

# **Современные проблемы физики наноструктурных материалов**

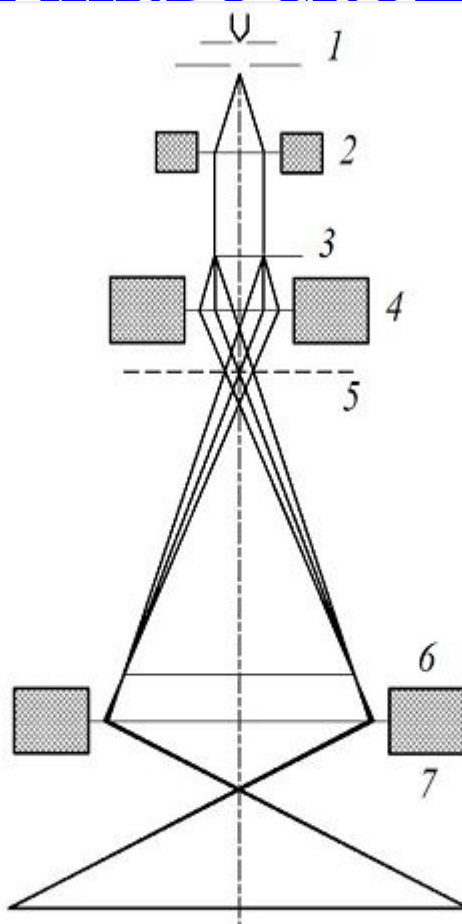
## **Часть 3**

### **Методы аттестации структуры наноматериалов**

# ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ АТТЕСТАЦИИ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ

1. Просвечивающая электронная микроскопия
2. Методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей  
(рентгеноструктурный анализ)
3. EXAFS
4. Мессбауэровская спектроскопия
5. Спектроскопия аннигиляции позитронов

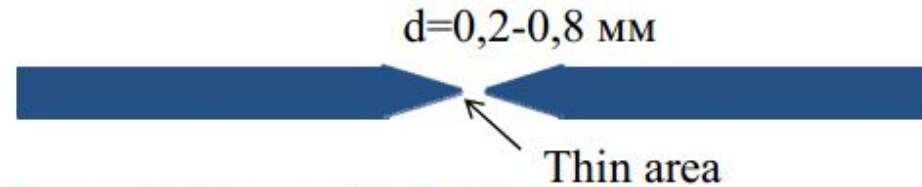
# ПРИБОРЫ НА ОСНОВЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ЭЛЕКТРОННОГО



**Рис. 1.7.** Принципиальная оптическая схема ПЭМ:  
1 – катод; 2 – двухступенчатая электромагнитная линза (конденсор);  
3 – объект; 4 – объективная линза; 5 – первичное изображение;  
6 – промежуточное изображение; 7 – проекционная линза

# ТРЕБОВАНИЯ К ОБРАЗЦАМ НА ПЭМ

- Реплики (слепки) с поверхности хорошо отполированных и протравленных микрошлифов (косвенный метод)
- Металлические фольги, полученные путем утонения исследуемых массивных образцов (прямой метод)

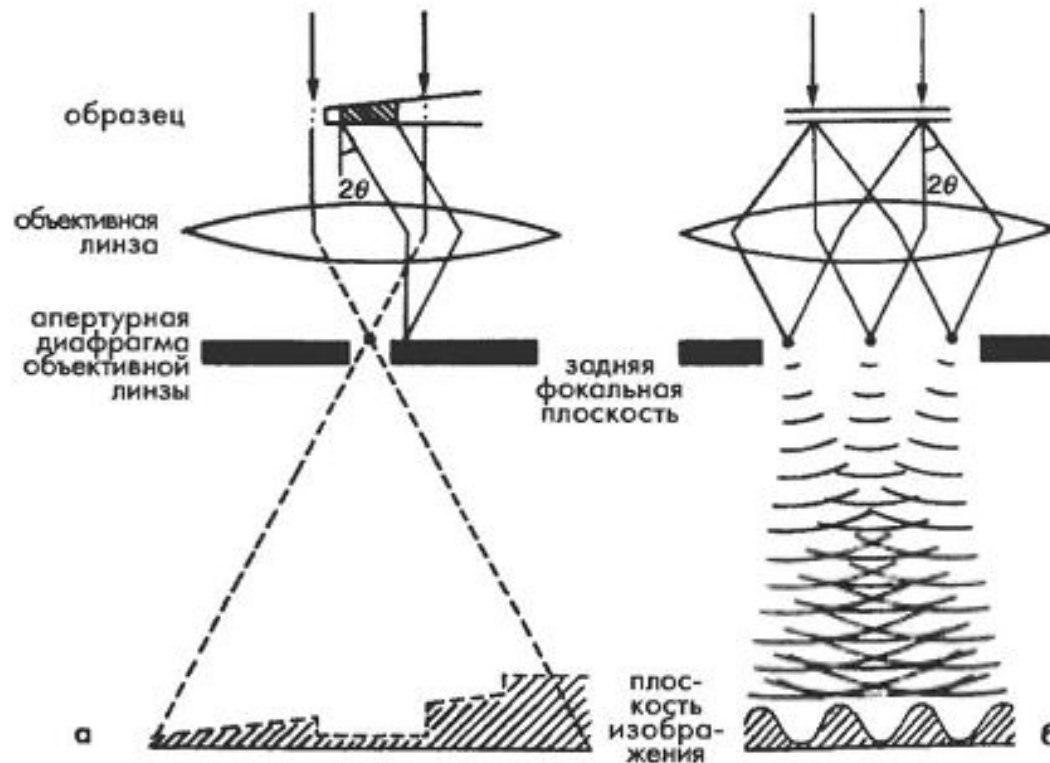


0,2-0,3 мм –толщина исходной фольги (d=3мм)  
0,1-0,15 мм – толщина после шлифования

Толщина: 0,2-0,4 мкм E=100-200 кВ

Предельная толщина зависит от ускоряющего напряжения и атомной массы материала

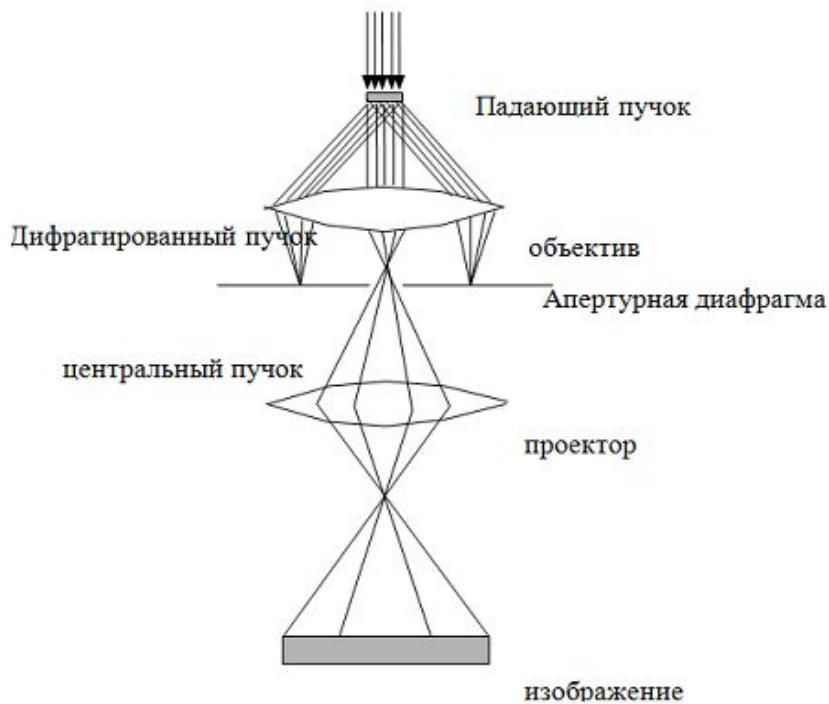
# АМПЛИТУДНЫЙ И ФАЗОВЫЙ КОНТРАСТЫ В ПЭМ



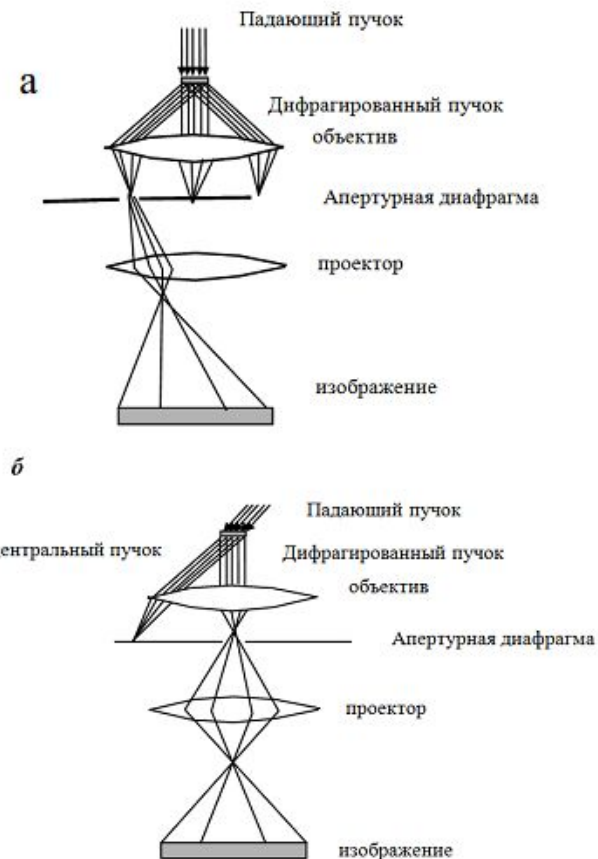
При формировании изображения амплитудным контрастом некоторые из продифрагированных на образце лучей убирается апертурной диафрагмой. Изображение определяется амплитудой прошедших через образец лучей. Дефекты меняют амплитуду и видны на изображении.

