

КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТРИЯ:
20-ЛЕТНИЙ ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ
НА РЕАКТОРЕ ИБР-2

А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, Г. Д. Бокучава,
В. В. Журавлев, В. Г. Симкин*

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

ВВЕДЕНИЕ	454
КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ	455
ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	457
Некоторые исторические моменты развития фурье-дифрактометрии	458
Фурье-дифрактометр на импульсном источнике нейтронов	461
Качественный анализ работы фурье-прерывателя на импульсном источнике нейтронов	463
Профиль дифракционного пика	465
Корреляционный фон	466
Разрешающая способность	467
ФДВР — ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТР НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2	468
НАУЧНАЯ ПРОГРАММА НА ФДВР	474
Структура ртутных ВТСП	474
Фазовое расслоение в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$	478
Мезоскопическое фазовое расслоение в $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$	480
Микроструктурные эффекты в оксидах	484
In situ–real time исследования Li-аккумуляторов	487
Решение задач физического материаловедения	489

*E-mail: bobrikov@nf.jinr.ru

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТРИИ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ	494
Увеличение телесного угла основного детектора с сохранением разрешения	494
Накопление данных в списочном режиме (режим List-mode)	495
Улучшение разрешающей способности ФДВР	496
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	497
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	498

КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТРИЯ: 20-ЛЕТНИЙ ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА РЕАКТОРЕ ИБР-2

А. М. Балагуров, И. А. Бобриков, Г. Д. Бокучава,
В. В. Журавлев, В. Г. Симкин*

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

В 1994 г. на импульсном реакторе ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ началась эксплуатация фурье-дифрактометра высокого разрешения (ФДВР). Принципиальными особенностями конструкции ФДВР являются использование быстрого фурье-прерывателя для модуляции интенсивности первичного пучка нейтронов и корреляционного метода накопления дифракционных данных. Это позволило получить на ФДВР исключительно высокое разрешение ($\Delta d/d \approx 0,001$) в широком диапазоне межплоскостных расстояний при сравнительно коротком пролетном расстоянии от прерывателя до места образца ($L = 20$ м). За прошедшее время на ФДВР выполнено большое число дифракционных экспериментов на кристаллических материалах, основной целью которых были исследования их атомных и магнитных структур. Успешная реализация метода фурье-дифрактометрии на реакторе ИБР-2 стимулировала создание еще одного фурье-дифрактометра, предназначенного для изучения внутренних механических напряжений в объемных материалах (фурье-стресс-дифрактометра). В настоящей работе рассмотрен накопленный опыт использования этого метода на ИБР-2, являющемся источником нейтронов с длинным импульсом, приводятся примеры выполненных на ФДВР исследований, обсуждаются возможные решения имеющихся технических проблем использования корреляционной дифрактометрии и пути повышения светосилы и разрешающей способности ФДВР.

The high-resolution Fourier diffractometer (HRFD) was commissioned at the IBR-2 pulsed reactor at FLNP JINR in 1994. The specific feature of the HRFD design is the use of fast Fourier chopper for modulating the primary neutron beam intensity and the correlation method of diffraction data acquisition. This allowed to reach with HRFD extremely high resolution ($\Delta d/d \approx 0.001$) over a wide range of interplanar spacing at a relatively short flight path between chopper and sample ($L = 20$ m). Over time, a lot of diffraction experiments on crystalline materials, the main goal of which was to study their atomic and magnetic structures, were performed at HRFD. Successful implementation of the Fourier diffractometry technique at the IBR-2 reactor stimulated the construction of

*E-mail: bobrikov@nf.jinr.ru

yet another Fourier diffractometer intended for internal mechanical stress studies in bulk materials (FSD, Fourier Stress Diffractometer). In this paper the experience of using this technique at the IBR-2, which is a long-pulse neutron source, is considered, the examples of HRFD studies are given, and possible solutions for existing technical problems of using correlation diffractometry and ways of increasing the intensity and resolution of HRFD are discussed.

PACS: 28.50.Ky; 61.05.fm

ВВЕДЕНИЕ

За время, прошедшее с начала первых дифракционных экспериментов на ядерных реакторах (С. Shull, Е. Wollan, 1948–1949 гг.), постепенная специализация нейтронных дифрактометров привела к появлению примерно десяти их разновидностей, довольно сильно различающихся в зависимости от типа источника нейтронов, способа сканирования обратного пространства, оптимизации по тем или иным параметрам. Пожалуй, наиболее широкое распространение получили дифрактометры для структурных экспериментов на поликристаллах, среди которых, в свою очередь, можно выделить (пока немногочисленную) группу дифрактометров высокого разрешения.

Разрешающая способность дифрактометра, наряду со светосилой, является важнейшим параметром, во многом определяющим тип проводимых на нем экспериментов. По этому параметру, с некоторой долей условности, нейтронные дифрактометры для поликристаллов можно разделить на три категории: низкого ($\Delta d/d \approx 0,01$), среднего ($\Delta d/d \approx 0,003$) и высокого ($\Delta d/d \approx 0,001$) разрешения (здесь d — межплоскостное расстояние, Δd — ширина дифракционных пиков). В случае низкого разрешения возможен структурный анализ простых соединений с высокой симметрией и малым объемом элементарной ячейки ($V_c \approx 100 \text{ \AA}^3$). Улучшение разрешения в ~ 3 раза позволяет уверенно анализировать низкосимметричные структуры с объемом элементарной ячейки до $V_c \approx 300 \text{ \AA}^3$ и определять тепловые факторы в изотропном приближении. Уровень высокого разрешения дает возможность анализа структур с $V_c \approx 1000 \text{ \AA}^3$ и больше, тепловые факторы могут уточняться в анизотропном варианте, структура поликристалла может быть определена *ab initio*.

Идеи получения высокого разрешения на дифрактометре с монохроматическим пучком (λ_0 -дифрактометре) хорошо известны [1]: необходимо использовать большой угол ($\theta_M > 120^\circ$) отражения от монохроматора с малой мозаичностью и хорошую коллимацию падающего на монохроматор и рассеянного на образце пучков. По такому принципу сконструированы, например, дифрактометры D2B (ILL) [2] и HRPT (PSI) [3], действующие на стационарных источниках нейтронов, у которых в минимуме кривой разрешения $\Delta d/d$ составляет $\sim 0,0005$ и $0,001$ соответственно.

На импульсных источниках нейтронов с коротким импульсом, основанных на протонных ускорителях с мишенью из тяжелого металла (они получили название Spallation Neutron Sources и далее называются spallation-источниками), используется метод времени пролета (time-of-flight, TOF). В этом случае высокое разрешение TOF-дифрактометра достигается, если применяется сравнительно тонкий замедлитель, а пролетное расстояние, L , составляет больше 50 м. Наиболее известным примером является HRPD (RAL) [4] с $L \approx 100$ м и очень высоким расчетным значением разрешения $\sim 0,0004$, которое, к тому же, слабо зависит от d_{hkl} .

На импульсных источниках с длинным импульсом — таковыми являются действующий реактор ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) с $\Delta t_0 \approx 340$ мкс [5] и строящийся ESS (Швеция) [6] с $\Delta t_0 \approx 2500$ мкс — для получения высокого разрешения необходимо сокращать длительность импульса, применяя тот или иной тип механического прерывателя. На практике используются три типа быстрых дисковых прерывателей: однощелевой (Disc Chopper, DC), многощелевой со случайным расположением и шириной щелей (Pseudo-Random Chopper, PRC) и многощелевой с регулярным расположением и одинаковой шириной щелей (Fourier Chopper, FC).

С одиночным DC реализуется стандартный метод времени пролета, т. е. постановка эксперимента и способ накопления дифракционных данных ничем не отличаются от случая TOF-дифрактометра на источнике нейтронов с коротким импульсом. В случае источника с очень длинным импульсом более эффективными оказываются схемы, связанные с мультиплексированием по частоте повторения или по рабочим интервалам длин волн [7]. PRC- и FC-прерыватели предполагают корреляционный анализ сигналов от прерывателя и детектора. У каждого из этих вариантов есть свои положительные и отрицательные особенности и, соответственно, свои области применения.

В настоящей работе обсуждаются результаты, полученные в течение 20-летней эксплуатации фурье-дифрактометра высокого разрешения (ФДВР), действующего на реакторе ИБР-2. Коротко изложены основные принципы фурье-дифрактометрии кристаллов, включая историю развития этого метода. Рассмотрены проявившиеся технические проблемы и возможные пути их решения, а также новые идеи по повышению светосилы, разрешающей способности дифрактометра и способу накопления экспериментальных данных. Их реализация может превратить фурье-дифрактометрию в наиболее перспективный метод, позволяющий создать на источниках нейтронов с длинным импульсом светосильный дифрактометр с разрешением $\sim 0,0003$.

1. КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Уровень высокого разрешения $\Delta d/d \approx 0,001$ может быть сравнительно легко достигнут на spallation-источниках (ISIS, J-PARC, SNS) с использова-

нием обычного метода времени пролета, если пролетное расстояние превышает 70 м. Действительно, временная компонента функции разрешения есть $(\Delta d/d)_{\text{TOF}} = \Delta t_0/t$, где $t = 252,778L\lambda$ — полное время пролета нейтрона от источника до детектора (здесь время — в микросекундах, путь — в метрах, длина волны — в ангстремах). Если $\Delta t_0 \approx 15\lambda$, что типично для spallation-источников, то $(\Delta d/d)_{\text{TOF}} \approx 0,00085$ для $L = 70$ м и в первом приближении не зависит от длины волны нейтрона. Предполагая такой же вклад в функцию разрешения от геометрических неопределенностей и квадратично складывая оба члена, получаем $\Delta d/d \approx 0,0012$.

Основными недостатками TOF-дифрактометров с большим пролетным расстоянием являются потери интенсивности в длинном нейтронном пучке и слишком малый диапазон по d_{hkl} , доступный при фиксированном угле рассеяния. Последнее связано с перекрытием спектров от соседних импульсов, особенно значительным, если у источника большая частота повторения, например, 50 Гц (ISIS) или 60 Гц (SNS). Так, на дифрактометре HRPD (ISIS) с $L \approx 100$ м при больших углах рассеяния одновременно наблюдаемый диапазон по d_{hkl} составляет всего 0,4 Å и, чтобы его расширить хотя бы до 2 Å, приходится с помощью дополнительных прерывателей убирать 4 импульса из 5, т. е. работать с уменьшенной в 5 раз интенсивностью.

Эта проблема легко преодолевается, если используется корреляционный метод набора дифракционных данных, а также прерыватели PRC [8] или FC [9], так как в этом случае перекрытие спектров заложено в самой идее метода и, к тому же, с их помощью высокое разрешение может быть получено при сравнительно коротком пролетном расстоянии. После пробной реализации корреляционных методов на ядерных реакторах (см., например, [10, 11]) казалось, что перспективы их использования весьма высоки, но в силу нескольких причин оба метода так и не получили широкого распространения. Оказалось, что на источниках нейтронов непрерывного действия их применение затруднено из-за высокого уровня корреляционного фона, который в каждой точке дифракционного спектра пропорционален полному количеству зарегистрированных нейтронов. А на импульсных spallation-источниках с коротким импульсом, $\Delta t_0 \approx 20\text{--}50$ мкс, строительство которых началось в 1980-х гг., TOF-дифрактометры с пролетным расстоянием $L \approx 50\text{--}100$ м, несмотря на отмеченные недостатки, зарекомендовали себя вполне успешными инструментами, и необходимость внедрения заметно более сложных (и технически, и идеологически) корреляционных методов оказалась сомнительной.

Тем не менее потенциальные возможности корреляционных методов высоки, и особенно это относится к фурье-методу, с помощью которого можно достигнуть оптимального соотношения между интенсивностью и разрешением. Наиболее перспективным является использование фурье-дифрактометра на высокопоточном импульсном источнике с длинным импульсом, $\Delta t_0 >$

300 мкс. Хотя в настоящее время реально действует только один такой нейтронный источник (импульсный реактор ИБР-2 в Дубне), начало строительства ESS ($\Delta t_0 \approx 2500$ мкс) позволяет предположить, что в дальнейшем будут создаваться именно spallation-источники с длинным импульсом. Основанием для этого являются как экономические причины (на spallation-источнике с длинным импульсом отсутствует самое дорогое устройство — протонный ускоритель-накопитель), так и возможность заметно увеличить среднюю мощность источника (тепловые нагрузки на мишень при удлинении импульса становятся заметно меньше).

2. ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТРИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

При использовании любого типа быстрых прерывателей (DC, PRC или FC) зависимость интенсивности нейтронов, рассеянных на кристалле и попавших в детектор, от времени, t , и частоты вращения прерывателя, ω , можно выразить формулой

$$I(\omega, t) \sim \int \sigma(\tau) T[(\tau - t), \omega] d\tau, \quad (1)$$

где $\sigma(t)$ — упругое сечение рассеяния нейтронов кристаллом; t — время пролета между прерывателем и детектором, которое легко связать с энергией нейтрона, переданным импульсом или межплоскостным расстоянием; $T(t, \omega)$ — пропускание прерывателя при частоте вращения ω . Функция пропускания определяется конструкцией прерывателя, и задачей является подбор такой $T(t, \omega)$, чтобы можно было определить сечение рассеяния $\sigma(t)$, которое для кристаллов представляет собой набор узких брэгговских пиков, что позволяет сравнительно легко отделять их от фоновой подложки.

Для перечисленных трех типов прерывателей $T(t, \omega)$ с некоторой долей условности можно представить следующим образом. DC-прерыватель вращается на фиксированной частоте, и если она достаточно велика, то $T(t, \omega) \sim \delta(t)$ и из (1) следует, что $I(t) \sim \sigma(t)$.

Для PRC-прерывателя (который также вращается на большой и фиксированной частоте) в качестве $T(t, \omega)$ подбирается случайная функция, такая что $\int T(t - t') T(t' - \tau) dt' \sim \delta(t - \tau)$, т. е. автокорреляционная функция должна быть максимально острой. В этом случае свертка $I(\omega, t)$ с $T(t, \omega)$ позволяет определить $\sigma(t)$. Поскольку $T(t, \omega)$ не может быть истинно случайной (хотя бы потому, что она повторяется с периодом вращения), то этот метод принято называть псевдослучайным.

Наконец, FC имеет периодическую функцию пропускания, и если бы $T(t, \omega)$ была идеальной синусоидой, то при фиксированной частоте вращения прерывателя интенсивность рассеянных нейтронов представляла бы собой

фурье-гармонику сечения рассеяния, а именно $I(\omega) \sim \int \sigma(\tau) \sin(\omega\tau) d\tau$. Измеряя $I(\omega)$ в широком диапазоне частот, можно восстановить фурье-образ, т. е. получить сечение рассеяния $\sigma(t)$.

На практике рассмотренные выражения для $T(t, \omega)$ являются в значительной степени приближенными и определение точной зависимости $\sigma(t)$ сталкивается с различного рода ограничениями. Для ДС-прерывателя это прежде всего конечная ширина функции пропускания, напрямую влияющая на разрешающую способность и светосилу дифрактометра. Среди проблем использования РРС-прерывателя одна из главных заключается в ограничении на величину сечения первичного нейтронного пучка, что приводит к необходимости работы с малыми по объему образцами. Функция пропускания ФС-прерывателя не может быть чисто синусоидальной хотя бы потому, что модуляция интенсивности возможна только в пределах от нуля до единицы. Это приводит к появлению в интенсивности регистрируемых детектором нейтронов фоновой компоненты, пропорциональной полному числу рассеянных нейтронов и обычно называемой корреляционным фоном.

2.1. Некоторые исторические моменты развития фурье-дифрактометрии. Общие принципы нейтронной фурье-дифрактометрии известны с 1968 г. [12, 13]. В этом методе интенсивность нейтронного пучка на образце модулируется быстрым фурье-прерывателем (рис. 1), представляющим собой вращающийся диск (ротатор) 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 ДС-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.

Первоначальная идея использования фурье-прерывателя, реализация которой для дифракционного эксперимента с монокристаллом изложена в работах [14, 15], состояла в измерении интенсивности в четырех точках кривой пропускания прерывателя при нескольких правильно выбранных частотах его вращения. Комбинация измеренных интенсивностей теоретически позволяла восстановить сечение рассеяния кристалла. Расчеты показывали, что в дифракционных экспериментах комбинация фурье-прерывателя с многодетекторной системой регистрации позволит увеличить эффективность использования нейтронов от реактора в 100 и более раз по сравнению с действующими в то время обычными дифрактометрами. Однако возникшие технические проблемы, в основном связанные с необходимостью очень высокой степени стабилизации скорости вращения прерывателя, не позволили реализовать эту идею в исходном виде.

