

Федеральное агентство по образованию  
Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет)

---

**Ядерно-физические методы решения  
задач прикладной физики  
конденсированного состояния  
Лабораторный практикум**

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»  
в качестве пособия для студентов высших учебных заведений*

Под редакцией доктора технических наук, профессора  
В. Т. Самосадного

Москва 2008

УДК 539.1 (076.5).  
ББК 22.38 я7  
ЯЗ4

Ядерно-физические методы решения задач прикладной физики конденсированного состояния: Лабораторный практикум / Под ред. В.Т. Самосадного. М.: МИФИ, 2008. 112 с.

Авторы: Н.В.Бойко, И.А.Евстюхина, В.Ю.Милосердин, А.Ю.Мищенко, В.Ф.Петрунин, С.Г.Рудаков, В.Т.Самосадный, А.В.Федотов

Практикум посвящен применению ядерно-физических методов исследования структуры и свойств вещества для решения задач прикладной физики конденсированного состояния. Содержит описание шести лабораторных работ. В описание каждой лабораторной работы входят теоретические сведения, необходимые для ее проведения, экспериментальная часть, контрольные вопросы.

Пособие предназначено для студентов, специализирующихся в области ядерной физики и ядерных технологий по специальности «Физика кинетических явлений».

Подготовлено в рамках инновационной образовательной программы МИФИ.

Рецензент канд. физ.-мат. наук, доц., Ю.П. Добрецов.

ISBN 978-5-7262-1045-2

© *Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет), 2008*

## Содержание

Указания по выполнению лабораторной работы.	4
Введение	5
Лабораторная работа 1. Ядерный магнитный резонанс	7
Лабораторная работа 2. Изучение структурных дефектов в твёрдых телах методом измерения времени жизни позитронов	29
Лабораторная работа 3. Структурная нейтронография	53
Лабораторная работа 4. Исследование магнитных свойств ферромагнетиков методом вращения спина мюонов	76
Лабораторная работа 5. Изучение методики ЯГР-спектроскопии с регистрацией вторичного характеристического излучения	87
Лабораторная работа 6. Применение эффекта Мессбауэра для определения толщины сверхпроводящего покрытия	96
Список литературы	110

## Указания по выполнению лабораторной работы.

При подготовке к лабораторной работе студент обязан внести в лабораторный журнал: название работы и ее цель, принципиальную и рабочую схемы установки, теоретическую часть, основные расчетные формулы и формулы для оценки погрешностей, используемые методы, оборудование, материалы.

При выполнении задания студент должен быть сосредоточен, внимателен и осторожен при работе с установками или отдельными их деталями. Он должен руководствоваться правилами техники безопасности и мерами предосторожности, указанными в описаниях. Выполнение задания требует от студента отчетливого представления о тех действиях, которые необходимо произвести при работе с установками, причем в том порядке, который рекомендуется в описаниях.

В процессе измерений следует систематически и аккуратно записывать результаты в лабораторный журнал. Результаты, как правило, заносятся в таблицы, форма которых приведена в описаниях работ. Все факторы, способные оказать влияние на точность измерений, должны быть записаны. В тех случаях, когда это рекомендуется, графические построения необходимо производить в процессе работы.

Выполнение работы заканчивается составлением краткого отчета (заключения), в котором следует указать:

- 1) что и каким методом исследовалось или определялось;
- 2) какой результат и с какими погрешностями (абсолютными и относительными) был получен;
- 3) краткое обсуждение полученных результатов (соответствуют ли полученные результаты теоретическим предсказаниям или табличным данным, если нет, то какова возможная причина этого несоответствия и т.п.);
- 4) анализ погрешностей (указать, каков характер погрешностей результатов, приборный или случайный, какие из непосредственно измеряемых величин вносят наибольший вклад в погрешность результата).

## Введение

Настоящий лабораторный практикум посвящен применению ядерно-физических методов для решения прикладных задач физики конденсированного состояния. Эти методы нашли широкое применение для решения разнообразных задач физики, в которых требуется знание структуры, свойств и состава вещества на микроскопическом уровне. В качестве примеров использования ядерно-физических методов рассмотрены: метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) для исследования магнетодиэлектриков, метод аннигиляции позитронов для диагностики структурных дефектов в веществе, метод вращения спина мюона для определения параметров магнитной текстуры и магнитной неоднородности в ферромагнитных металлах, метод структурной нейтронографии для исследования структур кристаллических материалов, а также метод ЯГР для исследования свойств приповерхностных слоев вещества и для изучения свойств сверхпроводящих покрытий.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) нашел широкое применение в исследовании разнообразных электроизоляционных материалов. Его преимущества – возможность прецизионного исследования магнитных свойств материала, а в некоторых случаях – и его элементного состава.

Метод аннигиляции позитронов основан на изменении характеристик аннигиляции в зависимости от структурных дефектов вещества и позволяет с малой погрешностью определять концентрацию дефектов и диагностировать их тип.

Метод структурной нейтронографии, основанный на изучении особенностей когерентного упругого рассеяния нейтронов, нашел весьма широкое применение в различных задачах физики конденсированного состояния, исследований в области магнетизма, фазовых превращений, распределения разнообразных примесей, свойств наноматериалов. Его главное преимущество – возможность исследовать материалы, содержащие легкие элементы, относительно массивные образцы, а также в независимости характеристик рассеяния нейтронов от величины заряда рассеивающего ядра.

Отличительная особенность и преимущества метода вращения спина мюонов- возможность получения экспрессной информации о

разнообразных свойствах массивных образцов материалов вне зависимости от их состава, качества обработки поверхности и других факторов.

Наконец, главная особенность метода ЯГР – высокая чувствительность к изменениям в ближнем порядке, что может быть использовано для широкого класса исследований в материалах. В особенности малы ограничения на использование метода ЯГР в случае применения методики с регистрацией характеристического рентгеновского излучения, поскольку в этой методике отсутствуют ограничения на толщину поглотителя и качество обработки его поверхности. В связи с этим в практикум включена работа по исследованию приповерхностных слоев материала методом ЯГР с регистрацией характеристического излучения.

Лабораторные работы по ядерно-физическим методам исследования структуры и свойств вещества требуют применения специальных методов обработки результатов измерений на компьютере. Поэтому там, где это необходимо, описания работ снабжены подробными инструкциями по порядку обработки полученных результатов.

# Лабораторная работа 1.

## Ядерный магнитный резонанс

**Цель работы:** ознакомить студентов с физическими основами метода ЯМР и основными параметрами ЯМР-спектров и практически определить некоторые важнейшие ЯМР параметры оксидных магнетиков на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

### Теоретическая часть

#### *Введение*

Метод ЯМР основан на явлении ядерного магнитного резонанса, которое в общем виде можно определить как резонансное поглощение энергии высокочастотного электромагнитного поля системой ядер, находящихся в постоянном внешнем магнитном поле.

ЯМР, открытый в середине 1940-х годов, развивается бурными темпами и получил широкое применение в химии, химической физике, биофизике, физике твёрдого тела, медицине, фармакологии, пищевой промышленности, агрохимии и т.д. Разработано множество оригинальных методик, стабильность и разрешение аппаратуры возросли на четыре порядка, на столько же увеличилась эффективная чувствительность. Всё это привело к тому, что метод ЯМР в настоящее время является одним из наиболее мощных и перспективных ядерно-физических методов исследования.

#### *Система ядерных спинов в постоянном магнитном поле*

Рассмотрение важнейших физических аспектов ЯМР удобно проводить поэтапно, начав с анализа поведения системы ядер, обладающих отличным от нуля спином (системы спинов) в постоянном магнитном поле, затем – при наложении внешнего вращающегося поля, рассмотреть некоторые методические и технические аспекты применения ЯМР.

Любое ядро с отличным от нуля спином  $\vec{I}$  обладает полным механическим моментом  $\vec{a}$ , а, следовательно, и магнитным моментом  $\vec{\mu} : \vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$ , где  $\gamma$  – гиромагнитное отношение.

В постоянном магнитном поле  $\vec{H}_0$  магнитный момент  $\vec{\mu}$  обладает энергией  $E = -\vec{\mu}\vec{H}_0$ . Соответствующий член гамильтониана  $H_{\text{маг}} = -\gamma\sigma_i H_{0i} / 4\pi$ , где  $\sigma_i$  - матрица Паули ( $i=1,2,3$ ). Из вида члена гамильтониана, зависящего от магнитного поля, следует, что в общем случае этот член не коммутирует с операторами  $\sigma_i$ . Это означает, что данные операторы и их средние значения должны изменяться во времени. На классическом языке это соответствует вращению спина в поле, направление которого не совпадает с направлением спина, поскольку коммутатор отличен от нуля только для членов, у которых компонент поля  $H_{0k}$  не совпадает с направлением компонента спина. Например, в поле, направленном по оси  $Z$ , определенные значения имеют только компоненты  $\sigma_3$  (эта матрица диагональна). Матрицы  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  не диагональны, поэтому не коммутируют с гамильтонианом, вследствие чего и средние значения компонентов спина, направленные по осям  $X$  и  $Y$ , изменяются во времени. Система уравнений, описывающая это изменение, имеет вид:

$$\begin{aligned} d\sigma_1/dt &= \gamma H_0 \sigma_2; \\ d\sigma_2/dt &= -\gamma H_0 \sigma_1. \end{aligned}$$

При классическом рассмотрении эта система эквивалентна уравнению Лармора:

$$d\vec{\sigma}/dt = \gamma h[\vec{\sigma}; \vec{H}]/2\pi.$$

В случае постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ , направленного по оси  $Z$ , выражение для энергии магнитного момента ядра имеет вид:  $E = -\gamma H_0 I_z h/2\pi$  и, поскольку число проекций спина равно  $2I+1$ , наблюдается  $2I+1$  энергетических уровней, причем заселенность уровней в соответствии с законом Больцмана будет тем выше, чем ниже энергия состояния. Разность энергий соседних уровней равна  $\gamma H_0 h/2\pi$ . Если систему спинов, находящихся в постоянном магнитном поле  $\vec{H}_0$ , подвергнуть воздействию электромагнитного поля с частотой  $\varpi_0$ , удовлетворяющей условию:



$$\omega_0 = \gamma H_0, \quad (1.1)$$

то, благодаря тому, что система спинов может поглотить резонансную энергию, станет возможным переход между состояниями с разной заселенностью. Отметим, что, поскольку в резонансных переходах действуют правила отбора  $\Delta I_z = 0; \pm 1$ , то данная частота характеризует переход между двумя любыми соседними уровнями, для которых проекция спина на ось  $Z$  отличается на единицу. Схема уровней энергии для ядер со спином  $I=1/2$  в постоянном магнитном поле показана на рис. 1.1.

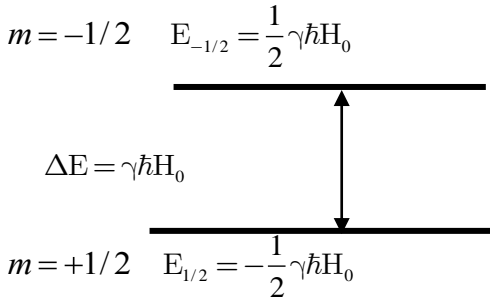


Рис.1.1. Уровни энергии ядер со спином  $I=1/2$  в постоянном магнитном поле.

Данная схема иллюстрирует тот факт, что один из уровней (в случае ядра с  $I=1/2$  – тот, для которого  $I_z=+1/2$ ), обладает наименьшей энергией, и, следовательно, наибольшей заселенностью в равновесном состоянии. Следует подчеркнуть, что в отсутствие поперечного поля переходы из одного состояния в другое запрещены, поскольку нарушают равновесие системы. Радиочастотное поле, изменяющееся в соответствии с законом  $H_1(t) = H_{10} \cdot (\vec{n}_y \sin \omega t + \vec{n}_x \cos \omega t)$ , где  $\vec{n}_y$  и  $\vec{n}_x$  – орты векторов координатных осей  $Y$  и  $X$ , называется вращающимся. Подробнее поведение спинов ядер во вращающемся магнитном поле будет рассмотрено ниже.

Поскольку экспериментатор не может работать с одним изолированным спином, а лишь с макроскопическим образцом, содержащим большое число ядер, обладающих спинами и взаимодейст-

вующих друг с другом и с решеткой образца, рассмотрим поведение системы спинов во внешнем постоянном магнитном поле  $H_0$ . Далее для определенности будем полагать  $I=1/2$  (см. рис 1.1).

Обозначим общее число спинов через  $N$ , число спинов на нижнем энергетическом уровне  $N_+$ , а число спинов на верхнем энергетическом уровне  $N_-$ . Очевидно, что  $N_- + N_+ = N$ . Соотношение заселенностей уровней будет определяться фактором Больцмана

$$N_+ / N_- = \exp(\Delta E / kT) = \exp(\gamma H_0 \hbar / kT) \quad (1.2)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – абсолютная температура. Отметим, что для реальных условий эксперимента (кроме самых низких температур  $T \approx 1\text{К}$ ) показатель степени в экспоненте (1.2) очень мал, поэтому отношение  $N_+ / N_-$  лишь незначительно отличается от единицы. Так, в поле 1Тл для протонов при  $T=300\text{ К}$  величина  $\gamma H_0 \hbar / kT = 10^{-5}$ . Отсюда, разложив экспоненту в ряд и ограничившись первыми двумя членами, получим:

$$N_+ / N_- = 1 + \gamma H_0 \hbar / kT = 1 + 10^{-5}.$$

Следует подчеркнуть, что наблюдение такого малого эффекта требует, безусловно, макроскопического количества ядер, которое в дальнейшем будем называть спиновой подсистемой и, как правило, магнитного поля с достаточно большой величиной индукции, чтобы «развести» энергетические состояния с различными значениями спинов на достаточно большую величину энергетического интервала.

### ***Резонансное поглощение энергии***

Рассмотрим двухуровневую систему, содержащую  $N$  ядер со спином  $I=1/2$ . Под воздействием переменного поля резонансной частоты будут происходить вынужденные переходы ядер с нижнего уровня на верхний с поглощением энергии высокочастотного поля и обратные – с выделением кванта энергии  $h\nu$ , при этом вероятности переходов в единицу времени –  $w$  (коэффициенты Эйнштейна) для одного ядра в обе стороны равны между собой в том

случае, если отсутствует передача энергии от данной подсистемы спинов окружающим их ядрам. Однако, в силу того, что равновесное значение намагниченности ядер во внешнем магнитном поле отлично от нуля, эти коэффициенты не равны друг другу, а подчиняются соотношению:  $N_+(0)/N_-(0) = w_-/w_+$ . Например, число ядер, покинувших нижний уровень и попавших на верхний в единицу времени, будет равно произведению  $w_+$  на заселенность нижнего уровня  $N_+$  (аналогично – и для верхнего уровня). Вследствие малого, но конечного избытка спинов на нижнем уровне, число переходов снизу вверх в единицу времени будет превышать число переходов в обратном направлении, что приведет к поглощению энергии высокочастотного поля и постепенному установлению равновесного значения заселенностей. В самом деле, скорость изменения заселенности нижнего уровня:

$$dN_+/dt = w_-N_- - w_+N_+ + W(N_- - N_+),$$

где член  $w_-N_-$  – число ядер, перешедших в единицу времени с верхнего уровня на нижний, второй член,  $w_+N_+$  – число ядер, покинувших нижний уровень в единицу времени,  $W$  – вероятность перехода с одного уровня на другой под действием внешнего поля. Аналогично:

$$dN_-/dt = w_+N_+ - w_-N_- + W(N_+ - N_-).$$

Если ввести величину  $n$  – разность заселенностей уровней  $n = N_+ - N_-$ , то можно получить:

$$dn/dt = -n(w_+ + w_-) - 2Wn + n_0(w_+ + w_-).$$

При  $W/(w_+ + w_-) \ll 1$  решение этого уравнения имеет вид:

$$n(t) = n_0(1 - \exp(-(w_+ + w_-)t)) = n_0(1 - \exp(-t/T_1)), \quad (1.3)$$

где  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации, а  $n_0 = (N_+ + N_-)(w_+ - w_-)/(w_+ + w_-)$  представляет собой равновесное значение разности заселенностей. Из формулы (1.3) видно, что, каковы бы ни были условия эксперимента в слабом магнитном

поле, разность заселенностей уровней из-за обмена спиновой подсистемы энергией с решеткой стремится к равновесному значению. Этот эффект называется насыщением. Величина  $n_0$  стремится к нулю в том случае, если обмен энергией с решеткой отсутствует. Следовательно, время спин-решеточной релаксации – это время, за которое разность заселенностей уровней не находящейся в равновесии с решеткой спиновой подсистемы убывает в  $e$  раз.

Наряду с процессом восстановления равновесного значения магнитного момента ядер во всей решетке имеет место также промежуточная стадия восстановления равновесия: поперечные компоненты магнитного момента стремятся к нулю за несколько меньшее время, чем продольные. Действительно, в спиновой подсистеме существуют взаимодействия спинов друг с другом, поскольку окружающие данное ядро магнитные моменты создают на нем локальные магнитные поля, а, так как они случайны, магнитные поля на различных ядрах различны. Это приводит к расфазировке прецессионной картины в поперечном поле, и, следовательно, к затуханию колебаний поперечных компонентов магнитного момента за время, меньшее, чем  $T_1$ . Обычно считают закон затухания этих компонентов экспоненциальным и характеризуют временем спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Важно подчеркнуть, что, если нет резонансного насыщения, то процесс спин-спиновой релаксации происходит без обмена энергией с остальной системой и характеризуется временем  $T_2$  порядка  $2\pi r^3 / (\gamma^2 h)$ . Если наблюдение сигнала ЯМР происходит в условиях, близких к резонансному поглощению энергии, то передачей энергии пренебрегать нельзя, и время  $T_2$  приближается к  $T_1$ , хотя и не равно ему.

### *Поведение системы спинов в переменном магнитном поле*

Выберем систему координат  $OXYZ$  так, чтобы ось  $OZ$  совпадала с направлением поля  $\vec{H}_0$ . Тогда поперечные компоненты магнитного момента  $\vec{\mu}$  будут прецессировать вокруг направления  $\vec{H}_0$ . Закон прецессии описывается уравнением Лармора:

$d\vec{\mu} / dt = \gamma[\vec{\mu} ; \vec{H}_0]$ . Приложим теперь к магнитному моменту  $\vec{\mu}$  поле  $\vec{H}_1$ , вектор которого вращается в плоскости  $OXY$  вокруг оси  $OZ$  с частотой  $\vec{\omega}$  в ту же сторону, что и прецессирующий момент  $\vec{\mu}$ . Можно показать, что описать поведение ядра во вращающемся поле удобно путем введения вращающейся системы координат (ВСК), в которой оси  $X'$  и  $Y'$  прецессируют вокруг направления  $Z$  с частотой изменения магнитного поля. В этом случае магнитное поле  $\vec{H}_1$  должно быть заменено на некоторое эффективное поле  $\vec{H}_1 + \vec{\omega} / \gamma$ . Выберем вращающуюся систему координат  $OX'Y'Z$  таким образом, что вектор  $\vec{H}_1$  неподвижен. В такой системе координат уравнение Лармора запишется в виде:

$$d\vec{\mu} / dt = \gamma[\vec{\mu} ; \vec{H}_0 + \vec{H}_{\text{эфф}}]. \quad (1.4)$$

Из уравнения (1.4) видно, что магнитный момент в ВСК прецессирует вокруг направления поля  $\vec{H}_{\text{эфф}} + \vec{H}_0$  с угловой частотой, отвечающей модулю этого поля. В случае  $\vec{H}_0 = -\vec{\omega} / \gamma$   $\vec{H}_0$  в точности скомпенсировано, и прецессия происходит в поле  $\vec{H}_1$ , которое, в свою очередь вращается вокруг оси  $Z$ . Следовательно, прикладывая к магнитному моменту ядра магнитное поле  $\vec{H}_1$  даже небольшой величины в течение некоторого промежутка времени, мы можем повернуть  $\vec{\mu}$  на любой угол относительно  $\vec{H}_0$ , в частности, ориентировать его противоположно направлению поля.

Это справедливо и для суммарного магнитного момента  $\vec{M}$  образца, который есть сумма всех элементарных магнитных моментов  $\vec{\mu}$ . Если путем подачи переменного поля  $\vec{M}$  вывести из равновесного состояния, то после выключения поля элементарные магнитные моменты  $\vec{\mu}$  будут стремиться занять равновесное положение, т.е. спиновая система будет релаксировать. В любой мо-

мент времени  $\vec{M}$  можно определить компонентами по осям  $OX, OY, OZ$  (ось  $OZ$  выбирается вдоль направления внешнего постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$ ) -  $M_x, M_y, M_z$ . Уравнения, описывающие их изменение во времени, должны учитывать:

- прецессию поперечных компонентов в эффективном поле;
- релаксацию продольного компонента со скоростью  $1/T_1$ ;
- релаксацию поперечных компонентов со скоростью  $1/T_2$ .

Ф.Блох предложил феноменологические уравнения, описывающие изменение магнитного момента ядер в следующем виде:

$$\begin{aligned} d\vec{M}/dt = \gamma[\vec{M};(\vec{H}_{\text{эфф}} + \vec{H}_0)] + \\ + (M_0 - M_z)\vec{k}/T_1 - (M_x\vec{i} + M_y\vec{j})/T_2. \end{aligned} \quad (1.5)$$

В формуле (1.5) первое слагаемое правой части описывает прецессию, второе – релаксацию продольного компонента, а третье – релаксацию прецессирующих компонентов. Из определения величин  $T_1$  и  $T_2$  видно, что эти два параметра являются одними из наиболее структурно-чувствительных, а поэтому представляют особый интерес для экспериментатора. Поэтому рассмотрим подробнее экспериментальные возможности их определения.

### ***Практическая реализация метода ЯМР.***

#### ***Методики ЯМР***

В экспериментах, реализующих метод ЯМР, как правило, используются две методики: стационарная (непрерывная) и импульсная. В обеих методиках образец помещается во внешнее постоянное магнитное поле  $\vec{H}_0$ . В стационарном методе переменное поле  $\vec{H}_1$  подается непрерывно: резонанс, соответствующий условию  $\omega_0 = \gamma H_0$ , осуществляется путем изменения либо  $\omega_0$ , либо  $H_0$ , при этом контролируется поглощение образцом энергии переменного поля. В импульсном ЯМР ядра возбуждаются короткими им-

пульсами, при этом регистрируется отклик спиновой системы по так называемым сигналам "спада свободной индукции", или "спинового эха". Импульсный метод является более информативным, экспрессным и перспективным с точки зрения совершенствования методик эксперимента. Наиболее заметный недостаток импульсного метода – в том, что возбуждаемая широкая полоса частот вследствие конечной длительности возбуждающих импульсов ( $\Delta f \approx 1/t_u$ ) не позволяет напрямую использовать этот метод для спектроскопии тонких линий в жидкостях и газах. Однако развитая в настоящее время фурье-спектроскопия ЯМР, при которой коротким импульсом возбуждают все линии сложного спектра, а затем, производя фурье-преобразование спада сигнала во времени, получают частотную зависимость амплитуды сигнала. Следовательно, частотный спектр, получаемый при фурье-анализе свободен от паразитных сигналов, что позволяет приблизить импульсную ЯМР-методику к стационарной по разрешению. При исследовании же твердых тел, в которых сильные связи атомов между собой и с решеткой приводят к значительному уширению линий спектра, частотное разрешение при реальных длительностях возбуждающих импульсов ( $t_u$ -10 мкс) оказывается вполне достаточным. В данной работе исследования будут производиться импульсным методом, поэтому остановимся на нем подробнее.

Вместо вращающегося магнитного поля  $\vec{H}_1$ , которое создать довольно трудно, используется переменное магнитное поле соленоида (рис.1.2), к зажимам которого приложено переменное напряжение.

Образующееся внутри соленоида переменное магнитное поле  $\vec{H}_1$  направлено вдоль оси соленоида  $OX$ . Однако такое поле можно представить в виде суммы двух вращающихся в одной плоскости  $OXY$ , но в противоположные стороны полей  $\vec{H}_1^{(a)}(t)$  и  $\vec{H}_1^{(b)}(t)$ . Поскольку плоскость  $OXY$  перпендикулярна оси  $Z$ , вдоль которой направлено постоянное поле  $\vec{H}_0$ , один из этих компонентов, вращающийся в "нужную" сторону (на рис.1.2

это  $\vec{H}_1^{(b)}(t)$ , будет играть роль вращающегося возбуждающего поля, другой компонент влияния на спиновую систему оказывать не будет. Причина этого заключается в том, что при приближении к резонансу замедлять прецессию спинов в постоянном поле будет только тот его компонент, для которого вектор  $\vec{\omega}$  направлен в противоположную от постоянного поля сторону. Таким образом, для возбуждения ЯМР в образце достаточно соленоид с образцом расположить между полюсами магнита так, чтобы ось соленоида была перпендикулярна полю  $\vec{H}_0$ , а к зажимам соленоида приложить напряжение нужной частоты и мощности. Разумеется, такой способ возбуждения спиновой системы пригоден и для стационарной методики.

