

© 2006 р. В.Н. Балазюк, В.В. Брайловський, О.Є. Іларіонов,
Г.І. Ластівка, М.М. Муздебаєв, М.Д. Раранський

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, Чернівці

СТАБІЛЬНІСТЬ ТЕРМОМЕТРИЧНОЇ РЕЧОВИНИ ДЛЯ ЯКР-ТЕРМОМЕТРА

Виготовлено зразки закису міді дозованим окисненням гранул електролітичної міді. Досліджено, що отриманні ЯКР-сигнали ^{63}Cu в Cu_2O свіжовиготовленого та тридцятирічного зразків ідентичні. Методом Дебая-Шеррера в Cu -випромінюванні визначено періоди ґратки свіжовиготовленого й тридцятирічного зразка закису міді. Показано, що величини періодів ґраток для даних зразків закису міді збігаються. В межах похибки вимірювання спостерігається збіг температурної залежності сигналу ЯКР ^{63}Cu .

Samples of cuprum protoxide were produced by dozed oxidation of granules of electrolytic cuprum. NQR signals of ^{63}Cu in Cu_2O of fresh and thirty-year-old samples are identical. Values of lattices' periods obtained by Debaj-Sherer method in Cu emanation of these samples are coincident. Temperature dependences of NQR ^{63}Cu signals are coincident in the limits of measurement error.

Вступ

Вимірювання температури радіоспектроскопічними методами найчастіше зводиться до визначення частоти резонансу в залежності від температури термометричної речовини. Основна перевага методу вимірювання температури на основі явища ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР) полягає в термометричній функції $\nu_0(T)$ як принципу його роботи та високій чутливості. Для ефективної реалізації даного методу вимірювання температури необхідно, щоб термометрична речовина задовольняла таким вимогам: наявність однієї лінії в сигналі відгуку ЯКР, мінімальна ширина лінії, максимальна температурна чутливість, хімічна стійкість та якомога ширший температурний діапазон лінійності в залежності $\nu_0(T)$.

Проведений нами аналіз літературних даних свідчить, що найбільш придатними речовинами для ЯКР-термометрії залишаються хлорат калію (KClO_3) та закис міді (Cu_2O) [1].

Як об'єкт досліджень стабільності термометричної речовини для ЯКР-термометра нами був обраний закис міді. Значною мірою такий вибір зумовлений можливістю забезпечити високу частоту закису міді, що у свою чергу забезпечує високу відтворюваність ширини лінії сигналу

ширини лінії сигналу відгуку, а також відносно вузькою шириною лінії поглинання ($\sim 10\text{кГц}$) та високою температурною чутливістю $\sim 4\div 5\text{кГц}/^\circ\text{C}$.

Температурна залежність частоти сигналу ЯКР для закису міді до 100°C вивчалась у низці праць [1-4]. У загальному випадку температурна залежність частоти сигналу ядерного квадрупольного резонансу визначається так:

$$\nu_T = \nu_0 \left[1 - \frac{3}{2} \sum_i \frac{\hbar}{I_i \omega_i} \times \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_i}{kT}\right) - 1} \right) \right], \quad (1)$$

де ν_0 – частота ЯКР у жорсткій ґратці, ν_i – частота деформаційних коливань, I – момент інерції.

Для Cu_2O вираз (1) при $kT \gg \hbar \nu_i$ спрощується і набуває вигляду [2]

$$\nu = \nu_0 (1 + bT), \quad (2)$$

де $\nu_0 = 27,113\text{ МГц}$ – частота ЯКР ^{63}Cu у жорсткій ґратці, а коефіцієнт $b = -\frac{3}{8\pi^2} \frac{k}{I \nu_i^2}$.

Дослідження ЯКР-сигналів ^{63}Cu в Cu_2O

З метою дослідження стабільності закису міді

було взято свіжовиготовлений та тридцятирічний зразки.

