

**ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

Н. А. Азаренков



**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

Харьков – 2012

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. Н. КАРАЗИНА**

В. Г. Кириченко

Н. А. Азаренков

**ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКОЕ МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ**

*Учебное пособие для студентов старших курсов физических и
физико-технических специальностей, аспирантов и научных
работников*

Харьков – 2012

УДК 669.295:539.143.6

ББК 22.383

К-21

Утверждено к печати решением Ученого совета

Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина

(протокол № 2 от 25 февраля 2011 г.)

Рецензенты: С. Д. Лавриненко. Доктор физико-математических наук–
ННЦ «ХФТИ», В. И. Ткаченко. Доктор физико-математических наук–ННЦ
«ХФТИ»

К-21 Кириченко В. Г., Азаренков Н. А., Ядерно-физическое металловедение
сплавов циркония.- Х.:ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. - 405с.–209 ил.
ISBN 978-966-623-493-6

В пособии изложены основы нового раздела физического металловедения циркония – ядерно-физического металловедения сплавов циркония. В качестве ядерно-физического метода исследования сверхтонких взаимодействий применяли ядерный гамма–резонанс (эффект Мессбауэра). Приведены результаты ядерно-физического исследования сплавов циркония, подвергнутых комплексной термомеханической обработке, моделированию трансмутационных превращений, облучению и коррозии. Обсуждаются перспективы модифицирования поверхности твердых тел и структурно-фазовых превращений в сплавах циркония.

Для студентов старших курсов, аспирантов и научных работников.

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2012

© В. Г. Кириченко, Н. А. Азаренков, 2012

© Дончик И. Н., макет обложки, 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ГЛАВА 2.	ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТАЛЛАХ	127
§ 2.1.	Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах	129
§ 2.2.	Электронный парамагнитный резонанс	133
§ 2.3.	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)	139
§ 2.4.	Возмущенные угловые корреляции ядерного гамма- излучения	144
§ 2.5.	Ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия	148
§ 2.6.	Техника эксперимента: методы измерения, детекторы	158
§ 2.7.	Техника эксперимента: методы приготовления, термомеханической обработки, облучения и коррозионных испытаний сплавов циркония	174
	<i>Литература</i>	185

ГЛАВА 2.

ЯДЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ СВЕРХТОНКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТАЛЛАХ

*И вот конь вороной,
и на нем всадник,
имеющий меру в руке своей...*

Откр. VI, 5.

Сверхтонкие взаимодействия (СТВ) – это взаимодействия ядерной подсистемы с электронной подсистемой в конденсированных средах, которые проявляются в смещении и расщеплении ядерных спектров. Экспериментальная регистрация СТВ и изучение сверхтонких взаимодействий в твердых телах производится с помощью ядерно-физических методов.

К ядерно-физическим методам относятся ядерный гамма-резонанс (ЯГР, или эффект Мессбауэра), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), метод возмущенных угловых корреляций (ВУК), метод электрон-позитронной аннигиляции (ЭПА), метод ориентированных ядер (ОЯ) и ряд других.

Методы изучения СТВ являются достоверными источниками информации о следующих характеристиках твердых тел:

- ◆ спиновая и электронная плотности в твердых телах;
- ◆ локальное окружение ядер-зондов;
- ◆ динамика кристаллической решетки;
- ◆ структурные и фазовые превращения в конденсированных средах;

◆ диффузионные и миграционные процессы в условиях внешних воздействий (облучение, коррозия, давление);

◆ магнитная структура твердых тел и магнитные явления в твердых телах.

Ядерно-физические методы находят широкое применение в ядерной технике и ядерных технологиях в таких областях:

- ядерные технологии в энергетике.
- реакторное материаловедение.
- физика радиационных явлений.
- ядерная медицина и ядерная биология.
- экология ядерных технологий и ядерного топливного цикла.
- менеджмент в сфере ядерных технологий.

Экспериментальные методы регистрации СТВ, в частности ядерный гамма-резонанс (эффект Мессбауэра), широко применяются при решении многих проблем и задач физики твердого тела и физического материаловедения, проблем физики радиационных повреждений и реакторного материаловедения [1-15].

Значительный научный и прикладной интерес вызывает изучение СТВ в конструкционных материалах ядерной энергетики в связи с проблемой повышения радиационной и коррозионной стойкости материалов, таких как сплавы циркония, хрома, ванадия, железа и никеля, аустенитные и ферритные коррозионностойкие стали, керамические и неорганические материалы.

Получаемая посредством СТВ информация специфична тем, что она характеризует локальные свойства твердых тел в ядерном и атомном масштабе с уникально высоким энергетическим разрешением $\Delta E/E$, достигающим $10^{-14} - 10^{-16}$ для некоторых мессбауэровских изотопов (например, Fe^{57} , Zn^{67}).

Это становится возможным вследствие кооперативного характера взаимодействия системы ядер или ядер-зондов с окружающей их электронной и спиновой плотностью в твердом теле.

Материаловедение развивается в условиях жестких требований к эксплуатационным характеристикам конструкционных материалов ядерной энергетики. Поэтому особое значение и ценность приобретают ядерно-физические методы исследований, позволяющие проведение научно-технических разработок на основе анализа экспериментальных данных о ранних стадиях образования, формирования и эволюции микро- и наноструктуры материалов.

§ 2.1. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах

Тот, кто на заре юности

или после долгих метаний

сумеет увидеть некие знаки...

Блаженный Августин (354–430)

Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах можно разделить на электрическое монопольное, электрическое квадрупольное и магнитное дипольное взаимодействие.

В случае наблюдения эффекта Мессбауэра первое взаимодействие проявляется в виде изомерного сдвига мессбауэровских спектров, измеряющего зарядовую электронную плотность в области ядра $|\psi(0)|^2$.

Второе обусловлено тензором градиента электрического поля (ГЭП) в области ядра. Для расчета $|\psi(0)|^2$ и полного ГЭП в металлических кристаллах нужны детальные сведения об s-, p- и d-волновых функциях электронов и

самосогласованный учет взаимного влияния внутриатомных и межатомных электронных взаимодействий.

Магнитное сверхтонкое взаимодействие является суммой нескольких вкладов, определяемых взаимодействием магнитного момента ядра со спиновой электронной плотностью электронов проводимости, орбитальными моментами электронов, спиновой электронной плотностью электронов собственного ионного остова.

Запишем выражение для СТВ-гамильтониана в виде разложения в ряд:

$$H = H(E0) + H(M1) + H(E2) + \dots, \quad (2.1)$$

где первый член $H(E0)$ связан с электрическим монопольным, второй – $H(M1)$ – с магнитным дипольным, третий – $H(E2)$ – с электрическим квадрупольным взаимодействием. Первый и третий члены определяются полной энергией электростатического взаимодействия ядра с зарядом Ze с окружающими ядро зарядами электронов ионного остова и электронов проводимости, а также других ионов. Первый член относится к электростатическому взаимодействию сферически распределенного ядерного заряда с зарядом s-электронов, вероятность проникновения которых в область ядра конечна (в отличие от p- и d-электронов).

Электрическое монопольное взаимодействие равно

$$H_m = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \langle r^2 \rangle |\psi(0)|^2 \quad (2.2)$$

Взаимодействие H_m сдвигает уровень энергии ядра, по сравнению со случаем точечного ядра, для которого $\langle r^2 \rangle = 0$. Сдвиг пропорционален среднему значению квадрата радиуса ядра и плотности вероятности нахождения электронов на ядре, т. е. электронной плотности на ядре.

Электрическое квадрупольное взаимодействие H_Q описывает

взаимодействие между ГЭП и квадрупольным моментом ядра:

$$H_Q = \frac{1}{4} e V_{zz} Q \frac{3m^2 - J(J+1)}{J(2J-1)}. \quad (2.3)$$

Электрическое квадрупольное взаимодействие приводит к расщеплению уровней энергии ядра со спином $J \geq 1$. Расщепление пропорционально величине Q и ГЭП V_{zz} . Состояния с $+m$ и $-m$ обладают одинаковой энергией.

Магнитный дипольный член гамильтониана СТВ является суммой следующих членов:

$$\begin{aligned} H_{M1} = & \frac{16\pi}{3} \mu_3 \gamma_N \hbar \sum_i \vec{I} \vec{S}_i \delta(\vec{r}_i) + \\ & 2\mu_3 \gamma_N \hbar \sum_i \left\{ \frac{\vec{I} \vec{S}_i}{r_i^3} - \frac{3 \vec{I} \vec{r}_i \vec{S}_i r_i}{r_i^5} \right\} + \\ & \frac{\gamma_N e \hbar}{mc} \sum_i \frac{\vec{I}_i \vec{L}_i}{r_i^3}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Здесь μ_B – магнетон Бора, γ_N – ядерный магнетон, $\vec{I}, \vec{S}_i, \vec{L}_i$ – операторы ядерного спина и электронных, спинового и орбитального моментов, соответственно, $\delta(r_i)$ – дельта-функция Дирака, m – масса электрона, c – скорость света, r_i – радиус-вектор i -го электрона. Первый член в (2.4) соответствует контактному взаимодействию Ферми между магнитным моментом ядра и атомным спиновым моментом. Второй связан с диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов ядра и электрона. Третий определяется взаимодействием между ядерным спином и орбитальным атомным моментом. Кроме того, в (2.4) включаются члены, связанные с взаимодействием электронных орбитального и спинового момента с внешним магнитным полем, искажением замкнутых электронных оболочек собственного атома под влиянием внешнего

магнитного поля. Собственные значения энергии магнитного члена гамильтониана СТВ:

$$E_m = -\frac{\mu H m_i}{I}, \quad (2.5)$$

где μ – ядерный магнитный момент, H – суммарное магнитное поле на ядре. Магнитное сверхтонкое взаимодействие приводит к полному снятию вырождения ядерных уровней.

Среднеквадратичные смещения $\langle x^2 \rangle$ и среднеквадратичные скорости $\langle v^2 \rangle$ атомов в твердых телах определяются интегралами по функции распределения частот колебаний атомов твердого тела $J(\omega)$ и не чувствительны к тонким деталям фононного спектра:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{2M} \int_0^\infty \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) \frac{J(\omega)}{\omega} \omega d\omega, \quad (2.6)$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3\hbar}{2M} \int_0^\infty \coth \left(\frac{\hbar \omega}{2kT} \right) J(\omega) \omega d\omega, \quad (2.7)$$

где M – масса атома, k – постоянная Больцмана и проведено усреднение по всем кристаллографическим направлениям.

Величины $\langle x^2 \rangle$ и $\langle v^2 \rangle$ экспериментально могут быть определены методом ЯГР (эффекта Мессбауэра), поскольку в гармоническом приближении теории кристаллов вероятность эффекта Мессбауэра:

$$f = \exp(-\langle x^2 \rangle / \lambda^2), \quad (2.8)$$

где $\lambda = \lambda / 2\pi$ – приведенная длина волны резонансного γ -излучения.

При исследовании температурной зависимости f можно определить среднеквадратичные амплитуды и скорости колебаний атомов, сделать выводы о координационном числе, жесткости связи, влиянии локального окружения, изучить фононный спектр твердого тела.

Если атомы участвуют в диффузионном движении, то линия уширится на $\Delta\Gamma_D$. В случае непрерывной диффузии с коэффициентом D :

$$\Delta\Gamma_D = (2E_0^2/\hbar c^2) D. \quad (2.9)$$

Таким образом, увеличение полуширины линии резонанса в случае ЯГР пропорционально коэффициенту диффузии, т. е. $\Delta\Gamma_D \sim D$, но такая простая зависимость имеет место не всегда. В случае больших значений D имеет место соотношение $\Delta\Gamma_D \sim \sqrt{D}$, и уширение линии носит доплеровский характер.

Для диффузии за счет перескоков атомов из одного положения в другое уширение линии дается формулой

$$\Delta\Gamma_D = 2\hbar/\tau; \quad \tau \approx b^2 6D^2, \quad (2.10)$$

где τ – время локализации атомов; b – расстояние между отдельными перескоками; D – коэффициент диффузии за счет перескоков. Для ^{57}Fe заметное уширение линии должно быть при $\tau \leq 10^{-7}\text{с}$ и $D > 10^{-9}\text{см}^2/\text{с}$.

Рассмотрим основные характеристики некоторых ядерно-физических методов исследования твердых тел.

§ 2.2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)

А гамма-излучение денек повременит.

Владимир Высоцкий

Рассмотрим изолированную частицу, которая обладает механическим моментом количества движения (квантовое число F), соответствующим магнитным моментом μ и помещена во внешнее магнитное поле H . Как

указывалось выше, известно, что магнитный и механический моменты связаны соотношением $\mu = g\mu_0 F$, где μ_0 – электронный или ядерный магнетон, g – фактор расщепления. Во внешнем магнитном поле происходит ориентирование магнитного момента. Проекция магнитного момента на направление H при этом равна $\mu' = m\mu / F$, где m – магнитное квантовое число. Каждой ориентации магнитного момента соответствует своя энергия взаимодействия частицы с магнитным полем $E = -m\mu H/F$. Расстояние между соседними уровнями для всех пар уровней оказывается одинаковым и равным $\Delta E = g\mu_0 H$.

Если теперь парамагнитную частицу подвергнуть воздействию переменного магнитного поля резонансной частоты ν_0 , такого, что величина кванта $h\nu_0$ в точности совпадает с расстоянием между уровнями ΔE , а направление магнитного поля перпендикулярно статическому магнитному полю, то будут происходить переходы между соседними уровнями энергии. При этом условие магнитного резонанса примет вид $h\nu_0 = g\mu_0 H$.

Переходы с нижних уровней на верхние и с верхних уровней на нижние происходят с равной вероятностью. В обычных условиях заселенность нижних энергетических уровней (число частиц с меньшей энергией) больше, чем верхних, поэтому преобладают переходы снизу вверх, сопровождающиеся поглощением энергии. При этом заселенность уровней уравнивается и дальнейшее поглощение радиочастотной энергии прекращается. Однако, если система магнитных моментов всех парамагнитных частиц (спиновая система) может взаимодействовать с «решеткой», к которой относятся все остальные степени свободы парамагнетика, и в результате такого взаимодействия передавать полученную от радиочастотного поля энергию решетке, резонансное магнитное поглощение будет носить стационарный характер и может быть зарегистрировано.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) является одним из проявлений магнитного резонанса, рассмотренного выше, резонансные переходы происходят

между уровнями, которые обусловлены взаимодействием с магнитным полем магнитных моментов электронов (электронных оболочек атомов и ионов).