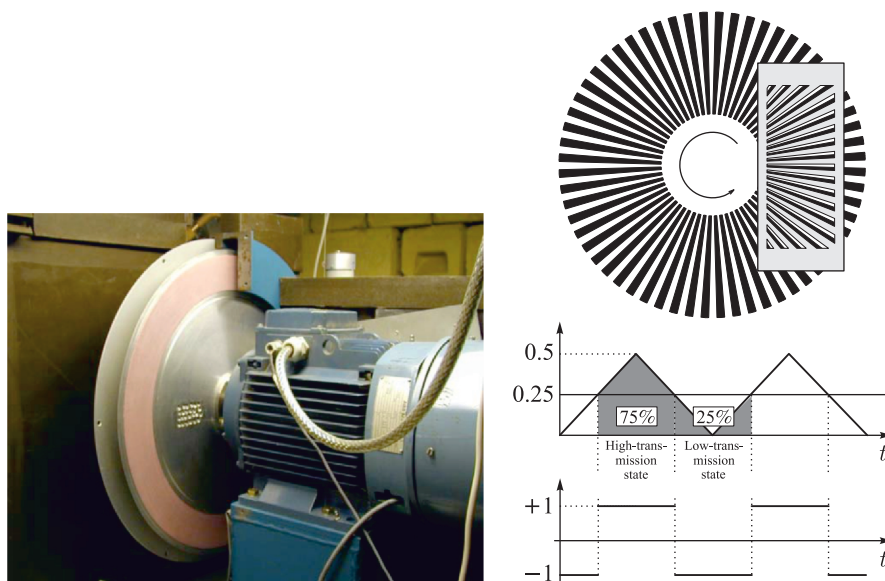


Рис. 1. Фурье-прерыватель дифрактометра ФДВР (слева). Видны диск (ротор) прерывателя (часть кожуха снята), внешняя окружность которого представляет собой систему прозрачных и непрозрачных для тепловых нейтронов промежутков, и электромотор, на оси которого он крепится. Справа схематически показаны ротор и неподвижный статор. Под ними изображены пилообразная функция пропускания этой системы и аппроксимирующая ее последовательность положительных и отрицательных двоичных сигналов (pick-up сигналов)

Практическая реализация фурье-дифрактометрии стала возможной в начале 1970-х гг. после разработки финскими физиками [16, 17] нового метода регистрации рассеянных нейтронов, известного теперь как «обратный метод времени пролета» (RTOF — reverse time-of-flight). Уже в 1974 г. на реакторе в финском центре технических исследований VTT (Эспо) заработал первый RTOF фурье-дифрактометр «Astacus», о чем в 1975 г. было доложено на конференции по дифракции нейтронов [18]. Несмотря на недостаточную светосилу (мощность реактора в Эспо составляла только 250 кВт), дифракционные спектры от ориентированных пластин графита были измерены и основное достоинство фурье-метода — высокое разрешение при сравнительно коротком пролетном расстоянии — было подтверждено (было получено $\Delta d/d \approx 0,002$ при $L = 8,56$ м).

Этот успех стимулировал создание фурье-дифрактометров на стационарных реакторах в ПИЯФ (Гатчина) (mini-SFINKS, [19]) и GKSS (Гестхат, Германия) (FSS, [20]). Дифрактометр в ПИЯФ с $\Delta d/d \approx 0,002$ был ориенти-

рован на структурные исследования, дифрактометр в GKSS с $\Delta d/d \approx 0,004$ — на исследования внутренних напряжений в объемных изделиях и материалах. На обоих дифрактометрах был выполнен большой объем научных, а также методических работ, направленных на проверку как общих принципов РТОФ-дифрактометрии, так и новых идей по совершенствованию метода. Особенно важными были работы В. А. Кудряшева с соавторами [21, 22] о факторах, влияющих на форму дифракционных пиков, измеряемых на фурье-дифрактометре.

Еще на стадии разработки РТОФ-метода стало понятно, что его можно использовать как на стационарных, так и на импульсных источниках нейтронов. Более того, импульсность источника позволяет организовать дополнительное стробирование регистрируемых сигналов (см. п. 2.3) и заметно уменьшить корреляционный фон, увеличив тем самым эффективность дифрактометра. В середине 1980-х гг. в Европе уже действовал импульсный источник нейтронов — высокопоточный импульсный реактор ИБР-2 [23] в ОИЯИ (Дубна), длительность импульса которого (340 мкс) была оптимальной для реализации на нем фурье-дифрактометрии. Группой финских физиков под руководством Р. Niismäki было выполнено теоретическое обоснование эксплуатации фурье-метода на импульсном источнике [24] и в конце 1986 г. в ОИЯИ направлено предложение о реализации этой идеи. Предложение было принято, и оформлен совместный проект ОИЯИ (Дубна) – ПИЯФ (Гатчина) – VTT (Эспо), финансирование которого взяли на себя начавшаяся в 1987 г. Государственная научно-техническая программа «Высокотемпературная сверхпроводимость» (ГНТП ВТСП) и ОИЯИ.

Основное оборудование для новой установки, получившей название ФДВР — фурье-дифрактометр высокого разрешения (HRFD по-английски), создавалось в Эспо (корреляционная электроника и фурье-прерыватель с системой управления) и в ПИЯФ (зеркальный нейтронотвод и детектор). ЛНФ ОИЯИ взяла на себя проводку нейтронного пучка и создание программного обеспечения. Финансирование было нерегулярным, что привело к некоторой отсрочке полного комплектования, но к середине 1992 г. макетная версия дифрактометра была создана и первые дифракционные спектры измерены, что было зафиксировано в работе [25]. Комплектация ФДВР была завершена к 1994 г., после чего началась его стационарная эксплуатация и выполнение научной программы [26]. В частности, первой работой, в которой на ФДВР была получена новая научная информация, стало исследование структуры высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_8$ (Y-124), в котором 10% иттрия было замещено на кальций [27].

Одним из успешно развивавшихся научных направлений на ФДВР стало изучение внутренних напряжений в объемных изделиях (см., например, [28]). Поэтому в конце 1990-х гг. было принято решение о создании на ИБР-2 еще одного фурье-дифрактометра, оптимизированного для решения такого

рода задач. Разработка проекта установки, получившей название ФСД — фурье-стресс-дифрактометр (FSD по-английски), была проведена совместно с сотрудниками ПИЯФ (Гатчина). Накопленный при создании и в ходе эксплуатации ФДВР опыт помог сравнительно быстро изготовить все основные узлы ФСД и уже в 2002 г. доложить о вводе его в эксплуатацию [29].

В программу создания нейтронных спектрометров для нового spallation-источника ESS фурье-дифрактометрия вошла как реальная альтернатива другим методам достижения оптимального сочетания исключительно высокой разрешающей способности и высокой светосилы [30].

2.2. Фурье-дифрактометр на импульсном источнике нейтронов. В RTOF-методе пилообразная функция модуляции в простейшем варианте аппроксимируется последовательностью бинарных сигналов (pick-up сигналов), вырабатываемых с помощью датчика, связанного с ротором прерывателя (рис. 1). Предполагая, что рассеяние нейтрона на образце упругое, с помощью pick-up сигналов можно определить состояние фурье-прерывателя в любой момент времени, предшествующий регистрации нейтрона в детекторе (рис. 2). В первых вариантах электроники RTOF-дифрактометров накопление информации в оперативной памяти многоканального анализатора осуществлялось с помощью сдвигового регистра (цифровой линии задержки), на который подавался pick-up сигнал, а перенос информации в память происходил по сигналу с детектора. Единица добавлялась в те ячейки памяти, которые соответствовали положительному уровню pick-up сигнала. При реализации RTOF-метода на импульсном источнике нейтронов осуществляется дополнительное стробирование памяти импульсом, связанным с импульсом мощности источника (линия $z = -L_M$ на рис. 2). Соответственно, в ячейку памяти анализатора добавляется единица в том и только в том случае, если и источник нейтронов, и прерыватель находятся в «открытом» состоянии для линии $z(t)$ на диаграмме.

Подробное и строгое математическое описание этого процесса для импульсного источника дано, например, в работах [17, 24], где показано, что в случае непрерывного изменения частоты вращения фурье-прерывателя от нуля до некоторой максимальной частоты ν_{\max} измеряемая детектором интенсивность упруго рассеянных на кристаллическом образце нейтронов как функция времени пролета t может быть представлена в виде

$$I(t) \sim \pm \int R_s(t - \tau) R_c(t - \tau) \sigma(\tau) d\tau + c \int R_s(t - \tau) \sigma(\tau) d\tau + B(t), \quad (2)$$

где R_s — функция, описывающая нейтронный импульс от источника; R_c — функция разрешения фурье-прерывателя; σ — сечение упругого дифракционного рассеяния; B — обычный фон; c — постоянная, близкая к единице. Под функцией R_s следует понимать стробирующий импульс с шириной, соответствующей ширине импульса мощности источника (340 мкс для реактора

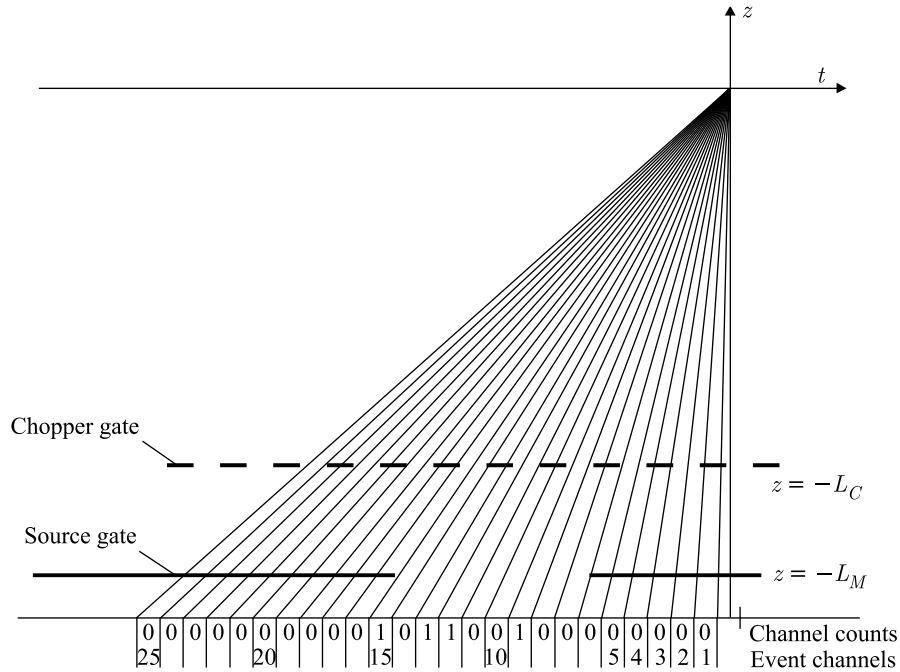


Рис. 2. Схема классификации событий в RTOF-методе на импульсном источнике нейтронов. Внизу изображены каналы временного анализатора, содержащие 1, если путь $z(t)$ нейтрона от источника (при $z = -L_M$) через прерыватель (при $z = -L_C$) до детектора (при $z = 0$) проходит через «открытые» состояния источника и прерывателя, соответствующие состоянию +1 последовательностей бинарных сигналов в нижней части рис. 1

ИБР-2). Можно показать, что для R_c справедливо выражение

$$R_c(t) \approx \Omega^{-1} \int_0^{\Omega} g(\omega) \cos(\omega t) d\omega, \quad (3)$$

где $g(\omega)$ — функция распределения частот вращения, а Ω — максимальная частота модуляции нейтронного пучка фурье-прерывателем. Если максимальная частота вращения прерывателя есть ν_{\max} , а число щелей на прерывателе N , то $\Omega = 2\pi N\nu_{\max}$. Ширина $R_c(t)$ зависит от вида функции $g(\omega)$, но в основном определяется значением Ω , а именно $W_c \approx 2\pi/\Omega$. Например, при $\nu_{\max} = 150$ Гц и числе щелей на роторе 1024 (параметры фурье-прерывателя ФДВР) получаем, что $\Omega/2\pi \approx 150$ кГц. Эта величина определяет эффе-

тивную ширину импульса, получаемую с помощью фурье-прерывателя, т. е. в данном случае δ -образное распределение $\sigma(t)$ будет преобразовано в функцию $R_c(t)$, ширина которой на половине высоты составит $W_c = \Delta t_0 \approx 7$ мкс.

Так как ширина распределения $R_c(t)$ заметно меньше ширины $R_s(t)$, $W_c \ll W_s$, то первое слагаемое в выражении (2) представляет собой узкие дифракционные пики с шириной, близкой к W_c (в случае совершенного кристалла $\sigma(t)$ состоит из суммы δ -образных брэгговских пиков). Второе слагаемое в (2), которое может быть названо «корреляционным фоном», — те же самые брэгговские пики, но их ширина близка к W_s , т. е. суммарная картина представляет собой фоновую подложку с широкими пиками, на вершине которых расположены узкие пики.

Эту картину можно упростить, накапливая дифракционные данные в две независимые памяти со сдвигом фазы pick-up сигнала от фурье-прерывателя на π . Формально эта операция соответствует управлению знаком (плюс или минус) перед первым слагаемым в (2). Накапливая параллельно функции $I(t)_+$ и $I(t)_-$ и находя затем разность $[I(t)_+ - I(t)_-]$, можно получить дифракционный спектр высокого разрешения без присутствия широких максимумов от источника (рис. 3). При этом сумма $[I(t)_+ + I(t)_-]$ дает с хорошей точностью дисперсию отсчетов в спектре высокого разрешения.

При работе на стационарном источнике нейтронов структура выражения (2) остается такой же, но $R_s(t)$ следует заменить константой. В этом случае первое слагаемое по-прежнему есть совокупность узких дифракционных пиков, второе слагаемое (корреляционный фон) становится константой, величина которой пропорциональна полной интенсивности нейтронов, рассеянных на кристалле.

2.3. Качественный анализ работы фурье-прерывателя на импульсном источнике нейтронов. Математическая модель регистрации информации при работе с фурье-прерывателем, основанная на преобразованиях Фурье функции пропускания прерывателя и аппроксимирующей ее последовательности электронных сигналов, позволяет получить формулы для интенсивности дифракционных пиков, ее дисперсии и величины корреляционного фона. Но из нее трудно понять, каким образом при пилообразной модуляции интенсивности падающего на кристалл нейтронного пучка образуются узкие дифракционные пики, почему возникает фоновая подложка и почему корреляционный фон уменьшается при работе на импульсном источнике. Ниже даны качественные ответы на эти вопросы.

Рассмотрим сначала работу фурье-прерывателя на стационарном источнике нейтронов. В этом случае на рис. 2 отсутствует «source gate», т. е. источник всегда находится в «открытом» состоянии. При вращении фурье-прерывателя на определенной частоте и срабатывании детектора во все ячейки памяти, соответствующие путям $z(t)$ нейтрона, проходящим через «открытые» состояния прерывателя, добавляется единица. При любой другой частоте

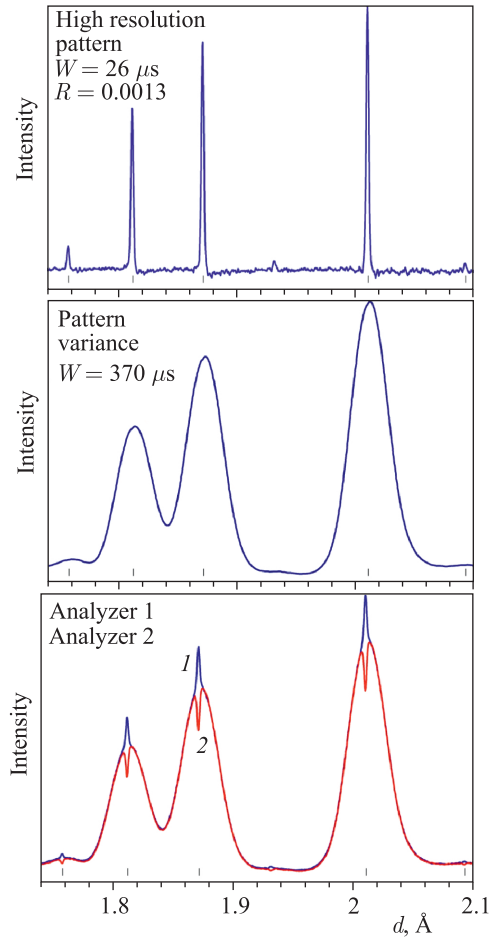


Рис. 3. Участок нейтронограммы от порошка $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ (NAC) в интервале межплоскостных расстояний $d = 1,74\text{--}2,10$ Å с несколькими близко расположенными сильными и слабыми дифракционными пиками. Внизу показаны спектры, измеренные параллельно двумя анализаторами и состоящие из широких и узких (положительных и отрицательных) максимумов. Сумма отсчетов анализаторов (средний график) дает дисперсию для спектра высокого разрешения, который образуется при вычитании спектра 2 из спектра 1 (верхний график). Ширина пика в спектре дисперсий ($W = 370$ мкс) примерно соответствует ширине импульса источника нейтронов, ширина пиков высокого разрешения ($W = 26$ мкс) соответствует функции разрешения дифрактометра ($R = 0,0013$). Указаны положения дифракционных пиков для NAC. Небольшой пик при $d \approx 1,935$ Å соответствует примесной фазе

вращения прерывателя происходит то же самое. Но упругому дифракционному сечению рассеяния кристалла соответствуют только некоторые строго определенные пути $z(t)$. Например, если нейтроны рассеиваются на семействе кристаллографических плоскостей монокристалла, то должны наблюдаться только несколько порядков отражения нейтронов. Их времена пролета пути прерыватель–кристалл–детектор (L) удовлетворяют соотношению $t_n = t_1/n$, t_1 — время пролета нейтронов для 1-го порядка отражения ($t_1 = 505,556Ld_{hkl} \sin \theta$, θ — угол Брэгга), n — номер порядка отражения. Соответственно, в заданном интервале времен пролета будет содержаться только несколько путей $z(t)$, которые независимо от частоты вращения прерывателя всегда проходят через его «открытое» состояние и для которых для

каждого срабатывания детектора будет добавлена единица в ячейку памяти. Для любых других путей добавление единицы будет зависеть от частоты вращения прерывателя, т. е. происходить статистически. Таким образом, за время прохождения прерывателем интервала частот от нуля до ν_{\max} во всех ячейках памяти будет накоплена некоторая статистически флуктуирующая интенсивность («корреляционный фон»), а в ячейках, которые соответствуют положениям порядков отражения на шкале времен пролета, будет накоплена дополнительная интенсивность (дифракционные пики), пропорциональная сечению рассеяния для каждого конкретного порядка.

При работе фурье-прерывателя на импульсном источнике нейтронов добавляется анализ соответствия путей $z(t)$ «открытому» состоянию источника, которое моделируется дополнительным импульсом строба необходимой длительности (340 мкс для ИБР-2). В результате корреляционный фон формируется только в небольшой окрестности дифракционных пиков и его профиль близок к профилю дифракционного спектра, измеряемого без фурье-прерывателя. Главный эффект состоит в том, что уровень корреляционного фона становится пропорциональным интенсивности конкретного дифракционного пика и, конечно же, он намного меньше, чем в первом случае, когда уровень фона пропорционален полному числу событий, зарегистрированных детектором.

