

3. **Скутина А. В., Терентьев Г. И.** Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4—8; **Skutina A. V., Terentiev G. I.** State primary standard of units of mass (mole) fraction and mass (molar) concentration of a component in liquid and solid substances and synthetic materials on the basis of coulometric titration // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N. 9. P. 964—970.

4. **Горбунова Е. М. и др.** Разработка государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 11—13; **Gorbunova E. M.** National Secondary Standard for the Units of Mass Fraction and Mass (molar) Concentration of Metals in Liquids and Solid Substances and Materials // Measurement Techniques. 2013. V. 56. N. 7. P. 743—746.

5. **ГОСТ Р 8.735.0—2011.** Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения.

Дата принятия 09.09.2014 г.

539.262:620.179.152.1

Нейтронный дифрактометр для определения структурных характеристик монокристаллов

Б. Н. КОДЕСС*, В. А. САРИН**

* Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва, Россия, e-mail: kodess@mail.ru

** Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия, e-mail: vic.fet@yandex.com

Описана конструкция нейтронного дифрактометра — измерительной системы для определения структуры монокристаллов. Приведены результаты измерений на тестовом образце из партии для стандартных образцов дифракционных свойств кварца. Показано, что данная установка была оптимизирована до возможной высокоточного рентгеновского дифрактометра.

Ключевые слова: дифрактометрия, нейтроны, монокристаллы, структурные характеристики, точность определения позиций атомов.

The design of a neutron diffractometer — a measuring system for determination of single crystals structure is described. The results of measurements on a test sample from the batch of standard reference materials of quartz diffraction properties are presented. It is shown that this installation has been optimized to the level of high accuracy x-ray diffractometers.

Key words: diffractometry, neutrons, single crystals, structural characteristics, accuracy of atoms positions determination.

Методы, использующие дифракцию нейтронов, вызывают постоянный интерес, связанный с развитием теории и практики анализа веществ в конденсированном состоянии (Нобелевская премия по физике за 1994 г., лауреаты С. G. Shull, B. N. Brockhouse). Среди первых упоминаний о монокристалльной нейтронной дифрактометрии отметим работу [1]. В 1960-х гг. в США, Франции и России с появлением четырехкружных гониометров, позволяющих фиксировать дифракцию от монокристаллов во всех возможных кристаллографических направлениях, начали создавать нейтронные дифрактометры [2—6]. По мере возникновения новых структурных задач были разработаны специальные комплексы программ и методы вычисления структурных характеристик.

Методы нейтронной дифрактометрии были реализованы, прежде всего, при исследованиях особенностей магнитной подструктуры веществ и материалов, в которых не требуется особо высокой точности определения структурных параметров. Позднее выяснилось, что эти методы могут быть важным и самостоятельным средством построения зависи-

мостей (состав — структура — свойство — дисперсность) и наряду с другими методами могут способствовать развитию во многих приоритетных направлениях науки, технологий и техники. В результате нейтронные монокристалльные дифрактометры начали оптимизировать [3—6] до возможностей рентгеновского дифрактометра. Повышенная точность аналогичной рентгеновской установки обусловлена высокоточными значениями длины волны рентгеновского излучения, а также применением аттестованных методик измерений и стандартных образцов, созданных для испытаний и поверки рентгеновских дифрактометров [7—19]. В то же время по результатам нейтронных измерений можно более надежно проанализировать образцы, содержащие легкие атомы и, следовательно, определить структурные характеристики, включая атомные, и строение вещества с такими компонентами.

В настоящей работе представлены результаты измерений с использованием гониометра SyntexP1 фирмы Syntex на нейтронной монокристалльной дифрактометрической

установке, созданной при исследовательском реакторе ВВР-ц научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова (НИФХИ) (г. Обнинск). Для сравнения приведены результаты измерений, проведенные с использованием такого же гониометра на рентгеновском лабораторном монокристалльном дифрактометре. Обе серии измерений проводили на тестовом образце из партии для стандартных образцов на основе дифракционных свойств кварца.

Нейтронный монокристалльный дифрактометр. Дифракция нейтронов (субатомных частиц) основана на том, что они могут фигурировать как волны де Бройля, которые отражаются от ядер атомов анализируемых веществ. Длина волны находится вблизи максимума спектра нейтронов и составляет порядка 0,1 нм. Данное значение совпадает с межатомными расстояниями в кристаллах, что, собственно, и позволяет осуществлять дифракцию нейтронов.