Монокристали закису міді вирощувалися шляхом окиснення гранул електролітичної міді діаметром 2 мм в атмосфері з нормованим вмістом кисню при температурі 1000°C. [5]

Враховуючи лінійність температурної залежності частоти сигналу ядерного квадрупольного резонансу для ^{63}Cu у закисі міді, градування ЯКР-термометра зводиться до визначення частоти резонансу при двох реперних точках з подальшим визначенням коефіцієнта нахилу характеристики. Як реперні точки було обрано найбільш доступні з реперних точок Міжнародної температурної шкали МТШ-90: температура кипіння рідкого азоту та температура танення льоду [6].

Дослідження ліній поглинання проводили за допомогою стаціонарного регенеративного ЯКР-спектрометра, побудованого за схемою Паунда-Найта. Лінії поглинання ^{63}Cu в Cu_2O при температурі танення льоду (0,01°C) наведено на рис. 1.

Інтенсивність, в.о.

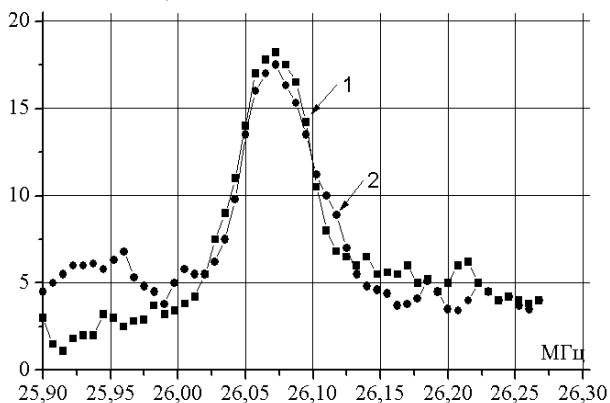


Рис. 1. Лінії поглинання ЯКР для ^{63}Cu у закисі міді (Cu_2O) при температурі 0°C: лінії поглинання свіжовиготовленого зразка (1), лінії поглинання тридцятирічних зразків (2)

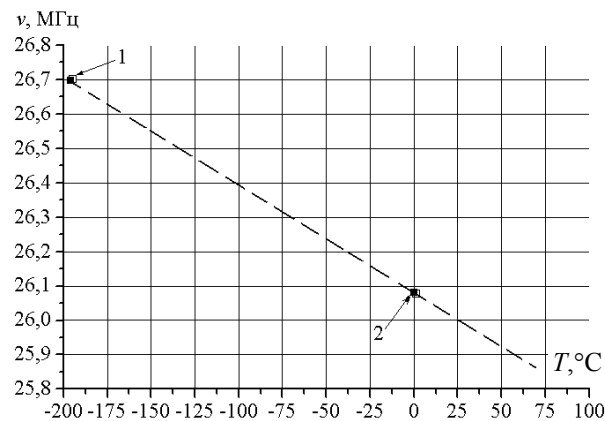


Рис. 2. Температурна залежність частоти ЯКР ^{63}Cu у закисі міді: свіжовиготовлені зразки (1), тридцятирічні зразки (2)

Резонансні частоти сигналів ЯКР свіжовиготовленого та тридцятирічного зразків при температурі кипіння рідкого азоту дорівнюють 26697,005 кГц та 26696,997 кГц відповідно, а при температурі танення льоду для свіжовиготовленого та тридцятирічного зразків – 26080,987 кГц та 26080,976 кГц відповідно. За отриманими резонансними частотами ЯКР для свіжовиготовленого та тридцятирічного зразків було розраховано коефіцієнт $b \approx -1,0498 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$. Різниця між коефіцієнтами b для двох типів зразків лежить у межах похибки визначення резонансної частоти ЯКР і корелює з теоретичними даними ($-1,05 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$). Графік температурної залежності частоти сигналу ядерного квадрупольного резонансу для ^{63}Cu в закисі міді подано на рис. 2.