Из этого рассмотрения понятно и то, что ширина пиков высокого разрешения будет обратно пропорциональна максимальной частоте вращения фурье-прерывателя, так как при увеличении частоты уменьшается неопределенность отнесения события детектора к той или иной ячейке памяти.

2.4. Профиль дифракционного пика. Подробный анализ факторов, влияющих на функцию разрешения, определяющую профиль дифракционных пиков, измеряемых на фурье-дифрактометре, приведен в двух работах В. А. Кудряшева с соавторами [21, 22]. В них, в частности, получены формулы для временной компоненты функции разрешения дифрактометра, $R_c(t)$, для нескольких различных функций распределения частот вращения ФС («частотных окон»), $g(\omega)$, и выявлены причины отклонения профиля пика от ожидаемого.

Формула (3) справедлива при отсутствии рассогласования между пилообразной функцией пропускания и последовательностью бинарных pick-up сигналов. Более общее рассмотрение [22] приводит к выражению, включающему фазовый сдвиг ϕ_0 между этими функциями (основные случаи: $\phi_0 = 0$ и $\pi/2$) и случайное отклонение от ϕ_0 (фазовую ошибку, δ). На рис. 4 показаны несколько практически важных вариантов временной компоненты функции разрешения, в основном определяющей профиль дифракционного пика. При $\phi_0 = 0$ и $\delta = 0$ функция $R_c(t)$ симметрична относительно $t = 0$ и по форме близка к гауссиану, а при $\phi_0 = \pi/2$ и $\delta = 0$ — антисимметрична и по форме близка к первой производной от гауссиана. Ненулевая фазовая ошибка, $\delta \neq 0$,

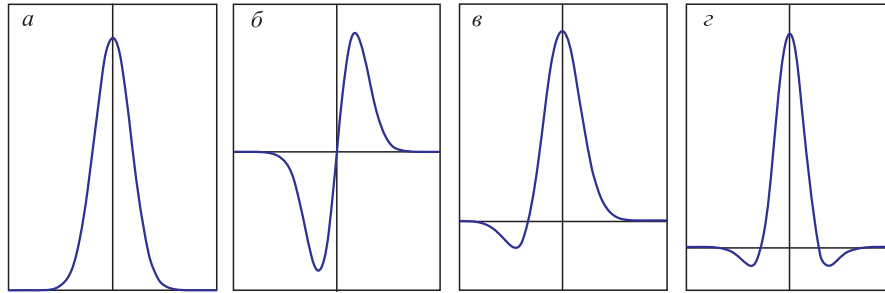


Рис. 4. Временная компонента функции разрешения дифрактометра, $R_c(t)$, для случаев: $\phi_0 = 0$ и $\delta = 0$ (а), $\phi_0 = \pi/2$ и $\delta = 0$ (б), $\phi_0 = 0$ и $\delta > 0$ (в), $\phi_0 = 0$ и $\delta = 0$ и уменьшен вклад малых частот в гауссово распределение $g(\omega)$ (г)

приводит к асимметрии в профиле пика, а при уменьшенном вкладе малых частот модуляции появляются провалы с обеих сторон от максимума.

Влияние геометрических факторов на профиль пика, как правило, сводится к его уширению. В простейшем случае складываются дисперсии функций распределения по времени и по углу рассеяния, профиль пика при этом остается прежним или изменяется незначительно.

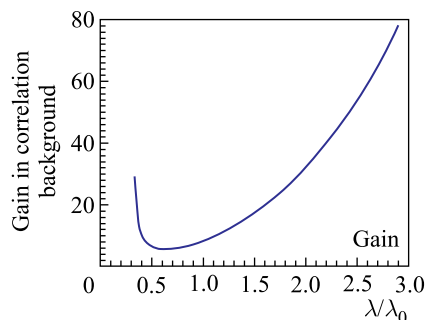
2.5. Корреляционный фон. Различие в форме и величине корреляционного фона — основной фактор, отличающий применение фурье-прерывателя на стационарном и импульсном источниках нейтронов. На импульсном источнике он пропорционален ширине импульса источника и приближенно может быть представлен как интеграл от потока $\Phi(\lambda)$ по интервалу длин волн, эквивалентному W_s :

$$B_c \sim \int R_s(t - \tau) \sigma(\tau) d\tau \sim \int_{\Delta\lambda} \Phi(\lambda) d\lambda = \Phi(\lambda) \Delta\lambda. \quad (4)$$

В случае стационарного источника корреляционный фон не зависит от длины волны и пропорционален полному числу зарегистрированных нейтронов. Соответственно, можно оценить, насколько его величина меньше на импульсном источнике, чем на стационарном, взяв отношение полного потока к $\Phi(\lambda)\Delta\lambda$ (рис. 5). Видно, что этот эффект весьма велик особенно в низкоинтенсивных частях спектра, и именно он позволяет на импульсном источнике уверенно наблюдать дифракционные пики с малой интенсивностью, если они не перекрываются с сильными пиками, как, например, пики при $d \approx 1,769, 1,935$ и $2,095 \text{ \AA}$ на рис. 3.

Более детальные расчеты для конкретных образцов показали, что эффект действительно весьма велик, например, для НАС статистическая ошибка

Рис. 5. Отношение уровней корреляционного фона для фурье-дифрактометра на стационарном и импульсном источниках нейтронов. При вычислении B_c по формуле (4) предполагалось максвелловское распределение потока нейтронов по длине волны и $\Delta\lambda = 0,02\lambda_0$, где λ_0 — параметр распределения



в интегральной интенсивности дифракционных пиков уменьшается в ≈ 6 раз в максимуме максвелловского распределения и в ≈ 15 раз и более при $\lambda > 4 \text{ \AA}$.

2.6. Разрешающая способность. Для фурье-дифрактометра расчет разрешающей способности $R = \Delta d/d = \Delta H/H$, где d — межплоскостное расстояние, $H = 1/d$ — длина вектора в обратном пространстве, производится так же, как для обычного ТОФ-дифрактометра для поликристаллов. Полное выражение для расчета $R(d)$ включает три слагаемых:

$$R = \left[\left(\frac{\Delta t_0}{t} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \theta}{\text{tg } \theta} \right)^2 + \left(\frac{\Delta L}{L} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (5)$$

где Δt_0 — эффективная ширина нейтронного импульса, определяемая максимальной частотой модуляции нейтронного пучка фурье-прерывателем; $t = 252,778L\lambda$ — полное время пролета (в микросекундах); L — пролетное расстояние от фурье-прерывателя до детектора (в метрах); λ — длина волны нейтрона (в ангстремах); θ — угол Брэгга. Ограничивая линейные размеры образца и используя детекторы с малой толщиной регистрирующего слоя, можно сделать вклад третьего слагаемого в (5) достаточно малым и учитывать далее только временной и геометрической вклады.

Так как для дифрактометра по времени пролета выполняются очевидные соотношения $t \sim \lambda \sim d \sim 1/H$ и поскольку эффективная ширина импульса для фурье-прерывателя, Δt_0 , не зависит от длины волны, то $\Delta t_0/t \sim 1/d \sim H$. На spallation-источниках с узким импульсом выполняется, как правило, условие $\Delta t_0 \sim \lambda$ и первое слагаемое в (5), так же как геометрическая компонента $\Delta\theta/\text{tg } \theta$, является в первом приближении константой. Модельные расчеты функций разрешения ТОФ-дифрактометра HRPD (ISIS) [4] и фурье-дифрактометра ФДВР (ИБР-2) показаны на рис. 6. Для сравнения приведена функция разрешения дифрактометра высокого разрешения с монохроматическим пучком HRPT (SINQ) [3] для двух длин волн. Видно, что функции

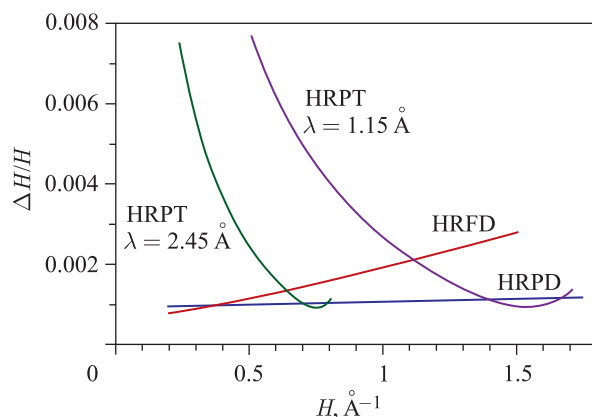


Рис. 6. Функции разрешения дифрактометров для поликристаллов: двух TOF-дифрактометров (ФДВР (ИБР-2) и HRPD (ISIS)) и λ_0 -дифрактометра HRPT (SINQ, PSI) для двух длин волн, построенные в зависимости от длины вектора в обратном пространстве

разрешения HRPD и ФДВР заметно слабее зависят от H , чем в случае HRPT, и, кроме того, в области малых H (соответственно, больших d) разрешение дифрактометров, использующих метод времени пролета, заметно лучше, чем у дифрактометров с монохроматическим пучком.

3. ФДВР — ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТР НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2

На реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна) импульс нейтронов формируется с помощью механической модуляции его реактивности, для тепловых нейтронов его длительность составляет около 340 мкс и практически не зависит от энергии нейтрона. Фурье-дифрактометр ФДВР создавался в самом начале 1990-х гг. коллаборацией ЛНФ ОИЯИ (Дубна) – ПИЯФ (Гатчина) – VTT (Эспо, Финляндия) [25] и начал стационарно действовать с 1994 г. В основном он предназначен для структурных исследований поликристаллов, иногда на нем проводятся эксперименты с монокристаллами, если есть необходимость в высокой разрешающей способности, и эксперименты, связанные с анализом микроструктуры кристаллических материалов [26].

Исходная конструкция ФДВР, принцип действия и параметры подробно описаны в работе [31]. На конференциях ICANS несколько раз докладывалось о модификациях, которые расширяли возможности ФДВР (см., например, [32]). В настоящее время ФДВР (рис. 7) располагается на канале, оборудованном водяным гребенчатым замедлителем. В будущем этот канал будет оборудован комбинированным замедлителем, состоящим из теплой и охла-

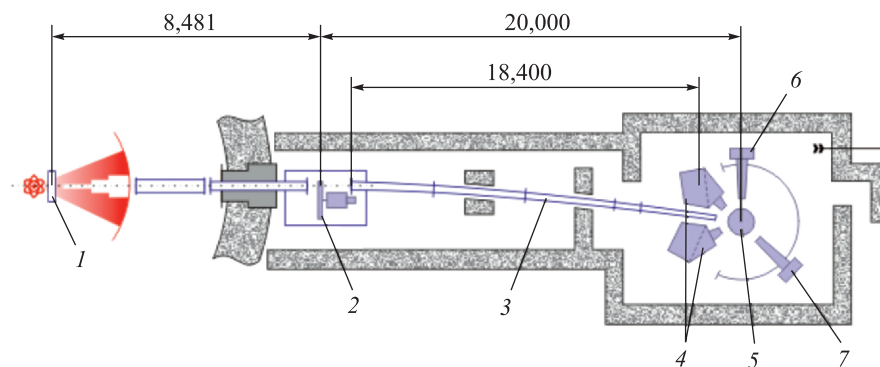


Рис. 7. Конфигурация ФДВР на реакторе ИБР-2: 1 — водяной замедлитель; 2 — фурье-прерыватель; 3 — изогнутый зеркальный нейтронотвод; 4 — детекторы обратного рассеяния ($2\theta = \pm 152^\circ$); 5 — место образца; 6 — детектор при $2\theta = 90^\circ$; 7 — позиционно-чувствительный детектор при $2\theta = 30^\circ$

ждаемой до ~ 30 К холодной частей. Это обеспечит увеличение потока нейтронов, особенно при $\lambda > 4$ Å, и его более равномерное спектральное распределение.

Детекторная система ФДВР в стандартном режиме работы позволяет набирать дифракционную информацию с высоким разрешением детекторами обратного рассеяния ($\Omega_D = 0,16$ ср, $2\theta = \pm 152^\circ$) в диапазоне $d_{hkl} = 0,6$ – $3,6$ Å и детектором при $2\theta = 90^\circ$ ($\Omega_D = 0,04$ ср) в диапазоне $d_{hkl} = 0,8$ – $4,9$ Å. В режиме низкого разрешения (без использования корреляционного анализа) этими же детекторами спектры регистрируются в диапазонах до 4,5 и 6,0 Å соответственно. Наконец, с помощью позиционно-чувствительного детектора (1D PSD), установленного при $2\theta = 30^\circ$, дифракция наблюдается до $d_{\max} = 16$ Å ($\Delta d/d \approx 0,1$). Детекторы при $2\theta = \pm 152^\circ$ и $2\theta = 90^\circ$ изготовлены на основе ^6Li -стекло с использованием принципа временной фокусировки для минимизации вклада угловой неопределенности (второе слагаемое в (5)) в функцию разрешения. Подробный анализ оптимизации детекторной системы TOF-дифрактометра с помощью геометрической фокусировки содержится в работе [33], а конкретное рассмотрение детекторов ФДВР — в [34]. Примеры дифракционных спектров, измеренных разными детекторами ФДВР, показаны на рис. 8.

Из формулы (5) следует, что ширина дифракционных пиков как функция межплоскостного расстояния может быть записана в виде

$$W_R^2 = C_1 + C_2 d^2, \quad (6)$$

где C_1 и C_2 — некоторые константы, связанные с Δt_0 и $\Delta\theta$ соответственно. Обычным методом определения их значений является дифракционный экс-

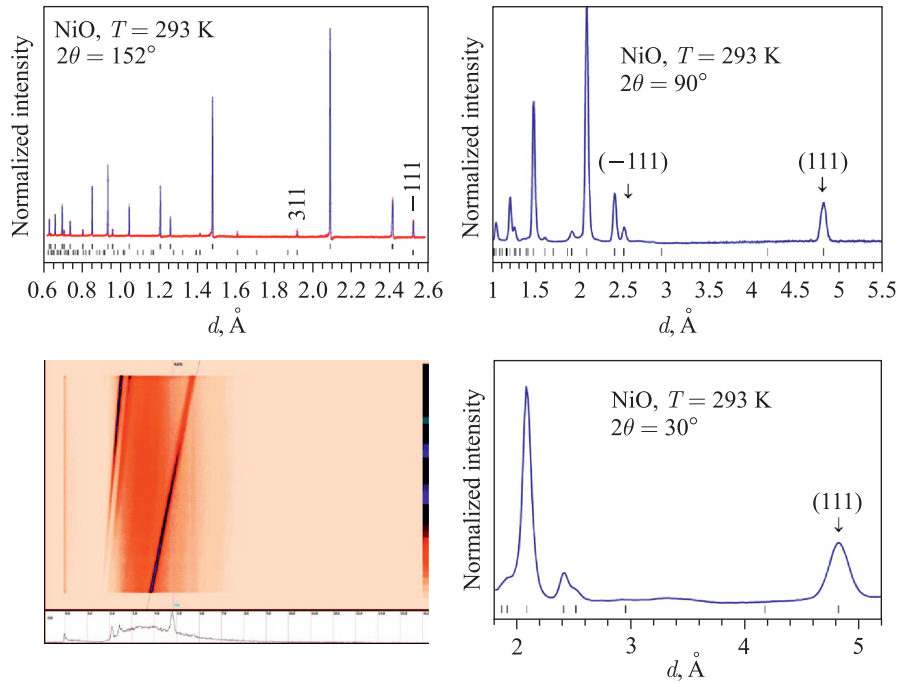


Рис. 8. Дифракционные спектры NiO, находящегося в антиферромагнитной фазе, измеренные разными детекторами ФДВР. Слева сверху: высокое разрешение — детекторы при $2\theta = 152^\circ$, показан результат обработки по методу Ритвельда, штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков кристаллической (верхний ряд) и магнитной (нижний ряд) фаз. Справа сверху: низкое разрешение — детектор при $2\theta = 90^\circ$, указаны индексы Миллера первых двух магнитных пиков. Слева внизу: низкое разрешение — ПЧД при $2\theta = 30^\circ$, 2D-представление, оси соответствуют времени пролета (горизонтальная) и углу рассеяния (вертикальная). Справа внизу: спектр, измеренный ПЧД после суммирования по линиям $\lambda = 2d \sin \theta$ и нормировки, указаны индексы Миллера первого магнитного пика

перимент со стандартными поликристаллами Al_2O_3 , LaB_6 (из серии «NIST standards») или $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ (NAC), для которых предполагается отсутствие микродеформаций и достаточно большие размеры когерентно рассеивающих блоков. В случае реального кристалла в соответствии с анализом Вильямсона–Холла (его современное изложение см., например, в [35]) уширение, связанное с эффектами микродеформаций, ε , и размера, L , в шкале межплоскостных расстояний выражается формулой $W_\delta^2 = (2\varepsilon d)^2 + (kd^2/L)^2$, если используется гауссово приближение для функций распределения (k — близкий к единице безразмерный множитель, учитывающий форму когерентных бло-

ков). Объединяя выражения для W_R^2 и W_δ^2 , получаем для зависимости ширины дифракционных пиков реального кристалла от межплоскостного расстояния:

$$W^2 = C_1 + (C_2 + C_3)d^2 + C_4d^4, \quad (7)$$

где $C_3 \approx (2\varepsilon)^2$, $C_4 \approx (k/L)^2$. При отсутствии эффекта размера (большие кристаллиты) зависимости $W^2(d^2)$ будут линейными, при его наличии — параболическими. Соответственно, строя эти зависимости в достаточно большом интервале d_{hkl} , можно определить ε и L .