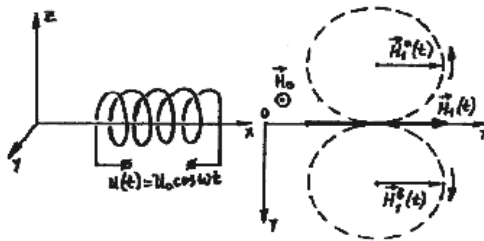


Рис.1.2. Вращение спинов

Выше уже было показано, что, прикладывая возбуждающее вращающееся поле  $\vec{H}_1$  резонансной частоты в течение некоторого промежутка времени  $t_{ин}$ , можно отклонить суммарную намагниченность  $\vec{M}$  от равновесного положения на некоторый угол  $\theta$ , который определяется из соотношения, аналогично основному условию резонанса:  $\theta = \gamma H_1 t_{ин}$ , где  $t_{ин}$  - длительность импульса. При определенной величине поля  $H_1$ , варьируя  $t_{ин}$ , можно повернуть  $\vec{M}$ , например, на  $180^\circ$  относительно равновесного положения, т.е. против поля (такой импульс принято называть 180-градусным),



или, например, на  $90^\circ$ , т.е. "уложить" в плоскость  $Ox'y'$  вращающейся системы координат (90-градусный импульс). В первом случае после окончания действия возбуждающего импульса продольный компонент намагниченности будет:  $M_z = -M_0$

В соответствии с формулой (1.5)  $M_z$  будет релаксировать к равновесному положению  $M_0$  с характеристическим временем продольной релаксации  $T_1$  и спустя время  $\approx 5T_1$  систему можно считать полностью пришедшей к равновесному состоянию. Во втором случае, если, например, поле  $\vec{H}_1$  было приложено вдоль оси  $Ox'$  ВСК (см.рис.1.3), то сразу по окончании действия возбуждающего импульса компоненты момента в ВСК будут:  $M_z = 0$ ,  $M_{x'} = 0$ ,  $M_{y'} = M = |\vec{M}_0|$

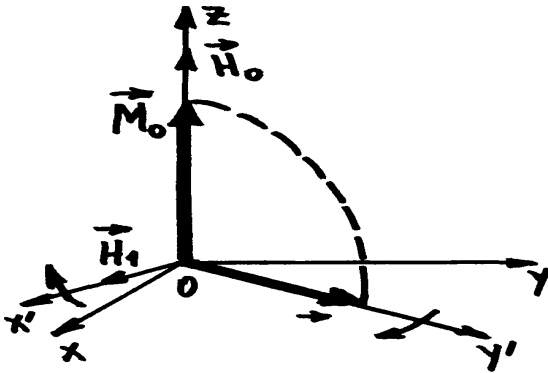


Рис.1.3. Вращающаяся система координат

В соответствии с уравнением (1.5) поперечный компонент  $\vec{M}$  будет релаксировать с характеристическим временем поперечной (спиновой) релаксации

$T_2$ . В лабораторной же системе координат вектор  $\vec{M}$  будет прецессировать с частотой  $\omega_0$  в плоскости  $OXY$ , т.е. пересекать плоскости витков соленоида (см.рис.1.2) а, следовательно наводить на его зажимах переменную ЭДС с частотой  $\varpi_0$  и спадающую по амплитуде. Подключив сразу же по окончании возбуждающего импульса к клеммам соленоида чувствительный приемник, можно

зарегистрировать этот сигнал спада свободной индукции (ССИ), огибающая которого показана на рис.1.4 сплошной линией. Однако спад сигнала ССИ будет происходить с характеристическим временем, обозначенным  $T_2^*$ , причем  $T_2^* < T_2$ , так как уменьшение суммарной проекции на ось элементарных магнитных моментов ядер будет происходить не только вследствие процессов поперечной релаксации, а и вследствие расфазировки спиновой системы в плоскости  $Ox'y'$  объясняемой неодинаковой частотой прецессии всех спинов (из-за обязательной неоднородности поля  $\vec{H}_0$  по образцу).

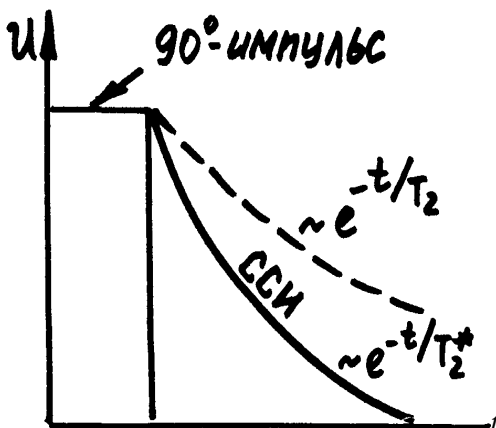


Рис.1.4.Спад сигнала индукции  $U$  в зависимости от времени  $t$

Избежать влияния неоднородности поля по образцу можно, реализовав методику так называемого «спинового эха», которое еще будучи студентом открыл Эрвин Хан в 1950 году, войдя тем самым в мировую науку. Она заключается в том, что на спиновую систему воздействуют последовательностью импульсов переменного поля и по сигналу спада магнитной индукции наблюдают отклик спиновой системы на это воздействие. Нагляднее всего это проиллюстрировать на примере так называемой последовательности Карра – Парселла.

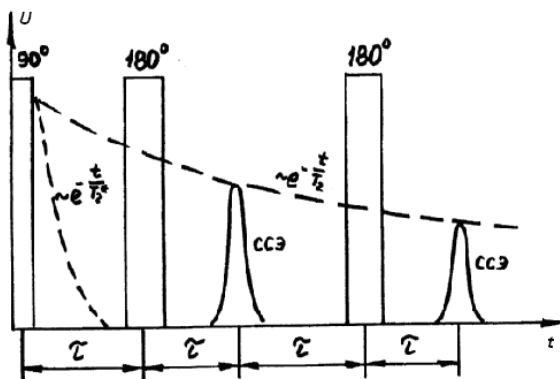


Рис.1.5. Последовательность Карра- Парселла

Первый импульс в этой последовательности должен обладать следующими свойствами: частота переменного поля равна резонансной, а амплитуда его колебаний удовлетворяет условию:  $\gamma H_1 t_{\pi} = \pi/2$  (такой импульс называется 90-градусным). Если спустя время  $\tau$  после этого импульса подать 180-градусный импульс, то спустя время  $\tau$  после прихода этого сигнала спиновая система вырабатывает еще один сигнал – сигнал спинового эха (ССЭ), причем амплитуда его будет уменьшаться с ростом  $\tau$  с характерным временем поперечной релаксации  $T_2$  и не будет зависеть от неоднородности поля  $H_0$ . Рассмотрим образование ССЭ подробнее.

После воздействия  $90^\circ$  импульса, приложенного вдоль оси ВСК, полная намагниченность  $\vec{M}$  направлена вдоль оси  $OY'$  ВСК, т.е. в лабораторной системе координат  $\vec{M}$  будет вращаться в плоскости  $OXY$  с частотой  $\omega_0$  (рис.1.6, а). Однако из-за неоднородности поля  $H_0$  по объему образца, как было показано выше, будет происходить расфазировка магнитных моментов, а, следовательно, быстрое уменьшение суммарного магнитного момента  $\vec{M}$ . В ВСК это будет выглядеть как веерообразное "расползание" магнитных моментов в плоскости  $OX'Y'$  (рис.1.6, б), а приемное устройство

зафиксирует спад свободной индукции. Если теперь в момент времени  $\tau$  приложить поле  $\vec{H}_1$  вдоль, например, той же оси  $OX'$  вдвое большей величины или в течение вдвое большего промежутка времени, т.е.  $180^\circ$  импульс, то под действием этого импульса каждый из векторов намагниченности поворачивается на  $180^\circ$  вокруг оси  $OX'$  (рис.1.6, в). Поскольку после такого поворота магнитные моменты продолжают прецессировать в том же направлении, что и до поворота на  $180^\circ$  (т.к. направление прецессии определяется направлением постоянного поля  $\vec{H}_0$ , которое остается неизменным), нетрудно увидеть, что неоднородность поля  $\vec{H}_0$ , приведшая к расфазировке спиновой прецессии теперь будет ее фазировать (рис.1.6, г) ,и в момент времени  $2\tau$  все магнитные моменты окажутся совпадающими по фазе и направленными вдоль отрицательного продолжения оси  $OY'$  (рис.1.6, д). Возрастающий вследствие этой фазировки суммарный магнитный момент  $\vec{M}$ , прецессируя в плоскости  $OXY$ , наведет в соленоиде ЭДС, максимум которой будет наблюдаться в момент времени  $2\tau$  – сигнал спинового эха (ССЭ). Величина магнитного момента  $M$ , а, следовательно, и амплитуда наведенной ЭДС будет меньше этих же величин в момент окончания первого,  $90^\circ$  импульса, так как  $\vec{M}$ , прецессируя в плоскости  $OXY$ , будет релаксировать к равновесному положению с характеристическим временем  $T_2$  поперечной релаксации благодаря спин-спиновому взаимодействию, поэтому амплитуда ССЭ зависит от  $\tau$  следующим образом:

$$A = A_0 \exp(-2\tau/T_2). \quad (1.6)$$

После момента  $2\tau$  будет наблюдаться расфазировка спинов, и ССЭ быстро спадет до нуля (рис.1.6, е). Попутно заметим, что, если, например, в момент времени  $3\tau$  воздействовать на систему еще одним  $180^\circ$  импульсом, то в момент  $4\tau$  вновь будет наблюдаться ССЭ и так далее. Новую последовательность возбуждающих импульсов можно подавать не ранее, чем через промежуток времени  $5T_1$  после последнего импульса данной серии - лишь к этому вре-

мени спиновую систему можно считать полностью релаксировавшей к равновесному состоянию.

Из формулы (1.6) видно, что для измерения времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  достаточно измерить две амплитуды ССЭ при различных  $\tau$ . На практике, разумеется, несложно провести большее число измерений для увеличения точности.

Для измерения времени продольной (спин-решеточной) релаксации  $T_1$  сначала необходимо подать на спиновую систему  $180^\circ$  импульс, после которого  $\vec{M}$  окажется ориентированным против поля  $\vec{H}_0$ . Спустя время  $\tau$  величину уменьшенного вследствие процессов продольной релаксации момента  $M$  можно определить, подав  $90^\circ$  импульс и тем самым повернув  $\vec{M}$  так, что он не будет прецессировать в плоскости ОХУ. Такую последовательность обозначают  $180^\circ - \tau - 90^\circ$ . Измеряя амплитуду спада свободной индукции сразу после  $90^\circ$  импульса при различных  $\tau$ , можно вычислить  $T_1$ , пользуясь выражением:  $A = A_0(1 - 2\exp(-\tau/T_1))$ .

Для снятия частотного ЯМР-спектра образца необходимо изменить зависимость амплитуды отклика спиновой системы от частоты возбуждающих радиочастотных импульсов при неизменном  $\tau$ .

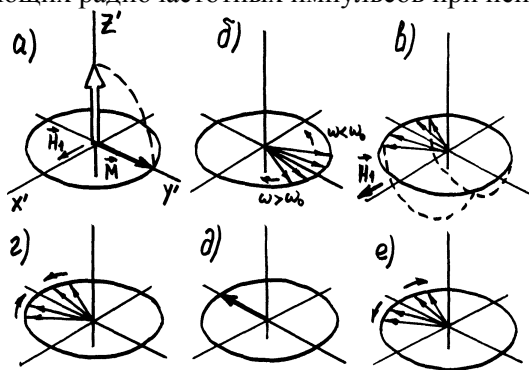


Рис.1.6. Образование сигнала спинового эха.

## Экспериментальная часть

Одна из наиболее важных возможностей метода ЯМР – получение структурной информации при исследовании твердых тел. Этот метод обладает рядом специфических возможностей при определении взаимного расположения легких ядер, выборе правильных структурных моделей, уточнении симметрии кристаллической структуры, выявлении и определении характера внутренней подвижности в твердых телах и др. К достоинствам ЯМР в этом направлении относятся сравнительная простота аппаратуры и экспериментальной методики, а также возможность получения структурной информации при работе с легкими ядрами. Например, при исследовании структуры кристаллов с обособленными двухспиновыми системами с помощью метода ЯМР можно определить расстояние между соседними атомами, а также их ориентацию относительно кристаллографических осей. Это возможно потому, что каждое из ядер "  $i$  " создает в месте расположения своего соседа "  $j$  ", находящегося на расстоянии  $\vec{r}_{ij}$ , статическое магнитное поле, компонент которого, параллельный внешнему магнитному полю  $\vec{H}_0$ , определяется выражением:  $h_{лок} = \pm 2\mu r_{ij}^{-3} (3\cos^2 \theta_{ij} - 1)$ , где:  $h_{лок}$  – напряженность локального магнитного поля,  $\theta_{ij}$  – угол между направлением вектора дипольного момента ядра и радиусом-вектором, соединяющим данное ядро,  $i$ , с точкой, где находится ядро  $j$ ,  $\mu$  – магнитный дипольный момент ядра.

Знак "+" или "-" зависит от того, параллелен или антипараллелен полю  $\vec{H}_0$  спин  $i$ -го ядра. Следовательно, ЯМР спектр "  $j$ -х " ядер будет представлять собой дублет с расстоянием между компонентами, равным:  $\Delta H = 2\mu r_{ij}^{-3} (3\cos^2 \theta_{ij} - 1)$ .

Измеряя это расстояние  $\Delta H$  в зависимости от угла поворота кристалла относительно направления поля  $\vec{H}_0$ , можно определить  $\vec{r}_{ij}$  и  $\theta_{ij}$  для данного кристалла.

Важную информацию дает метод ЯМР при исследовании фазовых переходов в кристаллах. Особенно это относится к исследованию ядер, обладающих квадрупольным моментом. Поскольку тензор градиента электрических полей (ГЭП) на ядре определяется положением ядра в кристалле и симметрией его окружения, изменения ГЭП при фазовом переходе существенно влияют на спектр ЯМР. Вследствие этого резонанс на ядрах со спином  $I > 1/2$  является чувствительным инструментом фиксации и исследования фазовых переходов, неоднократно применявшимся на практике. Следует подчеркнуть, что метод исследования квадрупольных переходов может применяться и в отсутствие внешнего магнитного поля. Такая методика может быть использована для поиска особо опасных веществ.

Метод ЯМР можно применять также для исследования диффузии атомов и молекул в кристаллах. Известно, что ширина и форма спектров связаны с подвижностью ядер. При достаточно быстрых движениях ядер усреднение локальных полей приводит к сужению спектров ЯМР и изменению их формы. Помимо формы спектров внутренняя подвижность атомов и молекул в твердых телах влияет также и на процессы спин-решеточной релаксации, обуславливая, таким образом, еще одну возможность изучения внутренних движений.

Особое место метод ЯМР занимает при исследовании магнитных материалов. Благодаря спонтанному упорядочению магнитных моментов на ядрах различных ионов в этих материалах существуют локальные магнитные поля, величину которых можно определить методом ЯМР с точностью до долей процента. Эти локальные магнитные поля могут играть роль поля  $\vec{H}_0$  в экспериментах по ЯМР, благодаря чему отпадает необходимость во внешнем постоянном магнитном поле с  $\vec{H}_0$  (эта особенность магнитных материалов использована в лабораторной работе). По распределению в кристалле локального поля можно судить о распределении локальной намагниченности электронной системы, которое имеет большое значение для построения и развития теории магнитоупорядоченного состояния вещества.

Как известно, магнитное поле на ядре создается электронами, имеющими отличную от нуля плотность на ядре (контактное поле), магнитными дипольными моментами окружающих атомов и ядер (дипольное поле) и внешними источниками (внешнее поле). Контактное поле пропорционально произведению поляризации электронов на ядре на их плотность в той же точке, его можно считать коллинеарным направлению намагниченности домена.

Дипольное поле по порядку величины обычно много меньше контактного и в случае кубической симметрии окружения ядра также коллинеарно вектору намагниченности домена. Следовательно, в отсутствие внешнего поля при сделанных предположениях можно положить:  $\omega_0 = \gamma AM(T)$ , где  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия, и, поскольку величина  $A$  достаточно велика, то ЯМР можно применять как метод прецизионного измерения температурной зависимости  $M(T)$ . Более того, если в кристалле имеется несколько неэквивалентных ядер, то по соответствующей резонансной частоте можно определить температурную зависимость среднего магнитного момента каждого сорта атомов (ионов).

Очень важную информацию метод ЯМР дает при исследовании доменной структуры и границ между доменами. Дело в том, что высокочастотное поле, создаваемое в катушке с образцом, действует на ядерные спины исследуемого образца не непосредственно, а через электронную подсистему. В результате этого на спины ядер действует поле  $\vec{H}_1 = \eta \vec{h}_1$ , где  $\vec{h}_1$  – поле, создаваемое в контуре;  $\eta$  – коэффициент усиления ЯМР. Коэффициент усиления ЯМР,  $\eta$ , для ядер, находящихся в доменах и доменных границах, имеет различное значение. Для ядер в доменах он определяется как  $\eta = H_{лок} / H_{ан}$ , где  $H_{лок}$  – локальное поле на ядре,  $H_{ан}$  – поле анизотропии, и имеет значение  $10^2 - 10^3$ . Для ядер, находящихся в доменных границах  $\eta = -A\psi_{см}$ ,  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия;  $\psi_{см}$  – начальная магнитная восприимчивость смещения) и имеет значение  $10^4 - 10^6$ . Это означает, что сигнал ЯМР от ядер, находящихся в доменных границах, будет наблюдаться при гораздо меньших значениях мощности возбуждающих РЧ-импульсов, чем



сигнал от ядер в доменах. Исследование зависимости амплитуды спинового эха от интегральной мощности возбуждающих РЧ-импульсов дает информацию о распределении полей анизотропии в доменах и о распределении начальной магнитной восприимчивости смещения ядер по глубине доменных границ, кроме того, в отдельных случаях по форме ЯМР-спектра ядер в доменных границах можно судить о характере распределения локальной намагниченности по глубине исследуемой границы. Причиной данного эффекта является различие магнитной восприимчивости при процессе смещения доменных границ и магнитной восприимчивости при вращении вектора намагниченности домена: магнитная восприимчивость при процессе смещения доменных границ на 2 – 3 порядка выше. Следовательно, при одинаковых изменениях напряженности внешнего магнитного поля напряженность магнитного поля на ядрах в доменных границах изменяется на большую величину, чем на ядрах внутри домена.

В случае магнитоупорядоченных материалов время поперечной релаксации  $T_2$  гораздо более сложным образом связано с характеристиками ядер. Оно отличается для ядер, находящихся в доменах и доменных границах, и определяется такими параметрами ядер, как  $\varpi_E$  – частота обменного взаимодействия;  $H_{ан}$  – поле анизотропии;  $\varpi_0$  – частота ЯМР;  $A$  – константа сверхтонкого взаимодействия и др.

### ***Импульсный спектрометр ЯМР***

Измерения в настоящей работе проводятся на импульсном спектрометре ЯМР, структурная схема которого представлена на рис.1.7.

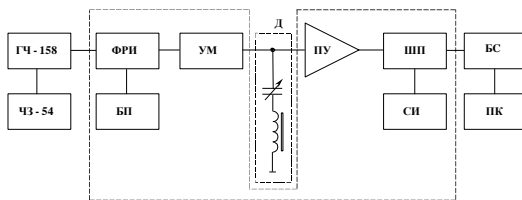


Рис.1.7. Структурная схема импульсного спектрометра ЯМР

С выхода генератора ГЧ-158 высокочастотное напряжение подается на вход формирователя радиоимпульсов (ФРИ). На другой вход ФРИ с блока программ (БП) подается требуемая последовательность радиоимпульсов, для контроля частоты ВЧ-напряжения используется частотомер, встроенный в генератор. Блок программ предназначен для создания последовательности радиоимпульсов с заданными длительностями импульсов, интервалами между ними и частотой повторения. ФРИ предназначен для заполнения высокой частотой радиоимпульсов и предварительного усиления их до мощности 1 Вт. С выхода ФРИ радиоимпульсы с высокочастотным заполнением мощностью 1 Вт подаются на вход широкополосного усилителя мощности (УМ), который усиливает их до требуемой амплитуды. Усиленные радиоимпульсы возбуждают образец, помещенный в колебательный контур датчиков (Д). Датчик импульсного спектрометра ЯМР должен обеспечивать эффективный отбор мощности в образец и передачу сигнала спинового эха, наводимого в контуре с образцом, поскольку этот сигнал очень слаб, он усиливается предварительным усилителем и далее подается на вход широкополосного приемника (ШП), который осуществляет его дальнейшее усиление и детектирование. С выхода ШП детектированный сигнал подается на блок сопряжения БС и на вход стробоскопического интегратора (СИ). СИ предназначен для измерения и накопления амплитуды сигнала спинового эха. С блока сопряжения сигнал поступает на компьютер для дальнейшей обработки.

### ***Порядок выполнения работы***

1. Ознакомиться с описанием лабораторной работы. Все даль-

нейшие операции выполняются под руководством преподавателя или проводящего работу инженера.

2. Ознакомиться с расположением приборов, входящих в импульсный ЯМР-спектрометр, а также с назначением органов управления ими.

3. Установить на панели программатора временные параметры возбуждающей последовательности, заданные преподавателем. Записать в журнал эти данные, а также название и химическую формулу образца, температуру измерений.

4. Изменяя частоту задающего генератора ручкой "Установка частоты" и наблюдая сигнал спинового эха на экране осциллографа, определить начальную и конечную частоту измерений так, чтобы весь спектр ЯМР полностью и с запасом оказался в этих пределах.

5. Выбрать шаг изменения частоты так, чтобы на спектре получилось 20 – 30 точек. Для удобства дальнейшего построения спектра шаг обычно выбирают из ряда 10, 20, 25, 50 или 100 кГц. Выбранные параметры согласовать с преподавателем.

6. Снять спектр ЯМР образца, для чего измерить три раза на каждой частоте выбранной частотной сетки амплитуду ССЭ. Измерение производится нажатием кнопок "сброс" и "пуск" на панели стробоскопического интегратора. Измеряемое значение заносится в память компьютера после того, как погаснет красный светодиод на панели интегратора. Записать результаты в память компьютера. Вычислить среднее значение по нескольким (3-4) точкам за верхним и нижним краями спектра, где отсутствуют заметные (учитывая статистический разброс) изменения амплитуды сигнала (что указывает на отсутствие сигнала).

7. Построить на компьютере отнормированный ЯМР-спектр образца, представляющий собой зависимость  $(A - A_0)/(A_{\max} - A_0)$ , где  $A$ ,  $A_{\max}$  – текущее и, соответственно, максимальное значение амплитуды колебаний, все измерения выполняются 3 – 4 раза, результаты усредняются. Определить частоту ядерного магнитного резонанса ядер  $^{57}\text{Fe}$  в образце. Для этого построить зависимость  $A(\nu)$  ( $\nu$  – частота радиочастотного поля).

Используя данное преподавателем значение эффективного магнитного поля при данной температуре, определить гиромагнитное отношение,  $\gamma$ , ядер  $^{57}\text{Fe}$ , а также ошибку этой величины. Определить полуширину резонансной линии в эрстедах и ее ошибку.

8. Измерить значения времени спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Для этого установить частоту задающего генератора, соответствующую максимальному значению амплитуды ССЭ, руководствуясь результатами предыдущего задания. Изменяя значение  $\tau$  на панели программатора и наблюдая ССЭ на экране осциллографа (при необходимости изменить масштаб его развертки), выбрать 8 – 10 значений  $\tau$  так, чтобы диапазон изменения этого параметра возможно полнее охватывал спад амплитуды ССЭ, избегая слишком больших значений, при которых сигнал сравним с шумами, что увеличит ошибку измерения. Выбранные значения согласовать с преподавателем. Измерить для каждого выбранного  $\tau$  амплитуду ССЭ 10 раз, результаты занести в память компьютера. Определить

среднее значение  $A$  и  $\sigma = [\sum_{i=1}^{10} (A - A_i)^2 / 10]^{1/2}$ . В качестве  $A_0$  принять среднее значение показаний прибора по нескольким измерениям при некотором среднем значении  $\tau$ , частоту задающего генератора при этом вывести за пределы спектра. Построить на компьютере график зависимости  $\ln(A - A_0) = f(2\tau)$ , из которого определить значение времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  и ошибку этого параметра. Для определения абсолютной ошибки воспользоваться формулой переноса ошибок  $\Delta f(x) = f'(x)\Delta x$ .

#### Контрольные вопросы

1. В чем состоит явление ядерного магнитного резонанса? На каких ядрах можно наблюдать ЯМР?
2. Как зависит сигнал ЯМР от температуры образца?
3. Каков физический смысл резонансной частоты?
4. На каком принципе можно построить методику измерения  $T_1$  по амплитуде сигнала спинового эха.

## **Лабораторная работа 2.**

### **Изучение структурных дефектов в твёрдых телах методом измерения времени жизни позитронов**

**Цель работы:** ознакомить студентов с физическими основами методик позитронной диагностики структурных дефектов в твёрдых телах; привить студентам практические навыки работы на экспериментальной установке для определения времени жизни позитронов; способам получения из экспериментальных данных по определению времени жизни позитронов информации о структуре дефектов в материале.

#### **Теоретическая часть**

##### ***Введение***

Ядерно-физические методы широко применяются в научных исследованиях при изучении структуры и свойств твердых тел. Один из них – метод аннигиляции позитронов – основан на определении характеристик гамма-излучения, возникающего в результате аннигиляции позитронов с электронами исследуемого вещества. Характеристики излучения непосредственно связаны с электронной плотностью и распределением импульсов электронов в месте аннигиляции позитрона, это дает возможность получить информацию об электронной структуре твердого тела. В твердом теле позитроны могут захватываться в дефекты кристаллической структуры, причем особенности аннигиляции позитронов и, следовательно, характеристики экспериментальных спектров аннигиляции, существенным образом зависят от вида и концентрации дефектов. Поэтому метод обладает высокой чувствительностью к характеристикам дефектов кристаллической структуры, и с его помощью можно идентифицировать типы дефектов.

Наиболее яркое применение метода аннигиляции позитронов – изучение структурных дефектов вакансионного типа. В частности, метод позволяет определять концентрацию вакансий и энергию их образования. Поскольку, например, дефекты такого типа возникают при порообразовании, то с помощью этого метода можно получать информацию о процессе порообразования при радиационном

воздействии, что важно в связи с проблемой распухания конструкционных материалов в мощных радиационных полях. Следует отметить, что чувствительность к определению концентрации пор малого размера у метода аннигиляции позитронов выше, чем у метода электронной микроскопии.

