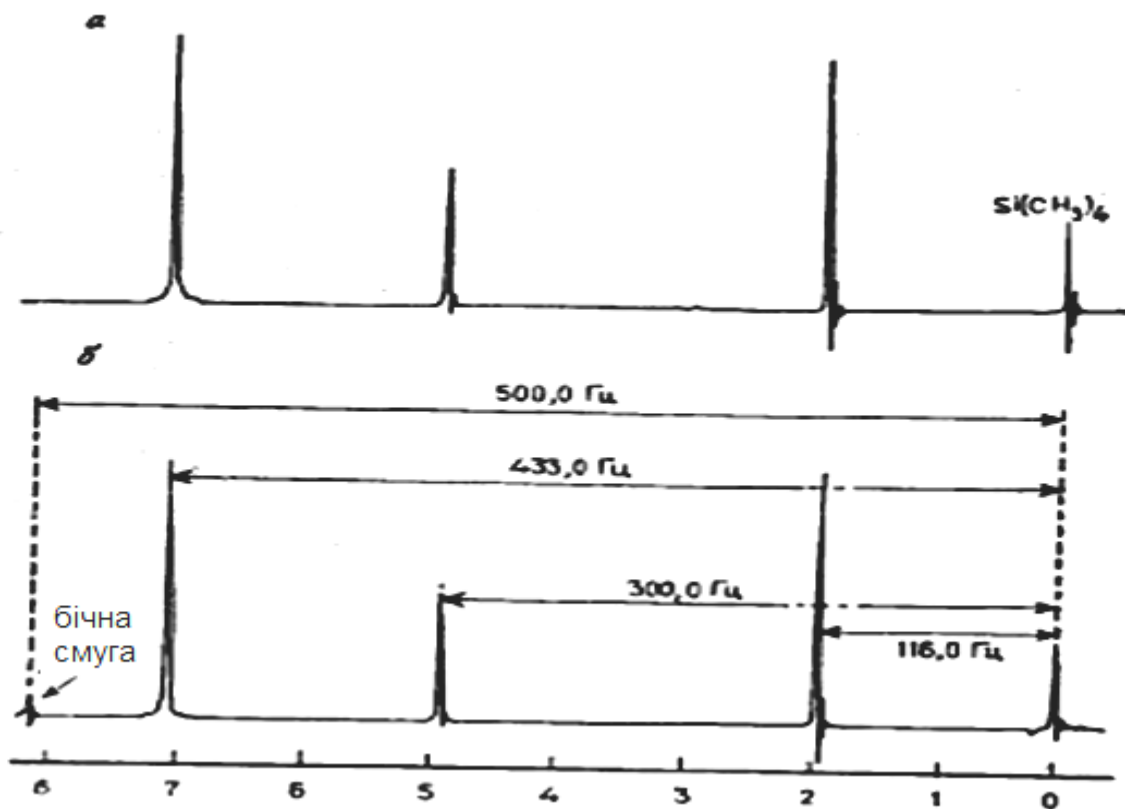


Рисунок 4.18 – Спектр протонного магнітного резонансу бензилацетату: а – з додаванням тетраметилсилану як внутрішнього стандарту на частоті 60 МГц, б – з калібруванням по бічній смузі.

Наступний крок у визначенні хімічного зсуву - *калібрування* спектру. У простому випадку воно здійснюється шляхом модуляції еталонного сигналу відомою частотою, наприклад 500,0 Гц. При цьому в спектрі з'являється бічний сигнал (бічна смуга) на цій відстані від основного сигналу, його записують, і по бічній смузі в даному інтервалі можна прокалібрувати спектр. У такий спосіб ми отримуємо відносні відстані між сигналами в спектрі протонного резонансу бензилацетату від сигналу еталону в одиницях частоти (див. рис. 4.18, б).

Частоти, що лежать в цьому діапазоні, легко виміряти з високою точністю. Тому описаний метод дозволяє прямо визначати хімічний зсув. Проте, отримані величини мають той недолік, що вони залежать відповідно до рівняння від напруженості поля. Тому для хімічного зсуву була введена безрозмірна величина, яка визначається таким чином:

$$\delta = (v_{\text{речовина}} - v_{\text{еталон}}) / v_0, \quad (4.14)$$

де v_0 — робоча частота використовуваного спектрометра (наприклад, 60

МГц), а як одиниці в δ - шкалі використовуються мільйонні долі (м. д., англійською – р.р.с.).

5. Інтегрування резонансного сигналу

З введенням δ - шкали ми можемо співвідносити протони в окремих структурних фрагментах і сигнали в певній області спектру. Але перед цим необхідно вказати ще на одну властивість спектру ЯМР, яку можна було вже відмітити на рис. 4.5. Сигнали мають різні *інтенсивності*. Детальніше вивчення показує, що площа під резонансним сигналом пропорційна числу протонів, що дають цей сигнал. Електронний *інтегратор*, вбудований в спектрометр ЯМР, автоматично малює ступінчасту криву, показану на рис. 4.19.

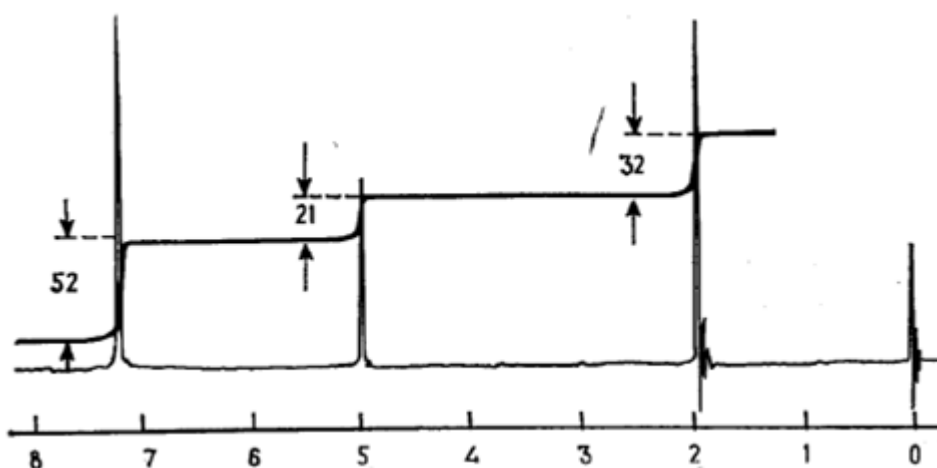
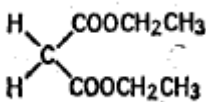


Рисунок 4.19 – Спектр протонного магнітного резонансу бензилацетату з інтегруванням: висоти сходинки показані в міліметрах.

Відношення висот сходинки на кривій показує співвідношення чисел протонів в бензилацетаті - 5:2:3. Це вимірювання дає цінну, а часто вирішальну додаткову інформацію.

Важливо відзначити, що інтегрування дає можливість визначити лише відносне число протонів. Так, коли б не відмінності в хімічних зсувах, то

етил форміат $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$ і діетилмалонат  дали б однакові спектри.

Інтегрування резонансних сигналів знаходить важливе застосування для визначення складу сумішей і процентного вмісту присутніх домішок.

6. Правила інтерпретації надтонкої структури в спектрах

1. Для ядер з квантовим числом спіну $I = 1/2$ мультиплетність сигналу дорівнює $n+1$, де n - число ядер в сусідній групі. Якщо є інша сусідня група, протони якої відрізняються по хімічному зсуву від протонів першої, її вплив на мультиплетність слід розглядати окремо. При цьому послідовність, в якій розглядаються ефекти протонів сусідніх груп, не має значення. Так, якщо ядро H_M має два хімічно різних сусідніх ядра H_A і H_X , то сигнал H_M розщеплюється в дублет дублетів. Триплет спостерігатиметься лише в тому випадку, якщо випадково J_{AM} і J_{MX} виявляться однаковими.

2. Відстані між лініями мультиплетів в герцах (величини розщеплювань) відповідають константам спін-спінової взаємодії між даними ядрами.

3. Відносні інтенсивності ліній усередині мультиплету відповідають коефіцієнтам біноміального ряду $1 : n/1 : n(n-1)/(2 \cdot 1) : n(n-1)(n-2)/(3 \cdot 2 \cdot 1) \dots$. Ці коефіцієнти можна визначити з трикутника Паскаля.

n = 0																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																</
-------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	----

трикутника Паскаля

4. Величина спін-спінової взаємодії зменшується при зростанні числа зв'язків, що розділяють взаємодіючі ядра. Зрештою константа спін-спінової взаємодії по порядку величини стає близькою до природної ширини лінії, і в цьому випадку вже не спостерігається розщеплювання.

5. Вид мультиплета спіну не залежить від знаків констант спін-спінової взаємодії. Знаки констант необхідно визначати іншими способами.

6. Діє правило: спін-спінова взаємодія між магнітно еквівалентними ядрами не виявляється в спектрі. Магнітно еквівалентними називаються такі ядра, які мають одну і ту ж резонансну частоту і загальне для всіх характеристичне значення константи спін-спінової взаємодії з ядрами будь-якої сусідньої групи. Ядра з однаковою резонансною частотою називають

ізохронними. Часто вони і хімічно еквівалентні, тобто мають однакове хімічне оточення. Проте хімічно еквівалентні ядра не обов'язково є магнітно еквівалентними.

Правила техніки безпеки при виконанні лабораторної роботи

Небезпечні фактори при ЯМР-спектроскопії:

- сильні та змінні з часом магнітні поля,
- радіочастотне випромінювання (в тому числі через кабелі),
- кріогенні рідини.

При перебуванні в лабораторії окрім стандартних правил безпеки, наведених на початку лабораторного практикуму, необхідно виконувати наступне.

По-перше, у приміщення, де знаходиться прилад, заборонено входити з металевими предметами і електронними приладами (наприклад, годинниками, прикрасами, ключами), оскільки в сильному електромагнітному полі електронні прилади можуть зламатися, а дрібні металеві предмети розлітатимуться. Магнітне поле в 50 Гаус також затирає кредитні картки і магнітні носії інформації.

По-друге, оскільки магнітні поля від великих магнітів можуть буквально піднімати і притягувати великі феромагнітні предмети, то ці сили можуть витягати будь-які феромагнітні металеві імпланти, розрізаючи і здавлюючи здорові тканини. По цих причинах, особи з чужорідними металевими предметами не можуть знаходитися біля приладу.

По-третє, сильне магнітне поле, що діє на людину з кардіостимулятором, може індукувати струми в ланцюгах кардіостимулятора, які, у свою чергу, можуть викликати відмову останнього і, можливо, смерть. Особи з кардіостимуляторами не можуть знаходитися в магнітному полі, що перевищує 5 Гаус.

Програма проведення експерименту

При виконанні робочого завдання лабораторної роботи необхідно виконати наступні дії.

1. Опрацювати літературу з фізичних основ ядерного магнітного резонансу.

2. Ознайомитися з будовою та принципом дії спектрометра ядерного магнітного резонансу Bruker AVANCE 400.
3. Приготувати зразок зі сплаву Nb-B-Al.
4. Провести вимірювання ЯМР. Зразок отриманого спектру наведено в додатку А.
5. Розшифрувати отримані дані. Розшифровку можливо проводити з використанням відповідного програмного забезпечення (Origin, Exel, тощо).

Опрацювання результатів експерименту

В процесі розшифровування спектру необхідно виконати наступні дії:

1. Знайти основний пік ^{93}Nb .
2. В формулу (4.7) підставити необхідні дані та розрахувати резонансну частоту для кожного елементу. Окрім даних табл. 4.1, можна користуватися даними табл. 4.2.

Таблиця 4.2. – Деякі характеристики ядер

Ядра	Непарні протони	Непарні нейтрони	Сумарний спін	$\gamma(\text{МГц/Тл})$
^1H	1	0	1/2	42.58
^2H	1	1	1	6.54
^{13}C	0	1	1/2	10.71
^{11}B			3/2	
Al			5/2	
^{93}Nb			9/2	

3. Ідентифікувати всі піки на спектрі, користуючись хімічним складом зразка і властивостями ядер цих елементів. Для цього можна застосовувати формулу: $N = 2 \cdot n \cdot g + 1$, де N – кількість піків, на які розкладається сигнал від елементу, n – кількість ядер атомів даного сорту, що знаходяться навколо досліджуваного ядра, g – спін ядра.

5. Пояснити, чому виникає розщеплення ліній від елементів.
6. За площею відповідних піків проаналізувати відносну кількість взаємодіючих атомів.
7. Проаналізувати форму піків. Врахувати, що бор має два стабільних ізотопи.
8. Зробити висновки з отриманих результатів.

Оформлення звіту та порядок захисту роботи

Окрім виконання загальних правил, наведених на початку даного лабораторного практикуму, також необхідно звернути увагу на наступне. В протоколі лабораторної роботи необхідно зазначити:

- назву, мету роботи;
- дати визначення ЯМР, хімічного зсуву, спін-спінової взаємодії;
- привести схему установки;
- описати процес підготовки зразків;
- вказати послідовність етапів в процесі проведення експерименту;
- навести всі результати розшифровування наданого спектру;
- зробити висновки щодо структури та інших параметрів досліджуваного матеріалу.

Контрольні питання

1. Які фізичні основи методу ЯМР?
2. Для чого потрібний зовнішній імпульс, який подається на ядра?
3. Для чого між імпульсами роблять паузу?
4. Чи будь-які ядра можна досліджувати за методом ЯМР?
5. Які ядра мають нульовий спін?
6. Яким вимогам має відповідати обладнання для ЯМР?
7. Які особливості технічних рішень наявні в ЯМР спектрометрі Bruker AVANCE 400?
8. Які вимоги висуваються до зразків?
9. Яка методика обробки спектрів?
10. Що дає Фур'є-перетворення вихідного спектру?
11. Що характеризує в спектрі зсув від основного піку до досліджуваного?
12. Що характеризує розщеплення піку досліджуваного елементу?
13. Як визначити відносну кількість кластерів елементів?

Рекомендована література

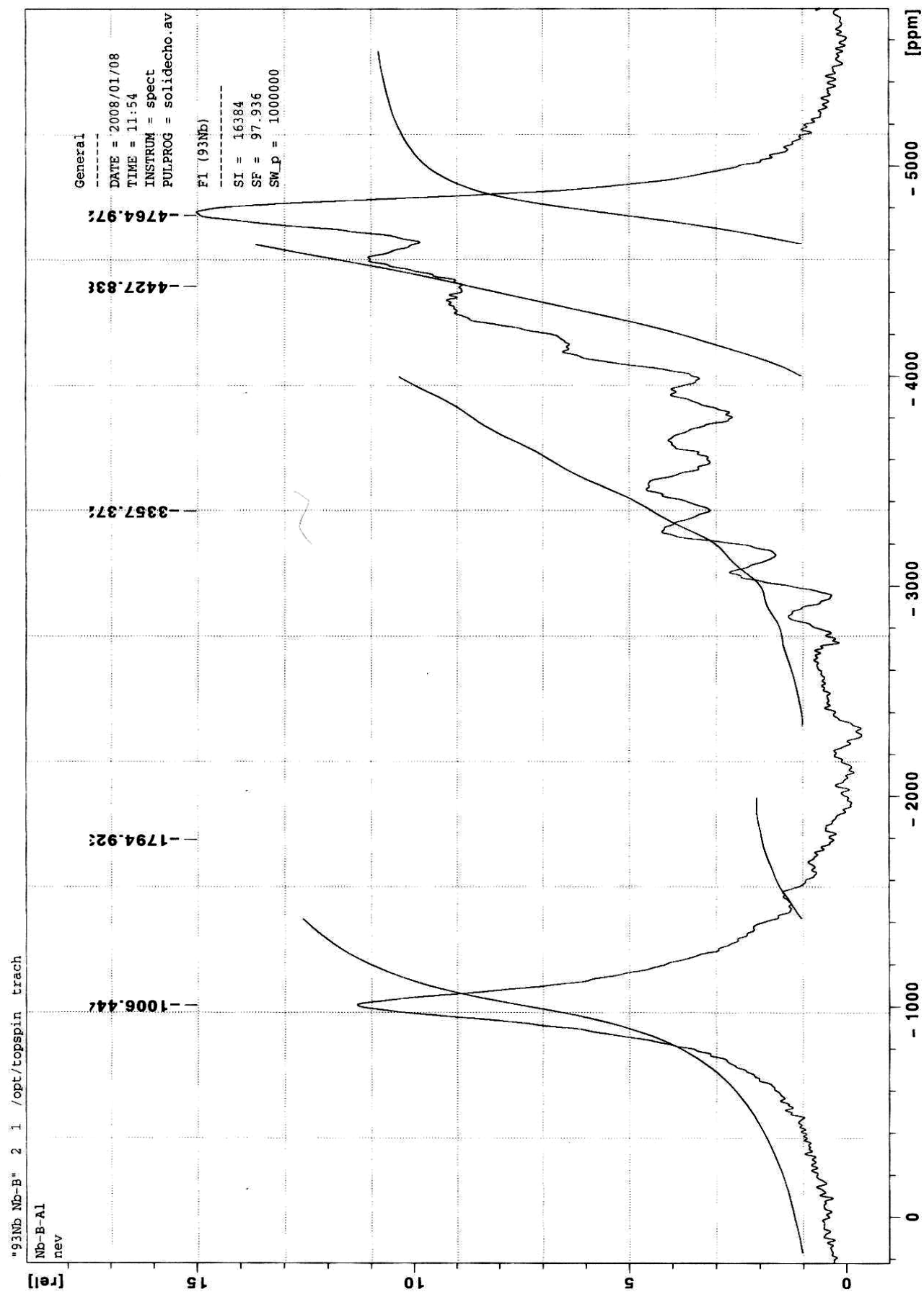
Основна література:

1. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 478 с.
2. Азаренков Н.А. и др. Ядерно-физические методы в материаловедении / Н. А. Азаренков, В. Г. Кириченко, В. В. Левенец И. М. Неклюдов. Учебное пособие. – Х.: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2013. – 300 с.

Додаткова література:

3. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У.Каплан. – М.: Техносфера, 2006. – 384 с.
4. Чижик В.И. Практикум по магнитному резонансу – СПб: Изд. С.-Петербургского университета, 2003.

ДОДАТОК А



**Визначення параметрів надтонкої взаємодії в
залізовмісних матеріалах за допомогою методу
ядерного гама-резонансу**

Під редакцією д-ра фіз.-мат. наук, професора Надутова В.М.
(заст. директора з наукової роботи
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України)

Мета роботи: ознайомитись з фізичними основами методу ядерного гама-резонансу, конструкцією та принципом дії установки ЯГР спектрометра MS1011E. Набути практичного досвіду обробки ЯГР спектрів й визначення параметрів надтонкої взаємодії в залізовмісних матеріалах.

Робоче завдання. Для досягнення мети роботи необхідно виконати наступні завдання:

- Засвоїти фізичні основи методу ЯГР спектроскопії.
- Ознайомитись з принципом дії та структурною схемою ЯГР спектрометра MS1011E.
- Опанувати математичну модель обробки первинних спектрів та за допомогою стандартних програм Origin або Excel провести обробку отриманих ЯГР спектрів та визначити параметри надтонкої взаємодії в залізовмісних матеріалах.

Об'єкти дослідження.

Параметри надтонкої взаємодії.

Нітропрусид натрію.

Хлористе залізо.

Металічне залізо

Залізонікелевий сплав.

Теоретичні відомості

Метод ядерного гама-резонансу (мессбауерівська спектроскопія) – це метод дослідження надтонких (електронно-ядерних) взаємодій і атомно-молекулярної динаміки в твердих тілах. Мессбауерівська спектроскопія, або ядерна гама-резонансна спектроскопія, оснований на явищі, яке має назву ефект Мессбауера. Названа на честь німецького вченого Рудольфа Мессбауера, який у 1958 році зробив відкриття з ядерної гама-резонансної

флюоресценції.

Ефект Мессбауера - це процес випромінювання і поглинання (розсіяння) γ -квантів без втрат енергії на віддачу випромінюючих та поглинаючих атомних ядер.

1. Фізична природа ефекту Мессбауера

Збудженому стану ядра з середнім часом життя τ не можна ставити у відповідність точне значення енергії E . Згідно принципу невизначеності Гейзенберга, ця енергія розподілена по часовому інтервалу життя ядра у відповідності до співвідношення:

$$\Delta E \cdot \tau \geq \hbar, \quad (5.1)$$

де $\hbar = 2\pi\hbar$ – стала Планка. Основний стан, що має нескінченний час життя, має нульову невизначеність у значенні енергії.

Ядерні переходи зі збудженого стану **B** в основний стан **A** (та навпаки) мають всі можливі енергії в інтервалі ΔE . Імовірність переходу в залежності від енергії переходу $I(E)$, має вигляд, представлений на рис. 5.1.

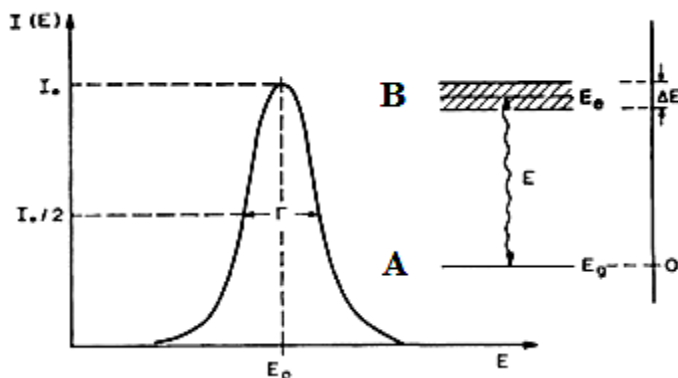


Рисунок 5.1 – Імовірність ядерного переходу, як функція енергії.

Вайскопф і Вігнер показали, що ця спектральна лінія описується функцією Лоренца яку записують у наступній формі:

$$I(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (5.2)$$

де $\Gamma = \hbar / \tau$ - ширина лінії переходу на половині максимуму. Отже середній час життя τ визначає ширину відповідних ліній переходу. Часи життя збуджених атомів, які можна використовувати в мессбауерівській спектроскопії знаходяться в межах від 10^{-6} до 10^{-11} с. Більший час життя дає

занадто вузькі лінії які складно розшифровувати, а менший – занадто широкі, що призводить до «розмиття» резонансу. Наприклад, перший збуджений стан ядра атому Fe^{57} має середній час життя $\tau = 1,43 \cdot 10^{-7}$ с, що відповідає значенню ширини $\Gamma = 4,55 \cdot 10^{-9}$ еВ.

Нехай ядро, що перебуває у збудженому стані **B** з енергією E_e , переходить у основний стан з енергією E_g , випромінюючи γ -квант з енергією $E_0 = E_e - E_g$. Якщо вся енергія γ -кванту E_0 буде поглинена іншим аналогічним ядром (з такою ж кількістю протонів та нейтронів), що перебуває в основному стані, то воно перейде в такий самий збуджений стан **B** з енергією E_e . Це явище називається ядерним резонансним поглинанням. Максимальне резонансне поглинання відбувається лише в тому випадку, якщо спектральні лінії процесів випромінювання та поглинання відповідають одній енергії. Енергетична залежність поперечного перерізу резонансного поглинання (форма лінії поглинання) визначається формулою Брейта - Вігнера:

$$\sigma(E) = \frac{\sigma_0 \Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^2}, \quad (5.3)$$

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{\alpha + 1}, \quad (5.4)$$

де E_0 – енергія ядерного переходу; σ_0 - максимальний поперечний переріз поглинання, I_e та I_g – спіни збудженого та основного станів, відповідно, λ – довжина хвилі γ -кванту, α - коефіцієнт внутрішньої конверсії γ -переходу (для ^{57}Fe $\alpha = 8,21$).

Після резонансного поглинання γ -кванту ядро залишається в збудженому стані протягом середнього часу життя τ , а потім переходить в основний стан **A**, випромінюючи γ -квант або конверсійний електрон. Таке явище називається ядерною резонансною флуоресценцією. Схему зняття збудження ядра атому Fe^{57} показано на рис. 5.2. Треба відмітити, що на 100 переходів збудженого ядра Fe^{57} в стан з меншою енергією припадає 90 вильотів конверсійного електрону та 10 перевипромінювань γ -кванту.

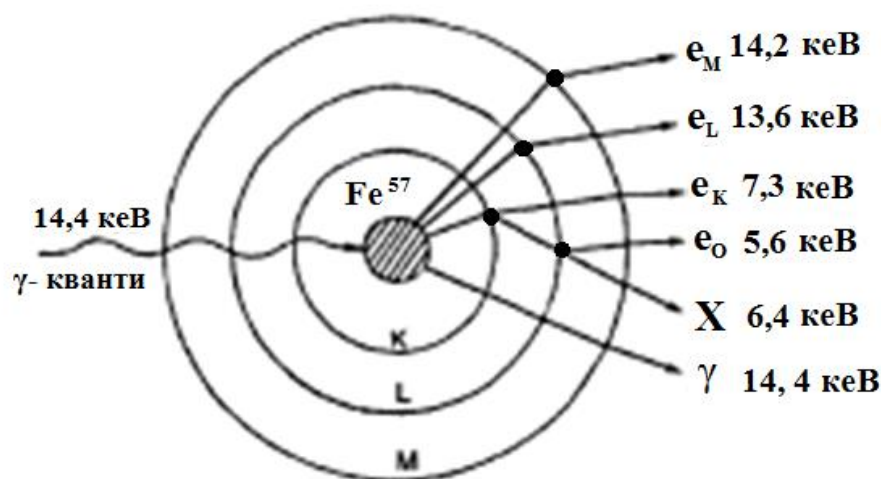


Рисунок 5.2 – Схема зняття збудження ядра атому Fe^{57} , яке поглинуло γ -квант з енергією 14,4 кеВ: e_M , e_L , e_K - конверсійні електрони, e_O - оже-електрон, X – рентгенівське випромінювання, γ – резонансні γ -кванти.

1.1 Ефект віддачі

Ядерне резонансне поглинання не відбувається в ядрах ізольованих атомів й молекул (що знаходяться в рідкому чи газоподібному станах) внаслідок великої втрати енергії на віддачу.

Імпульс віддачі виникає у ядра в момент випромінювання з нього фотону з енергією $E_0 = E_e - E_g$. Якщо ядро масою M перебуває в спокої в момент розпаду, то після випромінювання γ -кванту воно починає рухатися зі швидкістю V в напрямку, протилежному від напрямку випромінювання (див. рис. 5.3). Кінетична енергія ядра при цьому становитиме $E_R = \frac{MV^2}{2}$. Імпульс

γ -кванту буде дорівнювати $P_\gamma = \frac{E_\gamma}{c}$, де $E_\gamma = \hbar \cdot \nu = E_0 - E_R$ – енергія фотона, c – швидкість світла.

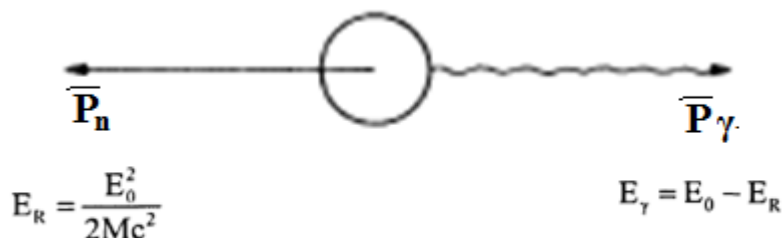


Рисунок 5.3 – Ефект віддачі для ізольованого ядра.