Для перечисленных выше стандартных поликристаллов (для изготовления LaB_6 использовался изотоп ^{11}B) измеренные зависимости $W^2(d^2)$ показаны на рис. 9. Видно, что наилучшим образом для определения функции разрешения подходит NAC, для которого все точки достаточно хорошо ложатся на линейную зависимость, т. е. нет эффекта размера и заметной анизотропии в уширении пиков. Для LaB_6 проявляется небольшой эффект микродеформаций, а для Al_2O_3 — эффект размера. Функция разрешения, $R = \Delta d/d$, построенная по данным для NAC, показана на рис. 10.

Интенсивности дифракционных пиков, измеряемые на ФДВР, описываются формулами, справедливыми для обычного ТОФ-дифрактометра, и для их анализа может быть использован метод Ритвельда. А именно, профиль

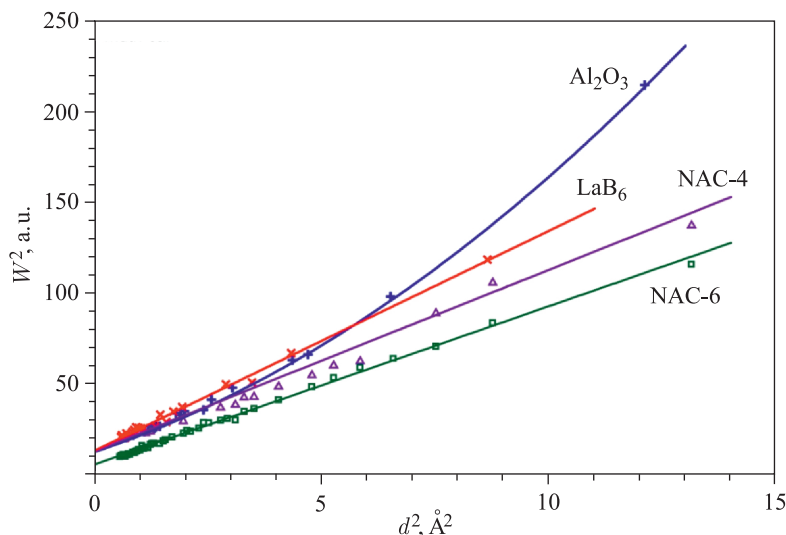


Рис. 9. Зависимости $W^2(d^2)$ для NIST-стандартов Al_2O_3 , LaB_6 и NAC. Экспериментальные точки получены при максимальной скорости фурье-прерывателя 4000 об./мин (Al_2O_3 , LaB_6 и NAC-4) и 6000 об./мин (NAC-6). Для LaB_6 и NAC зависимости линейные, для Al_2O_3 проявляется эффект размера ($L \approx 3140 \text{ Å}$)

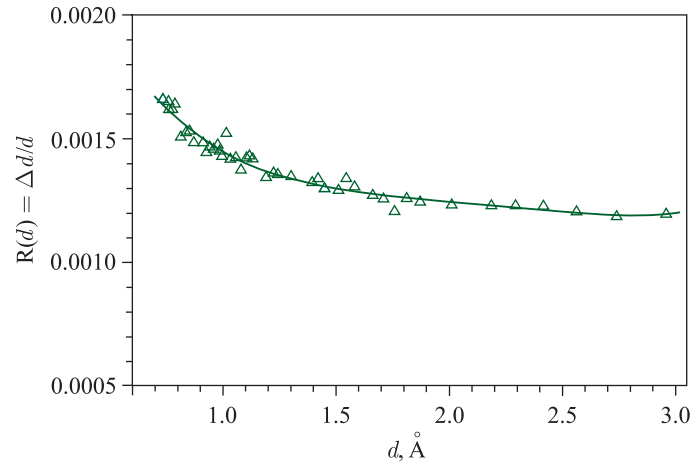


Рис. 10. Функция разрешения ФДВР, полученная по данным для $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$ (NAC) при максимальной скорости фурье-прерывателя 6000 об./мин. Линия проведена для удобства восприятия

дифракционного спектра как функция межплоскостного расстояния есть

$$I(d) \sim \Phi(d) A(d) \sum_{hkl} j_{hkl} |F(H_{hkl})|^2 Q_L \varphi(d_{hkl} - d) + B(d), \quad (8)$$

где $\Phi(d)$ — эффективный спектр нейтронов, падающих на образец, включающий поправки на пропускание нейтронов на пролетных базах и эффективность детектора; $A(d)$ — фактор поглощения нейтронов в образце (сюда же может быть включен коэффициент экстинкции); j_{hkl} — фактор повторяемости для плоскости (hkl) ; $F(H_{hkl})$ — структурный фактор для узла (hkl) обратной решетки; $Q_L = \lambda_0^4 / (2 \sin^2 \theta_0)$ — фактор Лоренца; λ_0 и θ_0 — длина волны и угол Брэгга, при которых измерен дифракционный пик (hkl) ; $\varphi(d_{hkl} - d)$ — функция, описывающая профиль дифракционного пика (для образца без микронапряжений и с большими кристаллитами φ совпадает с функцией разрешения); $B(d)$ — фоновая интенсивность. Как обычно, функция (8) параметризуется и методом наименьших квадратов проводится уточнение параметров. Подробное описание этой процедуры и экспериментального или расчетного определения поправочных функций см., например, в [36].

Стандартная ситуация несколько осложняется тем, что при высокой статистике становятся заметными отклонения профиля измеряемых дифракционных пиков от гауссовой формы. Например, на рис. 11 показан дифракционный пик, измеренный на монокристалле, профиль которого включает отрицательные провалы с обеих сторон пика и для которого трудно подобрать аналитическую функцию. Соответственно, для анализа RTOF-спектров с помо-

Рис. 11. Типичный дифракционный пик, измеренный на монокристалле La_2CuO_4 при 6000 об./мин и ширине канала анализатора 2 мкс. Относительная ширина этого пика $\Delta d/d = 0,0009$. Небольшие отрицательные провалы с обеих сторон пика связаны с корреляционным методом накопления информации

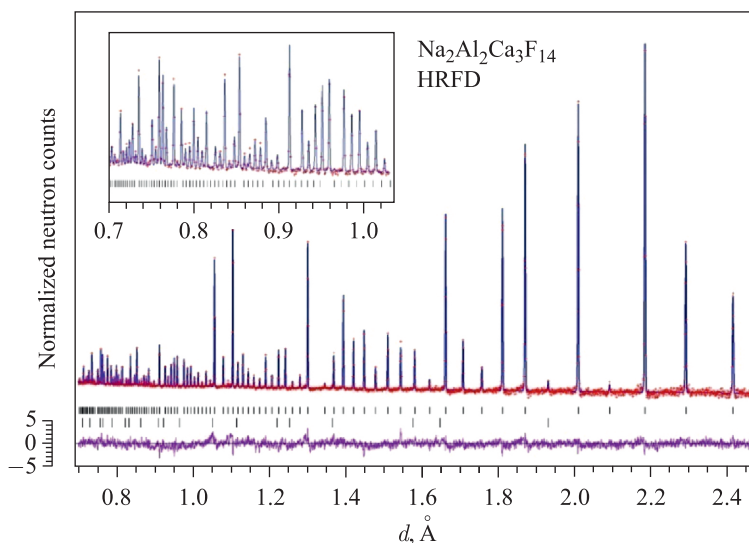
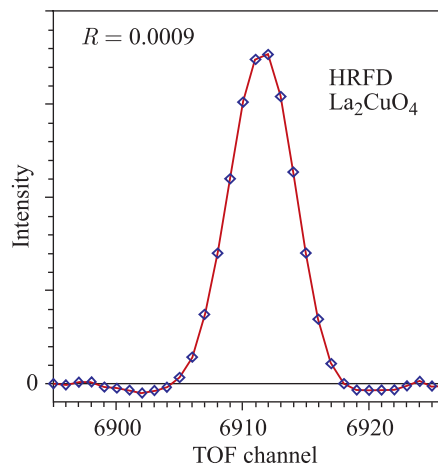


Рис. 12. Дифракционный спектр NAC, измеренный при 6000 об./мин и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная кривая и разностная функция, нормированная на ошибку в точке. Штрихи указывают положения пиков основной (NAC) и примесной (CaF_2) фаз

стью метода Ритвельда был разработан специализированный пакет MRFA [37], в котором есть возможность задания двухзнаковой модели для описания профиля пика, а сам профиль задается численно. Как правило, в качестве модели выбирается одиночный интенсивный пик из обрабатываемого спектра или из

спектра, измеренного на стандартном образце. Обработка спектров от стандартных поликристаллов (Al_2O_3 , NAC) показала очень хорошее соответствие определяемых на ФДВР структурных параметров и литературных данных. В качестве примера на рис. 12 показан дифракционный спектр NAC, обработанный с использованием пакета MR1A. Сравнение структурных параметров NAC, полученных на ФДВР и HRPT, показало их идентичность по относительным координатам на уровне $4 \cdot 10^{-4}$, по межatomным расстояниям — на уровне $4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, по тепловым факторам — на уровне $0,2 \text{ \AA}^2$.

При необходимости измеренные на ФДВР дифракционные спектры могут быть обработаны с помощью других распространенных программных пакетов, таких как FullProf, GSAS или JANA. Для этого предварительно выполняется нормировка спектра и пересчитываются дисперсии точек. Затем файлы с данными и дисперсиями конвертируются в формат, требуемый программой. Отсутствие в этих программах возможности задания двухзнаковой модели приводит к некоторому увеличению факторов несоответствия, но в большинстве случаев слабо сказывается на структурных параметрах.

4. НАУЧНАЯ ПРОГРАММА НА ФДВР

За прошедшие с начала эксплуатации ФДВР годы на нем проведено большое количество дифракционных экспериментов. Уточнялись структуры высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и водородосодержащих соединений, разнообразных оксидов (перовскитов, шпинелей, браунмиллеритов и др.) и т. д. До ввода в эксплуатацию специализированного дифрактометра ФСД на ФДВР проводились эксперименты по определению макро- и микронапряжений в объемных материалах и изделиях. Важной особенностью ФДВР является возможность простого переключения между двумя различными модами работы дифрактометра — высокой интенсивности и высокого разрешения — без каких-либо изменений в геометрии рассеяния. Это позволяет вести эксперимент в реальном времени с быстрой (на уровне 1–10 мин) регистрацией нейтронограмм и таким образом отслеживать изменения структуры в ходе, например, сканирования по температуре. Время от времени сканирование останавливается для проведения измерения спектра с высоким разрешением, которое необходимо для прецизионного анализа структуры. Особенно полезен такой режим в случае анализа многофазного состояния.

Далее наиболее характерные примеры проведенных на ФДВР исследований разобраны более подробно.

4.1. Структура ртутных ВТСП. В цикле исследований высокотемпературных сверхпроводников на основе ртути $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ (главные результаты изложены в статьях [38–40], а их обзор содержится в [41]) основное внимание уделялось определению зависимости кристаллической струк-

туры от анионного состава (количества кислорода или замещающего его фтора) и внешнего давления. Предполагалось, что информация о влиянии именно этих двух параметров на структуру и свойства является определяющей для понимания формирования сверхпроводимости в ртутных купратах. Необходимость применения дифракции нейтронов диктовалась тем, что только с ее помощью можно получить достоверную информацию об анионной стехиометрии и конфигурации кислородных октаэдров, внутри которых находятся атомы меди. На ФДВР в основном изучались составы с $n = 1$ (Hg-1201, кислородные и фторированные), для которых удалось получить структурные данные, имеющие принципиальный характер.

Атомная структура Hg-1201 ($T_c \approx 97$ К) показана на рис. 13. Она сравнительно проста и обладает высокой симметрией (пр. гр. $R4/mmm$), соответственно, уточнению подлежат только несколько структурных параметров: z -координаты Ba и O1, тепловые факторы и заселенности отдельных позиций, прежде всего позиции O3, только частично заполненной кислородом. Пример дифракционного спектра Hg-1201, измеренного на ФДВР и обработанного по методу Ритвельда, приведен на рис. 14. Вопросами, на которые надо было получить надежные ответы, были: фактор заполнения анионом (кислородом или фтором) позиции O3 (δ) и зависимость от него температуры перехода (T_c) в сверхпроводящее состояние, возможное присутствие дополнительного кислорода в плоскости (ab) элементарной ячейки, зависимость от δ межатомных расстояний Cu-O2 и Hg-O2.

Высокая разрешающая способность ФДВР позволила наблюдать большое число хорошо разделенных дифракционных пиков, что, в свою очередь, дало возможность определить большое число экспериментальных структурных факторов, необходимых для построения сечений рассеивающей плотности (синтезов Фурье). Одно из таких сечений показано на рис. 15, на котором ясно видны атомы O1, Ba и O3 и, наоборот, не видно никаких дополнительных атомов кислорода, указания на присутствие которых в базисной плоскости структуры содержались в нескольких работах.

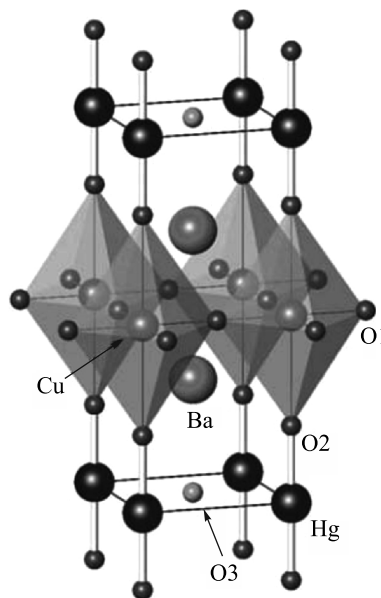


Рис. 13. Изображение структуры $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ с обозначениями атомов. Позиция O3 заполнена частично на величину $\delta \approx 0,1$

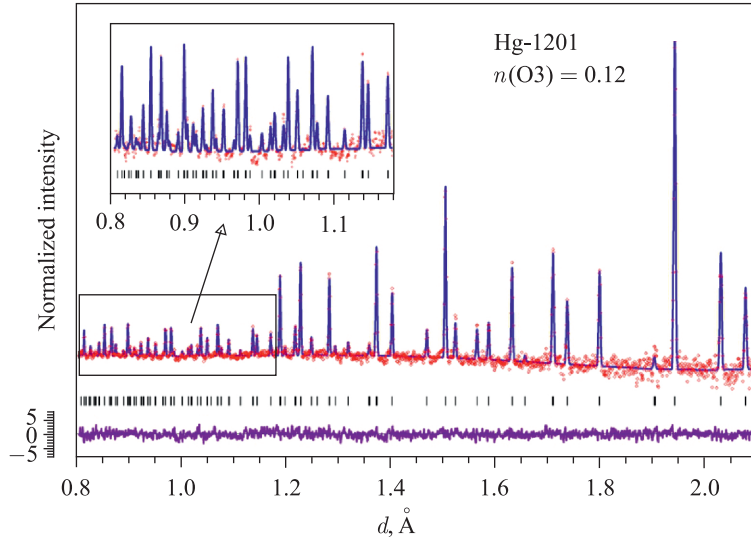


Рис. 14. Дифракционный спектр $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4,12}$, измеренный при 4000 об./мин и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная кривая и разностная функция, нормированная на ошибку в точке. Штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков

Содержание сверхстехиометрического аниона (кислорода или фтора) для Hg-1201 удалось определить с точностью на уровне 10 %, что позволило надежно воспроизвести зависимость от него температуры перехода в сверхпроводящее состояние (рис. 16). Сохранение баланса заряда и ионная природа формирования носителей в сверхпроводящей плоскости требуют удвоения количества одновалентного фтора по сравнению с двухвалентным кислородом для получения одинаковых температур сверхпроводящего перехода. Зависимости, приведенные на рис. 16, наглядно подтверждают эту идею: оптимальные для T_c значения δ получились $0,12 \pm 0,01$ для кислородного и $0,24 \pm 0,02$ для фторированного составов.

Еще одним интересным фактом явились зависимости апикальных расстояний Cu-O2 и Hg-O2 от δ (рис. 17). В отличие от температуры перехода, которая связана с зарядом, привнесенным в базисную плоскость структуры, эти расстояния изменяются пропорционально числу анионов. Наоборот, Cu-O расстояния в плоскости (CuO_2), так же как T_c , определяются зарядовым состоянием системы.