### *Характеристики аннигиляции позитронов в твердом теле*

Суть рассматриваемого метода позитронной диагностики заключается в следующем. Как известно, античастицы – позитрон и электрон – способны аннигилировать. В результате аннигиляции вместо двух частиц, обладающих отличной от нуля массой покоя, возникают фотоны. В зависимости от условий аннигиляции число фотонов может быть четным или нечетным. Наиболее вероятен аннигиляционный распад на два фотона. Более чем на два порядка менее вероятен распад на три фотона. Таким образом, принципиальная возможность использования позитронов для исследования структуры твердого тела основывается на их способности аннигилировать с электронами среды с испусканием фотонов, которые могут быть зарегистрированы соответствующими приборами. Поскольку характеристики экспериментальных спектров аннигиляции позитронов зависят от свойств электронов среды, то, следовательно, метод позволяет получить информацию о свойствах электронной системы данного вещества.

В качестве источников позитронов обычно используют радионуклидные источники  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{44}\text{Tl}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ , характеризующиеся непрерывным бета-спектром испускаемых позитронов, максимальная энергия которых 0,5 – 1,5 МэВ. В конденсированной среде быстрые позитроны имеют малую вероятность аннигиляции до их термализации (не более 3%). Поэтому основная масса позитронов вначале теряет свою энергию в основном на ионизацию и возбуждение. Следует отметить, что на этой стадии замедлившийся до скоростей атомных электронов позитрон способен образовывать с электроном связанное состояние  $e^+e^-$  (позитроний). Однако во многих веществах, например, в металлах, атом позитрония не образуется. На последних стадиях замедления энергия позитронов расходуется на

возбуждение фононов, после чего позитроны термализуются, т.е. приходят в тепловое равновесие со средой. Важной характеристикой процесса термализации позитронов является время термализации,  $\tau$ . Как по теоретическим, так и по экспериментальным оценкам эта характеристика составляет  $5 \cdot 10^{-12}$  с при  $T=20$  К. Отметим, что среднее время жизни позитронов до аннигиляции, например, в металлах составляет около  $10^{-10}$  с. Таким образом, практически все позитроны аннигилируют, уже термализовавшись. В этом случае можно пренебрегать импульсом позитрона в электронно-позитронной паре.

Определяя характеристики аннигиляционного излучения, можно с достаточной полнотой судить об электронном строении твердого тела. Такими характеристиками являются: распределение актов аннигиляции во времени, начиная с момента попадания позитрона в изучаемую среду, отношение вероятности распада на два фотона к вероятности распада на три фотона, отклонение углов разлета фотонов аннигиляции от  $180^\circ$  (так называемая угловая корреляция аннигиляционных фотонов) и энергетическое распределение аннигиляционных фотонов (доплеровское уширение аннигиляционной линии). В соответствии с этим основными экспериментальными методами наблюдения аннигиляции позитронов в твердом теле являются: измерение времени жизни позитронов, наблюдение скорости счета  $2\gamma; 3\gamma$ -совпадений, измерение энергетического спектра аннигиляционного излучения, измерение угловой корреляции аннигиляционных фотонов.

Поскольку в дальнейшем будет рассматриваться исследование металлов, всеми эффектами, связанными с образованием позитрония будет пренебрегаться. Поэтому методики, связанные с изучением трехфотонной аннигиляции, рассматриваться не будут. Особенности остальных методик будут проанализированы ниже.

Измерение времени жизни позитронов проводится следующим образом. Источником позитронов в экспериментах служит, например, радионуклид  $^{22}\text{Na}$ . При позитронном распаде  $^{22}\text{Na}$  образуется возбужденное состояние ядра  $^{22}\text{Ne}^*$ . Ядерный фотон, соответствующий переходу с первого возбужденного уровня  $^{22}\text{Ne}^*$  на основной, возникает вслед за позитронным распадом за время, меньшее

$10^{-11}$  с. Этот фотон служит реперной, нулевой точкой на временной шкале. Ядерный фотон с энергией 1,27 МэВ и аннигиляционный с энергией 0,511 МэВ регистрируются соответствующими датчиками. Интервал времени между регистрацией этих двух фотонов и соответствует времени жизни отдельно взятого позитрона. Обычно в эксперименте регистрируется около  $10^6$  позитронов и наблюдается распределение вероятности аннигиляции по времени, по которому определяется среднее время жизни позитронов.

Величина, обратная среднему времени жизни позитронов, т.е. средняя вероятность аннигиляции позитронов, пропорциональна электронной плотности в месте локализации позитрона. Если в кристаллической решетке исследуемого образца имеется несколько центров локализации позитронов, то временной спектр будет представлять собой сумму нескольких компонентов, характеризующих электронную плотность в месте локализации позитронов. Характерный вид теоретического временного спектра представлен на рис.2.1.

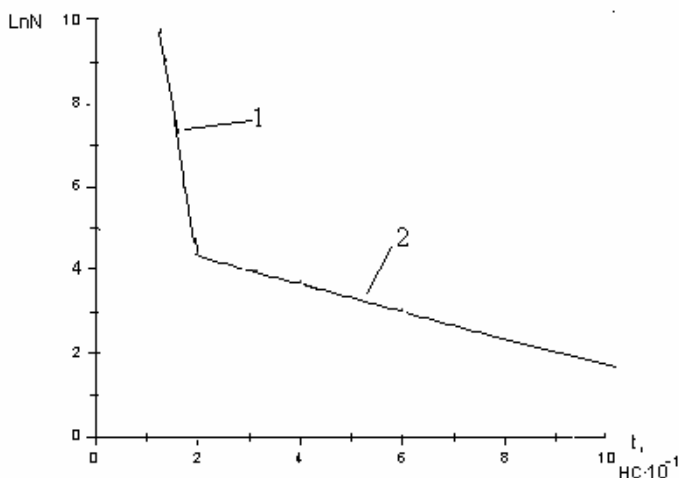


Рис. 2.1. Характерный вид теоретического двухкомпонентного временного спектра аннигиляции позитронов: 1 – короткоживущий компонент, отвечающий аннигиляции в объеме образца без дефектов; 2 – долгоживущий компонент, отвечающий аннигиляции в дефектах



Теперь рассмотрим измерение угловой корреляции аннигиляционных фотонов. Два фотона, возникающие в результате аннигиляционного распада синглетного состояния пары электрон-позитрон, разлетаются в прямо противоположные стороны в системе центра масс пары. Если центр масс движется относительно наблюдателя со скоростью  $v$ , то угол между аннигиляционными фотонами будет отличаться от  $180^\circ$  приблизительно на  $v/c$ , где  $c$  – скорость света. Таким образом, экспериментальный метод заключается в измерении величины отклонения угла разлета аннигиляционных фотонов от  $180^\circ$ .

Экспериментальная установка состоит, как правило, из двух сцинтилляционных детекторов, включенных в схему совпадений. Подбором системы щелей и экранов, а также расстояния между детекторами и источником, можно достичь точности фиксирования угла, образуемого щелями детекторов и источником, порядка  $10^{-3}$  рад. В опыте измеряется скорость счета двойных совпадений в зависимости от угла между детекторами. Так как аннигиляция происходит после термализации позитрона, то его импульсом в электронно-позитронной паре можно пренебречь. Следовательно, экспериментальная кривая угловой корреляции несет информацию об импульсном распределении электронов в месте локализации позитрона. Скорость счета совпадений под углом наблюдения  $\alpha$  пропорциональна числу электронов с импульсом  $K_z$ :  $\Phi(\alpha) = C\rho_z(K_z)$ , где  $C$  – постоянная, зависящая от параметров установки;  $\rho_z(K_z)$  – плотность электронных состояний с импульсом  $K_z$ . Тогда в случае, когда плотность  $\rho_z(K_z)$  не зависит от распределения импульсов электронов в плоскости, перпендикулярной  $Z$ , имеем:

$$\Phi(\alpha) = C\rho_z(K_z) = C_1 \iint \rho(\vec{K}_\perp) d\vec{K}_\perp, \quad (2.1)$$

где  $\rho(K_\perp)$  – плотность состояний в импульсном пространстве в плоскости, перпендикулярной  $Z$ .

В случае изотропного распределения формула (2.1) переходит в  $\Phi(\alpha) = C_1 \iint K\rho(K_\perp) dK_\perp$ , где  $\rho(K)$  – плотность состояний электронов с модулем импульса, равным  $K$ .

На рис.2.2 показан характерный вид волновой функции позитрона в моновакансии.

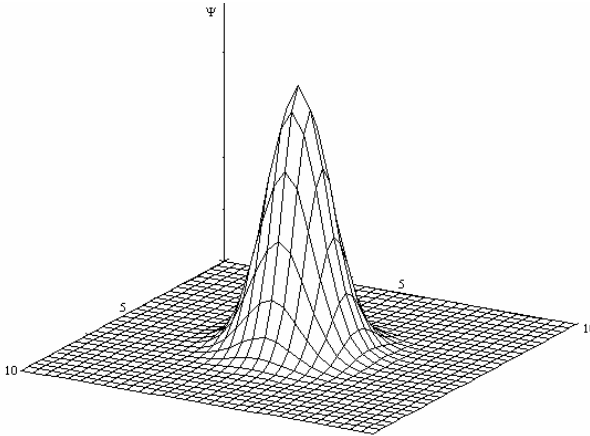


Рис.2.2. Волновая функция позитрона, локализованного в моновакансии (расстояние дано в единицах  $a_0$ ;  $a_0 = \hbar^2 / 4\pi^2 m e^2 = 5,3 \cdot 10^{-9}$  см, оси в плоскости, перпендикулярной оси аппликат, соответствуют осям кристаллической решетки (100) и (010), а масштаб- расстоянию в единицах  $a_0$ )

Как следует из рисунка, максимум этой волновой функции соответствует положению позитрона в вакансии. В моновакансии могут присутствовать как электроны остова, так и электроны проводимости. Поэтому после термализации позитрон может аннигилировать в металлах как со свободными электронами, так и со связанными. При аннигиляции со свободными электронами для  $\Phi(\alpha)$  легко получить аналитическое выражение в предположении сферичности поверхности Ферми. Тогда:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{K}) &= 1 \quad \text{при } K < K_f \text{ и} \\ &= 0 \quad \text{при } K > K_f, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где  $K_f$  – импульс электрона на поверхности Ферми. Подставляя выражение (2.2) в (2.1) и учитывая связь между углом и импульсом электрона  $\alpha = \hbar K_z / 2\pi m c$ , имеем:

$$\Phi(\alpha) = A(\alpha_m^2 - \alpha^2), \quad \alpha_m = \hbar K_f / 2\pi m c,$$

где  $A$  – константа, не зависящая от импульса Ферми и угла  $\alpha_m$ . Она равна  $C_1(m c)^2 / 4\pi \hbar^2$ .

Получить простое выражение для  $\Phi(\alpha)$  при аннигиляции со связанными электронами не представляется возможным. Однако в этом случае  $\Phi(\alpha)$  для металлов хорошо аппроксимируется кривой Гаусса. Таким образом, общее выражение для  $\Phi(\alpha)$  записывается как

$$\Phi(\alpha) = \Phi_{\pi}(\alpha) - \Phi_{\Gamma}(\alpha) = A(\alpha_m^2 - \alpha^2)\Theta(|\alpha_m| - |\alpha|) + B \exp\left(-\alpha^2 / C^2\right), \quad \text{где}$$

$$\Theta(|\alpha_m| - |\alpha|) = \begin{cases} 1 & \text{при } |\alpha_m| > |\alpha| \\ 0 & \text{при } |\alpha_m| < |\alpha| \end{cases}.$$

Характерный вид кривой представлен на рис.2.3.

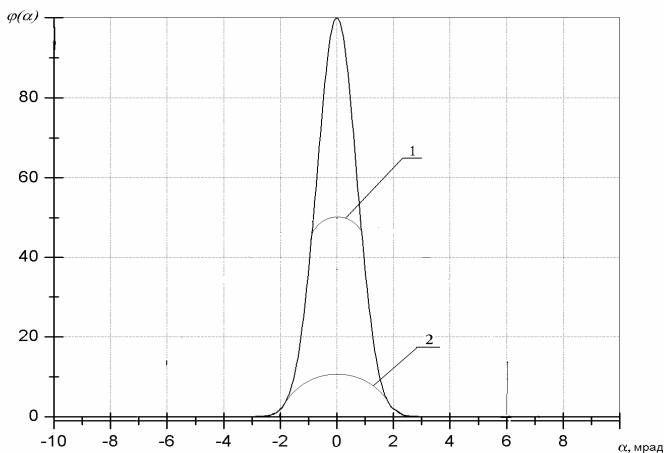


Рис.2.3. Характерный вид теоретического спектра угловой корреляции аннигиляционных фотонов: 1-гауссиан, 2- параболическая часть

Часто используемыми параметрами кривой являются полуширина и вероятность аннигиляции со свободными электронами  $W_{\text{п}}$ , определяемая как

$$W_{\Pi} = \int \Phi_{\Pi}(\alpha) d\alpha / \int \Phi(\alpha) d\alpha, \quad (2.3)$$

где  $\Phi_{\Pi}(\alpha)$  – угловое распределение аннигиляционных фотонов, соответствующее аннигиляции на свободных электронах.

Следует отметить, что, если поверхность Ферми не есть сфера, то зависимость  $\Phi(\alpha)$  для свободных электронов имеет более сложный характер, и по виду ее можно определить, какой рельеф имеет поверхность Ферми.

В последнее время для исследования структуры твердого тела наряду с методом угловой корреляции аннигиляционных фотонов весьма успешно применяется метод наблюдения доплеровского уширения аннигиляционной линии. Суть метода заключается в следующем. В момент аннигиляции электрон-позитронная пара движется относительно детектора. Поэтому благодаря эффекту Доплера, происходит смещение частоты аннигиляционного фотона, а следовательно, и его энергии. Таким образом, энергетическое распределение аннигиляционных фотонов находится в прямой зависимости от импульсного распределения электронов в твердом теле. Уширение энергетического распределения составляет около 2кэВ. Поэтому метод появился благодаря созданию полупроводниковых Ge(Li) детекторов высокого разрешения 1 – 1,5 кэВ на линии 0,511 МэВ. Для определения доплеровского уширения аннигиляционной линии проводится стандартный гамма-спектрометрический эксперимент по наблюдению фотопика, образующегося при аннигиляции электронов и позитронов.

В эксперименте исследуются различные параметры: дисперсия и полуширина пика, отношение интенсивностей центральной части и всего фотопика. В принципе методика доплеровского уширения дает ту же информацию об импульсном распределении электронов в веществе, которая может быть получена в результате измерения угловой корреляции. Однако по точности она еще не может конкурировать с методикой исследования угловых корреляций, поскольку предельно достижимое разрешение Ge(Li) детекторов не позволяет детально исследовать особенности спектра. В предположении, что позитроны термализованы и имеют изотропное импульсное распределение, произведем оценку эквивалентности угловых и

доплеровских характеристик аннигиляции позитронов. Энергетическое уширение аннигиляционной линии имеет величину:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_0 p_{e\Pi} / 2m_e c = E_0 m_e c \Theta / 2m_e c \\ &= E_0 \Theta / 2 \end{aligned}$$

где:  $E_0$  – энергия покоя электрона ;  $p_{e\Pi}$  – продольный компонент импульса электрона;  $\Theta$  – угол разлета аннигиляционных фотонов, мрад.

Таким образом, угловое разрешение в один миллирадиан соответствует энергетическому уширению аннигиляционной линии в 511 кэВ, равному около 1,5 кэВ.

Метод аннигиляции позитронов не дает прямых, непосредственных данных о свойствах исследуемой среды. Экспериментальные результаты необходимо каждый раз расшифровывать, аналогично тому, как это делается в методе ядерного магнитного резонанса или электронного парамагнитного резонанса. Интерпретация результатов определяющим образом зависит от "действительной судьбы" позитрона в исследуемой среде, которую исследователю приходится воссоздавать теоретически, используя различные модели поведения позитрона в веществе.

Наиболее эффективно метод электронно-позитронной аннигиляции применяется, для изучения структурных дефектов вакансионного типа в металлах, так как здесь "действительная судьба" позитрона представляется достаточно определенной.

После того как позитрон термализовался, он начинает диффундировать по кристаллу и может либо аннигилировать из свободного состояния, либо быть захваченным дефектом с последующей аннигиляцией из того состояния, в котором он локализовался. Причина захвата позитронов такими дефектами, как дислокации, вакансии и их кластеры – избыточный отрицательный заряд, обусловленный пониженной плотностью положительно заряженных ионов. В совершенной решетке волновая функция позитрона,  $\psi$ , представляет собой плоскую волну с глубокими минимумами в местах расположения ионных остовов. Минимумы являются след-

ствием сильного кулоновского отталкивания позитронов положительными ионами. Наоборот, в вакансиях, как видно из рис.2.2, на котором изображены результаты расчетов для железа,  $\psi$  имеет резкий максимум, отражающий локализацию позитронов в вакансии. Энергия связи позитрона с вакансией,  $E_e$ , имеет порядок от нескольких десятых до нескольких электронвольт для большинства металлов. Исключение составляют щелочные металлы, для которых  $E_e$  близка к нулю, и захват позитронов вакансиями не обнаруживается.

При образовании вакансионных кластеров область локализации позитронов увеличивается, возрастает и энергия связи позитрона. Современные методы расчета характеристик временного спектра аннигиляции позитронов в вакансиях, дислокациях, микропорах, а также обширный экспериментальный материал показывают, что параметры аннигиляции позитронов, захваченных в дефекты, и позитронов, аннигилирующих в свободном состоянии, существенно отличаются. На рис.2.4 и 2.5 приведены зависимости полуширины спектра углового распределения фотонов аннигиляции и времени жизни позитронов от размеров вакансионных кластеров.

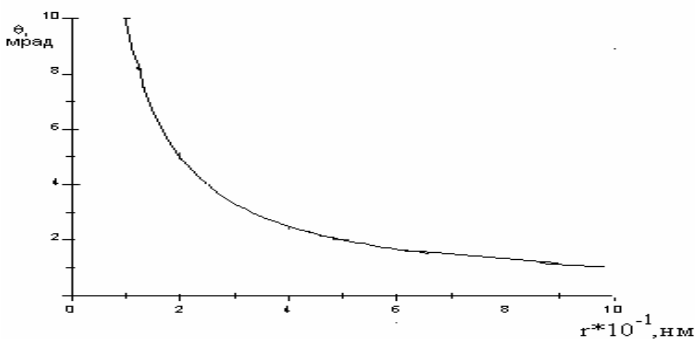


Рис.2.4. Зависимость средней ширины линии от размера кластера

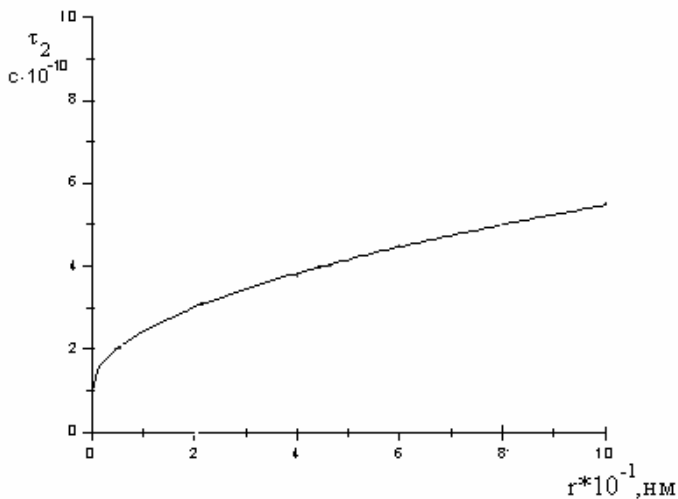


Рис.2.5. Зависимость среднего времени жизни позитронов от размера кластера

При увеличении размеров вакансионных кластеров время жизни возрастает, а ширина кривой углового распределения сужается. Для кластеров больших размеров время жизни позитронов асимптотически приближается к значению 500 пс, соответствующему аннигиляции на свободной поверхности. Именно данные зависимости и определяют основную сферу приложения метода аннигиляции позитронов в физике твердого тела – исследование дефектов кристаллической структуры.

Зависимости, представленные на рис.2.4 и 2.5, с одной стороны, указывают верхние границы применимости метода позитронной аннигиляции для диагностики кластеров, а с другой – служат основой для оценки их размеров из экспериментальных данных.

Обычно для интерпретации экспериментальных данных позитронного эксперимента применяется модель "захвата позитронов", носящая феноменологический характер. Несмотря на это, данная модель с помощью кинетических уравнений позволяет определять вид и концентрацию структурных дефектов в образце. Основные исходные ее предположения следующие: считается, что позитроны

могут аннигилировать в бездефектной области, откуда, диффундируя, могут быть захвачены в дефект, где также могут аннигилировать.

Применим модель "захвата позитронов" для интерпретации результатов измерения времени жизни позитронов.

Рассмотрим сначала наиболее простой случай, когда в металле содержится только один тип дефектов, например вакансии. Позитроны могут аннигилировать из двух состояний. Обозначим количество позитронов в свободном состоянии через  $n_0$ , а в захваченном – через  $n_1$ . Тогда можно записать уравнения баланса:

$$\begin{aligned} dn_0 / dt &= -\lambda_0 n_0 - \mu n_0 \\ dn_1 / dt &= -\lambda_1 n_1 + \mu n_0, \end{aligned} \quad (2.4)$$

при  $n_0(0) = 1$ ,  $n_1(0) = 0$ , где  $\lambda_0, \lambda_1$  - скорости аннигиляции позитронов в бездефектной области и в дефекте соответственно;  $\mu$  – скорость захвата позитронов в вакансии. Первые члены в правых частях уравнений системы (2.4) учитывают убыль позитронов за счет аннигиляции, второй член в первом уравнении – убыль за счет захвата позитронов в вакансии. Во втором же уравнении этот член имеет знак "+" и учитывает прибыль позитронов. В данной записи уравнений (2.4) не учитывается вероятность выхода позитронов из дефектов, так как и экспериментальные, и теоретические исследования показывают, что эта вероятность крайне мала. В начальных условиях (2.4) предполагается, что в начальный момент времени позитроны равномерно распределены по объему кристалла и вероятность их нахождения в дефектах мала; так как объемная доля вакансий пренебрежимо мала. Выражение для скорости захвата позитронов в дефекты можно представить следующим образом:  $\mu = \mu_1 C_1$ , где  $\mu_1$  – скорость захвата в единичный дефект, а  $C_1$  – концентрация дефектов. В наиболее простом приближении  $\mu_1 = \pi r_0^2 v$ , где  $r_0$  - радиус дефекта, а  $v$  – скорость диффузии термализованного позитрона.



Решая уравнение (2.4), получаем выражение для экспериментально наблюдаемой зависимости количества позитронов от времени; т.е. теоретическое выражение временного спектра (распределение актов аннигиляции по времени):

$$N(t) = n_0(t) + n(t) = ((\lambda_0 - \lambda_1) \cdot \exp(-(\lambda_0 + \mu_1 C_1)t) + \mu_1 C_1 \cdot \exp(-\lambda_1 t)) / (\lambda_0 - \lambda_1 + \mu_1 C_1) \quad (2.5)$$

Сравнивая экспериментальный спектр с теоретическим (2.5), с помощью метода наименьших квадратов можно определить константы  $\lambda_0, \lambda_1, \mu_1 C_1$ , а, следовательно, определить тип дефекта по значению  $1/\lambda_1 = \tau_1$  (см.рис.2.5). Для определения концентрации дефектов необходимо знать скорость диффузии позитронов в металле. Определение константы диффузии производится с помощью измерения скорости выхода на поверхность позитронов из моноэнергетического пучка позитронов низких энергий, поглощаемых в приповерхностных слоях вещества. Эксперименты показывают, что скорость диффузии позитронов в металлах лежит в пределах  $0,7 - 1 \text{ см}^2/\text{с}$  (отличается от рассмотренной выше скорости  $\nu$  множителем  $L_{\text{диф}}^2$ , где длина диффузии  $L_{\text{диф}} = (aD/\nu)^{1/2}$  где  $a$  – характерный размер в решетке (например, расстояние между соседними междоузлиями).

В наиболее простом случае, когда в металле содержатся только вакансии, для описания аннигиляции позитронов в веществе часто используется значение среднего времени жизни позитронов, которое определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \tau &= \int_0^{\infty} (\lambda_0 + \mu_1 C_1) t n_0(t) dt + \int_0^{\infty} \lambda_1 t n_1(t) dt = \\ &= I_1 / (\lambda_0 + \mu_1 C_1) + I_2 / \lambda_1, \end{aligned}$$

где:

$$I_1 = (\lambda_0 - \lambda_1) / (\lambda_0 - \lambda_1 + \mu_1 C_1), I_2 = \mu_1 C_1 / (\lambda_0 - \lambda_1 + \mu_1 C_1).$$

Зависимость среднего времени жизни позитронов,  $\tau$ , от концентрации вакансий  $C_1$  (рис.2.5) объясняется следующим образом. В области малых концентраций доля позитронов, захватывающихся в дефекты, ничтожно мала и поэтому  $\tau$  от  $C_1$  не зависит. В области

больших концентраций вакансий все позитроны захватываются в вакансии и в них аннигилируют, поэтому зависимость  $\tau$  от  $C_1$  выходит на насыщение. Зависимость на рис.2.6 определяет чувствительность ( $10^{-7}$  ат.долей) и диапазон метода ( $10^{-7} - 10^{-4}$  ат.долей) позитронной аннигиляции при исследовании вакансий в металлах.