Методы наблюдения ЭПР. Применяемая в настоящее время методика исследования ЭПР основывается на наблюдении за каким-либо параметром радиотехнической схемы, изменение которого связано с изменением высокочастотного поля и обусловлено ЭПР.

С экспериментальной точки зрения все методы наблюдения ЭПР можно разделить на две большие группы:

- 1) методы исследования ЭПР в микроволновом диапазоне ($10^{10} \div 10^{11}$ Гц);
- 2) методы исследования ЭПР в радиочастотном диапазоне ($10^6 \div 10^9$ Гц).

Наибольшее распространение получили методы первой группы, так как они обладают гораздо большей чувствительностью.

По чувствительности все радиоспектроскопы условно можно разделить на три группы:

- 1) высокочувствительные радиоспектроскопы, с помощью которых может быть обнаружено менее 10^{-9} молей дифенилпикрилгидразила (ДФПГ);
- 2) радиоспектроскопы средней чувствительности – может быть обнаружено $10^{-7} \div 10^{-9}$ молей ДФПГ;
- 3) радиоспектроскопы низкой чувствительности – может быть обнаружено не менее 10^{-7} молей ДФПГ. Дифенилпикрилгидразил является общепринятым калибровочным стандартом при измерении спектров ЭПР. Один миллиграмм ДФПГ содержит примерно $1,5 \cdot 10^8$ неспаренных электронов.

Простые микроволновые радиоспектроскопы. Для изучения электронного парамагнитного резонансного поглощения могут быть использованы прежде всего обычные методы измерения магнитных характеристик вещества. В частности, может быть применен метод стоячих волн. Сущность его состоит в том, что

внесение образца в волноводный тракт изменяет картину стоячей волны: происходит смещение минимумов поля и изменение коэффициента стоячей волны. По изменению этих параметров возможно определение абсолютных значений действительной и мнимой части магнитной восприимчивости χ' и χ'' . Основным недостатком этого метода является низкая чувствительность, громоздкость и невозможность изучения узких линий ЭПР.

Пути повышения чувствительности микроволновых радиоспектроскопов. Основными причинами снижения чувствительности радиоспектроскопов являются недостаточно высокая стабильность сигнала поглощения и большой уровень низкочастотных шумов.

Для того чтобы сигнал был стабильным, необходимо обеспечить высокую стабильность работы всех узлов радиоспектроскопа и, в первую очередь, стабильность частоты генератора и напряжённости магнитного поля.

В спектро스코пах средней чувствительности стабильность частоты обычно обеспечивается за счет электронной стабилизации напряжений и стабилизации тока накала. Применение двухкаскадных электронных стабилизаторов и помещение клистрона в масляную ванну, охлаждаемую водой, приводит к тому, что уход частоты клистрона трехсантиметрового диапазона составляет не более 1 МГц в час, т. е. $\Delta f / f \sim 10^{-4}$. При отсутствии масляной ванны уход частоты может составить более 2 МГц в час.

В радиоспектроскопах высокой чувствительности применяются более совершенные методы стабилизации частоты. Обычно, частота микроволнового генератора привязывается либо к резонансной частоте объемного резонатора высокой добротности, либо к эталонной частоте кварцевого генератора. Измерение частоты производится путем сравнения генерируемой частоты с частотой эталона. Погрешность в определении частоты генератора в этом случае снижается и достигает величин $10^{-6} \div 10^{-7}$.

Стабилизация напряженности магнитного поля обычно осуществляется путем стабилизации тока электромагнита различного типа стабилизаторами тока; нестабильность магнитного поля при этом получается порядка 10^{-4} . Измерение напряженности магнитного поля осуществляется с помощью флюксметров, в которых используется явление протонного резонанса.

Наиболее эффективным способом увеличения чувствительности радиоспектроскопа является снижение влияния низкочастотных шумов детектора путем уменьшения полосы пропускания приёмного устройства или же путем отказа вообще от усиления по низкой частоте.

Увеличение чувствительности достигается также при использовании различных схем наблюдения сигналов ЭПР, выгодных для тех или иных радиоспектроскопов и видов модуляции магнитного поля.

Применение электронного парамагнитного резонанса

Определение ядерных констант. Взаимодействие магнитного момента ядра с внутриатомным магнитным полем H_A приводит к сверхтонкой структуре уровней энергии атома. Направление поля H_A является осью квантования для магнитного момента ядра, поэтому каждый уровень тонкой структуры расщепляется на $(2I + 1)$ подуровней, образуя гипермультиплет (I -спин ядра). Расстояние между компонентами гипермультиплета в первом приближении одинаково.

Поскольку внешнее магнитное радиочастотное поле воздействует только на магнитный момент неспаренного электрона, то при электронных переходах ориентация магнитного момента ядра сохраняется, т. е. выполняется правило отбора $\Delta M_I = 0$.

Сверхтонкая структура состоит из $(2I+1)$ равноотстоящих компонент, поэтому парамагнитный резонанс оказывается идеальным методом для определения спинов ядер. В тех случаях, когда можно вычислить внутриатомное магнитное поле H_A в месте расположения ядра, можно также найти величину

ядерного магнитного момента и ядерного гиромагнитного отношения. Однако очень трудно рассчитать поле H_A , поэтому метод определения магнитных моментов ядер из сверхтонкой структуры спектров ЭПР значительно уступает по точности методу ядерного резонанса. В случае, если ядерный магнитный момент известен, из измерения сверхтонкой структуры спектров ЭПР можно получить точное значение внутриатомного поля, являющегося важной характеристикой электронного состояния атома или иона. Но приведенные рассуждения, из которых вытекает равенство расстояний между линиями сверхтонкой структуры, справедливы лишь в том случае, когда внешнее магнитное поле много сильнее поля, создаваемого самим ядром.

Изучение переходных элементов. Переходные элементы явились самым первым объектом для приложения ЭПР. Характерной особенностью атомов переходных элементов является наличие не полностью заполненных внутренних электронных оболочек.

Имеются два основных направления, по которым происходит изучение свойств переходных элементов методом ЭПР. Первое направление включает в себя анализ положения, расщепления и интенсивности спектральных линий. Такие сведения позволяют вскрыть характер внутриатомных взаимодействий и, следовательно, природу химической связи, а это имеет большое значение для развития теории магнетизма и теории твердого тела. Метод парамагнитного резонанса обладает большим преимуществом в том отношении, что позволяет выделить один или два уровня и провести их подробное изучение. Таким образом, появляется возможность получить точные данные о каждом уровне в отдельности. Подобные данные являются прекрасным материалом для проверки теорий.

Второе направление в изучении свойств переходных элементов методом ЭПР заключается в анализе сверхтонкой структуры электронных состояний, который позволяет судить о свойствах ядра. С помощью ЭПР были измерены спины, магнитные и квадрупольные моменты ядер переходных элементов. Для элементов

группы железа были получены сведения относительно так называемого конфигурационного взаимодействия. На основании этих сведений была выяснена электронная структура парамагнитных ионов группы железа. Оказалось, что вследствие конфигурационного взаимодействия один электрон из 3s-слоя переведен в 4s-слой; это имеет место почти у всех элементов группы железа.

Методы ЭПР в последнее время стали широко использоваться для изучения свободных радикалов. Под свободными радикалами понимаются соединения, имеющие одну и несколько ненасыщенных связей. В результате ненасыщенности химической связи появляются электроны с неспаренным спином, присутствие которых и обеспечивает явление ЭПР. В большинстве случаев свободные радикалы являются крайне неустойчивыми, время их жизни очень мало. В то же время свободные радикалы присутствуют почти во всех тканях живого организма, в значительной степени определяя химические и биологические процессы, которые протекают в этих тканях. Поэтому знание природы и особенностей поведения свободных радикалов представляет огромный интерес для биофизики, биологии и медицины.

Методы ЭПР оказываются также чрезвычайно полезными и эффективными при изучении свойств облучённых веществ. При облучении в веществах возникают дефекты, в местах которых в ряде случаев скапливаются электроны. Эти центры захвата обладают парамагнитным поглощением и поэтому могут изучаться методами ЭПР.

§ 2.3. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Жидкие, твердые, газообразные

Просто, понятно, вольготно!

Владимир Высоцкий

В связи с усовершенствованием экспериментальных методов, продвинувших спектроскопические измерения в диапазон сверхвысоких частот (10^5 – 10^6 МГц), появились новые источники информации о структуре веществ в широком диапазоне состояний вещества – твердом, жидком. При поглощении и испускании излучения в этой области частот происходит тот же основной процесс, что и в других диапазонах электромагнитного спектра, а именно: при переходе с одного энергетического уровня на другой система поглощает или испускает квант энергии; энергия кванта равна расстоянию между энергетическими уровнями. Разность энергий уровней и, соответственно, энергия квантов, участвующих в этих процессах, составляет около 10^{-7} эВ для области радиочастот и около 10^{-4} эВ для сверхвысоких частот.

В двух видах радиоспектроскопии, а именно в спектроскопии ядерного магнитного резонанса и ядерного квадрупольного резонанса, разница энергий уровней связана с различной ориентацией, соответственно, магнитных дипольных моментов ядра в приложенном магнитном поле и электрических квадрупольных моментов ядер в молекулярных электрических полях, если последние не являются сферически симметричными.

Возможности метода ЯМР связаны с тем фактом, что ядра одного вида в различном химическом окружении при заданном приложенном постоянном поле поглощают энергию высокочастотного поля при разных частотах, что обусловлено разной степенью экранирования ядер от приложенного магнитного поля. Такое открытие сделано в 1949 г., когда было обнаружено, что резонансные сигналы ядер фосфора, азота и фтора проявляются при разных частотах в зависимости от того, в какие химические соединения входят эти ядра. Расстояния между различными резонансными частотами называются химическими сдвигами: с помощью величин этих сдвигов можно получить информацию об электронном окружении данного ядра в рассматриваемой молекуле. Например, если исследуется ядерный магнитный резонанс на протонах (ЯМР-Н), то оказывается, что молекула, содержащая только один протон или несколько протонов,

находящихся в одном и том же окружении, дает одиночную линию поглощения. Положение этой линии является характеристикой молекулы. Поскольку химические сдвиги нельзя измерять в абсолютной шкале, т. е. относительно ядра, лишенного всех его электронов, то в качестве условного нуля используется сигнал эталонного соединения. Обычно значения химического сдвига для любых ядер производится в виде безразмерного параметра δ , определяемого следующим образом:

$$\delta = [(\omega - \omega_{\text{эт}}) / \omega_{\text{эт}}] \cdot 10^6, \quad (2.11)$$

где $(\omega - \omega_{\text{эт}})$ – разность химических сдвигов для исследуемого образца и эталона, $\omega_{\text{эт}}$ – абсолютное положение сигнала эталона при приложенном основном магнитном поле.

Спектрометры ядерного магнитного резонанса. Для стимуляции переходов между энергетическими уровнями при наблюдении ЯМР в спиновую систему необходимо ввести возмущение. Это достигается, например, путем воздействия осциллирующим магнитным полем, необходимое направление которого можно установить из свойств операторов спина и собственных функций ядра со спином I . Изменение энергии при переходе определяется как:

$$\Delta E = \gamma \hbar H. \quad (2.12)$$

Следовательно, частота осциллирующего магнитного поля записывается следующим выражением:

$$\nu = \Delta E / h = \gamma H / 2\pi. \quad (2.13)$$

Это является условием резонанса, который можно зарегистрировать с помощью ЯМР-спектрометров.

Основными узлами спектрометров ЯМР являются:

- 1) Магнит, создающий однородное поле с напряженностью 1–25 кЭ;
- 2) Датчик сигналов, содержащий исследуемый образец и приемную катушку;
- 3) Блок развертки, позволяющий изменять в небольших пределах основное магнитное поле по определенному закону;
- 4) Радиочастотный генератор, работающий в диапазоне частот 4-600 МГц;
- 5) Радиочастотный приемник и усилитель;
- 6) Система обработки и отображения информации.

Различают спектрометры с постоянными магнитами и электромагнитами. Преимущество электромагнита состоит в возможности регулировки магнитного поля в пределах 1–25 кЭ. У постоянных магнитов верхний предел напряженности поля не превышает 15 кЭ. Для магнитов обоих типов получают приблизительно одинаковую однородность поля, около $3 \cdot 10^{-9}$. Дополнительное повышение однородности магнитного поля, действующего на образец, получают при его механическом движении. Одним из способов приведения образца в движение является вращение его со скоростью, превышающей 1200 об./мин. Чтобы вблизи от приемной катушки не было вращающихся металлических частей, ротор турбины обычно изготавливают из пластмассы и приводят во вращение со скоростью до 20 000 об./мин при помощи сжатого воздуха.

Датчиком сигналов ЯМР называется устройство, включающее воздушную турбину для вращения образца, приемную катушку, катушки модуляции поля и предварительный усилитель.

Датчик обычно монтируется на координатном устройстве, которое позволяет установить катушку с образцом в наиболее однородном магнитном поле.

Существует два основных типа датчиков: со скрещенными катушками; с одной катушкой. В работах по применению ЯМР с высоким разрешением получили распространение схемы с двойными Т-мостами, обладающие высокой стабильностью.

Спектрометры ЯМР имеют устройство для сканирования спектральной области. Для этого часто используют изменение магнитного поля при постоянном значении частоты. В большинстве спектрометров применяется магнитная модуляция двух типов: периодическая и медленная однократная. Оба типа модуляции – линейные, в том смысле, что скорость изменения поля не зависит от времени. Сигнал ЯМР, возникающий в приемной катушке, очень слаб, поэтому его необходимо значительно усилить. Продетектированный на детекторе приемника сигнал поступает на устройство отображения информации.

Исследование ядер, характеризующихся низкой чувствительностью и низкой резонансной частотой стало доступным благодаря применению многоядерных Фурье- спектрометров.

Для определения таких параметров, как длительность 90^0 -градусного импульса, необходимо довольно много времени, т. к. времена спин-решеточной релаксации таких ядер часто очень велики и отношение сигнал/шум практически всегда очень мало. Это относится и к Ag^{109} (чувствительность относительно протонов 10^{-4} , резонансная частота 3,72 МГц при 18,8 кГц, спин $I = 1/2$).

Для того чтобы обойти вышеназванные трудности, можно использовать тот факт, что резонансная частота ядер K^{39} лежит очень близко к частоте, а чувствительность выше в 9,5 раз, что достаточно для получения одноимпульсного спектра.

