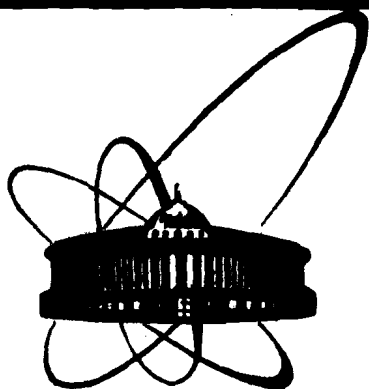


89-601



**СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА**

Б 20

P3-89-601

**А.М.Балагуров, В.Б.Злоказов, Г.М.Миронова,
В.Е.Новожилов, А.И.Островной, В.Г.Симкин**

**НЕЙТРОНОГРАФИЯ
В РЕАЛЬНОМ МАСШТАБЕ ВРЕМЕНИ
НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2**

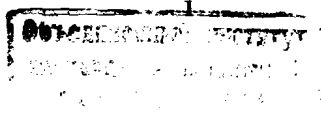
1989

В ЛНФ ОИЯИ разработана методика проведения дифракционных экспериментов в реальном масштабе времени на импульсном источнике нейтронов, с помощью которой возможно изучение переходных процессов, имеющих характерное время от одной до десятков минут. В течение последних лет такого рода эксперименты проводились только на самых высокопоточных стационарных реакторах^{1,2}. Однако в работе³ на примере химической реакции гидратации порошка трехкальциевого алюмината было продемонстрировано, что дифрактометр по времени пролета ДН-2 на реакторе ИБР-2 обладает существенно большими возможностями, чем наиболее светосильный дифрактометр D1B на реакторе HFR в ILL (Гренобль). Более того, имеется значительный резерв для дальнейшего развития этого метода. Так, в⁴ показано, что на ИБР-2 существует принципиальная возможность измерения нейтронограмм от одного импульса мощности реактора, и в этом случае специальная организация регистрирующей системы позволит исследовать необратимые процессы в твердых телах с разрешением $\Delta t = 300$ мкс. Такое разрешение в дифракционных экспериментах пока достижимо только в случае обратимых процессов или на сверхъярких источниках синхротронного излучения.

В настоящей работе дано описание методики проведения экспериментов на дифрактометре ДН-2, разработанных электронного и программного обеспечения и представлены результаты некоторых исследований.

1. Метод НРМВ на импульсном источнике нейтронов

Под нейтронографией в реальном масштабе времени (НРМВ) понимается изучение неравновесного состояния в конденсированной среде с помощью рассеяния нейтронов непосредственно в ходе релаксации этого состояния к равновесному. Примером таких экспериментов является изучение химических реакций в твердой фазе⁵, процессов изотопного обмена⁶, структурных фазовых переходов⁷, релаксации намагниченности в



спиновом стекле^{8/} и т.д. Важнейшим параметром эксперимента является величина t_s - временной интервал слежения за процессом, который должен быть много меньше его характерной длительности. Почти все реально проведенные методом НРМВ исследования ограничивались регистрацией дифракционных спектров, как наиболее светосильной и информативной компоненты в процессе рассеяния нейтронов^{9/}. Несмотря на то, что средний по времени поток нейтронов от импульсных источников существенно меньше, чем от стационарных реакторов, - $\Phi_0 = 8 \cdot 10^{12}$ н/см²/с для ИБР-2 и $\Phi_0 = 1,5 \cdot 10^{15}$ н/см²/с для HFR - особенности организации дифракционного эксперимента по методу времени пролета позволяют не только компенсировать недостаточный поток, но и добиться уменьшения t_s . Основными являются три фактора:

- отсутствие предварительной монохроматизации пучка,
- возможность использовать пучок с большим поперечным сечением,
- возможность использовать детектор с большим телесным углом.