Рассмотрим теперь общий случай, когда в металле содержится  $k$  сортов различных дефектов. Тогда, по аналогии с предыдущим, можно записать кинетические уравнения:

$$dn_0 / dt = -\lambda_0 n_0 - \sum_{i=1}^k \mu_i n_i \quad (2.6)$$

$$dn_i / dt = -\lambda_i n_i + \nu_i C_i n_i,$$

при  $n_0(0) = 1, n_i(0) = 0$ , где  $n_i$  – количество позитронов в зависимости от времени в  $i$ -м типе дефектов;  $\mu_i$  – скорость захвата в дефект  $i$ -го типа;  $C_i$  – концентрация дефектов  $i$ -го типа;  $\lambda_i$  – скорость аннигиляции позитронов в дефектах  $i$ -го типа.

Решая уравнение (2.6), получим теоретическое выражение временного спектра:

$n(t) = n_0(t) + \sum n_i(t) = \sum I_k \exp(-\gamma_k t)$ , где  $I_k, \gamma_k$  – константы, зависящие от констант захвата и характерных времен жизни в дефектах разных типов.

Сравнивая экспериментальный и теоретический спектры, можно определить указанные константы, а по ним установить типы дефектов и их концентрации, присутствующие в образце, т.е. получить информацию о дефектной структуре материала.

## Экспериментальная часть

### *Метод определения времени жизни позитронов*

Данный метод основан на измерении промежутка времени между моментами термализации и аннигиляции позитрона в исследуемом образце. Фиксация момента аннигиляции осуществляется благодаря регистрации аннигиляционных фотонов с помощью детекторов с высоким временем разрешения на основе фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) и пластического сцинтиллятора (ПС),

Для фиксации момента термализации обычно используются два способа. Первый основан на регистрации света, образующегося при прохождении позитронами тонкого сцинтиллятора, второй – на регистрации ядерных фотонов, испускаемых одновременно с распадом бета-активного ядра и, следовательно, с испусканием ядром позитрона. Последнее возможно, поскольку время термализации не превышает  $10^{-12}$  с. Этот метод получил наиболее широкое распространение. Однако для его применения необходимы достаточно долгоживущие радиоактивные нуклиды, бета-распад которых сопровождается гамма-излучением с энергией, отличной от аннигиляционного. В табл.2.1 приведены некоторые характеристики радионуклидов, удовлетворяющих этим условиям.

Таблица 2.1.

Характеристики излучателей позитронов		
Радио-нуклид	Период полураспада, $T_{1/2}$	Максимальная энергия позитронов распада, $E_{\beta\max}$ , МэВ
$^{22}\text{Na}$	2.62 года	0.545
$^{44}\text{Ti}$ - $^{44}\text{Sc}$	48.0 лет	1,470
$^{58}\text{Co}$	71.3 суток	0,474

Наиболее широко используются натрий-22 и титан –44, последний и применяется в данной работе. Схема его распада приведена на рис.2.6.

Следует отметить, что в обоих методах при фиксации момента термализации позитрона присутствуют систематические погрешности, связанные с конечным временем пролета позитрона из радиоактивного источника позитронов в образец и временем его термализации. Однако обычно радиоактивный источник находится в непосредственной близости от образца, а время термализации не превышает единиц пикосекунд при не слишком низких температурах. Таким образом, в основном погрешности регистрации момента времени термализации, как, впрочем, и момента аннигиляции, оп-

ределяются временными погрешностями детекторов и регистрирующей аппаратуры.

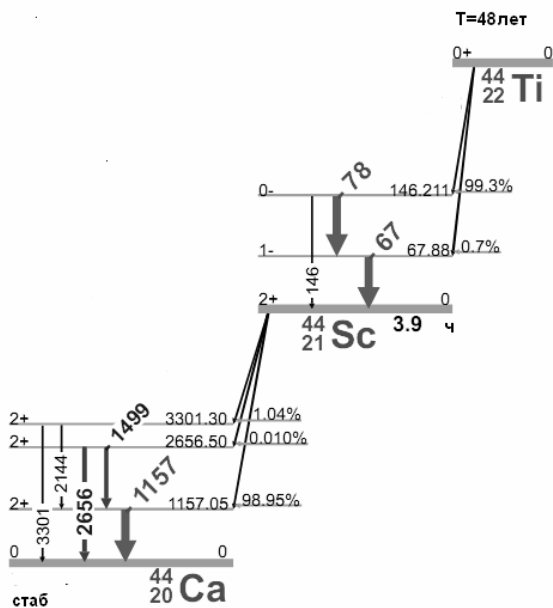


Рис.2.6. Схема радиоактивного распада нуклида титан- 44. Энергии переходов даны в кэВ, а их вероятности – в процентах. Первый из распадов –  $e$ -захват, распад дочернего ядра происходит с испусканием позитронов

Для измерения времени жизни позитронов используются временные спектрометры, построенные по двум различным принципам отбора истинных событий. Под истинным событием в данном случае понимается регистрация фотона необходимой энергии – реперного фотона в стартовом канале (например, 1,15 МэВ для радионуклида титан-44) и аннигиляционного фотона (0,511 МэВ) в стоповом канале.

К первому классу схем относятся так называемые быстро-медленные схемы отбора событий. В спектрометрах с таким типом схем отбор импульсов в заданном интервале амплитуд (и, соответственно, в заданном диапазоне энергий фотонов) и временная привязка к ним осуществляются в различных каналах. Основным не-

достатком таких спектрометров является их высокое мертвое время.

Ко второму классу схем относятся так называемые быстрые схемы отбора совпадений, у которых временная привязка и амплитудный отбор импульсов осуществляется в одном и том же канале (рис.2.7).

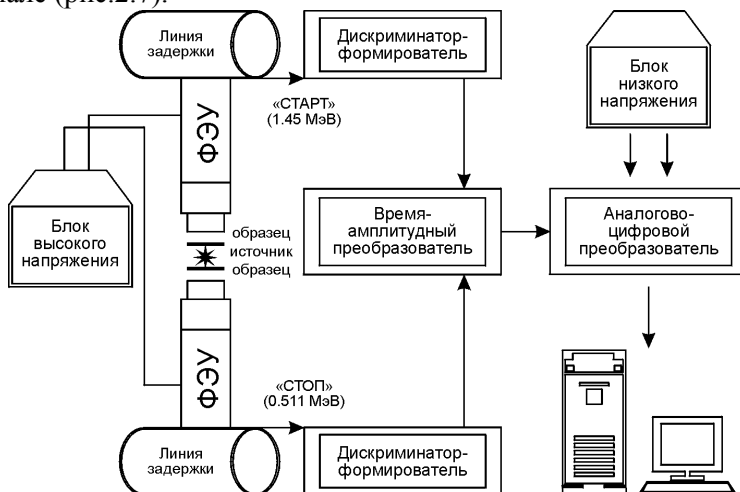


Рис.2.7. Структурная схема спектрометра для измерения времени жизни позитронов

Источник позитронов помещается внутри исследуемого образца. Такое расположение необходимо, так как в противном случае резко возрастает вероятность фоновой аннигиляции в детекторе. Позитроны проникают в образец и там аннигилируют. Аннигиляционный и реперный фотоны с энергиями соответственно 0,511 и 1,27 МэВ регистрируются детекторами на основе пластического сцинтиллятора и временного ФЭУ. Следует отметить, что временное разрешение спектрометра в основном определяется блоком детекторов, причем вклады ФЭУ и сцинтиллятора примерно одинаковы. Из отечественных сцинтилляторов наилучшими временными параметрами обладает пластические сцинтилляторы на основе полистирола или полиметилметакрилата с различными добавками, смещающими спектр излучения сцинтиллятора в сторону более длинных волн.

Из ФЭУ для работы во временных спектрометрах наибольшее распространение получили ФЭУ-30, ФЭУ-36, ФЭУ-87, ФЭУ-143. Импульсы с детекторов поступают на два идентичных канала, в которых осуществляются отбор импульсов по амплитудам для выделения фотонов соответственно с энергиями 0,511 и 1,27 МэВ и временная привязка к фронтам отобранных импульсов. Каждый из каналов состоит из дифференциального дискриминатора – формирователя со следящим порогом для точной временной привязки к фронту импульсов с ФЭУ и схемы совпадений, на выходе которой формируются импульсы, точно привязанные по времени к импульсам с ФЭУ от фотонов заданной энергии. Стартовый канал настроен на фотоны с энергией 1,27 МэВ, а стоповый – на фотоны с энергией около 0,511 МэВ. Импульсы со схем совпадения поступают, соответственно, на стартовые и стоповые входы время- амплитудного преобразователя .

Время-амплитудный преобразователь (ВАП) преобразует промежуток времени между стартовым и стоповым импульсами в амплитуду выходного импульса, который затем поступает для амплитудного анализа на стандартный анализатор импульсов. Использование ВАП обусловлено тем, что непосредственное кодирование временного промежутка в цифровой код в спектрометре невозможно из-за малости измеряемых интервалов времени (обычно не более 50 нс) и относительно малого необходимого шага квантования (около 10 – 30 пс). Таким образом, амплитудная шкала анализатора импульсов эквивалентна временной шкале, и соответствующее амплитудное распределение импульсов линейно связано с временным распределением промежутков времени между моментами регистрации стартового и стопового импульса с ФЭУ. В состав временного спектрометра также входят блоки питания высокого и низкого напряжения для питания соответственно ФЭУ и регистрирующих электронных блоков, блок термостабилизации спектрометра для уменьшения дрейфа временных параметров аппаратуры при изменении температуры окружающей среды и блок индикации для визуального контроля за работой установки.

Информация из амплитудного анализатора передается в ЭВМ , где производится ее математическая обработка.

Для исследования распределений позитронов по времени жизни в твердых телах требуются спектрометры с временным разрешением не хуже 200-400 пс и высокой стабильностью временных параметров.

### ***Обработка результатов измерения времени жизни позитронов***

При аналитическом описании спектров времени жизни позитронов используются два предположения.

1. Наблюдаемый временной спектр аппроксимируется функцией, представляющей собой свертку сумм распадных экспонент с конечной функцией разрешения спектрометра. Число импульсов в фиксированном канале подчиняется закону распределения Пуассона ;

2. Функция разрешения спектрометра,  $P(t)$  представляет собой сумму гауссовых кривых, возможно, смещенных друг относительно друга.

В случае идеального временного спектрометра (т.е. когда его функция разрешения может быть описана  $\delta$ -функцией), экспериментальный спектр времени жизни позитронов представляет собой суперпозицию распадных экспонент, каждая из которых соответствует аннигиляции позитрона из определенного состояния:

$$N = \sum_{i=1}^N I_i \exp(-\lambda_i t) ,$$

где  $N$  – число состояний аннигиляции позитронов,  $I_i$  – относительная интенсивность компонента со средним временем жизни  $1/\lambda_i$ .

На форму спектра, особенно вблизи его максимума, существенное влияние оказывает функция разрешения  $P(t)$ . Поэтому кривая, относительно которой разбросаны экспериментальные точки, представляет собой сумму сверток распадных экспонент с аппаратурной функцией разрешения  $P(t)$  :

$$\sum_1^N I_i \int_{-\infty}^t P(t') \exp(-\lambda_i(t-t')) dt',$$

а число отсчетов в  $k$ -м канале анализатора:

$$N_k = \sum_{i=1}^N \lambda_i I_i \int_{t_k}^{t_{k+1}} dt \int_{-\infty}^t P(t') \exp(-\lambda_i(t-t')) dt'.$$

Используя указанные предпосылки, аналитический вид аппроксимирующей функции получают следующим образом. Аннигиляции позитронов из  $j$ -го состояния, описывается одной распадной экспонентой:

$$N_j = I_{0j} \exp(-\lambda_j t), \quad (2.7)$$

а функция разрешения временного спектрометра – одним гауссианом:

$$P(t) = \exp(-(t-T_0)^2/\sigma^2)/(\pi^{1/2}\sigma), \quad (2.8)$$

где  $\sigma$  – дисперсия гауссового распределения, связанная с его полушириной как  $FWHM = 2(\ln 2)^{1/2}\sigma$ ,  $T_0$  – нулевой канал времени, соответствующий максимуму гауссиана. Форма наблюдаемого в эксперименте спектра будет описываться сверткой функций (2.7) и (2.8). Поэтому число отсчетов в  $j$ -м канале от распадной экспоненты  $j$ -го состояния (с учетом ширины канала  $\Delta = t_{i+1} - t_i$ ):

$$\Phi_{ij} = I_{0ij} / 2 \cdot (y_{ij} - y_{i+1j} - \operatorname{erf}((t_i - T_0)/\sigma) + \operatorname{erf}((t_{i+1} - T_0)/\sigma)), \quad (2.9)$$

где:

$$y_{ij} = \exp(-\lambda_j(t_j - T_0) + \lambda_j^2 \sigma^2 / 4) \cdot (1 - \operatorname{erf}(\sigma \lambda_j / 2 - (t_i - T_0)/\sigma))$$

В выражении (2.9)  $t_i$  - значение переменной  $t$  на границе  $i$ -го и  $i+1$  каналов.

Полное выражение для числа отсчетов в  $i$ -м канале спектра, состоящего из  $N$  временных компонентов и фона BG будет:

$$F_i = \sum_{j=1}^N \Phi_{ij} + BG. \quad (2.10)$$



Таким образом, в приведенной модели (формулы (2.9) и (2.10)) параметрами являются скорости аннигиляции,  $\lambda_i$ , начало отсчета времени  $T_0$ , начальные значения коэффициентов при распадных экспонентах  $I_{0j}$ , фон ВГ и дисперсия  $\sigma$ . Для нахождения этих параметров проводится итерационная процедура, которая завершается при достижении минимума функционала:

$$F = \sum_{j=1}^m w_j (y_j - F_j)^2 ,$$

где  $y_j$  – экспериментально измеренное число отсчетов в  $j$ -м канале;  $w_j$  – статистический вес отсчета в  $j$ -ом канале ;  $m$  – число анализируемых каналов.

Конечным результатом обработки экспериментального спектра является получение численных значений времен жизни позитронов и начальных значений соответствующих им компонентов.

### ***Программа для обработки результатов***

Для обработки результатов в данной работе используется пакет программ POSFIT, в состав которой входят: программа ввода файла исходных данных INIP.INI, которая учитывает как конечное разрешение аппаратуры, так и наличие различных компонентов спектра аннигиляции позитронов, программа вывода получившихся в результате обработки данных INIP.OUT и программа обработки экспериментальных спектров по методу наименьших квадратов MF.EXE .

Структура файла INIP следующая – (построчно).

JOB 1 – признак начала работы;

INI1.INI;

dnnnn.asc – номер вводимого файла;

dnnnn.out – номер выводимого файла;

номера первого и последнего обрабатываемых каналов;

3 – формат ввода данных;

разрешение (нс), далее в строчку цифры вне интервала 100% ошибки;

цена деления канала;

NEW;

число компонентов, все прочие цифры – нули;  
цифры, характеризующие принятые начальные значения времен жизни и начальных относительных величин вероятностей компонентов спектра;

NEW;

коррекции нет;

JOB –1- признак окончания работы.

Папка, в которую входит программа обработки включает в себя следующие файлы: записанные предварительно экспериментальные данные, блок входных данных, в котором задаются начало и конец исследуемого участка спектра, время разрешения спектрометра, цена деления канала, количество и относительная величина начальных значений компонентов временного спектра.

### ***Порядок выполнения лабораторной работы***

1. Включить установку.
2. Через 15 – 20 мин. установить источник.
3. Определить цену деления шкалы анализатора. Для этого взять кабель фиксированной длины и присоединить один его конец к генератору импульсов и входу «Старт», а другой- к входу «Стоп» ВАПа. Снять экспериментальный спектр и вычислить номер канала,  $N$ , отвечающий центру тяжести аппаратурного спектра. Вычислить затем цену деления канала анализатора,  $n$ , по формуле  $n = L / cN$ , где  $L$  - длина кабеля,  $c = 3 \cdot 10^8$  м/с.

4. Измерить ширину линии аппаратурного спектра и определить временное разрешение спектрометра.

5. Установить предложенный преподавателем образец и произвести определение спектра времени жизни позитронов.

6. Записать файл в память компьютера.

7. Повторить операции пп.5 и 6 для еще двух образцов.

### ***Порядок обработки экспериментальных данных***

1. Ввести WINCMD32.
2. Вызвать папку POSFIT.

3. С помощью кнопки F4 на панели ввести файл (задает преподаватель).
4. Найти номер канала, в котором число отсчетов максимально. Записать этот номер.
5. Найти номер канала, начиная с которого число отсчетов перестает изменяться. Записать его.
6. Закрывать файл и вызвать с помощью кнопки F4 файл INIP.
7. Ввести следующие исходные данные: номер канала, с которого начинается обработка, положить равным каналу, где наблюдается наибольшее число отсчетов, номер канала, на котором заканчивается обработка, положить равным номеру канала, где число отсчетов становится постоянным плюс 5 каналов, время разрешения – 0.235 нс, цена деления канала- 0.0193 нс, количество компонентов- 3.
8. Закрывать файл и вызвать программу обработки MF.EXE.
9. Изменяя входные параметры с помощью описанной процедуры, добиться наименьшего значения параметра VARIENCE.
10. Повторить обработку для еще двух спектров, задаваемых преподавателем.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем заключается сущность метода аннигиляции позитронов?
2. Каковы основные стадии взаимодействия позитронов с твердым телом?
3. На каких эффектах основана методика измерения времени жизни позитронов?
4. В чем заключаются основные принципы методики измерения угловой корреляции аннигиляционных фотонов?
5. Каковы отличительные особенности методики определения доплеровского уширения аннигиляционной линии? .
6. Какой характер имеет зависимость времени жизни позитронов от количества и размеров структурных дефектов в твердых телах?
7. В чем заключается принцип измерения времени жизни позитронов в твердых телах?

8. Из каких основных элементов состоит спектрометр для измерения времени жизни позитронов?

9. Как с помощью известной схемы распада  $^{22}\text{Na}$  обосновать построение спектрометра времени жизни позитронов?

## Лабораторная работа 3. Структурная нейтронография

**Цель работы:** ознакомить студентов с физическими основами метода дифракции тепловых нейтронов и областями применения метода для структурного анализа твёрдых тел; ознакомить студентов с нейтронодифракционной установкой МИФИ; на основе экспериментальных данных выполнить расчёты параметров кристаллической структуры конкретного материала.

### Теоретическая часть

#### *Введение*

Для разработки научных основ материаловедения необходимо планомерное изучение атомно-кристаллической структуры твёрдых тел, определяющей во многом физико-химические и механические свойства вещества. Установление закономерностей строения тех классов материалов, которые используются в современной технике, изучение влияния внешних воздействий на фазовый состав, тип и параметры их структуры могут помочь не только осуществить оптимальный выбор, но и указать пути рациональной технологии получения нужного для конкретной задачи материала. Изучение строения вещества необходимо как для решения народнохозяйственных задач, так и для физики, химии и механики твёрдого тела, что позволяет создавать базис для различных моделей и теорий. Поэтому освоение и развитие методов изучения структуры вещества актуально и с научной, и с практической точек зрения.

Самыми прямыми методами структурного анализа в наше время являются дифракционные: рентгено-, электроно- и нейтронография. Наиболее распространен рентгеноструктурный анализ, без которого не обходится решение практически ни одной материаловедческой задачи. В последнее десятилетие широкое развитие получили и различные варианты электронно-структурного анализа, благодаря налаживанию производства электронных микроскопов. Применение же нейтроноструктурного анализа пока остается "привилегией" крупных научных центров промышленно развитых

стран. Тем не менее, благодаря особенностям взаимодействия нейтронов с веществом, использование их для изучения некоторых классов материалов уже при теперешнем уровне методической базы не только было оправдано, но и дает дополнительную информацию, которую никаким другим способом получить невозможно. Например, изучение строения сплавов внедрения (гидридом, карбидов, нитридов, оксидов и др.), некоторых сплавов замещения и ультрадисперсных сред (с размером морфологических элементов около 100 нм и менее) наиболее целесообразно с помощью нейтронографии.

Дифракция нейтронов позволяет не только увеличить сферы исследования, но и углубить представления о кристаллическом состоянии вещества, поскольку позволяет исследовать, например, сплавы, содержащие элементы с близкими значениями  $Z$ .

### ***Основные понятия симметрии кристаллов***

Общепринято все твердые тела разделять на два больших класса – кристаллы и аморфные тела, в зависимости от их атомного строения, от степени внутреннего порядка в их расположении. В аморфных телах существует только ближний порядок в расположении соседних атомов. Для кристаллов характерна высокая степень дальнего порядка, т.е. периодичность атомов во всех направлениях на больших (относительно размеров самих атомов) расстояниях и, как следствие, симметричность в их расположении.

Для описания структуры кристаллов в ней выделяют элементарную ячейку, представляющую собой в общем случае параллелепипед, путем параллельного переноса (трансляций) которого может быть получена вся объемная кристаллическая решетка. Для определения положения атомов, плоскостей и направлений в элементарной ячейке с ней связывают систему трех, а иногда четырех координат, вводя оси  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ , исходящие из одного узла решетки вдоль ребер элементарной ячейки. Так как элементарная ячейка является "кирпичиком" кристаллической структуры, то для последней достаточно охарактеризовать элементарную ячейку. Характеристикой элементарной ячейки являются длины ребер параллелепипеда  $a$ ,  $b$ ,  $c$  вдоль выбранных осей и углы между ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . В зависимости

от соотношения между этими шестью параметрами кристалл причисляют к одной из кристаллографических систем, или сингоний. В табл. 3.1 приведены соотношения параметров элементарных ячеек и углы между ребрами для каждой из этих систем.

Таблица 3.1

Параметры различных кристаллографических систем

Система	Оси ячейки	Углы	Возможные решетки Браве
Триклинная	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ $\neq 90^\circ$	$P$
Моноклинная	$a \neq b$ $\neq c$	$\alpha = \gamma \neq 90^\circ$ $\neq \beta$	$P, C$
Ромбическая	$a \neq b$ $\neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	$P, C, F, I$
Тетрагональная	$a \neq b$ $\neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	$P, I$
Гексагональная	$a = b$ $\neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$P$
Кубическая	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $= 90^\circ$	$P, F, I$
Тригональная:			
Ромбоэдрическая упаковка	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $\neq 90^\circ < 120^\circ$	$R$
Гексагональная упаковка	$a = b$ $\neq c$	$\alpha = \beta = \gamma$ $90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	$H$

## Элементы симметрии и их символы

Элементы симметрии	Символ
Поворотная ось	
2-го порядка	2
3-го порядка	3
4-го порядка	4
6-го порядка	6
Инверсионная ось	
3-го порядка	3
4-го порядка	4
6-го порядка	6
Плоскость симметрии	$M(2)$
Инверсия относительно точки	1
Асимметрия	1

Моноклинная, ромбическая, тетрагональная и кубическая системы могут помимо примитивной ( $P$ ) иметь решетки с дополнительными узлами посередине одной ( $C$ ) или всех ( $F$ ) граней, а также на середине пространственной диагонали ( $Z$ ). Такие решетки называют соответственно базо-, грани-, или объемно-центрированными. Таким образом, существует всего 14 типов решеток Браве .

В кристалле повторяющимся мотивом трехмерной структуры является группа атомов или молекул, связанных соотношениями симметрии относительно узла решетки. Если представить атомы точками в своих узлах решетки, то соответствующая зависимость может быть выражена в терминах комбинации некоторых из 10 возможных симметрических операций, называемых элементами симметрии (табл.3.2). Математически доказано, что всего возможны 32 комбинации операций точечной симметрии, которые соответствуют 32 точечным группам симметрии кристаллов.

Элемент симметрии представляет собой выполнение определенной геометрической операции, приводящей к совмещению



предмета с самой собой (например, отражение в плоскости или вращение вокруг оси  $n$ -го порядка, когда предмет совмещается сам с собой при повороте на  $360/n$  градусов). Инверсия есть отражение относительно точки – центра симметрии, инверсионная ось – комбинация поворота и инверсии.

Помимо перечисленных в таблице 3.2, для описания симметрии положений структурных единиц в кристаллах вводятся элементы симметрии, включающие трансляцию: винтовые оси и плоскости скольжения. Первые являются комбинацией поворота осей  $n$ -го порядка и трансляции вдоль этих осей на  $1/n$  периода решетки вдоль направления трансляции. Операция плоскости скольжения состоит из отражения в плоскости и трансляции вдоль этой плоскости на расстояние, равное определенной доле периода решетки. Вместе с элементами точечной симметрии эти элементы путем различных комбинаций образуют 230 пространственных групп, которые описывают симметрию всех возможных положений эквивалентных точек в кристаллах. Детальное описание всех пространственных групп, которыми пользуются при расчетах интенсивностей для предполагаемой модели структуры исследуемого кристалла дано в первом томе "Интернациональных таблиц для рентгеновской кристаллографии". Через узлы кристаллической решетки можно провести множество различно ориентированных плоскостей. Положение плоскости описывается в кристаллографии индексами Миллера. По заданным индексам Миллера очень просто определить положение плоскости в элементарной ячейке: плоскость с индексами  $h, k, l$  пересекает элементарную ячейку с ребрами  $a, b, c$  в точках  $a/h, b/k, c/l$ . Так как кристаллическую решетку можно построить параллельными смещениями элементарной ячейки, то в кристалле будет целое семейство параллельных плоскостей типа  $h, k, l$ . Расстояние между ними известным способом связано с параметрами ячейки и индексами этого семейства плоскостей. Набор значений межплоскостных расстояний для различных  $h, k, l$  однозначно определяет тип и параметры элементарной ячейки.

