

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 05.11.2024

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943d14a4851fda56d089

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра нанотехнологий, микроэлектроники, общей и прикладной физики

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
« 25 » 10 2024 г.



МИКРО- И НАНОСИСТЕМЫ В ТЕХНИКЕ И ТЕХНОЛОГИИ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
для студентов направления подготовки
28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

Курск 2024

УДК 532.74

Составители: Е. В. Шельдешова, И. А. Шабанова, А. М. Стороженко, П. А. Ряполов

Рецензент

Кандидат физико-математических наук, доцент *А.Е. Кузько*

Микро- и наносистемы в технике и технологии: методические указания к выполнению лабораторных работ для студентов направления подготовки 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Е. В. Шельдешова, И. А. Шабанова, А. М. Стороженко, П. А. Ряполов - Курск, 2024. 27 с.: Библиогр.: с. 12,18,27.

Изложены основы работы на лазерном анализаторе микрочастиц Ласка-Т, анализ распределения наночастиц магнитной жидкости на основе данных просвечивающей электронной микроскопии и практические приемы работы на дифференциальном сканирующем калориметре.

Методические указания соответствуют требованиям Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования и учебного плана направления подготовки 28.04.01 Нанотехнологии и микросистемная техника, степень (квалификация) – магистр. Материал предназначен для студентов направления подготовки 28.04.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника» всех форм обучения, а также будет полезен студентам всех других направлений подготовки, изучающих дисциплины нанотехнологического профиля.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *25.10.24* Формат 60 x 84 1/16.

Усл. печ. л. 1,57. Уч.-изд. л. 1,42. Тираж 50 экз. Заказ *1224* Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Лабораторная работа №1

Основы работы на лазерном анализаторе микрочастиц Ласка-Т

Цель работы: освоить навыки работы на лазерном анализаторе микрочастиц Ласка-Т.

Приборы: лазерный анализатор микрочастиц Ласка-Т, магнитная мешалка, химические реактивы, химическая посуда.

Основные понятия

Частица – дискретная часть вещества твердого или жидкого тела с хорошо выраженной сплошной и замкнутой поверхностью раздела фаз с окружающим ее вакуумом, газом, жидкостью или твердым телом, от которых она отличается, по крайней мере, одним свойством.

Дисперсная среда – вакуум, газ, жидкость или твердое тело, в которых распределены частицы.

Фаза – часть системы, однородная по составу и строению и отделенная от других частей системы (других фаз) границей раздела (межфазной границей). Фаза может быть *сплошной* или *дисперсной* (раздробленной на множество отдельных частиц).

Дисперсные системы - состоят из множества частиц какого-либо тела (дисперсная фаза), распределенных в однородной среде (дисперсионной среде). Характеризуются сильно развитой поверхностью раздела между фазами.

Монодисперсная система – система, в которой все частицы имеют одинаковую крупность.

Полидисперсная система – система, в которой частицы различают по крупности.

Коллоидные растворы (лиозоли) - внешне однородные системы, содержащие очень мелкие частицы другой фазы, не являющиеся отдельными молекулами или ионами. Частицы в коллоидных растворах невозможно отделить фильтрованием. Если они отстаиваются, то очень медленно.

Дисперсность - характеристика размера частиц в дисперсных системах. Мера дисперсности — отношение общей поверхности всех частиц к их суммарному объему или массе.

Линейный размер – длина прямой, пересекающей частицу в произвольном направлении и ограниченной точками пересечения с ее поверхностью.

Наибольший размер – наибольший из возможных линейных размеров частицы.

Наименьший размер – максимальный из возможных линейных размеров, измеряемых по направлению, перпендикулярному к прямой наибольшего размера.

Крупность – совокупность линейных размеров, определяющих протяженность частицы в пространстве, а также их объем и площадь поверхности.

Эквивалентный диаметр (объем) – диаметр (объем) шара, эквивалентный по геометрическим признакам данной частице.

Подситовая фракция – выраженная в процентах массовая доля испытуемого материала, линейная крупность частиц которой меньше размера ячеек наиболее тонкого сита.

Самой общей и наиболее информативной характеристикой дисперсной системы является *гранулометрический (фракционный) состав* – функция распределения дисперсной фазы по размерам частиц.

Функция распределения дисперсной фазы по размерам частиц – выраженные в виде аналитических выражений или графически интегральный или дифференциальный гранулометрический состав дисперсной фазы.

Интегральный гранулометрический состав – доленое распределение частиц по классам крупности, которые определены только одним (чаще всего верхним) граничным значением, т.е. доля частиц с размерами меньшими данного размера.

Дифференциальный гранулометрический состав – доленое распределение по классам крупности, которые определены двумя граничными значениями (интервалом крупности) в пределе – бесконечно близкими между собой (в бесконечно малом интервале крупности). Дифференциальный гранулометрический состав получают дифференцированием (численным, графическим или аналитическим) по крупности частиц интегрального гранулометрического состава.

Удельная поверхность дисперсной фазы – суммарная площадь поверхности единицы объема или массы частиц дисперсной системы, вычисленная или измеренная по большому числу произвольно взятых частиц.

Средняя крупность – крупность (размер) частицы такой условной монодисперсной системы, которая по одной из характеристик дисперсной фазы с той же концентрацией – объему, массе, площади поверхности, линейному размеру - равна рассматриваемой характеристике полидисперсной системы.

Краткая теория

Основные методы гранулометрического анализа

Гранулометрический анализ проводится с целью получения информации о распределении по размерам частиц в порошках, суспензиях и в других дисперсных объектах. К основным методам гранулометрического анализа относят:

Ситовой анализ – определение гранулометрического состава путем просеивания материала через набор сит с последовательно уменьшающимися размерами ячеек сетки и взвешивания остатков на каждом из них. Фракционный состав выражается массовыми долями частиц (в %) в диапазонах линейной крупности, определяемых размерами ячеек верхнего и нижнего сита.

Микроскопический – определение крупности, фракционного состава и формы частиц путем просмотра препарированных порошков под микроскопом или по микрофотографиям препаратов.

Седиментационный – определение фракционного состава по скорости оседания частиц в неподвижной жидкости или газе под действием гравитационной или центробежной сил посредством измерения кинетики изменения концентрации или массы накопления осадка. Фракционный состав выражается массовыми долями (в %) в диапазонах линейной крупности, определяемой по формуле Стокса.

Кондуктометрический (по Коултеру) - определение фракционного состава по изменению электрического сопротивления частиц при прохождении через калиброванную непроводящую диафрагму. Фракционный состав выражается численными долями (в %) в интервале крупности, эквивалентной диаметру сферической частицы, способной вызвать заданное изменение проводимости.