Сравнение дифрактометров по светосиле, которая определяется как произведение полного потока нейтронов на образце F на сечение образца S и на телесный угол детектора Ω , показывает^{10/}, что эта величина для дифрактометра по времени пролета может в 10^2 - 10^3 раз превосходить светосилу обычного дифрактометра на стационарном реакторе. Действительно, время измерения одного дифракционного спектра в ходе реакции

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 6\text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{D}_2\text{O}$ на Д1В составляло от 6 до 12 мин, тогда как на ДН-2 для накопления сравнимой интенсивности требовалось от 10 до 40 с, что позволило впервые наблюдать быстрые стадии реакции^{13/}.

Еще одним важным моментом в организации НРМВ на импульсном источнике нейтронов является возможность с помощью небольшого числа детекторов охватить весь необходимый интервал переданных импульсов. Так, при работе с интервалом длин волн нейтронов $1,5 - 8 \text{ \AA}$ всего два детектора, поставленные при углах рассеяния 160° и 16° , позволяют регистрировать дифракцию в интервале $0,2 - 8 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует межплоскостным расстояниям от $0,7$ до 30 \AA .

2. Режим НРМВ на дифрактометре ДН-2

Дифрактометр ДН-2^{11/} расположен на 6-м канале ИБР-2 на расстоянии 24 м от активной зоны реактора. Пучок нейтронов на образце формируется изогнутым зеркальным нейтроноводом длиной 19 м с радиусом кривизны ~ 1200 м. Сечение нейтроновода на выходе составляет $1,5 \times 18 \text{ см}^2$. При обычном режиме работы реактора - средняя мощность 2 МВт, частота 5 Гц - полный поток нейтронов на образце составляет $\sim 10^7$ н/см²/с. Форма импульса тепловых нейтронов является сверткой импульса быстрых нейтронов и функции отклика замедлителя и при $\lambda \gg 2 \text{ \AA}$ представляет собой близкое к гауссиану, слегка асимметричное распределение с шириной на половине высоты $\Delta t = 320$ мкс. Разрешающая способность дифрактометра в первом приближении определяется двумя слагаемыми

$$(\Delta d/d)^2 = (\Delta t/t)^2 + (\Delta\theta/tg\theta)^2, \quad (1)$$

где d - межплоскостное расстояние, $t = 252,778 \cdot L \cdot \lambda$ - полное время пролета пути L от замедлителя до детектора, θ - угол Брэгга, $\Delta\theta$ - угловые неопределенности процесса рассеяния, связанные с коллимацией первичного пучка, размерами образца и апертурой детектора. Для больших углов рассеяния разрешение практически равно первому слагаемому в (1) и составляет $\Delta d/d = 0,025/d$, где d в \AA . Такое разрешение позволяет уверенно расшифровывать нейтронограммы с $d \gg 2 \text{ \AA}$, что обычно достаточно при изучении химических реакций.

Число нейтронов, регистрируемых одним детектором, есть

$$I = F \cdot S \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \delta, \quad (2)$$

где δ - вероятность рассеяния на образце. Как уже говорилось, для работы в широком интервале d достаточно иметь два детектора на большом и малом углах рассеяния. Больше число детекторов используется, если есть необходимость увеличения светосилы. На рис. I показана схема проведения эксперимента, в ходе которого образец нагревается в печи, имеющей большой внутренний объем и большие входное и выходное окна, которые закрываются прозрачными для нейтронов экранами. В этом случае детекторы D1 и D2 размещаются при углах рассеяния 160° и 16° . На большом

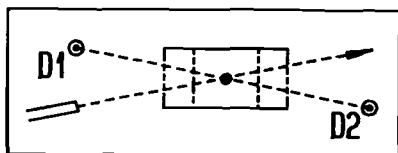


Рис.1.

Схема эксперимента с печью (вид сверху). Пучок нейтронов формируется зеркальным нейтронотводом, образец находится внутри печи большого внутреннего объема. Входное и выходное окна прозрачны для нейтронов. Угол рассеяния составляет $\sim 160^\circ$ для детектора D1 и $\sim 20^\circ$ для детектора D2.