Фазовый контраст формируется путем сложения прошедших и рассеянных электронов с учетом разности фаз. Используется при прямом разрешении плоскостей решетки

# ВИДЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ, ФОРМИРУЕМОГО АМПЛИТУДНЫМ КОНТРАСТОМ

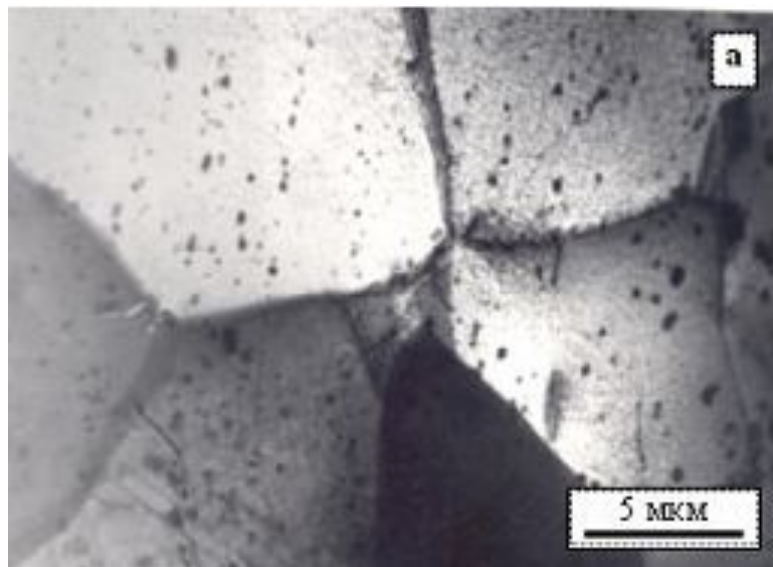


Светлопольное изображение: через апертурную диафрагму проходит прямой луч

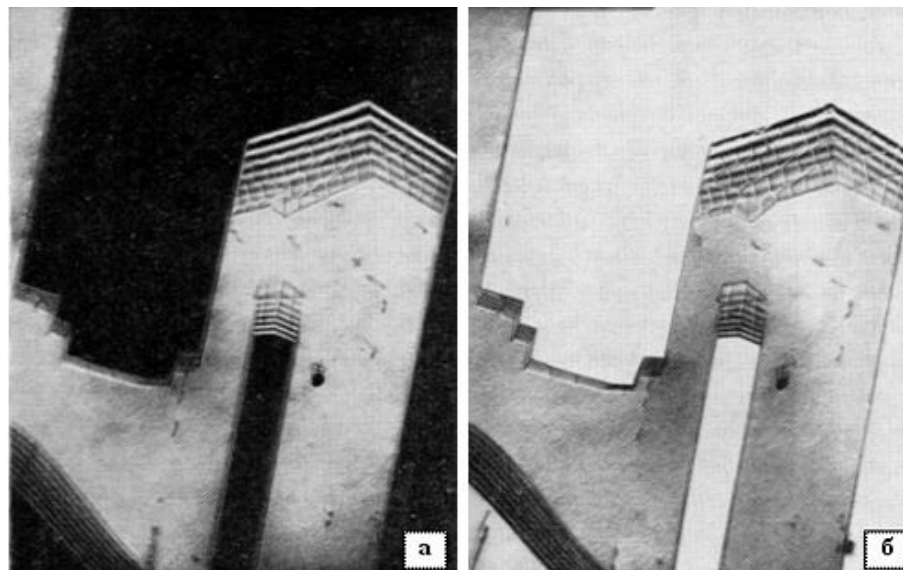


Нецентрированное и центрированное темнопольное изображение: проходит продифрагированный луч; наклоном луча, а не диафрагмы получают центрированное темнопольное изображение

# ПРИМЕРЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ В ПЭМ

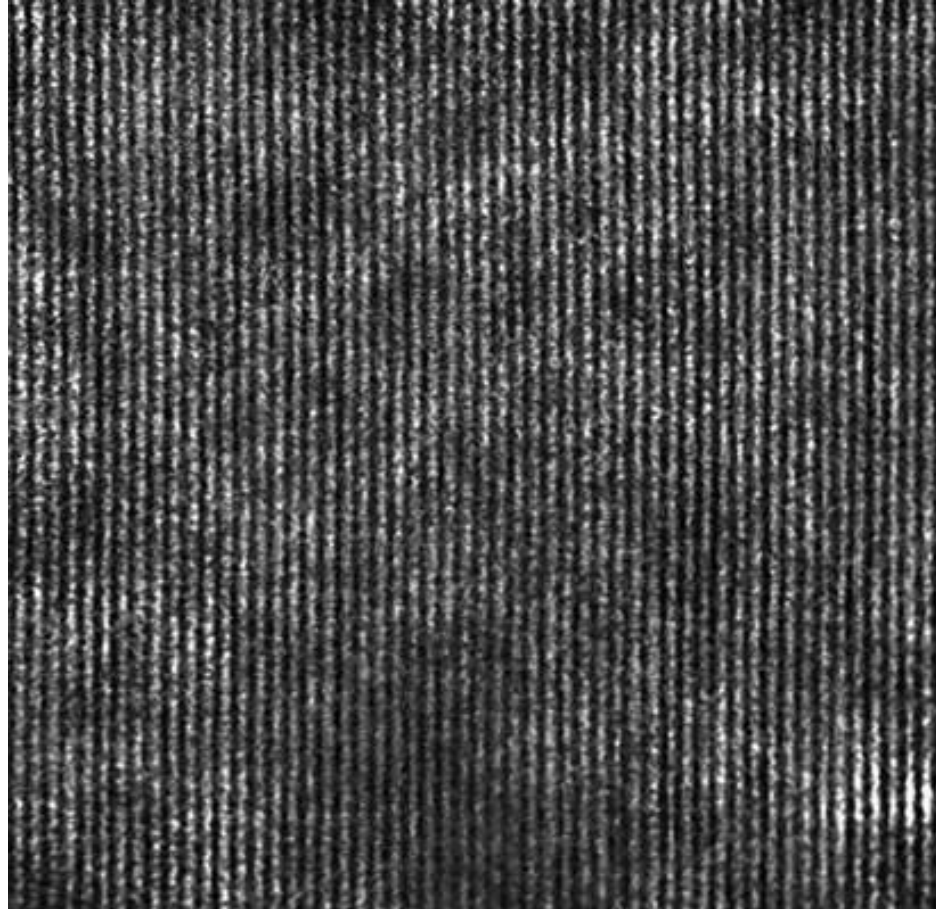


Сплав Э100.  
Видны частицы второй фазы и ГЗ.  
Светлопольное изображение



Нерж. сталь. Видны двойники и дислокации  
Светлопольное и темнопольное  
изображения

# ПРЯМОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ (ФАЗОВЫЙ КОНТРАСТ)

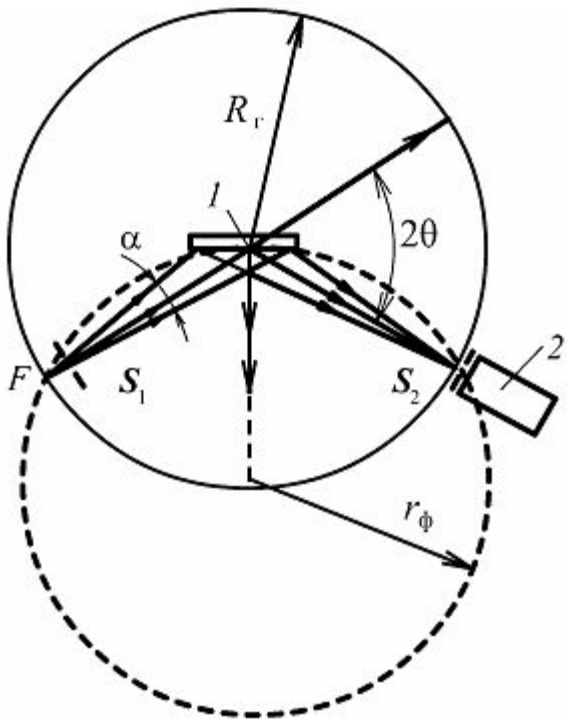


Тонкая пленка золота



# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ (РСА)

Схема фокусировки пучка по  
Бреггу-Брентано



1 – образец

2 – детектор

3 – фокус источника

Пунктир – фокусирующая

Окружность

Детектор движется с угловой скоростью, в два раза превышающей скорость вращения образца

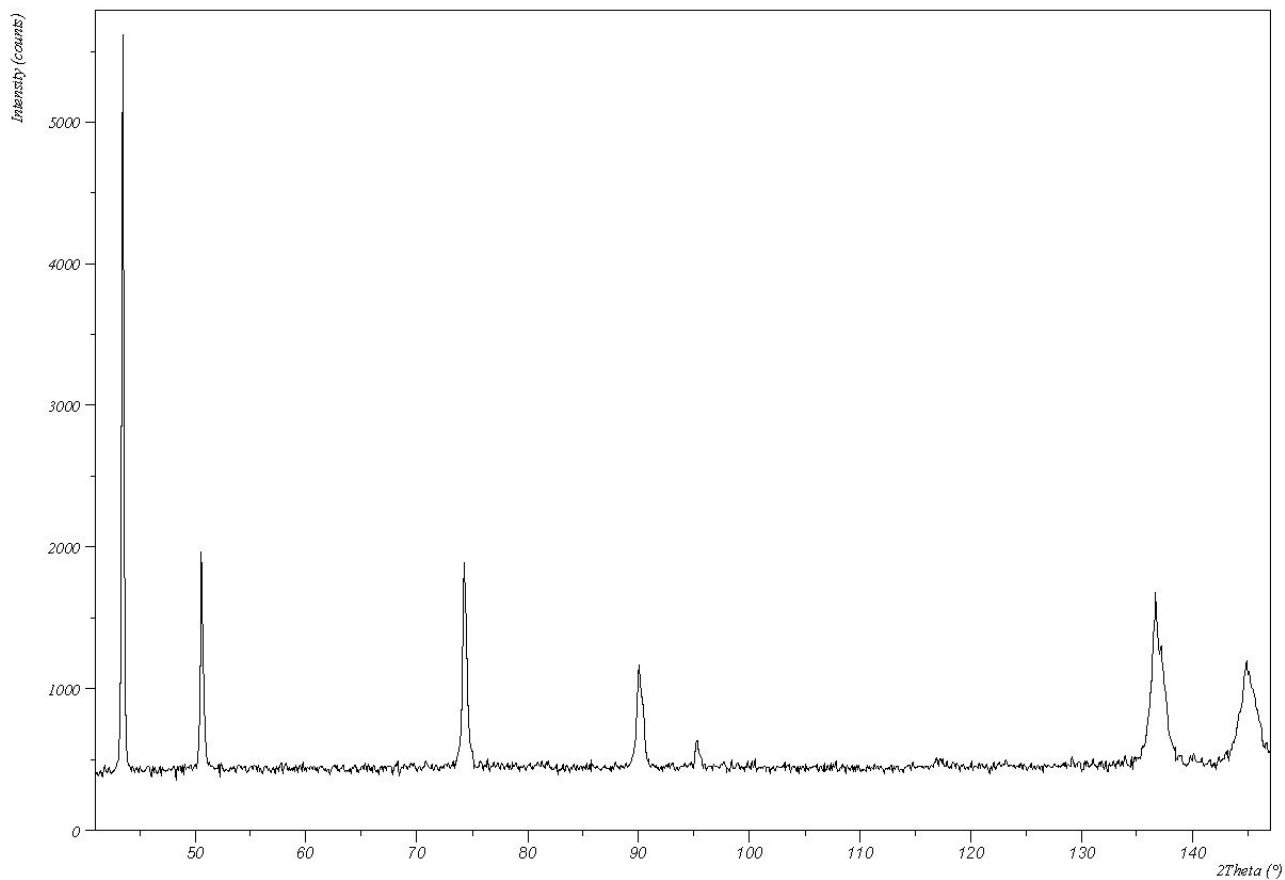
На дифрактограмме появляются пики, соответствующие плоскостям  $(hkl)$ , когда выполняется условие дифракции:

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda$$

В эти пики вносят вклад плоскости отдельных зерен, параллельные плоскости поверхности образца

В дифрактометре с дисперсией по углам используется характеристическое излучение, то есть монохроматический луч, длина волны которого известна с точностью около 0.004%. Производится сканирование по углам отражения и строится дифрактограмма, на которой имеются пики, соответствующие условию дифракции Вульфа-Бреггов.