Поэтому можно за несколько секунд определить длительность 90^0 -импульса для K^{39} , причем для этого используется датчик, настроенный на Ag^{109} , определенный таким образом 90^0 -градусный импульс можно использовать и для

Ag^{109} . Следует отметить применение ЯМР-спектроскопии для быстрого и тщательного анализа полезных ископаемых.

Благодаря мощному компьютерному обеспечению, ЯМР-томография получила широкое применение в медицине.

§ 2.4. Возмущенные угловые корреляции ядерного гамма-излучения

Принять решение легче,

если у вас нет выбора.

Нарасимха Рао

Сверхтонкие магнитные и электрические поля возмущают угловое распределение ядерного гамма-излучения, поэтому возмущения угловых корреляций сами по себе представляют большой интерес, и их изучение – это ценный (и в некоторых случаях единственный) метод экспериментального исследования сверхтонких взаимодействий в твердых телах и жидкостях.

Основной принцип метода, на котором базируются эксперименты прецессионного типа, состоит в следующем.

Излучение системы ядер, не имеющих преимущественной ориентации в пространстве, должно быть изотропным. Но если приготовить систему ядер таким образом, чтобы их спины имели некоторую преимущественную ориентацию в пространстве, то тогда угловое распределение излучения, испускаемого такими ядрами, будет, вообще говоря, анизотропным. Если в течение времени жизни рассматриваемых состояний на ядра действуют соответствующие магнитные и электрические поля (внешние магнитные поля, внутренние сверхтонкие поля или и те, и другие), то, как известно из полуклассической теории, ядерные спины должны прецессировать в этих полях. Это, конечно, приведет к изменению углового распределения испускаемого излучения. Степень изменения будет зависеть от интенсивности

взаимодействия ядра с рассматриваемыми полями и от времени жизни возбужденного состояния, так что прецессия будет тем сильнее, чем больше среднее время жизни. Измеряя изменение углового распределения, и, зная τ , можно определить величину взаимодействия.

В любом конкретном переходе мы обычно имеем дело с низшими возможными мультипольностями, разрешенными правилами отбора, поскольку при повышении мультипольности вероятность радиационных переходов сильно уменьшается пропорционально $(a/\lambda)^{2L}$, где a - размер ядра и λ - длина волны излучения. Это означает, что практически реализуется только наименьшее значение L или, по крайней мере, некоторая смесь наименьшего мультипольного поля со следующим мультиполем порядка $L + 1$, который, однако, должен иметь ту же самую четность, поскольку четность сохраняется.

В эксперименте по γ - γ корреляции мы имеем дело с ядрами, испускающими в результате каскадного перехода один за другим два γ -кванта. Первый γ -квант селективно регистрируется счетчиком 1, а второй – счетчиком 2. Пользуясь соответствующей аппаратурой, мы регистрируем случаи одновременного появления квантов в обоих счетчиках (т. е. «совпадения») в зависимости от угла Θ между направлениями распространения квантов.

Приведем важное общее правило, а именно функцию угловой корреляции можно записать в виде

$$W(\Theta) = \sum A_k P_k(\cos\Theta), \quad (2.14)$$

где $P_k(\cos\Theta)$ – полиномы Лежандра. Функцию распределения принято нормировать таким образом, что $A_0 = 1$.

В разложении электрической части имеются два члена: обычное кулоновское («монопольное») взаимодействие (с малыми, но существенными поправками к нему, возникающее из-за конечного размера распределения заряда ядра) и электрическое квадрупольное взаимодействие (определяемое квадрупольным моментом ядра и градиентом электрического поля на ядре, создаваемого

окружающим распределением зарядов). Кулоновский член взаимодействия не может оказывать влияния на угловую корреляцию γ -лучей, при испускании которых, как мы уже видели, в поле излучения возникает, по крайней мере, единичный момент количества движения, и поэтому его можно не рассматривать. (В этом заключается важное отличие от эффекта Мессбауэра.) Следовательно, мы будем иметь дело только с магнитным дипольным и электрическим квадрупольным взаимодействиями.

Наиболее полную и ценную информацию получают из измерений, зависящих от времени угловых корреляций. Такие измерения возможны, когда разрешающее время электронных схем совпадений значительно меньше времени жизни соответствующего промежуточного состояния. В настоящее время достижимы времена 10^{-10} с и менее. Поэтому при данном угловом расстоянии между счетчиками можно измерять скорости счета совпадений в зависимости от времени, в течение которого ядро находится в промежуточном состоянии, не распадаясь. На практике скорость совпадений измеряется в зависимости от длины проградуированной линии задержки, введенной в одно плечо схемы совпадений. Тогда угловая корреляция будет функцией времени задержки, а возмущение будет тем больше, чем дольше ядра остаются в промежуточном состоянии, не распадаясь.

Невозмущенная угловая корреляция не будет зависеть от времени, проводимого ядром в промежуточном состоянии. Тогда в отсутствии возмущений $W(\theta, t) = W(\theta, 0)$. При наличии возмущения

$$W(\theta, t) = \sum_k G_k(t) A_k P_k(\cos \theta), \quad (2.15)$$

где $G_k(t)$ – функции времени, характеризующие затухание корреляционных коэффициентов, все меньше единицы.

Измерения интегральной корреляции, вообще говоря, дают значительно меньше информации о природе рассматриваемых сверхтонких взаимодействий.

В методиках прецессионного типа информация связана с прецессией ядерного спина примеси во внутрикристаллических магнитных и электрических

полях и поэтому относится ко второму и третьему членам гамильтониана СТВ (2.1). Сведений о динамике решетки эти методики не дают, но, в отличие от ЯГР, в принципе не имеет ограничений по их применению со стороны высоких температур [2].

Изучение интегральных по времени возмущенных угловых корреляций и зависящих от времени дифференциальных угловых корреляций (ИВУК и ДВУК соответственно) проводится на радиоактивных ядрах, переходящих в основное состояние путем каскадных γ - γ , β - γ и α - γ переходов. В последнем случае ядро при испускании α -частицы приобретает энергию отдачи, достаточную для его имплантации в металл.

Метод ИВУК не позволяет произвести идентификацию неэквивалентных кристаллографических положений, так как он дает усредненную по времени картину. От этого недостатка свободен метод ДВУК, с помощью которого различающиеся локальные окружения радиоактивной примеси могут быть выявлены по числу модулирующих испускаемое излучение частот.

С методиками ВУК сходны методики, регистрирующие возмущение углового распределения излучения, испускаемого после ядерной реакции или возбуждения ядра. Ядро-информатор занимает положение в материале, характеризуемое величиной возмущения углового распределения. Этими методиками исследуются процессы, происходящие в различные интервалы времени после момента имплантации. Если, например, частицы от ускорителя, приводящие к образованию нового состояния ядра в мишени, регистрируются в совпадении с излучением, испускаемым при распаде этого нового ядерного состояния, то эта методика связана с возмущением угловой корреляции при имплантации (ИМВУК).

Методика ИМВУК используется как в интегральном, так и в дифференциальном вариантах. В первом случае изучаются состояния с очень малым временем жизни, во втором – со временем жизни не менее 10^{-9} с. Регистрация момента образования нового ядерного состояния может быть произведена с помощью пульсирующего пучка ускоряемых частиц, при этом

длительность импульса выбирается малой по сравнению со временем жизни возбуждаемого ядерного состояния. В этом случае исследуется возмущение углового распределения при имплантации (ИМВУР). Если частоту прерывания пучка синхронизировать с частотой прецессии спина ядра во внешнем магнитном поле, то методика связана со стробоскопическим наблюдением возмущенного углового распределения (СНВУР). Методика СНВУР используется для изучения процессов релаксации ядерного спина при имплантации.

Анизотропия углового распределения β - или γ -излучения, ориентированных при очень низких температурах ядер (ОЯ), связана с усредненными по всем ядрам сверхтонкими магнитными и электрическими квадрупольными взаимодействиями. Сведения о локальном атомном окружении ядер-зондов могут быть получены с помощью измерения температурной зависимости анизотропии углового распределения. Метод ограничен областью очень низких температур. Разрешающую способность метода ОЯ по выделению различных локальных окружений можно существенно повысить, изменяя заселенность ядерных подуровней и измеряя ее далее методом ЯМР (ОЯ/ОМР).

§ 2.5. Ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия

Если не можете убедить

– сбейте с толку.

Гарри Трумэн

Параметры мессбауэровской спектроскопии. Вероятность упругого испускания f или поглощения f , отнесенная на один испущенный (поглощенный) ядром γ квант, выражается фактором Дебая-Валлера:

$$f = \exp\left(-\overline{x^2}/\lambda^2\right), \quad 2.16$$

где $\bar{x}^2$ – средний квадрат смещения атома из положения равновесия в направлении испускания γ -кванта (величина $\bar{x}^2$ обусловлена нулевыми и тепловыми колебаниями): $\bar{\lambda} = \frac{\hbar c}{E_r}$ – длина волны γ -излучения.

Среднеквадратичная скорость определяет доплеровский сдвиг второго порядка:

$$\delta E = -\langle v^2 \rangle / 2c = \delta_{\text{тем}}. \quad (2.17)$$

Экспериментально измеряемое значение $\delta_{\text{из}}$ является результирующим двух сдвигов: сдвига, определяемого распределением электронной плотности – изомерного сдвига $\delta_{\text{хим}}$ и сдвига, определяемого среднеквадратичной скоростью колебаний ядер – температурного сдвига $\delta_{\text{тем}}$ [2]:

$$\delta_{\text{из}} = \delta_{\text{хим}} + \delta_{\text{тем}}. \quad (2.18)$$

Для оценки влияния локального окружения необходим учет $\delta_{\text{тем}}$.

В рамках эйнштейновской модели твердого тела для $\delta_{\text{тем}}$ можно получить выражение

$$\delta_{\text{тем}} = \frac{3}{4} \frac{\hbar \omega_E}{M} \text{cth} \left(\frac{\hbar \omega_E}{2kT} \right). \quad (2.19)$$

Значения ω_E можно определить из температурной зависимости вероятности эффекта:

$$\frac{R}{\hbar \omega_E} \left[\text{cth} \left(\frac{\hbar \omega_E}{2kT_2} \right) - \text{cth} \left(\frac{\hbar \omega_E}{2kT_1} \right) \right] - \ln \frac{fT_1}{fT_2} = 0. \quad (2.20)$$

Изомерный сдвиг пропорционален плотности s -электронов в месте расположения ядра $|\psi_s(0)|^2$, где $\psi_s(0)$ волновая функция s -электронов в центре атома. Волновая функция $\psi_s(0)$ неодинакова для различных химических соединений, что приводит к сдвигу линий испускания и поглощения:

$$\delta = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \left(R_B^2 - R_0^2 \right) \left[|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right], \quad (2.21)$$

где e – элементарный заряд; Z – порядковый номер ядра; R_B и R_0 – радиусы ядра в возбужденном и основном состояниях, значки «А» и «S» относятся к поглотителю и источнику γ -квантов соответственно.

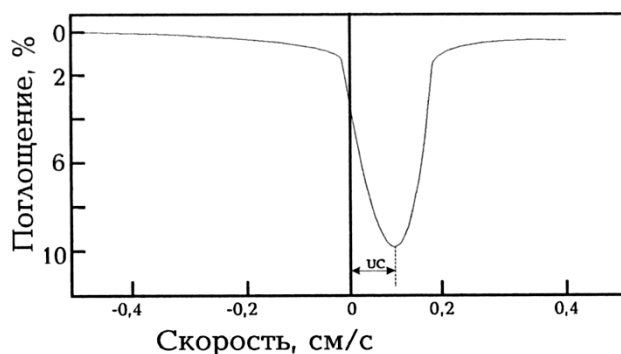


Рис. 2.1. Изомерный сдвиг. Поглотитель - ферроцианид калия. Источник Co^{57} в хроме

Экспериментально значение изомерного сдвига определяют как расстояние между положениями максимумов или центра тяжести резонансных кривых для стандартного поглотителя и исследуемого вещества (рис. 2.1) или стандарта. В качестве стандарта для резонансной спектроскопии соединений железа используется нитропруссид натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (рис. 2.2). Нитропруссид натрия имеет орторомбическую решетку с параметрами $a = 6,17 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 11,84 \pm 0,06 \text{ \AA}$, $c = 15,43 \pm 0,08 \text{ \AA}$.

Квадрупольное взаимодействие. Оно вызывается взаимодействием электрического квадрупольного момента ядра с неоднородным электрическим полем в месте расположения ядра в кристаллах с некубической решеткой. Для аксиально-симметричного поля с осью, направленной по оси Z , энергия квадрупольного взаимодействия дается выражением

$$E_Q = e \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \frac{Q}{4I(2I - 1)} \left[m^2 - I(I + 1) \right], \quad (2.22)$$

где $\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$ – градиент напряженности электрического поля в месте нахождения ядра; I – спин ядра; m – магнитное квантовое число; Q – квадрупольный момент ядра. Для ядра ^{57}Fe основное состояние имеет $Q = 0$, поэтому основной уровень нерасщепленный, а первое возбужденное состояние расщепляется на два ($\pm 3/2$) и ($\pm 1/2$) подуровня с расстоянием между ними:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e \frac{\partial^2 U}{\partial z^2}. \quad (2.23)$$

Здесь мы также имеем произведение двух факторов: ядерного (квадрупольный момент Q) и электронного (градиент напряженности электрического поля $\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}$).

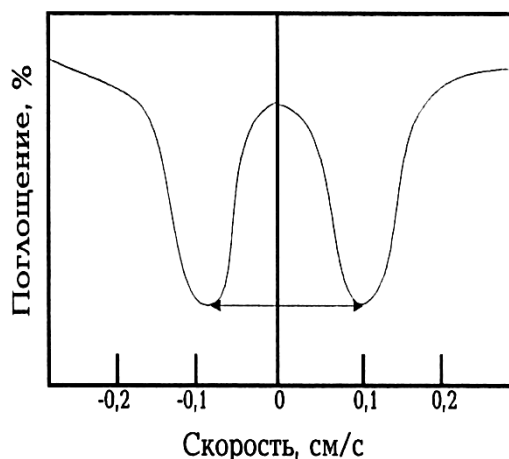


Рис. 2.2. Квадрупольное расщепление мессбауэровских спектров.