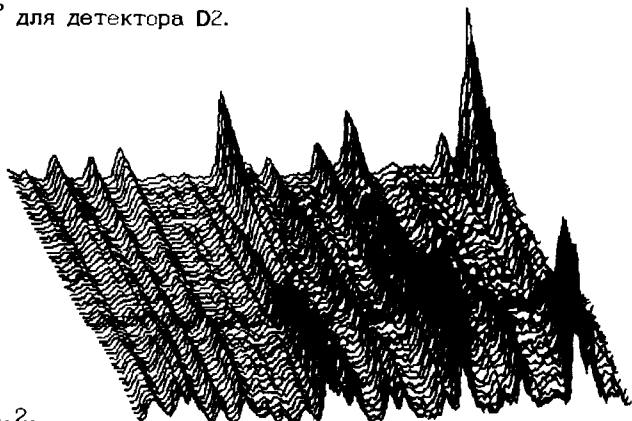


Рис.2.

Последовательность дифракционных спектров, измеренная в ходе синтеза $YBa_2Cu_3O_x$. Горизонтальная ось - развертка по длине волны (межплоскостному расстоянию), ось времени уходит вглубь рисунка. Показан участок нейтронограммы с $1,5 < d < 3,5 \text{ \AA}$.

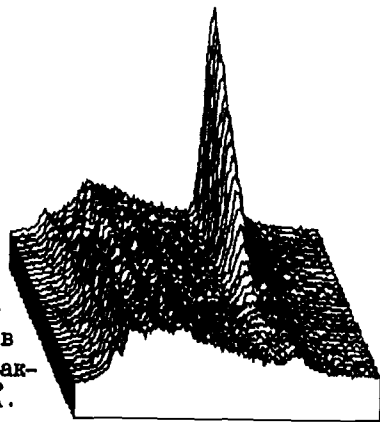


Рис.3. То же, что на рис.2, но в области больших d_{hkl} . Возникший в ходе формирования структуры дифракционный пик - (001) с $d = 11,95 \text{ \AA}$.

угле регистрация рассеянного пучка возможна без дополнительной коллимации, телесный угол детектора D1 равен 0,013 ср и в случае изотропного рассеивателя с $\delta=0,2$ площадью 10 см^2 D1 будет регистрировать $\sim 3 \cdot 10^4 \text{ н/с}$. Этой величиной и определяется интервал t_s слежения за ходом процесса. На рис.2 приведена последовательность дифракционных спектров, измеренная с $t_s=5$ мин детектором D1 в процессе синтеза соединения $YBa_2Cu_3O_x$. Для сохранения умеренного разрешения детектор D2 используется с дополнительным коллиматором, и его телесный угол существенно меньше, чем у D1. Однако вследствие того, что структурные факторы дифракционных пиков с малыми индексами Миллера относительно велики, регистрируемая интенсивность обычно достаточна для идентификации фаз. На рис.3 показаны дифракционные спектры в области больших d_{hkl} , измеренные детектором D2 в ходе синтеза $YBa_2Cu_3O_x$. Хорошо виден рефлекс (001) с $d = 11,9 \text{ \AA}$, возникший при формировании структуры.

3. Электронное и программное обеспечение

В ходе экспериментов в режиме реального времени регистрируются большие объемы данных. Для их накопления потребовалось разработать специальное электронное и программное обеспечение¹². На рис.4 показана структурная схема электроники. Усиленные и сформированные сигналы от детекторов подаются на вход кодировщика номера детектора, связанного с временным кодировщиком. В результате формируется двойной код номера детектора и времени пролета нейтронов, который заносится через устройство разбиения памяти в буферное запоминающее устройство (БЗУ), изготовленное в виде блока КАМАК. Блок разбиения обеспечивает накопление спектрометрической информации кадрами в следующих друг за другом участках БЗУ. Переключение накопления с одного участка на другой происходит аппаратно по истечении временного интервала, заданного программой и записанного в блок разбиения. Число детекторных входов может достигать 32. В задачах НРМВ, требующих развертки по углу рассеяния (измерения с монокристаллами), могут использоваться один или два

позиционно-чувствительных детектора с числом позиций до 64. Накопление информации ведется в одно или попеременно в два БЗУ емкостью от 32К до 256К слов. Во втором случае аппаратура работает так, что информация поступает одновременно в оба БЗУ, а программа попеременно закрывает вход то одного, то другого БЗУ.

