



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

96-164

P13-96-164

В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров, В.Г.Симкин, А.П.Булкин<sup>1</sup>,  
В.А.Кудряшев<sup>1</sup>, В.А.Трунов<sup>1</sup>, О.Антсон<sup>2</sup>, А.Тиита<sup>2</sup>,  
П.Хиисмяки<sup>2</sup>

НЕЙТРОННЫЙ ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТР  
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ  
НА ИМПУЛЬСНОМ ИСТОЧНИКЕ НЕЙТРОНОВ ИБР-2

Направлено в «Journal of Neutron Research»

<sup>1</sup>Петербургский институт ядерной физики, Гатчина, Россия

<sup>2</sup>Центр технических исследований, Эспоо, Финляндия

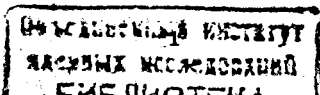
1996

## 1. Введение

Нейтронные дифрактометры по времени пролета (TOF-дифрактометры) начали применяться для анализа структуры поликристаллических материалов с 60-х годов. Первые дифракционные эксперименты с использованием метода времени пролета были выполнены в 1963 г. на стационарном реакторе Eva в Сверке с применением прерывателя и на импульсном реакторе ИБР в Дубне<sup>1/1</sup>. Для прецизионного анализа структуры поликристаллов классический TOF-дифрактометр очень эффективно используется на импульсных нейтронных источниках с узким нейтронным импульсом, где удастся достичь высокого разрешения по межплоскостному расстоянию и приемлемого уровня интенсивности. Хорошо известным примером такого прибора является HRPD<sup>2/2</sup> на источнике ISIS в Великобритании. На стационарном реакторе или на импульсном нейтронном источнике с длинным (>100 мкс) импульсом стандартная схема TOF-дифрактометра не обеспечивает необходимого уровня разрешающей способности и интенсивности. В этих двух случаях для структурных исследований поликристаллов в последние 10 лет начали применяться нейтронные дифрактометры, использующие корреляционный фурье-метод для регистрации рассеянных нейтронов.

Общие принципы нейтронной фурье-дифрактометрии известны с 1968 г.<sup>3/3</sup> В этом методе интенсивность нейтронного пучка на образце модулируется быстрым фурье-прерывателем, представляющим собой вращающийся диск (ротор) с равномерно расположенными по окружности прозрачными и непрозрачными для тепловых нейтронов промежутками и неподвижную систему аналогичных промежутков (статор). В идеальном случае пропускание фурье-прерывателя не зависит от числа щелей и составляет 1/4 часть полного потока нейтронов, что существенно больше, чем в случае ферми-прерывателя. В то же время фурье-прерыватель может обеспечить достаточно малую ширину нейтронного импульса за счет узости щелей и большой частоты вращения и, соответственно, высокий уровень разрешающей способности.

Успешная практическая реализация нейтронной фурье-дифрактометрии стала возможной благодаря разработке метода регистрации рассеянных нейтронов, известного теперь как "обратный метод времени пролета" (RTOF, Reverse Time-Of-Flight), выполненной финскими физиками<sup>4,5/4,5</sup>. Основной идеей этого метода является on-line проверка для каждого зарегистрированного детектором нейтрона, какова вероятность его регистрации (высокая или низкая). Проверка выполняется путем анализа состояния источника нейтронов и фурье-прерывателя, которые были в те моменты времени, когда нейтрон находился в соответствующих точках пространства. Оказывается, что, проводя регистрацию при непрерывно меняющейся по определенному закону скорости прерывателя и занося в память анализатора только события с большой вероятностью регистрации, можно получить



распределение упруго рассеянных нейтронов по времени пролета от прерывателя до детектора, т.е. обычный TOF-дифракционный спектр.

РТОФ-метод был воплощен сначала в макетном варианте на дифрактометре ASTACUS<sup>6/</sup> в VTT, Эспоо, Финляндия, а затем в 1984 г. на дифрактометре мини-СФИНКС<sup>7/</sup>, расположенном на стационарном реакторе ПИЯФ РАН в Гатчине. Мини-СФИНКС стал первым фурье-дифрактометром с уровнем разрешения  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ , на котором были выполнены структурные исследования поликристаллов. Опыт его эксплуатации был использован при создании в 1988 г. специализированного фурье-дифрактометра FSS<sup>8/</sup> на стационарном реакторе GKSS в Геестхахте, ФРГ, предназначенного для анализа внутренних напряжений в объемных изделиях.

Следующим этапом развития фурье-метода стало создание дифрактометра на импульсном источнике нейтронов, а именно фурье-дифрактометра высокого разрешения ФДВР<sup>9,10/</sup> на пульсирующем реакторе ИБР-2 в Дубне, эксплуатация которого началась в 1992 г. ИБР-2 является источником с относительно длинным импульсом тепловых нейтронов ( $\sim 320$  мкс), но зато обеспечивает рекордный в настоящее время импульсный поток ( $\sim 10^{16}$  н/см<sup>2</sup>/с). В силу специфики применения фурье-метода на импульсном источнике именно ФДВР позволяет достичь очень высокого разрешения (теоретически до  $5 \cdot 10^{-4}$ ) с сохранением высокой светосилы и хорошего отношения эффекта к фону. За прошедшие несколько лет эксплуатации ФДВР был хорошо аттестован, на нем были выполнены многочисленные тестовые и физические эксперименты, и сейчас уже очевидно, что он является одним из лучших нейтронных дифрактометров высокого разрешения в мире.

В настоящей работе дается описание принципов работы, конструкции и параметров ФДВР и приводятся примеры выполненных на нем в последнее время структурных исследований.