# ПРИМЕР ДИФРАКТОГРАММЫ



Параметры дифрактограммы, дающие информацию о структуре материала: диффузный фон, положения пиков, высота пиков, форма пиков, ширина пиков

# ИНДЕКСИРОВАНИЕ ДИФРАКТОГРАММ. РЕШЕТКИ КУБИЧЕСКОГО ТИПА

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda$$

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda, \quad H = mh, K = mk, L = ml \quad (HKL) \text{ – индексы интерференции}$$

Например, (200) – линия отражения 2-го порядка от плоскостей (100), (420) – линия второго порядка от плоскости (210) и т.д.

Для кубических кристаллов:

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$

Задача индексирования состоит в определении индексов отражений и, соответственно, индексов плоскостей, соответствующих всем отражениям, с учетом типа решетки

1. О.ц.к. – линии, для которых сумма индексов  $H+K+L$  – четное число.  $H^2+K^2+L^2=2,4,8,10,12,14,\dots$ ;  $HKL = 110, 200, 211, 220, 310, 222, 321, 400, 411, 330, 420,\dots$

2. Г.ц.к. – линии, для которых индексы  $H, K, L$  имеют одинаковую четность.  $H^2+K^2+L^2=3,4,8,11,12,16,19,\dots$ ;  $HKL = 111, 200, 220, 311, 222, 400, 331, 420, 422, 333, 511,\dots$

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРА РЕШЕТКИ

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2)$$

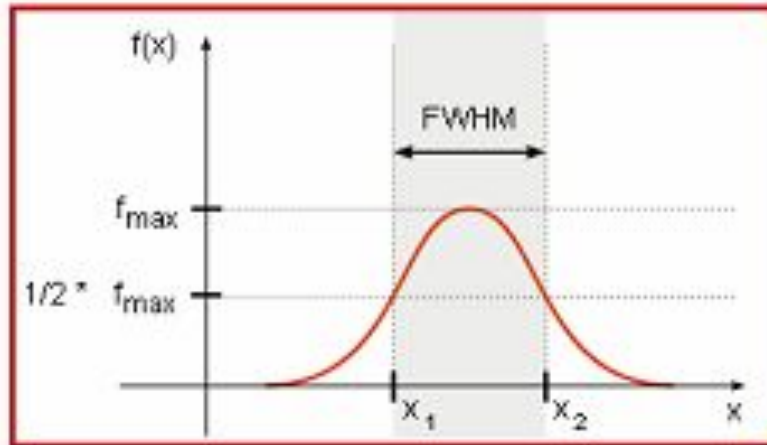
$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

Погрешность определения  $a$ :  $\Delta a = a \operatorname{ctg} \theta \Delta \theta$

После индцирования рентгенограммы параметр решетки определяется по линии с максимальным углом  $\theta$ , или как среднее значений, определенных по двум линиям с  $\theta > 70^\circ$

Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Работа 7

# ШИРИНА РЕНТГЕНОВСКОЙ ЛИНИИ



Для количественной характеристики ширины линий используются полуширина пика или интегральная ширина пика

Полуширина (full width at half maximum, FWHM,  $\Gamma$ ) – ширина пика на половине его высоты

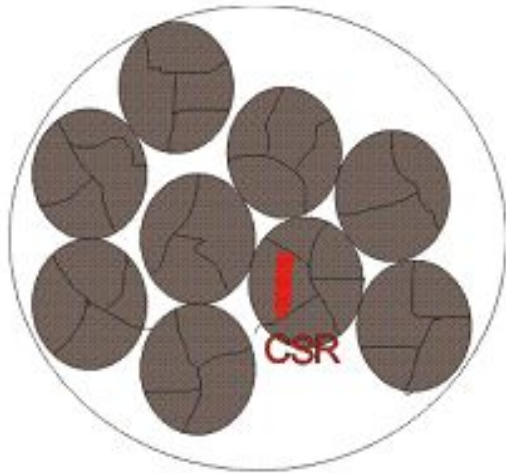
Интегральная ширина (integral breadth,  $\beta$ ) – ширина прямоугольника той же высоты и той же площади, что и пик, или площадь пика, деленная на высоту

Связь между двумя параметрами для разных форм пиков

Лоренцова:  $\beta = (\pi/2)\Gamma$ , Гауссова:  $\beta = \{ \pi/(4\ln 2) \} \Gamma$

# ПРИЧИНЫ ФИЗИЧЕСКОГО УШИРЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ПИКОВ

## 1. КОНЕЧНОСТЬ РАЗМЕРОВ ОКР



При малом размере кристаллитов линия уширяется, инт. ширина равна (Шеррер, 1918)

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta}$$

Если кристаллиты в порошках или поликристалле разбиты на разориентированные участки (блоки мозаики, ячейки, субзерна), от областями когерентного рассеяния являются эти элементы структуры.

В нанокристаллах могут иметься структуры с непрерывно меняющейся ориентацией решетки, тогда размер ОКР – это некоторый характерный размер модуляции таких структур, не подлежащий точному определению

# Причины физического уширения рентгеновских пиков

## 2. Микроискажения кристаллической решетки

Stokes A. R., Wilson A. J. C. The Diffraction of X-rays by Distorted Crystal Aggregates-I // Proc. Phys. Soc. Lond. 1944. V. 56. P. 174–181

Микродеформации (вариации межплоскостных расстояний) в кристаллах приводят также к уширению линий. Если есть микродеформации (например, как следствие пластической деформации), можно считать, что кристалл разбит на блоки, каждый из которых характеризуется в выбранном направлении ( $hkl$ ) своим значением межплоскостного расстояния, лежащим в пределах от  $d - \Delta d$  до  $d + \Delta d$ . В этом приближении каждый блок рассеивает лучи независимо от других блоков и дает максимум в положении, отличающемся от максимума, который дает недеформированная решетка. В итоге суммарный максимум окажется размытым.

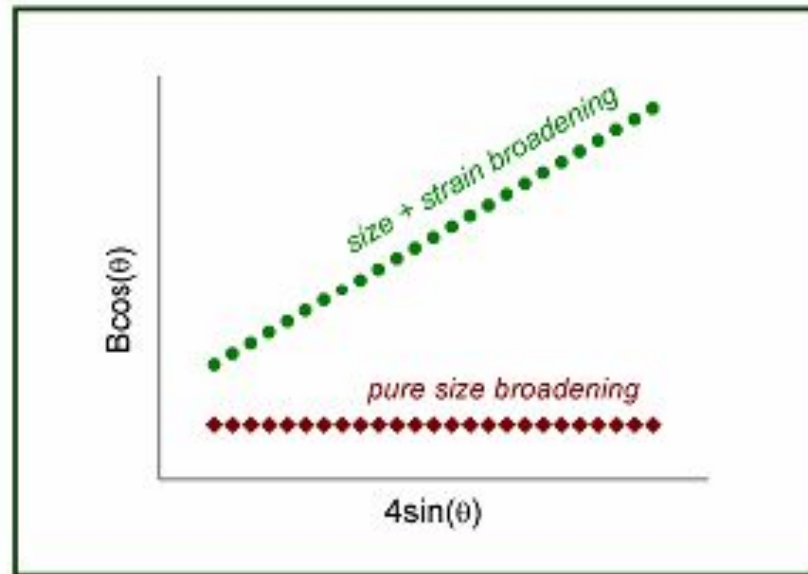
$$2d \sin \theta = m\lambda \quad \Delta d \sin \theta + d \cos \theta \Delta \theta = 0 \quad \Delta \theta = -\frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta$$

$$\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \frac{1}{2} \frac{\Delta d}{d} \quad \beta_D = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta = 2\varepsilon \operatorname{tg} \theta$$

# РАЗДЕЛЕНИЕ ВКЛАДОВ КОНЕЧНОСТИ РАЗМЕРОВ ОКР И МИКРОИСКАЖЕНИЯ. МЕТОД ВИЛЬЯМСОНА-ХОЛЛА

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos \theta} + 2\varepsilon \operatorname{tg} \theta$$

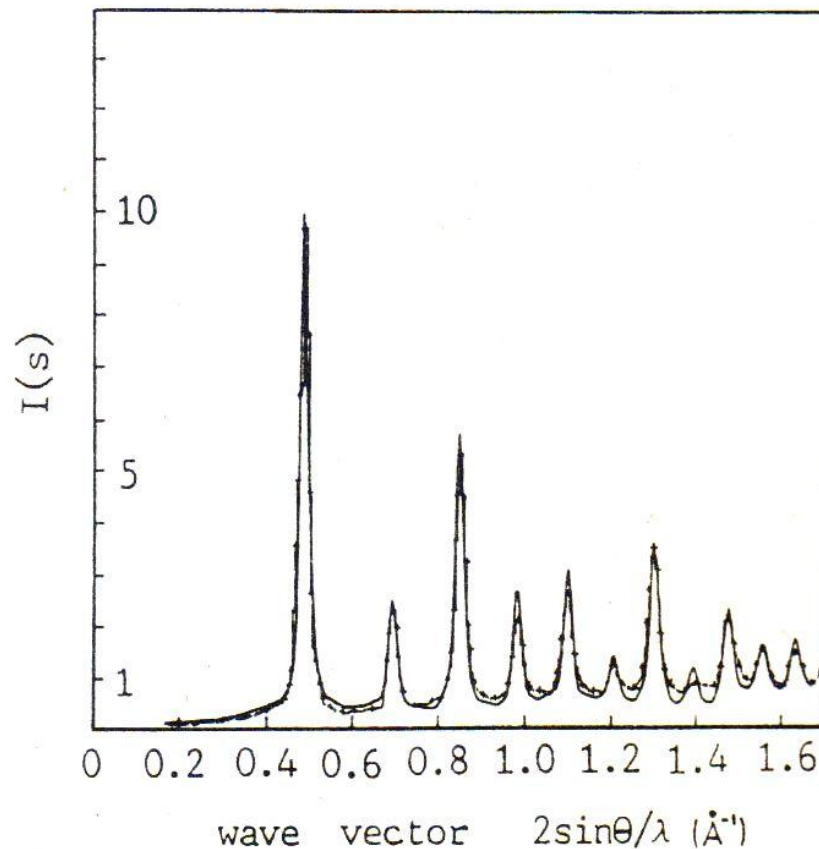
$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$



Разделение вкладов основано на разной зависимости уширений, вызванных размерами ОКР и микродеформациями, от угла.