### *Дифракция нейтронов на поликристалле*

Если на семейство параллельных плоскостей в кристалле с межплоскостным расстоянием  $d$  направить под углом скольжения  $\theta$  монохроматический пучок нейтронов с длиной волны  $\lambda$ , то отражение нейтронов будет происходить под углом  $2\theta$  к первоначальному при выполнении известного условия Вульфа-Брэгга:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3.1)$$

где  $n=1, 2, 3, \dots$  – порядок отражения. Изменяя длину волны или угол, можно создать условие, при котором отражение будет происходить с максимальной или минимальной вероятностью.

Поликристалл представляет собой порошок кристаллического вещества, в котором большое число кристаллов хаотично ориентировано друг относительно друга. Поэтому чаще всего для структурного анализа применяется монохроматический пучок нейтронов. Используется то обстоятельство, что для всех имеющихся семейств плоскостей с известными  $d$  в поликристалле всегда найдется достаточное количество кристаллитов, ориентированных нужным образом относительно падающего пучка, для того, чтобы возникло экспериментально зарегистрированное отражение. Определив угловое положение максимумов на дифракционной картине (нейтронограмме) и зная длину волны  $\lambda$ , можно найти из формулы (3.1) имеющийся в кристалле набор межплоскостных расстояний  $d$ , а следовательно, установить тип и параметры элементарной ячейки. Информацию о расположении атомов и пределах этой элементарной ячейки можно получить из анализа соотношений интенсивностей максимумов.

Определив из положения пиков соответствующие межплоскостные расстояния, можно попытаться проиндексировать нейтронограмму, т.е. подобрать такую кристаллическую систему, которая позволила бы объяснить наличие всех экспериментально наблюдаемых межплоскостных расстояний. Межплоскостные расстояния связаны с длинами ребер ячейки соотношениями:

в кубической системе

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (3.2)$$

в тетрагональной системе

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2(a/c)^2}, \quad (3.3)$$

в гексагональной системе

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2(a/c)^2}, \quad (3.4)$$

в ромбической системе

$$d_{hkl}^2 = \frac{a^2}{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}, \quad (3.5)$$

В спектре межплоскостных расстояний, полученных из эксперимента, могут и не присутствовать все  $d_{hkl}$ , рассчитанные при любых комбинациях целых чисел  $h, k, l$  – индексах Миллера. Индицирование проведено правильно, если не осталось плоскостей, непроиндицированных в рамках предполагаемой системы. После индицирования всех наблюдаемых межплоскостных расстояний определяют закономерности: при каких комбинациях  $h, k, l$  пики на нейтронограмме отсутствуют. По Интернациональным таблицам находят возможные способы расположения атомов в элементарной ячейке в пределах выбранной системы, которые приводили бы к наблюдаемым законам гашения максимумов (т.е. отсутствию пиков в некоторых точках). Обычно таких способов несколько. Далее проверяют, какая из найденных моделей лучше согласуется с экспериментом. С этой целью для каждой из них рассчитывается интенсивность дифракционных пиков, которая должна наблюдаться, и сравнивается с экспериментальными значениями. Этот метод установления структуры получил название метод "проб и ошибок". При расчете интенсивности вся информация о расположении атомов в элементарной ячейке заключена в структурном факторе  $F$ , аналитически воспроизводящем результат интерференции нейтронов, рассеянных атомами ячейки. Он имеет следующее выражение:

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \exp\{2 \cdot \pi \cdot i(h \cdot x_j + k \cdot y_j + l \cdot z_j)\}, \quad (3.6)$$

где  $b_j$  – амплитуда когерентного рассеяния нейтронов  $j$ -м атомом;  $h, k, l$  – индексы Миллера;  $x_j, y_j, z_j$  – положение  $j$ -го атома, выраженное в долях длин ребер элементарной ячейки. Суммирование в выражении (3.6) проводится по всем атомам элементарной ячейки.

Интенсивность дифракционных пиков для рассматриваемой модели распределения атомов в элементарной ячейке, когда образец имеет цилиндрическую форму, рассчитывается по формуле:

$$\frac{I_{hkl}}{I_0} = \frac{\lambda^3 l_s}{8\pi r} \cdot \frac{V\rho'}{\rho} \cdot \frac{j_{hkl} N_c F_{hkl}^2}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta} \cdot e^{-W} \cdot A_{hkl}, \quad (3.7)$$

где  $I_{hkl}$  – число нейтронов, рассеянных ядрами, лежащими в плоскости  $h, k, l$  за единицу времени;  $I_0$  – число нейтронов, падающих на единицу площади образца в единицу времени;  $\lambda$  – длина волны монохроматических нейтронов;  $l_s$  – высота щели счетчика;  $r$  – расстояние от образца до счетчика;  $\rho'$  и  $\rho$  – экспериментальная и теоретическая плотности образца;  $V$  – объем образца, находящегося на пучке нейтронов;  $N_c$  – число элементарных ячеек в  $1 \text{ см}^3$ ;  $j_{hkl}$  – фактор повторяемости для плоскости  $hkl$ ,  $F$  – структурный фактор;  $\theta$  – угол Брэгга;  $W$  – температурный фактор Дебая;  $A_{hkl}$  – фактор поглощения.

В формулу (3.7) входит много параметров, не изменяющихся в ходе измерения одной нейтронограммы, поэтому на практике при расчете  $I_{hkl}$  ее упрощают, используя в виде

$$I_{hkl}^{\text{расч}} = \text{const} \cdot \frac{j \cdot F_{hkl}^2}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta} \cdot e^{-W} = \text{const} \cdot I_{hkl}^{\text{расч}}. \quad (3.8)$$

Величину CONST определяют при нормировке расчетных и экспериментальных интенсивностей пиков. Для этого сравнивают

сумму интенсивностей всех пиков, наблюдаемых экспериментально и сумму вычисленных по формуле (3.8):

$$\sum I^p = \text{const} \cdot \sum I^p$$

О расхождении заданной на основе предполагаемой модели структуры с реальной судят, сравнивая экспериментальные и расчетные интенсивности пиков, по величине фактора недостоверности

$$R = \frac{\sum |I^p - I^c|}{\sum I^p} \quad (3.9)$$

Если величина фактора недостоверности оказывается менее 10%, т.е. расхождимость интенсивностей обусловлена в основном статистической погрешностью эксперимента, то предполагаемая модель считается установленной и соответствующей реальной структуре, в противном случае необходимо изменить или взять другую модель и повторить все расчеты.

Экспериментальные значения интенсивности определяют, предполагая, что они пропорциональны площади под пиком на нейтронограмме за вычетом фона. Так как на практике все равно проводится нормировка интенсивностей, то, не определяя коэффициент пропорциональности, считают  $I^p$  численно равной площади «чистого» пика.

Температурный фактор, необходимый для расчета интенсивности по формуле (3.8), можно вычислить, зная характеристическую температуру Дебая для исследуемого образца. Однако при изучении новых материалов ее значение бывает неизвестно или недостаточно точно известно. Тогда температурный фактор можно определить с помощью экспериментальных данных дифракционной картины. Для этого нужно прологарифмировать отношения экспериментальных значений интенсивностей дифракционных максимумов к их значениям, рассчитанным без учета фактора Дебая, и использовать тот факт, что величина  $W$  состоит из постоянного множителя и части, зависящей от угла:  $W = 2 \cdot B \cdot (\sin\theta/\lambda)^2$ . (3.10)

Из уравнений (3.8) и (3.10) можно легко получить

$$\ln \frac{I^p}{I^0} = -2B \cdot (\sin \theta / \lambda)^2 + \ln(\text{const}) \quad (3.11)$$

Из (3.11) видно, что  $\ln(I^p/I^0)$  линейно зависит от  $\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^2$ . Тогда по углу наклона прямой на графике зависимости логарифма отношения интенсивностей от  $\left(\frac{\sin \Theta}{\lambda}\right)^2$  к оси абсцисс можно определить постоянную составляющую  $2B$  в (3.11), а затем и величину теплового фактора Дебая-Уоллера  $B$  для всех пиков.

Описанная методика определения величины  $B$  позволяет вычислить величину среднеквадратичных смещений атомов, так как они связаны известным образом с фактором Дебая-Уоллера:

$$B = \frac{8}{3} \pi^2 \overline{U}^2 \quad (3.12)$$

Величина  $B$  учитывает падение интенсивности дифракционных пиков из-за смещения атомов из узлов идеальной кристаллической решетки. Строго говоря, они могут быть связаны не только с тепловыми колебаниями атомов, но и со статическими искажениями, не зависящими от температуры. Имеется в виду, что отсутствует диффузионное перемещение атомов и изменение степени порядка. Статические искажения также приводят к падению интенсивности дифракционных пиков, причем по тому же экспоненциальному закону, что и тепловые. Поэтому вычисленная по приведенной выше методике величина  $\overline{U}^2$  обусловлена не только тепловыми, но и статическими смещениями атомов. Чтобы разделить их, можно провести несколько измерений при разных температурах или при температуре, близкой к абсолютному нулю, когда тепловые колебания изменятся или исчезнут, а статические смещения останутся.

### ***Области применения нейтроноструктурного анализа***

При дифракции на кристаллической решетке нейтроны рассеиваются в основном на ядрах атомов (в случае немагнитных материалов), тогда как рентгеновские лучи и электроны – на атомных электронных оболочках. Поскольку амплитуда ядерного рассеяния

нейтронов зависит только от ядерного взаимодействия с ядром рассеивателя, амплитуда когерентного рассеяния нейтронов, определяющая интенсивность дифракционных максимумов, не имеет регулярной зависимости от порядкового номера элемента в периодической системе элементов Д.И. Менделеева, что позволяет успешно изучать материалы, состоящие из элементов с соседними или, наоборот, далекими номерами. Разница в значениях амплитуды когерентного рассеяния нейтронов для различных изотопов одного и того же элемента и наличия для некоторых из них отрицательного знака предоставляют уникальную возможность, изменяя изотопный состав, подобрать для каждой конкретной задачи удобное соотношение между вкладом компонентов изучаемого вещества в дифракционную картину или даже "занулить" один из них. Отсутствие угловой зависимости (форм-фактора) амплитуды когерентного рассеяния нейтронов облегчает измерение дифракционных максимумов с большими индексами Миллера, когда их интенсивность спадает с возрастанием угла из-за отсутствия или невысокой степени дальнего порядка при исследовании жидких, аморфных или ультрадисперсных сред (наноматериалов). Наличие собственного магнитного момента у нейтронов дает возможность изучать и магнитную структуру вещества, основываясь на когерентном магнитном упругом рассеянии нейтронов.

Кроме того, большая проникающая способность нейтронов удобна методически. Она, с одной стороны, обеспечивает получение данных одновременно о структуре материала во всем его объеме, а не только на поверхности; с другой стороны, позволяет изучать химически активные материалы без взаимодействия их с окружающей средой (воздухом или др.), поместив исследуемые образцы в герметично упакованные (например, ванадиевые) кассеты, которые практически не ослабляют интенсивность нейтронного пучка и не искажают дифракционную картину.

Сплавы, образованные переходными металлами и металлоидами (гидриды, карбиды, нитриды, оксиды и др.), широко применяются в атомной технике в качестве конструкционных и тепловыделяющих материалов, но изучены они гораздо слабее, чем сплавы различных металлов. Меньшие по размеру атомы металлоидов (во-

дорода, углерода, азота, кислорода и др.) занимают обычно пустоты, или поры кристаллической решетки, как бы внедряясь между большими атомами металла, и потому такие сплавы называются сплавами внедрения. Они отличаются от сплавов замещения тем, что, в частности, число возможных позиций для внедрения обычно превышает количество внедренных атомов. Это создает возможность образовывать большое многообразие фаз, отличающихся иногда только положением атомов металлоидов и имеющих широкую область гомогенности.

Информация о структуре и фазовых превращениях в сплавах внедрения не может быть полной и надежной без установления положения атомов металлоидов. Поэтому понимание физической природы и поведения сплавов внедрения под воздействием различных факторов стало возможным только с началом использования нейтронографии. С помощью нейтронографического изучения гидридов переходных металлов удалось не только определить местонахождение водорода, но и установить закономерности относительно типа занимаемых пор, симметрии кристаллических структур, фазовых превращений и т.д., которые в той или иной мере характерны и для других сплавов внедрения.

Имеется немало интерметаллических сплавов и соединений, структурный анализ которых предпочтительнее проводить с использованием нейтронов. Например, структура сплава  $TaV_2$  была уточнена с помощью нейтронографии, чему способствовала почти нулевая рассеивающая способность для нейтронов у ванадия. Это давало возможность наблюдать на дифракционной картине вклад только одного компонента. Полученные данные позволили вначале определить структуру подрешетки тантала, а затем обнаружить полиморфное превращение в этом сплаве при  $900^\circ\text{C}$  и таким образом объяснить имевшиеся расхождения в литературе.

При изучении твердых растворов, сплавов и соединений, компонентами которых являются элементы с близкими по периодической системе номерами, можно использовать изотопный эффект. Так, для системы ниобий-молибден оказалось, что амплитуды рассеивания не только рентгеновских лучей, но и нейтронов для обоих металлов мало отличаются между собой; но для различных изото-



пов молибдена разница значительнее. Для соединений таких легких элементов как бериллий, литий и водород можно, меняя изотопный состав, исключить вклад водорода или лития, установить сначала структуру одной из подрешеток, а уж затем и полной решетки.

Известно, что термодинамически неравновесные состояния многих материалов могут существовать в течение длительного времени, что давно используется на практике. Одним из типов метастабильного состояния являются ультрадисперсные среды, характеризующиеся малым (в одном, двух или всех трех измерениях) размером морфологических элементов (тонких пленок, нитевидных кристаллов, малых частиц) по порядку величины от нескольких единиц до сотни нанометров. Изучение ультрадисперсных сред вышло за рамки первоначально узких исследований, связанных с конкретными техническими приложениями, и ведётся в настоящее время широким фронтом. Причем интерес к ним вызван и с научной стороны, как к новому типу конденсированного состояния вещества, и с практической — как к новому классу материалов, у которых основные физические свойства заметно отличаются от свойств тех же веществ в обычном массивном состоянии.

Большинство характеристик ультрадисперсных сред определяется свойствами отдельных частиц. Когда размер частиц становится соизмерим с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или с длиной, характеризующей какой-либо процесс переноса, в этих системах реализуется разнообразные размерные эффекты. Кроме того, в ультрадисперсных средах проявляются все особенности поверхностных состояний, так как в таких системах доля поверхностных атомов может достигать десятков процентов. Развитая поверхность оказывает влияние на решеточную и электронную подсистемы и это приводит к качественному изменению структуры частиц и различных элементарных возбуждений, чувствительных к изменению симметрии и граничных условий.

Используя достоинства нейтронографии, отмеченные выше, в МИФИ выполнены нейтроноструктурные исследования целого ряда элементов и соединений в ультрадисперсном состоянии. Было обнаружено, что дифракционная картина многих ультрадис-

персных сред искажается или даже принципиально отличается от картины, наблюдаемой в массивных образцах. Нейтронограммы большинства ультрадисперсных порошков соответствуют той структуре, которую данные материалы имеют и в массивном состоянии. Однако обычно некогерентный фон выше, а дифракционные максимумы ниже и шире, чем для контрольного поликристаллического образца. Из величины расширения с помощью формулы Селякова – Шеррера можно установить размер области когерентного рассеяния  $L$ , т.е. размер блоков (кристаллитов) вещества, в которых сохраняется порядок в расположении атомов настолько, чтобы они могли служить дифракционной решеткой:

$$L = 0,94 \cdot \frac{\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (3.13)$$

где  $\beta$  — величина расширения дифракционного максимума, определяемая по возрастанию ширины на полувысоте пика.

Кроме того, обнаружены сдвиги дифракционных максимумов по угловому положению, а также более резкое спадание интенсивности с увеличением угла отражения. Первое говорит об изменении периодов решетки, а второе — об увеличении среднеквадратичных смещений атомов. Реже возможны случаи стабилизации высокотемпературных или даже новых фаз, что проявляется через дополнительные дифракционные максимумы на нейтронограмме.

### **Экспериментальная часть** **Методика дифракции нейтронов**

Чтобы использовать нейтроны для исследования расположения атомов в твердом веществе, их энергия должна быть такова, чтобы соответствующая длина волны по величине была порядка расстояния между атомами вещества. Как известно, эквивалентная длина волны определяется согласно волновой теории уравнением:

$$\lambda(\text{см}) = \frac{h}{m v} = \frac{h}{\sqrt{3kT_m}} = \frac{2,86 \cdot 10^{-9}}{\sqrt{E(\text{эВ})}}, \quad (3.14)$$

где  $h$ ,  $k$  — постоянные Планка и Больцмана;  $E$ ,  $m$ ,  $v$  и  $T$  — соответственно энергия, масса, скорость и температура нейтронов.

Отсюда следует, что длины волн нейтронов, находящихся в тепловом равновесии при температурах 0 и 100°С, равны соответственно 1,55 и 1,33 Å. Эти длины волн – порядка межатомных расстояний в кристаллах, что является удачным обстоятельством, так как нейтроны с температурой такого порядка и получаются в атомном реакторе. Распределение скоростей нейтронов описывается максвелловской кривой, соответствующей температуре порядка 100°С. В переменных  $\lambda$  поток нейтронов в пучке, выводимом из канала реактора, имеет вид:

$$n(\lambda)d\lambda = 2n \frac{\lambda^4}{\lambda^5} d\lambda \cdot e^{-\frac{\lambda^2}{\lambda_T^2}}, \quad (3.15)$$

где  $n$  – полное число нейтронов в единице объема;  $\lambda_T$  – длина волны, соответствующая температуре  $T$ . Поэтому чтобы использовать нейтроны для исследования кристаллической структуры, необходимо предварительно монохроматизировать их пучок, т.е. получить пучок нейтронов с одной постоянной длиной волны. Один из самых распространенных методов монохроматизации нейтронных пучков заключается в использовании дифракции от монокристалла, который ставят на пути нейтронов. При любом фиксированном угле между первичным «белым» пучком и отражающей плоскостью кристалла-монокристалла нейтроны отразятся в том случае, если соответствующие им длины волн лежат в узкой полосе вблизи значения  $\lambda$ , определяемого условием Брэгга-Вульфа (3.1).

Выбирая соответствующим образом угол отражения, можно выделить с помощью кристалла пучок нейтронов с любой требуемой длиной волны, который затем можно использовать в структурных исследованиях. Монокристаллы, выбираемые для использования в качестве монокристаллов, должны обладать значительным сечением когерентного рассеяния, минимальными сечениями поглощения и некогерентного рассеяния нейтронов.

В настоящее время монокристаллы таких металлов, как алюминий, медь, свинец, цинк, а также пиролитический графит широко используются в качестве монокристаллов нейтронов. При этом они обычно работают в геометрии "на отражение". В этом случае возможно применение кристаллов, вырезанных по методу Фанкухена,

когда поверхность кристалла образует с отражающими плоскостями угол в несколько градусов, что приводит к сужению и уплотнению отраженного пучка и соответственно к повышению потока монокроматических нейтронов.

Существующие исследовательские атомные реакторы имеют потоки тепловых нейтронов  $10^{13} - 10^{15}$  н/(см<sup>2</sup>с) в центре активной зоны. Это позволяет получить на выходе из канала пучок нейтронов  $10^9 - 10^{11}$  н/(см<sup>2</sup>с), что на несколько порядков выше интенсивности пучков от радио-бериллиевых источников. Тем не менее, по сравнению с числом фотонов в пучке рентгеновских лучей обычных выпускаемых серийно промышленностью рентгеновских трубок, пучок нейтронов от реактора является слабоинтенсивным. Поэтому приходится усложнять экспериментальное осуществление нейтрон-дифракционных исследований с целью повышения светосилы: использовать пучок большого сечения и удовлетворяться сравнительно невысокой коллимацией; увеличивать размеры образцов, которые измеряются обычно не миллиметрами, а сантиметрами; доводить размеры самого нейтронного дифрактометра до нескольких метров при очень высоких нагрузках (защита счетчиков нейтронов от радиоактивного фона зала – до 200 кг) на больших расстояниях от оси вращения (для сохранения высокого разрешения). К счастью, коэффициенты поглощения нейтронов для большинства веществ малы, что позволяет пользоваться большими образцами для обеспечения достаточно высокой интенсивности отраженного пучка.

Монокроматический пучок нейтронов направляется на исследуемый образец, на котором рассеивается. В эксперименте изучается угловая зависимость интенсивности рассеянных нейтронов. Поскольку при изучении поликристаллов, дифракционная картина симметрична относительно оси пучка, достаточно измерять только одну ее сторону. Это делается обычно с помощью нейтронного счетчика, вращающегося вокруг оси образца. Из-за невысокой светосилы источников нейтронов измерение проводится "шагами" с некоторым интервалом между измеряемыми точками, а время измерения на каждой точке определяется рассеивающей способностью образца и требуемой статистикой. На измерение всей нейтро-

нограммы в интервале брэгговских углов  $10 \div 120^\circ$  уходит, порядка десятков часов.

Для повышения светосилы и улучшения качества получаемых экспериментальных результатов в МИФИ создана нейтронографическая установка с суперпозиционной системой регистрации нейтронов на базе дифрактометра, изготовленного в Великобритании (рис. 3.1).

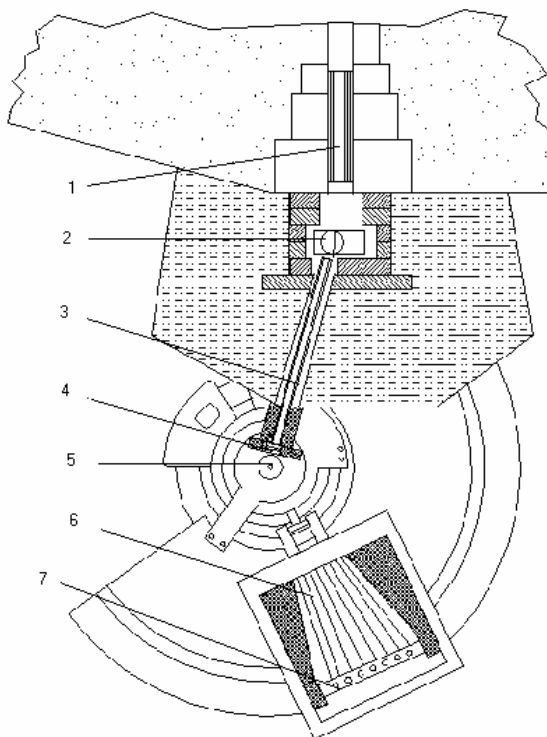


Рис 3.1. Схема многодетекторной нейтронографической установки МИФИ: 1 – первый коллиматор в секциях шибера реактора; 2 – кристалл-монокроматор; 3 – второй коллиматор; 4 – мониторный счетчик нейтронов; 5 – исследуемый образец; 6 – блок третьих коллиматоров; 7 – блок шестнадцати детекторов нейтронов

С целью формирования пучка нейтронов, выходящих из реактора, используется многощелевой коллиматор соллеровского типа, расположенный в трех ближайших к экспериментальному залу

секциях шибера. Он имеет апертуру 40 x 50 мм, длину 850 мм и угловую расходимость  $15'$ . Сколлимированный пучок нейтронов попадает на медный кристалл-монокроматор размером 120 x 96 мм. Отражающая плоскость (111) находится под углом  $7^\circ$  к поверхности монокристалла (угол Фанкухена). Кристалл установлен на юстировочном устройстве, позволяющем дистанционно вращать и наклонять его для настройки в отражающее положение.

Вся эта система окружена свинцовым экраном и находится в нише биологической защиты, представляющей собой стальной бак, заполненный водой с небольшим содержанием борной кислоты. Отраженный монохроматический пучок нейтронов с  $\lambda = 1,06 \text{ \AA}$  выводится через второй однощелевой коллиматор сечением 14 x 69 мм и длиной 1200 мм и попадает на образец, установленный на центральном столике дифрактометра. В случае работы с поликристаллами, исследуемый порошок помещается в тонкостенную (толщина стенки 0,5 мм) цилиндрическую кассету диаметром 8 или 10 мм. Мониторный счетчик СНМ-16, позволяющий учесть изменения потока монохроматических нейтронов вследствие колебания мощности реактора, установлен на выходе второго коллиматора и слегка касается пучка. Рассеянные образцом нейтроны регистрируются шестнадцатью детекторами типа СНМ-31, расположенными с угловым шагом  $48'$  на расстоянии 1200 мм от образца и окруженными борполиэтиленом и парафином для защиты от радиоактивного фона в физическом зале реактора. Перед каждым счетчиком установлен однощелевой коллиматор с апертурой 8 x 50 мм и длиной 400 мм. Движение блока детекторов нейтронов производится в параллельной позиции  $2 J$  с угловым шагом  $6'$ ,  $12'$ ,  $24'$  или  $48'$ . Диапазон  $2\theta$  измерения нейтрограммы от 2 до  $137^\circ$ .

Управление дифрактометром и запись в анализатор счета нейтронов в зависимости от угла рассеяния происходят следующим образом. Вращение электродвигателя вызывает движение блока шестнадцати детекторов нейтронов эффекта. Угловой диапазон, проходимый детектором с начала движения, контролируется датчиком угла, который формирует электрический импульс, после передвижения на каждые шесть угловых минут. После передвижения на заданный угловой шаг электродвигатель включается блоком

управления дифрактометром. Одновременно дается разрешение на регистрацию нейтронов трактами эффекта и включается счетчик монитора или таймер времени измерения (в зависимости от условий эксперимента). По окончании времени измерений или набора заданного числа импульсов мониторным счетчиком блок управления дифрактометром останавливает измерения на время движения и снова включает электродвигатель, передвигая блок шестнадцати детекторов нейтронов в новое угловое положение на один шаг.