Згідно закону збереження імпульсу $P_n = -P_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c}$, де P_n та P_γ – імпульси ядра та γ -кванту, відповідно. Оскільки маса ядра дуже велика, то можна записати:

$$E_R = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (5.5)$$

Оскільки E_R дуже мала по відношенню до E_0 , то можна вважати $E_\gamma \approx E_0$. Тоді формула для розрахунку енергії віддачі ядра в ізолюваному атомі або молекулі буде мати вигляд:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} = 5.37 \cdot 10^{-4} \frac{E_0^2}{A}, \quad (5.6)$$

де A – атомний номер ядра, E_0 – енергія, виражена в кеВ. Наприклад, для мессбауерівського переходу між першим збудженим та основним станами ядра Fe^{57} ($E_0 = 14,4$ кеВ) енергія віддачі ядра буде становити $E_R = 1,95 \cdot 10^{-3}$ еВ. Це приблизно на шість порядків більше, ніж природна ширина лінії ($\Gamma = 4,55 \cdot 10^{-9}$ еВ).

Ефект віддачі призводить до зміщення лінії випромінювання в бік менших енергій на величину E_R , а лінії поглинання – в сторону більших енергій (див. рис. 5.4). Таким чином, ці лінії перебувають на відстані $2E_R$ одна від одної.

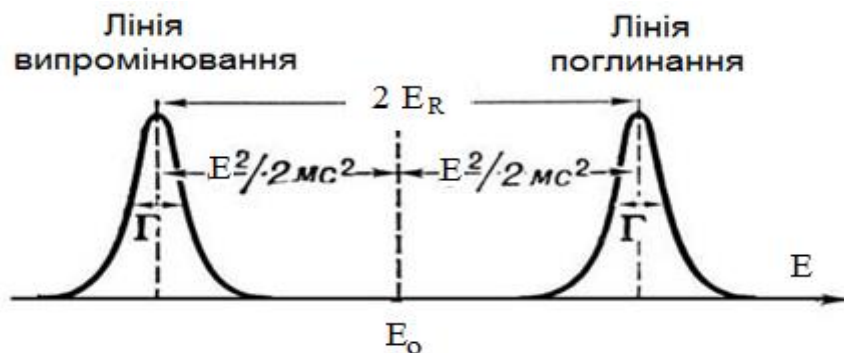


Рисунок 5.4 – Результат ефекту віддачі в ізолюваному ядрі.

Оскільки відстань між лініями випромінювання та поглинання в ізолюваному ядрі приблизно на шість порядків більша за природну ширину лінії, то їх перетинання, а, відповідно, й явище ядерного резонансного поглинання в ізолюваному атомі чи молекулі неможливі.

Але в твердих тілах ситуація змінюється. В твердому тілі активний атом зв'язаний з іншими в кристалічній ґратці. Якщо γ -квант випромінюється

збудженим ядром, то енергія віддачі, що виникає при цьому може бути записана у вигляді:

$$E_R = E_{kr} + E_{vib}, \quad (5.7)$$

де E_{kr} – енергія, що передається всьому кристалу через імпульс, E_{vib} – енергія коливань ґратки. E_{kr} можна розрахувати за формулою (5.5), якщо прийняти за M масу всього кристалу. Оскільки маса кристалу набагато більша за масу ядра одного атома, то E_{kr} виходить на багато порядків менша, ніж Γ , а, відповідно, нею можна знехтувати.

Більша частина енергії віддачі перетворюється в енергію коливання кристалічної ґратки E_{vib} . Але коливання ґратки мають квантовий характер з енергіями фононів $0, \pm \hbar \cdot \nu, \pm 2\hbar \cdot \nu$ тощо. Отже при коливаннях ґратки поглинається лише деяке дискретне значення енергії. Таким чином, існує імовірність такого переходу, при якому не відбудеться передачі енергії кристалічній ґратці. Імовірність f такого переходу можна записати у наступному вигляді:

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar \nu} = \exp\left(-\frac{E_R}{\hbar \omega_e}\right) = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle), \quad (5.8)$$

де $\langle x^2 \rangle$ - середнє значення квадрату амплітуди коливань. Модель Дебая для твердих тіл дає наступний вираз для f :

$$f = \exp\left(\frac{-E_R}{k_B \Theta_D} \left\{ \frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right\}\right) \text{ при } T \ll \Theta_D, \quad (5.9)$$

$$f = \exp\left(\frac{-6E_R T}{k_B \Theta_D^2}\right) \text{ при } T > \Theta_D. \quad (5.10)$$

де k_B – константа Больцмана, Θ_D - температура Дебая, T – температура речовини.

Фактор f зазвичай називають фактором Дебая-Валлера, або фактором Лемба-Мессбауера. Наприклад, для переходу з енергією 14,4 кеВ в Fe^{57} він має значення $f = 0,91$.

Властивості фактора Дебая-Валлера:

- збільшується зі зменшенням E_R , тобто із зменшенням енергії переходу E_γ ;
- зростає зі зменшенням температури;

- зростає при збільшенні температури Дебая, яку можна вважати ступенем зв'язку між мессбауерівським атомом та граткою.

Зміни імовірності f згідно моделі Дебая показані на рис. 5.5.

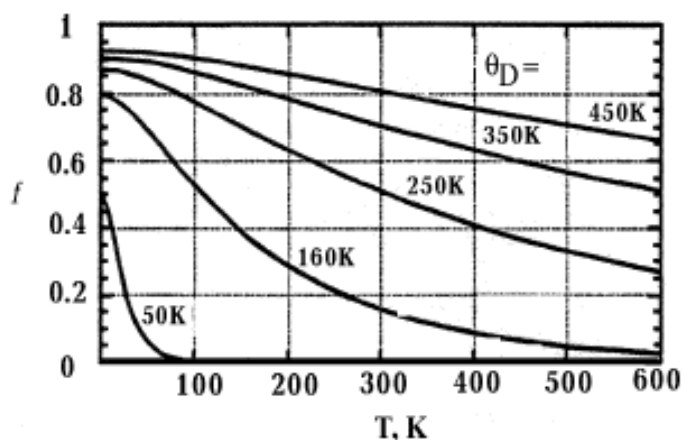


Рисунок 5.5 – Температурна залежність імовірності ефекту Мессбауера f згідно моделі Дебая.

Отже, з визначеною імовірністю f , квантовий стан кристалічної гратки не зміниться при ядерному переході. Фактор f є мірою ядерного резонансного поглинання γ -випромінювання без віддачі енергії – ефекту Мессбауера.

В кубічних кристалах f ізотропний, а в кристалах не кубічної симетрії спостерігається анізотропія поведінки фактору f , тобто його залежність від кристалографічного напрямку. Це явище відоме як ефект Гольданського-Карягіна. Взагалі, чим більше гратка відрізняється від кубічної, тим сильніше реальні коливальні спектри відрізняються від дебаєвських.

Таким чином, згідно ефекту Мессбауера, при певних умовах значна частина γ -квантів може випромінюватись без втрат енергії на віддачу, тобто в спектрі випромінювання (поглинання) з'являється незміщена відносно E_0 лінія, а отже умови резонансу для цієї частини квантів не порушуються. Умови прояву ефекту Мессбауера:

- Атоми речовин, ядра яких випромінюють чи поглинають γ -кванти, мають бути достатньо жорстко зв'язані між собою, щоб максимально подавити індивідуальні ступені свободи. Тобто ефект Мессбауера проявить себе в матеріалах з сильним міжатомним зв'язком (високими значеннями температури Дебая чи пружними модулями).

- Енергія γ -квантів повинна бути не дуже велика, для того щоб процес випромінювання (поглинання) не супроводжувався розривом зв'язків між частинками випромінюючого (поглинаючого) ядра з оточенням.

З усього вищезазначеного можна зробити висновок, що поперечний переріз розсіювання для резонансного поглинання $\sigma(E)$ та фактор імовірності f залежать від T , Θ_D та E_R . Величина, що розраховується за формулою:

$$C = \sigma_0 \cdot P \cdot f \cdot n, \quad (5.11)$$

де P – концентрація резонансних ядер в поглиначі, n – кількість атомів даного елементу в 1 грамі поглинача, є важливою характеристикою в експериментах за ефектом Мессбауера. Вона визначає інтенсивність резонансного поглинання. Чим більше C , тим більше величина ефекту резонансного поглинання. Але при достатньо великих C ($C > 3$) настає насичення й подальше збільшення C призводить лише до розширення лінії поглинання в спектрі без збільшення її інтенсивності.

1.2 Методика вимірювання ефекту Мессбауера

Насьогодні відомо декілька десятків ізотопів елементів за допомогою яких можна спостерігати ядерний гамма-резонанс. Найбільш поширеними ізотопами для спостереження ефекту Мессбауера є ^{57}Fe і ^{119}Sn . Окрім них в експериментах застосовують ізотопи золота-197, германію-73, іридію-119, сурми-121, телуру-125, йоду-127, європію-151, вольфраму-182, осмію-190.

В експериментах для спостереження резонансного поглинання γ -квантів (ефекту Мессбауера) реалізують зміну їх енергії в межах порядку ширини резонансної лінії Γ . Для часу життя ядер в збудженому стані порядку 10^{-9} - 10^{-5} с величина Γ становить, відповідно, 10^{-8} - 10^{-4} еВ. Змінюючи енергію γ -квантів на величину такого порядку, досліджують залежність інтенсивності їх поглинання від зміни енергії й тим самим детектують резонансну лінію.

Для зміни енергії γ -квантів використовують ефект Допплера, тобто зміну частоти електромагнітної хвилі, яку реєструє приймач, викликану переміщенням відносно нього джерела випромінювання або приймача. Зазвичай в експериментах переміщують джерело випромінювання відносно приймача. Поглинене чи розсіяне γ -випромінювання реєструється як функція відносної швидкості (див. рис. 5.6). Якщо джерело рухається зі швидкістю v

(Доплерівська швидкість), то енергія γ -квантів, потрапляючи на поглинач, буде дорівнювати:

$$E' = E_{\gamma} + \frac{v}{c} E_{\gamma} \cos \varphi \quad (5.12)$$

де φ – кут між вектором швидкості та лінією, яка з'єднує джерело та поглинач.

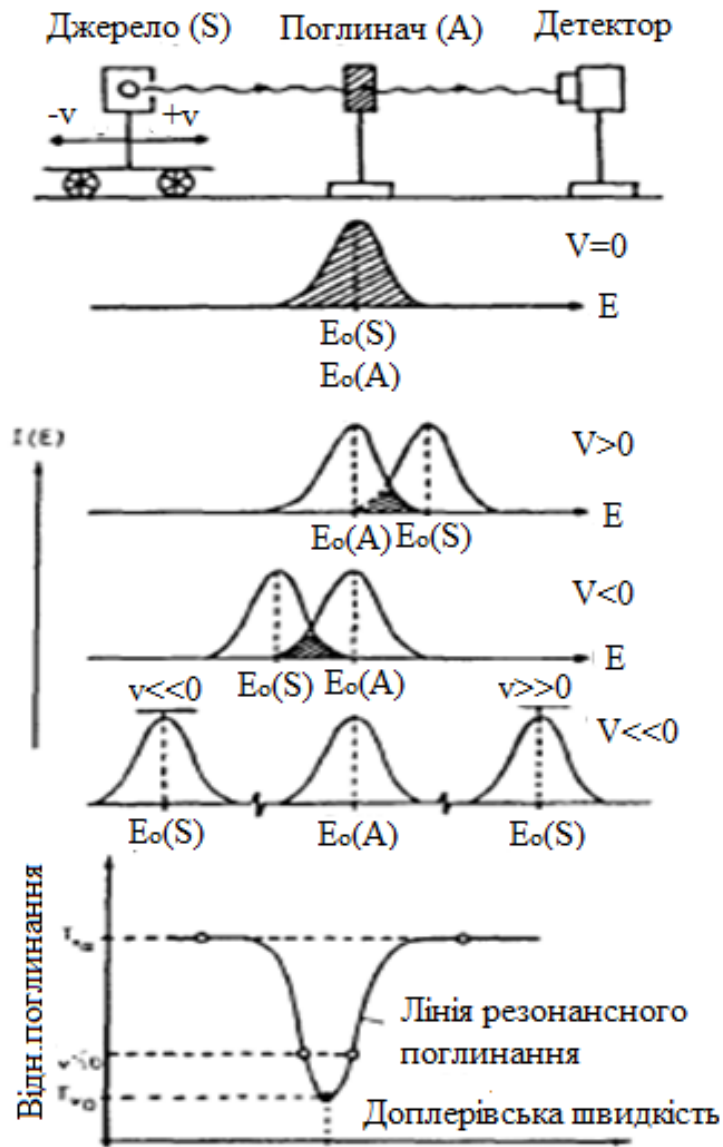


Рисунок 5.6 – Схема формування Мессбауерівського спектру.

Другий доданок в формулі (5.12) буде мати необхідну нам величину вже при швидкості 10^{-4} см/с, що легко досягається в умовах експерименту.

2. Надтонка взаємодія та параметри мессбауерівських спектрів

Мессбауерівська спектроскопія має дуже високу чутливість до зміни енергії електромагнітного випромінювання, яка, наприклад, для ізотопу ^{57}Fe у відносних одиницях складає 10^{-13} . Тому цей вид спектроскопії дозволяє виявляти зміни енергії γ -квантів, викликані взаємодією ядра з електричними й магнітними полями, що створюються в кристалах електронами та іонами. Така взаємодія називається надтонкою взаємодією. Ця взаємодія призводить до розщеплень рівнів ядра на підрівні, які проявляються в мессбауерівських спектрах у розщепленні ліній на підспектри. Аналіз параметрів мессбауерівського спектру дозволяє отримати інформацію щодо:

- магнітної природи досліджуваного зразка за величиною і розподілом ефективних надтонких магнітних полів $H_{\text{еф}}$,
- просторової симетрії електронних хвильових функцій, виходячи з величини електричного квадрупольного розщеплення Δ ,
- щільності заряду на ядрі,
- природи хімічного зв'язку за значеннями ізомерного зсуву δ .

Розглянемо ці фактори більш детально.

2.1 Ізомерний зсув

Атомне ядро, оточене та пронизане електронним зарядом, взаємодіє з ним електростатично. Енергію цієї взаємодії можна розрахувати на основі класичних уявлень, вважаючи ядро сферичним, однорідно зарядженим, перебуваючим в хмарі заряду своїх s-електронів. Зміна густини s-електронів, яка може виникнути, наприклад, внаслідок зміни валентності, викличе зміну кулонівської взаємодії ядра з електронною хмарою й призведе до зсуву ядерних енергетичних рівнів, що проявиться в експерименті як зсув резонансної лінії (див. рис. 5.7). Цей ефект є результатом так званої електричної надтонкої монопольної взаємодії, а зсув енергетичного рівня i , відповідно резонансної лінії, називають ізомерним зсувом, оскільки ефект залежить від різниці радіусів ядра в основному та збудженому (ізомерному) стані. Використовується також термін «хімічний зсув».

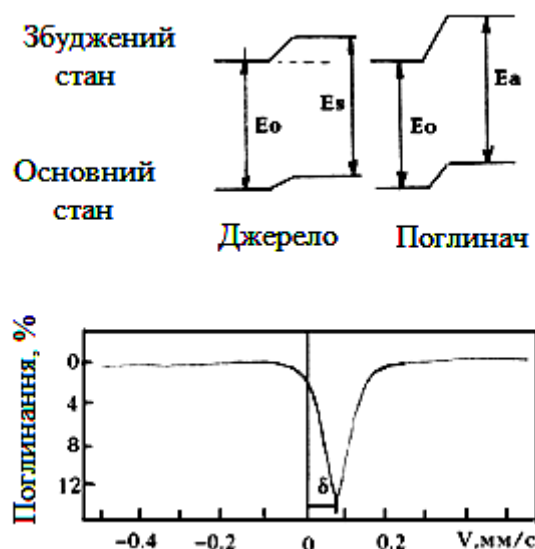


Рисунок 5.7 – Схематичне зображення зсуву енергетичних рівнів ядра та ізомерний зсув δ мессбауєрівського спектру поглинання.

Цей зсув ядерного рівня, як результат електричної надтонкої монопольної взаємодії, можна оцінити за наступною спрощеною моделлю. Нехай ядро є однорідно зарядженою сферою радіусом R , а густина електронного заряду ρ постійна в області ядра. Різниця енергій електростатичної взаємодії гіпотетичного точкового ядра та реального ядра за умови, що обидва ядра мають однаковий заряд, визначається наступним чином:

$$\delta E = \frac{-2\pi}{5} Ze\rho R^2 = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\Psi(0)|^2 R^2 \quad (5.13)$$

де Ze – заряд ядра, e – елементарний заряд, $e|\Psi(0)|^2$ – густина електронного заряду на ядрі, R – радіус ядра.

Цей вираз пов'язує електростатичну енергію ядра з його радіусом, а ядро в різних енергетичних станах має різні радіуси. Але вимірюється не положення окремих ядерних рівнів, а γ -кванти, що виникають під час переходів між двома такими рівнями. Енергія γ -кванту містить різницю електростатичних енергій ядра в двох різних енергетичних станах, які згідно моделі відрізняються радіусами ядра: в основному R_g (ground state) і збудженому R_e (excited state). Тобто, зміна енергії γ -кванту за рахунок електростатичної взаємодії ядра з електронами визначається різницею двох

членів типу (5.13):

$$\delta E_e - \delta E_g = \frac{2\pi}{5} z e^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2), \quad (5.14)$$

Енергія переходу для джерела випромінювання розраховується за формулою:

$$E_s = E_0 + \frac{2\pi}{5} z e^2 |\Psi_s(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2) \quad (5.15)$$

а для поглиначя:

$$E_A = E_0 + \frac{2\pi}{5} z e^2 |\Psi_A(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2). \quad (5.16)$$

Таким чином, в разі різного хімічного стану резонансних атомів в джерелі й поглиначі буде спостерігатися зсув енергії, який називають ізомерний зсув або хімічний зсув і позначають δ (див.рис. 5.7):

$$\delta = E_A - E_s = \frac{2\pi}{5} z e^2 \{ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2 \} (R_{\text{яд}}^2 - R_{\text{сш}}^2) \quad (5.17)$$

Традиційно експериментально виміряні ізомерні зсуви позначають в одиницях швидкості мм/с. Систематичні вимірювання хімічних зсувів в різних сполуках заліза (див. табл. 5.1) показали, що значення ізомерних зсувів визначаються ступенем іонізації іонів заліза. .

Таблиця 5.1 – Діапазони величин ізомерних зсувів δ в мм/с для різних валентних станів заліза (відносно чистого α -Fe при кімнатній температурі).

Fe^{2+} $3d^6$	Fe^{3+} $3d^5$	Fe^{4+} $3d^4$	Fe^{6+} $3d^2$
(0.65)-(1.45)	(0.05)-(0.5)	(-0.15)-(0.05)	(-0.35)-(-0.45)

Так, наприклад, для іонів Fe^{3+} (електронна конфігурація $3d^5$) ізомерний зсув менший, ніж для іонів Fe^{2+} (електронна конфігурація $3d^6$). Оскільки в створення зарядової густини на ядрі дають внесок переважно s-електрони і густина $3d$ електронів на ядрі дорівнює нулю (показано на основі

розрахунків), то різниця в ізомерних зсувах для іонів заліза різної валентності пояснюється різним екрануванням 3d-елекtrонами 3s-орбіталей.

Отже, з вищесказаного можна зробити висновок про те, що величина ізомерного зсуву в мессбауерівському спектрі дає інформацію про характеристики електронної структури, зокрема про ступінь локалізації електронів, валентний стан резонансного атому в досліджуваній речовині.

2.2 Електричне квадрупольне розщеплення

У попередньому розділі розглянуто вплив електростатичної взаємодії заряду ядра з електричним зарядом електронної хмари, що його оточує, на положення ядерних енергетичних рівнів. Цей ефект був отриманий в припущенні, що ядро є сферично симетричним, а густина його заряду постійною. У випадку не виконання цих умов, починають проявлятися ефекти другого порядку, які визначаються вищими членами розкладання енергії електростатичної взаємодії.

Цією складовою розкладання по мультиполям електростатичної взаємодії ядра з електронним зарядом, що його оточує, є квадрупольний член. Ця складова обумовлена взаємодією квадрупольного моменту ядра Q з градієнтом електричного поля, що створюється іншими зарядами кристалу.

Квадрупольний момент ядра Q відображає відхилення розподілу заряду ядра (форми ядра) від сферично симетричного і визначається величиною спіну ядра I . Ядра, спин яких дорівнює нулю або $I = 1/2$, є сферично симетричними, а їх квадрупольний момент дорівнює нулю. Ядра зі спіном $I > 1/2$, мають відмінний від нуля квадрупольний момент. Знак квадрупольного моменту визначається характером відхилення форми ядра від сферичності. Сплюснуте («плоске») ядро має негативний квадрупольний момент, тоді як витягнуте («сигароподібне») ядро - позитивний.

Взаємодія між електричним квадрупольним моментом ядра Q і градієнтом електричного поля $e q$, яке формується оточуючими дане ядро зарядами, описується гамільтоніаном:

$$H = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (5.18)$$

де $eq = V_{zz}$ - градієнт електричного поля (ГЕП), який є тензором другого рангу і для вибраної системи координат представляється трьома

діагональними елементами $\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, які зазвичай позначають як $V_{xx},$

V_{yy}, V_{zz} . Віношення $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ є параметром асиметрії. Компоненти ГЕП

зазвичай вибирають так, щоб виконувалась умова $|V_{zz}| > |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$. З урахуванням цих параметрів, власні значення E_Q визначаються таким чином:

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.19)$$

де $m_I = I, I-1, \dots, -I$ - магнітне квантове число.

Наприклад, для ядра з $I = 3/2$ у збудженому стані (випадок ізотопу ^{57}Fe) магнітне квантове число m_I приймає значення $\pm 1/2$ і $\pm 3/2$ і знімається частково $(2I + 1)$ -кратне виродження ядерних енергетичних рівнів. В цьому випадку різниця енергій ΔE_Q , яка характеризує квадрупольне розщеплення ядерного рівня енергії на підрівні (рис. 3.9), дорівнює:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.20)$$

Для аксіально-симетричного ГЕП параметр $\eta = 0$ і $\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2}$.

Таким чином, основний (ground) стан ядра ізотопу ^{57}Fe з $I = 1/2$ не розщеплюється в неоднорідному електричному полі, а для збудженого (excited) стану цього ізотопу з спіном $I = 3/2$ відбувається в результаті надтонкої квадрупольної взаємодії розщеплення енергетичного рівня на підрівні.

Квадрупольне розщеплення рівнів енергії ядер атомів в речовині спричиняє відповідне (5.20) розщеплення ЯГР спектру на лінії дублету (див. рис. 5.9).

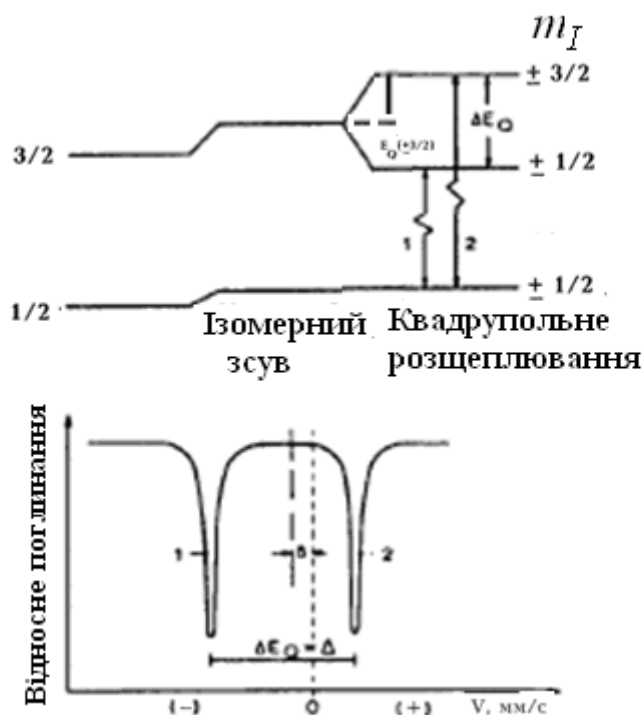


Рисунок 5.9 – Схематичне зображення виникнення квадрупольного розщеплення ΔE_Q ядерних рівнів енергії на підрівні і квадрупольне розщеплення ЯГР спектру.

Класифікація експериментальних даних, отриманих для сполук заліза, показує, що квадрупольне розщеплювання для ядер іонів Fe^{2+} значно більше ($\Delta E_Q = 1,7 \div 4$ мм/с), ніж для ядер тривалентних іонів заліза Fe^{3+} ($\Delta E_Q = ?? \div ??$ мм/с), в якому п'ять 3d — електронів з паралельними спінами утворюють сферично симетричні розподіли заряду, а невеликий градієнт електричного поля створюється тільки сусідніми іонами. У 3d оболонці іона Fe^{2+} є некомпенсований шостий електрон, який може давати внесок в градієнт електричного поля. Квадрупольне розщеплення в цьому випадку залежить від температури внаслідок зміни заселеності рівнів 3d оболонки, які обумовлені кристалічним полем. Ця температурна залежність дуже слабка, бо в даному випадку зміна квадрупольної взаємодії пов'язана лише з тепловим розширенням кристалу.

2.3 Магнітна надтонка дипольна взаємодія

Ця складова надтонкої взаємодії є результатом взаємодії дипольного магнітного моменту ядра μ з магнітним полем на ядрі H , що створюється електронами. Магнітна надтонка дипольна взаємодія притаманна для

речовин, в яких атомні ядра мають відмінний від нуля спіні, ($I > 0$). Гамільтоніан цієї взаємодії має вигляд:

$$H_m = -\mu_n H = -g\mu_n H I, \quad (5.21)$$

де μ_n - ядерний магнетон, а g - гіромагнітне відношення, яке часто називають ядерний g -фактор, $g = \frac{\mu}{I\mu_n}$, I – спіні ядра.

У мессбауерівському експерименті спостерігаються γ -переходи між збудженим і основним рівнями ядра, які в полі H розщеплюються на підрівні. Відповідні значення енергії ядра визначаються виразом:

$$E_m = -\frac{\mu_n H m_I}{I} = -g\mu_n H m_I, \quad (5.22)$$

де m_I - магнітне квантове число, що визначає проекцію спіні ядра на напрям магнітного поля: $m_I = I, I-1, \dots, -I$.

У випадку ядер ^{57}Fe енергетичний рівень основного стану (ground), що має спіні $I = 1/2$, розщеплюється на два підрівні, а збуджений (excited) рівень, що має спіні $3/2$, розщеплюється на 4 підрівні. Відповідно до правила відбору $\Delta m_I = 0, \pm 1$ є шість магнітних дипольних γ -переходів між збудженими і основними підрівнями ядра. ЯГР спектр в цьому випадку має форму секстету (див. рис. 3.10). Енергія переходу для ізотопу ^{57}Fe становить 14.4 кеВ.

Інтенсивності цих переходів визначаються наступними функціями:

$$J_1 = J_6 = 3(1 + \cos^2 \theta), \quad J_2 = J_5 = 4 \sin^2 \theta \quad \text{и} \quad J_3 = J_4 = 1 + 2 \cos^2 2\theta, \quad (5.23)$$

де θ - кут між напрямком магнітного поля в зразку і напрямком розповсюдження γ -квантів (кут магнітної текстури). Для полікристалічного «тонкого» зразка (поглинача) усереднення по куту θ дає відношення інтенсивностей ліній секстету $J_1 : J_2 : J_3 : J_4 : J_5 : J_6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$.