Акустической спектроскопии (Ультразвуковая спектрометрия) - определение фракционного состава путем передачи звуковых волн через образец и измерением затухания в широком диапазоне частот. Размер частицы рассчитывается из спектра.

Лазерной дифракции света (лазерного рассеяния) - определение фракционного состава путем облучения лазерным пучком образца и измерением радиального распределения интенсивности рассеянного света. Распределение частиц по размерам рассчитывается из данных радиального распределения интенсивности.

Основные принципы лазерного малоуглового светорассеяния

В настоящее время, имеются различные оптические методы

гранулометрического анализа: метод *спектральной прозрачности*, - метод *полной индикатрисы*, метод *многоволнового обратного рассеяния*, метод *малых углов*, но только метод малоуглового светорассеяния (метод малых углов – ММУ) завоевал преимущественные позиции.

В общем виде метод малоуглового светорассеяния реализуется по следующей схеме: через кювету с суспензией частиц пропускается световой пучок от когерентного излучателя (лазера), далее измеряется с помощью многоэлементного фотоприемника радиальное распределение интенсивности излучения $I(\beta)$, рассеянного ансамблем микрочастиц. Из данных радиального распределения интенсивности вычисляется функция распределения частиц по размерам $f(a)$.

По способу реализации, метод относится к интегрально-оптическим методам.

Анализатор размеров частиц лазерный «ЛАСКА-Т» предназначен для измерения дисперсных параметров суспензий, эмульсий и порошкообразных материалов. Гранулометрический анализ (расчет функции распределения частиц по размерам) осуществляется путем математической обработки результатов радиального распределения интенсивности света, рассеянного микрочастицами анализируемых образцов.

Область применения анализатора – лабораторный анализ и технологический контроль дисперсных систем в химико-фармацевтической, пищевой, химической и нефтехимической промышленности, а также медико-биологические исследования.

Анализатор может быть встроен в систему автоматического слежения и управления технологическими процессами.

Внешний вид прибора показан на рисунке 1.

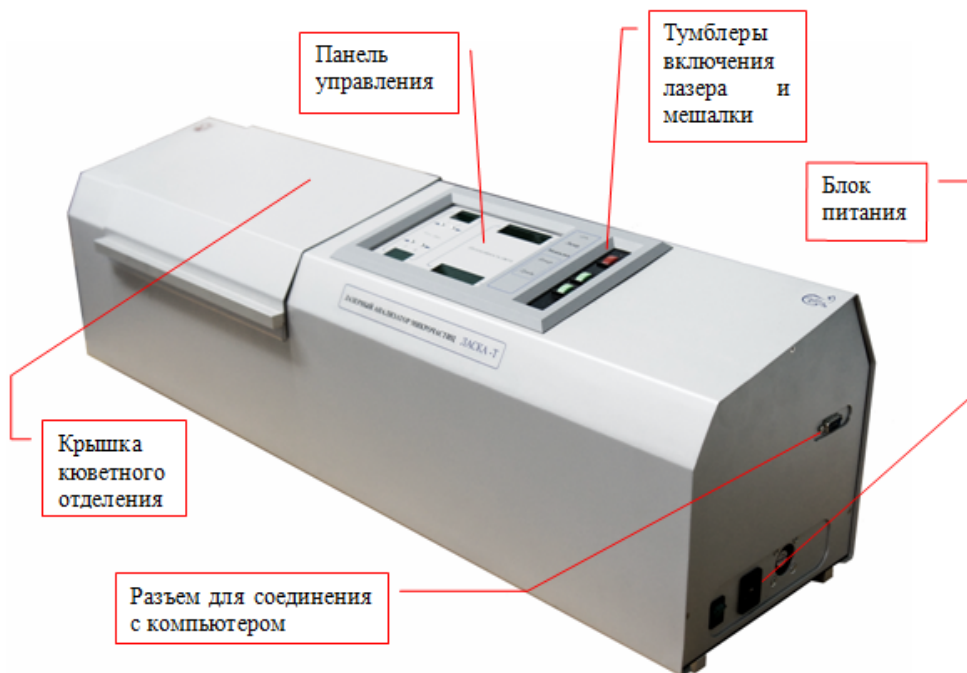


Рисунок 1 - Внешний вид анализатора «ЛАСКА-Т»

На верхней стенке находятся все элементы управления прибором: панель управления, тумблеры включения лазера и мешалки. Слева расположена откидная крышка кюветного отделения.

На правой стенке находится выключатель сетевого питания. Там же находится разъем для соединения с компьютером.

Под откидной крышкой расположено кюветное отделение, в которое помещается измерительная кювета.

Устройство анализатора иллюстрируется структурной схемой, представленной на рис.2, где отображены функциональные связи его составных частей.

Анализатор состоит из оптической системы с источником и приёмниками излучения и электронного узла.

Электронный узел состоит из блока питания, блока предусилителей, аналого-цифрового преобразователя (АЦП), микроконтроллера и блока индикации, а также привода магнитной мешалки.

Источником излучения является лазерный диод. Приёмники излучения - линейки фотодиодов - служат для преобразования световых сигналов в электрические в соответствующих измерительных каналах.

Оптическая схема анализатора обеспечивает прохождение светового луча от лазерного диода через фокусирующую линзу, диафрагму, рабочую ячейку с пробой и далее на соответствующую линейку фотодиодов.

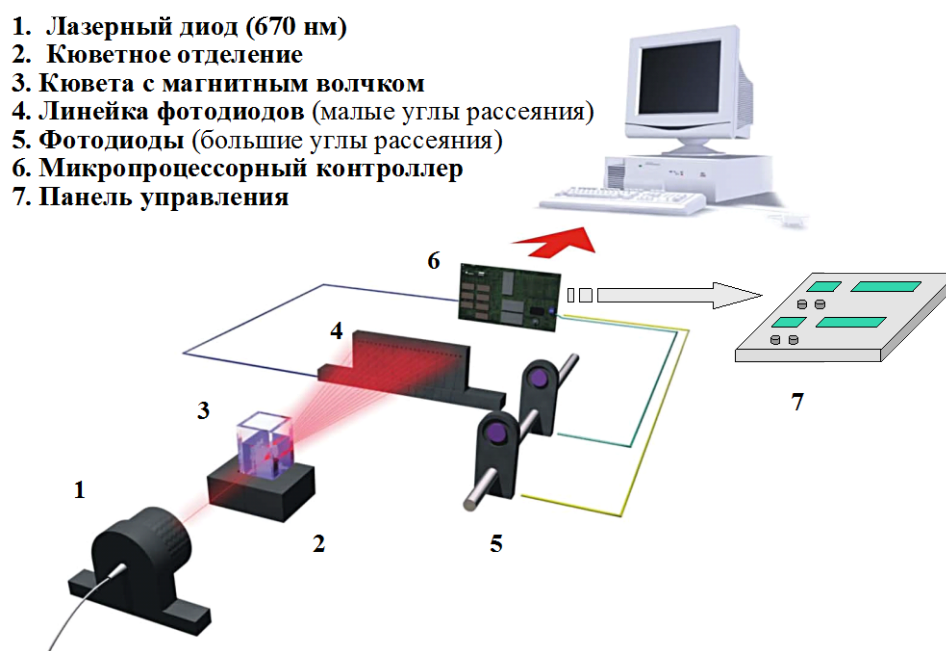


Рисунок 2 - Структурная схема анализатора «ЛАСКА-Т»