При регистрации нейтронов информация с детекторов поступает в блок шифратора. Шифратор кодирует входную информацию в параллельный двоичный код и передает его в сумматор, который складывает его с показанием датчика углового положения. Результат сложения подается через согласующую плату на установочные входы адресного регистра анализатора NTA-1024. По указанному коду происходит прибавление единицы в соответствующий канал анализатора. В результате в каждом канале анализатора накапливается суммарный счет нейтронов, зарегистрированных всеми детекторами на соответствующем канале угле. Зная начальный угол и угловой шаг, легко построить нейтронограмму. Последняя может быть выведена на дисплей в процессе или после измерения.

### ***Порядок выполнения работы***

#### *Получение и первичная обработка экспериментальных данных*

В нейтроноструктурном анализе измеряется количество нейтронов, рассеянных образцом исследуемого материала, в зависимости от угла рассеяния. При этом непосредственно в эксперименте регистрируется счет импульсов детектора за определенное, выбранное экспериментатором время, или заданное число отсчетов монитормого счетчика в нужном интервале углов с определенным угловым шагом.

Обработка экспериментальных данных начинается с построения графика угловой зависимости счета рассеянных образцом нейтронов – нейтронограммы. Если на последней помимо изотропного фона некогерентного рассеяния присутствуют максимумы дифракционных отражений, то это указывает на наличие в исследуемом материале определенной периодичности в расположении атомов,

т.е. кристаллической структуры. Измеряя угловое положение и интенсивность дифракционных максимумов, можно установить тип и параметры структуры, а также местоположение всех атомов. При этом не обязательно знание типа элементарной ячейки. Весь процесс идентификации структуры проводится сравнением предполагаемых моделей с экспериментальными данными методом "проб и ошибок" до получения полного соответствия.

Угловое положение дифракционного максимума, равное двойному углу отражения  $2\theta$ , определяют по нейтронограмме, опустив перпендикуляр на ось абсцисс из середины ширины пика на его полувысоту. Высоту пика необходимо брать равной максимальной высоте пика за вычетом уровня фона (см. рис.3.2).

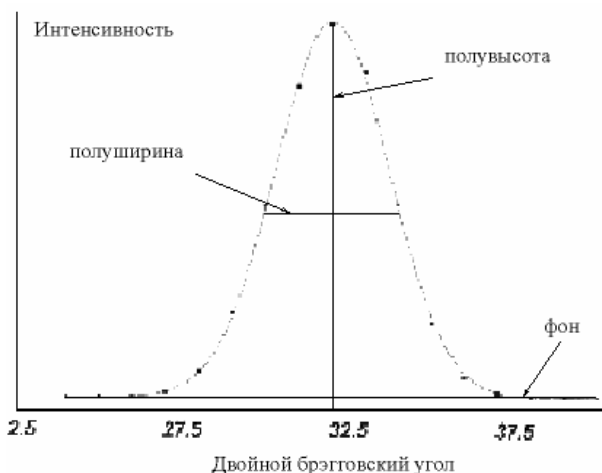


Рис. 3.2: Определение углового положения дифракционного максимума

Угол отражения  $\theta$  однозначно определяет межплоскостное расстояние  $d$  системы отражающих плоскостей  $hkl$  в соответствии с уравнением Брэгга – Вульфа (см. формулу (3.1)). В случае, если на нейтронограмме несколько дифракционных максимумов не разрешены, то их разделение делают по общепринятым правилам. Для определения экспериментального значения интенсивности дифракционного максимума предполагается, что она пропорциональна площади под пиком на нейтронограмме за вычетом фона. Площадь



пиков вычисляется различными способами. Аппроксимируют кривую дифракционного пика гистограммой и выполняют численное суммирование, с помощью готовых компьютерных программ, использующих метод наименьших квадратов (FULLPROF, RIETVELD). В качестве переменных в таких программах берутся числа отсчетов в экспериментальных точках. По минимальному среднеквадратичному отклонению выбирается наиболее подходящая кривая и проводится её обработка.

### *Индицирование нейтронограммы*

Определив межплоскостные расстояния, нужно проиндицировать нейтронограмму, т.е. приписать каждому максимуму определенные индексы Миллера  $hkl$  соответствующей отражающей плоскости. Для этого подбирают кристаллическую структуру, периоды элементарной ячейки которой  $a, b, c$  позволили бы объяснить наличие всех наблюдаемых экспериментально дифракционных максимумов. Межплоскостные расстояния связаны с периодом элементарной ячейки соотношениями (3.2) – (3.5). Для кубических кристаллов индицирование выполняется относительно просто. Как следует из (3.2), достаточно найти целые числа  $h^2 + k^2 + l^2$  (сумму квадратов индексов Миллера, обозначаемую иногда как  $\sum h^2$ ), такие, чтобы выполнялось отношение

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{\sin^2 \Theta} = \text{const} . \quad (3.16)$$

Это можно проделать вручную без особого труда, если симметрия кристалла не вызывает большого числа погасаний. Для этого вначале приписывают первому на нейтронограмме дифракционному максимуму самые простые индексы: (100), (110) или (111). А затем, учитывая (3.16), делят величины квадратов синусов всех отражений на величину квадрата синуса, соответствующую первому максимуму.

Если полученные отношения в одном из вариантов окажутся целыми числами с точностью до третьего знака, то значит индексы

первого максимума выбраны правильно. С помощью формулы (3.6) можно проиндексировать все отражения, а с помощью (3.2) — определить параметр кристаллической решетки.

С понижением симметрии вид нейтронограммы становится более сложным. Число дифракционных отражений возрастает. Межплоскостные расстояния для тетрагональных, ромбоэдрических и гексагональных решеток определяются не только величиной одного из ребер элементарной ячейки, но и соотношением их длин. В этих случаях индексы дифракционных максимумов можно найти с помощью графиков для индексирования, приводимых в справочниках для структурного и фазового анализа. Для кристаллов с еще более низкой симметрией число отражений очень большое и весьма часто происходит их наложение. Но даже и в таких случаях задача индексирования нейтронограмм не совсем безнадежна. Систематизируя разности экспериментальных величин квадратов синусов для различных максимумов, можно установить совокупность значений  $\sin^2 \theta$  для плоскостей (100), (010) и (001), а потом установить длины ребер элементарной ячейки. Но, вообще, задача индексирования нейтронограмм для низкосимметричных структур трудна, для ее решения необходимо улучшать разрешение установки или проводить дополнительно рентгеноструктурный анализ.

#### *Выбор моделей структуры*

Проиндексировав все дифракционные максимумы на нейтронограмме, нужно установить правила, при каких индексах Миллера дифракционные отражения равны или не равны нулю – законы погасания или существования. Последние определяются набором элементов симметрии структуры исследуемого материала. По ним можно выбрать тип кристаллической решетки и пространственную группу симметрии. Например, если сумма индексов для всех отражений четная, то это объемно-центрированная решетка. По таблицам для кристаллографии или другим справочникам выбирают координаты атомов в пространственной группе так, чтобы удовлетворять экспериментальным законам существования максимумов. Обычно бывает несколько вариантов расположения атомов.

Среднеквадратичные смещения атомов можно вычислить, используя формулы (3.10) — (3.12). Для проверки надо пересчитать значения интенсивности дифракционных максимумов с учетом фактора Дебая и снова вычислить фактор достоверности. Он должен улучшиться.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие существуют основные источники тепловых нейтронов?
2. Какими преимуществами обладают дифракционные методы по сравнению с другими физическими методами для изучения атомно-кристаллической структуры?
3. Каковы достоинства и недостатки метода дифракции нейтронов для структурного анализа твёрдых тел и материалов по сравнению с дифракцией рентгеновских лучей и электронов?
4. Какие параметры атомно-кристаллической структуры можно определять с помощью нейтронной дифракции?
5. Какие классы материалов целесообразно изучать с помощью нейтронографии?
6. Как можно использовать изотопный состав исследуемых материалов для их структурного анализа?
7. В чём заключается основной закон дифракции?
8. Чем определяется интенсивность нейтронодифракционных максимумов? Что такое структурный фактор?

## Лабораторная работа 4.

### Исследование магнитных свойств ферромагнетиков методом вращения спина мюонов

***Цель работы:*** ознакомление студентов с экспериментальными возможностями исследования магнитной текстуры и магнитной неоднородности металлов и сплавов с помощью метода вращения спина мюонов ( $\mu SR$ ); за время выполнения работы студенты знакомятся с физическими основами метода  $\mu SR$  и методикой исследования магнитных свойств ферромагнитных металлов и сплавов, практически осваивают методику обработки экспериментальных спектров  $\mu SR$  с помощью метода наименьших квадратов и Фурье-анализа.

В результате выполнения работы студенты могут практически использовать  $\mu SR$ -метод для исследования магнитных свойств: измерения параметров, характеризующих магнитную текстуру: компонентов тензора магнитной текстуры; магнитную неоднородность металлов – разброс индукции макроскопического магнитного поля в доменах ферромагнетиков.

### Теоретическая часть

#### *Введение*

Когда Гарвин, Ледерман и Вейнрих в 1957 году открыли несохранение четности в распаде мюонов, они и предположить не могли, что этот опыт может получить широкое распространение для самых практических нужд таких, как исследование доменной структуры несовершенных кристаллов, радиационная физика полупроводников и т.д.

Однако, при более пристальном знакомстве выясняется, что мюон, казалось бы, самой природой созданный для решения практических задач, представляет собой и весьма интересную загадку природы. Например, до сих пор неясно, почему масса мюона равна  $3m_e/2\alpha$  где  $\alpha$  – константа тонкого взаимодействия.

По своей природе мюон – лептон, в некотором смысле – тяжелый аналог электрона. Для исследования свойств вещества часто

используется мюон с зарядом положительного знака – антимюон, являющийся аналогом позитрона. Свойства мюона отражены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Основные свойства мюонов

Заряд, кл×10 <sup>-19</sup>	Спин	Магнит- ный мо- мент	Масса, кг×10 <sup>-28</sup>	Время жизни, 10 <sup>-6</sup> с
e=1,6	½	eh/4πm <sub>μ</sub> c	1,8	2,2

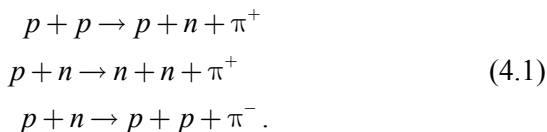
Важно подчеркнуть, что, хотя положительный мюон и нестабилен, все же он не аннигилирует в веществе, поэтому за ним можно наблюдать значительно большее время.

### *Получение мюонов. Их распад*

Мюон является продуктом распада другой частицы - пиона (пимезона) по каналу

$$\pi^{\pm} \rightarrow \mu^{\pm} + \nu_{\mu} \left( \tilde{\nu}_{\mu} \right).$$

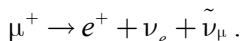
Поскольку пион может быть получен только искусственно, то и пучки мюонов также получают на ускорителях. Пионы, в свою очередь, образуются по реакциям:



Расчет показывает, что для рождения пиона в ядерной реакции (4.1) требуется затратить минимальную энергию порядка 300 МэВ ( $2m_{\pi}c^2$ ). Такая энергия достижима на ускорителях протонов – синхротронах (фазотронах). В России эта возможность реализована в ОИЯИ (гор. Дубна) и ПИЯФ РАН (г. Гатчина).

В результате реакции распада  $\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$  образуется две частицы: антимюон (положительно заряженный мюон) и мюонное нейтрино. Нейтрино, в силу своей безмассовости, стопроцентно поляризовано в направлении, противоположном движению. Поскольку спин пиона равен нулю, то из-за закона сохранения момента количества движения спин мюона оказывается также направленным в сторону, противоположную направлению его импульса в системе, связанной с пионом. Отсюда следует, что для получения поляризованных пучков мюонов достаточно выбрать моноэнергетический пучок. Действительно, в силу закона сохранения импульса должно быть  $p_\pi = p_\mu + p_\nu$  или  $p_\pi = \left| \vec{p}_\mu - \vec{p}_\nu \right|$ .

Очевидно, что и тот, и другой случай отвечают моноэнергетическому пучку мюонов. Для того, чтобы пучок мюонов не содержал примеси пионов, достаточно создать условия, при которых все пионы практически распадутся. Так как время жизни пиона  $2 \times 10^{-8}$  с, то длина канала должна быть не меньше  $3\sigma_{\pi} = 20$  м, поскольку, время жизни мюона много больше времени жизни пиона, в пучке остаются одни мюоны. В мишени мюоны теряют энергию и распадаются по каналу:



Так как существует выделенное направление (спин мюона), то распад, в силу закона несохранения четности в слабых взаимодействиях, должен быть асимметричен относительно направления спина мюона. Прикладывая поперечное магнитное поле (перпендикулярное направлению спина), можно заставить спин менять направление. Вместе с ним будет меняться и направление преимущественного вылета позитронов.

### ***Исследование параметров магнитной текстуры и неоднородности ферромагнитных металлов и сплавов***

Исследование магнитных свойств ферромагнитных металлов и сплавов основывается на следующих основных закономерностях прецессии спина мюонов. Попадая в вещество металла и термализуясь, мюон оказывается во внутреннем магнитном поле, которое создается атомными диполями, электронами проводимости и

внешними источниками. Для недиффундирующих по решетке мюонов закон изменения их поляризации от времени задается формулой:

$$P_{\alpha}(t) = P_{0\beta} \mu_{\alpha\beta}(t), \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned} \mu_{\alpha\beta}(t) = \int w(\vec{b}) \cdot d\vec{b} \cdot (b_{\alpha} \cdot b_{\beta} / b^2 + (\delta_{\alpha\beta} - b_{\alpha} \cdot b_{\beta} / b^2) \cdot \cos \gamma_{\mu} bt + \\ + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot b_{\gamma} / b \cdot \sin \gamma_{\mu} bt). \end{aligned}$$

В формуле (4.2) интегрирование осуществляется по всем возможным положениям мюона, что эквивалентно интегрированию по всем возможным значениям напряженности поля  $\vec{b}$ . Это значение, в свою очередь есть сумма внутреннего локального поля диполей, напряженности контактного поля электронов проводимости и напряженности макроскопического (локального для данной малой, но макроскопической области), равная:

$$\begin{aligned} \vec{b} = \vec{b}' + \vec{B} - 4\pi \vec{M} + \vec{B}_{\text{конт}}, \\ b'_{\alpha} = a_{\alpha\beta} M_{\beta}, \end{aligned}$$

где  $a_{\alpha\beta}$  – тензор внутреннего дипольного поля;  $\vec{M}$  – намагниченность домена;  $\vec{B}_{\text{конт}} = -8\pi\rho_e \vec{P}_e / 3$  – контактное поле;  $\rho_e$  – плотность электронов проводимости в точке локализации мюона;  $\vec{P}_e$  – поляризация электронов проводимости в точке нахождения мюона.

Здесь и далее предполагается, что за время жизни мюона он находится в пределах одного домена. Оценка показывает, что расстояние, проходимое мюоном за время жизни, не превышает  $10^{-3} - 10^{-4}$  см, что обычно соответствует размеру малой, но макроскопической области внутри домена. В этом случае можно считать, что вектор  $\vec{b}$  коллинеарен  $\vec{M}$ , поскольку и контактное, и дипольное поле ( $4\pi \vec{M} / 3$ ) коллинеарны намагниченности домена. Тогда, подставляя в формулу (4.2) вектор  $\vec{M}$  вместо  $\vec{b}$ , имеем:

$$\mu_{\alpha\beta}(t) = \int w(\vec{b}) \cdot d\vec{b} \cdot (n_{\alpha\beta} + (\delta_{\alpha\beta} - n_{\alpha\beta}) \cdot \cos \gamma_{\mu} bt + \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} \cdot \sin \gamma_{\mu} bt). \quad (4.3)$$

Здесь введено обозначение  $n_{\alpha\beta} = M_{\alpha} M_{\beta} / M^2$ . Введем следующие предположения:

- ферромагнетик не намагничен;
- распределения вектора  $\vec{b}$  по модулю и направлению в пространстве независимы друг от друга.

Если выполняется первое из условий, член (4.3), содержащий  $\sin \gamma_{\mu} bt$ , обратится в ноль. В случае выполнения второго условия, интегрирование по направлениям  $\vec{b}$  (или  $\vec{M}$ ) и по модулю вектора магнитного поля можно считать независимыми друг от друга и выполнить раздельно. Тогда находим:

$$\mu_{\alpha\beta}(t) = \int (\delta_{\alpha\beta} - \langle n_{\alpha\beta} \rangle) \cos \gamma_{\mu} bt b^2 db + \langle n_{\alpha\beta} \rangle, \quad (4.4)$$

где  $\langle n_{\alpha\beta} \rangle$  – компоненты симметричного тензора второго ранга, именуемого тензором магнитной текстуры. Тензор магнитной текстуры обладает следующими свойствами:

- $\langle n_{\alpha\beta} \rangle = \langle n_{\beta\alpha} \rangle$
- $\text{Sp} \langle n_{\alpha\beta} \rangle = 1$ .

Таким образом, число независимых компонентов тензора  $\langle n_{\alpha\beta} \rangle$  равно пяти и, следовательно, для полного определения компонентов тензора необходимо произвести не менее пяти измерений при различных ориентациях мишени. Из формулы (4.3) также следует, что изменяющаяся во времени часть  $\mu_{\alpha\beta}(t)$  пропорциональна с точностью до нормировочного множителя косинус-фурье-преобразованию функции  $b^2 w(b) = w_1(b)$ , которая характеризует распределение модуля локального поля, а, следовательно, и модуля макроскопического поля в домене, так как дипольное и контактное поля усреднены из-за быстрой диффузии мюонов. Это распределение и характеризует магнитную неоднородность образца. Таким



образом, выполняя обратное фурье-преобразование, можно найти  $w(B)$ . Стоит, однако, подчеркнуть, что нахождение самой величины неоднородности не всегда соответствует поиску дисперсии распределения полей. Так, если распределение полей отвечает закону Лоренца, то дисперсия распределения бесконечна, а магнитная неоднородность, разумеется, характеризуется конечной величиной. Следует отметить, что эта получаемая методом  $\mu SR$  информация является уникальной и принципиально недоступной другим методам. Причина этого заключается в высокой чувствительности метода к распределению локальных магнитных полей и заложенной в самой природе метода (сигнал магнитного резонанса регистрируется без радиочастотного поля, а по вылету из образца продуктов распада) возможности исследовать практически сколь угодно массивные образцы.

## Экспериментальная часть

### *Экспериментальные $\mu SR$ -методики. Структурная схема установки*

В соответствии с энергией и структурой пучка различают следующие  $\mu SR$ -методики: традиционную, основанную на регистрации акта распада одного мюона, затормозившегося в мишени, с входной энергией порядка нескольких десятков МэВ; «поверхностную», основанную на регистрации акта распада мюона, который, в свою очередь, образуется при распаде покоящегося пиона (кинетическая энергия мюонов при этом не превышает 4 МэВ); стробоскопическую, используемую при исследованиях на пучках мюонов высокой интенсивности. В данной работе применяется традиционная методика, структурная схема установки для которой приводится на рис.4.1.

На рисунке счетчик 1 (все детекторы – пластические сцинтилляторы) фиксирует момент прихода пучка частиц, а счетчик 2 служит для поглощения частиц, сопутствующих пучку мюонов. После этих двух счетчиков мюоны, как правило, обладают сравнительно

большой (порядка 100 МэВ) кинетической энергией, для снижения которой используется фильтр-замедлитель  $\Phi 1$ .

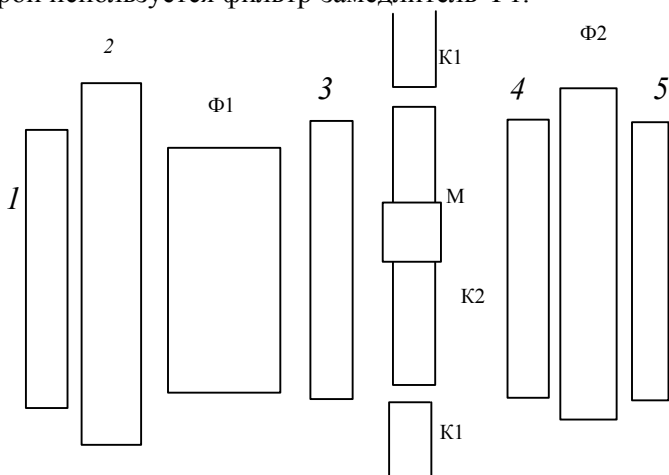


Рис. 4.1 Структурная схема установки для наблюдения вращения спина мюонов ( $\mu SR$ ). Условные обозначения: 1-5 – сцинтилляционные детекторы;  $\Phi 1, \Phi 2$  – медные фильтры; K1, K2 – катушки Гельмгольца; М-мишень (на рисунке показана в виде продолговатого прямоугольника)

Прошедшие замедлитель мюоны попадают на детектор 3 и, поскольку его толщина обычно невелика, затормаживаются в мишени М. Мишень М имеет толщину, достаточную для практически полного поглощения мюонов; обычно ее величина порядка  $6 \text{ г/см}^2$ . Она может помещаться как в продольное по отношению к направлению спина мюона, так и в поперечное магнитное поле. Поскольку распад мюона происходит асимметрично по отношению к направлению его спина, то вероятность распада в заданном направлении (счетчики 4 и 5) определяется положением спина мюона в этот момент. Следовательно, для корректного наблюдения временного хода поляризации мюонов необходимо:

- \* зафиксировать момент распада мюона;
- \* зафиксировать момент вылета позитрона распада в заданном направлении;

\* надежно выделять «парные» события, т.е. такие события, когда единственному мюону, находящемуся в данный момент в мишени, отвечает единственный же акт его распада, который происходит после попадания мюона в мишень;

\* обеспечивать изменение спина мюона во времени.

Этим требованиям отвечает установка рис. 4.1, управляемая электронной системой, структурная схема которой приведена на рисунке 4.2

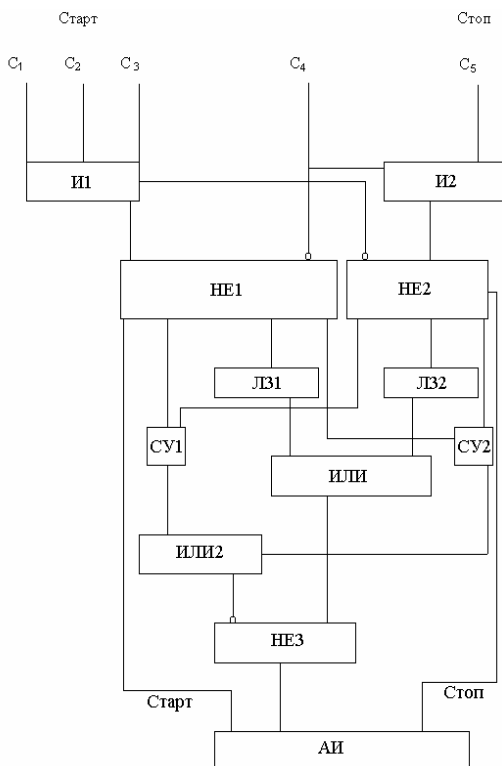


Рис. 4.2. Структурная схема электронной части установки. Условные обозначения: И1, И2 – хемы совпадений, ИЛИ, ИЛИ2 – хемы пропускания, НЕ1, НЕ2, НЕ3 – схемы антисовпадений, Су1, Су2 – схемы управления, С1 – С5 – счетчики, АИ – анализатор импульсов

Сигнал совпадений со счетчиков 1, 2, 3 в сочетании с отсутствием сигнала на детекторе 4 отвечает поглощению мюонов в ми-

шени. Небольшая часть мюонов может затормозиться в веществе счетчика 3, толщина которого выбирается такой, что число мюонов, затормозившихся в детекторе, много меньше (несколько процентов) числа мюонов, затормозившихся в мишени. После схемы совпадений сигнал поступает на два выхода: один из выходов предназначен для работы схем управления, другой – для запуска анализатора. Для синхронизации запуска с управляющими сигналами используют линии задержки. Сигнал с управляющего выхода поступает сначала на счетчик, затем – на схему управления Су1, которая представляет собой одновибратор, открывающийся первым импульсом со схемы И+НЕ1(123 $\bar{4}$ ). Если до прихода импульса со схемы И+НЕ2(45 $\bar{3}$ ) придет еще один импульс со схемы И+НЕ1, то одновибратор не возвращается в прежний режим ранее, чем через 10 мкс после последнего импульса. Кратный сигнал поступает на схему ИЛИ2, а с нее – на запрещающий вход схемы НЕ3. В случае, когда после одного импульса со схемы И+НЕ1 приходит один импульс со схемы И+НЕ2, полученный сигнал проходит на схему ИЛИ, а с нее – на разрешающий вход схемы НЕ3. Аналогичным образом – симметрично – устроена схема отбора Су2, которая приводится в действие первым сигналом со схемы И+НЕ2 и перебрасывается в прежнее состояние сигналом со схемы И+НЕ1, пришедшим после одного сигнала, отвечающего распаду мюона. Если сигнал с И+НЕ1 не приходит до следующего сигнала с И+НЕ2, то выход с Су2 оказывается заблокированным на 10 мкс после прихода последнего импульса с И+НЕ2, в результате формируется запрещающий импульс для анализатора. Для кодирования времени между импульсами «Старт» (123 $\bar{4}$ ) и «Стоп» (45 $\bar{3}$ ) обычно используется время-цифровой преобразователь.

### *Калибровочные эксперименты*

Для проведения исследований методом  $\mu SR$  используют следующие калибровочные измерения.

1. Определение начала отсчета времени (так называемого «ноля времени») производится по совпадению сигнала при закороченных входах схем И+НЕ1 и И+НЕ2. Поскольку полученная экспе-

риментальная зависимость есть кривая Гаусса конечной ширины, определяемая временным разрешением системы, то за ноль времени принимается положение математического ожидания распределения Гаусса, а ширина его на половине высоты – за временное разрешение аппаратуры.