Різниця енергій γ -переходів двох крайніх піків визначається наступним чином:

$$\Delta E_{1-6} = \left\{ E_0 + \left[g_{ex} \left(\frac{3}{2} \right) + g_{gr} \left(\frac{1}{2} \right) \right] \mu_n H \right\} - \left\{ E_0 + \left[g_{ex} \left(-\frac{3}{2} \right) + g_{gr} \left(-\frac{1}{2} \right) \right] \mu_n H \right\} = (3g_{ex} + g_{gr}) \mu_n H \quad (5.24)$$

різниця швидкостей двох крайніх піків:

$$V_{1-6} = \frac{c}{E} (3g_{ex} + g_{gr}) \mu_n H = \frac{2c}{E} (\mu_{ex} + \mu_{gr}) H, \quad (5.25)$$

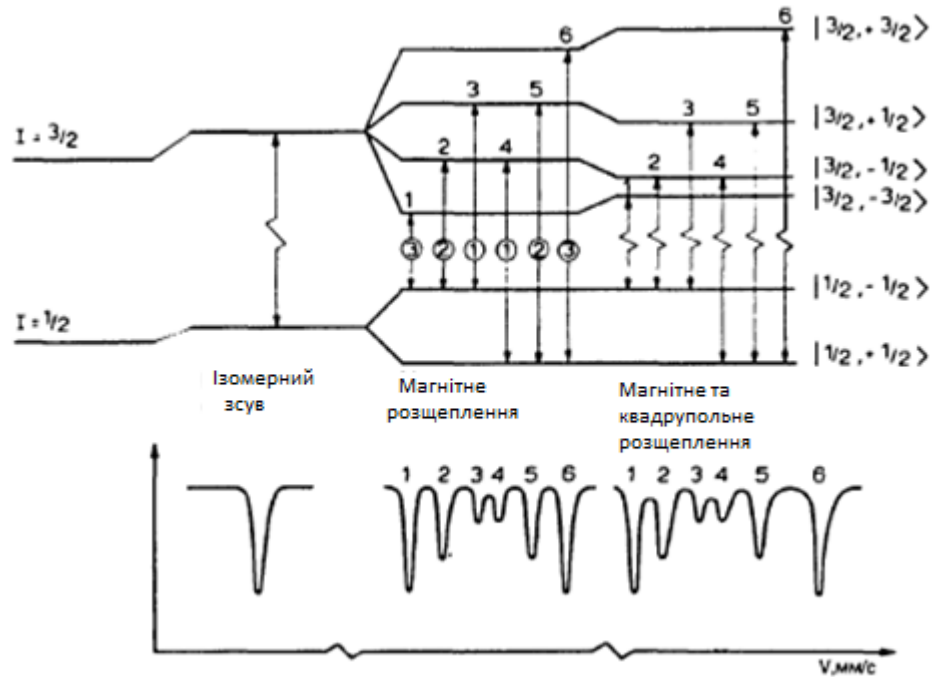


Рисунок 5.10 – Схематичне зображення ізомерного зсуву, магнітного розщеплення енергетичних рівнів ядер ^{57}Fe на підрівні та магнітного в комбінації з квадрупольним розщепленням; γ -переходи між збудженими і основними підрівнями ядра у відповідності з правилом відбору, а також прояв їх у відповідних месбауерівських спектрах.

де μ_{ex} і μ_{gr} - дипольні магнітні моменти збудженого і основного станів ядра,

відповідно, $g_{ex} = \frac{\mu_{ex}}{I\mu_n}$, $g_{gr} = \frac{\mu_{gr}}{I\mu_n}$ - g-фактори для збудженого і основного

станів ядра, E - енергія γ -переходу (для ^{57}Fe $E = 14.4$ кеВ).

З цього виразу, знаючи різницю швидкостей між крайніми піками секстету, можна визначити значення надтонкого магнітного поля (ефективного магнітного поля):

$$H_{eff} = \frac{E}{2c(\mu_{ex} + \mu_{gr})} V_{1-6}, \quad (5.26)$$

де швидкість V дається в мм/с.

3.Застосування ефекту Мессбауера

Вимірювання надтонких магнітних полів на ядрах атомів. Наявність на ядрах атомів магнітного поля призводить до розщеплення енергетичних рівнів ядра (ефект Зеємана) і, як наслідок – до розщеплення резонансних ліній в мессбауерівському спектрі. Вимірюючи величину розщеплення, можна визначити величину надтонкого магнітного поля. Для ядер ^{57}Fe в альфа-залізі значення напруженості магнітного поля становить 333 кеВ ($26,5 \cdot 10^6$ А/м) при 77 К, причому напрямок поля протилежний напрямку намагніченості зразка.

Дослідження властивостей кристалів. За ізомерним зсувом і квадрупольним розщепленням резонансних ліній в ЯГР спектрі визначають характеристики електронної будови матеріалів, неоднорідний розподіл електричних полів поблизу резонансних ядер через відхилення симетрії кристалічної ґратки від кубічної, досліджують наявність дефектів кристалічної будови і розподіл домішкових атомів у твердих розчинах. За допомогою ефекту Мессбауера досліджують фазові перетворення, визначають температуру Дебая, а в магнетиках – температуру магнітного фазового переходу. ЯГР спектроскопія є ефективним методом вимірювання наднизьких температур.

Дослідження властивостей ядер. Ефект Мессбауера дозволяє виміряти магнітний момент ядра, що знаходиться у збудженому стані, якщо відомий його магнітний момент в основному стані. Такі дані необхідні для перевірки теоретичних моделей поведінки збуджених ядер.

Застосування в хімії. За допомогою гама-резонансної спектроскопії можна робити певні висновки про електричне поле в центрі атома і вирішувати типові для хімії завдання, пов'язані з природою хімічного зв'язку. Мессбауерівська спектроскопія дозволила вирішити багато питань будови хімічних сполук, вона знайшла своє застосування в хімічній кінетиці і радіаційній хімії. Цей метод виявився незамінним при визначенні структур біологічних макромолекул з особливо великою молекулярною масою.

Застосування в біології і медицині. Через те, що залізо входить до складу біологічних тканин, за допомогою Мессбауерівської спектроскопії були проведені дослідження електронної структури гемоглобіну, дослідження фільтрів слухового апарату людини, біологічних тканин

головного мозку.

Застосування в геологічній розвідці. В геології ядерна гама-резонансна спектроскопія застосовується при експрес-аналізі руди, для хімічного аналізу мінералів, для визначення валентності металів, тощо. Застосовується навіть в археології для датування археологічних знахідок.

Методика і техніка вирішення експериментального завдання

ЯГР спектру ставиться у відповідність певна модель — комбінація спектральних ліній (наприклад, синглетів, дублетів, секстетів). Кожна складова має певні параметри (наприклад, ізомерний зсув, ширину резонансної лінії, тощо), які можна варіювати після кожної ітерації для досягнення максимального збігу моделі та експерименту.

Одним з методів комп'ютерної обробки ЯГР спектрів є метод найменших квадратів. В цьому методі критерієм збігу модельного і експериментального спектру є мінімум функції χ^2 :

$$\chi^2 = \frac{1}{n - n_p} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sigma^2} (I_{\text{exp}}(v_i) - I_m(v_i))^2 \quad (5.27)$$

де n - число каналів, n_p - число підгоночних параметрів, $I_{\text{exp}}(v_i)$ – значення i -го каналу експериментального спектру, що відповідає швидкості v_i , $I_m(v_i)$ - відповідне значення модельної функції в i -му каналі. У найпростішому випадку модельний спектр $I_m(v_i)$ є сумою лоренціанів:

$$I_m(v_i) = \text{Basis} - \text{Fone} - \frac{\varepsilon_j}{1 + \frac{4(-v_i + IS)^2}{W^2}}, \quad (5.28)$$

де IS - ізомерний зсув; ε_j - інтенсивність j -го лоренціана; W - ширина лоренціана.

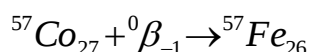
Залежно від результатів обробки модель може бути змінена і процес апроксимації повторено. Отримані параметри надтонкої взаємодії порівнюються з опублікованими в літературі даними для їх ідентифікації. У окремих випадках, коли розшифровку спектрів здійснити складно, потрібно проводити додаткові вимірювання (наприклад, при різних температурах) або доповнювати експериментальні дані результатами досліджень іншими методами, в тому числі моделюванням чи розрахунками.

Крім методу найменших квадратів для апроксимації ЯГР спектрів

застосовуються ряд інших методів, наприклад, метод Віндоу, в основі якого лежить перетворення Фур'є.

Устаткування , прилади та матеріали

1. Мессбауерівське джерело. Одним з основних компонент мессбауерівського спектрометра є джерело γ -випромінювання. Гамма-випромінювання є результатом радіоактивного розпаду атомних ядер з надлишком протонів, який супроводжується випромінюванням позитронів або захопленням зовнішнього валентного електрона (К-захват). Наприклад, радіоактивний ізоотоп ^{57}Co захоплює валентний електрон і утворює ізоотоп ^{57}Fe — найпоширеніший мессбауерівський ізоотоп:



Ядро атома ^{57}Co знаходиться в збудженому стані і переходить в основний стан шляхом випромінювання γ -квантів (див. рис. 5.11). Період напіврозпаду ядра ^{57}Co становить 270 днів. Ядро Fe^{57} знімає збудження в два етапи. Воно з основного збудженого рівня m_1 в 89% випадків переходить на проміжний рівень m_2 , випромінюючи γ -квант з енергією 121,9 кеВ , а в 11% випадках перехід відбувається на основний рівень при випромінюванні γ -кванта з енергією 136,3 кеВ.

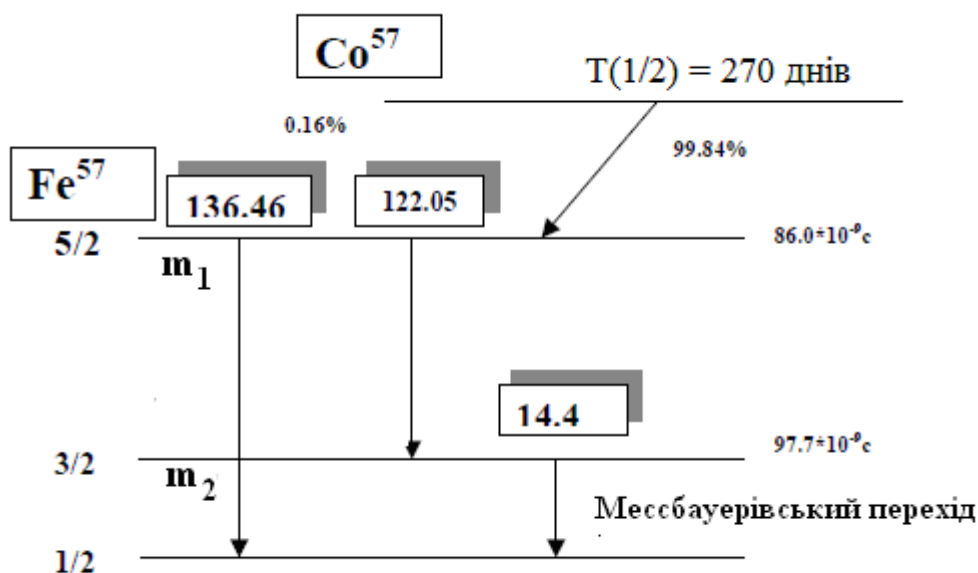


Рисунок 5.11 – Схема розпаду радіоактивного ізоотопу ^{57}Co .

Перехід з проміжного рівня m_2 на основний супроводжується випромінюванням γ -квантів з енергією 14,4 кеВ, які резонансно поглинаються чи розсіюються залізовмісним зразком, забезпечуючи прояв мессбауерівського ефекту. Час життя збудженого стану m_2 дуже малий (порядку 10^{-7} сек, рис. 5.11) і це накладає обмеження на невизначеність енергії γ -випромінювання тобто на його ширину лінії.

В результаті К-захвату випромінюються різні рентгенівські кванти, оскільки з'являється вакансія в електронній оболонці атома заліза. Вакансія в К-оболонці заповнюється електроном з L-оболонки (при цьому випромінюється рентгенівський квант з енергією близько 7,1 кеВ), а його місце займає електрон з вищої оболонки. Ці електрони утворюють так званий каскад Оже, який відповідає перебудові електронної оболонки атома заліза. Каскад Оже триває приблизно 100 мкс і може привести до дуже високого зарядового стану атома ^{57}Fe . У деяких молекулярних сполуках процес Оже викликає спричиняє розпад молекул і зміни валентного стану атома заліза.

Взаємодія електронів атомної оболонки із збудженим ядром може викликати виліт електрона з енергією E_c , що дорівнює різниці між енергією ядерного переходу E_t і енергією зв'язку електрона в атомі E_g . Такі електрони, утворені шляхом подібної внутрішньої конверсії, призводять до розпаду більшості сполук на заряджені компоненти. Коли атом ^{57}Co впроваджений в металеву матрицю (у нашому випадку це родій), подібні заряджені компоненти зникають за час, який набагато менше 10^{-7} с. Це приводить до виникнення однієї вузької мессбауерівської лінії.

Хоча приблизно 89% розпадів з рівня енергії m_1 в ^{57}Fe призводить до заселення мессбауерівського рівня 14,4 кеВ (m_2), всього при 10% розпадів цього нижнього рівня з'являються кванти з енергією 14,4 кеВ. У 90% випадках випромінюються електрони внутрішньої конверсії і рентгенівські промені з енергією близько $7 \div 6,3$ кеВ.

2. Типовий мессбауерівський спектрометр

Схема формування мессбауерівського спектру представлена на рис. 5.6, в якій γ -випромінювання від джерела резонансно поглинається або розсіюється досліджуванним зразком (залежно від геометрії зйомки), реєструється детектором. Для спостереження резонансного спектру енергія γ -

випромінювання штучно варіюється Доплерівським методом (ефект Доплера), для чого застосовується вібруючий пристрій (вібратор), за допомогою якого здійснюється рух джерела γ -квантів відносно зразка. Поглинені або розсіяні γ -кванти реєструються блоком електроніки як функція відносної швидкості джерела і зразка.

На рис. 5.12 наведено приклад блок-схеми сучасного мессбауерівського спектрометра, який складається з наступних блоків: вібратора, генератора розгортки і синхронізатора, багатоканального аналізатора, системи детектування, джерела випромінювання, зразка, що досліджується, пристрою для накопичення інформації і автоматизації експерименту (комп'ютера керування). У типовому мессбауерівському приладі у часовому режимі спектр формується так, як описано вище: вібратор циклічно переміщає радіоактивне джерело (або зразок) по діапазону швидкостей з певним прискоренням, одночасно синхронно, рахуючи γ -кванти, що розсіялись чи пройшли через зразок. Зазвичай використовується вібратор електродинамічного типу, який дозволяє переміщати резонансний поглинач відносно джерела в певному діапазоні швидкостей залежно від типу мессбауерівського ізоотопу. Наприклад, для ^{57}Fe і залізовмісних матеріалів $v = \pm 10$ мм/с.

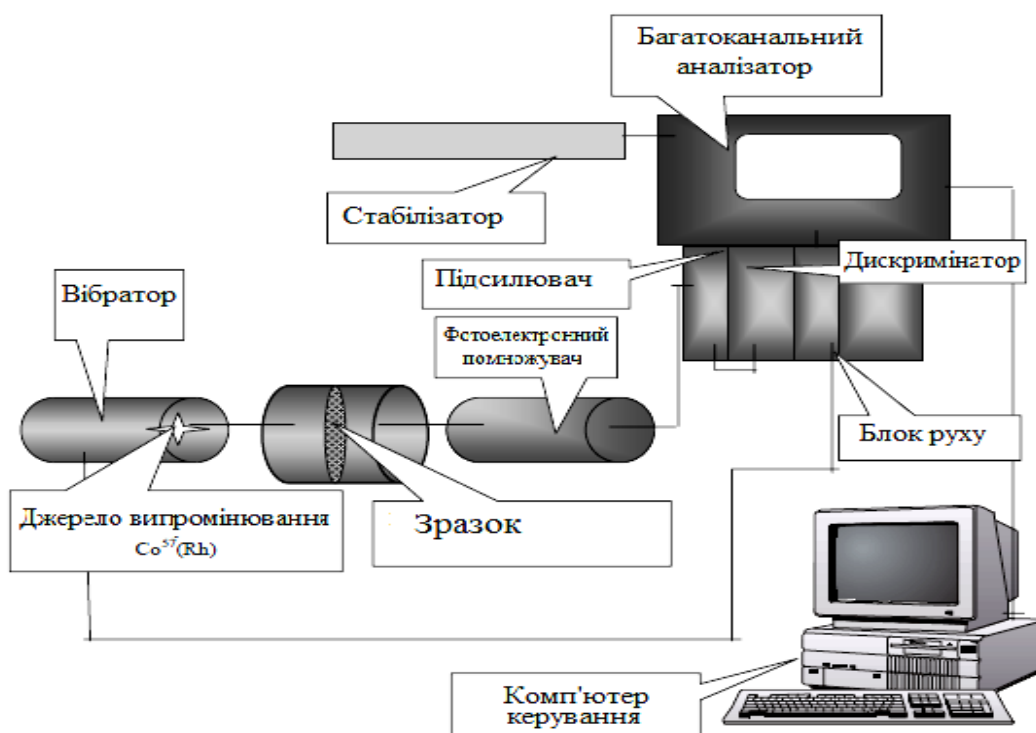


Рисунок 5.12 - Блок – схема мессбауерівського спектрометра.

До стандартного комплексу спектрометра можуть входити додаткові компоненти, такі як криостат і печі для проведення температурно-залежних вимірювань, магніти, лазери для автоматичного калібрування спектрометра, різні типи детекторів (сцинтиляційні, пропорційні, резонансні).

Стандартна процедура калібрування мессбауерівського спектрометра полягає у вимірюванні ЯГР спектру еталонного зразка з добре відомими мессбауерівськими параметрами. Наприклад, для ^{57}Fe мессбауерівської спектроскопії стандартом є металеве залізо або хімічна сполука нітропрусид натрію. Відстань між зовнішніми піками магнітного секстету, а також позиції самих піків добре відомі (відстань складає 10,6246 мм/с), що дозволяє провести швидкісне калібрування вібратора. Для калібрування також використовується гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Мессбауерівське джерело монтується на рухомій осі вібратора і приводиться в рух зі швидкістю відповідно до сигналу розгортки. Зазвичай джерело рухається з постійним прискоренням (пилкоподібна зміна швидкості). Імпульси, зареєстровані системою детектування (детектор і багатоканальний накопичувач) зберігаються в пам'яті, що розділена поканально (зазвичай 256, 512 або 1024 каналів). Номер каналу синхронізовано з відповідною миттєвою швидкістю джерела.

Як джерело резонансного γ -випромінювання з $E = 14,4$ кеВ використовується отриманий в циклотроні активний ізотоп Co^{57} , втілений за допомогою відпалу в металеву матрицю. Така методика виготовлення джерел дозволяє отримати одиночну мессбауерівську лінію випромінювання з шириною, близькою до природної ширини рівня енергії ядра, яка визначається із співвідношення невизначеності.

Залежно від того, в матрицю якого металу втілений Co^{57} , лінія випромінювання джерела має певний ізомерний зсув. Шкала ізомерних зсувів джерел γ -квантів, які найчастіше застосовують у мессбауерівській спектроскопії, наведено в табл. 5.2. На цій же шкалі приведено ізомерні зсуви для калібрувальних поглиначів: основного стандарту - металевого $\alpha\text{-Fe}$, нітропрусиду натрію (NPNa) і гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Таблиця 5.2 – Шкала ізомерних зсувів для джерела ^{57}Co ,
втіленого в різні металеві матриці.

δ , мм/с	-0.265	-0.158	-0.092	0	0.089	0.171	0.215	0.347	0.364
матриця	NpNa	Cr	310SS	$\alpha\text{-Fe}$	Rh	Pd	Cu	Pt	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Детектування γ -квантів здійснюється за допомогою сцинтиляційного детектора з кристалом NaJ(Tl) завтовшки 0,15 мм. Він вимірює інтенсивність випромінювання, що пройшло через поглинач, залежно від відносної швидкості руху джерела і поглинача. При цьому максимум розподілу інтенсивності буде припадати на деяку швидкість x . Звідси ясно, що якщо джерело і поглинач хімічно однакові, ця швидкість буде дорівнювати нулю.

Величина максимального поглинання ε може бути введена за допомогою простого співвідношення:

$$\varepsilon = \frac{J_{\infty} - J_0}{J_{\infty}} \quad (5.28)$$

де J_{∞} - інтенсивність пучка γ -квантів, що пройшов при такій швидкості руху джерела, коли резонансне поглинання відсутнє; J_0 - інтенсивність пучка, що пройшов при повному перекритті ліній випромінювання і поглинання. Для величини резонансного ефекту ε Мессбауер і Відеман отримали досить простий вираз:

$$\varepsilon = f \left[1 - e^{C/2} F_0 \left(\frac{C}{2} \right) \right] \quad (5.29)$$

де $C = f n \sigma_0$ - ефективна товщина поглинача; f - імовірність поглинання γ - квантів без віддачі; n - густина поглинача по резонансному ізотопу, в ат.%/см²; σ_0 - поперечний переріз поглинання в точці резонансу; F_0 - функція Бесселя нульового порядку уявного аргументу.

Зареєстровані детектором імпульси поступають з дискримінатора в різні канали аналізатора таким чином, що номер каналу стає пропорційним швидкості руху. Отриманий таким чином мессбауерівський спектр фіксується на дисплеї багатоканального аналізатора, а числова інформація може бути виведена на друк, або в пам'ять комп'ютера, де за допомогою спеціальної програми проводиться математична обробка спектру. Програма

дозволяє теоретично описати експериментальний спектр за допомогою набору ліній лоренцевої форми, при цьому спектр мінімізується по методу найменших квадратів. В результаті визначаються з максимальною точністю основні параметри спектру: експериментальна ширина лінії Γ , ізомерний зсув δ , квадрупольне розщеплювання Δ , ефективне магнітне поле $H_{\text{ефф}}$.

3. Експресний мессбауерівський спектрометр MC1101E

На рис. 5.14 зображено зовнішній вигляд експресного мессбауерівського спектрометра MC1101E, призначеного для трансмісійних і емісійних мессбауерівських вимірювань з фіксованою геометрією і можливістю переміщення як досліджуваного зразка так і мессбауерівського джерела резонансних γ -квантів та зйомки ЯГР спектрів при температурах від кімнатної до температури рідкого азоту. На рис. 5.15 наведено зовнішній вигляд двоканального вібраційного пристрою та детектора γ -випромінювання.

Мессбауерівський спектрометр MC1101E розроблений з метою збільшення продуктивності і точності мессбауерівських вимірювань за рахунок використання "стислої" геометрії між джерелом резонансних γ -квантів і детектором гама-випромінювання, а також за рахунок застосування високоефективних і селективних резонансних сцинтиляційних блоків детектування, що дозволяє істотно підвищити продуктивність вимірювань в порівнянні з відомими аналогами (до декількох десятків разів) при одночасному поліпшенні енергетичного дозволу ліній резонансного поглинання трансмісійних спектрів до 30%.

Спектрометр зібраний на монтажній станині (рис. 5.14), на якій закріплено доплерівський вібратор (рис. 5.15) та мессбауерівське джерело, вузли кріплення блоків детектування, досліджуваний зразок.

Використання високоселективних резонансних сцинтиляційних блоків детектування (рис. 5.15) дозволяє навіть в умовах "стислої геометрії" поліпшити енергетичну роздільну здатність, підвищити величину ефекту резонансного поглинання випромінювання.

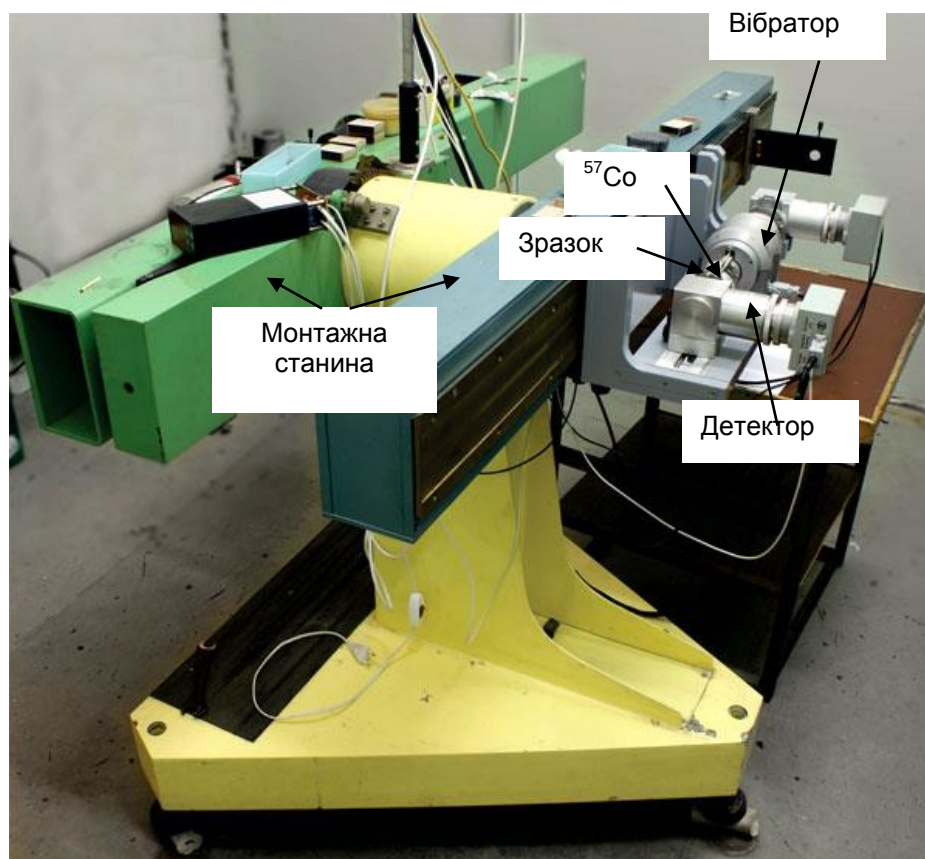


Рисунок 5.14 – Зовнішній вигляд мессбауерівського спектрометра.

Окремі технічні характеристики приладу наведено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Технічні характеристики спектрометра.

1.	Число одночасно вимірюваних спектрів	2
2.	Діапазон швидкостей	20 мм/сек
3.	Режими доплерівської модуляції	постоянное ускорение
4.	Нелінійність	<0.05 %
5.	Максимальна швидкість підрахунків	1000000 /сек
6.	Експериментальна ширина ліній резонансного поглинання стандартного зразка нітропруссиду натрію ($\text{Ca}=1.0$),	0.2 мм/с
7.	Діапазон температур	85 - 300 K
8.	Похибка стабілізації температури	0.1 K
9.	Похибка вимірювання температури	0.2 K
10.	Маса	30 кг
11.	Енергоспоживання	100 Вт

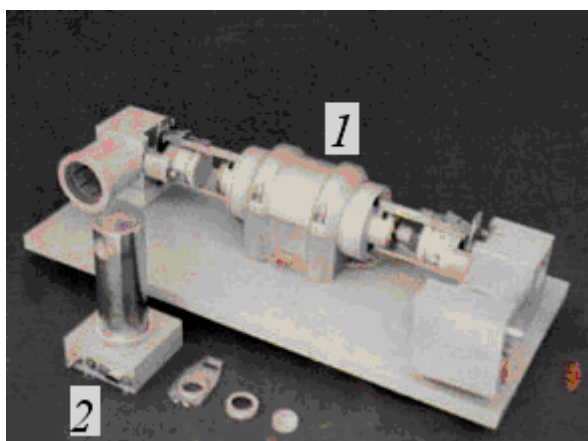


Рисунок 515 – Фото двоканального вібраційного пристрою (1) та блок детектування γ -випромінювання (2).