Описание работы анализатора

Источник света анализатора – лазерный диод - работает в непрерывном режиме со стабилизацией интенсивности излучения. Излучение лазерного диода фокусируется на апертуру фотодиода пропускания соответствующей линейки фотодиодов. Между фокусирующей линзой и измерительной кюветой располагается диафрагма, задающая площадь освещенной зоны в кювете.

Индикатриса рассеяния лазерного пучка, прошедшего через измерительную кювету, регистрируется линейкой фотодиодов. Линейка состоит из 32 фотодиодов.

Первый фотодиод в линейке является фотодетектором пропускания, остальные 31 являются фотодетекторами индикатрисы. Фотодиоды пропускания в каждом анализаторе имеют угловую координату 0 градусов.

Угловые координаты фотодиодов рассеяния даны в паспорте к каждому анализатору и внесены в программное обеспечение к каждому анализатору.

После первичного аналогового преобразования блоком предусилителей электрические сигналы от фотодиодов поступают на плату АЦП и микроконтроллер, далее на выходной разъем и на блок индикации. Привод мешалки обеспечивает вращение волчка магнитной мешалки в кювете (рис.3).

Для получения адекватного распределение средней интенсивности излучения, рассеянного ансамблем микрочастиц, необходимо, чтобы в каждый момент времени сканирования дисперсная система была представительной и при обновлении сканируемого объема дисперсный состав не изменялся. В большинстве лазерных анализаторах частиц это достигается следующим образом: проба перемешивается в специальной камере пробоподготовки, чаще всего ультразвуком, и далее, сразу поступает в измерительную проточную ячейку. При этом соблюдается условие изокинетичности: все частицы должны перемещаться в одном фронте, не оседая и не проскальзывая. Данное устройство хорошо отработано и используется в анализаторах десятки лет. Существенным недостатком данной конструкции является невозможность работать в кинетическом режиме.

Исходно анализатор «ЛАСКА-Т» разрабатывался для цитологических исследований. Для этих исследований необходим кинетический режим работы анализатора, что потребовало разработки перемешивающего устройства. Была разработана специальная конструкция цилиндрического волчка, показанного на рис. 3.

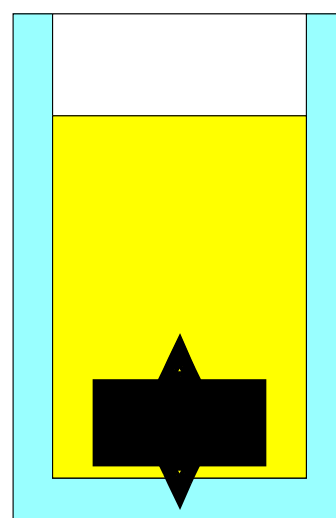


Рисунок 3 - Кювета с магнитным волчком

Перемешивание пробы осуществляется плоской поверхностью волчка со скоростью 1200 об/мин, и создается гидродинамический режим с развитой турбулентностью, которая достаточно однородна и гомогенна практически во всем объеме кюветы. Таким образом, выполняется основное условие проведения гранулометрического анализа: при обновлении сканируемого объема не изменяется дисперсный состав, и уровень флуктуации сигнала составляет 1...2%. Существенно то, что при данной конструкции не образуется воронка, которая приводит к образованию пузырей воздуха.

Возможность непрерывного фотометрирования дисперсионной системы позволяет проводить динамическую регистрацию сигналов фотодетекторов (рис. 4.), что в свою очередь дает дополнительные возможности: визуально контролировать выполнение методик и адекватно оценивать предварительную пробоподготовку образца, проводить исследования по неустойчивости суспензий и эмульсий, осуществлять методические разработки подбора дисперсионных сред.

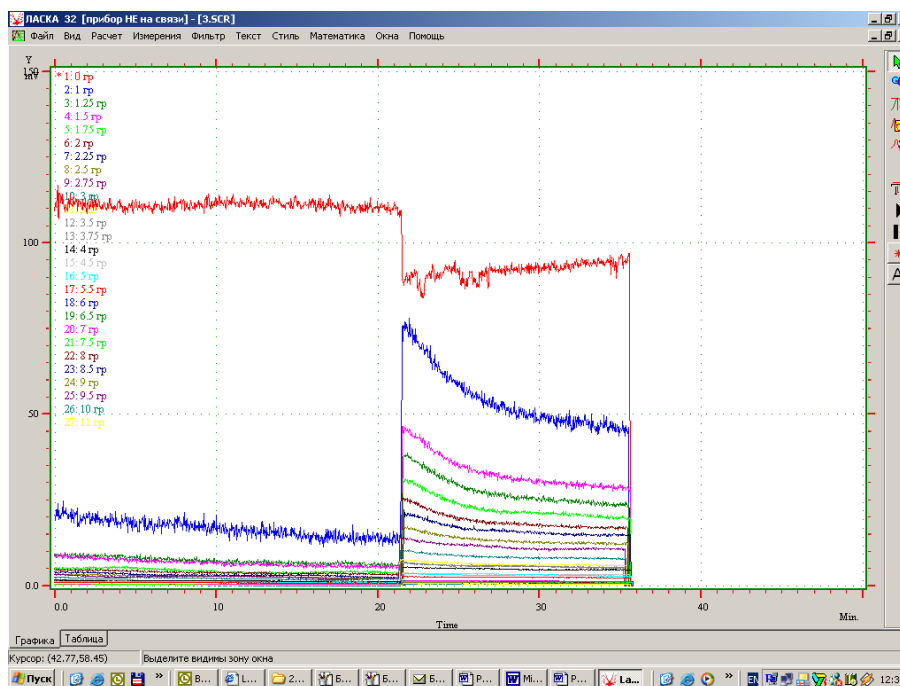


Рисунок 4 - Пример динамической записи, осуществляемой с помощью анализатора «ЛАСКА-Т»

Задания к лабораторной работе и порядок действий при их выполнении

1. Приготовьте суспензию анализируемого образца (по заданию преподавателя).
2. Возьмите чистую кювету с магнитным волчком и налейте в неё солевую среду (объем и тип жидкости согласно методике).
3. Поместите кювету в кюветное отделение (рис.5) и включите мешалку.