Поглотитель – нитропруссид натрия. Источник Co^{57} в матрице хрома

Магнитное расщепление. В мессбауэровских спектрах может наблюдаться также магнитная (ядерная зеемановская) сверхтонкая структура ядерных уровней, обусловленная взаимодействием дипольного момента ядра μ с магнитным полем H_e . Если за время жизни мессбауэровского уровня ядра на его магнитный момент действует эффективное магнитное поле, создаваемое электронной оболочкой, то

полностью снимается вырождение по m и каждый уровень расщепляется на $2I + 1$ подуровней. Энергия магнитного взаимодействия записывается при этом в виде

$$E_{\mu} = \vec{\mu}_I \vec{H}, \quad (2.24)$$

где μ_I – магнитный момент ядра; $\vec{H}$ – вектор напряженности магнитного поля в месте нахождения ядра.

Такого рода взаимодействие имеет место в различных магнитоупорядоченных системах – ферромагнетиках и ферритах, находящихся в состояниях ниже соответствующих точек Кюри (Нееля).

Однако для вещества в парамагнитном состоянии может иметь место расщепление каждого уровня ядра на $(2I + 1)$ подуровней: если время релаксации электронного спина сравнимо с периодом ларморовской прецессии ядра и больше его (рис. 2.3) [3]. При наличии магнитного взаимодействия расстояния между расщепленными уровнями определяются выражением

$$\Delta E_{\mu} = \mu_I \frac{H}{I}. \quad (2.25)$$

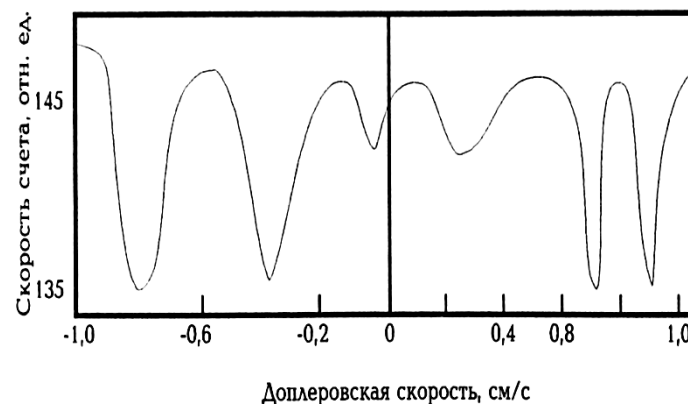


Рис. 2.3. Магнитное сверхтонкое расщепление основного и первого возбужденного состояния ядра ^{57}Fe . Источник ^{57}Co в хrome. Поглотитель Fe_2O_3

Таким образом, в выражение для магнитного взаимодействия, как и для изомерного сдвига и квадрупольного расщепления, также входит произведение

двух величин: ядерной – магнитного момента ядра и электронной – эффективного магнитного поля в месте нахождения ядра.

Форма и ширина линии. Энергетический спектр линии испускания в случае эффекта Мессбауэра определяется следующим выражением:

$$J_{E, \nu} = \frac{const}{\left[E - E_p - \left(\frac{\nu}{c} \right) E_p \right]^2 + \frac{\Gamma^2}{4}}, \quad (2.26)$$

где E_p – энергия ядерного перехода; $\frac{\nu}{c} E_p$ – доплеровский сдвиг линии испускания, соответствующий относительной скорости ν между источником и поглотителем; Γ – естественная ширина линии.

Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов. Развита в последние годы методика мессбауэровской спектроскопии конверсионных электронов (МСКЭ) позволила успешно использовать ее в качестве инструмента для исследования поверхностей твердых тел.

Мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов, использующая ядра ^{57}Fe , является методом неразрушающего анализа и контроля тонких железосодержащих слоев и тонких пленок. Она основана на регистрации в геометрии рассеяния электронов внутренней конверсии и оже-электронов, которые возникли при распаде возбужденного состояния ядра, образовавшегося в результате резонансного (мессбауэровского) поглощения гамма-кванта с энергией 14,4 кэВ от радиоактивного источника. Распад возбужденного состояния сопровождается испусканием электронов внутренней конверсии К-серии (энергия 7,3 кэВ, вероятность испускания 0,81), L-серии (13,6 и 0,09), К, L-оже-электронов (5,6 и 0,63). При этом дополнительно возникают K_{α} -рентгеновские кванты (6,3 кэВ и 0,24) и гамма-кванты (14,4 кэВ и 0,09). В методе МСКЭ регистрируются все электроны, выбитые из образца вследствие внутренней конверсии после резонансного поглощения. Их число ограничено рассеянием в материале образца.

Только электроны, появившиеся из атомов, расположенных вблизи поверхности, могут покинуть образец. Около 65 % регистрируемых конверсионных электронов с энергией 7,3 кэВ образуются в слое глубиной $\sim 600 \text{ \AA}$ и 95 % – в слое глубиной $\sim 3000 \text{ \AA}$ от поверхности.

Таким образом, детектирование конверсионных и оже-электронов позволяет получить мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe , находящихся в поверхностных слоях глубиной $\sim 3000 \text{ \AA}$.

Чувствительность метода зависит от концентрации железа в поверхностных слоях и отношения числа конверсионных электронов к фону. Главный вклад в фон дает фотоэффект на других элементах (кроме ^{57}Fe), входящих в состав образца. Он возникает при рассеянии гамма-квантов, испущенных источником. Чувствительность этого метода можно улучшить, в частности применяя многослойные образцы и счетчики с большой площадью, а также более мощные мессбауэровские источники. Отношение сигнал/шум можно увеличить за счет снижения фона от фотоэлектронов, применяя более совершенные экспериментальные устройства.

Регистрация спектров МСКЭ производится с помощью счетчиков электронов, позволяющих добиться высокой эффективности регистрации электронов внутренней конверсии.

Одно из важных преимуществ газового гелиевого счетчика – возможность определения энергии вылетевших электронов. Анализируя величину этой энергии, можно определить глубину, на которой образовались электроны, то есть осуществить послойный анализ структуры образца. Материал образца должен обладать электрической проводимостью, а сам образец должен иметь хороший контакт с корпусом счетчика. Селективность регистрации электронов по глубине полностью определяется средней длиной свободного пробега без потерь энергии, которая зависит от начальной энергии электрона. Около 91 % зарегистрированных электронов с начальной энергией 7,3 КэВ (электронов, не испытывающих потерь энергии) вылетают из поверхностного слоя толщиной $250 \text{ \AA}$. Большая часть электронов с энергией 6,6 КэВ (89 %) выходит с глубины, превышающей $250 \text{ \AA}$.

Результаты измерений согласуются с расчетами.

Отметим эксперименты, в которых счетчики использовались для измерений по схеме совпадений, измерений с большим диапазоном изменения углов падения гамма-лучей и для получения МСКЭ спектров в сильных магнитных полях. Наполненные гелием пропорциональные счетчики применяются в МСКЭ в экспериментах как при низких, так и при высоких температурах, при этом счетчик устанавливается либо внутри криостата, либо в специально сконструированную печь. Максимальная рабочая температура газовых пропорциональных счетчиков ограничена тепловой эмиссией электронов и увеличением электропроводности нагретых изолирующих материалов. Максимальная рабочая температура (1100 K) была достигнута при использовании счетчика, у которого изоляция между катодом и анодом поддерживалась при комнатной температуре.

Оптимизация рабочих характеристик счетчиков, наполненных гелием при соответствующим образом подобранном давлении, позволяет им работать при температурах вплоть до 30 K. Однако испытания таких счетчиков при еще более низких температурах выявили сильные возмущения, обусловленные случайными импульсами и сильно уменьшающимся расходом газа. Учитывая эти трудности, использование газовых счетчиков при температурах, меньших 78 K, кажется маловероятным.

Изобретение канальных умножителей электронов повлекло за собой существенное улучшение многих областей спектроскопии. Одноканальный умножитель – основной элемент канальных умножителей – представляет собой полую трубку, имеющую большое сопротивление внутренней поверхности с высоким коэффициентом эмиссии вторичных электронов. Прибор работает как лишенный окошек динод, который за счет эмиссии вторичных электронов усиливает падающий поток. Один электрон на входе может на выходе дать до 10^8 электронов. Полное сопротивление каналотрона порядка 10^9 Ом, он работает при напряжениях 2500-4000 В в вакууме 10^{-5} Торр.

Каналотроны имеют широкие возможности детектирования и могут использоваться для регистрации ионов, электронов, вакуумного ультрафиолета,

мягких рентгеновских и гамма-лучей. Эффективность регистрации электронов высока (от 80-90 % для 0,1 КэВ, до 40 % для 100КэВ) и мала для рентгеновского и гамма-излучения (1-3 %). Среди важнейших характеристик каналотронов следует упомянуть высокое отношение сигнал/шум (темновой счет не превышает 1/с), высокий коэффициент усиления по электронам, стабильность рабочей поверхности, которую можно держать на воздухе безо всяких последствий, и компактность.

Каналотроны для МСКЭ могут использоваться в качестве детекторов электронов в длиннофокусных магнитных спектрометрах, цилиндрических зеркальных анализаторах и в отражающих системах.

На рис. 2.4 показана схема установки с каналотроном для измерений МСКЭ. Оптимальные условия для регистрации МСКЭ с использованием каналотронов создаются при учете всех вылетающих из образца электронов, особенно вторичных электронов с энергиями, не превышающими 10 эВ. Недавно были сконструированы и использованы для МСКЭ каналотроны, работающие при температуре 4,2 К. Такие каналотроны можно установить в криостате, что позволяет улучшить геометрию и упростить оборудование низкотемпературной МСКЭ. Большинство экспериментов по МСКЭ проводились с использованием проточных пропорциональных счетчиков со смесью гелий-метан и стандартного оборудования для регистрации спектров в геометрии обратного рассеяния.

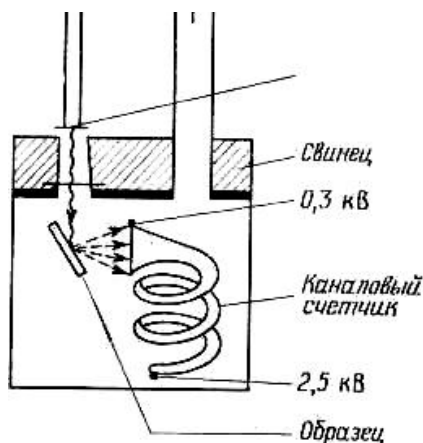


Рис. 2.4. Схема установки для измерений МСКЭ с помощью каналотрона

Такая геометрия требует регистрации электронов в большом телесном угле Θ и позволяет проводить анализ приповерхностных слоев образцов любой формы и размера. Можно добиться эффективности регистрации гелиевых счетчиков для низкоэнергетических электронов, близкой к 1, поскольку они нечувствительны к падающему и рассеянному гамма- и рентгеновскому излучениям. Конструкция газовых счетчиков очень проста. Они состоят из одной или нескольких анодных проволок, помещенных в объем с рабочим газом, а образец (заземленный) располагается с открытой стороны газового объема. Эти счетчики очень разнообразны и могут быть сделаны самых разнообразных форм и размеров в зависимости от требований в данном конкретном эксперименте.

Обычно в качестве конструкционных материалов используются: для каркаса – люситовая оболочка, для анодов – вольфрамовая проволока толщиной 30 мкм. В качестве рабочего газа обычно используют либо смесь из 90 % гелия и 10 % метана, либо чистый гелий. Анодный потенциал изменяется от 1000 до 1500 В. На рис. 2.5 схематически изображен счетчик, использующийся для неразрушающего контроля материалов с помощью МСКЭ.

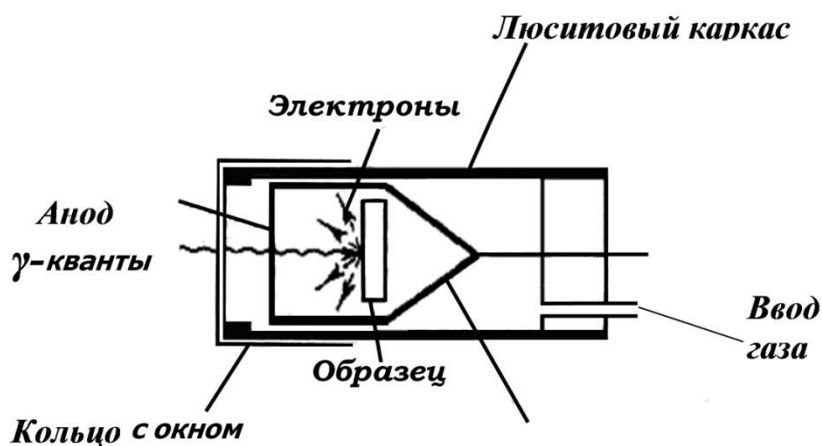


Рис.2.5. Конструкция пропорционального счетчика для анализа фаз на поверхности методом МСКЭ

МСКЭ помогает исследовать фазовый состав поверхностных слоев материала и его изменения в результате различных механических, термических или химических обработок.

§ 2.6. Техника эксперимента: методы измерения, детекторы

О, хитроумный Катридж,

кто без стыда и лени

Придумал столько

несусветной дребедени!

Майти Спэрроу

Принцип измерения при наблюдении эффекта резонансного поглощения (или рассеяния) заключается в измерении интенсивности прошедших (или рассеянных) γ -квантов в зависимости от скорости, с которой источник и поглотитель (или рассеиватель) движутся друг относительно друга. При некоторой относительной скорости v_r (в некоторых случаях v_r может быть равной нулю) линии поглощения и линии испускания, соответствующие безотдачным переходам, полностью перекрываются. Это приводит к максимуму в резонансном поглощении и, соответственно, к минимуму в интенсивности прошедшего излучения. Относительные скорости, необходимые при таких измерениях, сравнительно невелики (от 0,01 см/с до 10-20 см/с).

Источником мессбауэровского излучения служат ядра Co^{57} в металлической матрице (например, в Cr с ОЦК-структурой). Схема распада изотопа Co^{57} представлена на рис. 2.6.

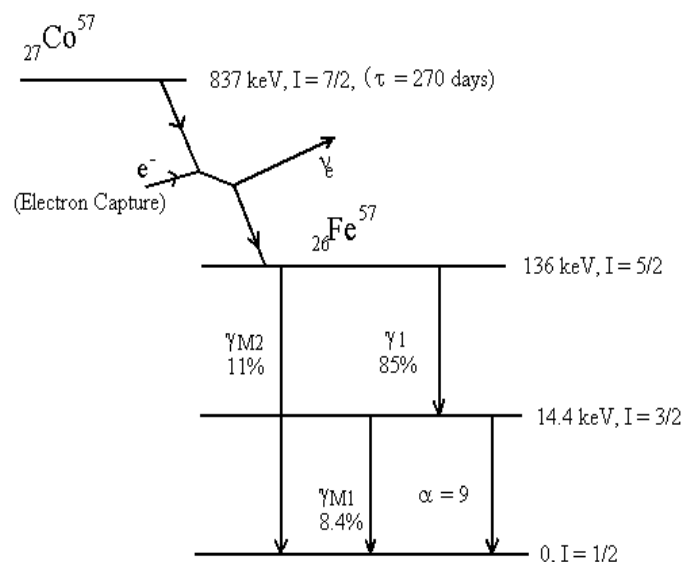


Рис. 2.6. Схема распада изотопа Co^{57}

Гамма-кванты с энергией 14,4 кэВ, испускаемые источником, частично поглощаются исследуемым образцом, в котором содержатся находящиеся в основном состоянии атомы Fe^{57} .