Всі регулювання параметрів спектрометричного тракту здійснюються з відповідного робочого вікна управляючої програми спектрометра (див. рис. 5.16) і встановлені значення параметрів зберігаються в незалежній пам'яті блоку після його виключення. Вказана обставина дозволяє проводити налаштування спектрометричного тракту виробником з можливістю періодичного контролю налаштувань користувачем.

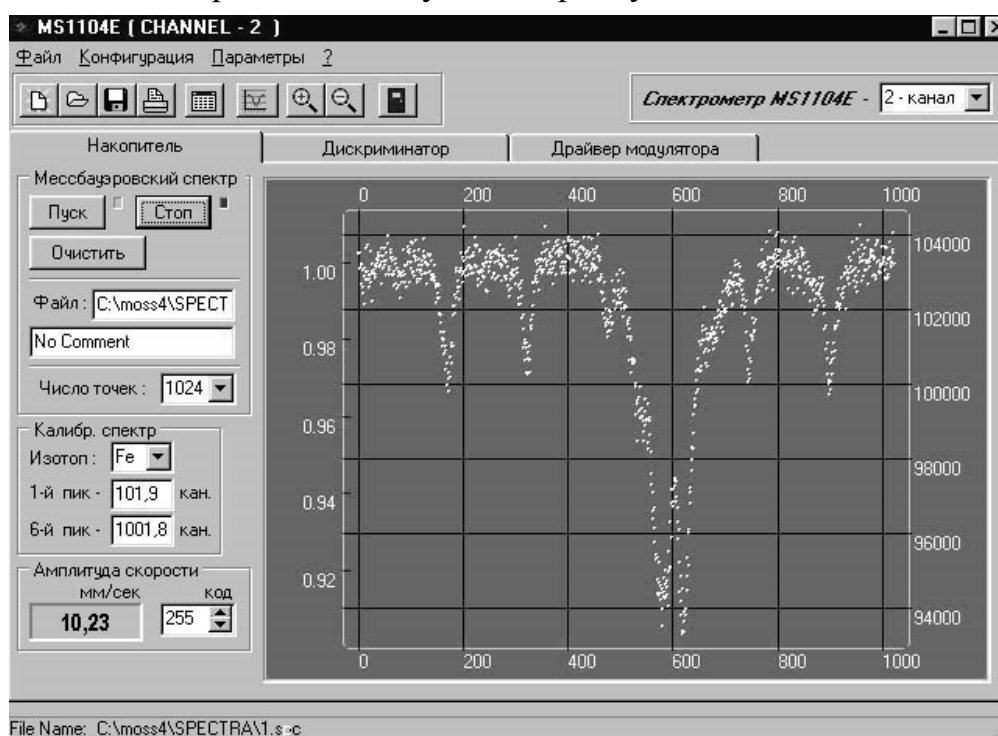


Рисунок 5.16 – Робоче вікно програми керування під час зняття Мессбауерівського спектру.

Правила техніки безпеки при виконанні лабораторної роботи

Окрім виконання стандартних правил безпеки при роботі з спектрометром необхідно дотримуватися правил радіаційної безпеки.

Програма проведення експерименту

Для виконання завдання роботи необхідно:

1. Отримати спектр відповідної речовини за допомогою вищеописаного обладнання.
2. Провести математичну обробку первинного спектру для визначення апроксимуючої залежності.
3. Описати отриману криву
4. Зробити висновки стосовно розрахованих параметрів.

Опрацювання результатів експерименту

Первинні експериментальні криві для досліджуваних матеріалів наведено у додатку А та Б. Кожна бригада студентів обробляє одну криву. Цифрову інформацію у вигляді xls- файлу можна отримати у лаборанта.

Для опису первинної кривої застосовуємо математичний апарат, описаний в додатку В.

Контрольні запитання

1. Що таке ефект Мессбауера? В чому він полягає?
2. Чи може спостерігатися ефект Мессбауера в рідині? Чому? Приклади
3. Які ізотопи можна використовувати в Мессбауерівській спектроскопії? Які критерії їх відбору?
4. Від чого залежить енергія віддачі?
5. Де має знаходитися ядро для зменшення енергії віддачі?
6. Що відбувається з енергією ядра атома при опроміненні? Як саме змінюється енергія? Чи може вона змінюватися безперервно?
7. Які енергетичні рівні може мати ядро атома? Від чого залежить їх дискретність?
8. Від чого залежить імовірність переходу між енергетичними підрівнями?
9. Що таке середньоквадратичне зміщення ядра атома з положення рівноваги?

10. Які параметри спектрів ЯГР можна проаналізувати?
11. Що характеризує інтегральна інтенсивність лінії?
12. Що характеризує положення резонансної лінії?
13. Результатом яких процесів є ізомерний зсув?
14. Де проявляється дипольна взаємодія?
15. Що викликає градієнт електричного поля? Що впливає на це?
16. Що таке квадрупольний момент ядра? Що є причиною його утворення?
17. Від чого залежить ширина лінії?
18. Чому на лінії можж виникати 1, 2, 6 піків? Від чого це залежить?
19. Навіщо переміщати ізотоп під час експерименту?
20. Де використовується в матеріалознавстві ЯГР спектроскопія?
21. При описанні спектру отримано ряд параметрів. Який з них найінформативний, за яким можна визначити речовину, що досліджувалася?
22. Принцип роботи детектора? Що таке дискримінатор?
23. Чи всі γ -кванти мають бути зафіксованими?
24. Які γ -кванти для Fe^{57} використовуються?
25. Звідки виникають спектри?
26. Яку калібровку використовують в дослідженнях? Для чого?

Перелік літератури

Основна література:

1. Кириченко В. Г., Коваленко О.В. Экспериментальные методы регистрации сверхтонких взаимодействий. – Х.: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2012.-73 с.

2. Новакова А.А., Киселева Т.Ю. МЕССБАУЭРОВСКИЙ ПРАКТИКУМ. Методы мессбауэровской спектроскопии в физике твердого тела / Под ред. а Илюшина А.С. – М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 2003. – 44 с.

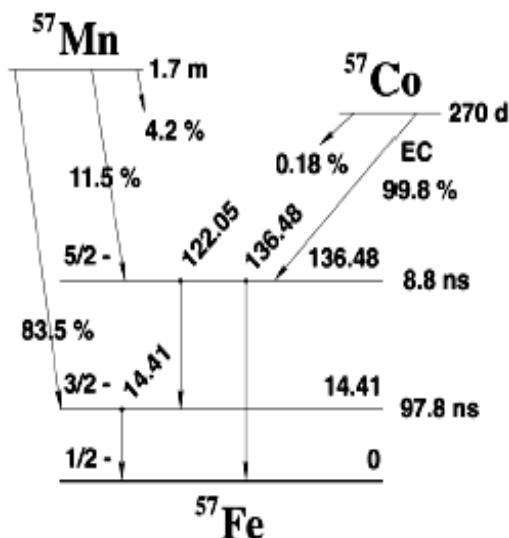
Додаткова література:

3. Philipp Gutlich and all. Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry / Philipp Gutlich, Eckhard Bill, Alfred X.Trautwein. Fundamentals and Applications. – Springer, 2011. – 568 p.

Додаток А

Selected nuclear parameters for ^{57}Fe

Parent decay diagram [1]



Isotopic abundance 2.2% [1]

Properties of the ground state

$\mu = 0.08044(7)$ nm [2]

Properties of excited states

$E = 14.412497(3)$ keV [3]

$\alpha_K = 8.5(5)$ [4]

$\mu = -0.1549(2)$ nm [2]

$Q = 0.15(2)$ b [6]

$\sigma = 2.56(5) \cdot 10^{-18}$ cm² [7]

$t_{1/2} = 98.1$ ns [2]

$W = 0.194$ mm/s

$E_R = 1.9582314 \cdot 10^{-1}$ eV

1mm/s = 11.624464 MHz

1mm/s = $4.8074915 \cdot 10^{-8}$ eV

$E = 136.4745$ keV [2]

$\alpha_C = 0.142(16)$ [5]

$\mu = 0.935(10)$ nm [2]

$\sigma = 3.45(5) \cdot 10^{-18}$ cm²

$t_{1/2} = 8.80$ ns [2]

$W = 0.228$ mm/s

$E_R = 1.755854 \cdot 10^{-1}$ eV

1mm/s = 110.0741 MHz

1mm/s = $4.552299 \cdot 10^{-7}$ eV

Isomer shifts for Fe in different host matrices (mm/s) [8]

V	Cr	Fe	Nb	Ta	Mo	Rh	Pd	Cu	Ir	Pt	Ag	Au
-0.157(1)	-0.1473(3)	0	0.001(1)	0.046(1)	0.0470(15)	0.1090(3)	0.1684(4)	0.2268(5)	0.2310(5)	0.3437(5)	0.499(2)	0.641(1)

References:

1. E.Browne R.B.Firestone Table of radioactive Isotopes Publ. John Wiley & Sons 1986
2. P.Raghavan At. Data Nucl. Data Tables 42 189 1989
3. Yu.V.Shvyd'ko, M.Lerche, J.Jäschke, M.Lucht, E.Gerdau, M.Gerken, H.D.Röter, H.C.Wille, P.Becker, E.E.Alp, W.Sturhahn, J.Sutter, T.S.Toellner, - Phys. Rev. Lett., 85, 3, 495-8, (2000) 00S063
4. A.Kovalik, V.M.Gorzhankin, T.Vylov, D.V.Filosofov, N.Coursol, E.A.Yakushev, C.Briancon, A.Minkova, M.Rysavy, O.Dragoun, - J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 95, 1, 1-24, (1998) 98K081
5. R.G.Albridge, D.C.Hall Bull.Amer. Phys Soc. 10, 244 (1965)
6. G.Martínez-Pinedo, P.Schwerdtfeger, E.Caurier, K.Langanka, W.Nazaewicz, T.Sohnel Phys.Rev 87 6 062701 (2001) 01M030
7. D.E.Johnson, - Phys. Rev. B Solid State, 1, 3551-4, (1970) 70J006
8. M.Yu.Silin, B.I.Rogozev, Y.N.Mal'tsev, - Hyperfine Interactions (C), 3, 269-72, (1998) 98S036

Додаток Б

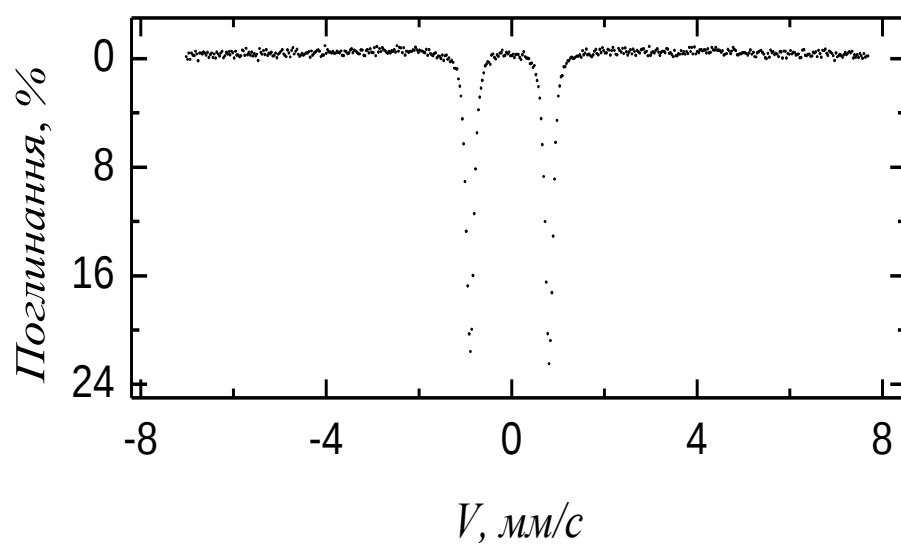


Рис. 1 Мессбауерівський спектр порошку нітропрусиду натрію $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ знятий за кімнатної температури на швидкості $\Delta 200$ (ms3372c1)

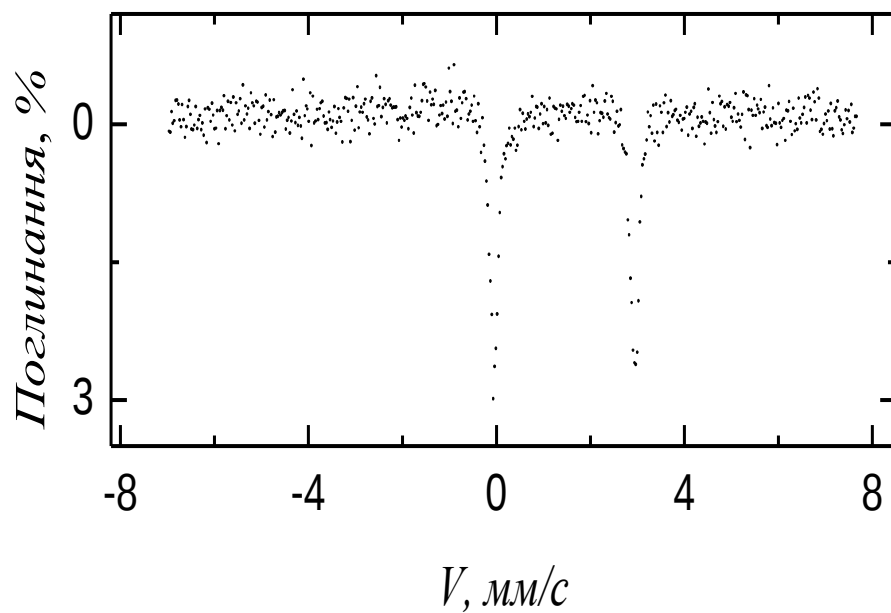


Рис. 2 Мессбауерівський спектр порошку хлористого заліза FeCl_2 знятий за кімнатної температури на швидкості $\Delta 200$ (ms3546c1)

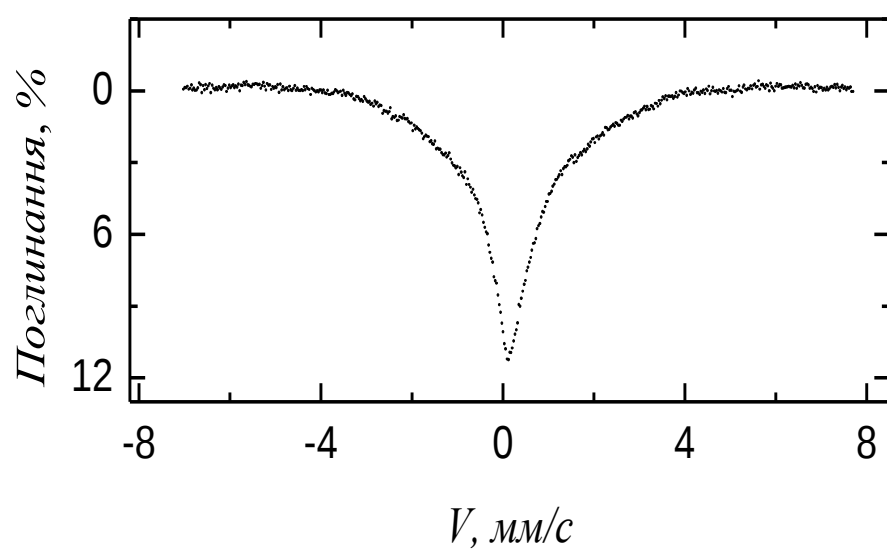


Рис. 3 Мессбауерівський спектр фольги сплаву Fe-30,5% Ni товщиною 25 мкм знятий за кімнатної температури на швидкості $\Delta 200$ (ms2096c1)

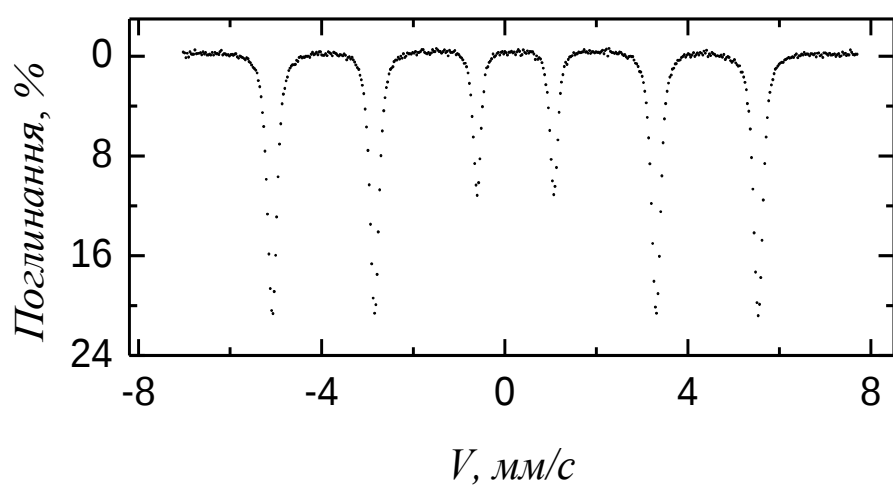


Рис. 4 Мессбауерівський спектр фольги α -Fe товщиною 24 мкм знятий за кімнатної температури на швидкості $\Delta 200$ (ms2076c1)

Додаток В

Уравнение для описания монолинии:

$$I_m(v_i) = \text{Basis_Fon} - \frac{A}{1 + \frac{\alpha * 4 * (-v_i + Is)^2}{W^2} + \frac{(1-\alpha) * 16 * (-v_i + Is)^4}{W^4}},$$

где Is - изомерный сдвиг; A - интенсивность пика; W - ширина пика.

Уравнение для описания дублета:

$$I_d(v_i) = \text{Basis_Fon} - \left[\frac{A_1}{1 + \frac{\alpha * 4 * (-v_i + Is - Qs/2)^2}{W_1^2} + \frac{(1-\alpha) * 16 * (-v_i + Is - Qs/2)^4}{W_1^4}} + \frac{A_2}{1 + \frac{\alpha * 4 * (-v_i + Is + Qs/2)^2}{W_2^2} + \frac{(1-\alpha) * 16 * (-v_i + Is + Qs/2)^4}{W_2^4}} \right]$$

где Is - изомерный сдвиг; Qs - электрическое квадрупольное расщепление; A1 - интенсивность 1-го пика; A2 - интенсивность 2-го пика; W1 - ширина 1-го пика; W2 - ширина 2-го пика.

Коэффициент α Лоренца-Гаусса определяет форму линии. При $\alpha = 1$ линия лоренцевская, а при $\alpha = 0.5$ - псевдогауссовская.

$\text{Basis_Fon} = (I(v_0) + \dots + I(v_4) + I(v_{507}) + \dots + I(v_{511}))/10$ (например, 256750 импульсов)

$$v_0 \dots v_{511} = -8.2 \dots +8.5 \text{ мм/с}$$

Is - мм/с; Qs- мм/с; A - %; W - мм/с; α - 0.5...1.0.

Для расчета A(в импульсах) = $\text{Basis_Fon} - \text{Basis_Fon} * (100 - A(\%))/100$;

$$A(\text{в } \%) = 100 - ((\text{Basis_Fon} - A(\text{в импульсах}))/\text{Basis_Fon}) * 100.$$

Перевод шкалы из каналов в мм/с.

Fe: f_{peak} (в каналах) l_{peak} (в каналах)

NSP: f_{peak} (в каналах) l_{peak} (в каналах)

LineDist_Fe: 10,6246 мм/с

LineDist_NSP: 1,7034 мм/с

$$\text{Zero_position (в каналах)} = f_{\text{peak}} + (l_{\text{peak}} - f_{\text{peak}})/2$$

$$\text{Price_of_channel (в мм/с на канал)} = \text{LineDist_Fe (или NSP)} / (l_{\text{peak}} - f_{\text{peak}})$$

$$v_i \text{ (в мм/с)} = (i - \text{Zero_position}) \cdot \text{Price_of_channel},$$

для $i = 0 \dots 511$.

Например:

Fe: 67,4 436,26

Zero_position: 251,83 (канал)

Price_of_channel: 0,02880388 (мм/с на канал)

$$v_0 = (0 - 251,83) \cdot 0,02880388 = -7.2536811004 \text{ (мм/с)}$$

Критерием описания является функционал χ^2 (хи-квадрат):

$$\chi^2 = \frac{1}{n - n_p} \sum_{i=0}^n \frac{1}{\sigma_i^2} (\text{Ie}(v_i) - I(v_i))^2,$$

где n – число каналов; n_p - число определяемых параметров; $\text{Ie}(v_i)$ - экспериментальное значение, соответствующие скорости v_i ; $I(v_i)$ - сумма значений модельных компонент в данной точке i ; $\sigma_i = \sqrt{\text{Ie}_0}$ - ошибка экспериментальных данных.

Лабораторна робота № 6

Кінетичне індентування

Під редакцією д-ра.фіз.-мат.наук Філатова О.В.
(ст.наук.співр. відділу нестационарного масопереносу ІМФ НАНУ)

Мета роботи: Опанувати методику та набути практичного досвіду проведення кінетичного індентування зразків. Локально дослідити механічні характеристики чистих міді, алюмінію та заліза. Визначити вплив стану матеріалу на величину його модулю Юнга.

Робоче завдання. Для досягнення мети протягом лабораторної роботи необхідно виконати наступні завдання:

Для кожного з досліджуваних матеріалів:

- Записати діаграми навантаження в координатах «сила вдавлювання – глибина вдавлювання»,
- Визначити модуль Юнга,
- Визначити мікротвердість за діаграмою та величиною діагоналі відбитку,
- Визначити відношення пружної та пластичної енергії деформації під час індентування.

Предмет дослідження. Для досліджень використовують по два зразки чистих Al, Fe та Cu. Один із зразків в парі після відпалу (Al – 873К, Fe – 1273 К, Cu – 973 К); інший після ударного механічного навантаження.

Теоретичні відомості

1. Сутність методу

Нагадаємо, твердість – це властивість поверхневого шару матеріалу опиратися пружній та пластичній деформації при місцевих контактних впливах з боку іншого, більш твердого тіла (індентора) певної форми та розміру, яке не зазнає залишкової деформації.

Кінетичне індентування, як спосіб неруйнівного контролю, охоплює в даний час області нано- і мікроіндентування. Якщо порівняти таке випробування з випробуванням на розтяг, то твердість фіксує лише одну точку на діаграмі «напруження – деформація».

Суть методу вимірювання кінетичної твердості полягає в тому, що в досліджуваній матеріал заглиблюється індентор і при цьому реєструють навантаження і глибину заглиблення індентора. Твердість визначають як відношення навантаження до площі поверхні відбитку або його проекції.

Відповідно до напрямку руху інструменту, що зондує поверхню, по відношенню до площини зразка їх підрозділяють на:

- мікроіндентування (індентор рухається по нормалі до поверхні),
- мікросклерометрію (індентор рухається по дотичній до поверхні).

Суть цих методів полягає в програмованому додаванні малих або ультрамалих зусиль на індентор і безперервної реєстрації залежності сили вдавлювання P від зсуву (глибини занурення h або тангенціального переміщення x). Типові види діаграм для обох випадків показані на рис.6.1.

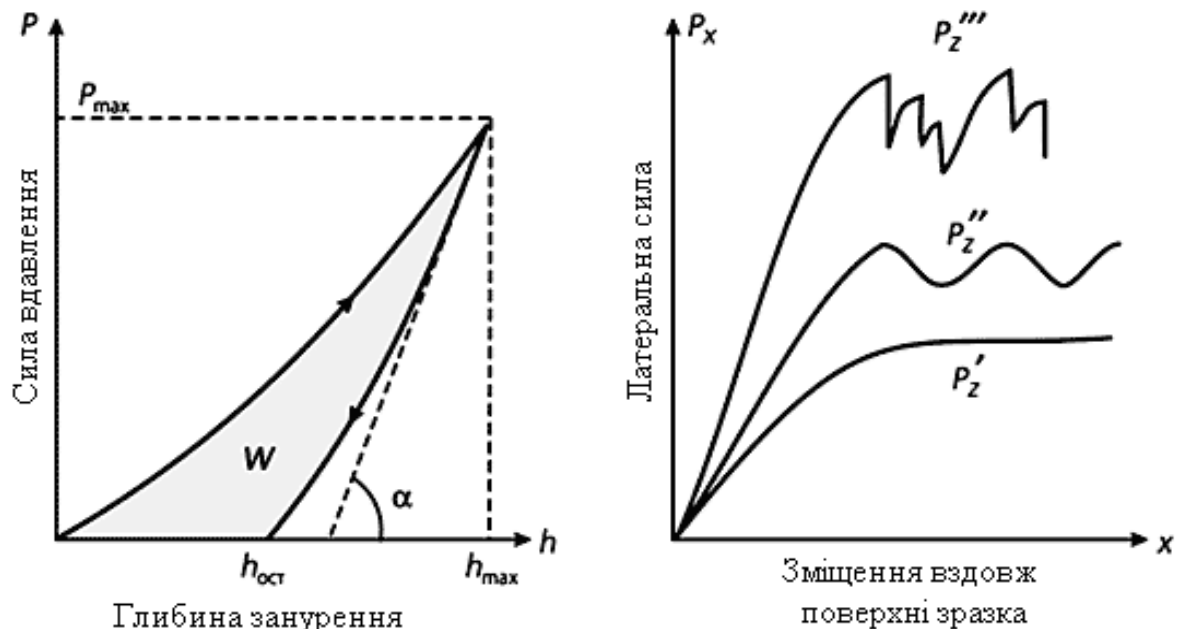


Рисунок 6.1 – Типові діаграми «сила-переміщення» (P - h діаграми) при мікроіндентуванні (ліворуч) та мікроскрабуванні (праворуч) [19]:

$h_{\max}$ - максимальна глибина занурення індентора, $h_{\text{ост}}$ - глибина відбитку, що залишився після зняття навантаження, W - поглинена енергія. P'_z , P''_z , P'''_z - низькі, помірні і високі значення сили притискання індентора до поверхні, відповідно.

2. Зв'язок між твердістю та межею текучості

Передбачалося, що величина твердості H повинна бути певним чином пов'язана з межею текучості σ_t при одновісному розтягуванні/стисканні

макрозразків. Так, було встановлено, що для більшості металів і сплавів $H=A \cdot \sigma_T$, де $A \sim 3$. Оскільки величина σ_T в металах визначається головним чином процесами розмноження та взаємодії дислокацій, твердість також стали пов'язувати з поведінкою ансамблів дислокацій.

Однак в іонних кристалах часто повністю відсутній однозначний зв'язок між H і σ_T . У жорсткіших кристалах (Ge, Si, Al_2O_3), карбідах, боридах, нітридах, багатокомпонентних кераміках дислокацій так мало, що вони не можуть істотно вплинути на твердість.

Прості оцінки стійкості петлі дислокації в полі зовнішнього і власного внутрішнього напруження (останні виникають унаслідок великого лінійного натягу, яке робить лінію дислокації схожою на сильно розтягнуте гумове кільце, закріплене в кристалі іншими дефектами в декількох точках) показують, що зародження і існування в кристалі петель з розмірами менше декількох нанометрів енергетично невигідно. Ситуація тут аналогічна тій, що виникає при фазових переходах першого роду, зародків нової фази закритичних розмірів, що потребують генерації.