# ДИФРАКТОГРАММА НАНОКРИСТАЛЛОВ. ДИФFUЗНЫЙ ФОН РАССЕЙЯНИЯ



В нанокристаллах, когда большое относительное число атомов находится не в кристаллической решетке, появляется значительный диффузный фон рассеяния (дискуссионный вопрос – подлежит обсуждению при анализе структуры границ в нанокристаллах)

# МЕТОД EXAFS-EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE

(ПРОТЯЖЕННАЯ ТОНКАЯ СТРУКТУРА РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ)

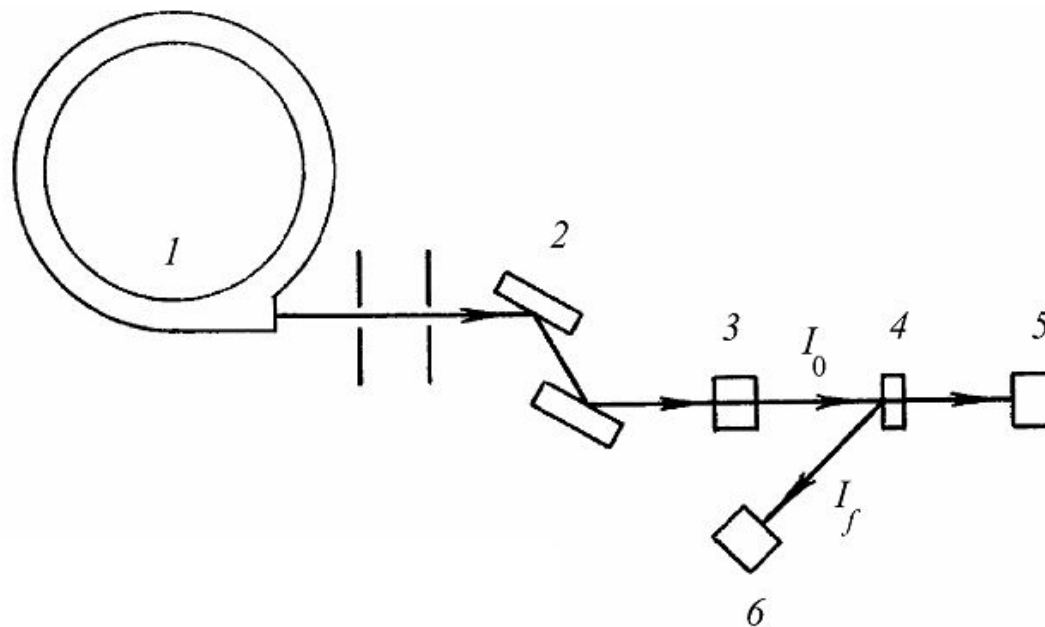


Схема установки EXAFS. 1 – источник рентгеновского синхротронного излучения; 2 – двухкристальный монохроматор; 3 – пролетный детектор-монитор падающего излучения; 4 – исследуемый образец; 5 – детектор полного поглощения, измеряющий интенсивность при съемке на прохождение; 6 – детектор, измеряющий флуоресцентное излучение или выход вторичных частиц при съемке SEXAFS

# ПОГЛОЩЕНИЕ РЕНГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ЧЕРЕЗ ВЕЩЕСТВО

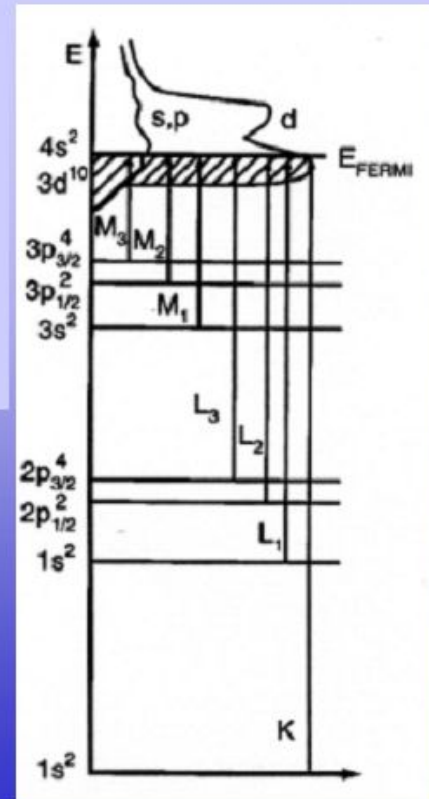
$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

$I_x$  — Интенсивность прошедшего пучка  
 $I_0$  — Интенсивность входящего пучка  
 $\mu$  — Толщина образца

Ведринский Р.В. EXAFS-спектроскопия – новый метод структурного анализа.  
Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. с. 79

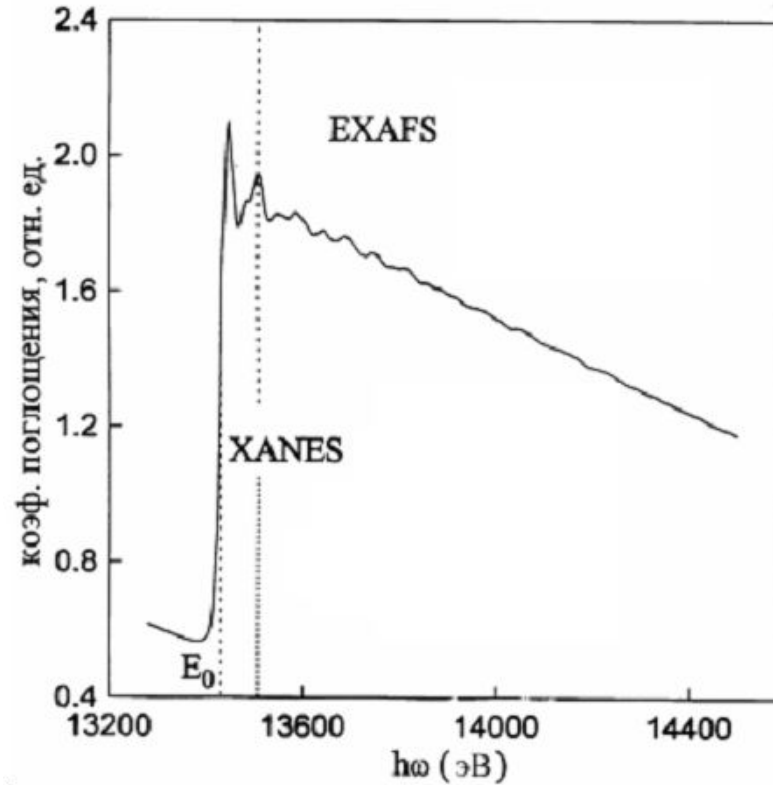
# АТОМНЫЙ МЕХАНИЗМ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Схема возбуждения фотоэлектронов с глубоких остовных уровней при поглощении рентгеновских квантов



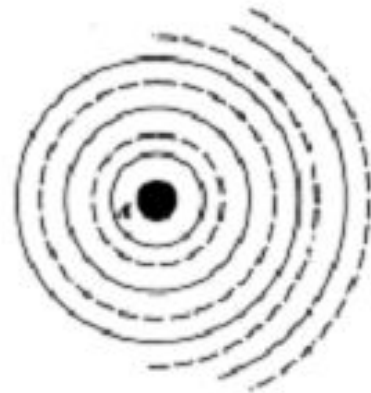
Когда энергия фотона равна энергии связи глубокого внутреннего уровня атома, происходит ионизация атомов путем вырывания электронов с этого уровня – происходит поглощение фотонов

# ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ОТ ЧАСТОТЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

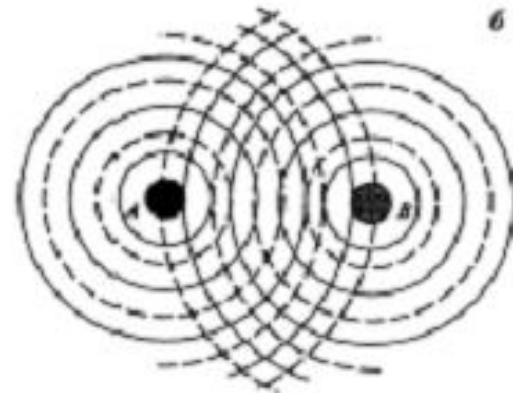
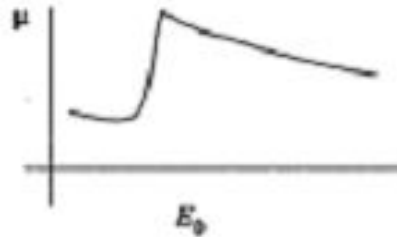


При достижении частоты, соответствующей энергии ионизации уровня, происходит резкое повышение коэффициента поглощения. Далее при повышении частоты для изолированного атома коэф-т поглощения убывает монотонно. В конденсированных средах в интервале 1-1,5 кЭв от края поглощения наблюдаются осцилляции коэф-та поглощения

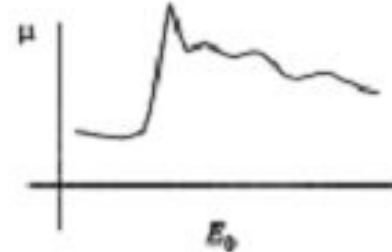
# ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОСЦИЛЛЯЦИЙ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ



Выходящая волна  
 $|f_0\rangle$



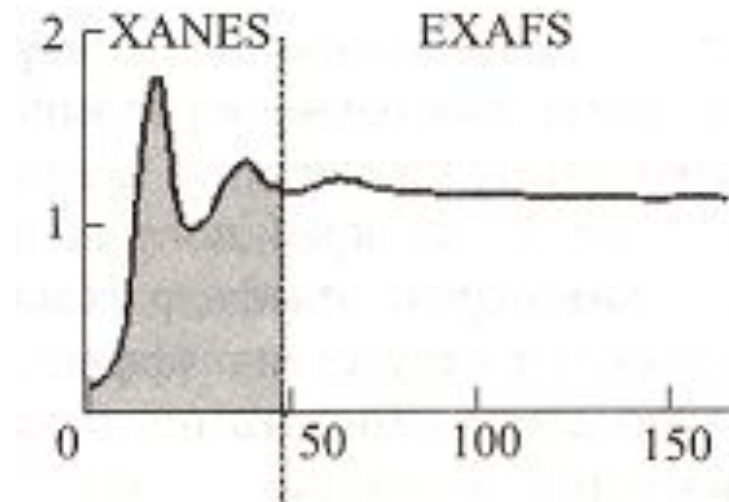
Выходящая и обратно рассеянная волна  
 $|f - |f_0\rangle + |g\rangle$



Физической причиной тонкой осциллирующей структуры является интерференция первичной волны фотоэлектрона со вторичными волнами, возникающими при ее рассеянии на атомах окружения.