Нейтроны электрически нейтральны, и нейтронное излучение проникает в вещество намного глубже. В результате можно использовать большие объемы образцов, анализируя материалы непосредственно в составе различных инженерных устройств. Длину волны можно также регулировать с помощью монохроматоров, вырезающих из реакторного излучения различные энергетические участки.

Уже в 1971 г. рассматриваемый четырехкружный нейтронный дифрактометр на базе гониометра SyntexP1 входил в состав нейтронографической установки 3-го горизонтального канала реактора ВВР-ц и был первым таким дифрактометром в России. В его функции входят автоматический поиск, уточнение и определение угловых позиций максимумов дифракционных отражений, определение параметров элементарной ячейки исследуемого монокристалла, расчет угловых позиций дифракционных отражений по определенным параметрам для автоматического сбора интенсивностей, автоматическое измерение нейтронных интенсивностей исследуемого монокристалла и их запись на электронный носитель.

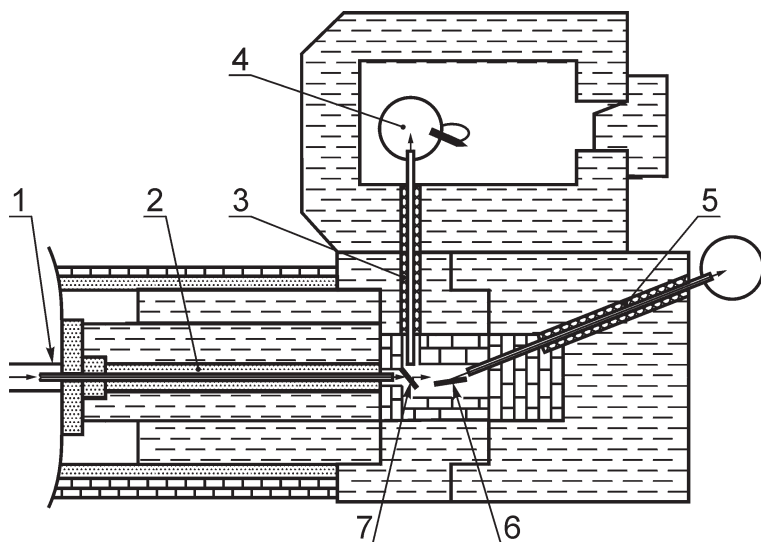


Схема нейтронной дифрактометрической установки (сечение на уровне горизонтального канала реактора [20]):

1 — канал; 2, 3, 5 — коллиматоры; 6, 7 — кристаллы монохроматоров; 4 — образец

Дифрактометрическая установка включает: источник нейтронного излучения; блоки монохроматизации излучения, детектирования отраженного пучка нейтронов, управления и обработки данных; гониометр и пульт ручного управления гониометром. Работа гониометра в автоматическом режиме контролируется блоком управления и обработки данных. Для измерений интенсивностей применяют экваториальную геометрию, при которой детектор и падающий пучок нейтронов находятся в горизонтальной плоскости. Конструктивно и по программному обеспечению нейтронный дифрактометр аналогичен рентгеновскому дифрактометру с таким же гониометром. Основное отличие заключается в замене рентгеновского детектора на нейтронный. Однако если дифрактометры для рентгеноструктурного анализа являются более стандартизированными лабораторными приборами, то в случае нейтроноструктурного анализа нейтронные дифрактометры входят в состав нейтронографических установок, конструкции которых индивидуальны в каждом исследовательском нейтронном центре.

Для экспериментов по дифракции нейтронов в качестве их источника необходим ядерный реактор деления. Поэтому все типы нейтронных установок должны иметь физическую и биологическую защиту от гамма- и нейтронного излучения первичного пучка нейтронов. Также для повышения чувствительности и точности результатов измерений необходима дополнительная защита от излучения блоков монохроматора нейтронов. Вторичный пучок нейтронов, отраженный от кристалла монохроматора, предусматривает создание блока, обеспечивающего защиту от наведенной радиоактивности материалов конструкций и исследуемых образцов.

Во всех нейтронных центрах при стационарных реакторах разрабатывают нейтронные дифрактометры для анализа поли- или монокристаллов, которые располагают непосредственно в экспериментальном реакторном зале на выходе коллимированного пучка нейтронов от кристалла монохроматора. При этом для детектора изготавливают тяжелую защиту от фоновых нейтронов реакторного зала, в результате чего дифрактометрическая установка приобретает большие габаритные размеры. Для сохранения точности отсчета угловых величин для такого дифрактометра приходится разрабатывать специальный массивный гониометр, способный нести большую нагрузку. Точность результатов измерений параметров элементарной ячейки кристаллов в этих устройствах понижается. В то же время к достоинствам нейтронных дифрактометров такого типа следует отнести возможность монтажа на нем другого тяжелого дополнительного оборудования, например гелиевого криостата с соленоидом для создания воздействующих на образец полей или высокотемпературной печи.