3. Мікро- та наноіндентування. Нанотвердість та розмірний ефект

В даний час стандартами Євросоюзу також передбачено кінетичне індентування для визначення твердості. При цьому дотримуються наступних рівнів визначення твердості [6, 18]:

1. Макрорівень: $2\text{Н} < P < 30\,000\text{ Н}$; мікротвердість,
 2. Мікрорівень: $P < 2\text{Н}$; $h > 200\text{ нм}$; мікротвердість,
 3. Нанорівень: $h < 200\text{ нм}$, нанотвердість,
- де P - навантаження, h - глибина індентування.

Результати опору пластичній деформації в цьому інтервалі масштабів її локалізації стають залежними від структури матеріалу відповідного масштабу. Опір втискуванню у вигляді твердості стає залежним від швидкості діючої деформації і характеризує кінетику процесу.

Проводити мікро- та наноіндентування можна за допомогою різних інденторів. На рис. 6.2 наведено можливі варіанти інденторів (верхній рядок) і форми відбитків (нижній рядок).

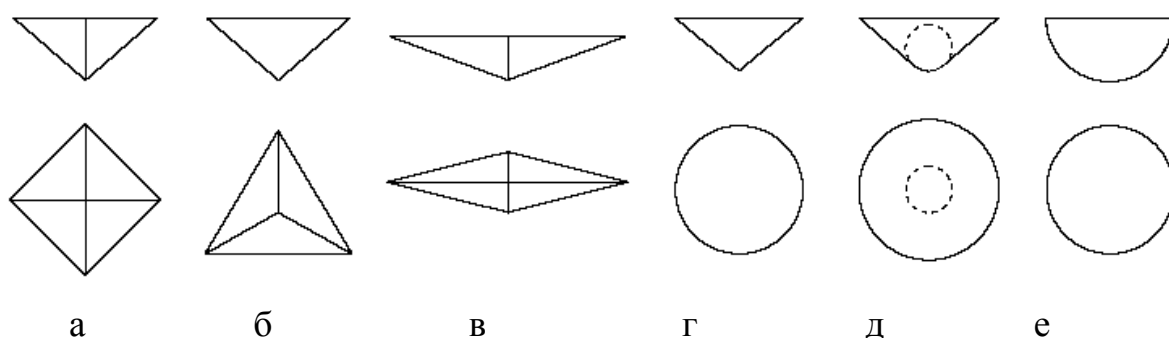


Рисунок 6.2 – Види інденторів для мікро- та наноіндентування та відповідна форма відбитка: а) піраміда Віккерса (Vickers), б) піраміда Берковича (Berkovich), в) піраміда Кнупа (Кноор), г) конусний, д) Роквелла (Rockwell), е) сферичний.

Універсальну твердість матеріалу можна розрахувати за формулою (1.1) згідно [6] і схеми індентування, наведеної на рис. 6.3.

$$HB_{\text{ун}} = \frac{F}{S_{\text{бок}}} = \frac{F}{26,4342 \cdot h^2}, \text{ мН/нм}^2, \quad (6.1)$$

де F - сила опору заглибленню піраміди, мН; $S_{\text{бок}}$ - площа бічної поверхні заглибленої частини індентора Берковича, нм²; h - глибина заглиблення піраміди, нм.

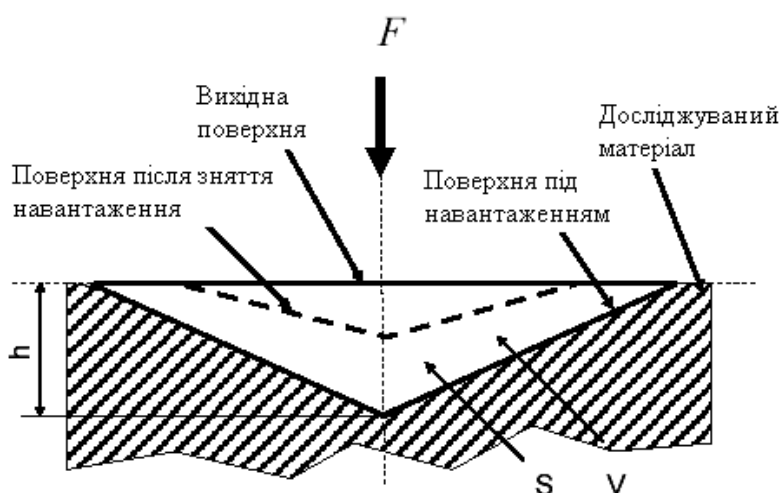


Рисунок 6.3 – Схема вимірювання універсальної та дійсної нанотвердості: F - сила опору заглибленню індентора, Н; h - глибина заглиблення індентора, мм; V - об'єм заглибленої частини індентора, нм³, $S_{\text{бок}}$ - площа поверхні заглибленої частини індентора, нм².

Істинну твердість згідно [14] розраховують за формулою (6.2):

$$HB_{\text{ист}} = \frac{F}{V} = \frac{F}{10,31 \cdot h^3}, \text{ мН/нм}^3, \quad (6.2)$$

де F - сила опору заглибленню піраміди Берковича, мН; h - глибина заглиблення піраміди, нм; V - об'єм зануреної частини індентора, нм³.

При традиційному вимірюванні мікротвердості використовують значення максимальної сили опору заглибленню індентора $F_{\text{макс}}$ та кінцеву глибину заглиблення піраміди, $h_{\text{ост}}$.

Розраховані за формулами (6.1) - (6.2) залежності нанотвердості від глибини наноіндентування для ряду матеріалів наведено на рис. 6.4 та 6.5.

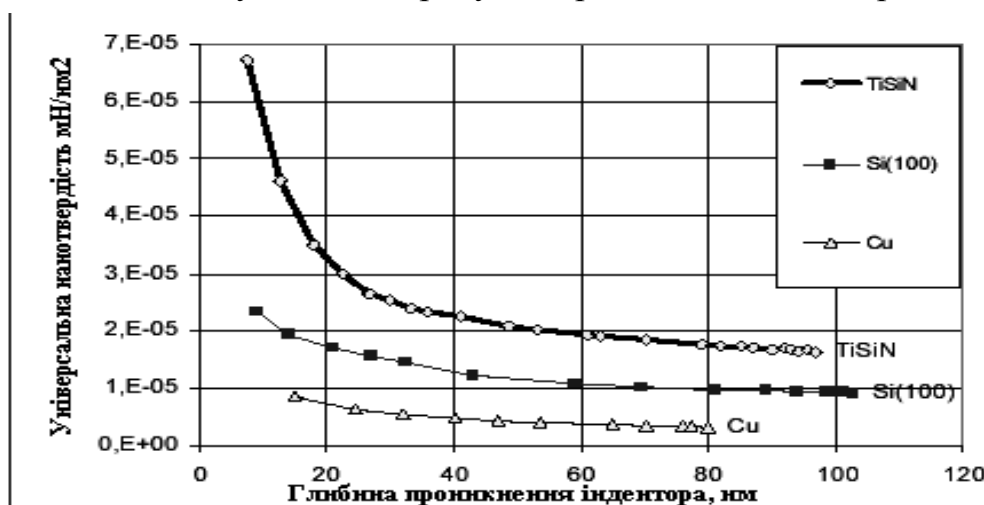


Рисунок 6.4 – Залежність універсальної нанотвердості різних матеріалів від глибини проникнення індентора.

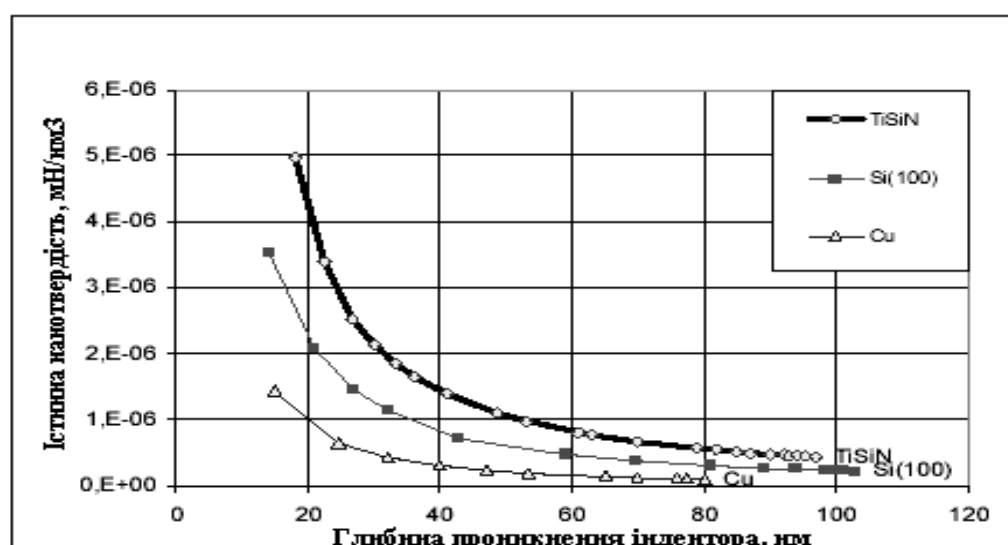


Рисунок 6.5 – Залежність істинної нанотвердості різних матеріалів від глибини проникнення індентора.

Для отримання відбитків малого розміру (0-10 мкм) бажано використовувати тригранну піраміду Берковича з кутом при вершині між ребром і висотою 65° .

Із збільшенням навантаження на індентор нанотвердість монотонно зменшується. При поясненні цього ефекту висловлюються наступні основні гіпотези [8]:

- 1 - вплив зовнішніх вібрацій;
- 2 - наклеп поверхні при поліровці;
- 3 - збільшення відносної похибки вимірювання розмірів відбитку;
- 4 - велика відносна частка пружного відновлення для маленького відбитку;
- 5 - індентування «бездислокаційних об'ємів» з твердістю, що наближається до теоретичної межі, коли розмір відбитка приблизно рівний міждислокаційним відстаням;
- 6 - наклеп під час індентування;
- 7 - вплив меж зерен і включень;
- 8 - вплив недосконалості індентора;
- 9 - зміна відношення поверхні контакту до індентованого об'єму;
- 10 - наявність «крайового» ефекту - додаткової викривляючої деформації по краю відбитка та ін.

Методика вирішення експериментального завдання

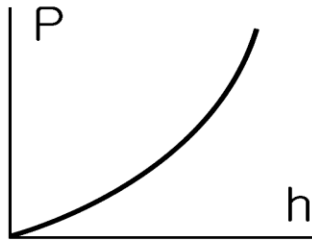
Кінетичне індентування дає можливість локально дослідити механічні властивості (в тому числі модуль Юнга) для різних фаз і для тонких плівок.

Обробка « $P-h$ » діаграм, отриманих при мікроіндентуванні, дає можливість визначати опір пружнопластичній локальній деформації в мікроконтакті і здійснювати експериментальну перевірку наявних теорій мікро- і наноконтактної взаємодії. Відношення прикладеного навантаження P до площі контакту S характеризує мікротвердість ($H=P/S$) при пружнопластичному контакті, а площа петлі повного циклу навантаження-розвантаження в координатах « $P-h$ » - поглинену в контактній взаємодії енергію W . За даними безперервного наноіндентування можна відновлювати криві активної деформації $s = f(e)$ і плину $e = f(t)$ матеріалів, що не піддаються пластичній деформації в макромасштабі через випереджаюче

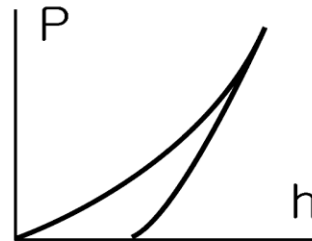
квазікрихке руйнування (кераміка, мінеральне і металеве скло, карбіди, нітриди, бори́ди тугоплавких металів тощо).

Можливі види діаграм навантаження при кінетичному індентуванні для різних матеріалів наведено на рис. 6.6.

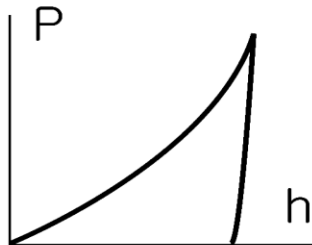
(a) Elastic solid



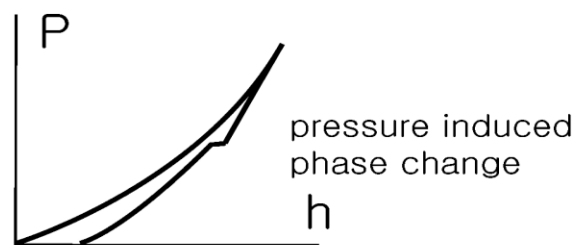
(b) Fused silica



(c) Steel



(d) Crystalline silicon



(e) Sapphire



(f) Polymer



Рисунок 6.6 – Види діаграм навантаження для різних матеріалів, а) пружне тверде тіло, б) кварцеве скло, в) сталь, г) кристалічний кремній, д) сапфір, е) полімер.

Методом кінетичного індентування також визначають характеристики рухливості дислокацій в кристалічних матеріалах і коефіцієнт в'язкості руйнування K_{IC} (за розмірами тріщин навколо відбитку і величиною сили втискування). Шляхом багаторазового навантаження однієї і тієї ж області, або нанесення мікроподряпин моделюють процеси зносу і втоми в приповерхневих шарах, вивчають фазові переходи, що індукуються високим

гідростатичним тиском під індентором, досліджують залежні від часу характеристики матеріалу і коефіцієнти швидкісної чутливості механічних властивостей як на стадії занурення, так і на стадії в'язкопружного відновлення відбитку після розвантаження.

Методом мікроіндентування можна також оцінювати пористість матеріалу, величину і розподіл внутрішнього напруження, товщину та ступінь адгезії і механічні властивості тонких шарів і покриттів, досліджувати структуру багатофазних матеріалів, визначати модулі пружності, швидкість звуку і анізотропію механічних властивостей, а також багато інших характеристик матеріалів.

У багатьох роботах досліджували і аналізували причини масштабного ефекту (indentation size effect) - зростання твердості при низьких і наднизьких зусиллях втискування (порядку мікроньютонів), які призводять до утворення відбитків нанометрової глибини (зазвичай декілька десятків нанометрів). При навантаженнях нижче деяких критичних (залежних від природи матеріалу, температури, форми індентора тощо) практично всі матеріали починають демонструвати в контакті пружну поведінку.

По початковому нахилу кривої на $P-h$ діаграмі на стадії розвантаження (кут α на рис.6.1, зліва) можна визначити пористість і модуль Юнга в області матеріалу з розмірами менше мікрометра.

Вплив швидкості деформації на механічні властивості різних матеріалів при індентуванні вивчається у вельми широкому діапазоні відносних швидкостей деформацій (10^{-4} - 10^{+1} с $^{-1}$).

Зокрема, неясно, до якого масштабу об'єкту зберігаються механічні властивості матеріалу (тобто до яких пір можна спиратися на дані, отримані в макродослідженнях), які атомні механізми пластичної деформації в локально деформованій зоні, чи залежать вони від її розмірів і швидкості деформації.

Устаткування, прилади та матеріали

Дослідження матеріалів проводяться на установці УПМ-11, загальну схему якої наведено на рис.6.7. Зовнішній вигляд установки показано на рис. 6.8.

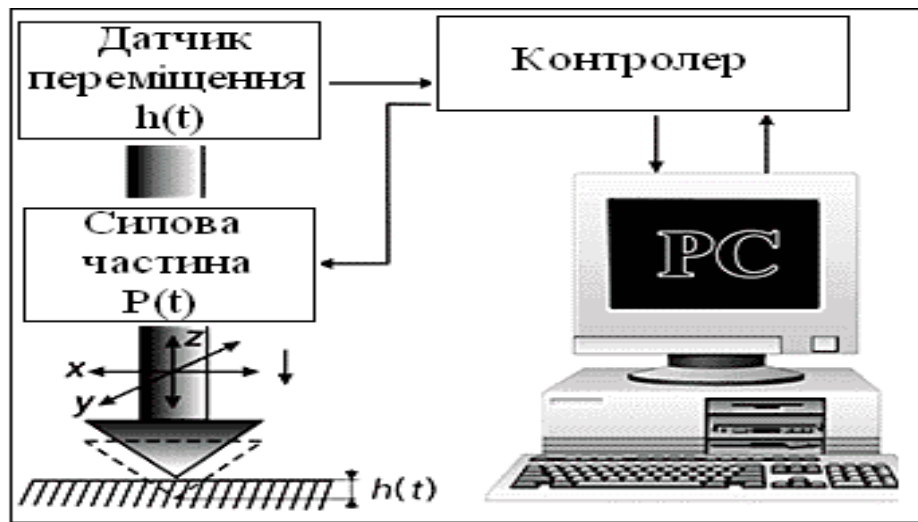
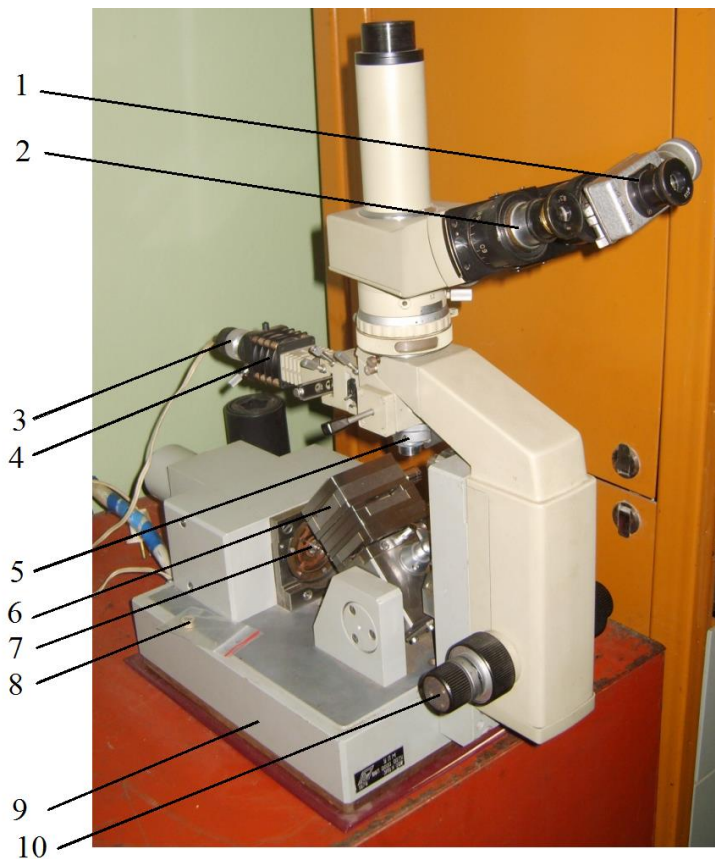


Рисунок 6.7. – Принципова схема установки для кінетичного індентування.



- 1-окуляр - мікрометр
- 2-окуляр
- 3-лампочка
- 4-конденсор
- 5-об'єтив
- 6-рухомий тримач зразка
- 7-індентор
- 8-блок переміщення
- 9-станина
- 10-фокусувальний пристрій

Рисунок 6.8. – Прилад УПМ-11 для механічних випробувань металів методом кінетичного індентування, праворуч блок керування.

Основні технічні дані та характеристики установки УПМ-11:

- 1) Тип індентора: стандартна алмазна піраміда – чотиригранна з кутом при вершині 136° , ГОСТ 9377-74.
- 2) Вільний хід індентора – не менше 50 мкм.

- 3) Межі кінцевих вільних переміщень індентора від 3 до 45 мкм.
- 4) Похибка вимірювання глибини відбитка:
при глибині відбитка до 1 мкм $\pm 5\%$;
при глибині відбитка більше 5 мкм $\pm 1\%$.
- 5) Максимальна чутливість вимірювань за глибиною відбитка – не гірше 70мм/мкм.
- 6) Максимальна величина навантаження на індентор до 20 Н.
Діапазони вимірювання навантажень:
I – від 0,01 до 0,1 Н
II – від 0,1 до 1,0 Н
III – від 1,0 до 20 Н
- 7) Похибка вимірювання навантаження:
при навантаженні до 0,1 Н $\pm 5\%$;
при навантаженні від 0,1 до 20 Н $\pm 1\%$
- 8) Максимальна чутливість реєстрації по зусиллю – не гірше $5 \cdot 10^{-4}$ Н/мм.
- 9) Швидкість навантаження від 0,1 до 10 мкм/с.
- 10) Точність підтримання швидкості $\pm 5\%$
- 11) Час витримки зразка під навантаженням – не обмежений.
- 12) Величина переміщення двохкоординатного стола:
в площині, що перпендикулярна до осі вдавнення ± 5 мм;
по осі вдавнення не менше $\pm 0,5$ мм.
- 13) Точність прицілення $\pm 5,0$ мкм.
- 14) Споживана потужність – не більше 250 В,А.
- 15) Строк експлуатації приладу – не менше 6 років.
- 16) Габаритні розміри, мм:
приладу УПМ 430x240x425;
апаратурної стійки 1790x600x470;
вимірювальної системи K484 490x360x340.
- 17) Маса установки – не більше 160 кг.

Зразок за допомогою сплаву Вуду, поліметилметакрилату, епоксидного клею або фінішної шпаклівки фіксується в утримувачі, зовнішній вигляд якого наведено на рис.6.9. Одночасно можна закріпити

декілька зразків, що прискорює проведення досліджень, зменшуючи час на заміну зразка. Для проведення випробування поверхня зразка полірується.

Калібровка приладу виконується по переміщенню і по зусиллю.

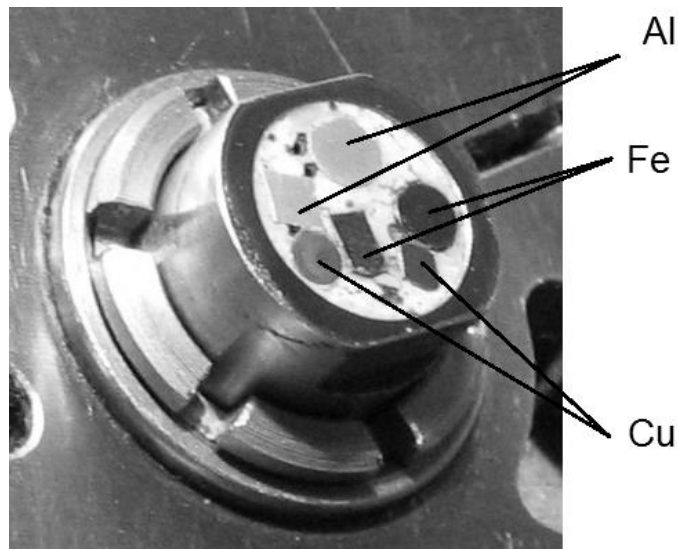


Рисунок 6.9 – Утримувач для зразків.

Порядок виконання вимірювань після прогріву приладу протягом 30 хв:

- Ввімкнути двохкоординатний реєстратор.
- Закріпити тримач з зразком на рухомому столі приладу.
- В мікроскопі вибрати потрібне місце для дослідження.
- Перевести стіл в горизонтальне положення.
- Привести зразок в контакт з індентором (повільно та обережно).
- Провести навантаження переміщенням індентора на потрібну глибину.
- Витримати необхідний час.
- Розвантажити індентор.

При зануренні індентора в матеріал, на діаграмі вдавлювання безперервно фіксується навантаження на індентор та глибина його проникнення, після досягнення максимальної точки починається розвантаження в процесі якого фіксуються ті самі величини. Основні параметри, що вимірюються, наведено на рис. 6.10 та 6.11.

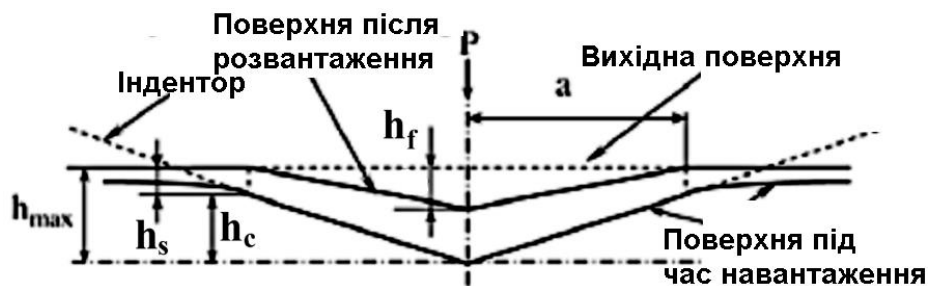


Рисунок 6.10 – Схема вдавлювання пірамідального індентора в матеріал.



Рисунок 6.11 – Діаграма вдавлювання пірамідального індентора в матеріал в координатах «навантаження P – переміщення h », тут $h_r = h_f$.

Правила техніки безпеки при виконанні лабораторної роботи

При виконанні лабораторної роботи необхідно дотримуватися стандартних правил безпеки при роботі з обладнанням, наведених у вступі до лабораторного практикуму.

Програма проведення експерименту

Необхідні для аналізу дані отримують при дослідженні зразків чистих металів (алюмінію, міді, заліза), що знаходяться у відпаленому та деформованому станах. Таким чином, для досліджень використовують шість зразків, які одночасно закріплюють в утримувачі (див. рис.6.9).

Подальші дії такі:

- 1) Вмикають прилад УПМ-11, встановлюють зразки та діаграмний папір.
- 2) Відкалібровують прилад.
- 3) Знімають P - h діаграми для всіх зразків.

4) Визначають діагональ відбитка індентора на кожному зразку.

Для прикладу в додатку А наведено діаграми зразків міді, заліза та алюмінію, отримані при швидкості навантаження 0,5 мкм/с в координатах «навантаження-глибина занурення індентора». Масштаб по осях наведено на рисунках, ціна поділки барабана мікрометра становить $C = 0,1925$ мкм.

Всі наступні дії виконують окремо для кожної кривої. Відповідні дані записують до табл. 6.1.

- 1) Знаходять точку «0» на осі переміщення.
- 2) Знаходять ціну поділки шкали барабанчика мікротвердоміра C , масштаб по осям діаграм.
- 3) Визначають $P_{\max}$, h_r , h_t , h_e , h_c .

Таблиця 6.1 – Вихідні дані до лабораторної роботи

Матеріал	Масштаб			$P_{\max}$, Г	h_r , МКМ	h_e , МКМ	h_c , МКМ	Діагональ відбитка	
	P , Г/ММ	h , МКМ/ММ	C , МКМ/дел					d_1 , МКМ	d_2 , МКМ
Al, відпалений									
Al, деформований									
Cu, відпалений									
Cu, деформований									
Fe, відпалений									
Fe, деформований									

Опрацювання результатів експерименту

Всі розрахунки виконують для кожної кривої окремо. Отримані результати записують до табл. 6.2.

- 1) Обчислюють контактну жорсткість системи «зразок-індентор» в верхній третині кривої зняття навантаження:

$$S = dP/dh \quad (6.3)$$

2) Обчислюють глибину прогибу (deflection):

$$h_s = (2(\pi - 2)/\pi) \cdot P_{\max}/S \sim 0,75 \cdot P_{\max}/S \quad (6.4)$$

(тут використаний коефіцієнт для індентора Віккерса).

3) Обчислюють контактну глибину:

$$h_c = h_{\max} - h_s \quad (6.5)$$

4) Обчислюють проекцію контактної поверхні (для індентора Берковича використовують коефіцієнт 24,56):

$$A_c = 4h^2 \operatorname{tg}^2(\alpha/2) = 24,5 \cdot h_c^2 \quad (6.6)$$

5) Обчислюють ефективний модуль Юнга контактної пари «матеріал зразка – індентор»:

$$E_r = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (6.7)$$

Для індентора Віккерса $\beta = 1,0124$.