Рисунок 5 - Кюветное отделение

4. Включите лазер.
5. Включите запись эксперимента – опция **Измерения –Старт**.
6. После этого появляется окно (или окна) эксперимента (рис. 6). Окно представлено на верхней панели функциональных опций.

Справа расположены 7 иконок, частично дублирующие некоторые из опций. Каждая из опций определяет решаемые программой задачи.

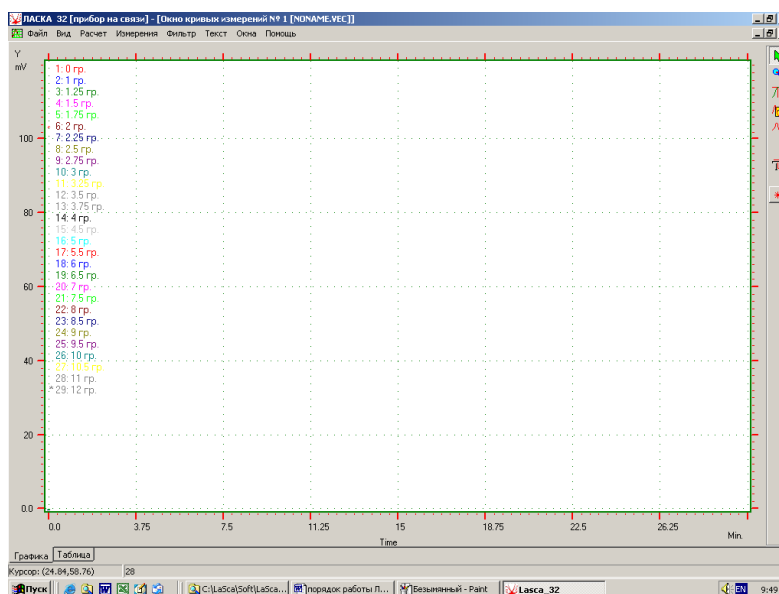


Рисунок 6 – Вид окна эксперимента

В верхнем левом углу расположены кнопки управления (начало и остановка процесса, открытие и сохранение файлов). Внизу даются координаты курсора мышки и - при записи - текущие значения активной кривой. По оси абсцисс фиксируется время эксперимента, по оси ординат - показания сигнала в mV. В верхнем правом углу отображается колонка с перечислением кривых (каналов), выводимых на запись: 0 гр; 1 гр; 1,25 гр; 11 гр; 12 гр, цвет строки соответствует цвету записываемой кривой.

8. Записать исходный фон кюветы со средой.

9. После записи исходного фона в кювету микропипеткой добавляется суспензия приготовленного образца. Суспензию рекомендуется добавлять дозированно по одной капле до тех пор, пока величина интенсивности света на дисплее 2 не достигнет значения в пределах 50-60 ед. Если значение меньше 50 ед. следует повторить эксперимент.

10. Остановка эксперимента осуществляется принудительно через опцию **Измерение-Стоп**.

Оформление результатов эксперимента

1. После окончания записи эксперимента следует активировать кривую с помощью опции «стрелка»
2. Выбрать оптимальный масштаб с помощью опции «Вид»
3. Создать текстовые пометки нажатием опции «Текст». После этого мышкой в графическом окне выбрать место размещения текста, в окно занести полученные экспериментальные данные.
4. Для сохранения данных необходимо использовать меню «Файл-Сохранить».
5. Отключить лазер, магнитные мешалки. Вынуть кювету из кюветного отделения.
6. После проведения анализа выводится окно «Расчет распределения частиц по диаметрам». В этом окне представлены исходные данные в интегральном и дифференциальном виде.
7. При нажатии кнопки «Excel2000», генерируется вывод протокола эксперимента, в котором делаются все необходимые текстовые пометки, и далее сохраняется, как документ Excel.

Контрольные вопросы

1. Раскройте сущность основных методов гранулометрического анализа
2. Дайте определение основных характеристик дисперсных систем?
3. В чем заключается преимущество метода малых углов для определения гранулометрического анализа дисперсной системы?
4. Опишите основные принципы работы лазерного анализатора.

Литература

1. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологий. – 2012.
2. Кожитов Л. В. и др. Технология материалов микро-и нанoeлектроники. – 2012.

Лабораторная работа №2

Анализ распределения наночастиц магнитной жидкости на основе данных просвечивающей электронной микроскопии

Цель работы: анализ распределения наночастиц магнитной жидкости на основе данных просвечивающей электронной микроскопии.

Приборы и принадлежности: снимки образцов магнитной жидкости, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100, программа Digimizer для определения дисперсного состава.

Краткая теория

Жидкие ферромагнетики — магнитные жидкости (МЖ) — представляют собой коллоидные растворы различных ферро - или ферримагнитных веществ в обычных жидкостях.

При получении МЖ решается одна из важнейших задач коллоидной химии — получение наночастиц твердого материала и диспергирование его в жидкости-носителе. Дисперсные частицы МЖ обычно имеют размер порядка 10 нм, что обеспечивает их однодоменность и наличие собственного магнитного момента, величина которого зависит от диаметра частицы и используемого магнитного материала.

Методика получения стабилизированного коллоидного раствора магнетита впервые была предложена в работе, а в настоящее время синтезированы МЖ на порядок превосходящие по своим магнитным свойствам золи.

Дисперсной фазой в МЖ являются металлические частицы или частицы феррита, чаще всего используется магнетит, широко применяемый в различных областях техники. В качестве несущих сред берутся различные немагнитные жидкости: вода, керосин, толуол, парафин, кремнийорганические жидкости. В качестве стабилизатора могут быть использованы жирные кислоты с числом углеродных атомов C8-C20, хотя на практике используется почти исключительно олеиновая кислота. Стабилизатор препятствует слипанию частиц в агрегаты, создавая на поверхности частиц защитные оболочки, благодаря чему достигается агрегативная устойчивость коллоидов. При этом важную роль в защитном действии играют прочность и жесткость защитных слоев, а также способ, которым они присоединены к коллоидным частицам.