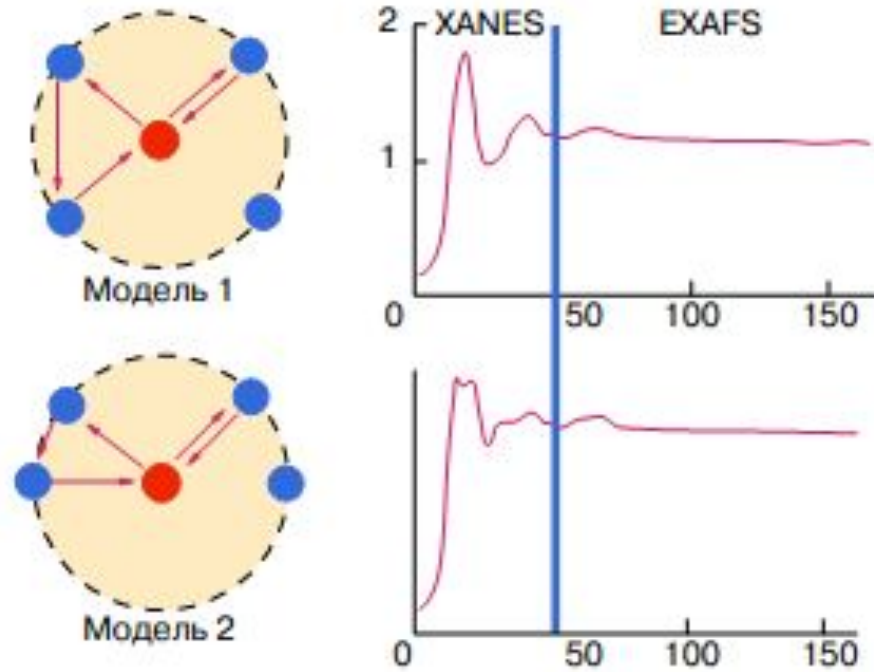
Низкоэнергетические электроны имеют большую длину пробега, испытывают многократное отражение; высокоэнергетические электроны испытывают однократное отражение от соседей ионизированного атома.

# ОБЛАСТИ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ



Различие поведения фотоэлектронов с разной энергией в процессе рассеяния является причиной того, что тонкую структуру спектров поглощения приходится делить на две части (рис. 8): 1. низкоэнергетическую область, называемую ближней, или околопороговой, тонкой структурой – XANES (X-ray absorption near edge structure), которой соответствует энергия фотоэлектронов до  $\sim 30$  эВ (а в отдельных случаях до 50 эВ), где существенным оказывается многократное рассеяние; 2. высокоэнергетическую область, называемую протяженной, или дальней, тонкой структурой – EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

# РАЗНЫЙ ХАРАКТЕР ВЛИЯНИЯ БЛИЖАЙШЕГО ОКРУЖЕНИЯ НА СПЕКТРЫ XANES И EXAFS



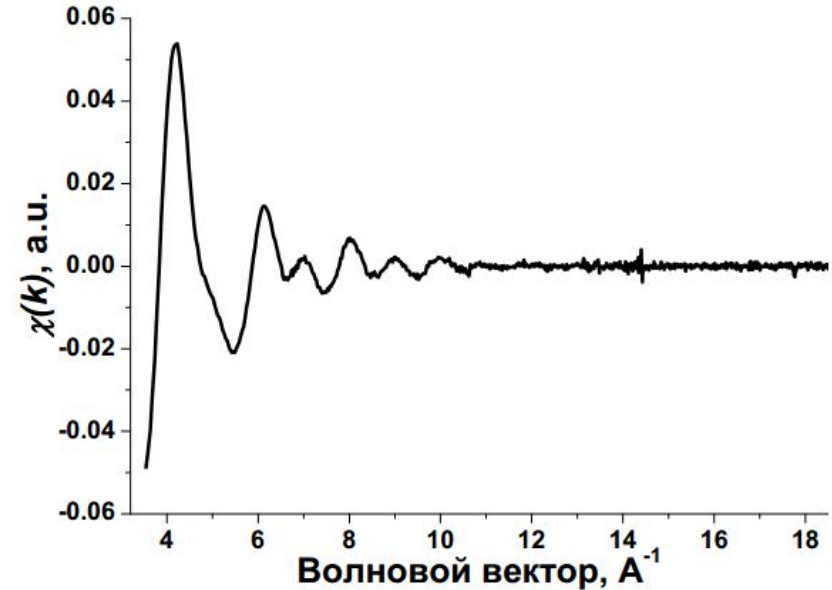
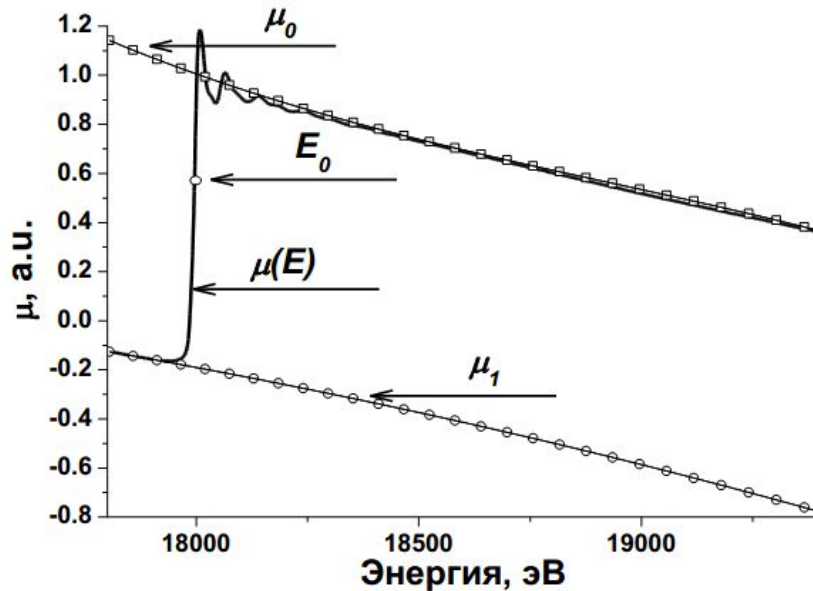
Изменение симметрии (углового распределения) атомов, окружающих поглощающий атом в веществе, влияет на характер спектра в области XANES, тогда как спектр в области EXAFS остается неизменным.



# ПЕРВИЧНАЯ ИНФОРМАЦИЯ ИЗ АНАЛИЗА СПЕКТРА EXAFS

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k) - \mu_1(k)},$$

$$k = \sqrt{\hbar\omega - \varepsilon_i}$$



Дальняя тонкая структура поглощения определяется функцией  $\chi(k)$ , где  $k$ - волновой вектор фотоэлектрона.  $\mu_1$  определяется экстраполяцией,  $\mu_0$ - интерполяцией соответствующих частей спектра

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИНФОРМАЦИИ ИЗ СПЕКТРА EXAFS

В гармоническом приближении колебаний атомов для EXAFS-функции получена формула:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{S(k)N_j}{kr_j^2} |f_j(k, \pi)| \sin(2kr_j + \varphi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda(k)} \quad (3)$$

Здесь суммирование производится по всем окружающим координационным сферам,  $N_j$  – число атомов в  $j$ -ой сфере,  $S(k)$  – шкальный множитель, учитывающий ненулевую вероятность многоэлектронных процессов,  $r_j$  – расстояние до  $j$ -й сферы,  $f_j(k, \pi)$  – амплитуда рассеяния назад атомами  $j$ -й сферы фотоэлектрона с волновым вектором  $k$ ,  $\sigma_j^2$  – фактор Дебая-Валлера. Фазовый сдвиг вторичной волны складывается из геометрического набега фазы  $2kr_j$ , возникающего на пути до атома  $j$ -й сферы и обратно,  $\varphi_j$  – фазовый сдвиг за счет движения электрона в потенциале соседних атомов,  $\lambda$  – длина свободного пробега электрона до неупругого столкновения.

Из экспериментально полученных спектров EXAFS методом нелинейной подгонки спектра извлекают информацию о  $N$ ,  $r$  и  $\sigma$  для каждой координационной сферы. В качестве исходных данных при этом берутся значения  $f$ ,  $\varphi$  и  $\lambda$ , взятые из квантово-химических расчетов.

# ВОЗМОЖНОСТИ EXAFS В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Определение структурных параметров первой координационной сферы: радиус (точность  $10^{-3}$  нм), координационные числа и амплитуды относительных колебаний (точность 20-30%).

Искажения решетки атомами примеси (изменение межатомных расстояний около примесных атомов с точностью до сотых долей ангстрем)

Определение местоположения атомов водорода в кристаллах

Исследование структуры аморфных материалов

Исследование структуры наноматериалов

...

# ЛИТЕРАТУРА ПО EXAFS

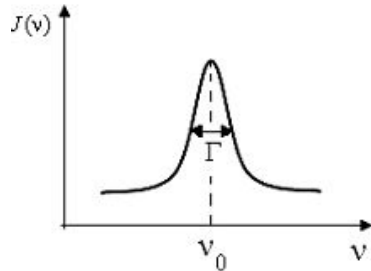
1. Физическое материаловедение: учебник для вузов в 6 т. Под ред. Б.А. Калина. Т. 3. Методы исследования структурно-фазового состояния материалов. М.: МИФИ, 2008. - 808 с. С. 352-362.
2. Ведринский Р.В. EXAFS-спектроскопия - новый метод структурного анализа. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5. С. 79-84.
3. Зыкин М.А., Зубавичус Я.В. EXAFS и XANES спектроскопия. Методическая разработка. М.: МГУ, 2011. 51 с.

**ЯДЕРНАЯ ГАММА-РЕЗОНАНСНАЯ  
(ЯГР) СПЕКТРОСКОПИЯ  
ИЛИ  
МЕССБАУЕРОВСКАЯ  
СПЕКТРОСКОПИЯ**

Мастеров В.Ф. Мессбауеровская спектроскопия. Соросовский образовательный журнал. 1998. № 8. с. 82

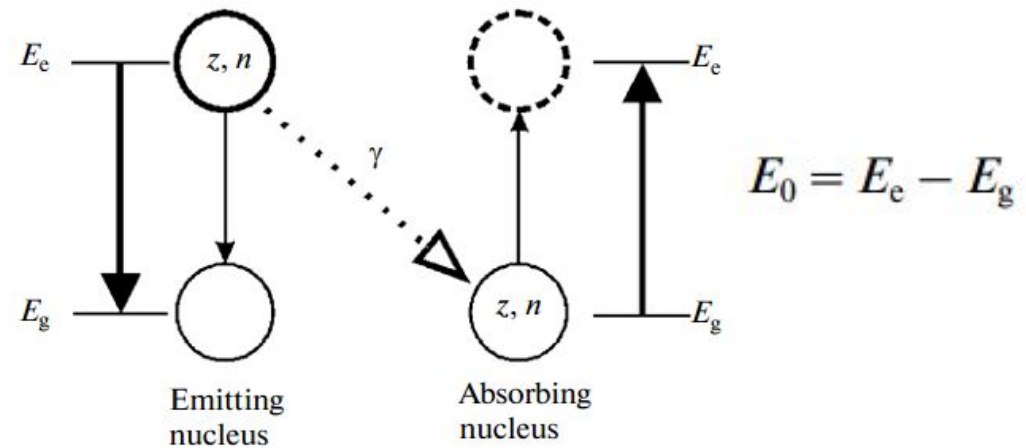
# ИСПУСКАНИЕ И ПОГЛОЩЕНИЕ ГАММА-КВАНТОВ ЯДРАМИ

Естественная ширина линии



$$\Gamma = \frac{h}{\tau}$$

Рис. 10.15. Форма линии испускания,  $\nu_0$  – наиболее вероятная частота



## 1. Закрепленные ядра

$$\tau = 10^{-8} - 10^{-7} \text{ с}$$

$$\Gamma = 10^{-8} - 10^{-7} \text{ эВ}$$

Возможно  
резонансное  
поглощение

## 2. Свободные ядра

При испускании энергия гамма-кванта меньше  $E_0$ , при поглощении должна быть больше  $E_0$  на величину энергии отдачи ядра

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$$

То есть, линии поглощения и испускания разнесены на  $2E_R$ . Для  $^{57}\text{Fe}$  эта разница составляет  $4 \cdot 10^{-3}$  эВ – на 4-5 порядков больше естественной ширины линий

**Резонансное поглощение гамма-квантов свободными ядрами невозможно!**

# ЭФФЕКТ МЕССБАУЕРА

Если ядро находится в кристаллической решетке, то возможно испускание и поглощение кванта без отдачи.