6) З формули $1/E_r = (1-\nu^2)/E + (1-\nu_{\text{ind}}^2)/E_{\text{ind}}$ обчислюють модуль Юнга матеріалу:

$$E = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_{\text{ind}}^2}{E_{\text{ind}}}}, \quad (6.8)$$

де ν , ν_{ind} – коефіцієнт Пуассона матеріалу та індентора, відповідно. Для індентора (алмазу) $E_{\text{ind}} = 1160$ ГПа, $\nu_{\text{ind}} = 0,07$ (0,2). Порівнюють отримане значення з літературними даними.

7) Обчислюють мікротвердість (відношення максимального навантаження к площі проекції відновленого відбитку):

$$H_V = \frac{P}{A_c} = \frac{P_{\max}}{24,5 h_c^2} \quad (6.9)$$

8) Традиційним методом мікротвердість визначають за величиною діагоналі d ($h = d/7$) залишкового пластичного відбитка:

$$H_V = \frac{1,854 P}{d^2}. \quad (6.10)$$

9) Обчислюють пружне відновлення зразка:

$$R = (h_m - h_r)/h_m, \quad (6.11)$$

де h_m – найбільша глибина, h_r – глибина після зняття навантаження.

10) Діаграми навантаження дають змогу розрахувати кількість енергії, що потрапляє в кристалічну ґратку під час навантаження. Пружна та пластична енергія розраховуються за формулами (6.12) та (6.13), або за площею під відповідними кривими:

$$U_{\text{пр}} = \frac{1}{3} \alpha_2 h_{\text{max}}^3 (1 - \xi)^3, \quad (6.12)$$

$$U_{\text{пл}} = \frac{1}{3} \alpha_1 h_{\text{max}}^3 \xi, \quad (6.13)$$

де ξ , α_1 та α_2 - коефіцієнти, що розраховують з формул:

$$\xi = h_{\text{пл}} / h_{\text{max}}, \quad P = \alpha_1 h^2, \quad P = \alpha_2 (h - h_{\text{пл}})^2. \quad (6.14)$$

11) Розраховують відношення пружної до пластичної енергії.

Таблиця 6.2 – Результати розрахунків

Матеріал	Al, відпал	Al, деформ	Cu, відпал	Cu, деформ	Fe, відпал	Fe, деформ
S,						
h_s , мкм						
h_c , мкм						
A_c , мкм						
E_r , ГПа						
ν						
E , ГПа						
H , МПа						
H_v , МПа						
R						
$U_{\text{пр}}$						
$U_{\text{пл}}$						
$U_{\text{пр}}/U_{\text{пл}}$						

12) Порівнюють співвідношення енергій для одного матеріалу в різних станах та для різних матеріалів у деформованому та відпаленому станах.

13) Роблять висновки стосовно впливу стану та характеристик матеріалу на рівень визначених механічних властивостей.

Оформлення звіту та порядок захисту роботи

Лабораторна робота починається з лекції провідного спеціаліста в даній області й стосується теоретичних основ та фізики кінетичного індентування. Експериментальна частина виконується під керівництвом спеціаліста відповідної лабораторії. Всі розрахунки студенти виконують самостійно у відведений для цього час.

Перед виконанням роботи студенти розбиваються на шість бригад. Кожна бригада обробляє одну $P-h$ діаграму. Після розрахунку всіх необхідних характеристик, студенти порівнюють отримані значення з даними з довідкової літератури. Для відповіді на п.13 попереднього розділу, необхідно порівняти дані від всіх досліджуваних матеріалів.

В протоколі лабораторної роботи має бути:

- назва роботи та її мета,
- короткі теоретичні відомості (суть методу кінетичного індентування, фізичні основи методу, можливості методу),
- необхідні вихідні дані, включно з маркою випробовувальної машини, швидкістю навантаження зразка, розмірами зразка, маркою досліджуваного матеріалу тощо,
- $P-h$ діаграма відповідного зразку,
- таблиця з результатами розрахунків механічних характеристик та їх похибок,
- інші необхідні дані,
- висновки щодо рівня визначених механічних характеристик матеріалів та точності отриманих результатів.

Здача лабораторної роботи відбувається на наступному занятті, або у визначений викладачем час.

Контрольні запитання

1. Яка головна особливість кінетичного індентування?
2. Отримані мікротвердість і модуль Юнга матеріалу співпадають з табличними значеннями? Якщо ні, то чому?
3. Як механічна обробка впливає на величину модуля Юнга металу?
4. Проаналізувати похибку отриманих значень.
5. Як можна зменшити цю похибку?
6. Як змінюється співвідношення пружної та пластичної енергії, що потрапляє в ґратку під час деформації зі зміною стану матеріалу?

Перелік літератури

Основна література:

1. Гуляев А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
2. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение / Ю.М. Лахтин, В.П. Леонтьева – М.: Машиностроение, 1990. – 528с.
3. Горелик С.С. и др. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Н.Л. Расторгуев: Учеб. Пособие для вузов. -3-е изд. доп. и перераб. –М.: «МИСИС», 1994. -328 с.
4. Русаков А.А. Рентгенография металлов / А.А. Русаков. Учебник для вузов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
5. Гладких Л.И. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент /Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т.Пугачёв: Учеб. Пособие. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. – 304 с.
6. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С.И. Булычев, В.П. Алехин. – М., 1990.

Додаткова література:

7. Петржик М.И., Штанский Д.В., Левашов Е.А. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей. // Материалы X Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России». - М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2004. – С. 311 – 318.

8. Федосов С.А., Пешек Л. Определение механических свойств материалов микроиндентированием: Современные зарубежные методики. - М.: Физический факультет МГУ, 2004. - 100 с.
9. Б. А. Галанов, О. Н. Григорьев, Ю. В. Мильман, И. П. Рагозин. Определение твердости и модуля Юнга по глубине внедрения пирамидального индентора. // Проблемы прочности. - 1983, №11.
10. Головин Ю.И., Тюрин А.И. // Письма в ЖЭТФ. - 1994. - Т.60, №10. - С.722-726.
11. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Иволгин В.И., Коренков В.В. // Журн. техн. физики. - 2000. - Т. 70, №5. - С.82-91.
12. Pharr, G.M.; Oliver, W.C.; Brotzen, F.R. On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation. // *Journal of Materials Research*. – 1992. - V. 7, n. 3. - P. 613-617.
13. Farber B.Ya., Orlov V.I., Heuer A.H. // *Phys. Stat. Sol.(A)*. - 1998. - V.166, №1. - P.115-126.
14. Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Farber B.Y. // *J. Mater. Sci.* - 2002. - V.37. - P.895-904.
15. Pethica J.B., Hutchings R., Oliver W.C. // *Phil. Mag.A*. - 1983. - V.48, №4. - P.593-606.
16. Rozhanskii V.N., Velednitskaya M.A. // *Phys. Stat. Sol.(A)*. - 1971. - V.8, №2. - P.551-564.
17. Oliver W.C., Pharr G.M. // *J. Mater. Res.* - 1992. - V.7, №6. - P.1564-1583.
18. Калмакова Анастасия Викторовна Исследование физико-механических свойств материалов методом кинетического индентирования с использованием автоматизированного комплекса: Дис. канд. техн. наук : 05.02.01. - Москва, 2006. - 224 с. РГБ ОД, 61:06-5/1549.
19. http://vivovoco.ibmh.msk.su/VV/JOURNAL/NATURE/04_03/CONTACT.htm.

ДОДАТОК А

Діаграми навантаження, отримані в результаті експерименту

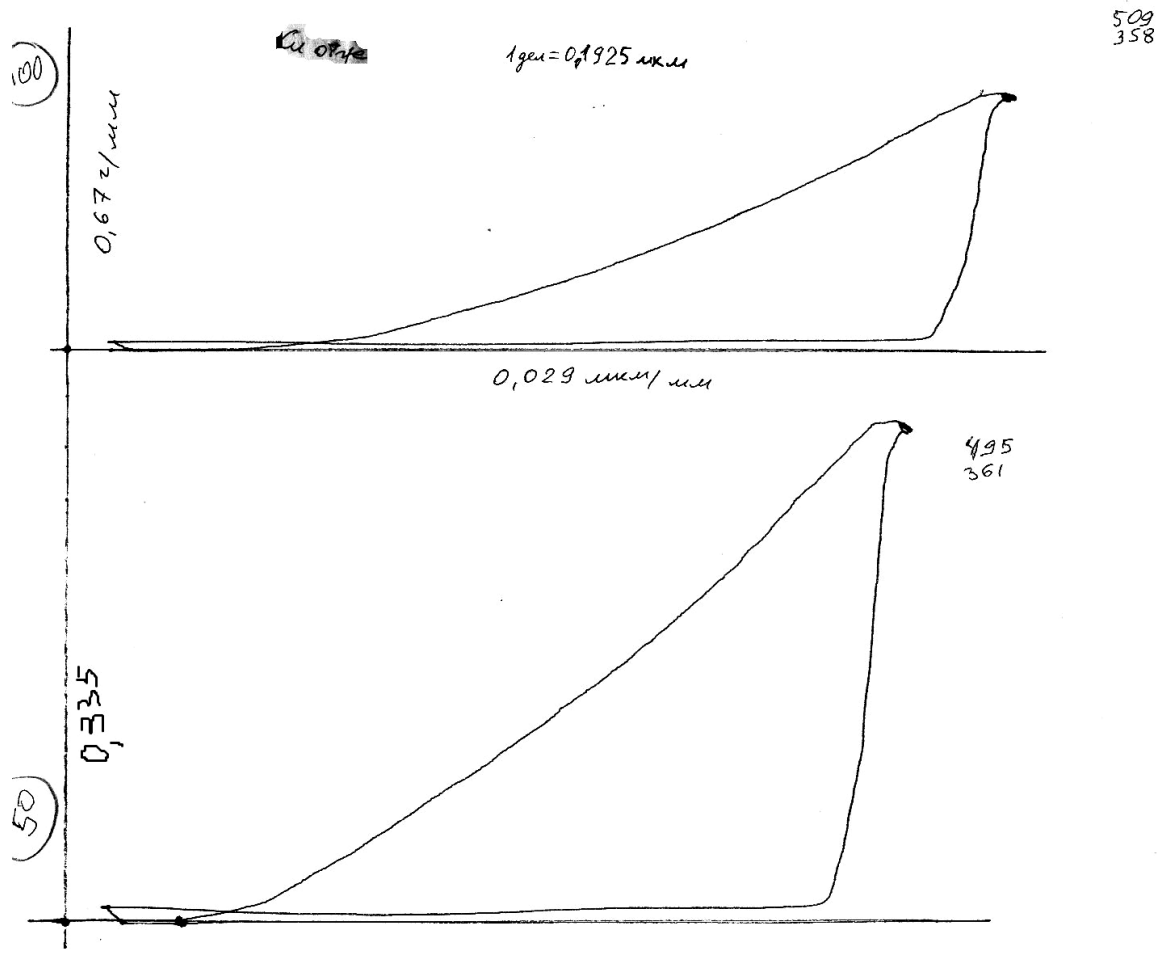


Рисунок А.1 – Діаграма навантаження для міді (після відпалу).

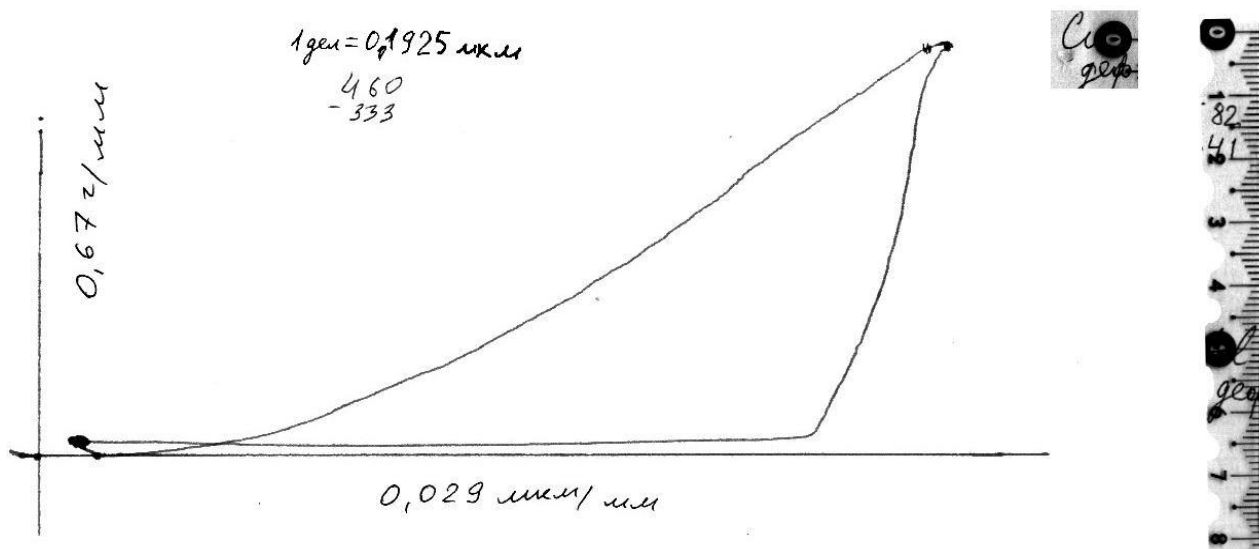


Рисунок А.2 – Діаграма навантаження для міді (після ударного навантаження).

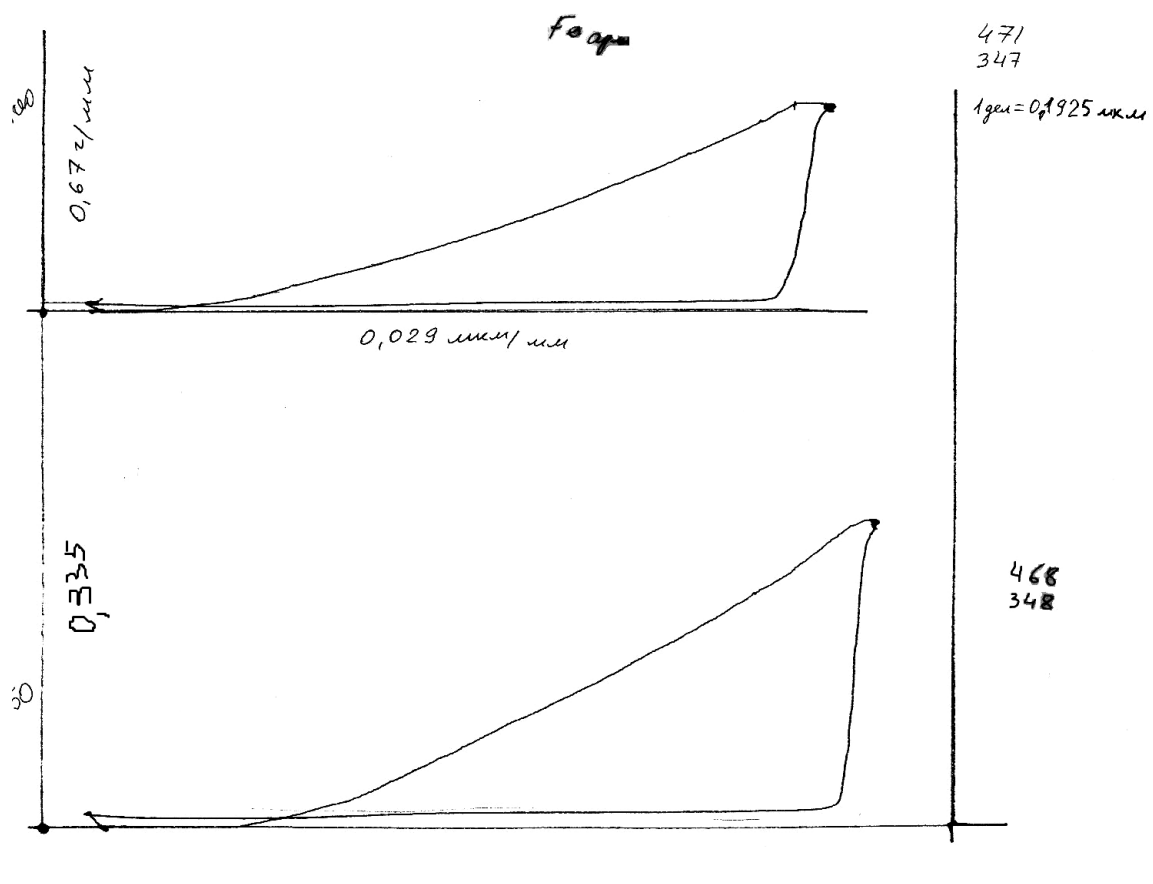


Рисунок А.3 – Діаграма навантаження для карбонільного заліза.

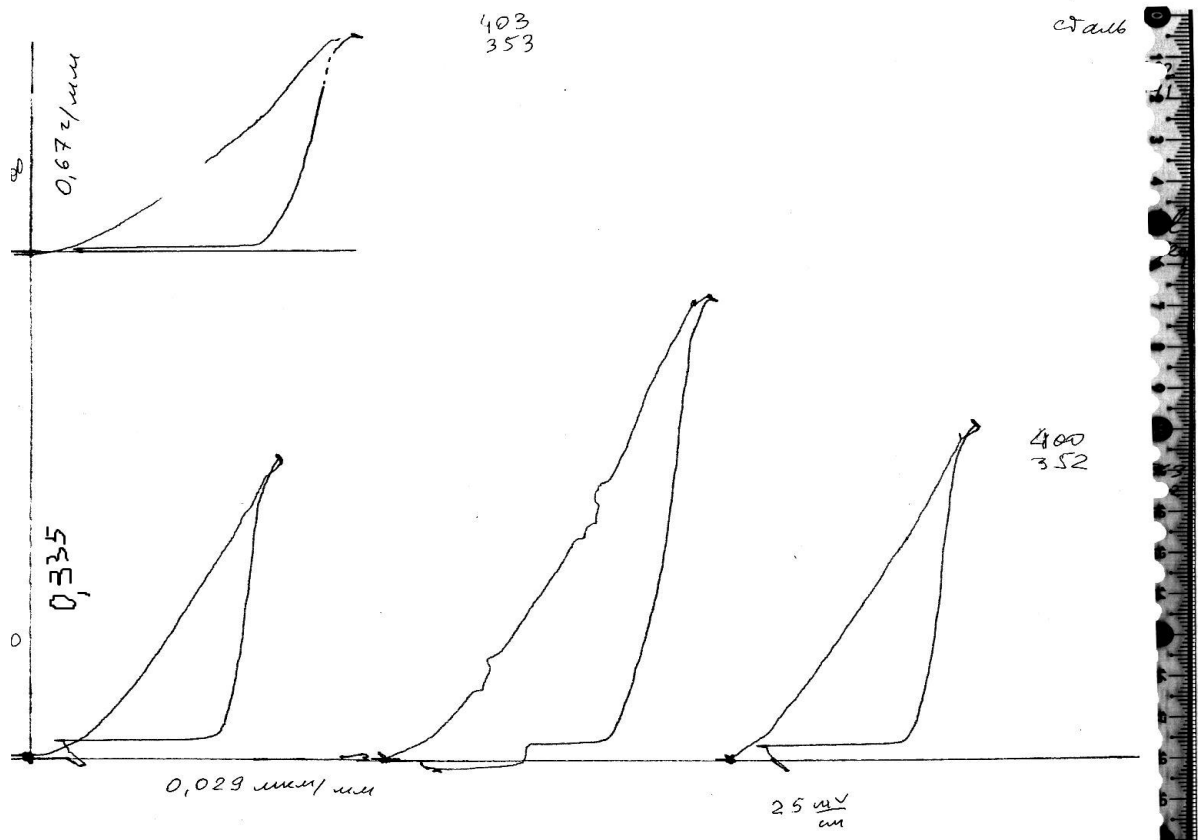


Рисунок А.4 – Діаграма навантаження для сталюного дроту.

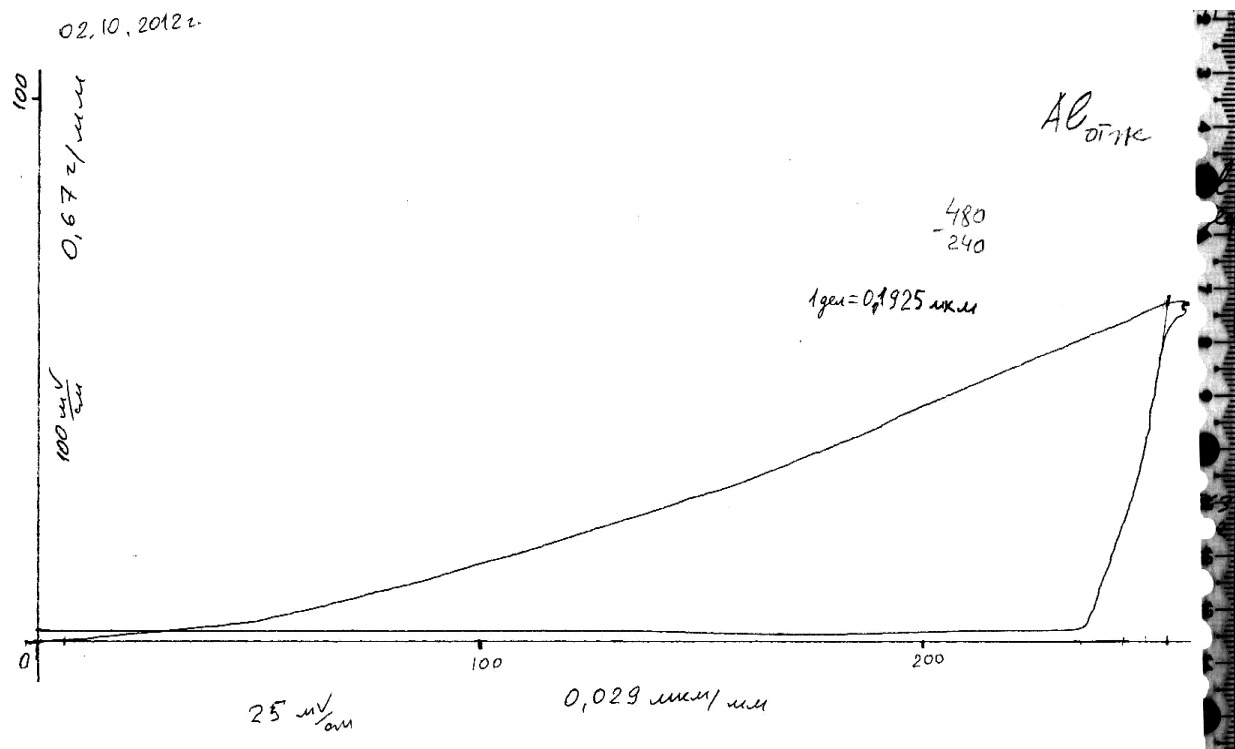


Рисунок А.5 – Діаграма навантаження для алюмінієвого дроту після відпалу.

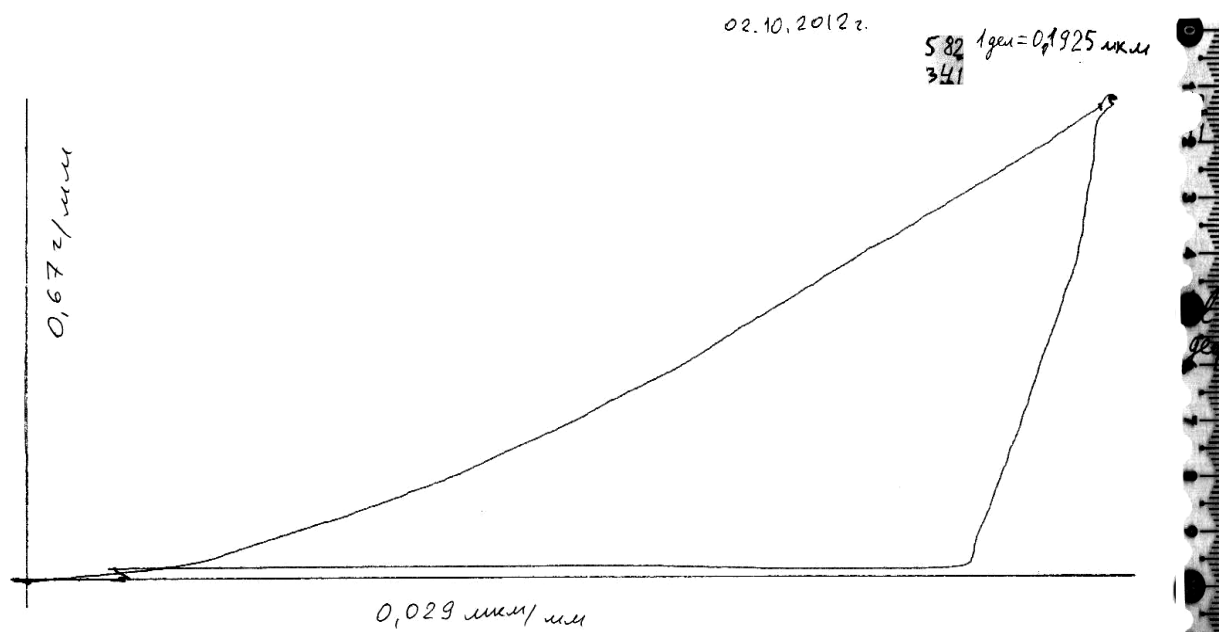


Рисунок А.6 – Діаграма навантаження для деформованого алюмінієвого дроту.

ДОДАТОК Б

Табличні значення механічних характеристик матеріалів

Матеріал	Модуль Е, ГПа	Коефіцієнт Пуассона, ν	Мікротвердість, МН/м ²
Алмаз	1160	0,07	980 000
Al, відпал	70	0,31-0,35	167
Al, деформ.			300
Co			1043
Cr			1060
Cu, відпал	108	0,34	360
Cu, деформ.	123	0,36	
Fe, відпал	210	0,28	608
Fe, деформ.			800-1200
Mo			1530
Ni			638

Середня мікротвердість матеріалів (при 20° С):

матеріал	Мікротвердість, МН/м ²
кубічний нітрид бора	91 000
карбід бора	39 000
карбід кремнію	29 000
електрокорунд	19 800
твердий сплав ВК8	17500
сплав ЦМ332	12 000
сталь Р18	4 900
сталь ХВГ	4 500
сталь 50	1 960

З ростом температури твердість матеріалів знижується: наприклад, при нагріві електрокорунду від 20 до 1000 °С його мікротвердість знижується від 19800 до 5880 МН/м².

Лабораторна робота № 7
Визначення тріщиностійкості матеріалів
при випробуваннях на позацентровий одновісний розтяг
з використанням універсальної розривної
серво-гідравлічної машини INSTRON

Під редакцією к.ф.-м.н. Зацарної О.В.
(ст.наук.співр. відділу фізики міцності та пластичності
Інституту Металофізики НАН України)

Мета роботи: Опанувати методику проведення випробувань на одновісний позацентровий розтяг. Набути практичного досвіду проведення випробувань на одновісний позацентровий розтяг зразків. Визначити рівень механічних характеристик досліджуваних сталей.

Робоче завдання. Для досягнення мети протягом лабораторної роботи необхідно виконати наступні завдання:

- Ознайомитися з конструкцією та принципом роботи універсальної розривної серво-гідравлічної машини INSTRON,
- Опанувати методику проведення стандартних випробувань на одновісний розтяг та методику випробувань на позацентровий розтяг,
- Провести випробування на позацентровий розтяг для визначення рівня K_{IC} запропонованих матеріалів.

Об'єкти дослідження. Для досліджень використовують зразки легуваних сталей різного технологічного призначення.