Характеристика просвечивающего электронного микроскопа

В исследованиях новых материалов и нанобъектов важную роль играет просвечивающая электронная микроскопия. Электронный микроскоп JEM-2100, являющийся последней моделью 200 кВ-микроскопов фирмы JEOL, сочетает высокие электронно-оптические параметры, разнообразные методические возможности получения и вывода информации, эффективность и удобство работы. Микроскоп оборудован LaB₆ катодом повышенной яркости, цифровым сканирующим устройством, устройством изменения угла сходимости электронного пучка для выполнения исследований методом сходящегося пучка, гониометром с пьезоконтролем положения объекта на атомном уровне. Конструкция микроскопа обладает повышенной виброустойчивостью. Вывод изображений осуществляется как на флуоресцентный экран, так и на монитор с помощью CCD камеры высокого разрешения и с увеличенным полем зрения. В управлении многофункциональной электронно-оптической системой прибора и вывода изображения используется операционная система WINDOWS.



Рисунок 1 - Внешний вид электронного микроскопа JEM-2100

Виды выполняемых анализов:

Светлопольные и темнопольные изображения тонких объектов “на просвет”;

Изображения прямого разрешения кристаллической решетки;
Изображения в растровом режиме;

Изображения в сходящемся пучке.

Объекты исследования

Микроскоп предназначен для исследования реальной структуры тонких сечений массивных объектов, порошкообразных, пленочных и других объектов, изучаемых в физике твердого тела, материаловедении, биологии. Среди них - углеродные наноматериалы (нанотрубки, фуллерены), неорганические нанопорошки и пленки, высокотемпературные сверхпроводники, материалы оптоэлектроники и др.

Таблица 1. Технические характеристики

Ускоряющее напряжение		80,100, 120, 160, 200 кВ
Разрешение по точкам		0,19 нм
Разрешение по решетке		0,14 пм
Коэффициент сферической аберрации		1,1 мм
Диаметр пятна	в просвечивающем режиме	20 - 200 нм
	в режиме сходящегося пучка	0,5 - 25 нм
Увеличение	в режиме низкого увеличения	x50 - 6 000
	в режиме увеличения	x2000 - 1 500 000
	в растровом режиме	x8000 - 800000
Углы наклона образца X/Y		$\pm 25^\circ/\pm 25^\circ$
Размеры матрицы CCD камеры		24 мм x 36 мм (4032 x 2688 pixel)

Подготовка образцов

Реплики готовились следующим образом: исходная МЖ разбавлялась до концентрации 0,1 %, полученный раствор наносился на медную подложку, помещенную на салфетку, и высушивался в естественных условиях в течение нескольких часов. Далее выбирались участки образца, представляющие монослой наночастиц МЖ, имеющих четкие границы.

Пример изображения, полученный на просвечивающем электронном микроскопе

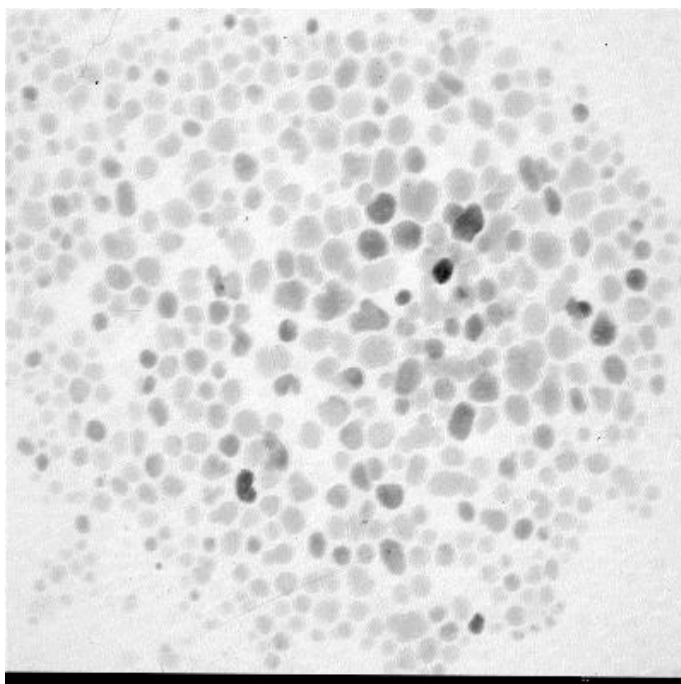


Рисунок 2 - Снимок МЖ, полученный ПЭМ

Порядок выполнения работы

1. Получить от преподавателя изображение МЖ, полученной методом просвечивающей электронной микроскопии.
2. Запустить программу Digimaizer с рабочего стола.
3. С помощью вкладки File-> Open Image открыть изображение, выданное преподавателем.
4. Настроить яркость и контрастность изображения с помощью соответствующих кнопок на панели инструментов.
5. Увеличить изображение реперного отрезка (правый нижний угол) с помощью кнопок Zoom на панели инструментов.
6. Выбрать инструмент Unit и отметить левую и правую точку реперного отрезка. В появившемся окне написать длину реперного отрезка, указанную на фотографии, и выбрать единицы измерения (нанометры).
7. Выбрать инструмент Length, заблокировать его с помощью команды Lock. Отметить левую и правую точку частицы по наиболее протяженному размеру.
8. Таким образом обработать массив частиц на снимке. Число указывается преподавателем.
9. После завершения обработки сохранить проект File-> Save As в папку, указанную преподавателем.
10. По данным статистической обработки (окно Statistics в левом нижнем углу) заполнить таблицу 2.

Таблица 2

Число измерений	Математическое ожидание	Среднеквадратичное отклонение	Мин. значение	Макс. значение

11. Результаты обработки экспортировать в формат MS Excell с помощью команды File -> Measurement List -> Export

12. На основе полученных данных построить в MS Excell столбчатую диаграмму пример приведен на рисунке 3.

13. На полученный график добавить данные распределения частиц по размерам, полученные в лабораторной работе №1.

14. Произвести сравнение имеющихся данных

15. Сделать выводы.