В филиале НИФХИ им. Л.Я. Карпова был реализован другой подход [20]. Во-первых, дифрактометр поместили в специальный защитный блок, представляющий камеру, сваренную из стальных листов и имеющую входную дверь. Полые стенки камеры наполнили водой с добавлением борной кислоты. Толщина стенок камеры составляла 300 мм, а объем защищенного пространства внутри бака — 1200×1200×1800 мм. Эта защита позволила использовать гониометр SyntexP1, который применяют при работе на рентгеновском дифрактометре. При этом для нейтронного дифрактометра рентгеновский детектор был

заменен на высокоэффективный торцевой нейтронный счетчик на основе газовой смеси $^{10}\text{BF}_3$.

Вместо тяжелой защиты от фоновых нейтронов реакторного зала на этом счетчике была поставлена тонкая (1 мм) кадмиевая защита от наведенного гамма-излучения. Фон в камере составлял всего несколько импульсов в минуту. Еще более важно, что диапазон измеряемых рефлексов по углам в шкале 2θ расширился до 140° вследствие резкого уменьшения поперечных размеров нейтронного детектора, т. е. расширился до диапазона, аналогичного диапазону рентгеновского дифрактометра.

Во-вторых, защита кристалла монохроматора и коллиматоров от излучения содержит стальные баки, заполненные водой с добавлением борной кислоты (рисунк). Внутри баков предусмотрено место для укладки свинца. Замедленные нейтроны выводятся из реактора через канал 1 и первичный коллиматор 2, которые окружены специальной защитой из воды, парафина, карбида бора и свинца. Коллиматор 2 изготовлен в виде стальной трубы прямоугольного сечения $2000 \times 50 \times 50$ мм и заключен в защитную рубашку из парафина, карбида бора и железа. Нейтроны с монохроматической длиной волны, отраженные от кристалла монохроматора 7 на угол 90° , через вторичный коллиматор 3 попадают на монокристаллический образец 4, размещенный на гониометрической головке нейтронного дифрактометра. Вторичный коллиматор 3 изготовлен из листового кадмия, имеет также прямоугольное сечение $1000 \times 12 \times 25$ мм. Перед детектором установлен коллиматор-ограничитель пучка внутренним диаметром 10 мм и расходимостью около 2° .

За первым кристаллом монохроматора находится второй кристалл монохроматора 6 — монокристалл свинца, который через коллиматор 5 выводит еще один пучок монохроматических нейтронов для исследований при малом угле монохроматизации, равном 11° . Данное расположение кристаллов монохроматоров приводит к повышению коэффициента использования нейтронного пучка из горизонтального канала реактора.

Кроме того, была оптимизирована геометрия падающего на образец нейтронного излучения: первичный пучок нейтронов — кристалл монохроматора — вторичный пучок нейтронов. В соответствии с расчетами [2, 21] выбирали оптимальные условия фокусировки для всего поля отражений сферы Эвальда. Угол монохроматизации $\theta_m = 45^\circ$. С помощью коллиматоров достигли одинаковые расходимости первичного и вторичного излучений (около 40 мин). Предложенные меры позволили значительно снизить полуширину рефлексов во всем измеряемом диапазоне, что в 3—4 раза

снизило время измерения интенсивностей из-за уменьшения углового интервала сканирования каждого рефлекса. Также вследствие уменьшения перекрытия рефлексов в регистрируемом обратном дифракционном пространстве увеличились максимальные значения параметров элементарной ячейки кристаллической решетки анализируемого вещества.

Основные параметры и характеристики установки.

Поток монохроматического излучения приблизительно 10^6 н/см²·мин; отражение с индексами Миллера (331) кристалла монохроматора (монокристалл меди) в позиции на прохождение; длина монохроматической волны $\lambda = 1,167\text{\AA}$. Вклад второй гармоники: $\lambda/2 \sim 2\%$, $\Delta\lambda/\lambda \leq 2\%$; инструментальный фон 1—5 имп. мин⁻¹; интервал углов по шкале отсчетов 2θ $20\text{—}140^\circ$; скорость сканирования исследователь выбирает в диапазоне $0,5\text{—}10^\circ$ мин⁻¹; интервал углового диапазона сканирования рефлекса для дальнейшего автоматического сбора данных оператор определяет экспериментально, после предварительного измерения ширины рефлексов.