Теоретичні відомості

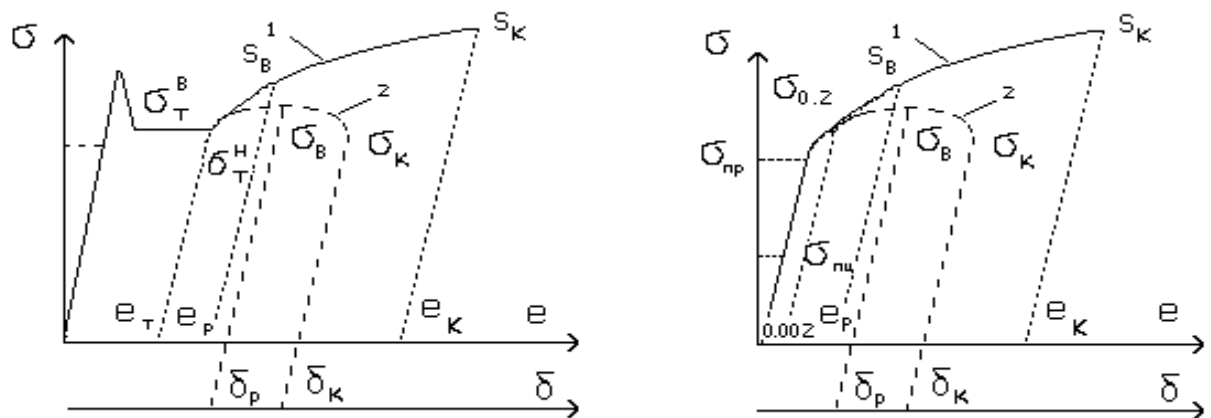
4. Сутність методу одновісного розтягу

На сьогоднішній день випробування на одновісний розтяг є найбільш поширеними серед інших механічних випробувань, оскільки вони дозволяють у межах одного методу отримати механічні характеристики в умовах пружної та пластичної деформації матеріалу, а також, значення напруження руйнування та величини критичної деформації. До переваг цього

виду механічних випробувань слід також віднести простоту методик та досить високу точність визначення напружень та деформацій.

Методики випробувань на розтяг стандартизовані. Є окремі стандарти на випробування при кімнатній температурі (ГОСТ 1497-73), при підвищених до 1473 К (ГОСТ 9651-73) і низьких (від 273 К до 173 К) температурах (ГОСТ 11150-75). В них сформульовані визначення характеристик, оцінюваних при випробуванні, подані типові форми і розміри зразків, основні вимоги до устаткування, методика проведення випробування і розрахунку результатів. Існують аналогічні стандарти й в інших країнах. Наприклад ASTM 1921 – стандарт для проведення випробувань, що діє в США.

Безпосередньо в процесі випробувань записуються діаграми навантаження зразка в координатах «навантаження – видовження». Ці діаграми є вихідними для побудови діаграм деформації та визначення характеристик міцності і пластичності, які в залежності від методики обробки експериментальних даних поділяються на умовні та істинні (див. рис. 7.1). В залежності від властивостей матеріалу ці діаграми можуть мати «зуб» та полицю плинності (див. рис.7.1, а), або напруження може монотонно зростати при переході від пружної до пластичної деформації матеріалу (див. рис.7.1, б).



а

б

Рисунок 7.1 – Істинні (1) та умовні (2) діаграми деформації матеріалу: а) із «зубом» та полицєю плинності, б) без «зубу» та полиці плинності.

В останні роки все більше поширення одержують статичні випробування на одновісний розтяг зразків з надрізом і тріщиною для

визначення в'язкості руйнування — опору поширенню тріщини (K_{IC}). Ці випробування особливо важливі для високоміцних сплавів, що можуть мати задовільні характеристики пластичності при звичайних випробуваннях, але крихко руйнуватися при наявності надрізів і тріщин в реальних конструкціях.

5. Фізична природа тріщиностійкості

Теоретичною базою випробувань на в'язкість руйнування є механіка руйнування, яка аналізує розподіл напружень біля вершини тріщини. Найбільший розвиток одержали випробування для визначення коефіцієнту інтенсивності напружень K_{IC} (тріщиностійкості). Ця характеристика стала найважливішим кількісним критерієм руйнування високоміцних металевих матеріалів.

Нагадаємо, Дж. Ірвін довів, що напружений стан в кожній точці поблизу верхівки тріщини цілком описується коефіцієнтом інтенсивності напружень K , який характеризує локальне підвищення рівня розтягуючих напружень біля вершини тріщини та інтерпретується як напруження, що діє попереду тріщини вздовж напрямку її поширення на відстані $\pi/2$ мм від верхівки. Існує три типи зміщення поверхонь відносно одна одної при зростанні тріщини, а отже є три моди параметру K (див. рис. 7.2): K_I , K_{II} , K_{III} .

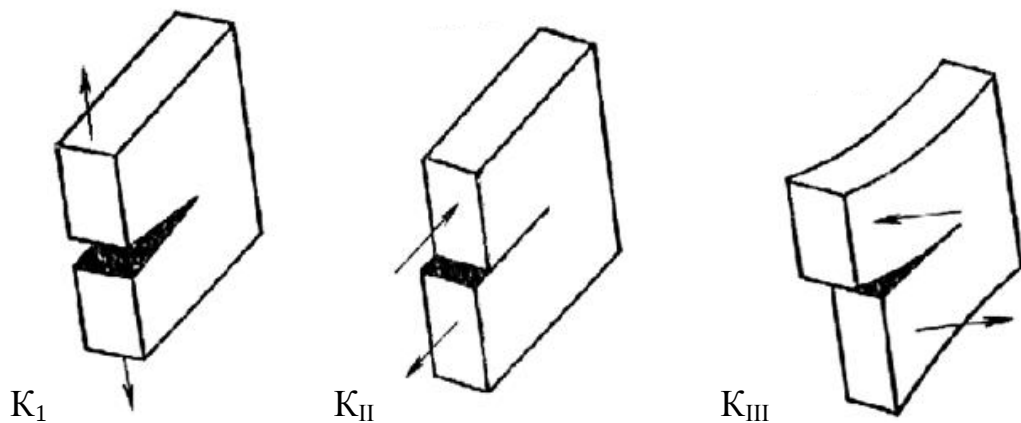


Рисунок 7.2 – Моди коефіцієнту інтенсивності напружень: K_I – тріщина відриву, K_{II} – тріщина зсуву, K_{III} – тріщина крутіння.

Найпоширенішою є мода K_I . Найчастіше її називають *тріщиностійкістю*. Тріщиностійкість є основною характеристикою механіки руйнування. Вона характеризує здатність матеріалу до опору при розповсюдженні тріщини і визначається з рівняння:

$$K_{1C} = \sigma_p \sqrt{\pi c}, \quad (7.1)$$

де σ_p – напруження руйнування, c – половина довжини тріщини. Чим вище значення тріщиностійкості, тим краще матеріал опирається поширенню тріщини й тим ефективніше протистоїть крихкому руйнуванню. При фіксованій температурі, швидкості навантаження та інших зовнішніх параметрах, K_{1C} є константою матеріалу. Отже, для прогнозування небезпеки руйнування виробу, необхідно за відомою довжиною тріщини та рівнем навантаження розрахувати коефіцієнт інтенсивності напружень та порівняти його з відомою тріщиностійкістю матеріалу.

Використовуючи рівняння Інгліса для визначення рівня максимальних напружень, що виникають на вістрі тріщини:

$$\sigma_{max} = \sigma \left(1 + 2 \sqrt{c/\rho} \right), \quad (7.2)$$

де ρ – радіус при вершині тріщини), можна визначити, що після досягнення тріщиною певних розмірів, значення максимальних напружень перевищують σ_T й біля її вершини виникає зона пластичної деформації. Втім, залежність (7.1) є асимптотичною, а тому справедлива на такій відстані від вершини тріщини, де деформації малі та виконується закон Гука. Крім того, Дж. Ірвіном та Е. Орованом було показано, що з достатньою точністю прогнозувати описаним методом напруження руйнування можна лише за умови, якщо розмір зони пластичної деформації біля вершини тріщини набагато менший за її довжину. Нагадаємо, що область локальної плинності на вершині тріщини має мінімальні розміри, якщо виконується умова, при якій товщина зразка b перевищує певну величину, яка може бути розрахована за формулою:

$$b \geq \beta \left(K_I / \sigma_T \right)^2, \quad (7.3)$$

де σ_T – умовна границя плинності визначена в тих же умовах випробування (температура, швидкість деформації), β – емпіричний коефіцієнт, має різні значення для різних матеріалів, наприклад для мало вуглецевих та низьколегованих сталей $\beta = 2,5$, для аустенітних сталей - $\beta = 5$, для чавунів - $\beta = 0,6$. Зазвичай при розрахунках в експериментальній практиці використовують значення $\beta = 2,5$. В табл. 7.1 наведено допустимі розміри зразків для деяких матеріалів.

Таблиця 7.1 – Вибір товщини зразка для випробувань на в'язкість
руйнування

$\left(\frac{\sigma_T}{E}\right) \cdot 10^{-2}, \text{ МПа}$	b, мм	$\left(\frac{\sigma_T}{E}\right) \cdot 10^{-2}, \text{ МПа}$	b, мм
0,50 та менше	100	0,65 – 0,71	38
0,50 – 0,57	75	0,71 – 0,80	25
0,57-0,62	63	0,80 – 0,95	12
0,62 – 0,65	50	0,95 та більше	6

Було показано, що зона пластичної деформації достатньо мала, поки $\sigma_{max} < 0,6\sigma_T$. Все вищеописане дозволяє застосовувати дані залежності при описі квазікрихкого руйнування, яке характеризується наявністю локальної плинності біля вершини тріщини.

6. Шляхи керування рівнем тріщиностійкості матеріалів

Відповідно до сучасних уявлень, існує два механізми руйнування матеріалу в вершині тріщини: декогезійний та коалесцентний.

При декогезійному механізмі відбувається безпосередній розрив міжатомних зв'язків в вершині макротріщини. За таким механізмом відбувається поширення тріщини в крихких матеріалах (скло, кераміка тощо). Цьому механізму притаманні дуже низькі рівні тріщиностійкості. Нормована гранична величина тріщиностійкості для таких матеріалів становить $K_{IC} / E = 3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^{1/2}$ (див. рис. 7.3).

Руйнування більш в'язких матеріалів відбувається шляхом утворення зародкових тріщин на певній відстані (характеристична відстань X_C) від вершини магістральної тріщини. В цьому випадку магістральна тріщина росте за рахунок злиття (коалесценції) з зародковими тріщинами. При такому механізмі руйнування мінімальний рівень тріщиностійкості на два порядки вищий, ніж при декогезійному механізмі і складає в нормованому вигляді величину порядку $K_{IC} / E = 10^{-4} \text{ м}^{1/2}$ (див. рис. 7.3).

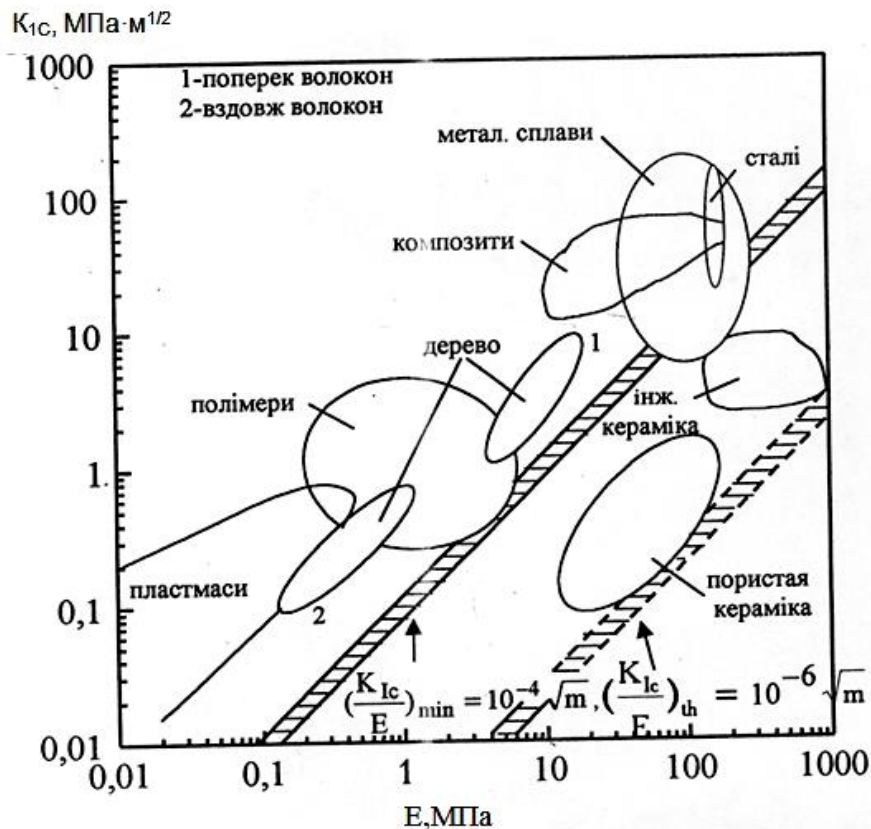


Рисунок 7.3 – Рівні тріщиностійкості типових конструкційних матеріалів.

Отже, як видно з рис.7.3, величина тріщиностійкості змінюється в широкому інтервалі – від $0,01 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для пластмас, до $300 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ для сталей та сплавів. В багатьох випадках можливість застосування матеріалу в тому чи іншому виробі визначається саме рівнем його тріщиностійкості. Так, наприклад, створення керамічних матеріалів з $K_{Ic} = (5-10) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ дозволило використовувати їх в поршневих двигунах та газових турбінах. Для конструкційних сплавів мінімальний рівень $K_{Ic} = (20-30) \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

Як відомо, мінімальний рівень розтягуючих напружень при яких починається втрата зародковими тріщинами рівноваги, визначається величиною опору мікросколу R_{mc} . В свою чергу, R_{mc} залежить від лінійних розмірів елементів мікроструктури. Таким чином виникає можливість поєднати такі важливі характеристики матеріалу, як опір мікросколу R_{mc} , коефіцієнт в'язкості K_B , та показник деформаційного зміцнення n :

$$K_{Ic} \approx \sqrt{X_C R_{mc} K_B^{\frac{1-n}{2n}}} \quad (7.4)$$

де $d < X_C < 10d$, d – розмір зерна.

Відповідно до цієї залежності, основним засобом підвищення тріщиностійкості є подрібнення зерна, оскільки $R_{mc} \sim 1/\sqrt{d}$. Підвищення границі плинності за рахунок твердорозчинного зміцнення призводить до падіння K_B і, відповідно, тріщиностійкості. На зв'язок між K_B та K_{IC} в значній мірі впливає схильність до зміцнення, яка характеризується показником n . Як показано на рис.7.4, високі рівні тріщиностійкості низькоміцних сталей обумовлені їх значною в'язкістю.

Високоміцні сталі мають значно меншу в'язкість K_B , проте й схильність до деформаційного зміцнення в них значно менша. Останнє дозволяє підвищити в них рівень тріщиностійкості шляхом зменшення їх схильності до деформаційного зміцнення.

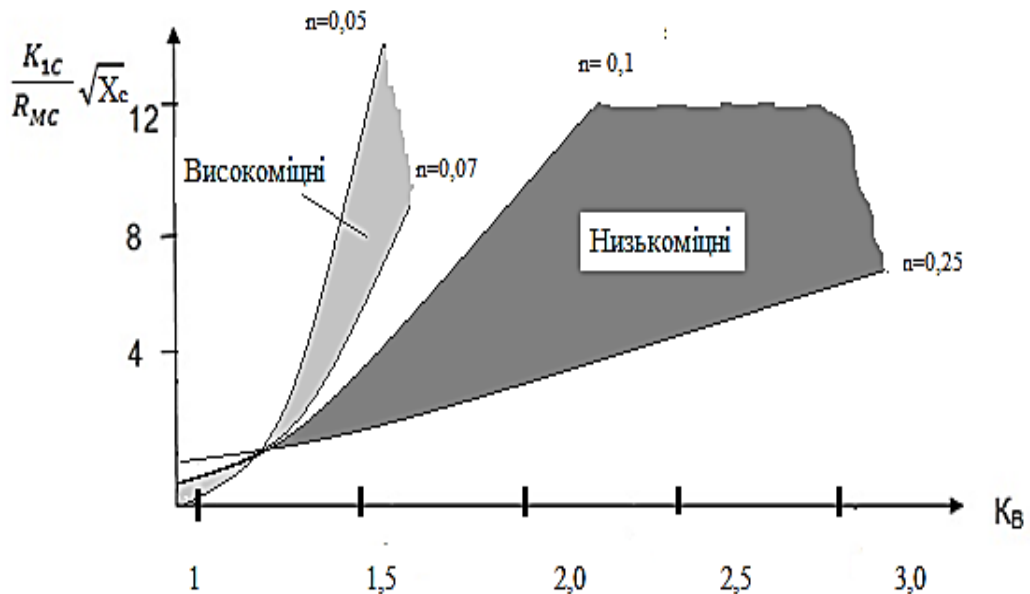


Рисунок 7.4 – Рівні тріщиностійкості сталей.

Принциповою перевагою тріщиностійкості - K_{IC} - в порівнянні з іншими характеристиками граничної міцності (наприклад, σ_B , S_B , S_k при розтязі, t_k при крутінні) є те, що вона враховує і довжину тріщини. Будь-який критерій руйнування виражений через напруження, припускає, що руйнування відбувається миттєво по досягненні цього напруження. Насправді будь-яке руйнування — це результат розвитку тріщини, і тому характеристика граничної здатності до гальмування руйнування повинна включати не тільки напруження, але і довжину тріщини.

Крім того, K_{IC} відрізняється високою відтворюваністю при експериментальному визначенні, незалежністю від форми і розмірів зразків, якщо дотримуються умови правильного проведення випробувань, методика яких фактично стандартизована в міжнародному масштабі. Наприклад, ГОСТ 25.506-85 – «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении», що діє й в Україні.

Методика вирішення експериментального завдання

Випробування для визначення тріщиностійкості проводять переважно за схемою вигину або позацентрового розтягу згідно стандарту (ГОСТ 25.506-85). В обох випадках використовують зразки з прямокутним поперечним перерізом ($b = \frac{1}{2}a$) і однобічним надрізом з $\omega = 30 \div 60^\circ$ довжиною 0,25—0,45 a (див. рис. 7.5 а, б). Крім надрізу, у зразок перед початком випробування повинна бути введена втомна тріщина. Вона ініціюється надрізом і розвивається від його вершини вглиб зразка. Розмір l (див. рис. 7.5) відповідає загальній глибині надрізу, що складається з довжини тріщини і висоти механічно нанесеного надрізу. Відношення l до висоти перетину a повинне бути в межах 0,45—0,55.

Втомну тріщину наносять таким чином, щоб контур надрізу знаходився між прямих, що перетинаються під кутом $20^\circ - 30^\circ$ у вершині тріщини, а її довжина була не менше 1,5 мм (див. рис. 7.6).

Втомні тріщини наносять при знакозмінному розтязі з певним коефіцієнтом асиметрії циклу. При цьому реєструють мінімальні й максимальні навантаження циклу й кількість циклів. Номінальні напруження при максимальному навантаженні циклу мають бути не більше $0,5 \sigma_T$, а рекомендована кількість циклів навантаження - не менше $5 \cdot 10^4$.

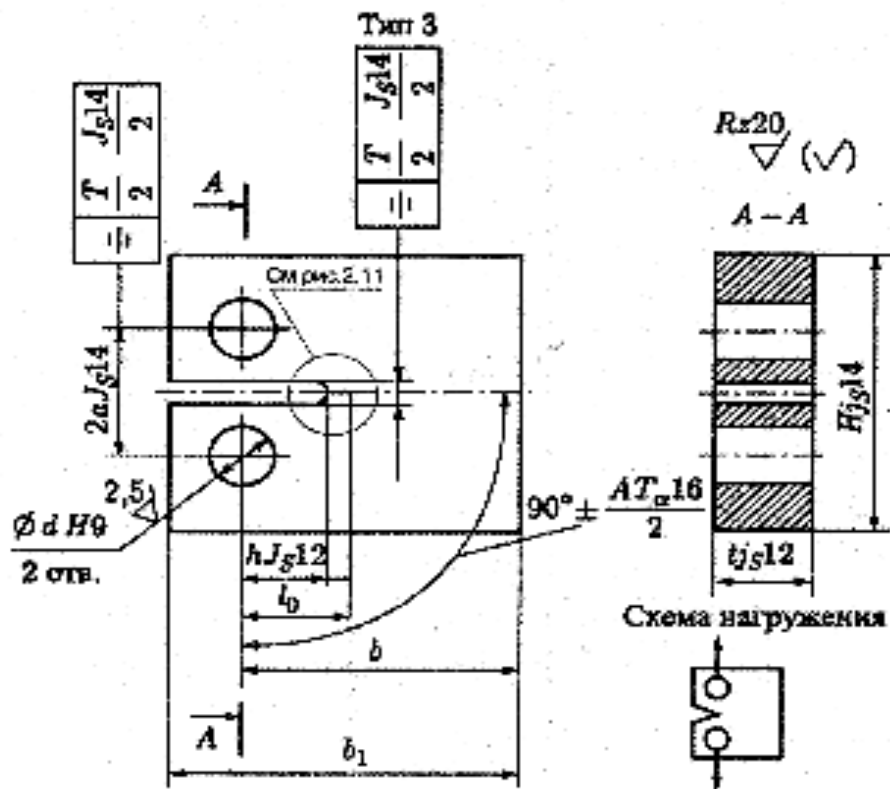
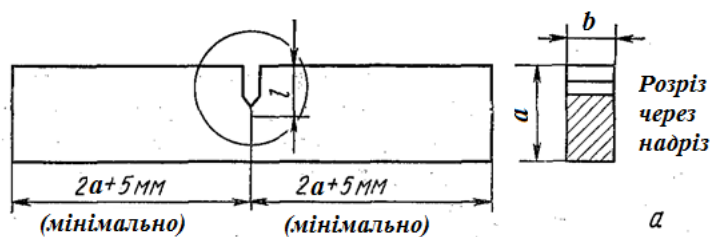
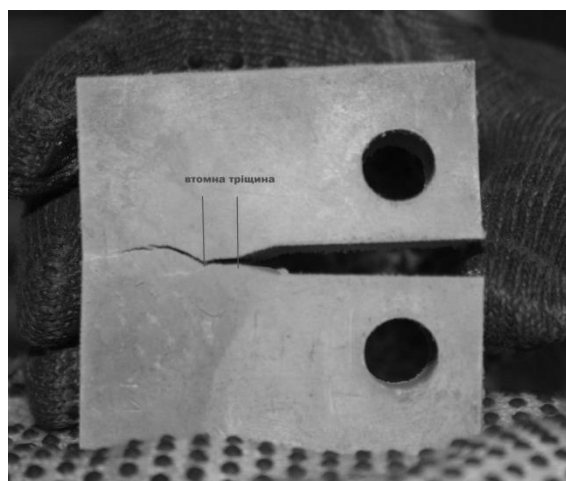
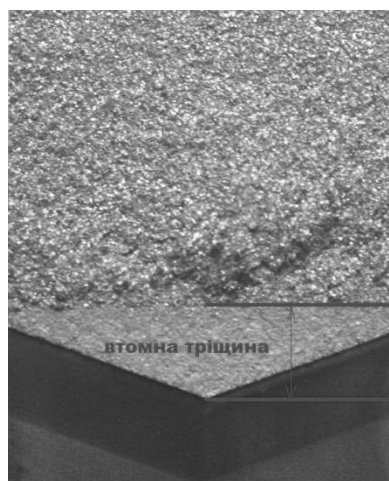


Рисунок 7.5 – Зразки для випробувань на в'язкість руйнування K_{IC} за схемою вигину (а) та позакентрованого розтягу (б).



а



б

Рисунок 7.6 – Втомна тріщина: а – зовнішній вигляд зразку після руйнування, б – фактографічна поверхня.

Співвідношення всіх розмірів зразка, надрізу і тріщини мають у випробуваннях на позacentровий розтяг особливе значення, оскільки вони повинні забезпечити умови плоскої деформації у вершини тріщини й пружно-напружений стан подалі від неї. Тільки в цьому випадку можливо правильне визначення в'язкості руйнування K_{IC} . Основна вимога до розмірів зразка зводиться до того, щоб товщина перетину b була не менше, ніж визначена за формулою (7.3).

Отже, зразки з різних матеріалів і в різних умовах випробування повинні мати різні абсолютні розміри. Ці розміри визначають до випробування, виходячи з відомих значень границі плинності і наближеної оцінки тріщиностійкості.

Розрахунок в'язкості руйнування проводять за діаграмами, отриманими в координатах «навантаження – зсув», типовий вид яких показаний на рис. 7.7. Задача полягає в тому, щоб визначити навантаження P_Q , при якому починається нестабільний (мимовільний) розвиток тріщини.

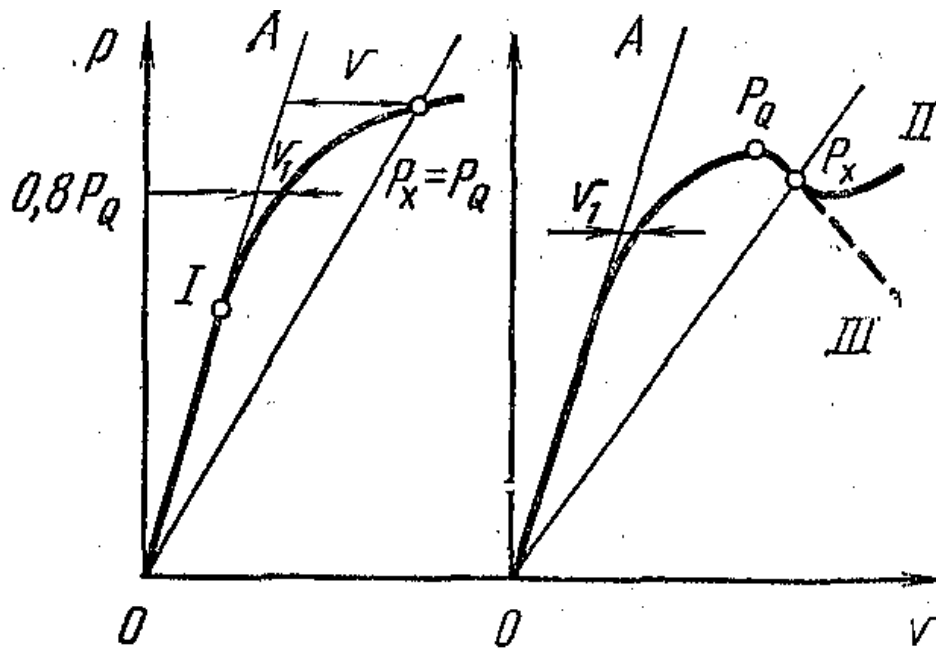


Рисунок 7.7. – Різновиди діаграм випробувань в координатах «навантаження — зсув».

На діаграмах II і III це навантаження відповідає точці максимуму. Якщо ж метал пластичний і діаграма виходить плавною (I), то для уніфікації методики необхідно умовитися, якому відносному зсуву буде відповідати P_Q .

Загальна методика обробки діаграм «навантаження — зсув» зводиться

до наступного (див. рис. 7.7). Через початок координат проводять січну OP_x з нахилом на x відсотків менше, ніж нахил OA - початкової лінійної ділянки пружної деформації. Загальноприйняте значення $x = 5\%$. Визначається навантаження P_x , що відповідає точці перетину проведеної січної з діаграмою. Величина P_Q дорівнює P_x , або іншому невеликому навантаженню, що передуює P_x . Таким чином, для діаграми I: $P_Q = P_x$, а для двох інших - відповідає точці максимуму, що досягається.