## 2. Разрешение нейтронного дифрактометра по времени пролета

Разрешение нейтронного дифрактометра по времени пролета в первом приближении определяется тремя слагаемыми:

$$R = \Delta d/d = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta\theta/\lg\theta)^2 + (\Delta L/L)^2]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\Delta t_0$  - ширина нейтронного импульса,  $t=252.778L\lambda$  - полное время пролета (в мкс),  $L$  - пролетное расстояние от источника до детектора (в м),  $\lambda$  - длина волны нейтрона (в Å),  $\theta$  - угол Брэгга. Первое слагаемое представляет неопределенность во времени пролета, второе - включает все геометрические неопределенности, связанные с процессом рассеяния на разные углы, третье является неопределенностью в пролетной базе. Разрешение будет улучшаться при приближении угла рассеяния к  $90^\circ$ , при уменьшении ширины импульса и увеличении пролетного расстояния. На импульсных нейтронных источниках с коротким импульсом быстрых нейтронов ширина импульса тепловых нейтронов может быть уменьшена до  $\sim 20$  мкс/Å и, как показывает опыт создания

дифрактометра HRPD, при увеличении пролетной базы до 100 м разрешение может быть доведено до 0.001, а при необходимости до 0.0005.

Для нейтронных источников с большой длительностью импульса такой путь достижения высокого разрешения заведомо неприемлем. Так, например, на реакторе ИБР-2 в Дубне для получения разрешения  $\Delta d/d=0.001$  пришлось бы иметь пролетное расстояние более 1 км. В этом случае единственным практическим путем является применение методов корреляционного анализа - псевдостатистического или Фурье. В применении к дифракции нейтронов фурье-метод обладает важным преимуществом перед псевдостатистическим, связанным с возможностью иметь большое сечение первичного нейтронного пучка, интенсивность которого модулируется прерывателем, и тем самым большую светосилу эксперимента.

В РТОФ-методе накопление спектра ведется при непрерывном изменении частоты вращения фурье-прерывателя от нулевой до некоторой максимальной частоты  $\omega_m$ . При этом временная компонента функции разрешения определяется функцией разрешения фурье-прерывателя  $R_c$ , которая зависит от конкретного распределения частот,  $g(\omega)$ , и может быть представлена в виде:

$$R_c(t) \sim \int_0^{\Omega} g(\omega) \cos(\omega t) d\omega, \quad (2)$$

где  $\Omega=N\omega_m$  - максимальная частота модуляции интенсивности нейтронного пучка,  $N$  - число щелей фурье-прерывателя. В первом приближении полная ширина  $R_c(t)$  на половине высоты равна  $\Omega^{-1}$  и при  $N=1024$ ,  $\omega_m=150$  Гц (параметры ФДВР) составляет около 7 мкс. Это означает, что уже при пролетном расстоянии от прерывателя до детектора  $\sim 20$  м временная часть функции разрешения дифрактометра может быть  $\sim 3.5 \cdot 10^{-4}$  при  $d=2$  Å.

При полной пролетной базе  $\geq 10$  м третье слагаемое в (1) становится пренебрежимо малым. Что касается второго слагаемого в (1), то его величина может быть оптимизирована, исходя из желаемого соотношения между разрешением и интенсивностью. Для фурье-дифрактометров обычным решением является выбор фокусирующей геометрии в расположении детекторных элементов с параметрами, обеспечивающими величину геометрического вклада, равного временному вкладу в полную функцию разрешения.

## 3. Нейтронная фурье-дифрактометрия на импульсном источнике нейтронов

Функциональная схема фурье-дифрактометра на импульсном источнике нейтронов показана в верхней части рис.1. Его основными узлами являются источник нейтронов с замедлителем, фурье-прерыватель, детектор и система накопления данных, в которой осуществляется корреляционный анализ сигналов от источника нейтронов, прерывателя и детектора. В нижней части рис.1 схематично



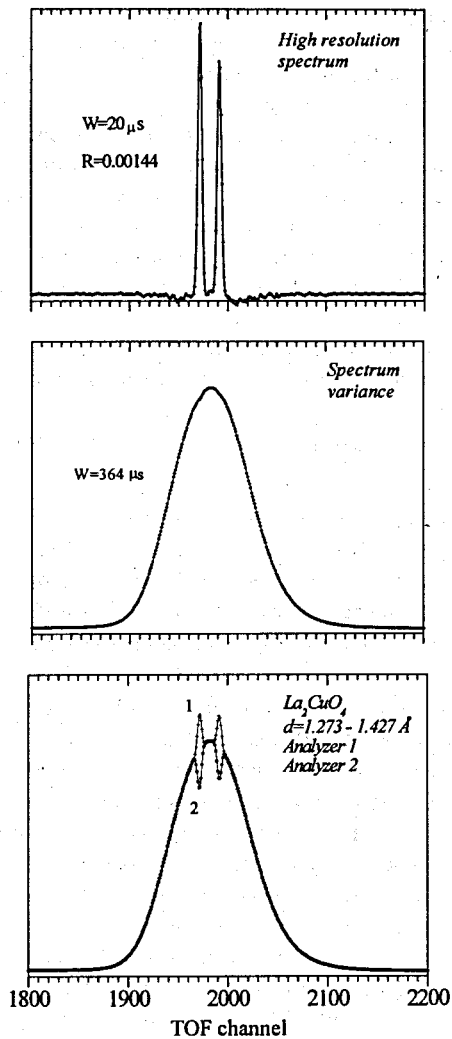


Рис.3. Участок нейтронограммы от  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  в интервале времен пролета, соответствующем интервалу  $d$  от  $1.273 \text{ \AA}$  до  $1.427 \text{ \AA}$  с двумя близко расположенными пиками. Внизу показаны спектры, измеренные параллельно двумя анализаторами и состоящие из широкого и узких максимумов. Сумма отсчетов анализаторов дает дисперсию для спектра высокого разрешения, который образуется при вычитании спектра-2 из спектра-1. Ширина пика в спектре дисперсий примерно соответствует ширине импульса источника нейтронов, ширина пиков высокого разрешения - функции разрешения дифрактометра

#### 4. Нейтронный фурье-дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2

Нейтронный фурье-дифрактометр высокого разрешения (ФДВР) на импульсном реакторе ИБР-2 является результатом совместного проекта ЛНФ ОИЯИ, ПИЯФ и ВТТ. Необходимые модельные вычисления были завершены к 1989 г. К концу 1991 г. на ИБР-2 были установлены механические устройства и подготовлена необходимая электроника. В начале 1992 г. был сформирован нейтронный пучок, и в июне 1992 г. проведено измерение первых дифракционных спектров высокого разрешения<sup>9,12/</sup> (рис.4).