С точки зрения методики важным результатом этих работ стала демонстрация возможностей фурье-дифрактометрии определять факторы заполнения позиций с точностью на уровне 0,01, а межатомных расстояний — на

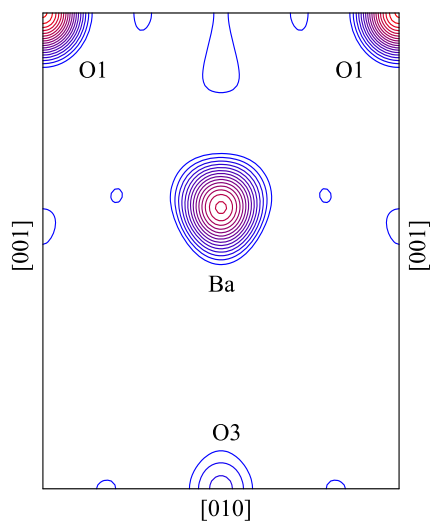


Рис. 15. Синтез рассеивающей плотности в сечении ($x = 0,5, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 0,5$) элементарной ячейки образца с $\delta \approx 0,12$, выполненный по экспериментальным F_{hkl} . В позиции $y = 0, z = 0$ какие-либо максимумы отсутствуют

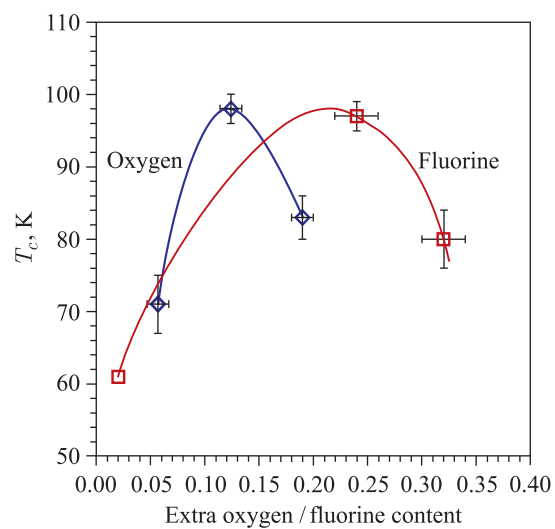


Рис. 16. Температура сверхпроводящего перехода как функция количества допирующего аниона (кислорода или фтора) для Hg-1201. Для удобства восприятия показаны только характерные экспериментальные точки

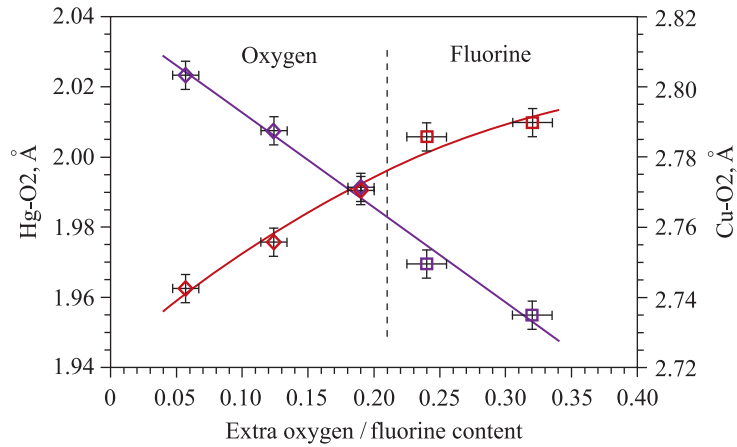


Рис. 17. Апикальные расстояния Cu-O2 и Hg-O2 в структуре Hg-1201 как функция количества дополнительного кислорода или фтора. Точки с количеством аниона 0,06, 0,12 и 0,19 соответствуют кислороду, остальные (0,24 и 0,32) — фтору. Составы с содержанием кислорода $\delta \approx 0,12$ и фтора $\delta \approx 0,24$ имеют одинаковую $T_c \approx 97$ К

уровне $0,003 \text{ \AA}$. Эти величины оказались практически одинаковы с результатами, полученными на λ_0 -дифрактометрах высокого разрешения 3T2 (LLB, Сакле) и D2B (ILL, Гренобль), на которых проводились аналогичные исследования (табл. 2 из работы [41]).

4.2. Фазовое расслоение в $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$. Хотя основное предназначение ФДВР — структурные исследования поликристаллов, на нем возможны исследования монокристаллов, если требуется очень высокое разрешение в обратном пространстве. Такая необходимость возникла в ходе изучения фазового расслоения в кристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$, $x \approx 0,02-0,04$, происходящего при понижении температуры на масштабах около 10^3 \AA [42]. Согласно имевшимся представлениям, при охлаждении этих кристаллов происходит низкотемпературная диффузия сверхстехиометрического кислорода, в результате которой в кристалле образуются области, обедненные (фаза P1) и обогащенные (фаза P2) кислородом, с несколько различающимися параметрами элементарных ячеек. В фазе P1 при низкой температуре устанавливается антиферромагнитный порядок, а фаза P2 становится сверхпроводящей. В дифракционных экспериментах на ФДВР необходимо было получить прямые доказательства фазового расслоения, попытаться проследить его эволюцию и оценить характерные размеры образующихся областей.

Типичный дифракционный спектр, состоящий из нескольких порядков отражения в направлении $[0k0]$ обратной решетки кристалла, показан на рис. 18. При $T = 10$ К каждый из пиков расщеплен на две компоненты,

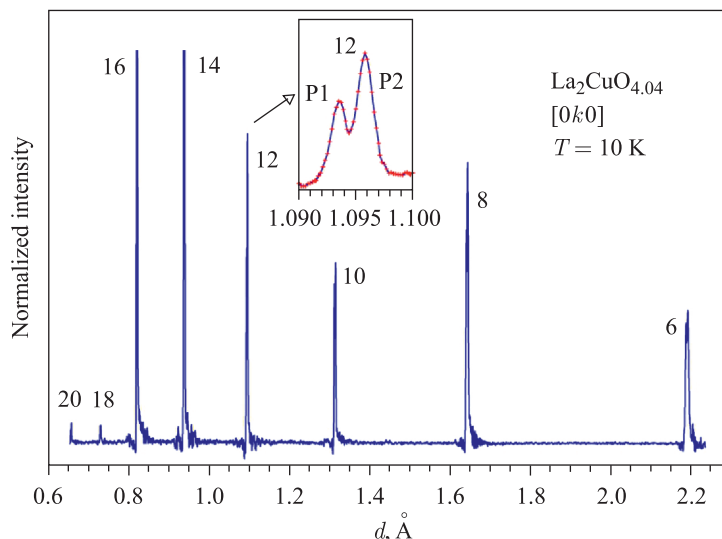


Рис. 18. Порядки отражения (цифры рядом с пиками) от плоскости (010) монокристалла $\text{La}_2\text{CuO}_{4.04}$, измеренные на ФДВР при 10 К и максимальной скорости прерывателя 8000 об./мин. Каждый из пиков расщеплен на две компоненты (показано на вставке для 12-го порядка), соответствующие двум кристаллическим фазам (P1 и P2) с несколько различающимися величинами параметров элементарной ячейки

принадлежащие фазам P1 и P2. Относительное различие в соответствующем параметре элементарной ячейки составляет около 0,0022 ($b_1 = 13,1203 \text{ \AA}$, $b_2 = 13,1491 \text{ \AA}$), тем не менее расщепление пиков ясно видно. Анализ эволюции его возникновения при понижении температуры показал, что признаки фазового расслоения появляются при $\approx 250 \text{ K}$.

Средние характерные размеры когерентно рассеивающих областей для обеих фаз определялись на основе соотношения (7), из которого следует, что если из полной ширины пика квадратично вычесть вклад функции разрешения, то величина $(\Delta W/d)^2$ должна быть пропорциональна $(d/L)^2$, где L — размер доменов в заданном направлении. Такого рода зависимости для направлений $[0k0]$ и $[00l]$ показаны на рис. 19. По наклону полученных прямых можно оценить L , которое получилось около 1000 и 1500 Å в направлениях $[0k0]$ и $[00l]$ соответственно, т. е. расслоение идет на мезоуровне.

Цикл работ по расслоению в монокристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ интересен еще и эффективным совместным анализом данных, полученных на нейтронном дифрактометре и методом μSR -спектроскопии [43]. В отличие от дифракции μSR -метод позволяет независимо отслеживать эволюцию с температурой величины упорядоченного магнитного момента и долю магнитоупорядоченной фазы в объеме кристалла. Обнаруженная корреляция между дифракцион-

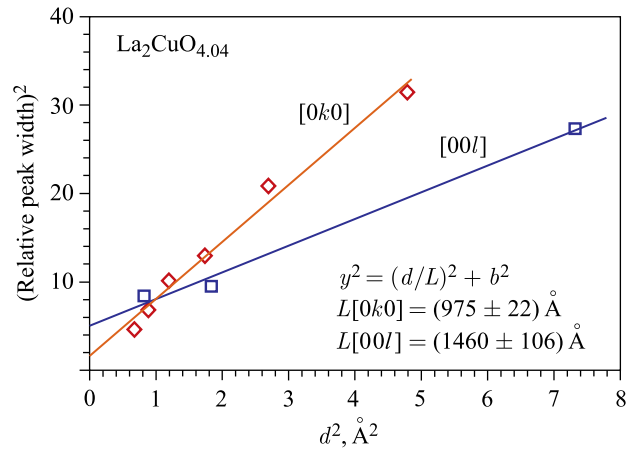


Рис. 19. Зависимость вклада в ширину порядков отражения от плоскостей $(0k0)$ и $(00l)$ от размеров когерентно рассеивающих доменов. Наклон прямых линий определяется характерным размером в заданном направлении и составляет около 1000 \AA в направлении $[0k0]$ и около 1500 \AA в направлении $[00l]$

ными и μSR -данными позволила предположить возникновение в кристаллах $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ ($x \leq 0,04$) еще и микроскопического фазового расслоения, возникновение которого стимулируется переходом в сверхпроводящее состояние.

Эксперименты с $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ продемонстрировали гибкость конфигурации ФДВР и показали важность слабой зависимости функции разрешения от d_{hkl} . Именно последнее обстоятельство позволило уверенно наблюдать уширение сразу в нескольких порядках отражения от кристаллографических плоскостей и надежно выделить вклад эффекта размера.

4.3. Мезоскопическое фазовое расслоение в $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$. Интерес к допированным оксидам марганца типа $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, $0 \leq x \leq 1$, возник в середине 1990-х гг. после того, как в них был переоткрыт эффект колоссального магнетосопротивления (КМС-эффект) — резкое уменьшение электрического сопротивления материала при наложении внешнего магнитного поля. Причиной эффекта является фазовый переход из диэлектрического в металлическое состояние, температура которого (обычно она лежит в диапазоне от 100 до 200 К) может быть сдвинута наложением магнитного поля. Среди перовскитных манганитов были найдены составы, СМР-эффект в которых (относительное изменение сопротивления) достигает 10^4 и больше. Потенциальные технологические приложения таких соединений весьма разнообразны и исключительно эффективны.

Еще одним интригующим явлением, найденным в манганитах, стал гигантский изотопический эффект, открытый сотрудниками НИЦ КИ в 1998 г. в составе $(\text{La}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ [44]. Этот эффект состоит в смене низ-

котемпературного металлического состояния этого состава на диэлектрическое при замене изотопа ^{16}O на ^{18}O .

В серии работ, выполненных на ФДВР, а также на нейтронных дифрактометрах DMC и HRPT в PSI (Швейцария) (их краткий обзор приведен в [45]), было определено установлено, что гигантский изотопический эффект и многие другие необычные свойства перовскитных манганитов связаны с возникновением в них при низких температурах фазового расслоения на области мезоскопических ($\sim 10^3 \text{ \AA}$) размеров с разным типом магнитного упорядочения. Здесь рассмотрены только некоторые результаты работы [46], в которой проведен анализ эволюции атомной структуры $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$, $0,5 \leq y \leq 1$ в зависимости от среднего радиуса А-катиона и температуры. Для $y = 0,75$ (LPCM-75) структурные данные получены для составов с изотопами кислорода ^{16}O и ^{18}O .

Измерения электропроводности показали, что состав LPCM-75 с изотопом ^{16}O при понижении температуры переходит в металлическое состояние при $T \approx 110 \text{ K}$, тогда как при замене ^{16}O на ^{18}O на уровне 75 % и больше состав остается в диэлектрическом состоянии вплоть до гелиевых температур. Из дифракционных данных, полученных на DMC, следовало, что LPCM-75- ^{18}O является антиферромагнетиком при $T \leq 150 \text{ K}$. В составе LPCM-75- ^{16}O AFM-фаза возникает при этой же температуре, но при дальнейшем охла-

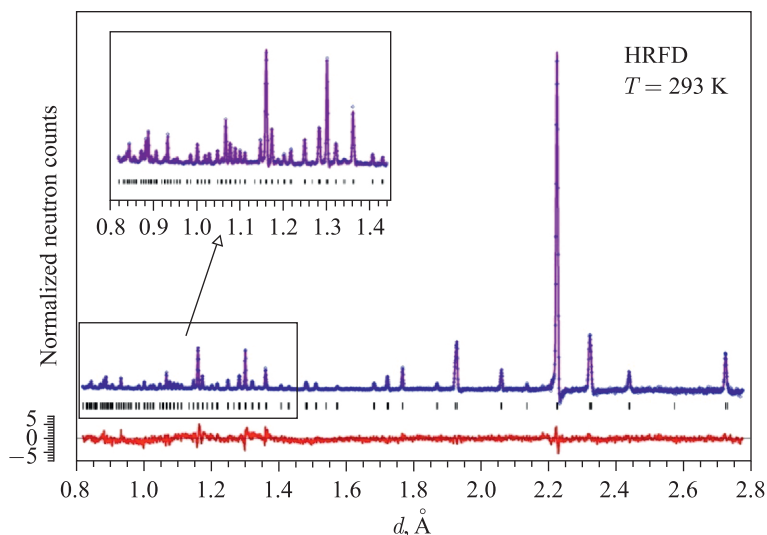


Рис. 20. Дифракционный спектр $(\text{La}_{0,25}\text{Pr}_{0,75})_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Mn}^{18}\text{O}_3$, измеренный на ФДВР и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная кривая и разностная функция, нормированная на ошибку в точке. Штрихи указывают рассчитанные положения дифракционных пиков

ждении появляется FM-упорядочение ($T_C \approx 110$ К), двухфазное (AFM + FM) состояние существует при всех $T \leq 110$ К, причем ниже 10 К доли объема образца, занятые FM- и AFM-фазами, соотносятся как 85 % к 15 %. В последующих экспериментах на ФДВР была сделана попытка разобраться в структурных причинах этой ситуации.

Типичный дифракционный спектр LPCM-75 с изотопом ^{18}O показан на рис. 20. Качество экспериментальных данных и соответствие их с предполагаемой моделью достаточно хорошее для получения прецизионной структурной информации. Уже в температурных зависимостях параметров элементарных ячеек составов LPCM-75, обогащенных ^{16}O и ^{18}O (рис. 21), четко проявля-

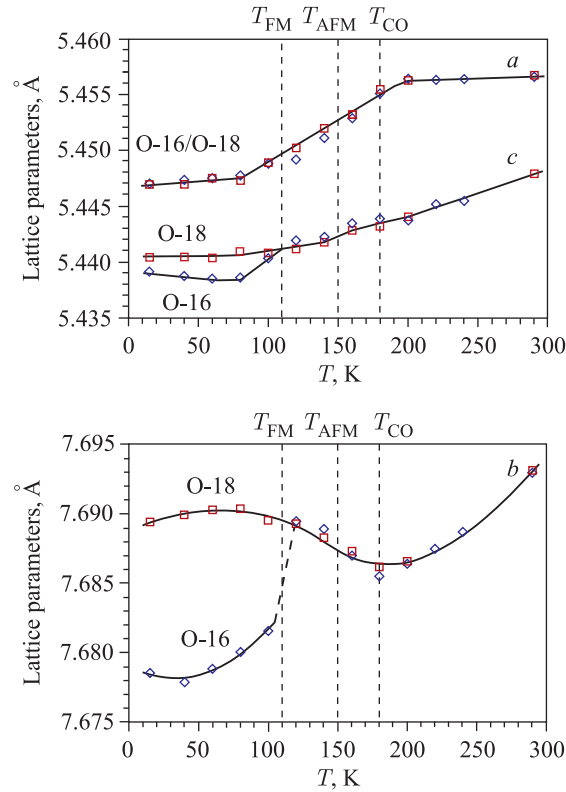


Рис. 21 (цветной в электронной версии). Температурные зависимости параметров элементарных ячеек состава LPCM-75, обогащенного изотопами ^{16}O (синие ромбы) и ^{18}O (красные квадраты). Указаны температуры переходов (при понижении температуры) в зарядово-упорядоченное состояние (T_{CO}), AFM-фазу (T_{AFM}) и FM-фазу (T_{FM} , для состава с ^{16}O). Линии через экспериментальные точки проведены для удобства восприятия. Размеры символов больше, чем ошибки точек

ются некоторые важные для понимания ситуации особенности. Во-первых, в диапазоне от 290 и вплоть до перехода LPCM-75- ^{16}O в FM-фазу (110 K) параметры ячеек совпадают с точностью лучше чем 0,01 %, что свидетельствует о полной идентичности их атомных структур. Во-вторых, видно, что установление зарядового и AFM-порядков не приводит к каким-то резким изменениям в температурных зависимостях. Наоборот, переход LPCM-75- ^{16}O в FM-фазу сопровождается резким сокращением периода вдоль b -оси и небольшим, но заметным сокращением вдоль c -оси.

Последовавший структурный анализ подтвердил идентичность структур обоих составов вплоть до перехода LPCM-75- ^{16}O в FM-фазу и позволил определить, в чем их различие при низких температурах. Оказалось, что оно сводится к небольшой ($\approx 0,006 \text{ \AA}$) разнице в межатомном расстоянии Mn-O1 (рис. 22) и изменению валентного угла Mn-O1-Mn на ≈ 1 градус. Теоретиче-

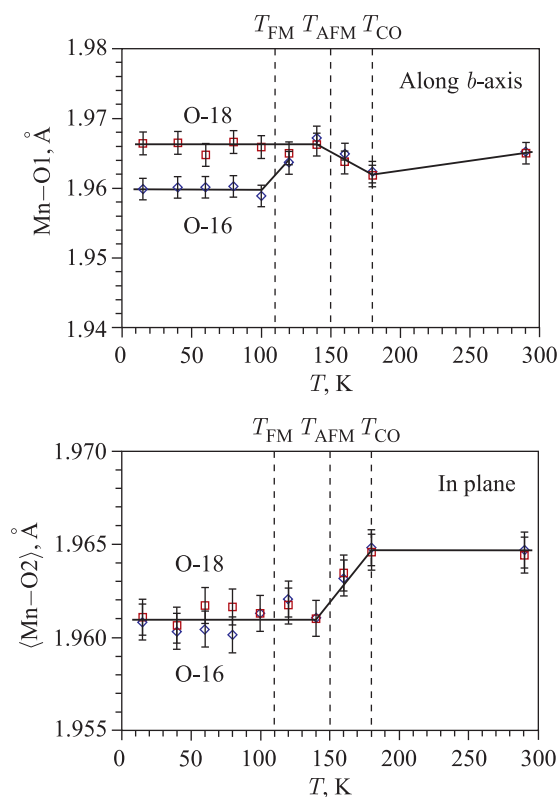


Рис. 22. То же, что на рис. 21, но для среднего расстояния Mn-O2 (внизу) и апикального расстояния (вдоль b -оси) Mn-O1 (вверху)

ский анализ в рамках модели двойного обмена подтвердил связь этих изменений структуры с изменением фазового состояния вещества. Кроме того, стало ясно, что физические причины гигантского изотопического эффекта связаны с перколяционными эффектами: исходная AFM-матрица является диэлектрической, но возникновение в ней металлических FM-кластеров и преодоление перколяционного порога переводит вещество в состояние с металлической проводимостью.