Перед розрахунком в'язкості руйнування варто перевірити повноцінність отриманої діаграми. Для цього проводять горизонтальну лінію при $P=0,8 P_Q$ й вимірюють відрізок v_1 між прямою OA і кривою “навантаження — зсув”. Він характеризує нелінійність діаграми й повинен бути менше чверті зсуву v при навантаженні P_x . Якщо $v_1 > 0,25 v$, то нелінійність вважається обумовленою не лише ростом тріщини, але і пластичною деформацією та похибками вимірювань. У цьому випадку правильний розрахунок K_{IC} неможливий, і випробування треба проводити заново, змінивши розміри зразка та усунувши джерело помилок у побудові діаграми “навантаження — зсув”.

Якщо діаграма повноцінна, підраховують коефіцієнт інтенсивності напружень K_Q . Для випробувань за схемами згину і розтягу можна використовувати єдину розрахункову формулу:

$$K_Q = P_Q Y / ab^{1/2} \quad (7.5)$$

Розміри зразка a та b відомі до випробування, величина P_Q визначається по кривій “навантаження — зсув”, а коефіцієнт Y різний для згину і розтягу і визначається співвідношенням сумарної глибини надрізу і тріщини l до висоти перетину зразка b . Існують спеціальні таблиці, за якими цей коефіцієнт можна визначити для будь-якого зразка з відомим відношенням l/b , або його можна розрахувати за формулою:

$$Y = 13,74 \left[1 - 3,396 \left(\frac{l}{b} \right) + 5,839 \left(\frac{l}{b} \right)^2 \right]. \quad (7.6)$$

Після розрахунку K_Q необхідно остаточно перевірити правильність вибору розмірів зразка. Для цього підраховують граничну товщину за формулою (7.3), що повинна бути менше b . У цьому випадку $K_Q = K_{IC}$ й випробування можна вважати закінченим. У протилежному випадку необхідно збільшити розміри зразка, виходячи з отриманого значення K_Q і

провести нове випробування. При цьому для маломіцних і високопластичних матеріалів необхідні розміри перетину зразка можуть виявитися настільки великими, що їхнє виготовлення буде досить проблематичним.

Устаткування, прилади та матеріали

Для випробувань використовують універсальну розривну машину з серво-гідравлічним приводом INSTRON-8802, зовнішній вигляд та схему якої зображено на рис. 7.8.

Жорстка рама машини INSTRON 8802 мінімізує вплив деформації силової конструкції машини на результат досліджень, зменшує кінетичний удар при крихкому руйнуванні зразків з високоміцних матеріалів.

Засоби вимірювання зусиль, деформацій та переміщення поршня мають сертифікати виробника. Для вимірювання осьової деформації при статичному або циклічному навантаженні використовуються аксіальні екстензометри (див. рис.7.9). Точність вимірювання складає 0,001 мм, база від 10 до 50 мм.

Електронна цифрова система зі зворотнім зв'язком використовує канали інформації від датчиків для керування процесом навантаження, збору та обробки експериментальних даних. Цифрова система керування дає великі можливості вибору при плануванні експерименту. Дослідження проводять в жорсткому режимі (контроль за датчиком деформацій) або в м'якому режимі (контроль за датчиком зусиль) в широкому діапазоні швидкостей навантаження.

Спеціалізоване ліцензійне програмне забезпечення дозволяє відслідковувати в реальному часі обрані параметри експерименту, та отримувати в електронному форматі всі стандартні характеристики, які описують поведінку матеріалу в процесі деформування.

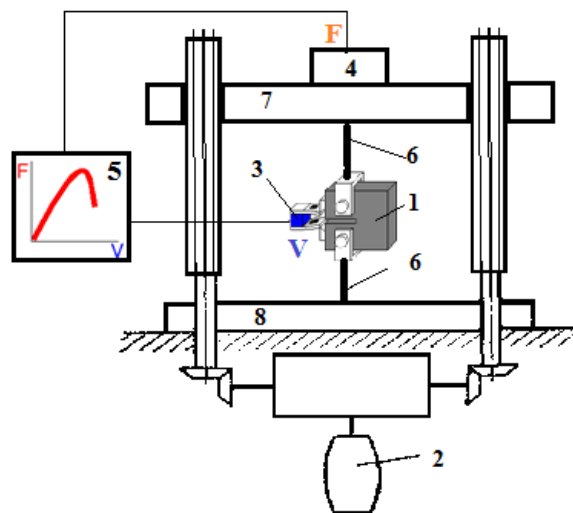
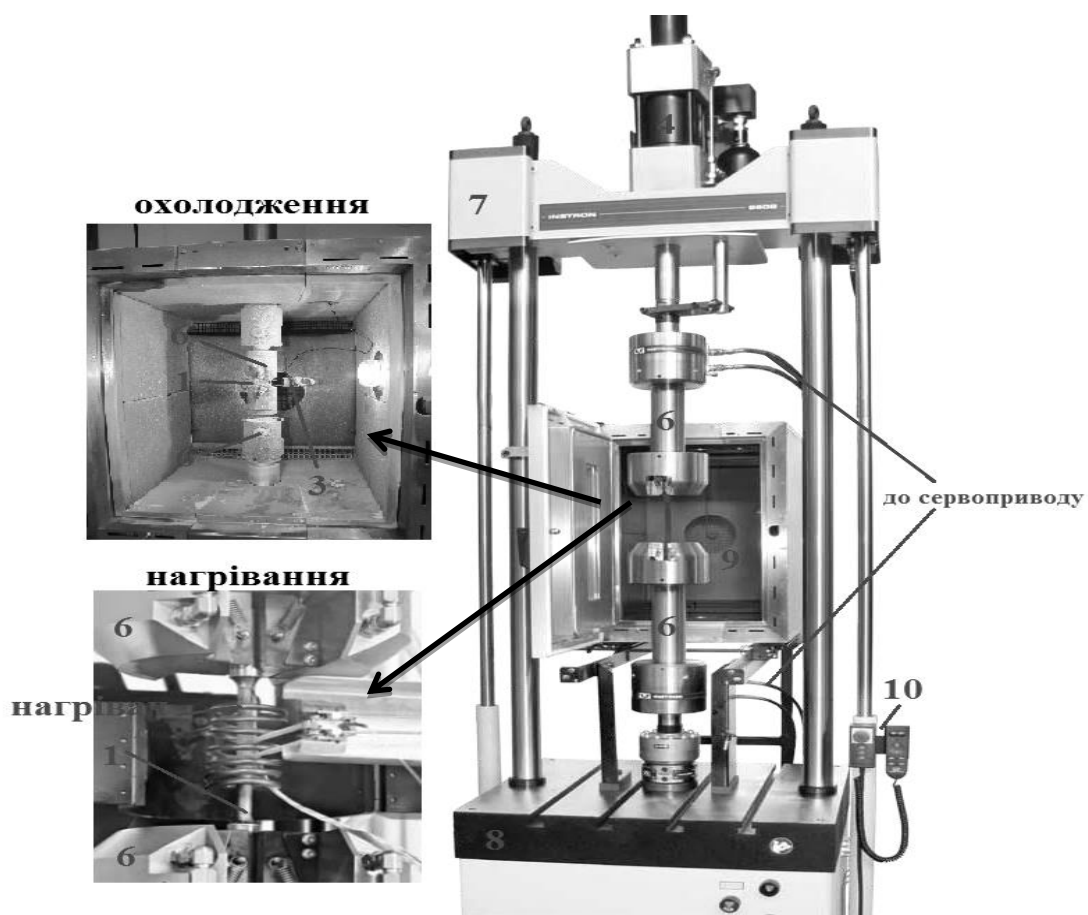


Рисунок 7.8 – Зовнішній вигляд (а) та схема (б) випробувальної машини INSTRON-8802: 1 – зразок, 2 – навантажуючий пристрій, 3 – датчик деформації, 4 – датчик навантаження, 5 – діаграмний пристрій, 6 – захват, 7 – рухома траверса, 8 – нерухома траверса, 9 – захисна камера, 10- блок керування рухом камери та рухомої траверси.

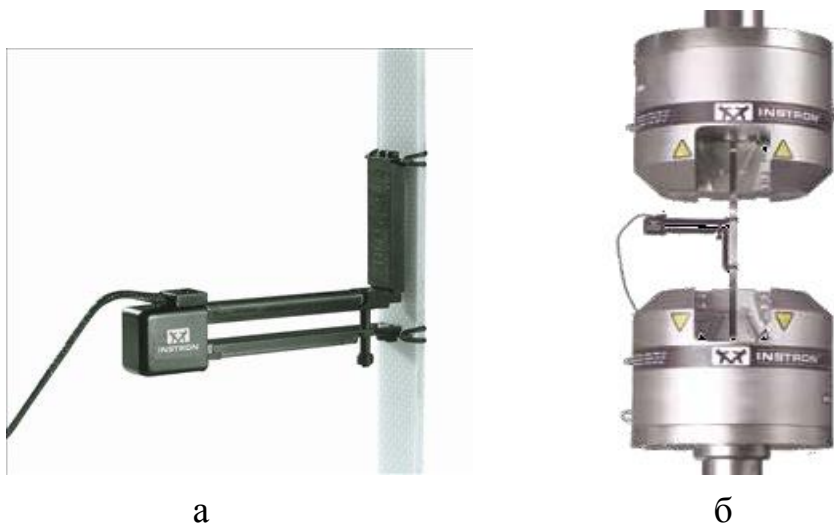


Рисунок 7.9 – Аксіальний екстензометр: зовнішній вигляд (а), розташування в процесі випробувань (б).

Характеристики машини INSTRON 8802:

- Осьова навантажувальна здатність до ± 500 кН.
- Захисна камера надає можливість визначення механічних властивостей матеріалів від $+300^{\circ}\text{C}$ до -150°C .
- Призначений для динамічних, статичних та циклічних випробувань.
- Точність вимірювання навантаження: $\pm 0,05\%$.
- Гідравлічна система підйому і захвату.
- Володіє широким спектром захватів, кріплень, камер, відео екстензометрів, захисних екранів та інших аксесуарів.

Як будь-яка універсальна випробовувальна машина, обладнання INSTRON 8802 дозволяє виконувати не лише дослідження на одновісний розтяг, а й на стиск, трьох- та чотирьох точковий статичний згин, циклічні навантаження. Це можливо за рахунок використання широкого набору додаткових аксесуарів (див. рис. 7.10).

Зразки для випробувань на розтяг, стиск чи циклічне навантаження мають головки різної форми (див. рис. 7.11). Застосування змінних захватів різноманітних форм та розмірів, дозволяє проводити випробування зі зразками, виготовленими у відповідності до великої кількості вітчизняних та світових стандартів (див. рис. 7.12).

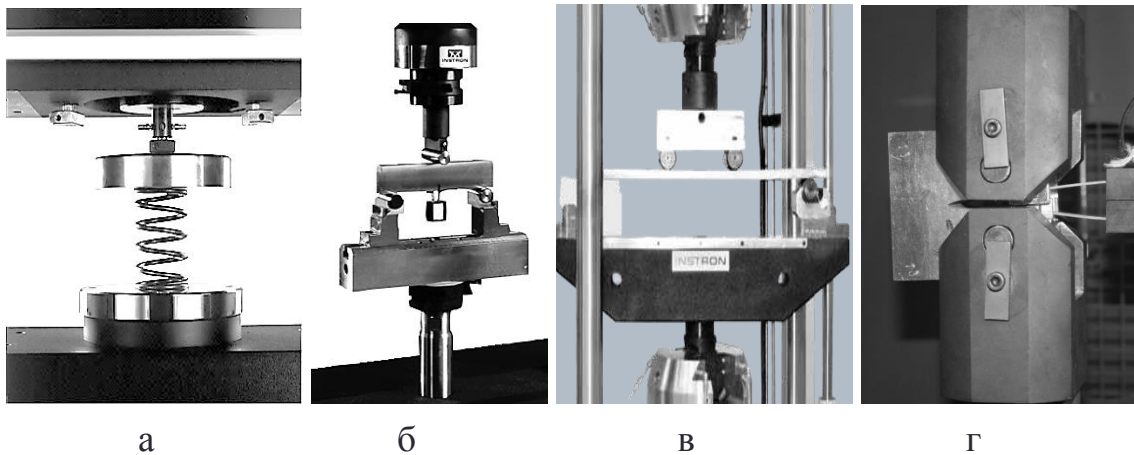


Рисунок 7.10 – Випробовувальна машина INSTRON 8802, обладнана для випробувань на стиск (а), трьох точковий (б) та чотирьох точковий (в) статичний згин, та циклічне навантаження (г).

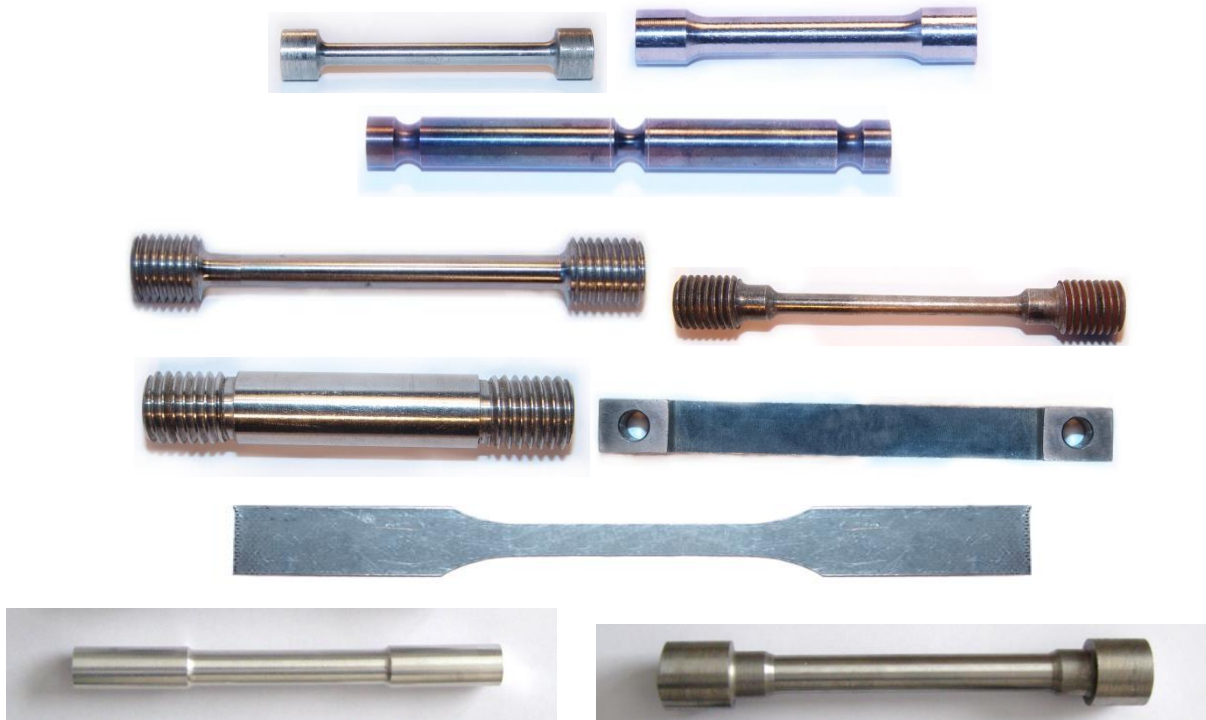


Рисунок 7.11 – Зразки для механічний випробувань з захватами різної форми.



Рисунок 7.12 – Захвати різної форми.

Правила техніки безпеки при виконанні лабораторної роботи

При виконанні лабораторної роботи необхідно дотримуватися стандартних правил безпеки при роботі з обладнанням, наведених у вступі до лабораторного практикуму.

Програма проведення експерименту

Необхідні для аналізу дані отримують при дослідженні сталевих зразків, що знаходяться у відпаленому та деформованому станах.

Для досягнення мети роботи необхідно виконати наступні кроки:

1. Ознайомитися з будовою універсальної серво-гідравлічної машини INSTRON 8802.
2. Опанувати методику проведення вимірювань на позацентровий розтяг.
3. Виміряти розміри зразка.
4. Закріпити зразок у захватах, встановити аксіальний екстензометр.
5. Провести випробування при визначеній швидкості навантаження.
6. Проаналізувати залежність «навантаження-зсув».
7. Розрахувати значення тріщиностійкості.
8. Зробити висновки щодо отриманих результатів.

Опрацювання результатів експерименту

Всі розрахунки виконують для кожного зразка окремо. Отримані результати записують до табл.

- 1) Вимірюють розміри зразка. Результати заносять до табл. 7.2.
- 2) Отримати графік залежності «навантаження-зсув».

Таблиця 7.2 – Розміри зразка для випробувань

a , мм	b , мм	l , мм
----------	----------	----------

3) Визначити за вищеописаною методикою навантаження P_Q , при якому починається нестабільний розвиток тріщини. Результати заносять до табл. 7.3.

4) Проаналізувати нелінійність графічної залежності.

5) Визначити значення коефіцієнту Y за формулою (7.6). Результати заносять до табл. 7.3.

6) Розрахувати значення K_Q за формулою (7.5). Результати заносять до табл. 7.3.

7) Підрахувати граничну товщину зразка за формулою (7.3) та порівняти її з виміряною b . Результати заносять до табл. 7.3.

8) Розрахувати за найденим K_{IC} та напруженню руйнування критичну довжину тріщини. Порівняти її з результатами вимірювань тріщини на зразку. Результати заносять до табл. 7.3.

Таблиця 7.3 – Результати розрахунків

P_Q ,	Y	K_Q ,	$b_{розр}$,	σ_p ,	$l_{кр}$,	$l_{експ}$,
МН		МПа·м ^{1/2}	мм	МПа	мм	мм

9) Спеціалізоване ліцензійне програмне забезпечення Bluehill дозволяє відслідковувати в реальному часі обрані параметри експерименту, та отримувати в електронному форматі всі стандартні характеристики, які описують поведінку матеріалу в процесі деформування. На рис. 7.13 наведено зразки інтерфейсу програмного забезпечення.

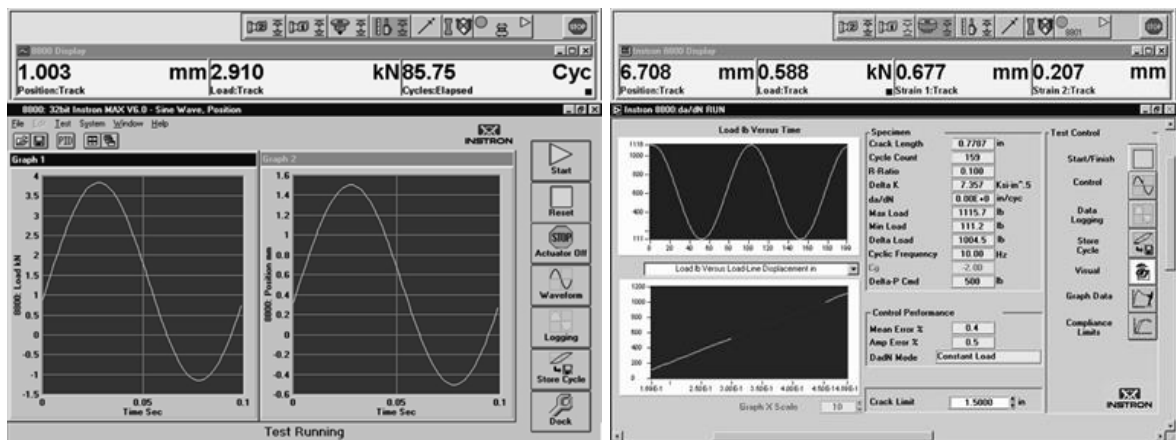
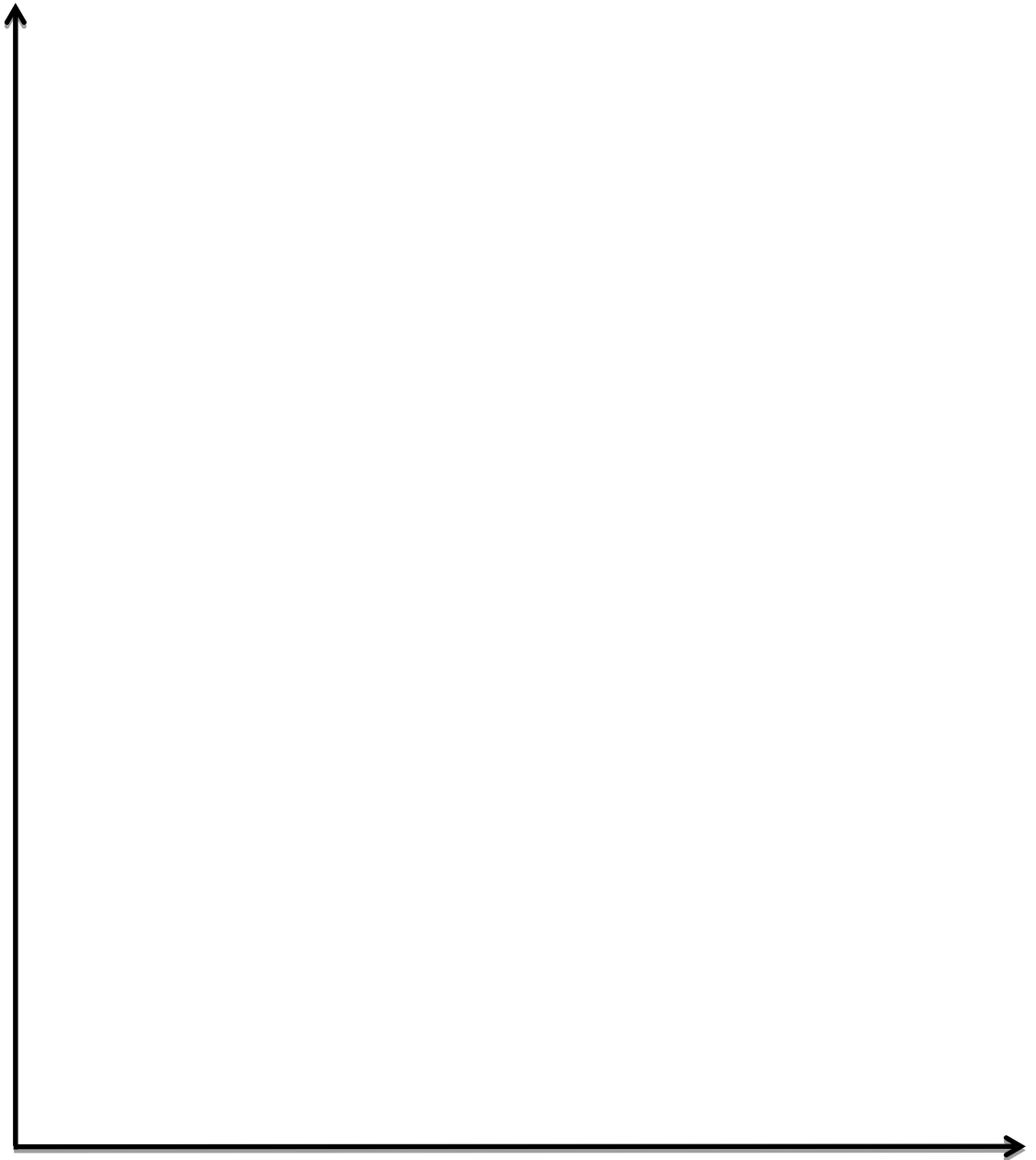


Рисунок 6.13 – Інтерфейс програмного забезпечення Bluehill для циклічних випробовувань.



Оформлення звіту та порядок захисту роботи

Перед виконанням роботи студенти розбиваються на (кількість) бригад. Кожна бригада обробляє результати одного вимірювання. Після розрахунку всіх необхідних характеристик, студенти порівнюють отримані значення з даними з довідкової літератури та порівнюють дані від всіх досліджуваних матеріалів.

Лабораторна робота починається з лекції провідного спеціаліста в даній області й стосується теоретичних основ фізики та механіки руйнування

та тріщиностійкості матеріалів. Експериментальна частина виконується під керівництвом спеціаліста відповідної лабораторії. Всі розрахунки студенти виконують самостійно у відведений для цього час.

В протоколі лабораторної роботи має бути:

- назва роботи та її мета,
- короткі теоретичні відомості,
- необхідні вихідні дані, включно з маркою випробовувальної машини, швидкістю навантаження зразка, розмірами зразка, маркою досліджуваного матеріалу тощо,
- таблиця з результатами розрахунків механічних характеристик та їх похибок,
- інші необхідні дані,
- висновки щодо рівня визначених механічних характеристик матеріалів та точності отриманих результатів.

Здача лабораторної роботи відбувається на наступному занятті, або у визначений викладачем час.

Контрольні запитання

1. Для яких матеріалів застосовують випробування на позацентровий розтяг?
2. Які параметри фіксуються при випробуваннях?
3. Як підбираються захвати?
4. Яка методика нанесення втомних тріщин?
5. Як впевнитися в отриманні достовірних результатів вимірювання?
6. В чому переваги визначення тріщиностійкості матеріалу перед іншими методиками визначення критичних параметрів руйнування?

Перелік літератури

Основна література:

1. В.С. Золоторевский. Механические свойства металлов. М.:Металлургия, 1983. – 352 с.
- 2.

Додаткова література:

3. Д.Н. Карпинский. Экспериментальное определение трещиностойкости образцов / Методические указания к лабораторной работе практикума специализации для студентов специальности «Механика». – Ростов-на-Дону: РГУ, 2003. – 25 с.
4. Справочник по коэффициентам интенсивности напряжений / Под ред. Ю. Мураками в 2-х томах. – М.: Мир, 1990. – 1013 с.

ДОДАТОК А

Таблица 1: Вязкости разрушения некоторых конструкционных материалов при 20°C

Материал	$K_{Ic}, \cdot^{1/2}$	$\sigma_T, \text{МПа}$	$(K_{Ic}/\sigma_T)^2, \text{мм}$
1. Мартенситостареющая сталь	76	1800	1,8
2. Высокопрочная легированная сталь:			
обычная термообработка	98	1460	4,5
повышенный предел текучести	51	1710	0,9
3. Алюминиевый сплав	30	540	3,1
4. Титановый сплав:			
обычная термообработка	73	1060	4,8
повышенный предел текучести	38	1100	1,2
5. Среднеуглеродистая сталь	54	260	43
6. Сталь для сосудов высокого давления	209	470	200

ЗМІСТ

Вступ. Правила техніки безпеки.	3
Лабораторна робота № 1. Отримання вуглецевих нанотрубок та композиційних покриттів на установці іонно-плазмового напилення ННВ-6,6	7
Лабораторна робота № 2. Дослідження вуглецевих нанотрубок методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії	36
Лабораторна робота № 3. Особливості дослідження морфології поверхні нанорозмірних плівок за допомогою атомно - силової мікроскопії	61
Лабораторна робота № 4. Дослідження будови матеріалів за допомогою ядерного магнітного резонансу	90
Лабораторна робота № 5. Встановлення особливостей будови ядер матеріалів за допомогою ядерного гама-резонансу на установці MS1011E.	122
Лабораторна робота № 6. Кінетичне індентування	156
Лабораторна робота № 7. Визначення тріщино-стійкості матеріалів за допомогою випробувань на позацентровий одновісний розтяг з використанням універсальної серво-гідравлічної машини INSTRON . .	178

ГРАФІК
виконання лабораторних робіт

Тижні	Л.р. 1	Л.р. 2	Л.р. 3	Л.р. 4	Л.р. 5	Л.р. 6	Л.р. 7
1	Вступний інструктаж (техніка безпеки та методика виконання робіт)						
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18	Залік						