Функциональная схема спектрометра представлена на рис. 2.7. Часть γ -квантов, прошедших через поглотитель, создает в детекторе импульсы напряжения, амплитуда которых пропорциональна энергии γ -квантов. В качестве детектора резонансных гамма-квантов использовался сцинтилляционный счетчик, состоящий из кристалла NaI, активированного Tl и фотоэлектрического умножителя.

Выходные импульсы с ФЭУ поступают на вход амплитудного дискриминатора, который обеспечивает выделение фотопика резонансного гамма-излучения из энергетического спектра источника

Для измерения спектра гамма-резонансного поглощения в спектрометре используется принцип доплеровского смещения энергии гамма-квантов. Для этого осуществляется перемещение источника относительно поглотителя и при каждом значении смещения энергии гамма-квантов спектрометр обеспечивает измерение интенсивности гамма-квантов, прошедших через образец.

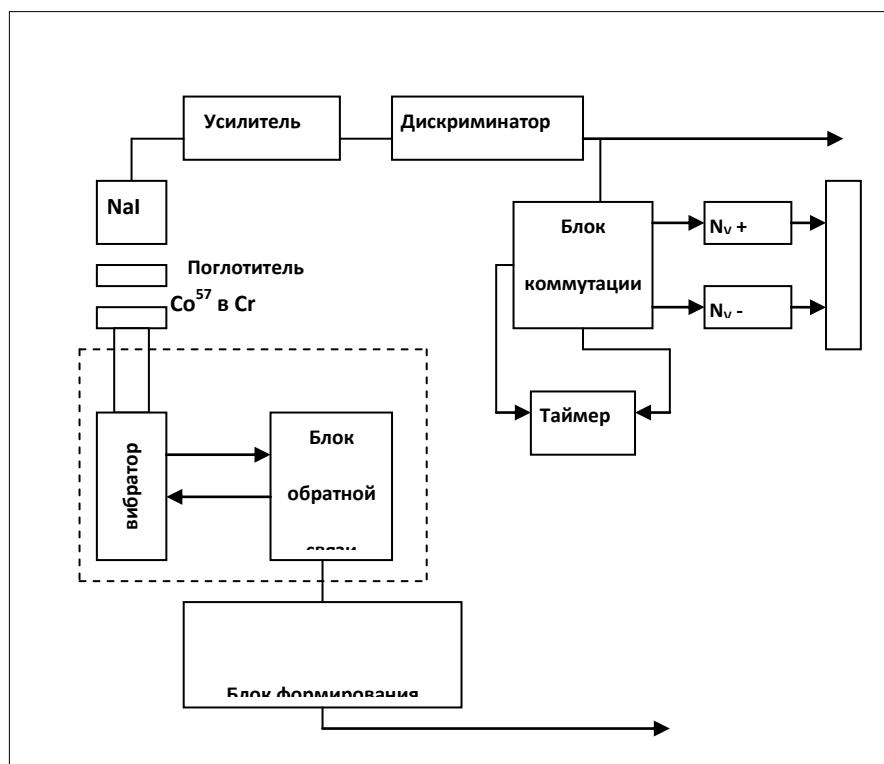


Рис. 2.7. Функциональная схема ядерного гамма-резонансного спектрометра

Положительной скорости соответствует сближение источника и поглотителя, а отрицательной — отдаление источника от поглотителя.

Перемещение источника относительно поглотителя осуществляется с помощью электродинамического вибратора. Блок формирования задающих сигналов скорости обеспечивает формирование сигналов пилообразной, прямоугольной и трапецеидальной формы.

Блок электронной коммутации и управления обеспечивает логическую связь блоков спектрометра в процессе набора числа счетов, а также предназначен для автоматического управления блоком счета при переходе с положительной скорости на отрицательную, а также для задания скорости в процессе набора спектра.

Методика «черного поглотителя» учета нерезонансного фона.

Определение вероятности испускания резонансных гамма-квантов значительно упрощается при использовании метода черного поглотителя для учета нерезонансного фона при регистрации спектров поглощения. Черный поглотитель представляет собой смесь соединений с различным распределением изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений. Такой поглотитель становится абсолютно непрозрачным для мессбауэровских γ -квантов и полностью пропускает нерезонансные γ -кванты. Требованиям «черного поглотителя» удовлетворяют соединения, в которых электронное поглощение практически отсутствует. Такими соединениями для мессбауэровской спектроскопии Fe^{57} являются литиевые и аммониевые фториды железа.

Сечение поглощения увеличивается с толщиной поглотителя, но даже при толщине $t_a = 100$ $\eta(0) = 0,96$ непрозрачность поглотителя в значительной степени увеличивается при тех же толщинах поглотителя, если линия поглощения значительно уширена. Предположим, что поглотитель имеет неограниченное поперечное сечение в энергетической области $-z\Gamma < \varepsilon - \varepsilon_0 < z\Gamma$, тогда проходящее через поглотитель излучение

$$\frac{\Gamma}{\pi} \int_{\varepsilon_0 + z\Gamma}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2/4} = 1 - \frac{2}{\pi} \arctg(2z) \quad (2.27)$$

Следовательно, $\eta(0)$ приближается к f , как $\frac{2}{\pi} \arctg(2z)$ стремится к 1. То есть 96 % излучения задерживается шириной 15Γ . Выбор оптимальной толщины поглотителя производится на основе зависимостей величины эффекта черного поглотителя для различных эффективных толщин по ядрам Fe^{57} . В результате измерений η , выполненных с источником Co^{57} в матрице Cr, было установлено, что при толщине поглотителя по изотопу Fe^{57} $n_a > 4$ мг/см² кривая выходит на насыщение и при толщине $n_a > 10$ мг/см² опускается вниз. Отсюда поглотитель толщиной $n_a = 10$ мг/см² является абсолютно непрозрачным для

мессбауэровских γ -квантов. Данный поглотитель и используется для определения нерезонансного фона.

Основной трудностью проведения фазового анализа с высокой точностью при использовании мессбауэровской спектроскопии в геометрии поглощения является с трудом устранимая нелинейная зависимость интегральной интенсивности мессбауэровских спектров от эффективной толщины образцов-поглотителей по ядрам. Это затруднение во многом устраняется при использовании методики регистрации мессбауэровских спектров обратного рассеяния с помощью детектирования электронов внутренней конверсии.

Наблюдение эффекта Мессбауэра по электронам конверсии.

Особенность наблюдения эффекта Мессбауэра по электронам конверсии заключается в том, что, кроме информации, получаемой из расшифровки резонансных спектров, возникает возможность проводить послойный анализ поверхности, так как энергия электронов, вышедших из образца, зависит от длины пробега электрона в материале.

Селектируя электроны по углу выхода и энергии, можно «просматривать» конечный слой на выбранной глубине. Одна из первых работ по мессбауэровской спектроскопии на конверсионных электронах (МСКЭ) на ядрах Fe^{57} была выполнена К. Р. Свенсоном и Д. Д. Спикерманом в 1970 году. Авторами показана возможность исследования слоев толщиной до 3000 Å. Для регистрации электронов использовалась простая конструкция проточного пропорционального детектора с He–10% CH_4 смесью. Образец помещался внутрь детектора. Простота и надежность предложенной конструкции предопределила то, что подавляющее большинство работ по МСКЭ до настоящего времени выполняется с помощью детекторов подобного типа.

Уже в первых экспериментах по МСКЭ отмечалась необходимость обогащения исследуемых образцов резонансным элементом, в особенности Fe^{57} , что затрудняет в некоторых случаях более широкое применение метода.

Основное отличие МСКЭ от традиционной техники наблюдения ядерного γ -резонанса в геометрии поглощения и рассеяния γ -квантов заключается в необходимости регистрировать не γ -излучение, а электроны внутренней конверсии и оже-электроны. В этом случае энергетический спектр регистрируемых электронов лежит в диапазоне от нуля до нескольких десятков кэВ. В указанном диапазоне необходимо совмещать источник электронов (исследуемый образец) и детектирующее устройство в одном объеме. Другая особенность заключается в том, что для послойного анализа высокого разрешения ($\delta=30-80$ Å) необходимо исследовать энергетическое и угловое распределение электронов, вышедших из образца, т. е. использовать электронные спектрометры высокого разрешения.

Для регистрации электронов в МСКЭ наиболее широко применяются пропорциональные проточные детекторы. Они просты в изготовлении, что является существенным фактором, так как в настоящее время промышленность не выпускает специальных детекторов электронов для МСКЭ. Кроме того, эти детекторы надежны в эксплуатации и обладают высокой универсальностью к выбору состава газовой смеси. Пропорциональные детекторы обладают высокой эффективностью (до 100 %) регистрации электронов и могут детектировать поток электронов в большом телесном угле (обычно 2π и больше) и, следовательно, могут использоваться при слабых потоках электронов.

Анализ параметров резонансных спектров рассеяния, полученных с помощью характеристик газоразрядных детекторов электронов, позволяет сделать вывод о том, что при конструировании детекторов в лабораторных условиях возможны широкие вариации размеров и рабочего объема детектора. Единственным принципиальным размером является расстояние от образца до анода. В конструкции необходимо использовать материалы с наиболее низкими массовыми числами.

Таким образом, основным элементом МСКЭ является детектор конверсионных электронов. Известные конструкции газоразрядных детекторов конверсионных электронов предназначены для работы только с одним образцом и неудобны для изучения неоднородных по свойствам материалов.

Для исследования протяженных образцов, подвергнутых неравномерному по площади внешнему воздействию, например восстановлению, коррозии, термомеханической обработке, сварке, облучению был сконструирован и изготовлен кассетный детектор конверсионных электронов, позволяющий осуществлять плавный выбор различных участков поверхности исследуемого материала (рис. 2.8). Корпус 1 изготовлен из магния с целью уменьшения фона. Камера счетчика имеет прямоугольное сечение с внутренними размерами 400 мм × 25 мм × 20 мм. Вдоль камеры расположен направляющий винт 2, укрепленный в подшипнике 3 и вакуумном сальнике 4. При вращении винта 2 происходит перемещение кассеты 7 по внутренним пазам камеры. Кассета 7 представляет собой прямоугольную рамку с внешними размерами 200 мм × 20 мм × 15 мм. В верхней части происходит соединение кассеты 7 с направляющим винтом 2. В кассете может быть помещен протяженный образец 9 размерами до 200 мм × 20 мм или 10 образцов площадью 20 мм × 20 мм каждый. Крепление образцов к кассете производится с помощью крышки 6 с резиновым уплотнением 5.

Ввод γ -излучения в счетчик производится через окно диаметром 18 мм, закрытое бериллиевой фольгой толщиной 0,1 мм. За окном крепятся коллиматоры, определяющие размеры исследуемого участка. Анодом являются две вольфрамовые нити диаметром 0,02 мм. Расстояние между нитями равно 2 мм. Высокое напряжение подводится через электрический ввод в корпусе 1. Определение положения кассеты перед проведением измерений производится перед герметизацией счетчика, а последующий выбор исследуемого участка в работающем счетчике осуществляется на основе известной связи между числом оборотов ручки, закрепляемой на направляющем винте 2, и расстоянием

участка до центральной оси коллиматора.

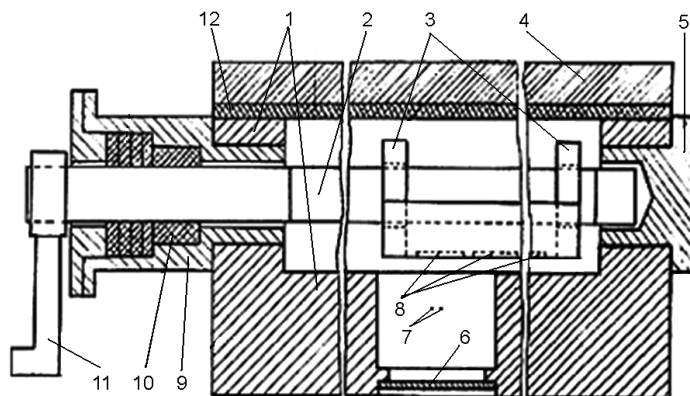


Рис. 2.8. Схема кассетного детектора конверсионных электронов.

1 – корпус, 2 – направляющий винт, 3 – кассета, 4 – крышка, 5 – втулка упорная,

6 – бериллиевое окно, 7 – анод, 8 – образцы, 9 – подшипник,

10 – вакуумный сальник, 11 – ручка, 12 – резиновое уплотнение

Газовая смесь ($\text{He}-\text{CH}_4$) вводится и выводится через заливки, одна из которых расположена около окна, а вторая – около вакуумного сальника 4. Скорость протекания газовой смеси в среднем составляла $0,5 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Спектры резонансного рассеяния регистрировались с помощью спектрометра ЯГРС-4М. В качестве источника использовался ^{57}Co в матрице Sr . Градуировка спектрометра производилась с помощью стандартных железосодержащих гамма-резонансных поглотителей (ГСОН $\text{\#}$ 1551-79).

Кроме описанного выше детектора для получения электронных спектров, можно использовать электростатический электронный спектрометр с запаздывающим полем. Спектрометры этого типа используют задерживающие и отражающие решетки с высоким пропусканием и хорошим разрешением. Возможности этих спектрометров реализованы не полностью в прикладных применениях МСКЭ. Полученные в [16] электронные спектры аморфных пленок железа приведены на рис. 2.9.