Х-променевий структурний аналіз зразків

З метою визначення фазового складу речовини, яка отримується при дозованому окисненні міді та встановлення часової стабільності параметрів ґратки закису міді, використано Х-променеві структурні дослідження. Для аналізу фазового складу і кристалічної структури досліджуваних зразків використовувався метод Дебая-Шеррера-Хіла. Х-променеграми знімалися у камері РКД з розрахунковим діаметром 57,3 мм від циліндричних і плоских зразків. Циліндричні зразки виготовлялись методом капіляра з відповідних порошків. Розшифровка Х-променеграм проводилась порівняльним методом.

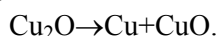
Для чистої міді нами отриманий повний збіг експериментальних і теоретично розрахованих значень відстаней $2l$ між відповідними симетрично розміщеними парами ліній. Період ґратки для міді, розрахований за експериментальними значеннями кутів дифракції Х-променів θ , при кутах більших ніж 50° збігається з теоретичним. Поправки на поглинання в циліндричних зразках та ексцентриситет проводились за співвідношеннями

$$\Delta_1 = \rho (1 + \cos 2\theta) \quad \text{і} \quad \Delta_2 = d \cos \theta,$$

де ρ – радіус зразка, θ – кут дифракції, d – міжплощинна відстань.

Порівнюючи експериментальні значення $2l$ з теоретичними, виявлено стабільну фазу Cu_2O . На Х-променеграмах, поряд із лініями закису міді, спостерігаються додаткові лінії. Як відомо [7], закис міді нестабільний при температурах

нижче 375°C і розкладається згідно з рівнянням



Проте швидкість цієї реакції незначна. Окис міді належить до моноклінної сингонії з постійними гратки: $a=4,684\text{\AA}$, $b=3,425\text{\AA}$, $c=5,129\text{\AA}$, $\beta=99^\circ 28'$ [8].

Отримані в експерименті додаткові лінії відповідають значенням для міді та її окису, проте відносна інтенсивність ліній дуже слабка. Для встановлення часової стабільності структури закису міді проводились X-променеві структурні дослідження плоских тридцятирічних зразків із протравленими та непротравленими поверхнями. Проведене порівняння числових значень для 2θ показав, що досліджуваний матеріал складається в основному із закису міді. Додаткові лінії належать Cu та CuO і, згідно з нашою оцінкою, їх вміст не перевищує 1%. Визначені нами періоди кристалічних ґраток еквівалентні, що свідчить про структурну стабільність даної речовини.

Висновки

Аналіз результатів проведених досліджень показав, що:

- резонансні частоти ЯКР для свіжовиготовлених та тридцятирічних зразків закису міді, а також температурний коефіцієнт не змінилися;
- після дозованого окиснення міді отримано саме закис міді;
- порівняння отриманих X-променеграм виявило, що параметри ґратки стабільні в часі, а отже, можна говорити й про стабільність закису міді як хімічної речовини.

Висока стабільність Cu_2O підтверджує правильність вибору її як термометричної речовини для ЯКР-термометра.

Робота виконана в рамках міжнародного проекту УНТЦ №2369.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пилип'юк В.С. Високоточні ЯКР термометри: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львів, 1995. – 23 с.
2. Лотфуллин Р.Ш., Богуславский А.А., Магера Р.В. Температурная зависимость частоты квадрупольного резонанса ^{35}Cl в KClO_3 и ^{63}Cu в Cu_2O // Известия АН СССР: серия физика. – 1975. – 39, №12. – С.2497-2504.
3. Таблица частот ядерного квадрупольного резонанса / Под ред. И.П. Бирюкова, М.Г. Воронко, И.А. Сафина. – М.: Наука, 1982.
4. Игнатов Б.Г., Александров А.Л., Пошенко Л.З., Семин Г.К. Импульсный спектрометр ЯКР метрового и дециметрового диапазонов // Известия АН СССР: серия физика. – 1975. – 39, №12. – С.2630-2633.
5. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников. – М.: Высш. школа, 1975.
6. Magnum B.W., Furukawa G.T. Guidelines for realizing the international temperature scale of 1990 (ITS-90). – NIST Technical Note 1265. – 1990.
7. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. – М.: Metallurgizdat, 1962.
8. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1962.