2. Определение цены деления шкалы. Обычно осуществляется по методу случайных совпадений сигнала И+НЕ1 и кварцевого генератора, задающего импульсы с фиксированной частотой.

3. Определение максимально возможного параметра асимметрии достигается путем использования вещества, в котором отсутствуют механизмы деполяризации пучка мюонов, а прецессия спина происходит на частоте, характерной для прецессии спина свободного мюона. В каждом случае вещество мишени-калибратора выбирается таким образом, чтобы любые потери в ней были близки к потерям в исследуемых образцах. Например, если исследуемая мишень – железо или сталь ( $Z=26$ ), то в качестве вещества-калибратора удобно использовать медь ( $Z=29$ ).

### ***Порядок выполнения работы***

Поскольку данная работа преследует, прежде всего, цель ознакомления с основами метода, студентам рекомендуется определить только компонент тензора текстуры, отвечающий направлению, перпендикулярному плоскости прокатки листа стали. При этом должны быть выполнены следующие операции.

1. Обработать калибровочный спектр с фиксированным нулем времени и ценой деления канала (выдается преподавателем).

2. Обработать спектр прецессии мюонов в электротехнической стали. В пп. 1 и 2 используется стандартная обработочная программа с формулой  $P(t) = P_0 \cos \omega t \cdot e^{-\lambda t}$ .

3. По формуле  $P_{0Fe} \cdot (1 + P_{0Cu}) / (P_{0Cu} \cdot (1 + P_{0Fe})) = 1 - \langle n_{33} \rangle$  найти компонент тензора магнитной текстуры и погрешность его определения.

4. По формуле  $\delta b = \lambda / \gamma_\mu$  найти параметр неоднородности.

5. Выполнить разложение спектра во временной ряд Фурье по косинусам для образца электротехнической стали. При этом наибольшая частота равна обратной величине от цены деления канала.

6. Обработать получившийся спектр по формуле:

$$w_1(b) = A \cdot \delta b^2 / (\delta b^2 + (b - \langle b \rangle)^2).$$

7. Убедиться в совпадении результатов обработки по пп.4 и 6. В противном случае процедуры пп.3-7 повторить.

### Контрольные вопросы

1. Как получить пучок мюонов? Почему он поляризован?
2. Почему поляризация пучка мюонов всегда ниже единицы?
3. С какой целью используется измерение временного хода поляризации в меди? Почему в данном случае выбран именно этот материал?
4. От чего зависит магнитная текстура и магнитная неоднородность образца? Как они сказываются на кривых намагничивания?
5. В чем преимущества  $\mu SR$ -метода исследования магнитных свойств?
6. На чем основано измерение параметра магнитной неоднородности образца? Что этот параметр характеризует?
7. Почему для полного описания магнитной текстуры требуется, как минимум, пять измерений?
8. Можно ли определить параметры магнитной текстуры, не прибегая к измерению амплитуды прецессии поляризации мюонов?
9. Как следует для этого изменить методику эксперимента?

## Лабораторная работа 5

### Изучение методики ЯГР-спектроскопии с регистрацией вторичного характеристического излучения

**Цель работы** – ознакомление с экспериментальными и теоретическими основами  $\gamma$ -резонансной спектроскопии с регистрацией характеристического излучения; определение величины вероятности мессбауэровского поглощения для  $^{57}\text{Fe}$  по резонансному спектру с регистрацией характеристического излучения.

#### Теоретическая часть

В  $\gamma$ -резонансной спектроскопии на изотопе  $^{57}\text{Fe}$ , использующегося в большинстве случаев в качестве источника мессбауэровского излучения, испускание излучения происходит в результате распада ядра  $^{57}\text{Co}$  на возбужденное состояние дочернего ядра. Схема распада приведена на рис. 5.1. Соотношение интенсивностей линий излучения источника для фотонов с различной энергией дается в виде:  $I_{136}:I_{122}:I_{14,4}:I_{1X\text{-лучей}}=1:10:1:6$ .

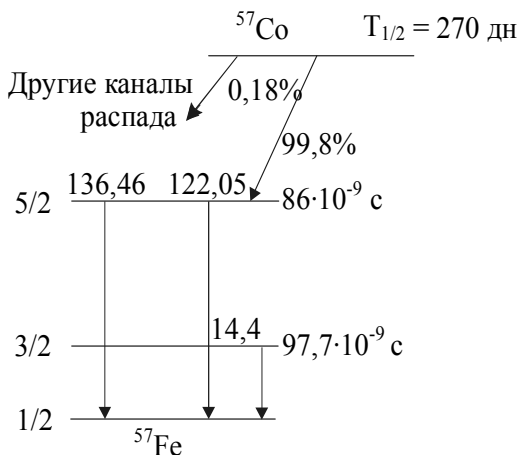


Рис. 5.1. Схема распада ядра  $^{57}\text{Co}$ . Энергии переходов даны в кэВ

Ядра изотопа  $^{57}\text{Fe}$  имеют два мессбауэровских перехода с энергиями 14,4 кэВ и 136 кэВ, характеристики которых приведены в табл. 5.1.

Таблица 5.1.

Характеристики уровней мессбауэровских ядер

Изотоп	$a, \%$	$E_0, \text{кэВ}$	$\tau_{1/2}, \text{нс}$	$I_B$	$I_0$	$\sigma_0, 10^{-20} \text{см}^2$	$2\Gamma_{\text{ест}}, \text{мм/с}$	$E_R, \text{мэВ}$
$^{57}\text{Fe}$	2,19	14,41	97,87	3/2	1/2	256,6	0,19	1,957
$^{57}\text{Fe}$	2,19	136,46	8.7	5/2	1/2	4,30	0,23	175,4

Примечание. В таблице 5.1 использованы следующие обозначения:  $a$  – содержание резонансного изотопа в природной смеси изотопов железа;  $E_0$  – энергия мессбауэровского перехода;  $\tau_{1/2}$  – время жизни возбужденного уровня;  $I_B$  – момент ядра в возбужденном состоянии;  $I_0$  – спин ядра;  $\sigma_0$  – максимальное сечение резонансного поглощения;  $\Gamma_{\text{ест}}$  – естественная ширина линии резонансного испускания и поглощения фотонов;  $E_R$  – энергия отдачи ядра.

Из табл.5.1 видно, что для фотонов с энергией 14,4 кэВ сечение резонансного поглощения больше, а энергия отдачи ядра меньше, чем для фотона с энергией 136 кэВ. Меньшее значение энергии отдачи ядра для фотонов с меньшей энергией приводит к тому, что вероятность поглощения и испускания фотонов с энергией 14,4 кэВ без потери энергии на отдачу ядра гораздо больше, чем для фотонов с энергией 136 кэВ. Поэтому для наблюдения эффекта Мессбауэра на  $^{57}\text{Fe}$ , используется, как правило, низкоэнергетический переход.

Рассмотрим физическую картину взаимодействия  $\gamma$ -излучения источника  $^{57}\text{Co}$  с веществом железосодержащих сплавов. Характеристическое излучение источника с энергией 6,4 кэВ учитывать не будем, так как в экспериментальных исследованиях оно отсекается люцитовым фильтром. Таким образом, будем учитывать только



фотоны с энергиями 14,4; 122 и 136 кэВ (см. рис. 5.1). Однако для фотонов с энергиями больше 100 кэВ основным механизмом взаимодействия с веществом является комптоновское рассеяние, вносящее вклад в фон, а вероятность фотоэффекта для них на атомах железа пренебрежимо мала. Следовательно, характеристическое излучение железа полностью обусловлено низкоэнергетическими фотонами источника с энергией 14,4 кэВ.

При прохождении  $\gamma$ -излучения с энергией 14,4 кэВ через вещество происходят следующие процессы: резонансное рассеяние, фотоэффект, релеевское, томпсоновское и комптоновское рассеяния. Заметим, что фотоны взаимодействуют по резонансным механизмам со всеми атомами вещества.

Характеристическое излучение железа возникает в образце вследствие взаимодействия испущенных ядрами фотонов с атомами железа как по резонансному механизму  $I_p$ , так и по механизму фотоэффекта  $I_\phi$ . Эти два компонента характеристического излучения практически неразличимы.

### ***Г-резонансная спектроскопия с регистрацией вторичного характеристического излучения***

Первая экспериментальная работа по наблюдению эффекту Мессбауэра на  $^{57}\text{Fe}$  с регистрацией характеристического излучения была выполнена Фрауэнфельдером. В своей работе он указал, что этот метод регистрации предпочтителен по сравнению с регистрацией вторичного  $\gamma$ -излучения в связи с большим коэффициентом конверсии у изучаемого перехода ( $\alpha=9$ ). Как следует из рисунка 5.1, скорость счета фотонов характеристического излучения в 2,7 раза выше по сравнению со скоростью счета  $\gamma$ -излучения. Однако надо иметь в виду следующее. Величина эффекта при измерениях в геометрии рассеяния определяется формулой:

$$\varepsilon(\nu) = (I_p(\nu) - I(\infty) + I_\phi(\nu)) / I(\infty), \quad (5.1)$$

где  $I_p(\nu)$  и  $I_\phi(\nu)$  – скорости счета детектора при скорости движения источника  $\nu$ , соответственно обусловленные резонансным механизмом взаимодействия и механизмом фотоэффекта;  $I(\infty)$  – ско-

рость счета детектора в отсутствие резонансного поглощения ( $\nu \rightarrow \infty$ ).

Когда регистрируется характеристическое или  $\gamma$ -излучение, то величина  $I(\infty)$  складывается из четырех слагаемых: внешний (в том числе естественный) фон; фон от источника, возникающий за счет прямого прохождения фотонов от источника к детектору, а также в результате рассеяния фотонов на деталях установки (коллиматор, подложка, держатель рассеивателя и т. д.); фон, возникающий вследствие конечных размеров детектора (характерен для пропорциональных счетчиков и сцинтилляционных детекторов с тонкими кристаллами, для которых наблюдается, что длина свободного пробега электронов, возникающих вследствие фотоэффекта, превышает размеры чувствительного объема соответствующего детектора); фон, возникающий за счет нерезонансного рассеяния фотонов источника в исследуемом образце.

Два первых слагаемых могут быть сведены к минимуму разумной конструкцией установки. Вклад третьего слагаемого в фон может быть существенно уменьшен при включении в тракт регистрации излучения схемы дискриминации по форме импульса. Четвертое слагаемое непосредственно связано с исследуемым образцом и не может быть изменено.

При измерении на толстых образцах природного железа, содержащего 2,17%  $^{57}\text{Fe}$ , фон от нерезонансных процессов в рассеивателе почти целиком определяется характеристическим излучением. Если же регистрировать рассеянное излучение с энергией 14,4 кэВ, то фон создается за счет релеевского рассеяния, а также комптоновского рассеяния фотонов с большей энергией.

При экспериментальном исследовании физико-химических процессов в приповерхностных слоях твердых тел с использованием какой-либо методики всегда возникает вопрос о ее разрешающей способности по глубине, т.е. с какой минимальной толщины приповерхностного слоя образца можно получить информацию. Также необходимо знать максимальную толщину анализируемого слоя образца, достижимую при использовании этой методики.

Экспериментальным путем и теоретически для данной методики была определена максимальная толщина анализируемого слоя.

В частности экспериментально определено, что в случае вертикального падения коллимированного излучения источника на поверхность исследуемого образца и при регистрации характеристического излучения в  $2\pi$ -геометрии, максимальная толщина анализируемого слоя равна 13 мкм. При падении коллимированного излучения источника под углом  $45^\circ$  к поверхности образца и при регистрации неколлимированного характеристического излучения теоретически рассчитанная величина максимальной толщины анализируемого слоя составила 20 мкм.

Точное значение толщины анализируемого слоя в чистом железе для любой геометрии измерений можно определить экспериментальным путем. Для этого нужно изготовить образцы нержавеющей стали с различной толщиной покрытия из  $\alpha$ -Fe, получить резонансные спектры этих образцов и построить зависимости площади спектра  $\alpha$ -Fe от толщины слоя на аустенитной стали. Толщина слоя  $\alpha$ -Fe, при которой эта зависимость насыщается, есть искомая толщина анализируемого слоя для используемой геометрии измерений. Однако в связи со значительными трудностями нанесения покрытий сложного состава точное определение толщины анализируемого слоя для большинства образцов сложного состава предпочтительно проводить расчетным путем,

В мессбауэровской спектроскопии основной величиной при количественных измерениях является площадь экспериментального резонансного спектра, которая определяется в соответствии с выражением:

$$S_j = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(y) dy.$$

Для резонансного спектра с хорошо разрешенными линиями площадь каждой линии в отдельности можно рассчитать по формуле:

$$S_j^k = \kappa f (\sigma_1 \alpha / \sigma_4 (\alpha + 1) - 1) \cdot \pi \sigma_3 \gamma_k n_{Fe}^j / n_{Fe} / \sigma_1 [1 + \sigma_3 \gamma_k n_{Fe}^j / (n_{Fe} \beta_a^k \sigma_1)]^{1/2}, \quad (5.2)$$

где  $\kappa \cdot f$  – доля резонансных фотонов в потоке  $\gamma$ -излучения источника с энергией 14,4 кэВ;

$$\sigma_1 = \left( \sum_m \sigma_m^{14,4} k_m \right) / \cos \varphi + \left( \sum_m \sigma_m^{6,4} k_m \right) / \cos \theta, \quad (5.3)$$

где  $\sigma_m^{14,4}$ ,  $\sigma_m^{6,4}$  – интегральные сечения нерезонансных процессов, рассчитанных на 1 атом  $m$ -го элемента исследуемого вещества, для фотонов с энергией 14,4 кэВ и характеристического излучения с энергией 6,4 кэВ соответственно,  $\text{см}^2/\text{ат}$ ,  $k_m = n_m/n_{\text{Fe}}$ ;  $\sigma_4 = \sigma_{\text{ф}}^{14,4} / \cos \varphi$ ;  $\sigma_{\text{ф}}^{14,4}$  – сечение фотоэффекта на атомах Fe для фотонов с  $E_{\gamma} = 14,4$  кэВ,  $\text{см}^2/\text{ат}$ ;  $\alpha$  – коэффициент внутренней конверсии;  $\sigma_3 = af \sigma_0 / \cos \varphi$ ;  $a$  – обогащение по резонансному изотопу, отн. ед.;  $f$  – вероятность поглощения фотонов без отдачи;  $\sigma_0$  – максимальное сечение резонансного поглощения фотонов источника,  $\text{см}^2/\text{ат}$ ;  $n_m$  – концентрация  $m$ -го элемента в образце;  $n_{\text{Fe}}$  – концентрация атомов Fe в образце;  $\gamma_k$  – статистический вес  $k$ -й линии резонансного спектра, причем  $\sum \gamma_k = 1$ ;  $\beta_a^k = [\lim_{d \rightarrow 0} (\Gamma_{\text{эксп}}^k - \Gamma_{\text{ист}})] / \Gamma_{\text{ест}}$  есть относительное

уширение  $k$ -й линии резонансного поглощения;  $\Gamma_{\text{ист}}$  – ширина линии испускания источника, кэВ;  $\Gamma_{\text{эксп}}^k$  – ширина  $k$ -й линии экспериментального резонансного спектра, кэВ;  $\Gamma_{\text{ест}}$  – естественная ширина линии излучения источника, кэВ.

Если однородный рассеиватель тонкий, то выражение преобразуется к следующему виду:

$$S^j = \kappa \cdot f \cdot \pi \cdot (\sigma_3 / \sigma_4) \cdot (\alpha / (\alpha + 1)) \cdot (n_{\text{Fe}}^j / n_{\text{Fe}}), \quad (5.4)$$

откуда следует, что площадь резонансного спектра для тонкого рассеивателя не зависит от геометрии эксперимента и линейно связана с максимальным сечением резонансного поглощения  $\sigma_0$  вероятностью поглощения фотонов без отдачи и концентрацией атомов Fe в  $j$ -м физико-химическом состоянии. Аналогичная зависимость существует для тонкого поглотителя в геометрии пропускания.

Коренное различие расчетных формул, полученных выше для геометрии рассеяния с регистрацией характеристического излучения, от расчетных формул, которые применяются в геометрии пропускания, заключается в том, что в эти формулы входят сечения нерезонансных процессов на атомах всех элементов образца, кроме случая с тонким рассеивателем, а также входит общая концентрация атомов Fe. Последнее обстоятельство объясняет тот факт, что

площади резонансных спектров тонких и толстых однофазных рас-сеивателей, т.е. тех, где атомы Fe находятся только в одном физи-ко-химическом состоянии, не зависят от концентрации атомов Fe.

## Экспериментальная часть

### Описание установки

Общая функциональная схема установки для наблюдения эф-фекта резонансного поглощения  $\gamma$ -излучения в геометрии рассея-ния с регистрацией вторичного характеристического излучения приведена на рис. 5.2.

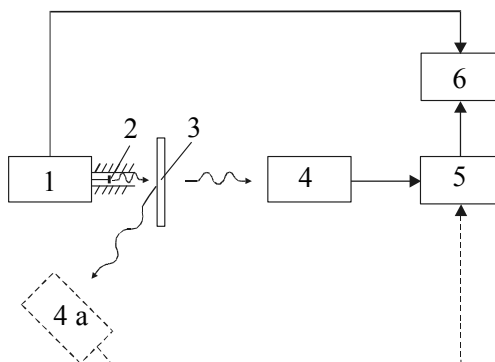


Рис. 5.2. Функциональная схема гамма-резонансного спектрометра на рассея-ние (пропускание)

Источник  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$  активностью 100 мКи 2, жестко укреплен-ный на штоке вибратора, колеблется по параболическому закону, задаваемому высокостабильной системой движения 1. Коллимиро-ванный пучок фотонов источника падает на образец 3. Регистрация излучения осуществляется пропорциональным счетчиком 4, 4а. Положение образца и детектора фиксируется с помощью гонио-метра ГУР-4 независимо друг от друга. Импульсы детектора после усиления и дискриминации 5 поступают на многоканальный анали-затор импульсов 6.

Для получения параболического движения источника формиру-ется пилообразный сигнал напряжения, с которым сравнивается выходное напряжение датчика скорости, и затем полученный сиг-нал ошибки используется для управления движением штока элек-

тродинамического вибратора, используемого в спектрометре ЯГРС-4.

### ***Порядок выполнения работы***

1. Ознакомиться с описанием и инструкцией работы спектрометра с регистрацией характеристического излучения.
2. Снять спектр исследуемого материала ( $\alpha$  - Fe).
3. Определить мессбауэровские параметры ( $\epsilon$ ,  $\Gamma$ ) крайней линии спектра.
4. Посчитать площадь крайней линии спектра, пользуясь формулой:  $S=33,5 \epsilon\Gamma/(1-k_\phi)$ , где  $\Gamma$  – ширина линии в мм/с;  $\epsilon$  – величина эффекта в относительных единицах;  $S$  – безразмерная площадь.
5. Из формулы (5.4) вывести выражение для величины безотдачного поглощения  $f'$ .

Таблица 5.2.

Физические параметры  $^{57}\text{Fe}$

Параметр	Величина
$\kappa f'$	0,67
$\alpha$	9
$\beta_a^k$	1
$A$	0,0217
$\sigma_1$	$1784 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$
$\sigma_0$	$2,50 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$
$\sigma_4$	$866 \cdot 10^{-23} \text{ см}^2$
$\gamma_k$	0,25
$\varphi = \theta$	$45^\circ$
$k_\phi$	0,15

6. С помощью данных табл. 5.2 и полученного значения обезразмеренной площади крайней линии определить величину  $f$ .

7. Написать заключение.

### **Контрольные вопросы**

1. Что составляет компоненты фона при мессбауэровских исследованиях с регистрацией характеристического излучения?

2. Что понимается под площадью резонансного пика?

3. Что такое угол падения и угол регистрации?

4. Какова природа возникновения вторичного характеристического излучения?

5. Что такое разрешающая способность по глубине?

6. Что собой представляет  $\alpha$ -Fe ?

7. Что понимается под термином “статистический вес  $k$ -й линии”?

8. Какова величина активности источника  $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ , выраженная в единицах СИ?

## **Лабораторная работа 6**

### **Применение эффекта Мессбауэра для определения толщины сверхпроводящего покрытия**

*Цель работы* – ознакомление с современными способами неразрушающего контроля ядерно-физическими методами на примере экспрессного неразрушающего способа контроля однородности толщины сверхпроводящего покрытия станнида ниобия ниобиевой длинномерной ленты.

#### **Теоретическая часть**

Среди ядерно-физических методов анализа выделяется метод ядерного гамма-резонанса, который отличается высокой чувствительностью, точностью, избирательностью к определению фазового и структурного состояния твердых тел.

Такие уникальные возможности метода ЯГР позволяют осуществлять с его помощью неразрушающий контроль фазового состава на объектах, содержащих мессбауэровские элементы. Для точного определения фазового состава с помощью стандартной методики ЯГР-спектроскопии в образцах размером  $20 \times 20 \times 0.003$  мм<sup>3</sup> требуется довольно длительное время (~6 часов): съемка полного мессбауэровского спектра ленты требует от 3 до 4 часов времени в зависимости от толщины образца, остальное время расходуется на обработку спектров. При такой длительности анализ и непрерывный контроль фазового состава длинномерных изделий затруднен, а возможен лишь периодический.

Для проведения непрерывного или периодического контроля фазового состава длинномерных изделий необходимо уменьшить время мессбауэровского измерения, что достигается уменьшением числа измеряемых точек спектра.

В настоящее время эффект резонансного поглощения фотонов используется для определения содержания окисного олова (касситерита) в рудах и продуктах их переработки с помощью прибора МАК-1, разработанного для этой цели.



## Экспериментальная часть

### Описание прибора

Принцип действия прибора при анализе порошковых проб заключается в следующем (рис. 6.1).

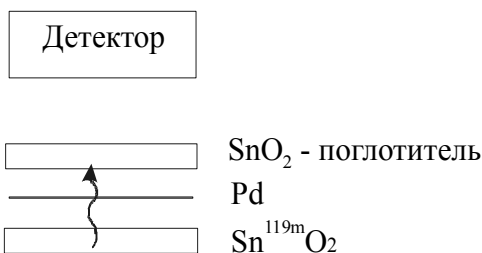


Рис.6.1. Принцип действия прибора МАК-1

Поток фотонов, испускаемых радионуклидом  $^{119m}\text{Sn}$  (источником), проходит через исследуемую пробу (поглотитель) и регистрируется сцинтиляционным детектором. В том случае, когда источник неподвижен относительно пробы, наблюдается резонансное поглощение фотонов с энергией 23,8 кэВ ядрами  $^{119}\text{Sn}$ , входящих в состав исследуемой пробы. Если источник приводится в движение относительно пробы, то, вследствие эффекта Доплера, условие резонансного поглощения фотонов ядрами нарушается. В движение образец приводится с помощью вибратора (см. рис. 6.1). Палладиевый фильтр служит для поглощения рентгеновского излучения источника.

Величина эффекта,  $\varepsilon$ , резонансного поглощения определяется как относительное изменение интенсивности  $\gamma$ -излучения, регистрируемого сцинтиляционным детектором при двух измерениях: с неподвижным источником ( $N_0$ ) и источником, колеблющимся относительно пробы со скоростью более 1 мм/с ( $N_\infty$ ), достаточной для нарушения условий резонанса:  $\varepsilon = (N_\infty - N_0)/N_\infty$ . Значение  $\varepsilon$  зависит от количества ядер изотопа  $^{119}\text{Sn}$  в пробе олова. Так как содержание этого изотопа в природной смеси изотопов олова неизменно (8,5%),

то по значению  $\varepsilon$  можно судить о количественном содержании олова в анализируемой пробе.

Действительно,  $\varepsilon(\nu)$  можно определить с помощью следующего уравнения:

$$\varepsilon(\nu) = \kappa f [1 - \int e^{-\sigma(E)n} W_e(E) dE], \quad (6.1)$$

где  $f$  – вероятность излучения фотонов без отдачи;  $\sigma(E)$  – эффективное сечение резонансного поглощения;  $W_e(E)$  – распределение спектра испускания;  $n$  – число атомов исследуемого изотопа на  $1 \text{ см}^2$  поглотителя;  $\kappa$  – коэффициент, учитывающий наличие фона.

Распределение спектра испускания:

$$W(E) = \Gamma/2\pi [1 / ((E + E_0\nu/c - E_0)^2 + \Gamma^2/4)], \quad (6.2)$$

где  $\Gamma$  – полная ширина уровня, МэВ;  $E_0$  – энергия резонансного уровня, МэВ;  $\nu$  – скорость движения источника, мм/с;  $E$  – энергия, МэВ;  $c$  – скорость света.

При условии достаточно тонкого источника (отсутствует самопоглощение):

$$\varepsilon(\nu) = \kappa f \cdot [1 - 1/\pi \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(-c_a/(1-x^2)) / (1+(x+y)^2)] dx] \quad (6.3)$$

Здесь:  $x = (E - E_0)/(\Gamma/2)$ ;  $y = (E_0\nu/c)/(\Gamma/2)$ ;  $c_a = \sigma_0 \cdot f \cdot n$ ;  $\sigma_0 = [(2I_1 + 1)/(2I_0 + 1)] \cdot \lambda / 2\pi \cdot \Gamma_\gamma / \Gamma$ ;  $\lambda$  – длина волны фотонов;  $I_1, I_0$  – спины возбужденного и основного состояния ядра;  $f$  – вероятность поглощения излучения ядрами без отдачи;  $\Gamma_\gamma / \Gamma = 1/(1 + \alpha)$ ;  $\alpha$  – коэффициент внутренней конверсии  $\gamma$ -излучения.