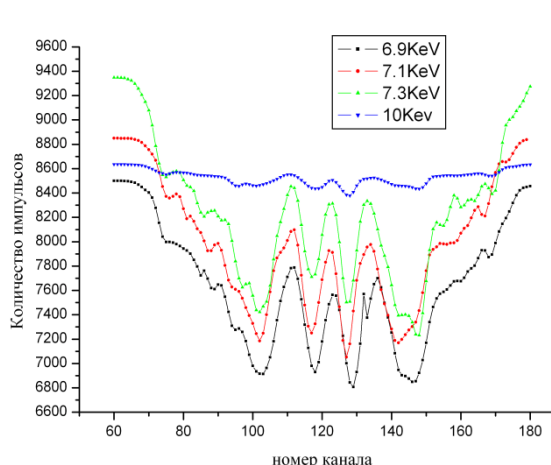


Рис. 2.9. Электронные спектры аморфного слоя Fe^{57} пленок железа

$N, 10^2, \text{имп.}$

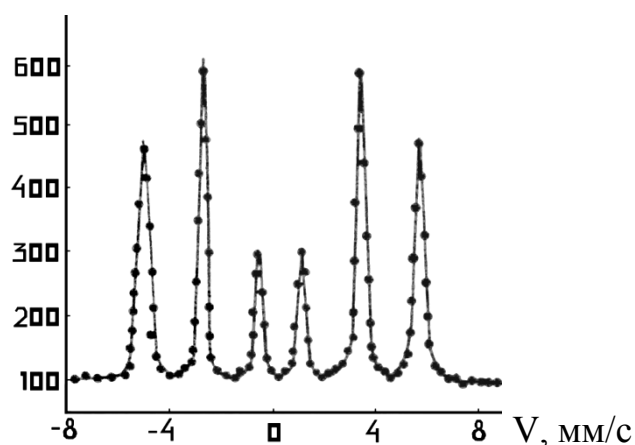


Рис. 2.10. Спектр МСКЭ поверхности поликристаллического железа, обогащенного изотопом Fe^{57} до 85 %

Наблюдается сильная зависимость спектров от толщины поверхностных слоев, определяемая эффективностью регистрации электронов различной энергии.

На рис. 2.10 показан стандартный спектр МСКЭ поверхности поликристаллического железа, обогащенного изотопом Fe^{57} до 85 %, полученный с помощью газового пропорционального детектора конверсионных электронов [17–19].

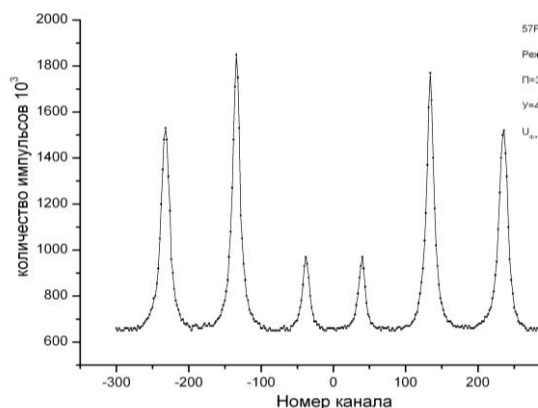
При рассеянии γ -квантов, кроме электронов конверсии, оже-электронов, вторичных электронов и световых квантов возможно образование оптических фотонов в газовом разряде в области между катодом-образцом и анодом. Рассмотрим регистрацию спектров обратного рассеяния путем счета оптических фотонов, возникающих при разряде в камере счетчика. Для проверки и анализа этой возможности использована следующая схема эксперимента. В камеру пропорционального счетчика через входную (для γ -квантов) крышку введены световоды типа О-БХ-I диаметром 10 мм с пропускной способностью 50 %. Фотоны через световоды поступают на

ФЭУ-93, а импульсы напряжения далее, на регистрирующий тракт спектрометра. Рассеивателем являлась фольга Fe^{57} толщиной 10 мкм.

Излучение газового разряда, выведенное из счетчика с помощью световодов, подвергалось спектральному анализу с использованием монохроматических фильтров оптических спектров. Выбор этих фильтров был определен путем анализа наиболее интенсивных переходов в оптических спектрах гелия. Фильтры помещались между окном ФЭУ-93 и выходными окнами световодов. Наиболее интенсивными оказались фотонные спектры, полученные для ультрафиолетовой и синей областей спектра излучения атомов гелия, в то же время для полосы $\lambda=703$ нм не получено зарегистрированных фотонов. На рис. 2.11 представлен электронный спектр рассеяния, полученный путем регистрации электронов внутренней конверсии. На рис. 2.12 представлен фотонный спектр рассеяния, полученный путем регистрации фотонов с длиной волны 384 нм.

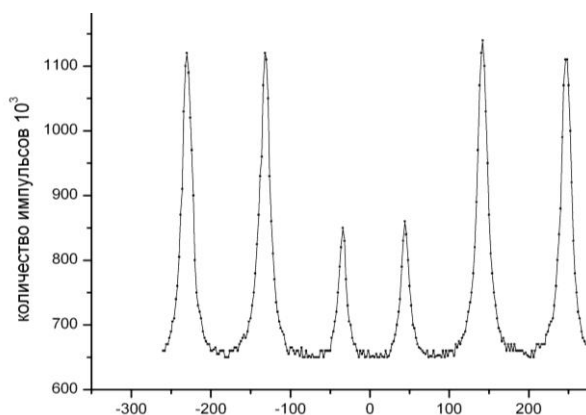
В приведенных электронном и фотонном спектрах рассеяния фольги Fe (толщиной 10 мкм) заметна существенная разница в поляризационных характеристиках спектров рассеяния. Существенным является отличие в поляризации спектров рассеивания, вследствие чего отличаются относительные интенсивности линий 2-5 и 1-6 (нумерация линий традиционная – слева направо). Для электронного спектра это отношение составляет 1,20 – для фотонного оно уменьшается до 1. Это свидетельствует о том, что при оптическом детектировании спектров рассеивания происходит отбор фотонов (электронов) по глубине. Можно предположить, что интенсивность свечения заряда в счетчике зависит от энергии электронов, испускаемых в результате конверсии γ -квантов в приповерхностном слое, и следовательно, определяется верхними слоями, наиболее близкими к поверхности скольжения. Это подтверждается измерениями угловой зависимости спектров рассеивания для того же образца Fe^{57} .

Для подробного анализа и наблюдения спектров МСКЭ в условиях дифракции γ -квантов использовались детекторы, позволяющие проводить измерение под различными углами падения квантов с помощью детектора для снятия угловых зависимостей в диапазоне углов падения γ -квантов ($3-90^\circ$).



V, каналы

**Рис. 2.11. Электронный спектр
рассеяния поверхности фольги
 α -Fe⁵⁷. Отношение
интенсивностей линий спектра
 $\epsilon_{2,5}/\epsilon_{1,6}=1,2$.**



V, каналы

**Рис. 2.12. Фотонный спектр
рассеяния поверхности фольги α -Fe⁵⁷.
Отношение интенсивности линий
спектра $\epsilon_{2,5}/\epsilon_{1,6}=1$.**

Угловая зависимость относительных интенсивностей линий 1–6 и линий 2–5 спектра рассеяния образца Fe⁵⁷ приведена на рис. 2.13. Статистическая обработка спектров рассеяния производилась подобно обработке спектров поглощения.

При изменении угла падения γ -квантов на рассеиватель от 90 до 45 градусов соотношение $\epsilon_{2,5} / \epsilon_{1,6}$ изменяется от $1,2$ до $0,6$, что коррелирует с изменением поляризации при оптическом детектировании спектров рассеивания. Подбирая ФЭУ с разной чувствительностью и производя

дискриминацию импульсов по амплитуде, становится возможным селективное по глубине приповерхностного слоя исследование с использованием газоразрядных детекторов.

Каскад процесса конверсии включает: излучение электронов с энергией 7,3 кэВ, излучение оже-электронов и излучение оптических фотонов, поэтому измеряя спектральные характеристики фотонов, завершающих каскад, можно определять параметры процессов, приводящих к испусканию фотонов.

На рис. 2.14 приведен спектр рассеяния, полученный в детекторе без приложения высокого напряжения в режиме счета оптических фотонов, которые завершают каскад конверсии.

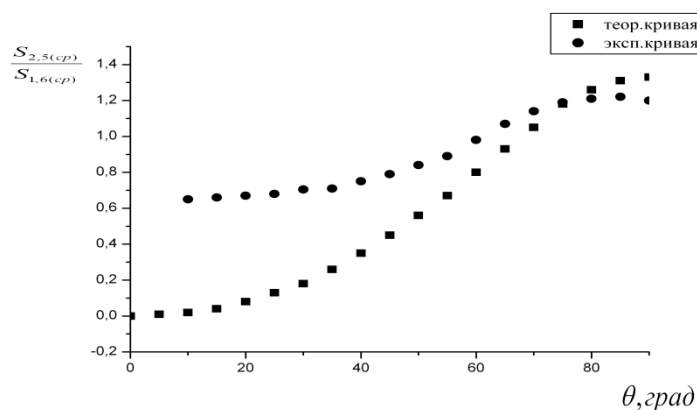


Рис. 2.13. Экспериментальная и расчетные угловые зависимости отношения $\varepsilon_{2,5}/\varepsilon_{1,6}$, линий электронных спектров рассеяния

Видно, что форма спектра рассеяния отличается от характерной для кристаллического состояния поверхности ферромагнитного железа (рис.2.10) и проявляет определенные черты, характерные для аморфного состояния (рис. 2.9). Возможно, это отличие связано с неоднородностью распределения деформации в тонком поверхностном слое железа.

Параметры, определяющие условия наблюдения фотонных спектров, приведены на рис. 2.15 в виде 3D распределения интегральной интенсивности фотонных спектров рассеяния в зависимости от длины волны света, на которой регистрировался спектр и от напряжения на нити газового

детектора.

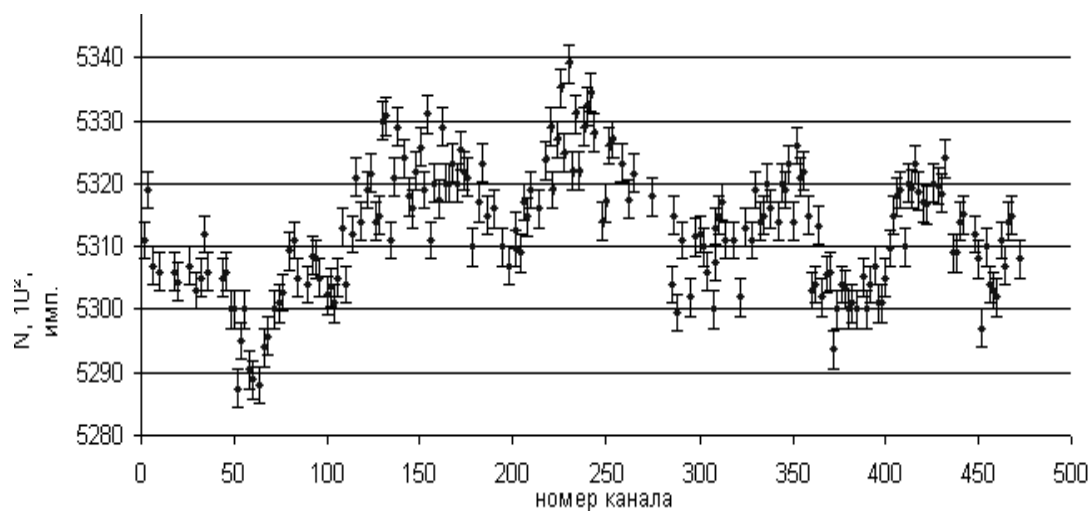


Рис. 2.14. Спектр рассеяния, полученный в детекторе без приложения высокого напряжения в режиме счета оптических фотонов, которые завершают каскад конверсии

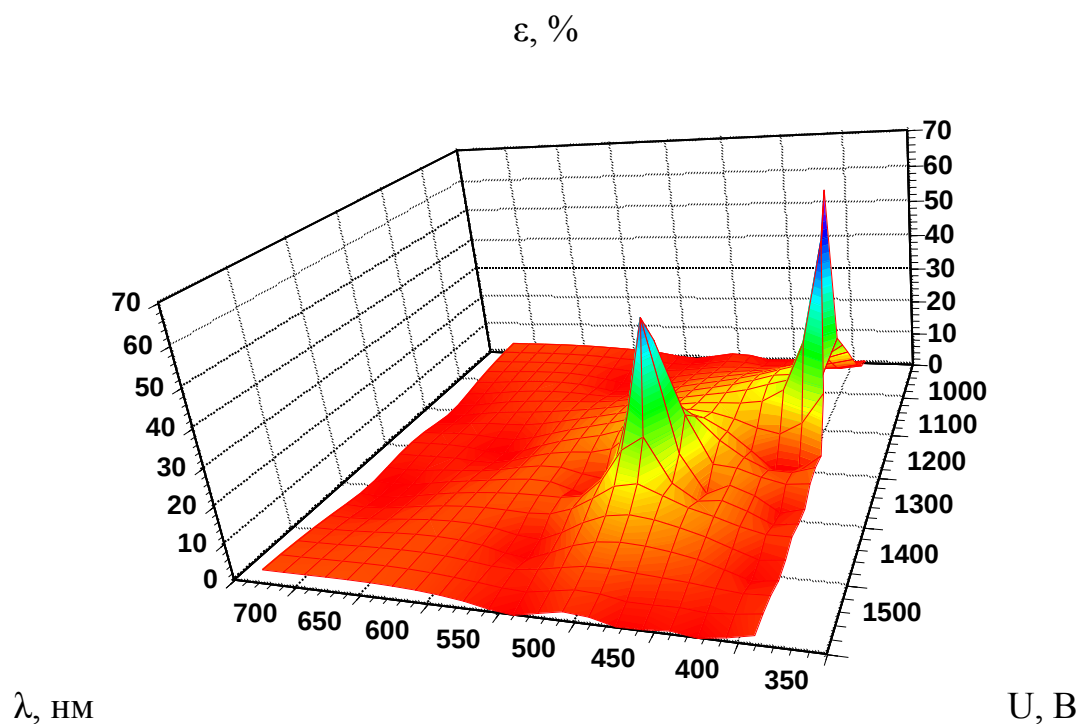


Рис.2.15. 3D диаграмма распределения величины эффекта рассеяния ϵ мессбауэровских спектров при оптической регистрации в зависимости от длины волны свет λ и анодного напряжения U детектора

Полученные результаты можно применить для анализа наблюдаемых зависимостей при счете фотоэлектронов при регистрации криогенной эмиссии, регистрации фотонов мерцающей флуоресценции квантовых точек. Точки возникают в мезоскопических структурах, таких как квантовые провода на основе 2D электронного газа. Физические причины этих процессов окончательно не выяснены, хотя наблюдаемые зависимости счета фотонов в частных случаях описываются степенными законами, дробно-устойчивым распределением и т. п.