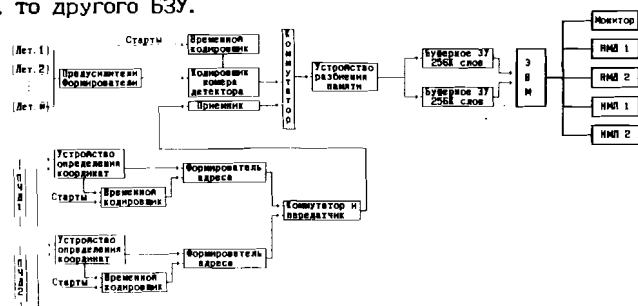


Рис. 4. Структурная схема электроники при работе в режиме НРМВ.

Программное обеспечение экспериментов в реальном масштабе времени включает в себя комплекс программ, написанных на языке ПАСКАЛЬ и работающих в системе RSX-11M на ЭВМ CM-4. Программы позволяют управлять экспериментом в интерактивном и автоматическом режимах, обеспечивают оперативную визуализацию накапливаемой информации в графическом виде на экране цветного телевизионного дисплея. Для обеспечения режима накопления при малых t_s , когда требуется максимально быстрая перепись данных из БЗУ на магнитный носитель (диск или ленту), создан вариант программы на АССЕМБЛЕРЕ, работающий в системе RT-11, что дает пропускную способность 21 кбайт/с.

4. Обработка многомерной информации

Большую проблему в НРМВ представляет обработка накопленной информации. Типичный эксперимент, длящийся несколько часов с временем накопления $t_s = 1$ мин с использованием 2 - 4 детекторов, поставляет объем информации ~ 1 Мбайт. Анализ эволюции дифракционных спектров во времени возможен только с помощью автоматизированной обработки. Для этой цели создан программный комплекс SPEVA - специализированный пакет,

написанный на языке ФОРТРАН и ориентированный на ЭВМ серии DEC или персональные ЭВМ класса PC/AT. В отличие от стандартных задач декомпозиции, решаемых при обработке спектрометрической информации, в этом комплексе реализуется не только выделение компонент из большого их множества, но и автоматическое опознавание их временной эволюции. Информационными единицами спектра $S(\lambda, t)$ при каждом t являются пикообразные компоненты $f_1(\lambda, t)$. Т.к. кроме них в спектре присутствует еще фоновая компонента $B(\lambda, t)$, то требуется:

- подавить последовательно в каждом спектре фоновую компоненту,
- выявить пики спектра и определить их характеристики,
- идентифицировать пики во времени, т.е. определить, какие из флуктуирующих оценок положений в шкале λ действительно относятся к одному

изменяющемуся во времени пику. Эти задачи решаются методами качественного анализа распределений и обобщенной подгонки¹³. Для управления работой программы задаются предполагаемая ширина пиков, уровни чувствительности к флуктуациям интенсивности и разрешения, под которым в данном случае понимается минимальное расстояние между пиками, воспринимаемыми как отдельные. Результатом работы программы является информация о числе найденных в каждом спектре пиков и о временной эволюции фона и отдельных пиков.

На конечном этапе обработки проводится структурный анализ нейтрограмм по методу Ритвельда, адаптированного к особенностям дифрактометра ДН-2¹⁴.