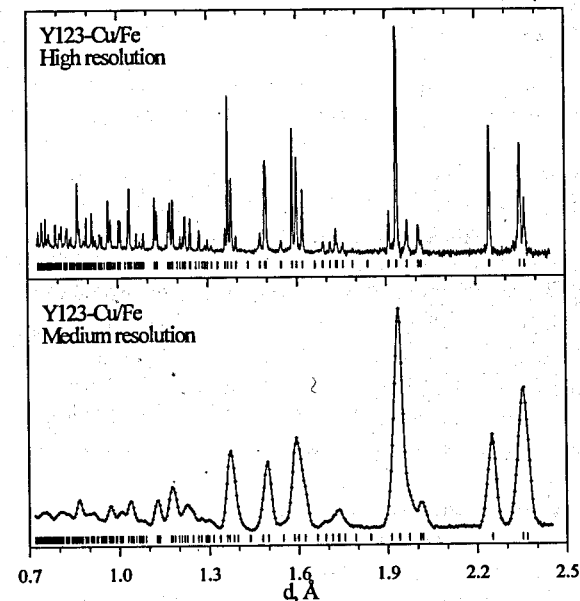


Рис.4. Сравнение нейтронограмм от порошка  $\text{YBa}_2(\text{Cu,Fe})_3\text{O}_{6.3}$ , измеренных с обычным для TOF-дифрактометра на ИБР-2 разрешением (внизу) и в режиме высокого разрешения на ФДВР

ФДВР (рис.5) расположен на пучке N5 реактора ИБР-2, оборудованном водяным гребенчатым замедлителем. Сразу за биологической защитой реактора расположены механический прерыватель-фильтр, подавляющий фон от быстрых нейтронов и  $\gamma$ -лучей между импульсами мощности реактора, вспомогательный металлический нейтронный провод и участок прямого зеркального нейтронного сечением окна  $30 \times 200 \text{ мм}$ .

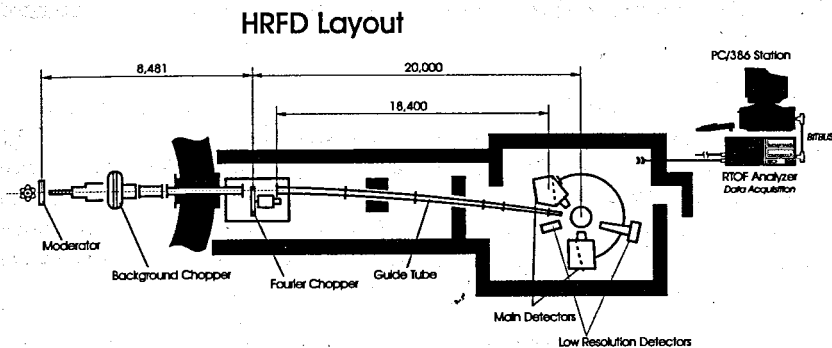


Рис.5. Схема фурье-дифрактометра высокого разрешения на реакторе ИБР-2

Фурье-прерыватель, расположенный за второй стеной биологической защиты, состоит из диска ротора диаметром 540 мм, закрепленного на оси двигателя, и пластины статора, установленной на платформе неподвижно. Диск и пластина выполнены из Ti-Zr сплава с нулевой когерентной длиной рассеяния. На периферии диска имеются 1024 радиальные щели длиной 60 мм и шириной в середине 0.7 мм, заполненные  $Gd_2O_3$ . Аналогичные щели сделаны на пластине статора. Прерыватель приводится во вращение асинхронным двухполюсным двигателем MBT 132SB (ABB Motors, Sweden) мощностью 7.5 кВт. На оси двигателя закреплен также инкрементный оптический кодирующий датчик для измерения скорости и ускорения диска и формирования pick-up сигнала, поступающего на RTOF-анализатор. Питание двигателя осуществляется от управляющего привода VECTOR V750 (Control Techniques, UK) со встроенным микрокомпьютером, на который поступает информация о скорости и ускорении диска.

Нейтронный пучок на образце формируется изогнутым зеркальным нейтроноводом, выполненным из высококачественного стекла толщиной 30 мм, покрытого изотопом  $^{58}Ni$ . Нейтроновод сделан конусным в обеих, вертикальной и горизонтальной, плоскостях с поперечным сечением окна 30x200 мм и 10x100 мм на входе и на выходе соответственно и полной длиной 19 м. Пролетное расстояние между диском фурье-прерывателя и местом образца составляет 20000 мм.