Такой метод оптического детектирования с использованием световодов для вывода оптических фотонов позволяет устранить влияние радиоактивного источника γ -квантов на фотокатод ФЭУ. Применение монохроматических фильтров позволило обнаружить, что оптические (фотонные) спектры обратного рассеяния регистрируются в случае электронов, излученных из самых верхних поверхностных слоев деформированных фольг железа (около 500 Å), что в два раза меньше, чем толщина слоя при регистрации электронов внутренней конверсии (1000 Å).

Программа обсчета экспериментальных спектров рассеяния. Программа DISTRIBUTION P(H), P(QS), P(IS) - DISTR1) использовалась для получения по отдельности и одновременно функции распределения $P(H)$, $P(QS)$ и $P(IS)$, а также значения соотношения интенсивностей линий в элементарном зеемановском секстете и ширины линий.

При первой итерации закрепляются следующие параметры:

- 1) -коэффициент формы линии;
- 2) Z_2 , Z_3 - соотношение интенсивностей линий в секстете;
- 3) W - ширина линии;

4) H_{min} и/или QS_{min} и/или IS_{min} ;

5) H_{max} и/или QS_{max} и/или IS_{max} ;

Параметры варьируются в следующей последовательности:

1) -Интенсивности линий секстетов и/или дублетов и/или синглетов;

2) -Изомерные сдвиги секстетов и/или дублетов и/или синглетов;

3) -Квадрупольные расщепления секстетов и/или дублетов;

4) -Величины сверхтонких магнитных полей.

Получение функции распределения $P(H)$ производится следующим образом. Вначале выбираются H_{min} , H_{max} и число сверхтонких магнитных полей. Выбор минимального и максимального значений величин зависит от вида обрабатываемого экспериментального спектра. Точнее, это касается только значения H_{min} , хотя в принципе его всегда можно взять равным нулю. Возможны два варианта. Первый – спектр типа «мешка». В данном случае $H_{min}=0$. H_{max} выбирается таким образом, чтобы слева и справа спектра максимальное поле выходило точно на базис, т. е. значение $P(H_{max})$ всегда должно быть равно нулю. Второй – спектр с разрешенной сверхтонкой магнитной структурой. В этом случае для сокращения времени счета нет необходимости брать $H_{min}=0$. Поэтому $P(H_{min})$ также должно быть равно нулю.

От выбора начального приближения $P(H)$ зависит время обработки спектра, но можно его и не делать. В этом случае есть три варианта. Первый – интенсивности всех полей взять равными нулю, но при этом время счета будет самое большое. Второй – интенсивности всех полей равны единице, т. е. все значения от $P(H_{max})$ до $P(H_{min})$ равны единице. После этого производится нормировка расчетного спектра по площади экспериментального спектра. В этом случае время счета уменьшается в два раза. Как видно, никакой модели спектра не закладывается. И третий вариант, который позволяет начать

работать программе уже с довольно хорошего начального приближения. Это самостоятельная безмодельная подпрограмма, позволяющая достаточно быстро иметь предварительное представление о виде функции распределения $P(H)$.

Есть два варианта реализации этой подпрограммы. Первый – получение предварительной информации о $P(H)$ с закрепленным изомерным сдвигом и второй – наряду с $P(H)$, получение информации и о распределении изомерных сдвигов. Если экспериментальный спектр состоит из хорошо разрешенного набора секстетов, начальное задание изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений делается с клавиатуры. В случае незнакомого или плохо разрешенного спектра в программе заложена процедура определения центра тяжести экспериментального спектра.

Полученное значение используется как исходное во всех вариантах выбора начального приближения. Если нет никаких предварительных данных о распределении квадрупольных расщеплений, то в качестве первого приближения они приравниваются к нулю и только на последнем этапе обработки подключаются к числу варьируемых параметров.

В данной программе реализовано два алгоритма обработки: основной алгоритм 1 и ускоренный алгоритм 2. Всегда рекомендуется пользоваться только первым алгоритмом. Но для ускорения времени счета, если начинается восстановление функции распределения $P(H)$ с нуля или с единицы и последующей нормировкой по площади, рекомендуется для получения предварительного начального приближения использовать второй алгоритм и после этого перейти к окончательному получению функции распределения уже по первому алгоритму.

Порядок варьирования параметров проводится следующим образом. На первом этапе обработки изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления закрепляются и варьируются только интенсивности секстетов. После отработки этого этапа программы производится определение соотношения

интенсивностей линий элементарных секстетов и ширины элементарной линии в секстете. И после этого совместно с варьированием интенсивностей подключается варьирование изомерных сдвигов.

При получении функции распределения $P(QS)$ вначале производится выбор QS_{max} , QS_{min} и числа квадрупольных дублетов так же, как и для функции распределения $P(H)$. Для функции распределения $P(QS)$ есть три способа выбора начального приближения.

Первый – это задание всем интенсивностям квадрупольных расщеплений нулевого значения, второй – задание любой величины, одинаковой для всех интенсивностей с последующей нормировкой по площади экспериментального спектра и третий – выбор первоначального приближения с получением предварительных данных о распределении изомерных сдвигов. Процедура начального задания изомерных сдвигов и выбор алгоритма обработки такие же, как и у функции распределения $P(H)$. После варьирования интенсивностей квадрупольных расщеплений подключается варьирование изомерных сдвигов. Если есть необходимость варьирования квадрупольных расщеплений, то она подключается на последнем этапе.

Предлагаемая программа дает возможность получения функций распределения $P(H)$ и $P(QS)$ из спектров, в которых одновременно сосуществуют распределения сверхтонких магнитных полей (магнитная фаза) и квадрупольных расщеплений (парамагнитная фаза).

**§ 2.7. Техника эксперимента: методы приготовления,
термомеханической обработки, облучения
и коррозионных испытаний сплавов циркония**

Порою из дурных качеств

складываются великие таланты.

Франсуа де Ларошфуко

Для выявления общих закономерностей формирования интерметаллических фаз в сплавах, а также фазовых превращений при ТМО, облучении и коррозии использовался набор легирующих добавок, включающий в себя 3d-переходные металлы V, Cr, Fe и Cu переходные 4d-металлы Nb и Mo, и, наконец, Ta, относящийся к 5d-периоду.

Сплавы на основе йодидного и кальцийтермического циркония были приготовлены методом электронно-лучевой плавки в вакууме. Состав сплавов приведен в табл. 2. 2. Добавки олова и железа были обогащены стабильными изотопами ^{57}Fe и ^{119}Sn до 85 %. Ванадий был марки ВЗЛ-1, медь – особой чистоты класса ВЗ, чистота Cr-99,85 %, Nb-99,85 %, Mo-99,7 %, Ta-99,7 %. Было приготовлено несколько серий сплавов. После электронно-лучевой плавки шихты производилось напильвание слитков (вес слитков составлял от 10 до 30 г в зависимости от серии) для изготовления порошковых мессбауэровских поглотителей. Слитки затем подвергались гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 часов при 973 К (в присутствии циркониевых опилок и стружек в качестве геттера). После отжига снова производилось напильвание слитков для изготовления порошковых поглотителей. Порошковые поглотители использовались для контроля фазового состава при проведении последующей ТМО. Затем слитки прокатывались при комнатной температуре в фольги толщиной 50 мкм. В процессе прокатки производился трехкратный промежуточный отжиг в тех же условиях каждый раз в течение трех часов (для снятия механических напряжений). Режим термообработки не содержал закалки из β -области. Последняя прокатка при комнатной температуре после очередного промежуточного отжига соответствовала деформации фольг со степенью обжатия $\eta=95-97$ %. Для исследования структурно-фазовых превращений деформированные фольги отжигались в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 1,5 и 15 часов в диапазоне температур 570–1070 К через каждые 50 К, соответственно,

(изохронный отжиг) и при 770 К, 870 и 970 К в интервале от 0,1 до 15 часов (изотермический отжиг)

Таблица 2.1. Состав сплавов циркония

№ п/п	Состав сплава (вес, %)	№ п/п	Состав сплава (вес, %)
1	Zr-1% Sn	10	Zr-0,31% Fe-0,3% Mo
2	Zr-1% Sn-0,31% Fe	11	Zr-0,31% Fe-0,5% Mo
3	Zr-0,63% Fe	12	Zr-0,31% Fe-1% Ta
4	Zr-0,31% Fe	13	Zr-0,31% Fe-0,3% Cu
5	Zr-0,31% Fe-0,3%V	14	Zr-0,31% Fe-0,3%V-0,3% Cu
6	Zr-0,31% Fe-0,3% Cr	15	Zr-0,31% Fe-1% Mb-1% Cu
7	Zr-0,31% Fe-0,5% Nb	16	Zr-0,5% Fe-1% Mb-0,5% Sn
8	Zr-0,31% Fe-1% Nb	17	Zr-0,5% Nb
9	Zr-0,31% Fe-2,5% Nb	18	Zr-0,5% Sn-0,5% Nb

Таблица 2.2. Химический состав партии прутков йодидного циркония

Наименование	По ГОСТу	Фактически
Zr		99.76
Nb не более	0.3	0.03
Fe --/--	0.1	0.02
B --/--	0.01	$5 \cdot 10^{-5}$

Ca --/--	0.03	< 0.01
Si --/--	0.05	0.006
Hf --/--	0.07	0.05
Cu --/--	0.1	0.004
Ni --/--	0.1	0.01
Ti --/--	0.2	0.02
N ₂ --/--	0.01	0.005
Mo --/--	0.1	0.007
C --/--	0.05	0.02
Al --/--	0.05	0.005
O ₂ --/--	0.05	0.02
Sn --/--	0.2	< 0.01

Продукция соответствует МРТУ-95-67-67. Сорт «А».

В ряде случаев после отжига деформированных фольг дополнительно производилась повторная пластическая деформация с последующим отжигом. При этом толщина образцов доходила до 5-7 мкм. Схема проведения ТМО приведена на рис. 2.16.

На всех этапах ТМО проводили мессбауэровское и рентгенографическое исследование сплавов. Мессбауэровские спектры поглощения регистрировали с помощью ядерного гамма-резонансного спектрометра ЯГРС-4М.

Для регистрации спектров поглощения при $T=80$ К и $T=4,2$ К образцы помещали в криостат типа Р-118. Источник γ -квантов Co^{57} в матрице Cr находился при комнатной температуре.

Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах ТМО сплавов на основе циркония металл матрицы представлен только α -фазой Zr. Кроме линий α -Zr, наблюдали очень слабые рефлексы интерметаллических фаз, фазовый анализ которых с помощью рентгеновской техники оказался затруднительным.

В табл. 2.2 приведены значения допустимых технологических добавок в йодидном (иодном) цирконии. Этот перечень включает 16 химических элементов, среди которых в количественном отношении выделяются Nb, Fe, Hf, Cu, Ni, Ti, Mo. В цирконии полученном другими методами содержание технологических добавок может быть выше.

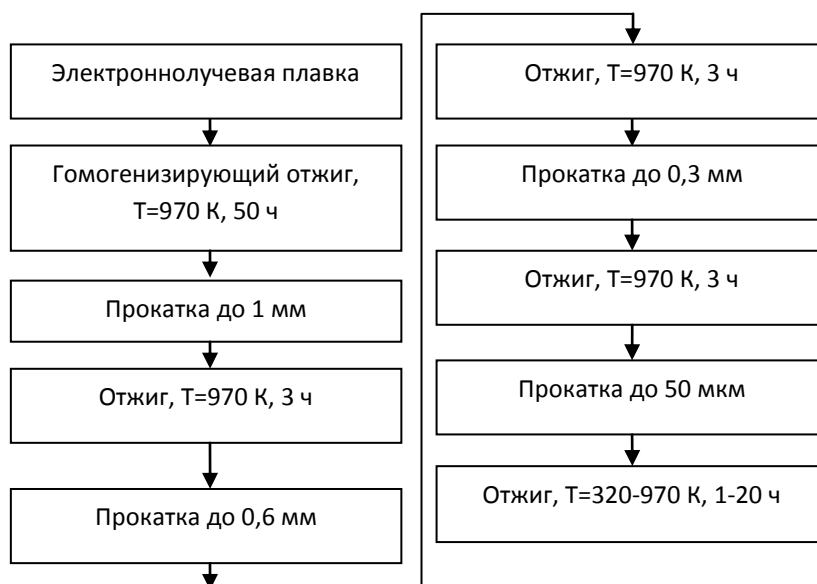


Рис. 2.16. Схема термомеханической обработки сплавов

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe в геометрии поглощения и геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии производили идентификацию железосодержащих фаз в исходном состоянии сплава и в процессе изохронного отжига. Это позволило определить фазовый состав в приповерхностном слое толщиной около 0,3 мкм. В настоящей работе для регистрации МСКЭ спектров обратного рассеяния

использовался проточный газовый пропорциональный детектор конверсионных электронов в сочетании с ядерным гамма-резонансным спектрометром. Для послойного анализа поверхности сплавов с добавками ^{57}Fe использовали метод снятия угловых спектров под различными углами падения пучка γ -квантов с помощью газового проточного детектора с осью вращения в плоскости образца. Использовали программу анализа экспериментальных спектров рассеяния (DISTRIBUTION P(QS), P(IS)DISTR1), позволяющую получать функции распределения $P(QS)$ и $P(IS)$, а также значения интенсивностей линий и ширины линий. Спектры обратного рассеяния сплавов циркония описывают распределение интерметаллических фаз в приповерхностных слоях толщиной до 3000 Å. Увеличение интенсивности спектров соответствует росту концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое глубиной до 1000–3000 Å. Это явление роста концентрации интерметаллических фаз в поверхностном слое было ранее обнаружено и исследовано в [13]. На этой методической базе в данной работе решается задача исследования коррозии сплавов циркония и перераспределения фаз в поверхностном слое.

Нормированная на концентрацию ^{57}Fe интегральная интенсивность спектра исходного образца соответствует однородному распределению включений и используется для расчета коэффициента сегрегации (обогащения) поверхностного слоя интерметаллическими включениями χ . Расчет χ проводили по формуле

$$\chi = (y/1-y) / (x/1-x), \quad (2.28)$$

где x – объемная концентрация изотопа ^{57}Fe ; y – поверхностная концентрация примеси ^{57}Fe .

Рентгенографическое исследование сплавов проводили ионизационным и фотографическим методами на установке ДРОН-3,0 в $\text{Cu } k_{\alpha}$ и $\text{Cr } k_{\alpha}$ излучении. Для определения периодов решетки Zr матрицы по точкам снимались дифракционные профили (100); (002); (101); (102); (110); (103); (112); (004);

(104); (114); (105); (205); (206) рефлексов. Параметры a и c определялись комбинированным методом графической экстраполяции и расчета. Для хорошо отожженных образцов точность в определении параметра c составляла $5 \cdot 10^{-4}$ Å, параметра a – $7 \cdot 10^{-4}$ Å. Для деформированных образцов она снижалась из-за сильного размытия дифракционных максимумов и неточности в определении положения дифракционного максимума.