Уравнение (6.3) в общем случае интегрируется только численно, за исключением случая, когда  $\nu = 0$ . Тогда

$$\varepsilon(0) = \kappa f \cdot [1 - I_0 \cdot c_a / 2 \cdot \exp(-c_a/2)]. \quad (6.4)$$

Таким образом, можно из (6.4) определить  $n$  в случае, если в источнике нет самопоглощения.

Для определения содержания олова в исследуемой пробе используется градуировочная кривая, построенная по измерениям величины эффекта  $\varepsilon$  для эталонных проб с различной поверхностной плотностью олова  $ds$  (от 0,8 до 9,6 мкг/см<sup>2</sup>) (рис 6.2).

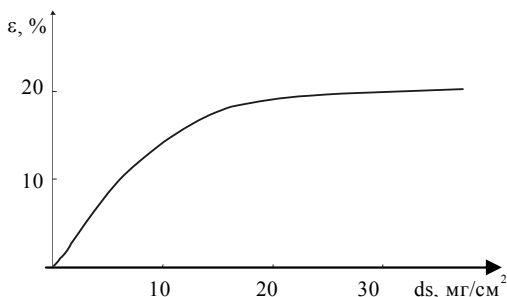


Рис.6.2. Зависимость величины эффекта ( $\varepsilon$ ) от поверхностной плотности ( $ds$ ) резонансного изотопа  $\text{Sn}^{119}$  в поглотителе

По данным измерений  $N_0$  и  $N_\infty$  определяют величину эффекта  $\varepsilon$ . Затем по градуировочной кривой определяют величину поверхностной плотности олова в исследуемой пробе. Содержание олова  $c$  в анализируемой пробе рассчитывается по формуле:

$$c = [(ds \cdot k) / P] \cdot 100\%, \quad (6.5)$$

где  $ds$  – поверхностная плотность пробы,  $\text{мг}/\text{см}^2$ ;  $P$  – вес пробы, г;  $k$  – коэффициент, учитывающий геометрию измерений,  $k = 0,3$ .

Для определения величины эффекта Мессбауэра необходимо измерить количество импульсов, вызванных резонансным поглощением фотонов источника с энергией 23,8 кэВ, при колеблющемся и неподвижном источнике за один и тот же промежуток времени.

Колебания источника обеспечиваются вибратором, на который подается синусоидальное напряжение. Отбор импульсов, обусловленных резонансным поглощением фотонов источника с энергией 23,8 кэВ, их счет, генерирование напряжения для вибратора и управление схемой осуществляется измерительным пультом. Регистрации подлежит пик спектра, который соответствует импульсам, обусловленным фотонами с энергией 23,8 кэВ. Для выделения из спектра этого пика служит дифференциальный дискриминатор, который включен после усилителя с переменным коэффициентом усиления, подгоняющим пик в «окно» дискриминатора ( $U_2 - U_1$ ) при помощи переключателя «усиление». Импульсы, выделенные дискриминатором, поступают на пересчетную схему с переменным

коэффициентом деления, служащую для понижения скорости следования импульсов, формирующую импульс запуска электромеханического счетчика МЭС-54. Время измерения фиксируется механическим секундомером С-1-2а. Включение и выключение схемы и секундомера, сброс на нуль счетчика и секундомера производится синхронно, благодаря тому, что кулачки, управляющие кнопкой и счетчиком, и храповик, управляющий секундомером, установлены на общей оси.

В измерительном пульте расположен генератор, вырабатывающий напряжение для колебаний вибратора с источником. Напряжения, необходимые для работы схемы, вырабатываются преобразователями постоянного напряжения. Один преобразователь вырабатывает напряжение 1800В для питания фотоэлектронного умножителя, другой – напряжения +1,5В, -12В, -27В для питания схемы. Напряжение, поступающее на преобразователи, стабилизировано и равно -6В. Пригодность питающего напряжения для работы прибора определяется контрольным устройством с индикатором при положении ручки «род работы» – «контроль». Прибор обеспечивает диапазон измеряемых содержаний олова, входящего в состав пробы, от 0,1% до 5%. Средняя относительная ошибка измерения весовых содержаний олова, входящего в состав образца, не превышает: 10% при концентрациях (1÷5)%, 20% при концентрациях (0,5÷1)%, 30% при концентрациях (0,25÷0,5)%, 40% при концентрациях (0,1÷0,25)%.

Измерения на установке МАК-1 проводятся на дискретных пробах, экспрессность измерений мала, что затрудняет проведение количественного фазового анализа.

Поэтому предложен и реализован другой способ определения содержания оловосодержащих фаз (тоже с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии), сущность которого заключается в следующем.

Фотоны неподвижного источника  $S_1$  падают на поглотитель – ленту, которая движется со скоростью  $v$  (рис. 6.3, 6.4). Угол падения пучка фотонов от источника  $S_1$  равен  $\alpha$ . За лентой находится детектор  $D_1$ , который регистрирует фотоны, прошедшие через ленту, содержащую фазы олова.

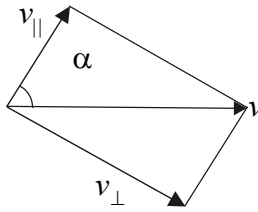


Рис. 6.3. К объяснению эффекта резонансного поглощения в ленте

Резонансное поглощение фотонов в фазе, регистрируемое детектором  $D_1$  (рис.6.4), обеспечивается тем, что проекция скорости движения ленты на направление пучка фотонов соответствует измеренному сдвигу оловосодержащей фазы (продольный эффект Доплера, рис. 6.3). Зарегистрированные детектором фотоны несут информацию о количестве оловосодержащей фазы в ленте, т.е. интенсивность этого излучения зависит от количества оловосодержащей фазы на облучаемом участке ленты.

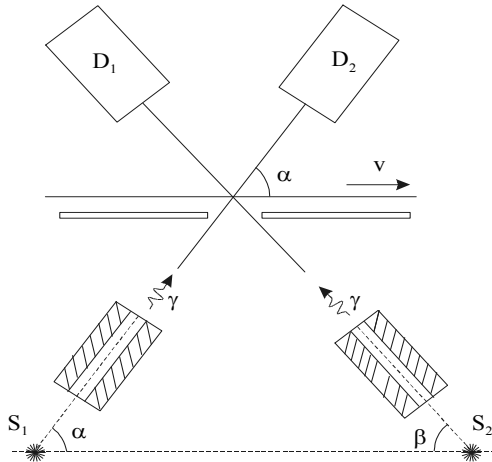


Рис. 6.4. Принципиальная схема работы прибора неразрушающего контроля

Поперечная скорость  $v_{\perp}$ , которой обладает лента по отношению к направлению пучка фотонов, должна привести к появлению поперечного эффекта Доплера.

Изменение энергии фотонов, падающих на такую ленту, возникающее из-за поперечного эффекта Доплера, выражается формулой:

$$\Delta E = [\sqrt{1 - v^2/c^2} - 1]E.$$

Так как  $v \ll c$ , то раскладывая это выражение в ряд по степеням  $v/c$ , можем получить, что  $\Delta E/E = 1 - v^2/2c^2 - 1 = -v^2/2c^2$ . Для источника фотонов  $\text{Sn}^{119\text{m}}\text{O}_2$  ширина линии обычно составляет  $\Gamma \sim 1,2$  мм/с, энергия перехода  $E_0 = 23,8$  кэВ, тогда  $\Gamma/E_0 \sim 10^{13}$ . Отсюда видно, что поперечным эффектом Доплера можно пренебречь.

Из рис. 6.3 видно, что проекция скорости движения ленты на направление пучка фотонов  $v_{\parallel}$  определяется углом  $\alpha$ , под которым излучение падает на ленту. Изменяя этот угол, можно регистрировать резонансное  $\gamma$ -излучение и для других фаз с иными изомерными сдвигами, причем должно выполняться условие:  $\alpha = \arccos(\delta/|v|)$ , где  $\delta$  - линейный сдвиг оловосодержащей фазы. При ортогональном к поверхности ленты падении излучения ( $\alpha = 90^\circ$ ), а также при любых других углах  $\alpha < 0$  регистрируются нерезонансные фотоны. Если сравнить интенсивность резонансного излучения, соответствующую некоторой фазе с известным изомерным сдвигом, с интенсивностью нерезонансного излучения, то можно получить информацию о содержании этой фазы в покрытии этой ленты по ее длине.

Желательно при этом, чтобы фотоны резонансного пучка и пучка, далекого от резонанса, проходили бы одинаковый путь в веществе, т.е.  $\angle\alpha = \angle\beta$ .

*Функциональная схема прибора контроля и расчета геометрии прибора при анализе покрытий из  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  на  $\text{Nb}$  – ленте*

Функциональная схема устройства приведена на рис. 6.5. Фотоны, испускаемые неподвижными источниками 1 и 2, проходят через коллиматор 3, фильтр 4, а затем через исследуемый участок ниобий-оловянной ленты, которая перемещается лентопротяжным устройством ЛУ со скоростью  $v$  относительно источников фотонов 1 и 2. Прошедший пучок регистрируется детекторами 6 и 7, причем

детектор 6 регистрирует фотоны, взаимодействующие резонансно с исследуемым соединением, а детектор 7 – нерезонансное излучение. Импульсы с детекторов преобразуются усилителями 8, фотопики  $\gamma$ -излучения с энергией 23,8 кэВ выделяются дискриминаторами 9, формирователи 10 формируют сигналы по амплитуде. Аналоговые сигналы с выходов интенсиметров 11 поступают на схему вычитания и деления 12, а затем на самописец 13.

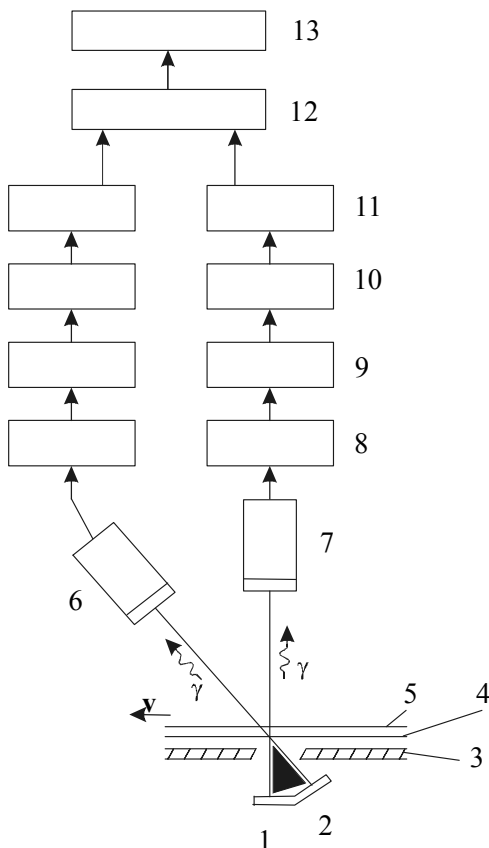


Рис.6.5. Функциональная схема установки

В разработанном устройстве использовались источники  $\gamma$ -излучения типа ЯГР-МАК III  $\text{SnO}_2$  диаметром  $b = 35$  мм, активностью

$1 \cdot 10^3$  МБк, сцинтилляционные детекторы  $\gamma$ -излучения на основе фотоэлектронного умножителя ФЭУ-93 и сцинтиллятора NaI(Tl) диаметром  $a = 30$  мм. Диаметр детектора  $d = 74$  мм.

Рассмотрим действие этого прибора на примере контроля однородности покрытия  $Nb_3Sn$  на ниобиевой ленте. В настоящее время сверхпроводящие ленты  $Nb_3Sn$  являются единственным длинномерным сверхпроводником, выпускаемым промышленным способом.

Известно, что в 1986 году были открыты высокотемпературные сверхпроводники (оксидные керамики) с температурами перехода в сверхпроводящие состояния выше температуры кипения жидкого азота. Но до создания промышленных изделий из высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) еще далеко. Особенно это относится к созданию изделий, рассчитанных на пропускание больших токов. Поэтому использование изделий из низкотемпературных сверхпроводников все еще остается актуальным.

Промышленностью выпускаются различные изделия на основе низкотемпературных сверхпроводящих материалов (кабели, ленты, шины и т.п.). Наиболее хорошо разработанным технологически является сверхпроводящее соединение станнид ниобия ( $Nb_3Sn$ ), который, обладая достаточно высокими критическими температурами перехода в сверхпроводящее состояние  $T_k$ , критическими токами  $J_k$  и критическими магнитными полями  $H_k$ , является основным из используемых низкотемпературных сверхпроводников.

Сверхпроводящие ленты на основе станнида ниобия обычно получают методом диффузии из жидкой фазы. Этот метод включает в себя следующие основные этапы:

- 1) получение исходной ниобиевой подложки с добавлением циркония;
- 2) окисление ниобий-циркониевой подложки;
- 3) очистка поверхности подложки;
- 4) лужение подложки в ванне чистого олова или в ванне олово-медь;
- 5) термомодифузионный отжиг.

Во время первого и второго этапов в ниобий-циркониевой ленте – подложке получают частицы  $ZrO_2$ , которые служат центрами



образования станида ниобия, способствуют уменьшению зерна  $Nb_3Sn$ , повышают  $J_k$  ленты (рис. 6.6).

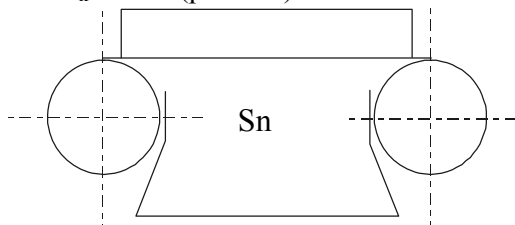


Рис. 6.6. Лужение  $Nb_3Sn$  ленты в оловянной ванне

Лужение окисленной ниобий-циркониевой подложки проводят при температурах  $\sim 700^\circ\text{C}$ , протягивая подложку через ванну с расплавом, после чего луженая подложка попадает в высокотемпературную печь, где отжигается при температурах  $(900 - 950)^\circ\text{C}$ . При этом происходит диффузия олова в ниобий и образование слоя станида ниобия. Применение оловянно-медной ванны лужения позволяет получать покрытия ленты, состоящие только из станида ниобия, так как медь подавляет образования фаз  $NbSn_2$  и  $Nb_6Sn_5$  системы ниобий – олово, которые являются плохими сверхпроводниками.

Токонесущая способность диффузионных ниобий-оловянных покрытий ( $J_k$ ) определяется размером зерна и толщиной станида ниобия. Размер зерна главным образом зависит от температуры отжига. На толщину слоя станида ниобия оказывает влияние ряд технологических параметров: содержание циркония в исходной подложке, степень окисления, количество нанесенного слоя Sn при лужении и т.п. Поэтому при производстве лент с покрытием на основе станида ниобия большой длины (до 500 м) толщина станида ниобия, а вместе с ней и критический ток могут существенно изменяться по длине ленты, что вызывает необходимость контроля толщины  $Nb_3Sn$  по длине ленты.

Обычно толщину покрытия лент станида ниобия определяют металлографическим способом на шлифах поперечного сечения под микроскопом, однако при этом нарушается целостность образца, а измерения трудоемки и требуют большого времени. В процес-

се непрерывного производства такой анализ проводить нецелесообразно.

Неразрушающий контроль толщины  $Nb_3Sn$  по длине ленты можно осуществить на стандартном спектрометре ЯГРС-4М, что требует много времени.

В этом случае измерения проводятся также на дискретных участках ленты, мала экспрессность измерений (~4 часа), что при выпуске длинномерных сверхпроводящих лент создает неудобства для выявления участков ленты с дефектным покрытием. От этих недостатков свободен способ определения толщины покрытия на основе ленты станнида ниобия с помощью ядерной гамма-резонансной спектроскопии, реализованный в приборе, функциональная схема которого приведена на рис. 6.5.

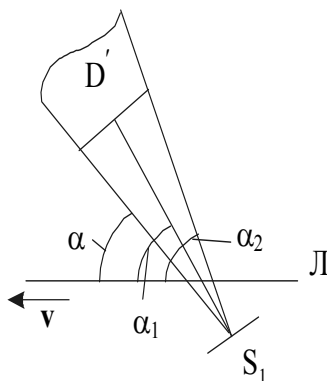


Рис. 6.7. К расчету геометрических параметров приборов контроля

Рассчитаем геометрические параметры прибора контроля для определения толщины сверхпроводящей  $Nb_3Sn$  ленты (рис.6.7). Условие гамма-резонанса для  $Nb_3Sn$  имеет вид (рис. 6.8):

$|\gamma| \cos\alpha = \delta = 1,75 \text{ мм/с}$ , где  $\delta$  – линейный сдвиг станнида ниобия при комнатной температуре. Для  $|v|=4 \text{ мм/с}$  получаем:  $\alpha = \arccos(\delta/|v|) \cong 64^\circ$ .

Рассчитаем расстояние от источника до поглотителя-ленты. Это расстояние  $r$  от центра исследуемого участка ленты  $L$  до детектора  $D'$  (рис. 6.7) определяется из условия, принадлежности энергии ре-

зонансных фотонов интервалу, не превышающему полуширину линии поглощения  $\Gamma$ . При этом фотоны, соответствующие резонансному поглощению  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , должны падать на ленту в интервале углов  $(\alpha_1-\alpha_2)$ , которому соответствует интервал скоростей  $v_{\parallel 1}, v_{\parallel 2}$ , для которого  $(v_{\parallel 2}-v_{\parallel 1})=1/3\Gamma$ , а  $\text{tg}(\alpha-\alpha_1)=\text{tg}(\alpha-\alpha_2)=a/2r$ . Углы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  находятся по формуле:  $|v|(\cos\alpha_2-\cos\alpha_1)=1/3\Gamma$ , где  $\Gamma$  – ширина линии поглощения станнида ниобия  $\Gamma = 1,2$  мм/с, и равны:  $\alpha_1=56^\circ$ ;  $\alpha_2=71^\circ$ ;  $58^\circ \leq \alpha \leq 71^\circ$ .

Все фазы системы ниобий – олово имеют положительный линейный сдвиг. Поэтому угол между вектором скорости движения ленты и осью пучка фотонов, не взаимодействующих резонансно с ниобий-оловянным покрытием, был выбран больше  $90^\circ$ , что соответствует отрицательным линейным сдвигам, определяемым из выражения (6.1).

Для того чтобы фотоны, резонансно и нерезонансно взаимодействующие с покрытием, проходили через одинаковую толщину ленты, т.е. нерезонансное поглощение было бы одинаковым для обоих пучков, этот угол был выбран равным  $(180^\circ-\alpha)$ .

### ***Выбор положения источника***

Источник излучения можно расположить относительно движущейся ленты перпендикулярно или под углом  $\alpha$ .

Рассмотрим (рис.6.8), при каком расположении источника большее количество фотонов попадает на ленту. Мощность экспозиционной дозы  $\gamma$ -излучения, создаваемая источником в точке  $A$  на ленте при расположении источника перпендикулярно ленте, вычисляется по формуле:  $P_{A\perp} = \sigma K_\gamma \ln((y^2+a^2)/y^2)$ ; где  $K_\gamma$  - гамма-постоянная радионуклида;  $\sigma=Q/a^2$  – поверхностная активность радионуклида;  $Q$  – активность источника ( $Q=10$  мКи);  $a$  – радиус источника ( $a = 12,5$  мм). Тогда  $P_{A\perp} = 3,04 \cdot 10^7 K_\gamma$  1/мм<sup>2</sup>с.

При расположении источника под углом  $\alpha$  к ленте мощность экспозиционной дозы  $\gamma$ -излучения в точке  $A$  определяется по формуле:

$$P_A = \pi \sigma K_\gamma \ln \frac{y^2 + a^2 - x^2 + \sqrt{a^4 + 2a^2(y^2 - x^2) + (y^2 + x^2)^2}}{2y^2}, \text{ где } x = 40 \text{ мм. Тогда } P_A = 4,13 \cdot 10^8 K_\gamma \text{ 1/мм}^2\text{с.}$$

Итак, расчеты показывают, что мощность экспозиционной дозы

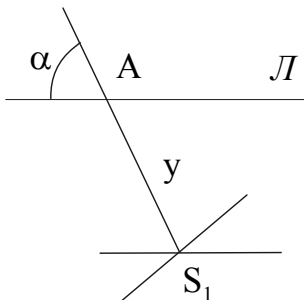


Рис. 6.8. К расчету положения источника

$\gamma$ -излучения, создаваемая источником в точке  $A$  на ленте при его расположении под углом  $\alpha$  к ленте, больше аналогичной величины при ортогональном расположении источника  $S$ .

### *Погрешность определения толщины покрытий $Nb_3Sn$*

Точность определения толщины покрытия зависит, главным образом, от погрешности в определении величины эффекта для спектра поглощения  $Nb_3Sn$  и вклада в величину эффекта стannиды ниобия от других фаз (олова), содержащихся в ленте.

Средняя ошибка в определении толщины покрытия, вызванная неточностью эксперимента, по ядерному гамма-резонансу составляет  $\delta \varepsilon = \delta((N_\infty - N_0)/N_\infty) = 2\sqrt{N}/N$ , где  $N_\infty$  – число импульсов за время  $t$ , зарегистрированных детектором  $D_1$  (~30000 имп/с);  $N_0$  – число импульсов за время  $t$ , зарегистрированных детектором  $D_2$  (~30000 имп/с);  $\delta \sim \sqrt{N}$  – статистическая ошибка.

Для определения ошибки, вызванной присутствием в покрытии олова, проводилось стравливание олова в соляной кислоте. Содержание станнида ниобия в ленте практически не меняется, и ошибка, вызванная присутствием олова, составляет ~ 6%.

Конечную ошибку в определении толщины покрытия станнида ниобия вносит самописец. Она определяется в каждом конкретном случае и складывается из ошибки в определении расстояния на ленте самописца между кривыми, соответствующими ленте с покрытием  $Nb_3Sn$  определенной толщины и ленте без покрытия  $Nb_3Sn$ .

### ***Порядок выполнения работы***

1. Ознакомиться с описанием лабораторной работы.
2. Включить установку.
3. Поставить в лентопротяжный механизм кассету с эталонной лентой.
4. Провести измерения на эталонной ленте с толщиной  $d=10$  мкм на сторону и  $d=5$  мкм на сторону.
5. Снять эталонную ленту и поставить кассету с дефектным покрытием.
6. Провести измерения дефектного покрытия ленты.
7. Определить изменения толщины дефектной ленты по ее длине.
8. Рассчитать погрешность измерений.

### **Контрольные вопросы**

1. Чем определяется чувствительность прибора?
2. Как оценить вклад в определение толщины покрытия поперечного эффекта Доплера?
3. Чем ограничивается толщина покрытия, которую можно измерить на данном приборе?
4. Можно ли по данному способу определять содержание других соединений в покрытиях?
5. Какова функциональная схема установки?

## Список литературы

1. Гольданский В.И. Эффект Мессбауэра и его применение в химии. - М.: Атомиздат, 1964.
2. **Вертхейм Г. Эффект Мессбауэра. Принципы и применение. - М.: Мир, 1966.**
3. Шпинель В.С. Резонанс  $\gamma$ -лучей в кристаллах. - М.: Наука, 1969.
4. **Бабикова Ю.Ф., Грузин П.Л., Нилов К.Е. Мессбауэровская спектроскопия с регистрацией характеристического рентгеновского излучения. - М.: МИФИ, 1986.**
5. Фаррер А., Беккер Э. Импульсная и фурье-спектроскопия МР. - М.: Мир, 1973.
6. **Сликтер Ч.. Основы теории магнитного резонанса. - М.: Мир, 1981.**
7. Лундин Л.Г., Федин Э.И. Ядерный магнитный резонанс. Основы и применения. – Новосибирск: Наука, 1980.
8. **Клопиков Е.Б., Свирида С.В., Семенихин А.Н., Методы позитронной диагностики дефектов структуры твердых тел. - М.: МИФИ, 1988, 32 с.**
9. **Гольданский В.И., Физическая химия позитрона и позитрония. - М.: Наука, 1968, 420 с.**
10. Каули Дж. Физика дифракции. — М.: Мир, 1979. — 431 с.
11. **Нозик Ю.З., Озеров Р.И., Хенинг К. Структурная нейтронография. — М.: Атомиздат, 1979.— 344 с.**
12. Русаков А.А. Рентгенография металлов. — М.: Атомиздат, 1977.- 480 с.
13. **International Tables for x-ray Crystallography. — Birmingham: Kynoch press, 1952.**
14. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. — М.: Наука, 1981. - 426 с.
15. Морохов И.Д., Трусков Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. — М.: Атомиздат, 1977.— 264 с.
16. **Белоусов Ю.М., Смилга В.П., Мюонный метод исследования вещества, М.: Наука, 1993.**
17. Белоусов Ю.М., Горелкин В.Н., Микаэлян А.Л., Милосердин В.Ю., Смилга В.П. // УФН. 1979. Т. 129. С.3-43.

Примечание: жирным шрифтом выделена основная литература.

*Надежда Владимировна Бойко,  
Ирина Александровна Евстюхина,  
Виктор Юрьевич Милосердин,  
Андрей Юрьевич Мищенко,  
Вадим Федорович Петрунин,  
Сергей Геннадиевич Рудаков,  
Валерий Трофимович Самосадный,  
Андрей Вячеславович Федотов*

**Ядерно-физические методы решения задач  
прикладной физики конденсированного состояния**

**Лабораторный практикум**

Редактор Т.В. Волвенкова  
Оригинал-макет изготовлен В.Ю. Милосердиным

Подписано в печать 20.11.08. Формат 60×84 1/16.  
П.л. 7,0. Уч.-изд. л. 7,0. Тираж 120 экз.  
Изд. № 3/57. Заказ №

Московский инженерно-физический институт  
(государственный университет).  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31

Типография издательства «Гровант».  
г. Троицк Московской области