Детекторная система ФДВР состоит в настоящее время из сцинтилляционного  $^6Li$ -детектора высокого разрешения, расположенного при среднем угле рассеяния  $152^\circ$  и соединенного с RTOF-электроникой, и двух  $^3He$ -детекторов. Основной детектор построен с использованием принципа временной фокусировки при дифракции<sup>13/</sup>. Он состоит из 6 детекторных элементов, каждый из которых содержит призму-световод и ФЭУ, расположенный за призмой. Призмы содержат 4 или 6 граней, на которые наклеены  $^6Li$ -стекла толщиной 1 мм типа NE912. Линейные размеры стекол составляют от 100 до 150 мм. Полный телесный угол детектора равен 0.08 ср. Вклад от детектора в геометрический член функции разрешения при надлежащей юстировке элементов не превышает 0.0003<sup>14/</sup>. Дополнительные  $^3He$ -детекторы работают в режиме обычного разрешения. Один из них является линейным позиционно-чувствительным детектором с высокой

анодной нитью. Он помещен на поворотную платформу, может быть использован в интервале углов рассеяния от 0 до  $45^\circ$  и применяется для регистрации дифракционных максимумов с большими ( $>10 \text{ \AA}$ )  $d_{hkl}$ .

Электроника накопления спектров высокого разрешения состоит из трех RTOF-анализаторов, выполненных на специально разработанных полярных корреляторах. Один анализатор (1024 канала) предназначен для регистрации автокорреляционной функции, два других (по 8196 каналов каждый) - для регистрации дифракционных спектров с положительной и отрицательной фазой pick-up сигнала от фурье-прерывателя (подробнее см. в работе<sup>15/</sup>). RTOF-анализаторы соединены с PC/AT-386 последовательным интерфейсом в стандарте BITBUS. Электроника накопления дифракционных спектров от  $^3He$ -детекторов, так же как и управление температурой, шаговыми двигателями и другими механизмами ФДВР, выполнена в стандарте SAMAC.

## 5. Параметры ФДВР

Полный поток тепловых нейтронов на месте расположения образца, измеренный по активации медных фольг, составляет около  $10^7 \text{ н/см}^2/\text{с}$ . Спектральное распределение интенсивности нейтронов (эффективный спектр первичного пучка) измерялось рассеянием на ванадии и показано на рис.6 в шкале длин волн и межплоскостных расстояний для основного детектора. В силу особенностей формирования первичного пучка спектр нейтронов сравнительно круто спадает по интенсивности со стороны малых длин волн, что позволяет работать с хорошей эффективностью только при  $d \geq 0.6 \text{ \AA}$ .

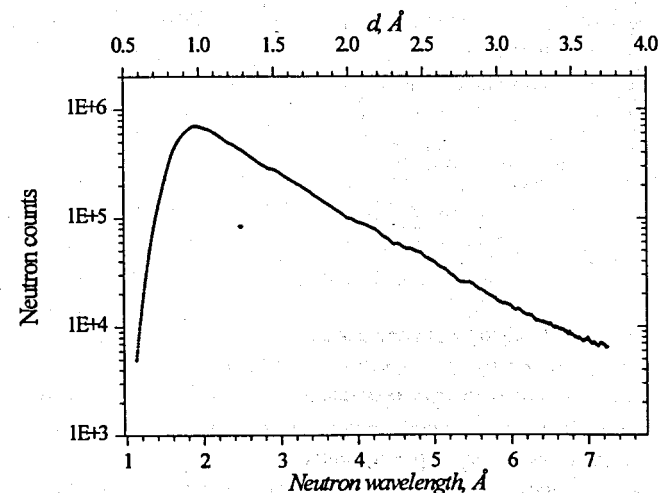


Рис.6. Эффективный спектр нейтронов, измеренный основным детектором по рассеянию на ванадии. Верхняя шкала представляет собой межплоскостные расстояния, измеряемые этим детектором

Одним из наиболее сложных вопросов при работе на ФДВР является описание формы дифракционных пиков. Она зависит от частотного распределения  $g(\omega)$ , от настройки фазы pick-up сигнала фурье-прерывателя, т.е. от соответствия фронта сигнала моменту прохождения щелей ротора относительно щелей статора, и от корреляционных явлений, связанных с регистрацией информации. В настоящее время на ФДВР применяется частотное распределение Блакмана, хорошо зарекомендовавшее себя при его использовании на дифрактометре мини-СФИНКС<sup>16</sup>.

$$g(u) = 1 + p \cos \pi u + q \cos 2\pi u, \quad (4)$$

где  $u = \omega/\omega_m$ ,  $p=1.03$ ,  $q=0.08$ . Одним из эффектов, связанных с корреляцией отсчетов в соседних каналах анализатора, является появление небольших отрицательных провалов в спектре высокого разрешения. Для их учета при обработке спектров по методу Ритвелда применяется двухзнаковая модель формы пика. Как правило, в качестве модели выбирается измеренный с хорошей статистикой одиночный дифракционный пик из спектра изучаемого образца или из спектра от стандартного поликристалла. Пример описания пиков двухзнаковой моделью формы показан на рис.7.

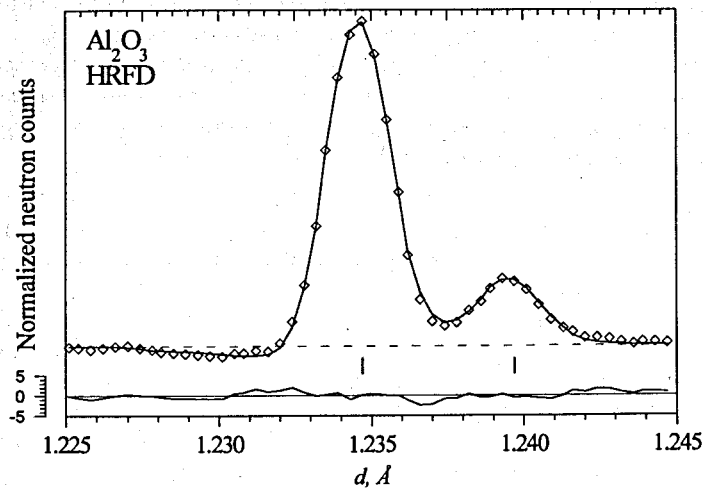


Рис.7. Описание двух близко расположенных пиков от  $Al_2O_3$  двухзнаковой моделью, в качестве которой был выбран один из одиночных пиков спектра. Показаны экспериментальные точки ( $\diamond$ ), проведенная через них модельная кривая, линия фона (пунктир) и разностная кривая, отнормированная на среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек (внизу). Для приведенного участка спектра среднеквадратичное отклонение  $\chi^2$ , нормированное на число степеней свободы, составило 1.08, весовой R-фактор - 0.035