Во многом аналогичные явления (включающие гигантский изотопический эффект), связанные с возникновением мезоскопического фазового расщепления, были впоследствии обнаружены в составах на основе стронция: $\text{Re}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (Re = Sm, Nd, Tb) [47].

В исследованиях составов LPCM и других КМС-соединений с гигантским изотопическим эффектом точность определения межатомных расстояний в экспериментах с порошками была доведена до 0,001–0,002 Å, что соответствует уровню, достигаемому в структурных работах с монокристаллами. Именно такая точность оказалась необходимой для надежного определения влияния изотопического замещения на атомную структуру кристалла.

4.4. Микроструктурные эффекты в оксидах. Физические свойства объемных (и в еще большей степени наноструктурированных) кристаллических материалов во многом зависят от их микроструктуры, т. е. от размера зерен, количества и типа дефектов, остаточных механических напряжений, наличия примесных фаз, топологии границ зерен, кристаллографической текстуры и т. д. Нейтронная дифракция высокого разрешения является одним из наиболее информативных методов, применяемых для изучения микроструктуры кристаллических материалов, так как имеет целый ряд существенных преимуществ по сравнению с другими известными методиками.

В настоящее время существуют несколько подходов к извлечению микроструктурной информации из измеренных дифракционных спектров. Одним из наиболее перспективных методов является описание дифракционных профилей непосредственно в терминах физических моделей микроструктурных и решеточных дефектов, присутствующих в изучаемом материале [48]. Однако для первичной оценки параметров микроструктуры изучаемого материала сохраняет свое значение метод Вильямсона–Холла с его представлением для случая ТОФ-дифрактометра в виде формулы (7). Обычная последовательность действий при этом следующая. Сначала проводится обработка спектра по методу Ритвельда, с помощью которого можно получить точные значения параметров элементарной ячейки. Затем определяются ширины отдельных дифракционных пиков, причем в том случае, если пики сильно перекрываются, их положения фиксируются в соответствии с полученными значениями параметров ячейки. Найденные величины — ширины на половине высоты или интегральные ширины — анализируются с помощью формулы (7).

Одним из недавних примеров использования такого подхода к данным, полученным на ФДВР, является работа [49], в которой приведены результаты, полученные на порошках NiO со средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle$ от 13 до 1500 нм. Основной целью была попытка определить, как дальний порядок кристаллической и магнитной структуры зависит от размера кристаллитов.

Дифракционные спектры образца с $\langle D \rangle = 1500$ нм показаны на рис. 8. Их особенностями является то, что все кристаллические и магнитные пики (AFM-структура G-типа) разделены, все магнитные пики — одиночные, некоторые ядерные пики — одиночные, но есть и сильно перекрывающиеся из-за слабого ромбоэдрического искажения решетки.

На рис. 23 показаны зависимости $W^2(d^2)$ для ширин ядерных и магнитных пиков в порошках NiO со средними размерами кристаллитов 1500, 138

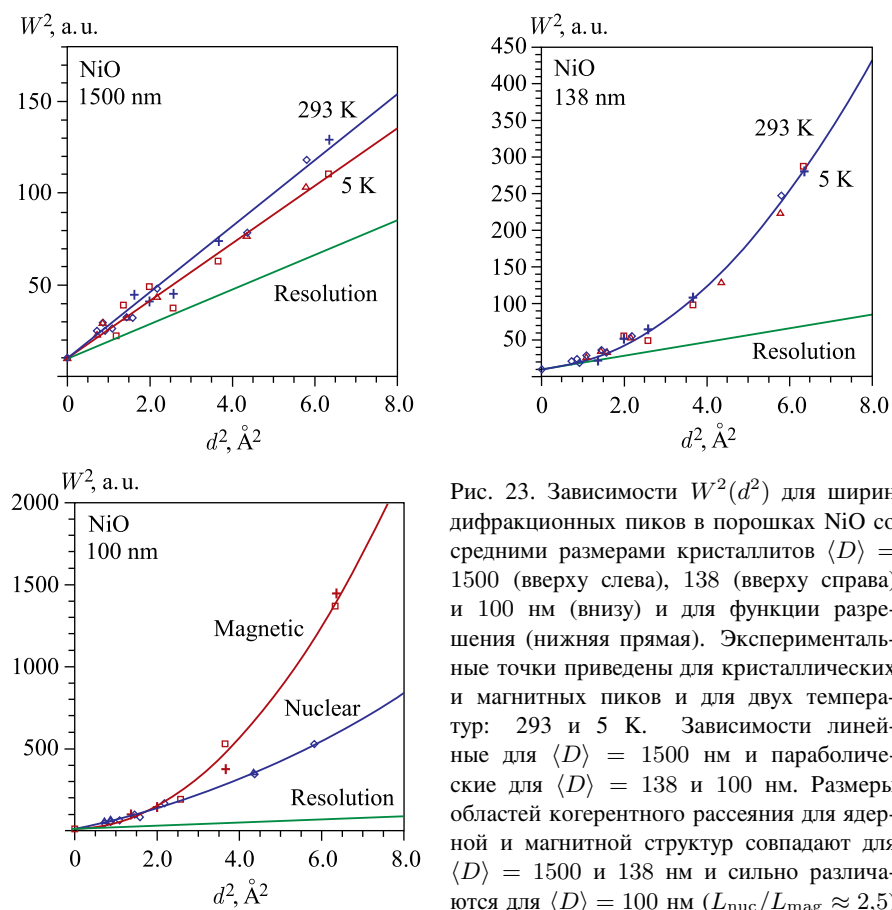


Рис. 23. Зависимости $W^2(d^2)$ для ширин дифракционных пиков в порошках NiO со средними размерами кристаллитов $\langle D \rangle = 1500$ (вверху слева), 138 (вверху справа) и 100 нм (внизу) и для функции разрешения (нижняя прямая). Экспериментальные точки приведены для кристаллических и магнитных пиков и для двух температур: 293 и 5 К. Зависимости линейные для $\langle D \rangle = 1500$ нм и параболические для $\langle D \rangle = 138$ и 100 нм. Размеры областей когерентного рассеяния для ядерной и магнитной структур совпадают для $\langle D \rangle = 1500$ и 138 нм и сильно различаются для $\langle D \rangle = 100$ нм ($L_{\text{nuc}}/L_{\text{mag}} \approx 2,5$)

и 100 нм, измеренные при температурах 293 и 5 К. Можно считать, что для $\langle D \rangle = 1500$ нм они с хорошей точностью линейные (эффект размера отсутствует), наклон лишь немного больше, чем у функции разрешения, т. е. уровень микродеформаций мал и еще немного уменьшается при понижении температуры. Наоборот, зависимости с хорошей точностью параболические для $\langle D \rangle = 138$ и 100 нм, т. е. проявляется эффект размера, причем из-за малого вклада в ширины пиков от микродеформаций температурная зависимость отсутствует. Из рисунков видно, кроме того, что размеры областей когерентного рассеяния для ядерной и магнитной структур совпадают для $\langle D \rangle = 1500$ и 138 нм и сильно различаются для $\langle D \rangle = 100$ нм ($L_{\text{нuc}}/L_{\text{mag}} \approx 2,5$). Таким образом, в этом случае дальний магнитный порядок на поверхности кристаллитов в значительной степени разрушен.

Другие иллюстрации микроструктурных эффектов приведены на рис. 24, где показаны разные типы зависимостей $W^2(d^2)$ с проявлением только эффекта микродеформаций (для $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$) и анизотропного эффекта размера (для $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$). Во втором случае сильное различие ширин (анизотропное уширение) для разных наборов индексов Миллера позволяет восстановить форму когерентно рассеивающих областей. Из расчетов следует, что они дискообразные с диаметром ~ 350 Å и высотой ~ 150 Å. Анализ с помощью электронной микроскопии показал, что, действительно, форма частиц дискообразная с диаметром и высотой ~ 1500 и ~ 200 Å соответственно. Из сравнения с дифракционными данными следует, что структура частиц

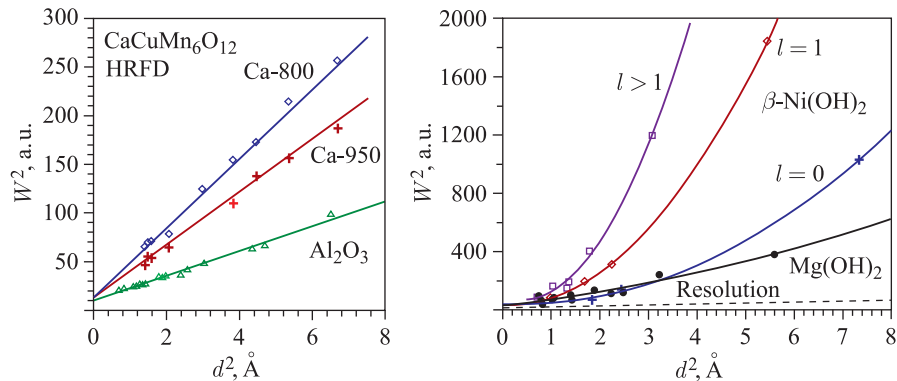


Рис. 24. Зависимости $W^2(d^2)$ для ширин дифракционных пиков в соединениях $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ (слева) и $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (для различных значений индекса l) и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (для всех hkl) (справа). Для $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ показаны зависимости для двух составов, приготовленных при разных температурах закалки (800 и 950 °С) и различающихся уровнем микродеформаций (эффект размера отсутствует). Для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ зависимости параболические (есть эффект размера), причем в случае $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ наблюдается сильная анизотропия уширения

обладает дальним порядком только в центре дисков, тогда как их периферия аморфизована.

Результаты изучения микроструктурных эффектов в кристаллах и модельные расчеты показали, что разрешающая способность ФДВР позволяет уверенно определять микронапряжения в кристаллитах на уровне $\varepsilon \approx 0,0008$ и больше и средние размеры когерентно рассеивающих доменов на уровне $L_{coh} \approx 350$ нм и меньше. Кроме того, уверенно определяются эффекты анизотропного уширения пиков. И в этих случаях важным обстоятельством является слабая зависимость разрешения от d_{hkl} , что дает возможность использовать большое число экспериментальных точек для построения и анализа функций $W^2(d^2)$.

4.5. In situ – real time исследования Li-аккумуляторов. Кристаллографические методы исследования широко применяются для выяснения особенностей строения катодных материалов, используемых в электрохимических источниках тока, включая Li-аккумуляторы, и дифракция нейтронов уже стала одним из них. Этому способствуют такие ее особенности, как чувствительность к легким элементам, способность различать элементы с близкими атомными номерами и высокая проникающая способность.

На ФДВР были проведены исследования [50] процессов заряда-разряда двух плоских аккумуляторов (рис. 25), в одном из которых в качестве положительного электрода (катада) был использован чистый LiFePO_4 (литий-феррофосфат, LFP, аккумулятор № 1, емкость ~ 2 А · ч), а в другом — литий-феррофосфат с добавкой оксида ванадия ($\text{LiFePO}_4:\text{V}_x$, $x \approx 0,01$, LFPV, аккумулятор № 2, емкость ~ 10 А · ч). Анодом в обоих аккумуляторах являлся специально приготовленный графит.

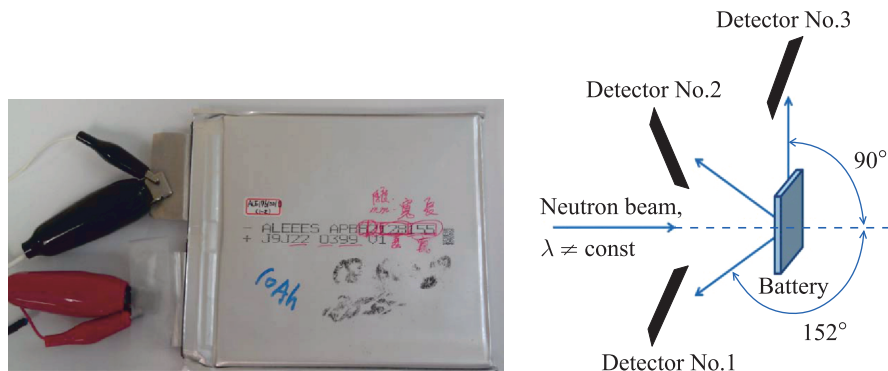


Рис. 25. Внешний вид Li-ионного аккумулятора (линейные размеры $8,2 \times 128 \times 155$ мм) емкостью 10 А · ч (слева) с токовыми выводами и схема его расположения относительно нейтронных детекторов на ФДВР (справа). Другой аккумулятор (емкость ~ 2 А · ч, без добавки ванадия), изученный на ФДВР, имел близкие размеры

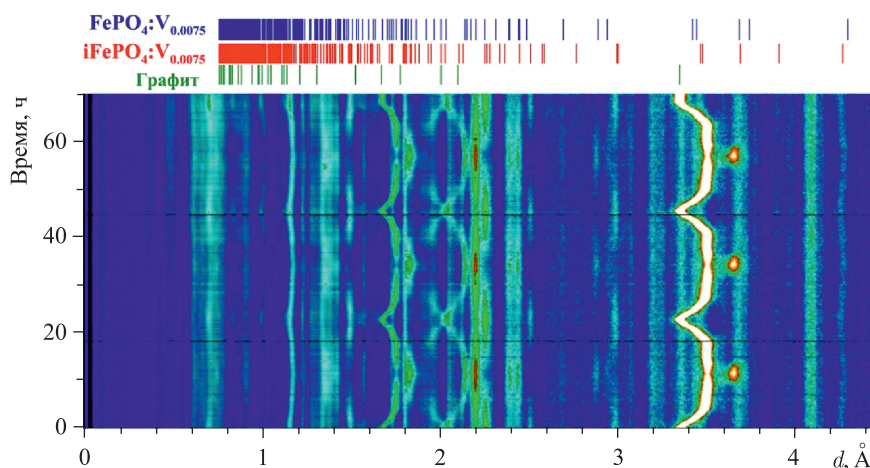


Рис. 26. Эволюция дифракционных спектров от LFP-аккумулятора с добавкой ванадия, полученных в ходе трех полных циклов заряда-разряда. Один цикл заряда-разряда занимает около 20 ч. Вертикальные штрихи сверху указывают позиции дифракционных пиков трех основных структурных фаз в их исходном состоянии

Массив дифракционных данных (в 2D-представлении), полученный в режиме низкого разрешения (без использования корреляционного анализа) в ходе трех циклов заряда-разряда (каждый цикл длился около 20 ч), показан на рис. 26. Астрономическое время (в часах) отложено по оси ординат, межплоскостные расстояния (в ангстремах) — по оси абсцисс. Сверху указаны положения дифракционных пиков для трех основных структурных фаз LFP-аккумулятора, набор которых их однозначно характеризует. Самые интенсивные линии в диапазоне от 3,2 до 3,7 Å связаны с графитовым электродом, в диапазоне 2,2–3,2 Å видны несколько интенсивных пиков от $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ фаз. Периодически дифракционные данные набирались в режиме высокого разрешения, что позволяло надежно определять количественные характеристики образующихся структурных фаз. Например, при 50%-м заряде аккумулятора дифракционная картина содержала пики, соответствующие шести структурным фазам, и получить о них необходимые сведения можно было только при высоком разрешении дифрактометра.

Анализ дифракционных пиков, относящихся к графиту, позволил подробно проследить стадийность процесса внедрения лития в графит с последовательным образованием нескольких LiC_n фаз (рис. 27). Вначале наблюдается постепенное увеличение расстояния между слоями углерода, куда внедряется литий. На следующей стадии величина периода увеличивается незначительно, что соответствует внедрению ионов лития в базисные плоскости структуры графита. Образование при заряде конечной LiC_6 фазы хо-

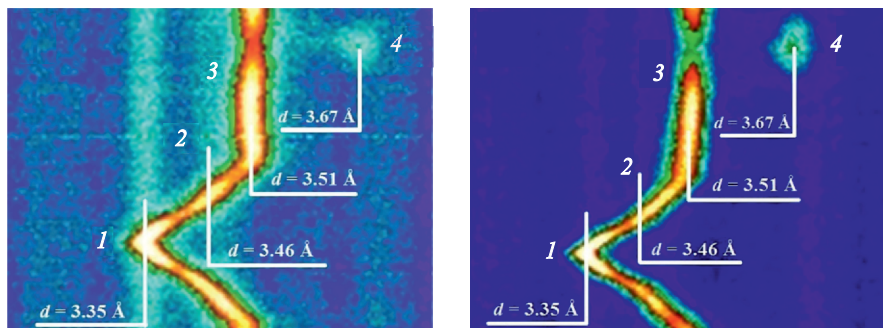


Рис. 27. Область дифракционной 2D картины в увеличенном масштабе, характеризующая структурные процессы в аноде LFP-аккумулятора при его заряде. Указаны начальное состояние анода — графит без лития (1, $d = 3,35 \text{ \AA}$) и последовательно образующиеся фазы LiC_{27} (2, $d = 3,46 \text{ \AA}$), LiC_{18} , LiC_{12} (3, $d = 3,51 \text{ \AA}$) и LiC_6 (4, $d = 3,67 \text{ \AA}$) для аккумулятора № 1 (слева) и № 2 (справа)

рошо фиксируется по скачкообразному появлению дифракционного пика при $d \approx 3,67 \text{ \AA}$. В состоянии полного заряда фаза LiC_6 занимает около 50% исходного объема графитового электрода, остальной объем занят не полностью насыщенными литием фазами (в основном LiC_{12}). В LFPV аккумуляторе в состоянии LiC_6 переходит на $\sim 10\%$ большая доля материала анода, чем в аккумуляторе с обычным LiFePO_4 .