К данной дифрактометрической установке добавлены криостат, позволяющий исследовать образцы при низких температурах в азотном диапазоне (до -150°C), и печь для работ при температурах до 300°C .

Повышение точности измеряемых межплоскостных расстояний произошло как из-за увеличения угла отражения, так и уменьшения полуширины рефлекса. Это позволило измерять параметры решетки кристалла с точностью, превосходящей достигаемую на используемых в то время нейтронных монокристаллических дифрактометрах.

Как известно, точность определения структурных параметров уменьшается вместе с понижением симметрии элементарной ячейки. Повышение точности и объема собираемых данных на этой установке было подтверждено результатами измерений параметров элементарной ячейки и расчета структуры кристалла с более низкой орторомбической симметрией элементарной ячейки [22].

Для тестирования этой конструкции измерены характеристики дифракционной картины образцов из одной партии для стандартных образцов на основе дифракционных свойств кварца. Измерения проведены в независимой области для нейтронографической установки и в полной сфере Эвальда (все три независимых области) для рентгеновской установки. Данные обработаны с применением программных комплексов CSD и XTL. Результаты определения структурных характеристик обеих установок приведены в таблице.

Параметры элементарной ячейки и относительные координаты атомов по данным рентгеновского и нейтронного экспериментов в кристаллической структуре монокристалла кварца SiO_2 (тип пространственной группы этого вещества P3₂1)

Дифрактометр	Структурная характеристика					
	Параметры элементарной ячейки*		Атом, координата			
	$a = b$, нм	c , нм	Si, x	O, x	O, y	O, z
Рентгеновский	0,49127(7)	0,54036(6)	0,5302(1)	0,4137(1)	0,1458(1)	0,1186(1)
Нейтронный	0,49140(21)	0,54052(18)	0,5302(3)	0,4138(2)	0,1460(2)	0,1192(2)

П р и м е ч а н и е: * Размеры элементарной ячейки кристаллической решетки кварца a , b , c вдоль трех осей в прямом пространстве; для Si и O приведены позиционные параметры, описывающие локализацию этих атомов в элементарной ячейке в долях длины (размера) элементарной ячейки по каждой из трех осей.

Был достигнут высокий уровень совпадения результатов определения структурных параметров кварца на обеих установках, использующих однотипный гониометр. Различие не превышает значений 3σ . Таким образом, показано, что нейтронная дифрактометрическая установка была оптимизирована до возможностей рентгеновского дифрактометра. Также эти данные (см. таблицу) согласуются с результатами более подробных измерений на других образцах данной партии синтетического кварца, которые были проведены для аттестации этой партии в качестве стандартного образца дифракционных свойств кварца [23, 24].

Отметим, что в дальнейшем на этом реакторе использовали еще более легкий гониометр фирмы Huber. По результатам успешных многолетних измерений на различных типах материалов, этой установке был придан статус уникальной научно-исследовательской установки (УНУ). В результате высокоточных измерений на монокристаллах и применения методов обработки дифракционных данных, существенно расширяющих информационное содержание дифракционной картины, за время работы установки получены новые сведения о традиционных и новых материалах. Дополнительные сведения об установке, использующей гониометр Huber, и достигнутых результатах приведены в [25].