Для ФДВР первое слагаемое  $R_i = \Delta t/dt$  в выражении для функции разрешения (1) определяется эффективной шириной импульса от фурье-прерывателя и пролетным расстоянием от прерывателя до детектора. Его можно записать в виде  $R_i = 6/(Vd)$ , где  $V$  - скорость вращения фурье-прерывателя в об/мин,  $d$  - межплоскостное расстояние в Å. При стандартном режиме работы  $V=(4000 + 6000)$  об/мин и при  $d=1$  Å,  $R_i=0.0010 + 0.0015$ . Геометрическая компонента  $R_g = \Delta\theta/\text{tg}\theta$  функции разрешения определяется расходимостью первичного пучка, размерами образца, условиями фокусировки детектора и при работе без коллиматора перед образцом, диаметре образца цилиндрической формы 6 мм и его высоте 60 мм составляет около 0.0010. Третье слагаемое в (1) связано с толщиной диска фурье-прерывателя, эффективной толщиной образца, толщиной детектирующих элементов и по величине не превышает 0.0003. Полная функция разрешения ФДВР измерялась с помощью дифракции на стандартных порошках высокого качества ( $Ge$ ,  $Si$ ,  $Al_2O_3$ ), на кубической структуре  $Bi_{1.7}Mg_{0.3}Nb_{0.7}O_{6.5}$ , дающей изолированные пики в широком интервале  $d_{hkl}$ , и по дифракции на монокристаллах. Ее зависимость от скорости фурье-прерывателя показана на рис.8, а зависимость от межплоскостного расстояния - на рис.9.

Регистрация дифракционного спектра на ФДВР производится с постоянной шириной канала временного анализатора, обычно равной 4 мкс. Имеющиеся в анализаторе 8196 каналов соответствуют при этом интервалу  $\Delta d_{hkl}=3.16$  Å, что при задержке по времени в 6000 мкс позволяет параллельно регистрировать дифракционный спектр в интервале  $d_{hkl}$  от 0.58 до 3.74 Å. Линейность шкалы анализатора по времени пролета и, соответственно, по межплоскостному расстоянию весьма высока (рис.10), что позволяет с высокой точностью определять абсолютные значения  $d_{hkl}$  дифракционных пиков.

Аттестация дифрактометра проводилась по стандартным образцам  $Si$ ,  $Ge$  и  $Al_2O_3$ . В частности, калибровка величины  $L \sin\theta_0$ , определяющей абсолютные значения параметров элементарной ячейки изучаемых кристаллов, проводилась по порошку окиси алюминия SRM 676 производства Национального института стандартов и технологии (США) с параметрами:  $a=(4.75919 \pm 0.00044)$  Å,  $c=(12.99183 \pm 0.000174)$  Å. Измеренная на ФДВР и обработанная нейтронограмма этого стандарта показана на рис.11. Полученные при этом структурные характеристики ( $z(Al)=0.35224(6)$ ,  $x(O)=0.30621(9)$ ,  $B_T(Al)=0.24(1)$  Å<sup>2</sup>,  $B_T(O)=0.28(1)$  Å<sup>2</sup>,  $\chi^2=1.75$ ,  $R(F^2)=0.054$ ) находятся в хорошем согласии с литературными данными<sup>17,18</sup>.

Основные характеристики ФДВР перечислены в таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики ФДВР

Сечение пучка нейтронов на образце	10 x 100 мм
Расстояние замедлитель - образец	~30 м
Расстояние прерыватель - образец	20000 мм
Фурье-прерыватель (диск)	Ti-Zr-сплав
внешний диаметр	540 мм
ширина щели	0.7 мм
число щелей	1024
максимальная скорость вращения	9000 об/мин
максимальная частота модуляции пучка	150 кГц
Ширина импульса тепловых нейтронов:	
в режиме среднего разрешения	320 мкс
в режиме высокого разрешения	7 мкс
Детектор высокого разрешения	<sup>6</sup> Li, сфокусированный
Детектор среднего разрешения	<sup>3</sup> He, позиционный
Апертура детекторов:	
высокое разрешение 156°	0.08 ср
высокое разрешение 90°	0.04 ср
среднее разрешение 0° - 45°	0.006 ср
Интервал длин волн	0.9 - 8 Å
Интервал по $d_{hkl}$ :	
высокое разрешение	0.6 - 6 Å
среднее разрешение	4 - 60 Å
Поток нейтронов на образце	$10^7$ н/см <sup>2</sup> /с
Стандартный объем образца	~2 см <sup>3</sup>
Максимальное разрешение для:	
$2\theta = 152^\circ, d = 2 \text{ Å}$	0.0005
$2\theta = 90^\circ, d = 2 \text{ Å}$	0.002

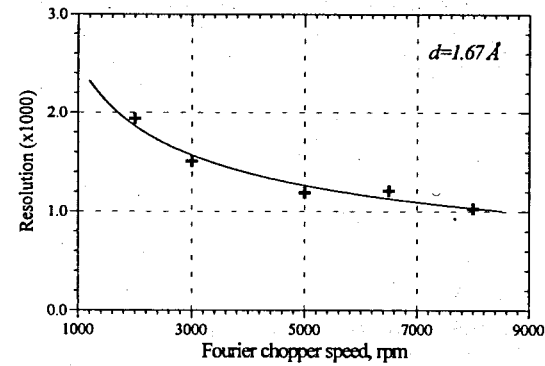


Рис.8. Зависимость функции разрешения ФДВР, определенной как полная ширина на половине высоты дифракционного пика с  $d=1.67 \text{ Å}$ , деленная на 1.67, от скорости фурье-прерывателя.