Таким образом, нейтронные дифракционные эксперименты с LFP- и LFPV-аккумуляторами, проведенные на ФДВР, позволили в реальном времени проследить за переходными процессами, происходящими в их электродах в ходе циклов заряда-разряда. Полученные данные позволили надежно идентифицировать возникающие структурные фазы и, в принципе, количественно проанализировать кинетику фазовых превращений в аноде и катоде. Важной особенностью этих экспериментов была возможность переключения между двумя различными модами работы дифрактометра — высокой интенсивности и высокого разрешения — без изменений в геометрии рассеяния.

4.6. Решение задач физического материаловедения. Для решения многих прикладных инженерных и материаловедческих задач дифракция тепловых нейтронов является одним из наиболее информативных неразрушающих методов и имеет целый ряд существенных преимуществ по сравнению с другими методиками. Большая глубина сканирования исследуемого материала (до 2 см для стали), высокое пространственное разрешение (до 1 мм в любом измерении), одновременное измерение средней по измеряемому объему деформации решетки и микронапряжений в пределах зерен, определение кристаллографической анизотропии деформаций, определение распределений напряжений для каждого компонента многофазного материала отдельно, возмож-

ность изучения как магнитных, так и немагнитных материалов — основные достоинства этого метода.

Ввиду перспективности этого направления исследований вскоре после ввода в эксплуатацию на фурье-дифрактометре ФДВР были начаты работы по созданию дополнительного оборудования и проведены первые эксперименты по изучению внутренних механических напряжений в промышленных изделиях и перспективных конструкционных материалах. Ниже приведены два примера подобных исследований, выполненных на ФДВР.

Усталостные свойства аустенитной стали X6CrNiTi1810. Аустенитные стали широко применяются в промышленности благодаря их высокой прочности и устойчивости к коррозии. Для получения материалов с высокими прочностными свойствами особый интерес представляет изучение таких механических свойств аустенитных сталей, как ползучесть, образование новых фаз, механическая и термическая усталость, особенности усталостного разрушения при циклических нагрузках. На ФДВР были изучены упругие свойства аустенитной стали марки X6CrNiTi1810 при внешней одноосной нагрузке и остаточные внутренние напряжения, возникающие вследствие циклической усталости материала [51].

В ходе изучения усталостных свойств серия цилиндрических образцов подвергалась различному числу циклов растяжения-сжатия с максимальной деформацией $\pm 0,6\%$ и частотой 0,1 Гц. Экспериментально определенное число циклов, соответствующее полной усталости материала с появлением трещин и началом усталостного разрушения, оказалось равным $N_{\max} \approx 1020$. Для образцов с различной степенью усталости материала N/N_{\max} были проведены эксперименты по дифракции нейтронов с целью определения их фазового состояния и величины остаточных механических напряжений.

Дифракционные пики от исходной аустенитной фазы соответствовали кубической ГЦК-структуре (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). С увеличением степени усталости материала в спектрах наблюдалось (рис. 28) появление дифракционных пиков, характерных для кубической мартенситной ОЦК-структуры (пр. гр. $Im\bar{3}m$). Ее тетрагонального искажения не наблюдалось, что объясняется низким содержанием углерода (0,04 %) в этой марке стали. Обработка спектров по методу Ритвельда позволила получить количественную оценку объемного содержания каждой фазы в зависимости от N/N_{\max} (рис. 29). Видно, что перед началом усталостного разрушения объемные доли аустенитной и мартенситной фаз сравниваются, что и является причиной появления трещин из-за возникновения сильных напряжений на границах фаз.

Композиты с керамической матрицей Al_2O_3/Al . Развитие технологии получения новых материалов привело к новому способу изготовления композитов, при котором металл инфильтрируется в пористую керамическую матрицу при помощи газового давления. Хрупкие керамические материалы упрочняются включением эластичной фазы, обычно металлом, что позволяет

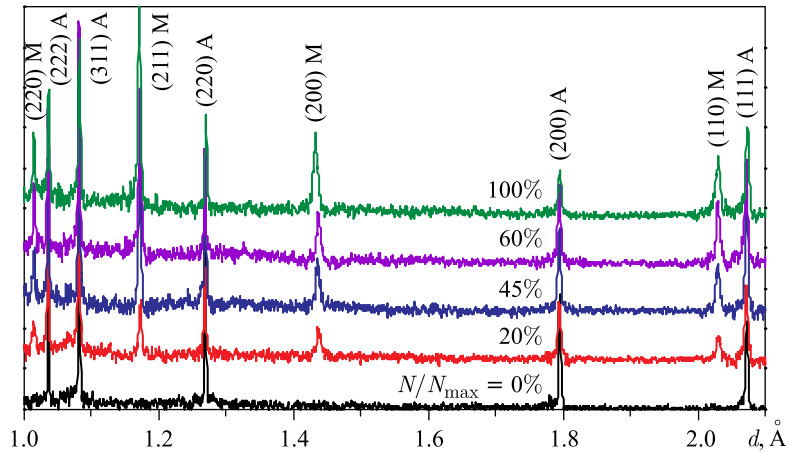


Рис. 28. Эволюция дифракционного спектра аустенитной стали в зависимости от степени усталости материала, N/N_{\max} , N — число циклов растяжения-сжатия с максимальной деформацией $\pm 0,6\%$ и частотой $0,1$ Гц, $N_{\max} = 1020$ — начало усталостного разрушения. Указаны индексы Миллера исходной аустенитной фазы (А) и новой мартенситной фазы (М). Мартенситная фаза появляется уже при $N/N_{\max} = 0,2$

улучшать механические характеристики таких композитов. При этом металл обычно инфильтрируется в матрицу при температурах, немного превышающих температуру плавления металла. Наиболее типичными материалами такого рода являются композиты $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, в которых металлическая Al-фаза инфильтрирована в пористую керамическую $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ матрицу. Из-за существенной разности в коэффициентах теплового расширения (для Al_2O_3 $\alpha = 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, для Al $\alpha = 22,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) металлическая фаза при охлаждении испытывает большее сжатие, чем керамическая. Поэтому можно ожидать, что в металле будут присутствовать растягивающие остаточные напряжения, а в керамике — сжимающие.

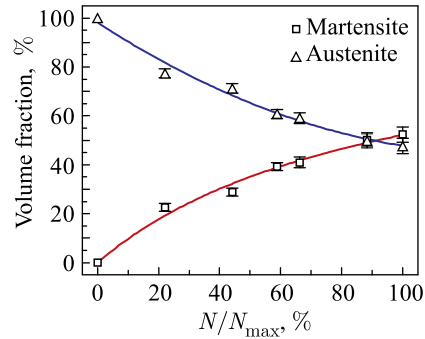


Рис. 29. Объемные доли аустенитной и мартенситной фазы в зависимости от степени усталости материала, полученные при обработке дифракционных спектров по методу Ритвелда

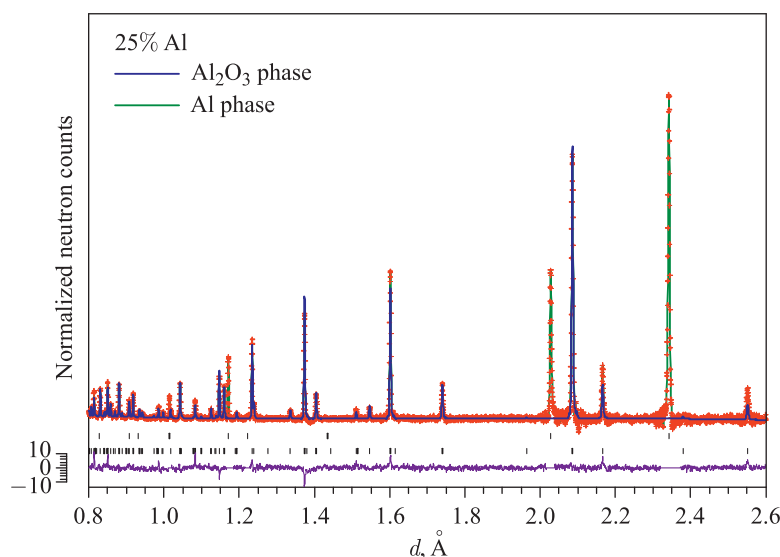


Рис. 30. Участок нейтронного дифракционного спектра от композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ с объемной долей металлической фазы Al 25 % и средним размером металлических включений ~ 1 мкм. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная по методу Ритвельда профильная кривая и разностная кривая, отнормированная на среднеквадратичные отклонения экспериментальных точек. Штрихами указаны (сверху вниз) рассчитанные положения дифракционных пиков для фаз Al и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Рефлексы текстурированной Al-фазы в профильную обработку не включались

На ФДВР были исследованы две серии композитов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ со средним размером металлических включений 0,1 и 1 мкм [52]. В каждой из этих серий пористость матрицы и, соответственно, объемная доля Al была 15, 25 и 35 %. Дифракционные спектры всех образцов содержали хорошо разрешенные пики обеих фаз (рис. 30). Для матрицы Al_2O_3 по методу Ритвельда были определены изменения параметров решетки в зависимости от содержания и среднего размера металлических включений, а также соответствующие остаточные деформации, усредненные по всем доступным рефлексам (hkl). В фазе Al_2O_3 преимущественная ориентация кристаллитов отсутствовала, тогда как в металлической фазе присутствовала сильная текстура, и поэтому деформации были вычислены по результатам обработки отдельных дифракционных пиков.

Оказалось, что в исследуемых композитах фаза Al_2O_3 в основном находится под действием напряжений сжатия, а металлическая фаза — под действием напряжений растяжения (рис. 31). Напряжение в Al-фазе уменьшается с увеличением содержания и среднего размера металлических включений.

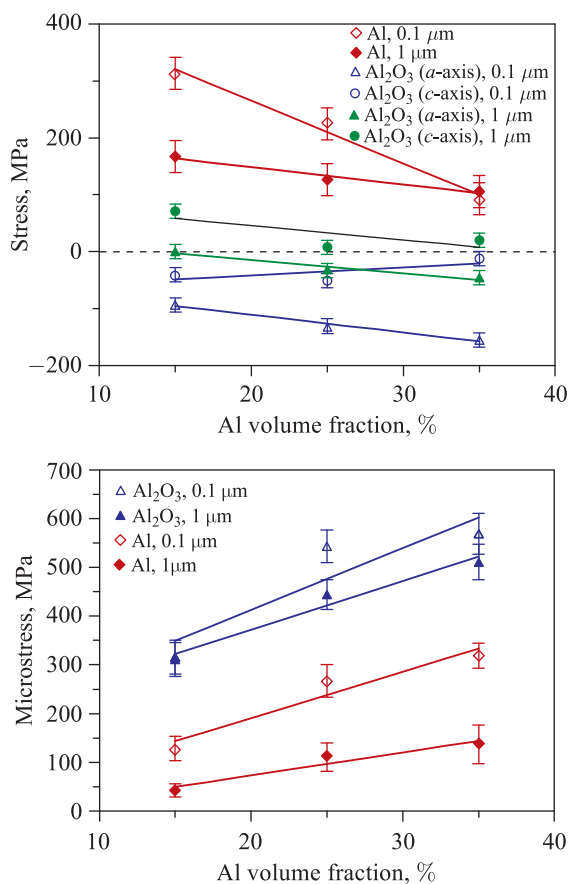


Рис. 31. Остаточные напряжения (вверху) и микронапряжения (внизу) в композите $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ с мелко- и крупнозернистой микроструктурой в зависимости от объемного содержания Al

При этом поведение напряжения в матрице носит более сложный характер и существенно зависит от микроструктуры композита.

Высокое разрешение ФДВР позволило также оценить уровень микронапряжений в материале на основе прецизионного анализа уширений дифракционных пиков. Как и предполагалось, уровень остаточных микронапряжений в обеих фазах композита практически линейно возрастает с увеличением содержания металлической фазы Al (рис. 31). При этом для мелкозернистой структуры (0,1 мкм) уровень остаточных микронапряжений в обеих фазах в среднем выше, чем в крупнозернистой (1 мкм).

5. ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ФУРЬЕ-ДИФРАКТОМЕТРИИ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

В ходе эксплуатации ФДВР были выявлены некоторые технические проблемы, проведена модернизация отдельных узлов, намечены пути повышения светосилы и разрешающей способности дифрактометра. Одна из наиболее серьезных проблем, напрямую влияющая на качество получаемой информации, — сложная форма дифракционных пиков (рис. 4, 11) и ее зависимость от настройки параметров дифрактометра. С точки зрения дальнейшего развития наиболее актуальным является увеличение светосилы ФДВР, что, в свою очередь, связано прежде всего с увеличением телесного угла детекторной системы. Наконец, качество корреляционного анализа измеряемых событий во многом зависит от системы сбора данных и от возможностей ее настройки на определенный режим работы.

5.1. Увеличение телесного угла основного детектора с сохранением разрешения. Светосилу нейтронного дифрактометра удобно оценивать с помощью параметра

$$I = \Phi_0 S \delta \Omega_D / 4\pi, \quad (9)$$

где I [с^{-1}] — интенсивность счета нейтронов в детекторе; Φ_0 [$\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$] — полный поток нейтронов на образце; S [см^2] — эффективная площадь образца; δ — рассеивающая способность образца в 4π стерадиан; Ω_D [ср] — телесный угол детектора. Для детекторов обратного рассеяния ФДВР, при выдвинутом из пучка фурье-прерывателе, $\Phi_0 \approx 1,3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $S \approx 3 \text{ см}^2$, $\Omega_D = 0,16$ ср, т.е. при $\delta = 0,1$ получаем $I \approx 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Этой величины достаточно для сравнительно быстрого набора данных в режиме низкого разрешения, но переход к режиму высокого разрешения приводит к уменьшению светосилы в ~ 10 раз, что уже не соответствует современным требованиям.

Повышения светосилы можно добиться, увеличивая поток нейтронов и телесный угол детектора, причем основной резерв — увеличение Ω_D . Детекторы ФДВР сконструированы таким образом, что вся их поверхность удовлетворяет условию геометрической фокусировки. Это условие было необходимым в начале 1990-х гг., поскольку позволяло обрабатывать сигналы со всей площади детектора всего одним электронным блоком корреляционного анализа. Однако такая конструкция приводила к почти скользящему падению рассеянных на образце нейтронов на поверхность детектора, и, соответственно, несмотря на сравнительно большую площадь ($\sim 0,5 \text{ м}^2$), телесный угол одного детектора обратного рассеяния составляет всего 0,08 ср.

Помимо недостаточно большого телесного угла детекторы ФДВР имеют еще один недостаток — повышенную чувствительность к γ -фону, так как их детектирующим элементом являются сцинтилляторы на основе Li-стекло. Обе проблемы могут быть решены путем использования сцинтилляторов на основе

ZnS(Ag) и применения комбинированной «электронно-геометрической» фокусировки [53]. Один из возможных вариантов нового детектора обратного рассеяния приведен в работе [32]. Детектор имеет кольцевую структуру и состоит из ~ 200 отдельных элементов, сбор света от которых осуществляется с помощью спектросмещающих волокон. Полная площадь детекторных элементов составляет около $13,5 \text{ м}^2$, что обеспечивает телесный угол около $1,8 \text{ ср}$. Сигналы от каждого из элементов детектора регистрируются независимо, причем конфигурация каждого элемента удовлетворяет условию временной фокусировки. Геометрический вклад в функцию разрешения зависит от расстояния детектирующего элемента от нейтронного пучка (от радиуса кольца) и изменяется от $0,0004$ до $0,0009$. Последующее суммирование дифракционных спектров, измеренных отдельными элементами, проводится с помощью компьютера с учетом конкретной ситуации, например, оно может быть выполнено по всей площади детектора или по его отдельным кольцам.

Комбинированная фокусировка позволяет заметно увеличить телесный угол детектора и в то же время сохранить разумным количество независимых каналов накопления данных. Во многом аналогичная идея уже реализована на установке ФСД в виде многоэлементного детектора ASTRA, который в полной версии состоит из 56 независимых каналов накопления [54, 55]. Вид спектров, измеренных отдельными элементами детектора, после их приведения к единой временной шкале, показан на рис. 32.

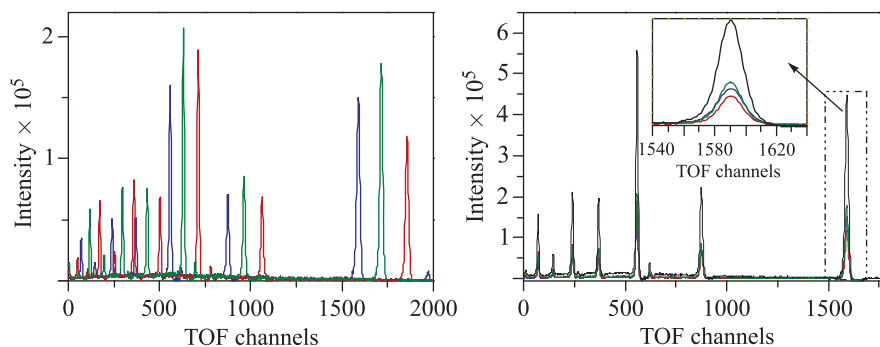


Рис. 32. Дифракционные спектры, измеренные тремя элементами детектора ASTRA (слева). Они же после приведения к единой шкале по времени пролета — итоговый суммарный спектр (справа)

5.2. Накопление данных в списочном режиме (режим List-mode).

Электроника накопления экспериментальной информации на ФДВР развивалась соответственно появлявшимся новым возможностям. Первая версия корреляционной электроники была выполнена на специально разработанных

РТОФ-корреляторах параллельного типа, разработанных в Центре технических исследований (Эспо, Финляндия) и использованных ранее на фурье-дифрактометре mini-SFINKS [19, 56]. Следующим этапом развития корреляционной электроники явилась аппаратура корреляторов в стандарте VME на основе программируемых блоков на сигнальных процессорах [57]. В настоящее время оба фурье-дифрактометра на реакторе ИБР-2 (ФДВР и ФСД) переводятся на новую систему регистрации экспериментальных данных в списочном режиме (List-mode анализатор) [58].