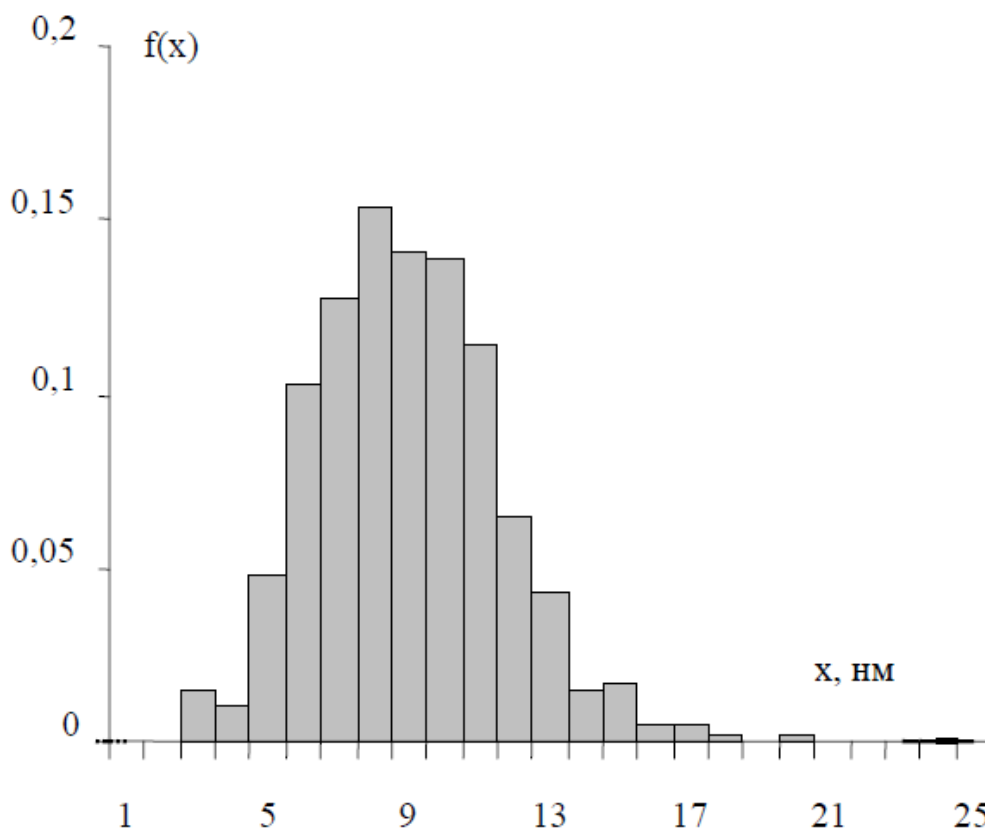


Рисунок 3 - Результаты статистической обработки данных просвечивающей электронной микроскопии МЖ.

Контрольные вопросы

1. К каким системам относятся нанодисперсные магнитные жидкости?

2. Опишите физические свойства магнитных жидкостей.
3. Приведите примеры других материалов с управляемыми физическими свойствами.
4. Опишите принцип работы просвечивающего электронного микроскопа.
5. Каким образом осуществляется пробоподготовка образцов?
6. Возможно ли изучение жидких образцов с помощью просвечивающей электронной микроскопии?
7. Какие структурные параметры влияют на физические свойства магнитной жидкости?
8. Опишите механизм определения структурных параметров с помощью просвечивающей электронной микроскопии.
9. Опишите другие варианты наномасштабных методов исследования, позволяющие получить информацию о структуре нанодисперсного коллоида.

Литература

1. Ряполов П. А. Исследование структурных параметров нанодисперсных магнитных жидкостей //Прикладная математика & Физика. – 2011. – Т. 23. – №. 11 (106). – С. 146-150.
2. Полунин В. Акустические свойства нанодисперсных магнитных жидкостей. – Litres, 2022.
3. Суздаев И. П. Нанотехнология //Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига. – 2006. – С. 592.
4. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – 2005.

Лабораторная работа №3

Практические приемы работы на дифференциальном сканирующем калориметре

Цель работы: освоить навыки приема работы на дифференциальном сканирующем калориметре

Приборы: дифференциальный сканирующий калориметр DSC823^с, лабораторные весы, химическая посуда.

Краткая теория

Термический анализ (калориметрия) - метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Этот метод позволяет фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы.

Простой термический анализ имеет невысокую чувствительность. При малом удельном тепловом эффекте на единицу массы или при небольшом количестве превращающейся фазы перегибы на термических кривых, соответствующих превращению, становятся едва заметными и такие превращения могут быть не обнаружены. Гораздо большей чувствительностью обладают дифференциальные методы, в основе которых лежит метод сравнения температур между измеряемым образцом и так называемым эталоном - термически стабильным материалом, без фазовых переходов, с температурой плавления много выше интервала температур, в котором проводятся исследования.

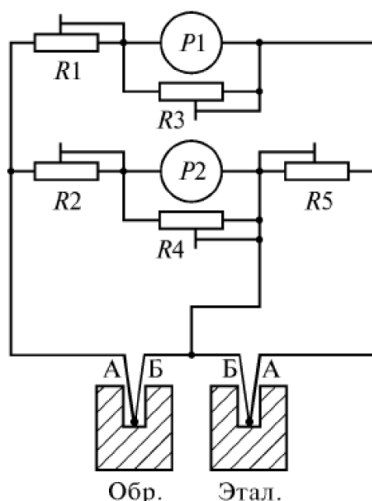


Рис.1. Принципиальная электрическая схема пирометра Н.С. Курнакова

В основе всех дифференциальных термических методов лежит схема, предложенная Н.С. Курнаковым еще в 1903 году, которая впоследствии получила название пирометра Курнакова (рис. 1). Для измерения разности температур между образцом и эталоном используют дифференциальную термопару, состоящую из двух простых термопар, включенных последовательно путем соединения одноименных проволок (А и Б). Один из горячих спаев дифференциальной термопары помещают в центр образца, а другой в центр эталона. При нагреве спаев термопар, находящихся в образце и эталоне, возникает термоЭДС, в цепи появляется электрический ток, вызывающий поворот рамок гальванометров (Р1 и Р2) и соединенных с ними зеркалец. Лучи света, направляемые на зеркальца от специальных осветителей, отражаются от них и отклоняются при повороте зеркалец. Отраженные лучи проходят через цилиндрическую линзу, собираются в точки и попадают на фотобумагу, закрепленную на вращающемся барабане. В результате на фотобумаге записываются кривые зависимостей температуры образца и разности температур образца и эталона от времени. Схема Курнакова, за исключением способа измерения тока дифференциальной термопары, сохранилась практически неизменной до наших дней. На ней основываются современные методы термического анализа:

- Дифференциальный термический анализ (ДТА) - измеряется разность температур между эталоном и образцом.

- Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – измеряется разность тепловых потоков между образцом и эталоном.

- Синхронный термический анализ (СТА) - комбинация методов ДСК и ДТА с измерением изменения веса образца.

Подготовка образцов для измерений методом ДСК.

К исследованиям допускаются любые твердые и жидкие вещества не агрессивные к материалу тигля. Для получения устойчивых результатов масса исследуемого образца должна быть не менее 4 мг, максимальная масса навески ограничена объемом тигля. Масса исследуемого материала выбирается в соответствии с задачей. Чем больше масса образца, тем интенсивнее сигнал, фиксируемый калориметром, соответственно, тем выше отношение сигнал/шум и меньше погрешность, вносимая внешними факторами. Однако следует учитывать, что чем больше количество исследуемого вещества, тем выше в его объеме градиент температур, тем более размыты на кривых ДСК наблюдаемые термические аномалии, и тем меньше точность измерения температуры и теплоты.