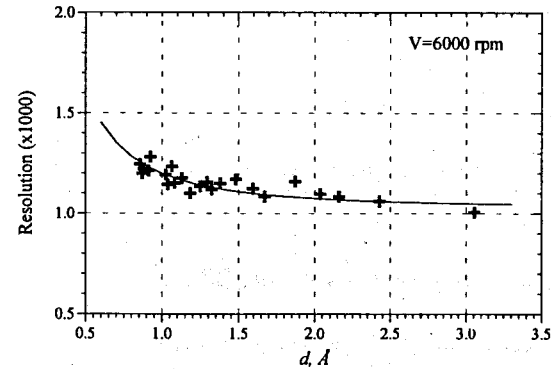


Рис.9. Функция разрешения ФДВР, определенная по дифракции на порошке  $\text{Bi}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_{6.5}$  при  $V=6000$  об/мин. Сплошной линией представлена расчетная кривая

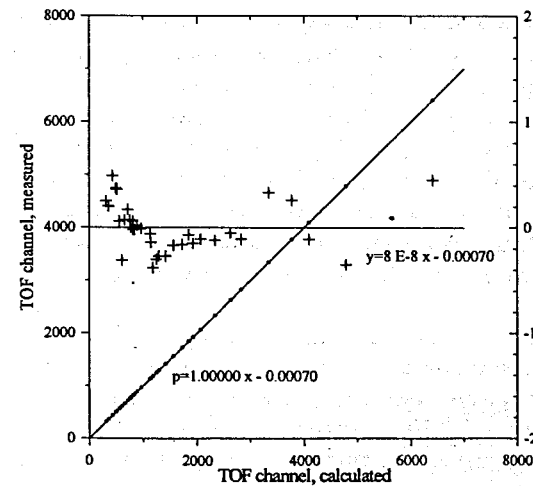


Рис.10. Соответствие измеренных и вычисленных положений дифракционных пиков соединения  $\text{Bi}_{1.7}\text{Mg}_{0.3}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_{6.5}$  (наклонная прямая, левая шкала). Коэффициент пропорциональности в выражении для  $p$  не отличается от единицы вплоть до 6-го знака после запятой, постоянная составляющая аппроксимирующей прямой соответствует  $3 \cdot 10^{-7} \text{ Å}$ . Крестиками (+) показаны разности между экспериментальными и вычисленными положениями пиков (правая шкала). Приведено также уравнение прямой, проведенной через точки по методу наименьших квадратов



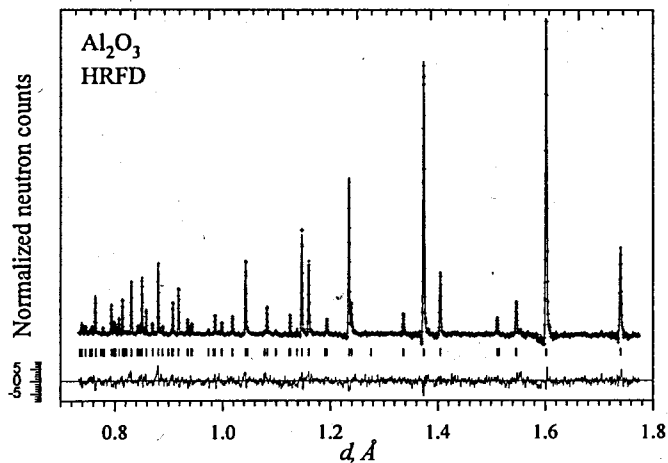


Рис.11. Участок нейтронограммы стандарта  $\text{Al}_2\text{O}_3$  SRM 676, измеренной на ФДВР и обработанной по методу Ритвельда. Приведенная внизу разностная кривая отнормирована на среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек

## 6. Результаты некоторых экспериментов на ФДВР

После начала регулярной эксплуатации ФДВР в основном использовался для структурных экспериментов с высокотемпературными сверхпроводниками. Среди них исследовались соединения с изотопными замещениями  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.7}^{57}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_7$ ,  $\text{Y}^{44}\text{Ca}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,  $\text{YBa}_2^{63}\text{Cu}_{2.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_7$ , и серия  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  с различным содержанием кислорода. Масса образцов варьировалась от 1 до 4 г, типичное время измерения спектра от 6 до 24 ч. Целью экспериментов было установление распределения катионов по позициям (как в  $\text{Y123-Cu/Fe}$  и  $\text{Y123-Cu/Zn}$ ), идентификация фазового перехода в  $\text{Y-124}$ , найденного ранее по макроскопическим проявлениям, определение катионного состава и содержания кислорода в  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . О прецизионности получаемой на ФДВР структурной информации можно судить по таблице 2, где сравнены результаты для  $\text{Y-123}$ , определенные в экспериментах на ФДВР и D2B<sup>19</sup>.

Уточнение структуры  $\text{Hg-1201}$  с помощью стандартного метода Ритвельда давало указания на присутствие дополнительного сверхстехиометрического атома кислорода  $\text{O}_4$ , располагавшегося около середины ребра ртутной плоскости<sup>20</sup>. Высокая разрешающая способность ФДВР позволила уверенно определить достаточно большое число экспериментальных структурных факторов и построить карты рассеивающей плотности  $\text{Hg-1201}$ , из которых следовало, что в наших образцах атом  $\text{O}_4$  отсутствовал. На рис.12 показана карта рассеивающей плотности для одного из сечений элементарной ячейки соединения. Амплитуда пика, соответствующего атому кислорода  $\text{O}_3$  с концентрацией  $\delta=0.12$ , в несколько раз

выше, чем амплитуды фоновых пиков. Точность определения содержания кислорода  $\delta$  в исследованной на ФДВР серии соединений  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  составила  $\pm 0.01$ , что позволило установить его корреляцию с величиной  $T_c$ .