5. Эксперименты в режиме НРМВ

В ходе развития метода НРМВ на дифрактометре ДН-2 были проведены многочисленные эксперименты, носящие как тестовый, так и физический характер. При изучении¹³ реакции гидратации $Ca_3Al_2O_6$ (C_3A , $C=CaO$, $A=Al_2O_3$) было установлено, что исходная фаза полностью распадается за время ~ 1 мин, затем появляется ряд метастабильных кристаллических состояний. Конечная фаза C_3AD_6 ($D=D_2O$) появляется скачком на 5-й минуте реакции (рис. 5). Минимальное время экспозиции $t_s = 200$ мс (1 импульс мощ-

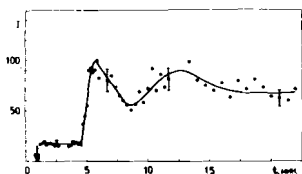


Рис.5. Зависимость от времени интенсивности дифракционного пика (211) $YBa_2Cu_3O_6$. Шкала интенсивностей абсолютная, стрелкой указан момент постановки образца в пучок нейтронов, время измерения в каждой точке 10 сек.

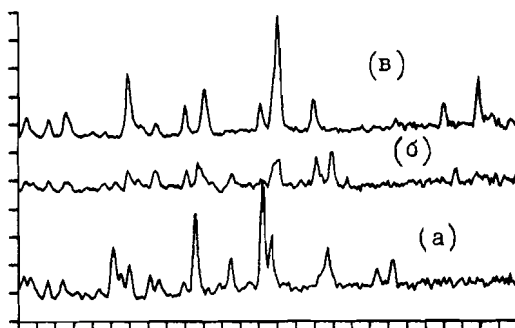


Рис.6. Дифракционные спектры, измеренные в ходе синтеза $YBa_2Cu_3O_x$ при разных температурах с $t_s = 5$ мин.: а) $T=200C$, б) $T=700C$, в) $T=930C$.

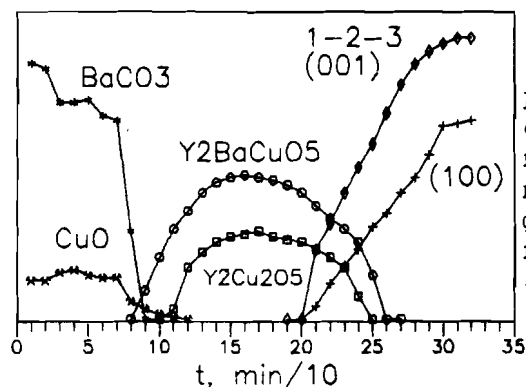


Рис.7. Зависимость интенсивности дифракционных пиков от исходных окислов, некоторых промежуточных фаз и конечного соединения в ходе реакции $Y_2O_3 + 3CuO + 2BaCO_3 \rightarrow 2YBa_2Cu_3O_x$.

ности реактора ИБР-2) было достигнуто при измерении дифракции на поликристаллическом молибдене⁴. В последнее время проведена серия экспериментов по изучению процессов формирования высокотемпературных сверхпроводящих керамик. На рис.6 приведена последовательность дифракционных спектров, измеренных в ходе реакции синтеза $YBa_2Cu_3O_x$ в различные моменты времени. Проведенная идентификация фаз и анализ временной

зависимости интенсивностей дифракционных пиков позволили построить диаграмму синтеза этого соединения (рис.7). На рис.8 показан обработанный по методу Ритвельда дифракционный спектр, измеренный за 5 мин на конечном этапе синтеза при $T=930^{\circ}C$. Полученные структурные параметры (табл.1) хорошо соответствуют известным из литературы^{7,15} данным.

Рис.8. Дифракционный спектр тетрагональной фазы $YBa_2Cu_3O_{6.1}$ при $T=930C$. Показаны экспериментальные точки, расчетный профиль и разностная кривая. Время измерения 5 мин.