Для измерения необходимы два тигля с крышками в один из тиглей будет помещен исследуемый образец, другой тигель (пустой) будет использоваться как эталонный тигель. Материал тигля определяется максимальной температурой нагрева образца и исследуемым веществом, которое не должно реагировать с тиглем. Наиболее часто используемыми материалами тиглей являются алюминий (до 600 °С), золото (до 900 °С), платина (до 1000 °С) и корунд (до 1600 °С и выше).

Измерительная камера ДСК состоит из двух ячеек (рис. 2), в одной (S) находится исследуемый образец, в другую, называемую ячейкой сравнения (R), помещают эталон. Измерительную камеру конструируют максимально симметрично (одинаковые ячейки, одинаковые сенсоры, одинаковое расстояние от нагревателя печи (F) до ячеек - $\Delta 1$ и т.д.). В методе ДСК между тиглем и термопарой находится теплопроводящая колонка, которая позволяет измерять усредненную температуру со всей площади тигля.

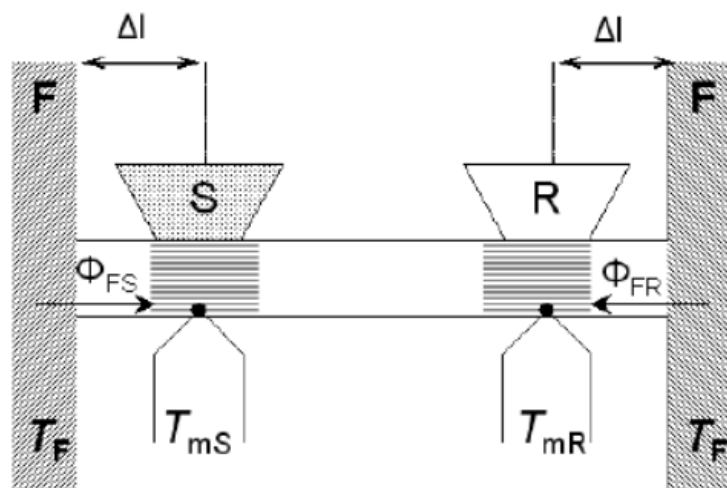


Рис . 2. Схема измерений методом ДСК: F - печь (нагреватель)
 S - образец R - эталон T_F , T_{mS} , T_{mR} - температуры печи и спаев
 дифференциальной термопары образца и эталона; Φ_{FS} , Φ_{FR} -
 тепловые потоки

Экспериментально измеряется временная зависимость разницы температур между ячейкой с образцом и ячейкой сравнения. Теплота в методе ДСК определяется через тепловой поток, производную теплоты по времени (отсюда термин "дифференциальный"). Тепловой поток измеряется как разница температуры печи и спаев дифференциальной термопары образца и эталона Φ_{FS} , Φ_{FR} - тепловые потоки температур в двух точках измерительной системы в один момент времени. Измерения можно проводить как в изотермических условиях, так и в динамическом режиме при программируемом изменении температуры печи (калориметры такого типа называют "сканирующими").

В крышке каждого тигля обычно проделывают небольшое отверстие (рис. 3). Такое отверстие помогает избежать деформации и разрыва тигля в результате повышения внутреннего давления за счет термического расширения воздуха в тигле, испарения воды и (или) других летучих веществ в процессе нагрева.

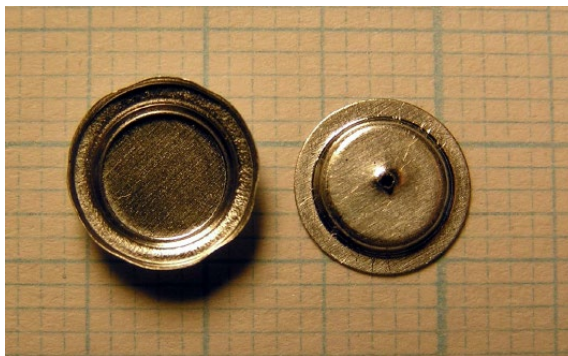


Рис. 3. Алюминиевый тигель с крышкой

Отверстие не делается в особых случаях:

- ядовитые вещества;
- вещества, у которых гарантированно отсутствует испарение или деструкция при задаваемых в процессе исследования температурных режимах.

Пустой тигель для образца (с крышкой) взвешивают на весах с точностью не менее 0.1 мг и тарируют весы. После этого в тигель помещается исследуемый образец и взвешивается тигель с образцом. Часто образец должен быть подготовлен особым образом, основной критерий - следует обеспечить максимально возможную область контакта между исследуемым образцом и дном тигля; чем больше область контакта, тем сильнее и точнее сигнал, фиксируемый калориметром. Твердые моно- и поликристаллические образцы обычно растирают в порошок, либо изготавливают цилиндрический образец нужного диаметра, из сплошных мягких материалов (полимеры, пленки) вырезают образец диаметром равным диаметру дна тигля, количество жидкости выбирают таким, чтобы капля полностью закрывала дно тигля. Тигель с образцом закрывается крышкой. При необходимости следует запрессовать тигель. Последняя операция является обязательной для:

- ранее не исследованным неизвестных материалов;
- жидкостей;
- ядовитых веществ;
- материалов с бурным испарением или разложением при исследовании в соответствующей эффекту области температур.

Во избежание загрязнения тиглей и образцов не следует брать их руками без защитных перчаток, либо следует пользоваться пинцетом. Не следует ставить тигли на грязные поверхности, это приводит к загрязнению измерительной ячейки.

Подготовленные к измерениям тигель - эталон (пустой тигель) и тигель с образцом помещают в измерительную камеру (рис.4).



Рис . 4. Измерительная камера
ДСК

Обработка экспериментальных результатов

При наличии в исследуемом образце каких-либо процессов, или переходов первого рода, связанных с поглощением или выделением тепла (плавление, структурный фазовый переход, испарение и др.), на кривых ДСК проявляются характерные пики и аномалии, исследование которых дает информацию о процессах, протекающих в образце. Различают экзотермические (выделение тепла) и эндотермические (поглощение тепла) аномалии ДСК (рис. 5). Любая аномалия (пик) ДСК полностью может быть описана следующими параметрами (рис. 6):

1. Температурами начала пика, которая характеризует начало процесса, и окончания пика (T_1 и T_2 на рис. 6, определяются как точки пересечения касательных основной (базовой) линии ДСК и плеч пика).

2. Температурой максимума (минимума) пика (T_3 на рис. 6), которая характеризует окончание процесса.

3. Площадью пика, которая определяет энтальпию (удельную теплоту) процесса ($J = Q/M$, где Q - количество поглощенного/выделенного тепла, M - масса исследуемого вещества).