Л и т е р а т у р а

1. **Peterson S. W., Levy H. A.** The Use of Single Crystal Neutron Diffraction Data for Crystal Structure Determination // *J. Chem. Phys.* 1951. V. 19. N. 11. P. 1416—1418.
2. **Arndt U. W., Willis B. T. M.** Single crystal diffractometry. Cambridge: Univ. Press. 1966.
3. **Schultz A. J.** Single-crystal time-of-flight neutron diffraction // *Trans. Am. Cryst. Assoc.* 1993. V. 29. P. 29—41.
4. **Peters J., Jauch W.** Single Crystal Time-of-Flight Neutron Diffraction // *Science Progress.* 2002. V. 85. N. 4. P. 297—317.
5. **Keen D. A., Gutmann M. J., Wilson C. C.** SXD-the single-crystal diffractometer at the ISIS spallation neutron source // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. N. 5. P. 714—722.
6. **Датт И. Д., Озеров Р. П., Раннев Н. В.** Нейтронографическая установка высокого разрешения с переменной длиной волны // *Сб. Аппаратура и методы рентгеновского анализа.* 1973. Вып. 12. С. 16—19.
7. **Isaev L. K., Kodess B. N., Kononogov S. A.** The testing of modern diffractometers for type approval // *Acta Crystallogr. Sect. A. Foundations of Crystallography.* 2012. V. 68. P. 270.
8. **Кодесс Б. Н.** Метрологическое обеспечение высокоточных измерений характеристик ключевых материалов современных технологий и их стандартные образцы состава и свойств // *История науки и техники.* 2010. № 9. С. 29—36.
9. **Kononogov S. A. e. a.** Accurate investigation of the certified reference materials composition // *Proc. 41st IUPAC, World Chemistry Congress, Chemistry. Protecting Health, Natural Environment and Cultural Heritage.* Turin, Italy. 2007. S07P66. P. 189.
10. **Kononogov S. A. e. a.** Standard reference and testing materials within the quality system for pharmaceutical production // *Proc. 10th Annual Pharmaceutical Powder X-ray Diffraction Symp.* Lyon, France, PPXRD-10-2011. P. 47.
11. **Kodess B. N. e. a.** Standard Reference Materials for Validation crystal-software // *Acta Crystallogr. Sect. A. Foundations of Crystallography.* 2010. V. 66. P. 314.
12. **Kodess B. e. a.** Standard Reference Materials of Diffraction Properties for Neutron Investigations of Microstructure Characteristics of Substances and Materials // *Proc. JCNS Conference-Modern Trends in Neutron Scattering Instrumentation.* Munich, 2008. P. 147.
13. **Кодесс Б. Н.** Метрологическое обеспечение измерений характеристик ключевых материалов современных технологий на основе разработки и применения стандартных образцов состава и свойств. // *Законодательная и прикладная метрология.* 2010. № 5 (111). С. 70—75.
14. **Sarin V. A. e. a.** The Comparative Analysis of the Diffraction Standards of VNIIMS and NIST // *ICNS2001: Proc. International Conf. on Neutron Scattering (European Neutron Scattering Association).* Munich, 2001. B-6. P. 14.
15. **Kodess B. N., Kononogov S. A.** Metrological Assurance of the Substance and Materials Investigations by Diffraction Methods // *Acta Cryst. Section A. Foundations of Crystallography.* 2005. V. 61. P. 147.
16. **Lutzu A. V. e. a.** Determining operating lifetime of landing wheel hubs with portable diffractometer // *Adv. X-Ray Anal.* 2004. V. 47. P. 1—5.
17. **Vasilovskii S. e. a.** Standardization of procedure for performing the measurement of parameters // *Proc. Intern. Workshop on Dynamics of Molecules and Materials, ILL. Grenoble, France, 2007.* P. 44.
18. **Kodess B. N., Kodess P.** Microstructural Characteristics of High-Strength and Corrosion Resistant Steel // *Proc. Denver X-ray conference 2002.* P. 32. [Электрон. версия] <http://www.dxcicdd.com/12/abstracts/D-32.pdf> (дата обращения 30.07.2014 г.)
19. **Кодесс Б. Н. и др.** Неразрушающий контроль многокомпонентных материалов методами портативной дифрактометрии // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* 2002. № 9. С. 10—12.
20. **Датт И. Д.** Изучение некоторых кристаллогидратов солей лития методом дифракции нейтронов. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. физ.-мат. наук. НИФХИ им. Карпова Л.Я., М. 1973 г.
21. **Willis D. T. M.** Some theoretical properties of the double-crystal spectrometer used in neutron diffraction // *Acta Crystallogr.* 1960. V. 13. Part 10. P. 763—766.
22. **Ридер Е. Э. и др.** Нейтронографическое исследование структуры пироселенита калия $K_2Se_2O_5$ // *Кристаллография.* 1985. Т. 30. Вып. 5. С. 1007—1009.
23. **Кодесс Б. Н., Бутман Л. А., Соколова Г. В.** Распределение электронной плотности в альфа-кварце // *Сб. Прецизионные структурные исследования кристаллов дифракционными методами.* 1990. С. 37.
24. **Бутман Л. А., Кодесс Б. Н., Соколова Г. В.** Рентгеновское исследование монокристаллов кварца // *Минеральное сырье: Труды 13 междунар. конф. Белгород, 1995.* С. 108.
25. **Современная** исследовательская инфраструктура Российской Федерации [Официальный сайт]. <http://www.ckrp-rf.ru/usu/77711> (дата обращения 30.07.2014 г.)

Дата принятия 30.09.2014 г.