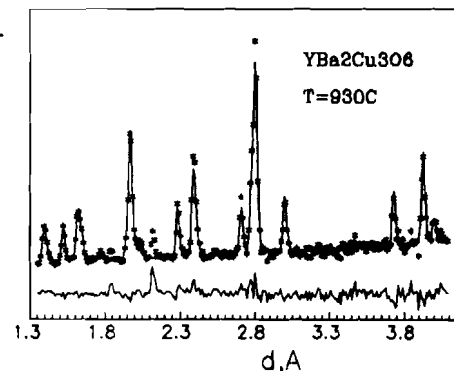


Таблица 1. Параметры решетки и z-координаты атомов в $YBa_2Cu_3O_x$ при $T=940C$, $t_s=5$ мин. Для сравнения приведены данные из⁷, полученные при $T=818C$, $t_s=2$ час. В скобках - стандартные отклонения, выраженные в единицах последней значащей цифры. R_{wp} и R_{exp} - взвешенный и ожидаемый R-факторы

	$T=940C$	$T=818C$
a, A	3.915(1)	3.9018(1)
c, A	11.966(3)	11.9403(5)
z(Ba)	0.1916(7)	0.1914(3)
z(Cu2)	0.360(1)	0.3590(3)
z(O2)	0.379(1)	0.3792(2)
z(O4)	0.152(1)	0.1508(5)
R_{wp}	0.0447	0.0743
R_{exp}	0.0458	0.0497

6. Заключение

Переходные явления - актуальнейшая тема физики конденсированных сред, а дифракция нейтронов - один из наиболее информативных методов изучения структуры вещества на микроскопическом уровне. Однако применение нейтронографии в физике переходных явлений стало возможным только в самое последнее время в первую очередь вследствие появления высокопоточных исследовательских нейтронных источников и развития техники детектирования нейтронов.

Существует несколько проектов^{9,10,16} создания установок, которые должны позволить измерять нейтронограммы от поликристаллических веществ за секунды. В настоящей работе показано, что на реакторе ИБР-2 при соответствующей организации процесса регистрации нейтронов это уже возможно.

Авторы благодарны В.Л.Аксенову, Б.В.Васильеву, Г.П.Жукову и Ю.М.Останевичу за поддержку и внимание к работе, И.П.Барабашу Г.Ф.Хиронкину, А.Н.Кузнецову и В.Г.Тишину за большую помощь в создании оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. CHRISTENSEN A.N., LEHMANN M.S., J.SOL. ST.CHEM., 1984, 51P.196
2. CHRISTENSEN A.N., FIELLVAG H., LEHMANN M.S., ACTA CHEM.SCAND., 1985, A39.P.593
3. Балагуров А.М., Миронова Г.М. Краткие сообщения ОИЯИ, 19-86, Дубна, 1986, с.50
4. Г.М.Миронова, ОИЯИ, P13-88-326, Дубна, 1988
5. RIEKEL C. PROGRESS IN SOLID STATE CHEMISTRY (EDS. G.M.ROSENBLATT, W.L.WORRELL), PERGAMON PRESS, OXFORD, 1980, P.89

6. MILLER A. ET AL., BROOKHAVEN SYMP. BIOL., 1975, VOL. 27, P. III-86
7. JORGENSEN J.D. ET AL., PHYS. REV.B, 1987, 36, P.3608
8. ISHIKAWA Y. ET AL., KENS REPORT IV, 83-4, KEK INTERNAL, 1983
9. RIEKEL C. PROCEEDINGS OF THE WORKSHOP, MARIA LAACH, 3-5 SEPT., 1984, P.17
10. LEADBETTER A.J., NEUTRON SCATTERING IN THE "NINETIES", IAEA, VIENNA, 1985, P.219
11. Балагуров А.М. и др., ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984
12. Балагуров А.М. и др., 13-я международный симпозиум по ядерной электронике, Варна, 12-18 сент. 1988г. ОИЯИ, Д13-88-938, Дубна, 1988, с.264
13. Злоказов В.Б., ОИЯИ, P10-87-894, Дубна, 1987
14. Балагуров А.М. и др., ОИЯИ, P14-87-744, Дубна, 1987.
15. HEWAT A.W. ET AL. SOL.ST.COMM. 1987, 64, P.301
16. WINDSOR C.G. ET AL. NEUTRON SCATTERING IN THE "NINETIES". IAEA, VIENNA, 1985, P.575

Рукопись поступила в издательский отдел
II августа 1989 года.