Фотографический метод использовали для контроля фазового состава. Выявленные линии фаз затем снимали по точкам для определения их межплоскостных расстояний и оценки степени искаженности. По полуширине дифракционных максимумов была оценена плотность дислокаций в циркониевой матрице после прокатки и облучения.

Рентгеноспектральный анализ поверхности отожженных образцов сплавов циркония производили на спектрометре «Camebax MBX 268». Получены распределения ряда легирующих добавок и O, N, C по сечению интерметаллидов в поверхностном слое.

Электронномикроскопические исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-200 с разрешающей способностью 15 Å при ускоряющем напряжении 125 кВ. Приготовление образцов для микроскопии (утонение фольг) проводили на приборе получения тонких фольг (ПТФ) путем электрополировки и химической полировки фольг. С помощью микроскопа ЭМ-200 проводили оценку размеров выделений вторых фаз и средних расстояний между ними. Электронномикроскопические исследования проводили также с помощью микроскопа ЛМ-100. Анализ поверхности образцов производили с помощью микроскопа JEOL JSM-840.

Для исследования влияния ионного облучения были приготовлены сплавы Zr-0,31% Fe, Zr-0,31% Fe-0,5% Nb, Zr-0,31% Fe-1% Nb, Zr-0,31% Fe-2,5% Nb (вес%) на основе йодидного циркония методом электронно-лучевой плавки в вакууме. Использовался йодидный цирконий чистотой 99,76 %. Добавки железа обогащены стабильным изотопом Fe^{57} до 85 %. Чистота Nb - 99,85 %. Слитки

подвергали гомогенизирующему отжигу в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 50 часов при 973 К и прокатывали при комнатной температуре в фольги толщиной 50 мкм. Завершающая прокатка соответствовала степени деформации фольг $\eta = 95\%$. Перед облучением деформированные фольги отжигали в вакууме $1,3 \cdot 10^{-4}$ Па. Облучение сплавов ионами Fe^{4+} при $T = 300$ К проводилось в вакууме на ускорителе тяжелых ионов. После облучения проводили изохронный отжиг в вакууме и снимали мессбауэровские спектры рассеяния после каждого шага отжига. Схема термомеханической обработки (ТМО) и облучения представлена на рис. 2.17.

С помощью мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe^{57} в геометрии обратного рассеяния при регистрации электронов внутренней конверсии (МСКЭ) производили идентификацию железосодержащих фаз. Для расчета профилей повреждений и концентрационных профилей в поверхностном слое циркония и сплавов использовали программу «SRIM-2003- 2006».

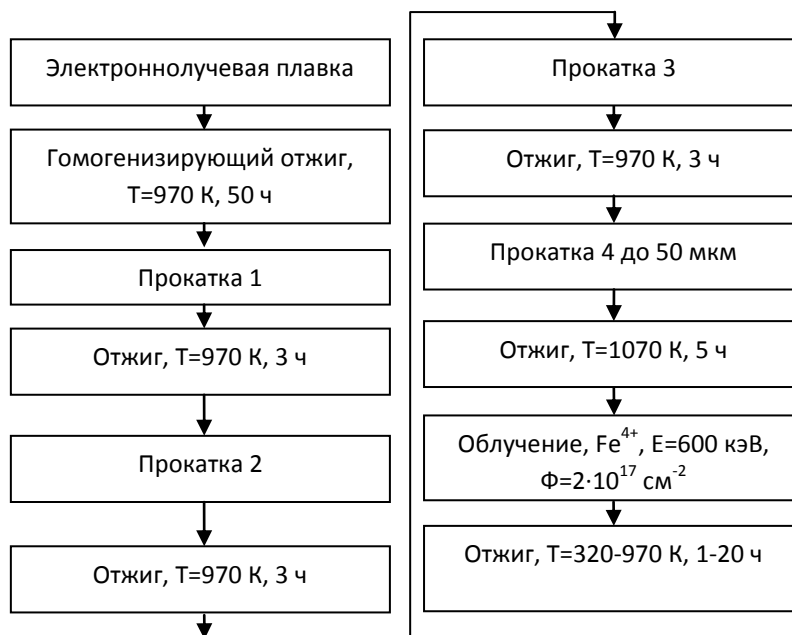


Рис.2.17. Схема ТМО и облучения сплавов

Для исследования влияния импульсного лазерного облучения использовали сплавы на основе йодидного циркония состава: Zr-0,63%Fe, Zr-0,31%Fe-1%Sn, Zr-0,31%Fe-0,28%V, Zr-0,31%Fe-0,5%Nb, Zr-0,31%Fe-0,5%Mo, Zr-0,31%Fe-1%Ta и сплав на основе кальцийтермического циркония – Zr-

0,5%Sn-0,5%Nb-0,5%Fe по схеме, приведенной на рис. 2.17. С помощью МСКЭ на ядрах Fe^{57} в геометрии обратного рассеяния производили идентификацию железосодержащих фаз сплава в исходном состоянии, в процессе изохронного отжига и после лазерного облучения. Схема импульсного лазерного облучения с механической модуляцией приведена на рис. 2.18.

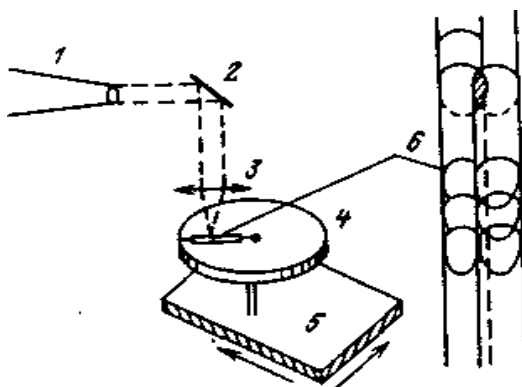


Рис. 2.18. Схема импульсного лазерного облучения с механической модуляцией.

1 – лазерный пучок, 2 – система поворота пучка, 3 – система фокусировки, 4 – система механической модуляции, 5 – система сканирования, 6 – образец

Параметры импульсного лазерного облучения (лазер АИГ: Nd^{3+}): энергия в импульсе 4–5 Дж, длительность импульса 30–50 нс. Осаждение тонких слоев Fe^{57} на поверхность чистого циркония проводили с использованием лазера АИГ: Nd^{3+} меньшей мощности с длительностью импульса 30 нс.

Для коррозионных испытаний сплавы на основе йодидного и кальцийтермического циркония готовили методом электронно-лучевой плавки. Сплавы на основе йодидного циркония (в скобках приведен условный номер сплава) имели состав: Zr+1%Sn (I), Zr+0,31%Fe+1%Sn (II), Zr+0,63%Fe (III), Zr+0,31%Fe+0,28%V (IV), Zr+0,31%Fe+0,5%Nb (V), Zr+0,31%Fe+1%Ta (VI), Zr+0,31%Fe+0,5%Mo (VIII). Сплавы на основе кальцийтермического циркония

имели состав: Zr+0,5%Sn (IX), Zr+0,5%Sn+0,5%Nb (X), Zr+0,5%Sn+0,5%Nb+0,5%Fe (XI). Для сравнения испытывали также промышленные сплавы Э-110 (Zr+1%Nb) (XII) и Э-125 (Zr+2,5%Nb) (XIII). Схема термомеханической обработки (ТМО) и коррозионных испытаний представлена на рис. 2.19.

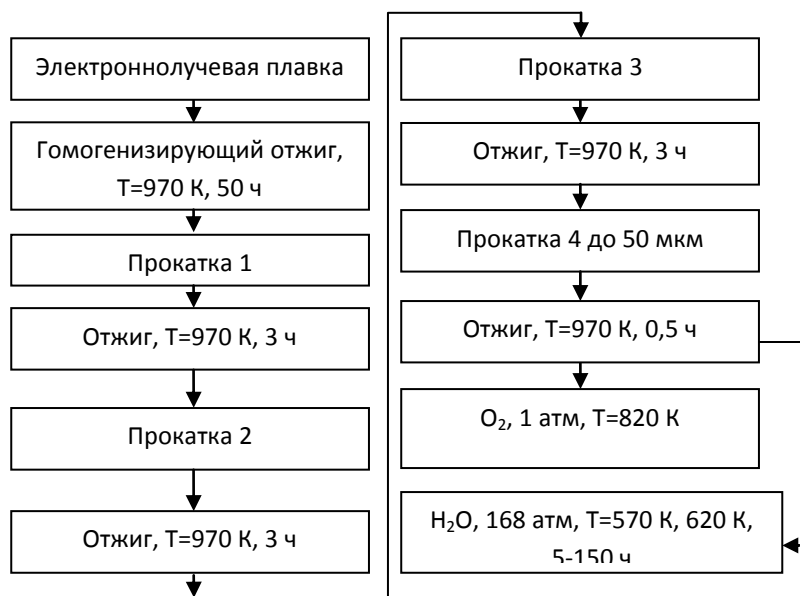


Рис. 2.19. Схема ТМО и коррозионных испытаний сплавов

Коррозионные испытания сплавов циркония в воде высоких параметров и в кислороде проводили на фольгах сплавов, предварительно отожженных при 970 К в течение 0,5 часа. Окисление подготовленных к испытаниям фольг производилось при 570 и 620 К в автоклаве в течение 5-150 часов в воде под давлением 168 атм. Толщина окисной пленки d на циркониевых сплавах по известному изменению массы образца (привесу Δp) оценивали по формуле

$$d = \frac{\Delta p M}{m \rho} = 0,67 \Delta p, \quad (2.29)$$

где M – молекулярный вес ZrO_2 , m – доля кислорода в ZrO_2 , $\rho=5,7$ г/см³ – плотность ZrO_2 . На образцах с высокой коррозионной стойкостью

формировалась плотная пленка черного цвета с высокой степенью адгезии к поверхности образца.

Таким образом, в ядерно-металловедческом исследовании сплавов на основе циркония применяли эффективные методы исследования структуры и свойств твердых тел такие как: ядерная гамма-резонансная (мессбауэровская) спектроскопия на ядрах Fe^{57} и Sn^{119} в геометрии пропускания; мессбауэровская спектроскопия конверсионных электронов в геометрии обратного рассеяния; рентгеноструктурный фазовый анализ; рентгеноспектральный анализ; просвечивающая и растровая электронная микроскопия; металлография с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии; измерение параметров коррозии материалов; методы дифференциального термического анализа. Применяли широкий спектр внешних воздействий: термическая и механическая обработка в различных сочетаниях и последовательности; окисление и коррозионные испытания в газовых и жидких средах; облучение тяжелыми ионами, электронами, импульсным лазерным излучением. Обработка экспериментальных данных проводилась с применением компьютерных программ: обчета экспериментальных спектров рассеяния (DISTRIBUTION P(QS) и P(IS) - DISTR1) и программ: SRIM-2003; Harvard Chart XL 2,0; Mathematica 4.2; 3DMAX9.

Литература

1. Азаренков Н. А. Ядерно-физические методы в радиационном материаловедении / Н. А. Азаренков, В. Г. Кириченко. – Х.: Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, 2008. – 146 с.
2. Фрауэнфельдер Г. Субатомная физика / Г. Фрауэнфельдер, Э. Хенли. – М.: «Мир», 1979. – 736 с.
3. Альфа, бета и гамма-спектроскопия. / Под ред. Зигбана К. М. – М.: Атомиздат, 1969. – 675 с.
4. Эффект Мессбауэра / Сб. переводов под ред. Ю. Кагана. – М.:ИИЛ, 1962. – 444 с.
5. Эффект Мессбауэра / Сб. переводов под ред. Н. А. Бургова, В. А. Складчиков. – М.: Атомиздат, 1969. – 438 с.
6. Шпинель В. С. Резонанс гамма лучей в кристаллах / В. С. Шпинель – М.: Наука, 1969. – 407 с.
7. Химические применения мессбауэровской спектроскопии / Под ред. В. И. Гольданского, Р. Гербера. – М.: Мир, 1970. – 503 с.
8. Сверхтонкие взаимодействия в твердых телах / Пер. с англ. под ред. А. Турова. – М.: Мир, 1970. – 368 с.
9. Суздалев И. П. Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии / И. П. Суздалев – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
10. Мессбауэровская спектроскопия. Необычные применения метода. / Пер с англ. под ред. У. Гонзера. – М.: Мир, 1982. – 246 с.
11. Rossum M. Van. Characterization of solids by Mössbauer spectroscopy / M. Van. Rossum // Progr. Cryst. Growth Charact. – 1982. – V. 5, # 1-2. – P. 1–45.
12. Литвинов В. С. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов / Литвинов В. С., Каракишев В. Д., Овчинников В. В. – М.: Металлургия, 1982. – 143 с.

13. Schrorer D. Uses of Mössbauer effect in radiation damage studies / Schrorer D., Lambe R. L., Spencer C. D. // Mössbauer effect Method. – 1971. – v. 7. – P. 3–19.
14. Вертхейм Г. Электронная структура точечных дефектов / Вертхейм Г., Хаусман А., Зандер В. – М.: Атомиздат, 1977. – 208 с.
15. Дубовцев И. А. Применение эффекта Мессбауэра в радиационной физике металлов и сплавов / И. А. Дубовцев – РГУ. Ростов-на-Дону, 1982. – 131 с.
16. Кириченко В. Г. Оптическое детектирование мессбауэровских спектров поверхности α -железа / В. Г. Кириченко, С. В. Еремин // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Сер. фізична "Ядра, частинки, поля". – 2010. – № 899, Вип. 2/46/. – С. 99–104.
17. А. с. 1567946 СССР, МКИ G 01 N 24/00. Газовая смесь для детекторов конверсионных электронов / В. Г. Кириченко (СССР). – 5 с.
18. Игрушин В. В. Мессбауэровский кассетный детектор конверсионных электронов / В. В. Игрушин, В. Г. Кириченко, В. В. Чекин – Харьков, 1993. – 7 с. Деп. в ГНТБ Украины 30.06.93, рег. № 1321-Ук93.
19. Oxygen influence on structurization in transitional metal films deposited from laser erosion plasma / [Bagmut A. G., Kosevich V. M., Nikolaychuk G. P., Kirichenko V. G., Sarana V. D.] // Functional materials. – 1999. – Vol. 6, № 5. December. – P. 951–95.