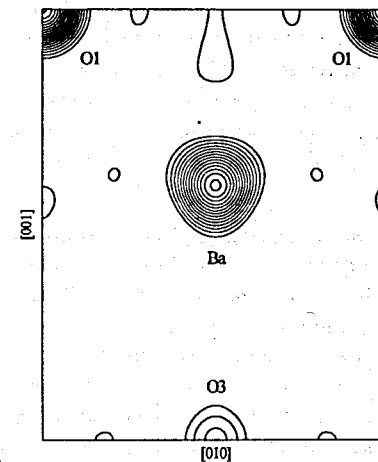


Рис.12. Карта рассеивающей плотности для сечения  $[x=0.5, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 0.5]$   $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  при  $\delta=0.12$ , построенная по экспериментальным структурным факторам  $F_{hkl}$ . При  $x=0.5, y=0, z=0$  дополнительные пики отсутствуют

Хотя основным назначением ФДВР является изучение поликристаллических материалов, на нем возможно проведение экспериментов с монокристаллами в тех случаях, когда необходимо высокое разрешение по межплоскостному расстоянию. Эти возможности использования ФДВР были продемонстрированы при исследовании монокристалла  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , в котором исследовалось явление макроскопического фазового расслоения, возникающего при понижении температуры. Высокая разрешающая способность ФДВР помогла надежно зафиксировать возникновение фазового расслоения, что проявлялось в расщеплении дифракционных пиков типа  $(0k0)$  при низких температурах (рис.13), и по зависимости ширины пиков от  $d_{hkl}$  определить размеры когерентных областей образующихся фаз.

## 7. Заключение

ФДВР является первым в мире фурье-дифрактометром на импульсном источнике нейтронов. Опыт его эксплуатации, накопленный за последние два года, показал, что нейтронная фурье-дифрактометрия имеет хорошие перспективы на импульсных источниках нейтронов с длинным ( $\geq 100$  мкс) импульсом. По основным параметрам - разрешающей способности, светосиле и диапазону одновременно измеряемых межплоскостных расстояний - возможности ФДВР сопоставимы с

возможностями HRPD - TOF-дифрактометра высокого разрешения на лучшем нейтронном источнике с коротким импульсом ISIS. Дальнейшее техническое усовершенствование метода и развитие детекторной системы позволят в 2 - 3 раза улучшить как разрешение, так и светосилу дифрактометра.

Основным назначением ФДВР в настоящее время является прецизионный структурный анализ поликристаллических веществ со средними (до  $\sim 500 \text{ \AA}^3$ ) размерами элементарной ячейки. Другим направлением работ, развиваемым в последнее время, является анализ внутренних напряжений в объемных изделиях. Для этого создана необходимая аппаратура и проведены первые эксперименты<sup>21/</sup>.

Таблица 2. Структурные параметры ВТСП  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , определенные на ФДВР, в сравнении с данными из работы<sup>19/</sup>, полученными на дифрактометре D2B в ИЛ. Уточнение проводилось в стандартной для Y-123 пространственной группе Rттт. Приведены параметры элементарной ячейки (a,b,c), значения относительных z-координат и изотропных тепловых параметров (B) атомов. Номенклатура атомов такая же, как в<sup>19/</sup>, а именно: Cu1 - атомы меди в цепочках Си-О, Си2 - атомы меди в плоскостях  $SiO_2$ , O1 - апикальный кислород, O2 и O3 - атомы кислорода в плоскостях  $SiO_2$ , O4 - кислород в цепочках Си-О, фактор заполнения позиции которого есть n(O4)

Параметр	ФДВР	D2B
a, Å	3.82029(3)	3.8193(1)
b, Å	3.88667(4)	3.8852(1)
c, Å	11.68321(14)	11.6873(3)
B(Y), Å <sup>2</sup>	0.60(4)	0.69(10)
z(Ba)	0.1837(2)	0.1839(5)
B(Ba), Å <sup>2</sup>	0.53(4)	0.61(10)
B(Cu1), Å <sup>2</sup>	0.35(3)	0.51(10)
z(Cu2)	0.3556(1)	0.3545(3)
B(Cu2), Å <sup>2</sup>	0.49(2)	0.34(5)
z(O1)	0.1581(2)	0.1575(5)
B(O1), Å <sup>2</sup>	0.41(2)	0.66(14)
z(O2)	0.3787(2)	0.3783(5)
B(O2), Å <sup>2</sup>	0.59(2)	0.63(15)
z(O3)	0.3770(2)	0.3775(5)
B(O3), Å <sup>2</sup>	0.59(2)	0.41(15)
n(O4)	0.91(1)	0.93(4)
B(O4), Å <sup>2</sup>	1.5(1)	2.7/1.2/0.4