В отличие от прежних анализаторов с помощью этой системы регистрируется не гистограмма (дифракционный спектр), а одиночные события, для чего с высокой точностью фиксируются абсолютное время события и его признаки, которые записываются как слово в дисковую память компьютера. К признакам события относятся, например, номер сработавшего детектора, состояние pick-up сигнала, состояние реактора и т. д. В случае ФДВР достаточными являются слова длиной 4 байта. К преимуществам такого способа записи информации относятся возможность регистрации данных с большого количества независимых детекторных элементов и то, что экспериментальные данные сохраняются в их исходном виде. Последнее обстоятельство позволяет проводить неоднократную программную обработку данных с введением необходимых поправок в алгоритм обработки.

5.3. Улучшение разрешающей способности ФДВР. Разрешающая способность ФДВР в основном зависит от максимальной частоты вращения

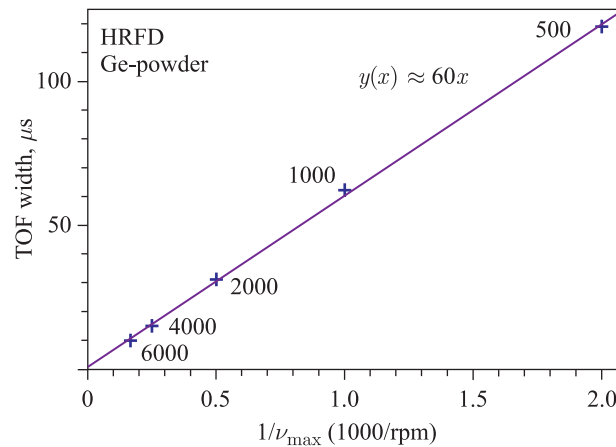


Рис. 33. Зависимость эффективной ширины импульса от максимальной скорости фурье-прерывателя. Экспериментальные точки получены для ν_{\max} от 500 до 6000 об./мин (величина скорости указана около точек). Полученная зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией $y = 60x$

фурье-прерывателя, ν_{\max} . Из формулы (3) следует, что ширина временной компоненты функции разрешения есть $W_c \approx 1/N\nu_{\max}$, где N — число щелей на прерывателе. Измеряя ширину дифракционных пиков в зависимости от d_{hkl} и ν_{\max} , можно определить W_c для различных ν_{\max} и проверить, насколько они соответствуют расчету. Экспериментальные точки и расчетная линия показаны на рис. 33, из которого видно, что соответствие хорошее и при увеличении ν_{\max} можно ожидать дальнейшего уменьшения W_c . Для $\nu_{\max} = 11\,000$ об./мин W_c составляет 6,2 мкс и при увеличении пролетного расстояния между фурье-прерывателем и детектором до 30 м временной вклад в функцию разрешения, W_c/d , становится близким к 0,0002, если $d = 2 \text{ \AA}$. Геометрический вклад может быть сделан примерно таким же, и, следовательно, $\Delta d/d \approx 0,0003$ при $d = 2 \text{ \AA}$, что близко к разрешающей способности порошковых дифрактометров на источниках синхротронного излучения.

Кроме того, некоторого улучшения разрешающей способности ФДВР можно ожидать после перехода к регистрации данных в списочном режиме и к многоэлементной детекторной системе. Один из факторов — более точное совмещение положений дифракционных пиков, измеренных отдельными элементами детектора, чем это возможно при геометрической юстировке. Дополнительным фактором является возможность более точной аппроксимации пилообразной функции пропускания фурье-прерывателя путем введения многоуровневого pick-up сигнала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фурье-дифрактометр обладает всеми достоинствами обычного ТОФ-дифрактометра, но по сравнению с ним позволяет достичь исключительно высокого разрешения при сравнительно коротком пролетном расстоянии, что способствует увеличению потока нейтронов на образце и снижению стоимости установки. Важным обстоятельством является слабая зависимость функции разрешения от межплоскостного расстояния в довольно широком интервале. Проблема перекрытия импульсов от источника, весьма неприятная для обычных спектрометров по времени пролета, для фурье-дифрактометра отсутствует. Наиболее эффективно он может быть использован на источнике нейтронов с длинным (более 300 мкс) импульсом.

С технической точки зрения фурье-дифрактометр отличается от обычного ТОФ-дифрактометра наличием фурье-прерывателя с системой управления оборотами, который, в принципе, является довольно простым устройством. Существенное упрощающее обстоятельство — отсутствие необходимости синхронизации вращения фурье-прерывателя с импульсами мощности источника. Наиболее серьезной технической проблемой, заслуживающей специального внимания, является сложная форма дифракционных пиков. Соот-

ветственно, для обработки спектров с помощью метода Ритвельда необходимо использовать специальные приемы. Переход на накопление данных в списочном режиме позволит в значительной степени эту проблему преодолеть.

Фурье-дифрактометр ФДВР, действующий на реакторе ИБР-2 с 1994 г., показал свою высокую эффективность в разнообразных структурных экспериментах с поли- и монокристаллами и при анализе микроструктуры кристаллических материалов. Разрешение $\Delta d/d \approx 0,0009$ было практически достигнуто при частоте вращения прерывателя $6 \cdot 10^3$ об./мин, а уровень $\Delta d/d = 0,0003$ теоретически возможен при некотором увеличении максимальной частоты оборотов прерывателя и удлинении пролетного расстояния.

Оснащение ФДВР новой многоэлементной детекторной системой и переход на регистрацию экспериментальных данных в списочном режиме выведет ФДВР в число лучших порошковых нейтронных дифрактометров в мире по обоим главным параметрам — светосиле и разрешающей способности.

Благодарности. Создание ФДВР, его эксплуатация и совершенствование, выполнение на нем научной программы — результат усилий многих специалистов из ЛНФ (ОИЯИ, Дубна), ПИЯФ (Гатчина), МГУ (Москва), «Курчатовского института» (Москва), VTT (Эспо, Финляндия) и IzfP (Дрезден, Германия), имена которых перечислены в литературных ссылках. Помимо сотрудников отдела комплекса спектрометров ЛНФ особенно значительный вклад в создание ФДВР был внесен группой Р. Niimäki (VTT, Эспо, Финляндия) с коллегами, группой В. А. Трунова (ПИЯФ, Гатчина) и В. Л. Аксеновым (ОИЯИ, Дубна). Активное и исключительно конструктивное участие в развитии фурье-дифрактометрии на реакторе ИБР-2 в течение всего 20-летнего периода принимали В. А. Кудряшев и А. П. Булкин (ПИЯФ, Гатчина).

На начальном этапе создания ФДВР работа финансировалась Государственной научно-технической программой по ВТСП и в рамках соглашения ОИЯИ–ВМВФ (Германия). Финансирование по развитию ФДВР осуществлялось по научным темам ЛНФ ОИЯИ в рамках многочисленных проектов РФФИ и, начиная с 2014 г., проекта РНФ 14-12-00896.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hewat A. W. Design for a Conventional High Resolution Neutron Powder Diffractometer // Nucl. Instr. Meth. 1975. V. 127. P. 361–370.
2. Hewat A. W. D2B, a New High Resolution Neutron Powder Diffractometer at ILL Grenoble // Materials Sci. Forum. 1986. V. 9. P. 69–79.
3. Fischer P. et al. High Resolution Powder Diffractometer HRPT for Thermal Neutrons at SINQ // Physica B. 2000. V. 276–278. P. 146–147.
4. David W. I. F., Harrison W. T. A., Johnson M. W. High Resolution Diffraction at ISIS // Materials Sci. Forum. 1986. V. 9. P. 89–102.
5. <http://flnp.jinr.ru/34/>

6. <http://europeanspallationsource.se>
7. *Russina M., Mezei F., Kali G.* First Implementation of Novel Multiplexing Techniques for Advanced Instruments at Pulsed Neutron Sources // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2012. V. 340. P. 012018.
8. *Sköld K.* A Mechanical Correlation Chopper for Thermal Neutron Spectroscopy // *Nucl. Instr. Meth.* 1968. V. 63. P. 114–116.
9. *Balagurov A. M.* High Resolution Fourier Diffraction at the IBR-2 Reactor // *Neutron News.* 2005. V. 16. P. 8–12.
10. *Глезер В.* Корреляционные методы в нейтронной спектроскопии по времени пролета // *ЭЧАЯ.* 1972. Т. 4. С. 1125–1142.
11. *Heinonen R. et al.* A Time-Focusing Fourier Chopper TOF Diffractometer for Large Scattering Angles // *Proc. of the Neutron Diffraction Conf. RCN-234.* Petten, 1975. P. 347–359.
12. *Colwel J. F., Miller P. H., Wittemore W. L.* A New High-Efficiency Time-of-Flight System // *Neutron Inelastic Scattering. Conf. Proc. IAEA.* Vienna, 1968. P. 429.
13. *Colwel J. F. et al.* Fourier Analysis of Thermal Neutron Time-of-Flight Data: A High Efficiency Neutron Chopping System // *Nucl. Instr. Meth.* 1969. V. 76. P. 135–149.
14. *Nunes A. C., Nathans R., Schoenborn B. P.* A Neutron Fourier Chopper for Single Crystal Reflectivity Measurements: Some General Design Considerations // *Acta Cryst. A.* 1971. V. 27. P. 284–291.
15. *Nunes A. C.* The Neutron Fourier Chopper in Protein Crystallography // *J. Appl. Cryst.* 1975. V. 8. P. 20–28.
16. *Hiismäki P.* Inverse Time-of-Flight Method // *Neutron Inelastic Scattering. Conf. Proc. IAEA.* Grenoble, 1972. P. 803.
17. *Pöyry H., Hiismäki P., Virjo A.* Principles of Reverse Neutron Time-of-Flight Spectrometry with Fourier Chopper Applications // *Nucl. Instr. Meth.* 1975. V. 126. P. 421–433.
18. *Heinonen R. et al.* A Time Focusing Fourier Chopper Time-of-Flight Diffractometer for Large Scattering Angles // *Proc. of the Neutron Diffraction Conf. RCN-234.* Petten, 1975. P. 347–359.
19. *Hiismäki P. et al.* Experience of the Fourier TOF Neutron Techniques for High Resolution Neutron Diffraction // *Neutron Scattering in the Nineties. Conf. Proc. IAEA.* Vienna, 1985. P. 453–459.
20. *Schröder J. et al.* FSS — a Novel RTOF-Diffractometer Optimized for Residual Stress Investigations // *J. Neutron Res.* 1994. V. 2. P. 129–141.
21. *Kudryashev V. A. et al.* On the Shape of the Diffraction Peaks Measured by Fourier Reverse Time-of-Flight Spectrometry // *Nucl. Instr. Meth. B.* 1995. V. 101. P. 484–492.
22. *Kudryashev V. A. et al.* Phase Errors and Their Influence on the RTOF-Fourier Method // *Ibid.* V. 103. P. 517–522.
23. *Frank I. M., Pacher P.* First Experience on the High Intensity Pulsed Reactor IBR-2 // *Physica B+C.* 1983. V. 120. P. 37–44.
24. *Hiismäki P., Pöyry H., Tiitta A.* Exploitation of the Fourier Chopper in Neutron Diffraction at Pulsed Sources // *J. Appl. Cryst.* 1988. V. 21. P. 349–354.

25. *Aksenov V. L. et al.* The New Fourier Diffractometer at the IBR-2 Reactor: Design and First Results. JINR Commun. E13-92-456. Dubna, 1992.
26. *Balagurov A. M.* High Precision Structural Refinement from High Resolution Fourier Neutron Powder Diffraction Data // Materials Sci. Forum. 1994. V. 166–169. P. 261–266.
27. *Balagurov A. M. et al.* Precision Fourier Neutron Diffraction Study of the High-Temperature Superconductor $Y(^{44}\text{Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. JINR Commun. E14-94-415. Dubna, 1994.
28. *Bokuchava G. D. et al.* Reverse TOF Neutron Study of Residual Stresses in Perforator's Striker // J. Neutron Res. 2001. V. 9. P. 255–261.
29. *Bokuchava G. D. et al.* Neutron Fourier Diffractometer FSD for Internal Stress Analysis: First Results // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. S86–S88.
30. *Radaelli P. G. et al.* Powder Diffraction Instruments // Performance of a Suite of Generic Instruments on ESS, ESS 115-01-T. 2001. P. 41–55.
31. *Aksenov V. L. et al.* Performance of the High Resolution Fourier Diffractometer at the IBR-2 Pulsed Reactor // J. Neutron Res. 1997. V. 5. P. 181–200.
32. *Balagurov A. M., Kudryashev V. A.* Correlation Fourier Diffractometry for Long-Pulse Neutron Sources: A New Concept // 19th Meeting on Collaboration of Advanced Neutron Sources (ICANS XIX). Grindelwald, Switzerland, 2010.
33. *Kudryashev V. A. et al.* Optimization of Detectors in Time-Focusing Geometry for RTOF Neutron Diffractometers // Nucl. Instr. Meth. B. 1994. V. 93. P. 355–361.
34. *Кудряшев В. А. и др.* Детекторная система для дифрактометров высокого разрешения типа SFINKS. Сообщение ЛИЯФ № 1562. Л., 1989.
35. *Mittemeijer E. J., Welzel U.* The “State of the Art” of the Diffraction Analysis of Crystallite Size and Lattice Strain // Z. Kristallogr. 2008. V. 223. P. 552–560.
36. *Aksenov V. L., Balagurov A. M.* Времяпролетная нейтронная дифрактометрия // УФН. 1996. Т. 166. С. 955–986.
37. *Zloказов V. B., Chernyshev V. V.* MR1A — a Program for a Full Profile Analysis of Powder Multiphase Neutron-Diffraction Time-of-Flight (Direct and Fourier) Spectra // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 447.
38. *Aksenov V. L. et al.* Precision Neutron Diffraction Study of the High- T_c Superconductor $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. P. 3966–3973.
39. *Abakumov A. M. et al.* Effect of Fluorination on the Structure and Superconducting Properties of the Hg-1201 Phase // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. P. 385–388.
40. *Lokshin K. A. et al.* Enhancement of T_c in Hg-1223 by Fluorination // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 064511.
41. *Балагуров А. М. и др.* Нейтронографические исследования зависимости атомной структуры высокотемпературных ртутных сверхпроводников от анионного состава и внешнего давления // ЭЧАЯ. 2004. Т. 35. С. 1351–1367.
42. *Balagurov A. M. et al.* Neutron Diffraction Study of Phase Separation in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ Single Crystals // Physica C. 1996. V. 272. P. 277–284.
43. *Pomjakushin V. Yu. et al.* Microscopic Phase Separation in $\text{La}_2\text{CuO}_{4+x}$ Induced by the Superconducting Transition // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. P. 12350–12354.
44. *Babushkina N. A. et al.* // Nature. 1998. V. 391. P. 159–161.

45. Аксенов В. Л., Балагуров А. М., Помякушин В. Ю. Нейтронография легированных манганитов // УФН. 2003. Т. 173. С. 883–887.
46. Balagurov A. M. et al. A-Cation Size and Oxygen Isotope Substitution Effects on $(\text{La}_{1-y}\text{Pr}_y)_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Structure // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 19. P. 215–223.
47. Балагуров А. М. и др. Влияние изотопического состава и микроструктуры на кристаллическое и магнитное фазовое состояние в $\text{R}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ // ЖЭТФ. 2008. Т. 133. С. 605–621.
48. Scardi P., Ortolani M., Leoni M. WPPM: Microstructural Analysis beyond the Rietveld Method // Materials Sci. Forum. 2010. V. 651. P. 155–171.
49. Balagurov A. M. et al. Neutron Scattering Study of Structural and Magnetic Size Effects in NiO // IOP Conf. Ser.: Materials Sci. Engin. 2013. V. 49. P. 012021.
50. Bobrikov I. A. et al. Structural Evolution in LiFePO_4 -Based Battery Materials: *In-Situ* and *Ex-Situ* Time-of-Flight Neutron Diffraction Study // J. Power Sources. 2014. V. 258. P. 356–364.
51. Bokuchava G. D. et al. Residual Stress Investigations in Austenitic Steel Samples with Different Degree of Low Cycle Fatigue // Textures and Microstructures. 1999. V. 33. P. 279–289.
52. Аксенов В. Л. и др. Исследование внутренних механических напряжений в материалах и изделиях на фурье-дифрактометре высокого разрешения ФДВР на реакторе ИБР-2 // Конф. РСНЭ-97. Дубна, 1997. Т. 1. С. 69.
53. Kudryashev V. A., Trounov V. A., Mouratov V. G. Improvement of Fourier Method and Fourier Diffractometer for Internal Residual Strain Measurements // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 1138–1140.
54. Kuzmin E. S. et al. Detector for the FSD Fourier-Diffractometer Based on $\text{ZnS}(\text{Ag})/{}^6\text{LiF}$ Scintillation Screen and Wavelength Shifting Fiber Readout // J. Neutron Res. 2002. V. 10. P. 31–41.
55. Бокучава Г. Д. и др. Нейтронный фурье-дифрактометр ФСД для исследования механических напряжений в материалах и промышленных изделиях // Поверхность. 2010. Т. 11. С. 9–21.
56. Трунов В. А. и др. Дифрактометр высокого разрешения мини-СФИНКС. Сообщение ЛИЯФ № 1277. Л., 1987.
57. Drozdov V. A., Butenko V. A., Prihodko V. I. A Multi-DSP System for the Neutron High Resolution Fourier Diffractometer // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1998. V. 45. P. 1928.
58. Levchanovskiy F. V., Murashkevich S. M. The Data Acquisition System for Neutron Spectrometry — a New Approach and Implementation // Proc. of XXIV Intern. Symp. on Nuclear Electronics & Computing (NEC'2013). Dubna, 2013. P. 176–179.