Кристалл – набор осцилляторов, энергии которых квантованы:  $E = \hbar\omega(n + 1/2), n = 1, 2, \dots$

Квант энергии в кристалле – энергия фонона -  $E = \hbar\omega$

Возможны три варианта излучения гамма-кванта в кристалле: 1) при большой энергии отдачи свободного атома – выбивание атома из узла решетки; 2) если энергия отдачи свободного атома меньше энергии связи атома в узле, но больше энергии фонона – возбуждение фонона, то есть колебаний решетки; 3) если энергия отдачи атома меньше энергии фонона, она передается всему кристаллу, масса которого много больше массы ядра, поэтому энергия отдачи пренебрежимо мала:

$$E_R = (E_\gamma)^2 / (2Mc_0^2)$$

Явление испускания и поглощения  $\gamma$ -квантов ядрами без потери энергии на отдачу называется эффектом Мессбауера.

Эффект открыт Мессбауером в 1958 г., а в 1961 г. он получил за это открытие Нобелевскую премию.

# КОЭФФИЦИЕНТ МЕССБАУЕРА (ВЕРОЯТНОСТЬ ИСПУСКАНИЯ/ПОГЛОЩЕНИЯ БЕЗ ОТДАЧИ)

В модели Дебая для колебаний кристаллической решетки

$$f = \exp \left\{ -\frac{6E_R}{k_B \Theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}$$

При низкой T:  $f|_{T \rightarrow 0} = \exp \left\{ -\frac{3E_R}{2k_B \Theta_D} \right\}$

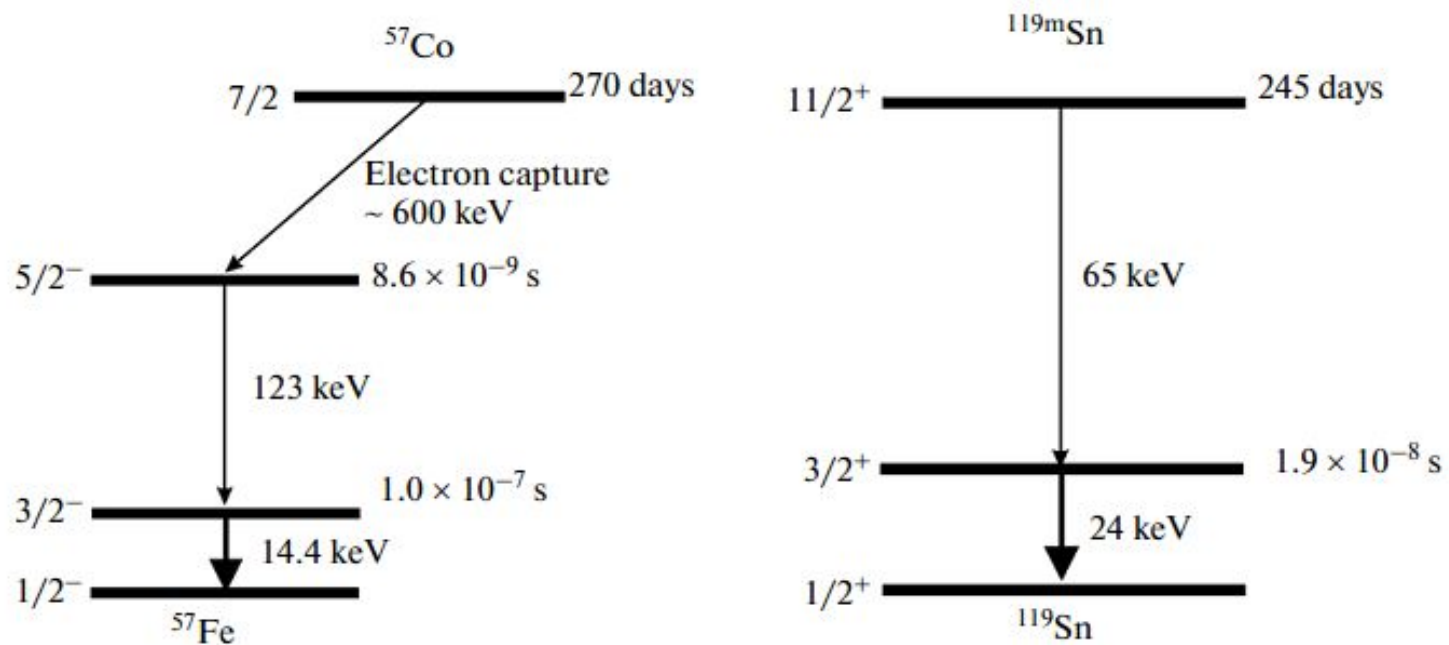
При высокой T:  $f|_{T \rightarrow \infty} = \exp \left\{ -\frac{6E_R T}{k_B \Theta_D^2} \right\}$

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$$

Эффект наиболее силен в кристаллах с более жесткой связью атомов (высокая температура Дебая), при не очень большой энергии квантов и большой массе ядер.

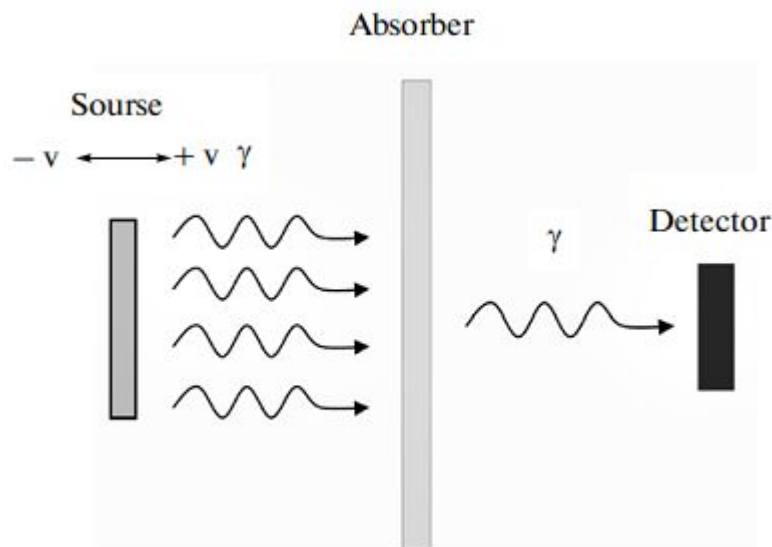


# НАИБОЛЕЕ ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ С МЕССБАУЕРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ИЗОТОПЫ



Переходы, излучение которых используется в мессбауерографии, обозначены толстыми стрелками

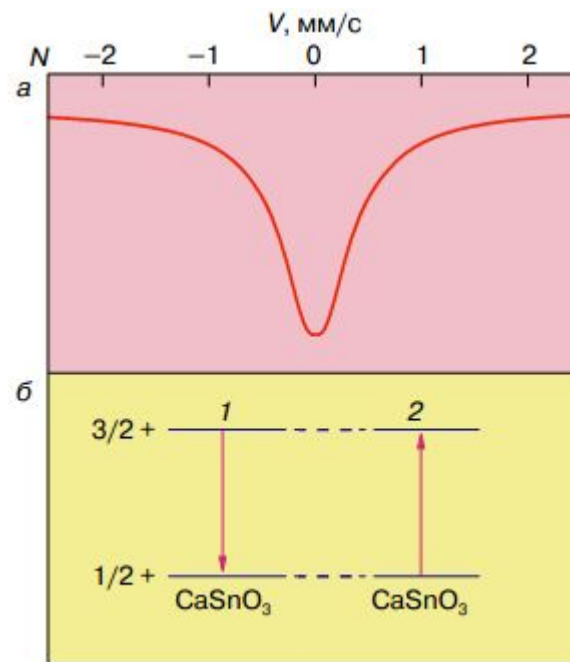
# СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА ПО МЕССБАУЕРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ



Если излучатель и поглотитель имеют одинаковую химическую формулу и структуру, наблюдается одна линия поглощения

Изменение энергии гамма-квантов за счет эффекта Доплера:

$$\Delta E = \pm E_0 \frac{V}{c}$$

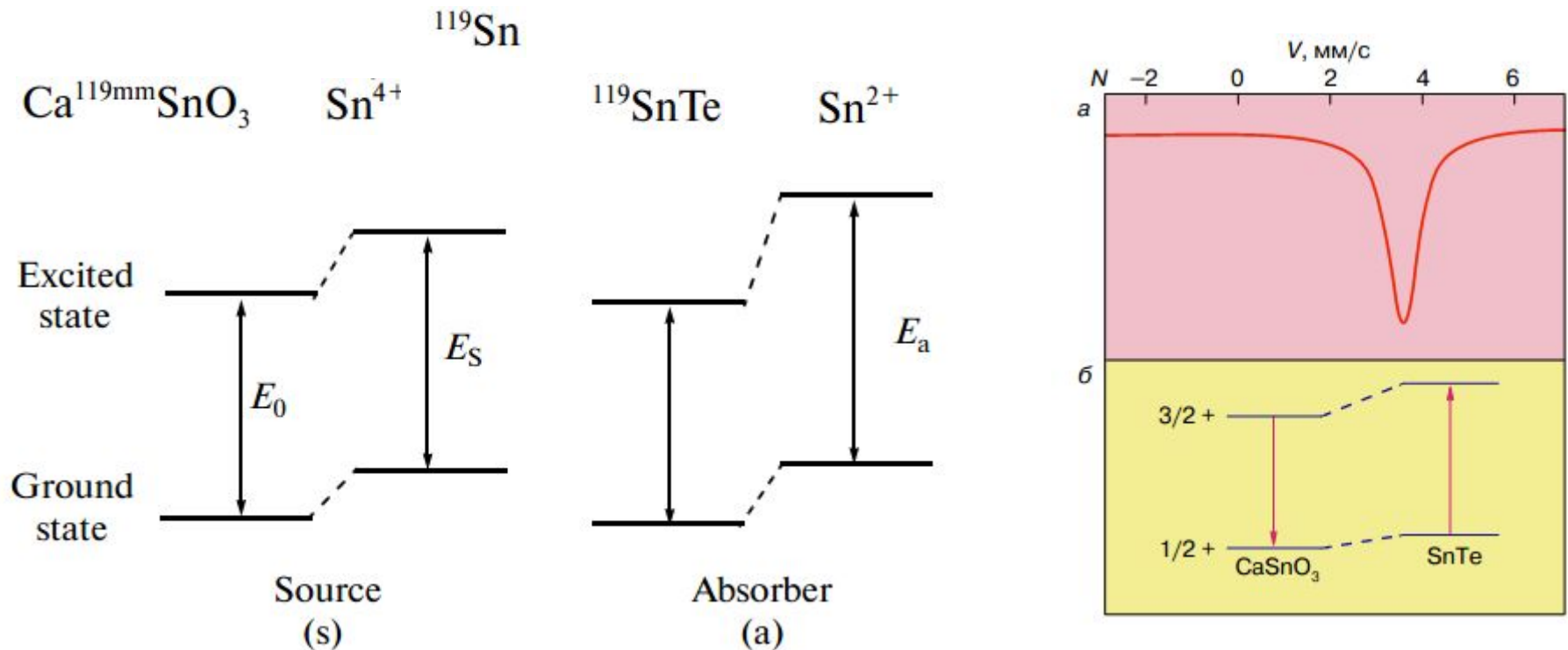


$$\Gamma_{\text{эксп}} = 2\Gamma \sim 10^{-7} \text{ эВ}$$

ЯГР спектр – это зависимость интенсивности прошедшего гамма-излучения от скорости источника

# ИЗОМЕРНЫЙ СДВИГ ЛИНИИ МЕССБАУЕРОВСКОГО СПЕКТРА

В конденсированном веществе при формировании химической связи валентные электроны образуют специфическую для данного вещества электронную структуру. Электронно-ядерное взаимодействие зависит от типа связи и от конкретного вещества, в котором находятся излучающие ядра. Это взаимодействие по-разному в разных веществах меняет положения уровней основного и возбужденного состояний ядер.



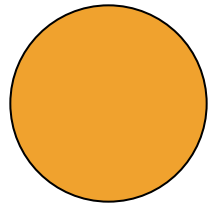
Изомерный сдвиг – это разность энергий резонансного перехода ядер в поглотителе и источнике или сдвиг положения центра спектральной линии, выраженный в единицах энергии или скорости.

# КВАДРУПОЛЬНОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

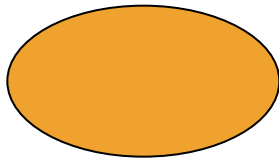
Квадрупольный электрический момент ядра

$^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ :

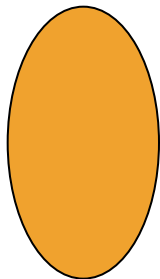
$S = 1/2$  (осн. сост.),  $S = 3/2$  (возбужд. сост.)



$Q = 0$   
 $S = 0, 1/2$

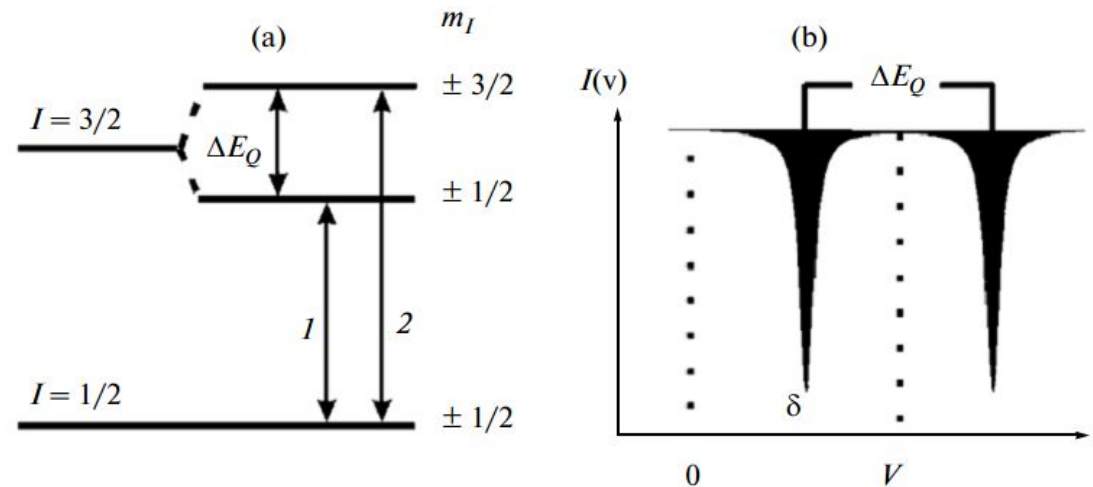


$Q < 0$   
 $S > 1/2$



$Q > 0$

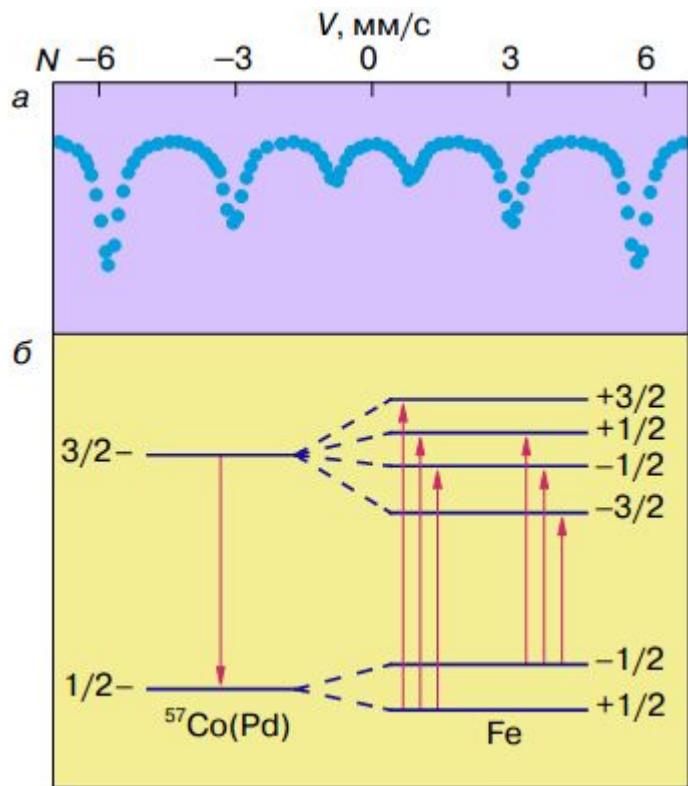
Взаимодействие квадрупольного момента ядра с градиентом электрического поля приводит к расщеплению возбужденного уровня на два подуровня, то есть появляется дуплет:



Происходит квадрупольное расщепление линий спектра, симметричное относительно нерасщепленной линии

# МАГНИТНАЯ СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА МЕССБАУЕРОВСКИХ СПЕКТРОВ

Если ядро с магнитным моментом  $\mu$  находится в магнитном поле  $\mathbf{B}$  (внешнем или обусловленном спонтанной намагниченностью в ферромагнетиках), его энергия равна  $E = \mu \cdot \mathbf{B}$ . Поскольку проекция магнитного момента на направление поля квантуется и принимает  $(2I+1)$  значений, изменение энергии в магнитном поле тоже принимает  $(2I+1)$  невырожденных значений.



$^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  –  $I=1/2$ ,  $2I+1=2$  для основного состояния,  $I=3/2$ ,  $2I+1=4$  для возбужденного состояния

Правила отбора для переходов:  $\Delta m_1 = \pm 1$

Соотношение интенсивностей линий: 3:2:1:1:2:3

Расстояние между пиками секстета связано с напряженностью сверхтонкого магнитного поля на ядре:

$$H (\text{кЭ}) = 31,1d_{1-6} (\text{мм/с}), 57,3d_{2-5}, 85,5d_{3-4}$$

# **СПЕКТРОСКОПИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ**

# ПОЗИТРОН – ПЕРВАЯ ОТКРЫТАЯ АНТИЧАСТИЦА

Предсказание  
(П. Дирак, 1928)

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad \text{Нерелятив. механика}$$

$$E = \pm \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} \quad \text{Релят. механика}$$

Возможна отрицательная энергия электрона  
– гипотеза об античастице электрона

Характеристики позитрона:

Заряд –  $+e$

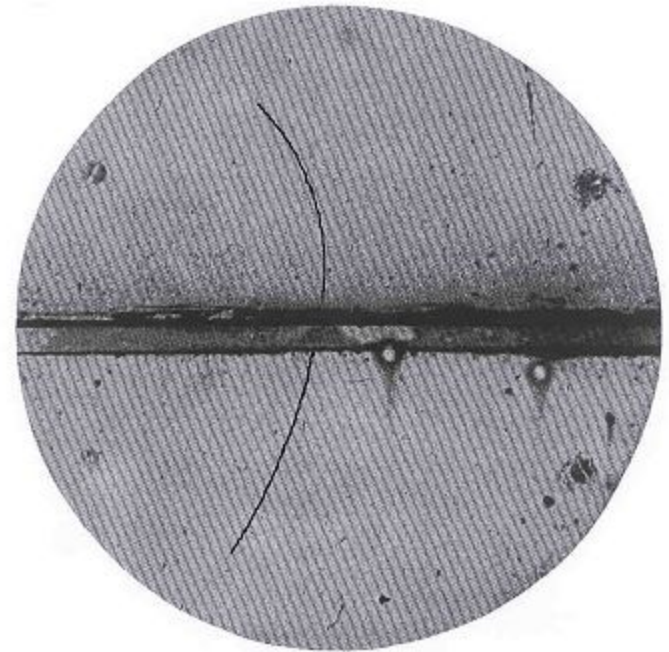
Масса –  $m_e$

Спин –  $s=1/2$

Обозначение –  $\beta^+$

Экспериментальное обнаружение при  
наблюдении космических лучей  
(К.Д. Андерсен, 1932)

Название «позитрон» придумано им

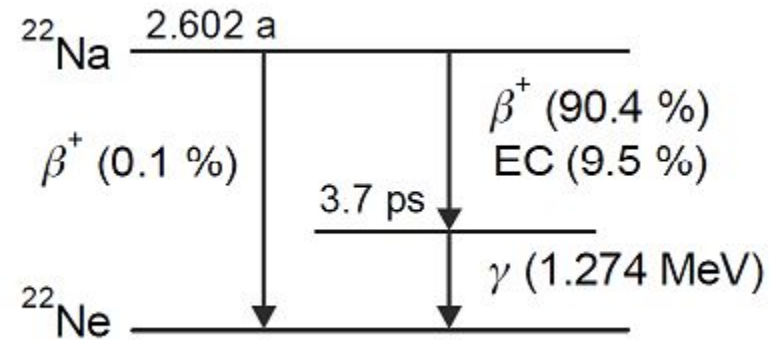


Трек позитрона в камере  
Вильсона в магнитном поле

# ИСТОЧНИКИ ПОЗИТРОНОВ

Изотопы  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{58}\text{Co}$  and  $^{68}\text{Ge}$