4. Воспроизводимостью пика при охлаждении и последующем нагреве. Наличие воспроизводимости свидетельствует об обратимости фазового перехода. Если термическая аномалия не воспроизводится при повторном нагреве образца, это признак необратимого фазового перехода.

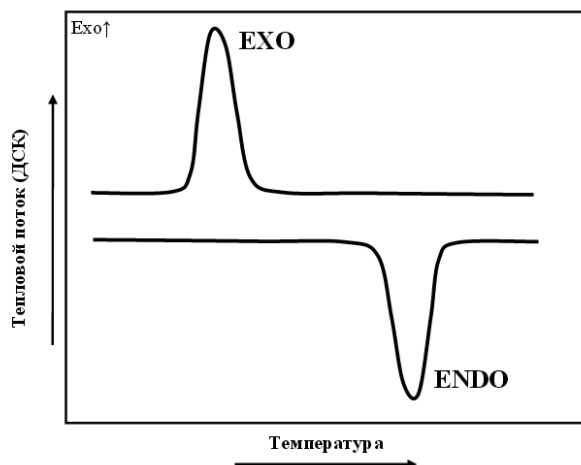


Рис. 5. Эндотермический и экзотермический пики на кривой ДСК

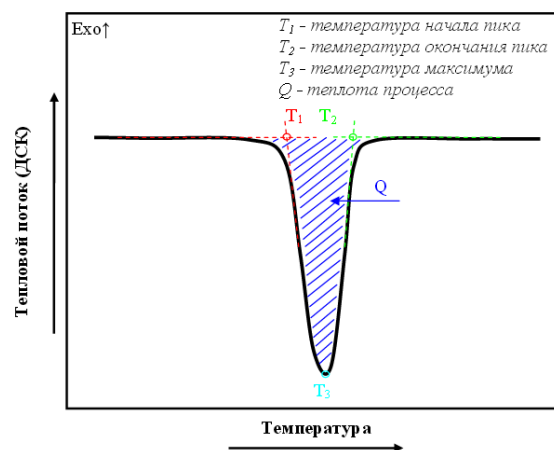


Рис. 6. Обработка аномалии ДСК

Наличие пика на кривой ДСК всегда свидетельствует о прохождении фазового превращения, однако, природу этого превращения невозможно определить, основываясь исключительно на данных калориметрии. Интерпретация данных ДСК в общем случае может представлять собой достаточно сложную задачу, особенно в случае присутствия на кривой нескольких термических аномалий, для решения которой требуется привлечение дополнительных методов исследований, дифракционных, оптических, диэлектрических и пр. Однако в отдельных случаях, таких как плавление вещества или испарение некоторой его части, достаточно простого визуального осмотра образца после измерения.

Задания к лабораторной работе и порядок действий при их выполнении:

1. Включите модуль DSC823^е:
 - сначала включить DSC823^е, затем систему охлаждения и компьютер.
 После включения прибора индикатор на корпусе DSC823^е последовательно три раза мигает. Процесс установления связи между прибором и ПК занимает около 1 минуты.
2. Подготовьте образец согласно описанной выше методике.
3. Снимите пинцетом крышку печи. Измерительная ячейка теперь открыта. Аккуратно поместите чашку с образцом в левое гнездо сенсора ДСК. Убедитесь, что в правом гнезде имеется пустая эталонная чашка. Установите с помощью пинцета крышку печи.
4. Запустите программное обеспечение STARe
5. Пройдите по вкладке «Редактор эксперимента»

6. Выберите метод для проведения эксперимента (по указанию преподавателя)
7. Введите название эксперимента и массу исследуемого образца.
8. Нажмите кнопку «Переслать эксперимент», затем кнопку «ОК».
9. В открывшемся окне запустится эксперимент, дождаться его окончания.
10. Для обработки полученных данных пройти по вкладке «Обработка»
11. После нажатием иконки «Открыть кривую» выбрать проводимый эксперимент.
12. Выделить необходимый участок кривой, пройти по вкладке «ТА» и выбрать необходимый метод расчета кривой – «Интегрирование».
13. Взвесить тигель с образцом для определения разности масс. Зафиксировать полученные значения.

Задание 1. Идентификация вещества (образца) по точкам начала и конца теплового эффекта, определяемых по кривой ДСК

Необходимо определить в какой области температур наблюдается эффект плавления. Для этого проводится измерение кривой ДСК в режимах нагрева и охлаждения образца, при этом диапазон температур в программе измерений изначально задается максимально широко. При этом следует помнить, что в большинстве случаев нельзя сильно перегревать образец во избежание процессов кипения и испарения, которые могут привести к деградации образца и загрязнению измерительной ячейки.

1. Получить у преподавателя образец неизвестного состава, записать порядковый номер и массу образца.
2. Установить образец в измерительную ячейку калориметра.
3. Составить и запустить программу измерений ДСК в следующем режиме:
 - a. Режим измерения - нагрев/охлаждение.
 - b. Рекомендуемый начальный температурный интервал 30 – 500 °С (либо будет указан преподавателем).
 - c. Скорость нагрева/охлаждения 10 град./мин.
4. Наблюдать прохождение пика плавления образца на кривой ДСК, после чего скорректировать программу измерений (снизить заданную максимальную температуру нагрева, см. рис. 6.) и перейти в режим охлаждения.
5. Наблюдать пик кристаллизации. Завершить измерение.

6. С помощью программы обработки результатов измерений измерить температуры начала и окончания пиков плавления и кристаллизации (T_1 и T_2 на рис. 6).

Задание 2. Определение суммарного теплового эффекта (энтальпии) вещества, по кривой ДСК

1. Используя данные п. 6 задания 1 составить температурную программу измерений ДСК кривой, состоящую из двух циклов нагрев/охлаждение.

а. Температурный интервал следует выбрать таким образом, чтобы в течение измерения пики плавления и кристаллизации проходили полностью, при этом не следует допускать сильного перегрева образца.

б. Скорость нагрева/охлаждения 10 град./мин.

2. Получить кривую ДСК, используя программное обеспечение прибора DSC823°.

3. Используя полученную кривую ДСК из упражнения 1 определить суммарный тепловой эффект (энтальпию)

4. Определить термофизические характеристики вещества.

Результаты задания должны быть представлены в виде графиков обработанных кривых калориметрии, данных о температуре и теплоте плавления.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные методы термического анализа.
2. Какие требования должны соблюдаться при подготовке образцов для измерений методом ДСК?
3. Зачем в крышке тигля проделывают отверстие? В каких случаях это делать запрещено?
4. О чем свидетельствует наличие пика на кривой ДСК?

Литература

1. Старостин В. В. Материалы и методы нанотехнологий. – 2012.
2. Кожитов Л. В. и др. Технология материалов микро-и нанoeлектроники. – 2012.