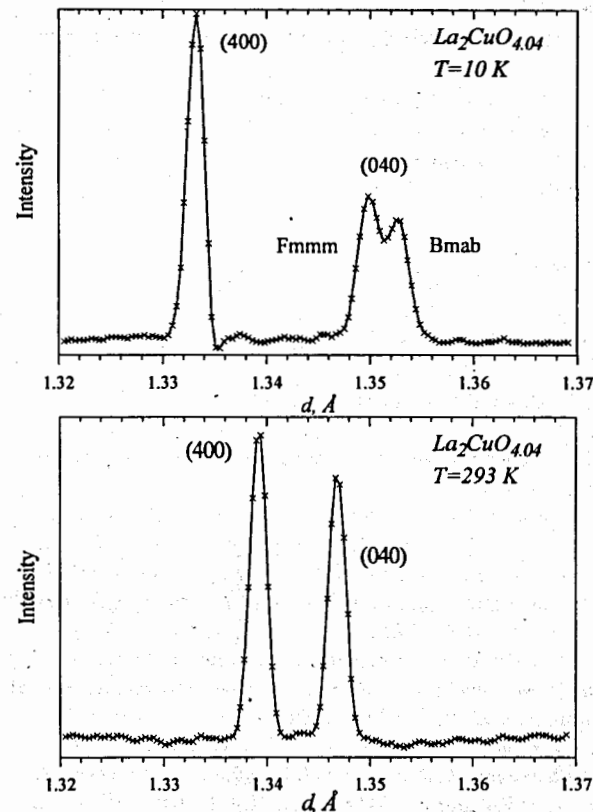


Рис.13. Участок нейтронограммы от монокристалла  $La_2CuO_{4.04}$  при комнатной температуре (внизу) и при  $T=10 \text{ K}$  (вверху). При комнатной температуре видны два пика, отвечающие наличию в кристалле  $90^\circ$ -доменов фазы  $V_{tab}$ . При низкой температуре произошло расщепление пика (040), связанное с возникновением двухфазного  $F_{ттт} + V_{tab}$  состояния. При  $10 \text{ K}$  параметры а элементарных ячеек этих фаз совпадают, параметры b - отличаются на  $0.0112 \text{ \AA}$

Планы развития ФДВР включают введение в действие двух детекторов при углах рассеяния  $\pm 90^\circ$ , рассчитанных на разрешение  $\Delta d/d=0.003$ , для расширения диапазона по  $d_{hkl}$  и оптимизации условий для исследования внутренних напряжений, и второго детектора обратного рассеяния для удвоения светосилы в структурных экспериментах. Развитие электроники ФДВР предполагает переход от RTOF-анализатора, выполненного на полярных корреляторах, к анализатору на основе цифрового сигнального процессора TMS320C25<sup>22/</sup>. Это позволит улучшить аппроксимацию функции пропускания фурье-прерывателя и проверить возможности применения фурье-техники для измерения кривых дисперсии фононов или магнонов

в монокристаллах. Принципиальная возможность постановки спектроскопических экспериментов с использованием фурье-преобразователя обсуждена в работе<sup>23/</sup>.

Авторы благодарны сотрудникам ЛНФ ОИЯИ, ПИЯФ и ВТТ за участие в разработке, изготовлении и наладке дифрактометра. Эта работа финансировалась ОИЯИ при частичной поддержке ВМВФ (ФРГ) в рамках совместного соглашения и фондом РФФИ (проект 93-02-2530).

## Литература

1. B.Buras, J.Leciejewicz, V.Nietz, I.Sosnovska, J.Sosnovski, F.Shapiro, The Third UN Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Conf. Proc., v.7, p.447, New York (1964).
2. W.I.F.David, D.Akporiaye, R.M.Ibberson and C.C.Wilson, RAL Report, RAL-88-108 (1988).
3. J.F.Colwel, P.H.Miller and W.L.Wittemore, Neutron Inelastic Scattering, Conf. Proc., p.429, Vienna, IAEA (1968).
4. P.Hiismaki, Neutron-Inelastic Scattering, Conf. Proc., p.803, Vienna, IAEA (1972).
5. H.Pouyru, P.Hiismaki and A.Virjo, Nucl. Instr. and Methods, v.126, p.421 (1975).
6. A.Tiitta, Technical Research Centre of Finland, Publication 27 (1980).
7. P.Hiismaki, V.A.Trounov, O.Antson et al., Neutron Scattering in The Nineties, Conf. Proc., p.453, Vienna, IAEA (1985).
8. J.Schroder, V.A.Kudryashev, J.M.Keuter et al., Neutron Research, v.2, p.129 (1994).
9. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, V.G.Simkin, V.A.Trounov, P.Hiismaki et al., JINR Communication, E13-92-456, Dubna (1992).
10. A.M.Balagurov, Material Science Forum, v.166-169, p.261 (1994).
11. P.Hiismaki, H.Pouyru and A.Tiitta, J. Appl. Cryst., v.21, p.349 (1988).
12. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, V.G.Simkin, V.A.Trounov, P.Hiismaki et al., ICANS-XII, RAL Report 94-025, v.I, p.124, Abingdon (1993).
13. J.M.Carpenter, Nucl. Instr. and Methods, v.47, p.179 (1967).
14. В.А.Кудряшев и др. Сообщения ПИЯФ, N1562, Ленинград (1989).
15. V.G.Muratov, V.V.Zhuravlev and A.Tiitta, Structural Investigations on Pulsed Neutron Sources, Seminar Proc., JINR, E3-93-65, Dubna (1993).
16. В.А.Трунов, В.А.Кудряшев, В.А.Ульянов и др., Сообщение ПИЯФ, N1277, Ленинград (1987).
17. A.W.Hewat and I.Bailey, Nucl. Instr. and Methods, v.137, p.463 (1976).
18. J.D.Jorgensen, J.Faber, J.M.Carpenter et al., J. Appl. Cryst., v.22, p.321 (1989).
19. A.W.Hewat, J.J.Capponi, C.Chailout et al., Sol.St.Comm., v.64, p.301 (1987).
20. J.L.Wagner, P.G.Radaelli, D.G.Hinks et al., Physica C, v.210, p.447 (1993).
21. V.L.Aksenov, A.M.Balagurov, G.D.Bokuchava, J.Schreiber, Yu.V.Taran, JINR Communication, E14-95-37, Dubna (1995).
22. В.А.Бутенко, В.А.Дроздов, А.С.Кириллов и др., Сообщение ОИЯИ P10-94-87, Дубна (1994).
23. P.Hiismaki, ICANS-XIII, PSI Proceedings 95-02, v.I, p.228, Villigen (1995).

Рукопись поступила в издательский отдел  
15 мая 1996 года.