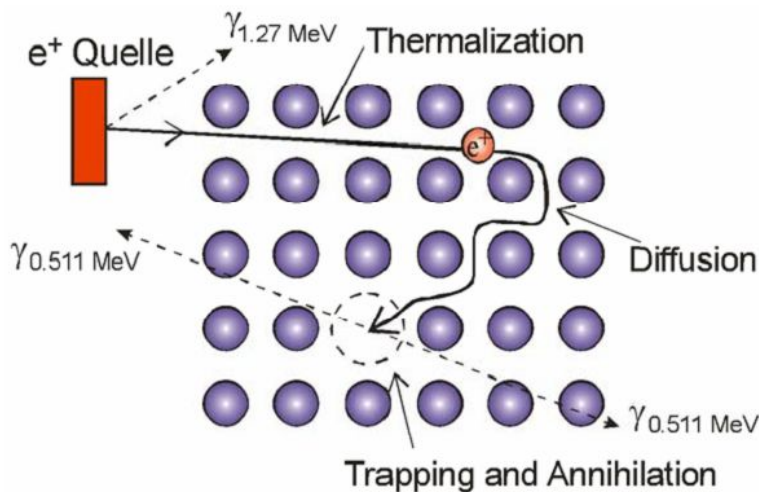
$\beta^+$ -распад  $^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne} + \beta^+ + \nu_e + \gamma_{(1.27\text{MeV})}$



Гамма-квант вылетает одновременно с позитроном, его регистрация позволяет начать отсчет времени жизни позитрона

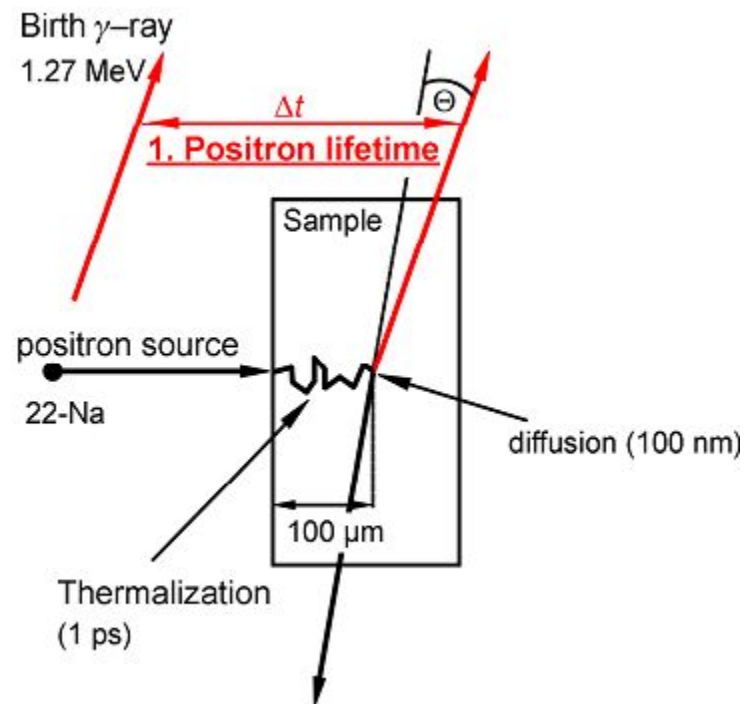


# ПОЗИТРОН В КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДЕ

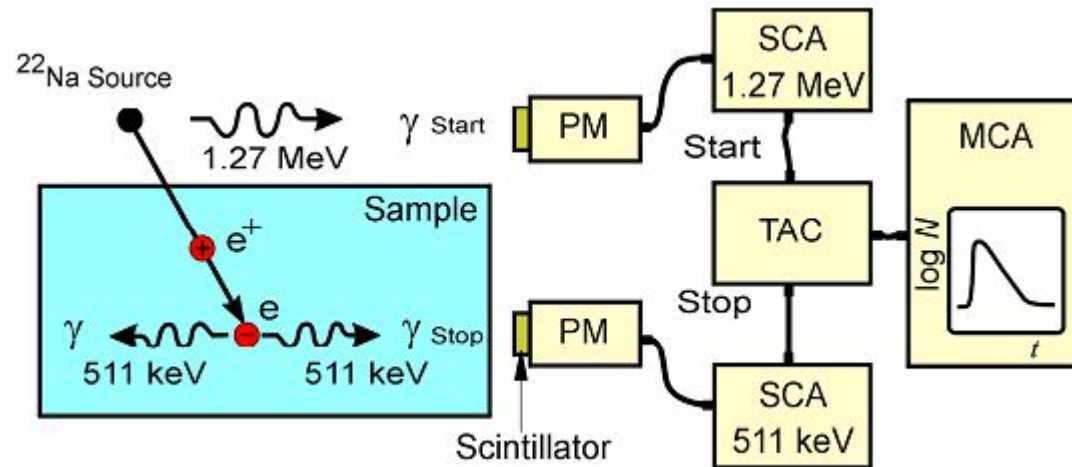


В области дефекта электронная структура другая, поэтому время аннигиляции в дефектах другое

Стадия 1 (несколько пикосекунд): термализация – снижение энергии до энергии тепловых колебаний ( $\sim kT \sim 0.025$  эВ при  $T \sim 300$  К) за счет возбуждения и ионизации атомов, рассеяния на фононах. При этом позитрон проникает на глубину  $\sim 10$ - $100$  мкм. Стадия 2 – диффузия, или блуждание по решетке. Во время блуждания позитрон может аннигилировать в бездефектной зоне или может быть захвачен дефектом, в связи с чем время жизни может принимать различные значения (до нескольких наносекунд).



# СХЕМА ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ



- Positron lifetime is measured as time difference between  $1.27\text{ MeV}$  quantum ( $\beta^+$  decay) and  $0.511\text{ MeV}$  quanta (annihilation process)
- PM...photomultiplier; SCA...single channel analyzer (constant-fraction type); TAC...time to amplitude converter; MCA... multi channel analyzer

# ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПАС

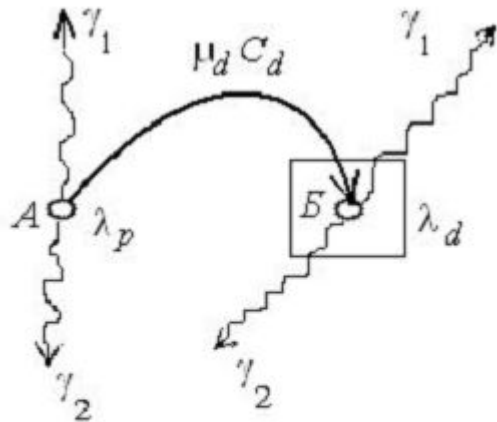


Рис. 10.31. Схема аннигиляции и диффузии позитрона в кристалле

$\lambda_p, \lambda_d$  – вероятности аннигиляции в бездеф. области и в дефекте  
 $\lambda = 1/\tau$ ,  $\tau$  – время жизни

$n_p, n_d$  – относительные числа позитронов в бездеф. области и в дефектах

$\mu_d C_d$  – скорость захвата в дефектах,  $\mu_d$  – коэфф. захвата,  $C_d$  – концентрация дефектов

$$\frac{dn_p(t)}{dt} = -\lambda_p n_p - \mu_d C_d n_p,$$

при  $t = 0$   $n_p(0) = 1, n_d(0) = 0$

$$\frac{dn_d(t)}{dt} = \mu_d C_d n_p - \lambda_d n_d$$

$$n(t) = I_1 e^{-\lambda_1 t} + I_2 e^{-\lambda_2 t} \quad I_1 + I_2 = 1$$

Скорость изменения количества позитронов (измеряемое количество актов аннигиляции)

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{d}{dt} (I_1 e^{-\lambda_1 t} + I_2 e^{-\lambda_2 t}) = -\lambda_1 I_1 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 I_2 e^{-\lambda_2 t}$$

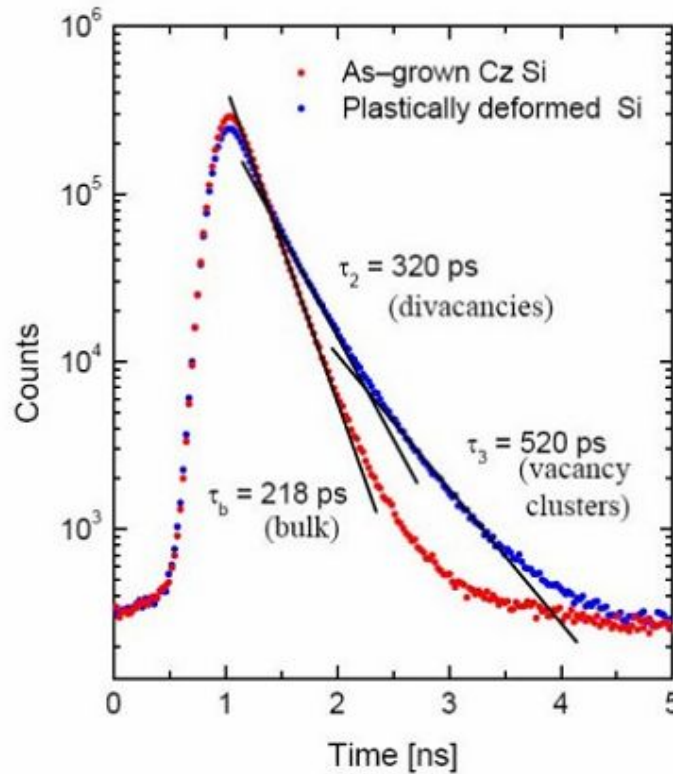
В общем случае  $k$  типов дефктов

$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$

# ПРИМЕР СПЕКТРА ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ПОЗИТРОНОВ

- The slopes in the logarithmic plot are the different positrons lifetimes.

$$N(t) = \sum_{i=1}^{k+1} \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right)$$



Экспериментальные спектры ПАС полученного ростом и деформированного кремния. Наличие дефектов приводит к добавлению компонент с большим временем жизни, поэтому кривая расположена выше

Компоненты в разным временем жизни определяются подгонкой

Гауссова форма кривых в левой части связана с функцией разрешения по времени  $I_i$  позволяют определить относительные концентрации соответствующих дефектов

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ДЕФЕКТАМИ

В металлах позитроны могут захватываться и локализоваться моно- и бивакансиями, скоплениями вакансий, порами, пузырьками, дислокациями, в том числе дислокационными петлями. Границы зерен захватывают их при размере зерен менее 1 мкм.

Захват объясняется тем, что из-за отсутствия положительных ионов в области вакансий эти дефекты имеют отрицательный заряд и притягивают и локализуют позитроны.

Но, поскольку в области дефектов этот отрицательный заряд имеет меньшую плотность, чем в бездефектной области, локализованный там позитрон живет дольше.