

I z a b e l a   S o s n o w s k a

METODA CZASU PRZELOTU PRZY WYKORZYSTANIU REAKTORA  
IMPULSOWEGO IBR I JEJ ZASTOSOWANIE DO OKRESLENIA  
STRUKTURY KRYSZALICZNEJ I MAGNETYCZNEJ  $\text{BiFeO}_3$

P r a c a   d o k t o r s k a

Promotor

Profesor Bronisław Buras

Katedra Metod Jądrowych  
Fizyki Ciała Stałego  
Uniwersytetu Warszawskiego

Warszawa, 1967 r.

Składam gorące podziękowanie Panu Profesorowi Bronisławowi Burasowi za troskliwą opiekę nad moją pracą.

Dziękuję członkowi Korespondentowi Radzieckiej Akademii Nauk I.M. Frankowi i Panu Profesorowi F.L. Szapiro za stworzenie mi warunków do wykonania części doświadczalnej pracy w Laboratorium Neutronowym Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych.

Dziękuję Panu Profesorowi G.S. Żdanowowi za sugestię zbadania struktury  $\text{BiFeO}_3$  oraz cenne konsultacje.

Wszystkim Kolegom jestem bardzo wdzięczna za okazaną mi pomoc w czasie powstawania niniejszej pracy.



## PLAN PRACY

	str.
I. Wstęp . . . . .	1
I.1. Idea pomiaru i wstępne prace prowadzone metodą czasu przelotu . . . . .	1
I.2. Neutronogram w metodzie czasu przelotu . . . . .	3
I.2.1. Położenie maksimum dyfrakcyjnego /hkl/3	
I.2.2. Natężenia maksimum dyfrakcyjnego /hkl/4	
I.2.3. Zdolność rozdzielcza w metodzie czasu przelotu . . . . .	6
I.3. Program rozwoju metody czasu przelotu przy reaktorze IBR . . . . .	6
II. Metoda czasu przelotu w neutronograficznych badaniach strukturalnych przy reaktorze impulsowym IBR	
II.1. Reaktor impulsowy jako źródło neutronów termicznych . . . . .	8
II.2. Spektrometr czasu przelotu . . . . .	10
II.2.1. Spowalniacz . . . . .	11
II.2.2. Kolimatory . . . . .	14
II.2.3. Układy detekcyjne . . . . .	15
II.2.4. Analizatory czasu . . . . .	16
II.2.5. Próbki . . . . .	17
II.3. Warunki eksperymentalne . . . . .	18
II.3.1. Otrzymanie i opracowanie neutrono- gramu w metodzie czasu przelotu przy reaktorze IBR . . . . .	18
II.3.2. Zdolności rozdzielcze spektrometru czasu przelotu . . . . .	21
II.3.3. Natężenia neutronów otrzymane przy pomocy spektrometru /II.2/. . . . .	29

II.4.	Badanie strukturalne prowadzone metodą czasu przelotu . . . . .	31
II.4.1.	Wstęp . . . . .	31
II.4.2.	Przeprowadzenie analizy strukturalnej w metodzie czasu przelotu . . . . .	32
II.4.3.	Czynnik temperaturowy Debye'a . . . . .	34
II.4.4.	Wprowadzenie poprawki na pochłanianie neutronów w próbce. . . . .	35
II.4.5.	Ostateczny wzór na natężenie refleksu $/hkl/$ . . . . .	38
II.5.	Rozkład energetyczny neutronów termicznych przy reaktorze IBR . . . . .	39
II.5.1.	Wstęp . . . . .	39
II.5.2.	Pomiar rozkładu energetycznego neutronów termicznych w wiązce prostej $I / \lambda /$ . . . . .	40
II.5.3.	Określenie widma efektywnego na podstawie neutronogramów substancji o znanej strukturze krystalicznej . . . . .	41
II.5.4.	Otrzymanie widma efektywnego w metodzie czasu przelotu . . . . .	42
III.	Badanie struktury krystalicznej i magnetycznej $\text{BiFeO}_3$ metodą czasu przelotu . . . . .	43
III.1.	Wstęp . . . . .	43
III.2.	Natężenie maksimum dyfrakcyjnego $/hkl/$ dla substancji ferro i antyferromagnetycznych w metodzie czasu przelotu . . . . .	45
III.3.	Warunki eksperymentalne . . . . .	47
III.3.1.	Spektrometr czasu przelotu . . . . .	47
III.3.2.	Próbka . . . . .	48
III.3.3.	Ogrzewanie próbki . . . . .	48



III.4.	Wyniki eksperymentalne i ich opracowanie . . . . .	48
III.4.1.	Neutrogramy $\text{BiFeO}_3$ poniżej i powyżej punktu Néela . . . . .	48
III.4.2.	Badanie zawartości fazy $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot$ $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ w próbce. . . . .	49
III.4.3.	Badanie zależności pochłaniania neutronów w $\text{BiFeO}_3$ od długości fali neutronów . . . . .	51
III.4.4.	Opracowanie otrzymanych danych doświadczalnych . . . . .	52
III.5.	Określenie kierunków momentów magnetycznych jonów żelaza w żelazianie bizmutu . . . . .	53
III.6.	Wyznaczanie struktury $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	55
III.6.1.	Sposób prowadzenia obliczeń . . . . .	55
III.6.2.	Wybór grupy przestrzennej $R3m$ . . . . .	57
III.6.3.	Czynnik Debye'a - Wallera . . . . .	58
III.6.4.	Wyznaczenie położenia atomów w komórce elementarnej $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	58
III.6.4.1.	Struktura krystaliczna $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	60
III.6.4.2.	Struktura magnetyczna $\text{BiFeO}_3$ . . . . .	64
III.7.	Dyskusja otrzymanych wyników . . . . .	64
IV.	Metoda czasu przelotu w neutronograficznych badaniach strukturalnych . . . . .	66
V.	Podsumowanie . . . . .	69
VI.	Wykaz literatury . . . . .	71

## P r z e d m o w a

Rozprawa poświęcona jest opracowaniu nowej neutronograficznej metody badań strukturalnych /tzw. metody czasu przelotu/ dla reaktora impulsowego IBR Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych oraz zastosowaniu tej metody do badania struktury magnetycznej i krystalicznej żelazianu bizmutu.<sup>x/</sup>

W rozdziale I przedstawiono zasadę neutronowych badań strukturalnych metodą czasu przelotu, oraz wstępne wyniki eksperymentalne uzyskane tą metodą przy reaktorze EWA w Świerku.

Rozdział II zawiera opis zbudowanego w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych spektrometru czasu przelotu przy reaktorze impulsowym IBR, wyniki pomiarów oraz ich interpretację.

W rozdziale III przedstawiono zastosowanie opracowanej metody czasu przelotu do wyznaczenia struktury żelazianu bizmutu.

Rozdział IV poświęcony jest porównaniu otrzymanych rezultatów z wynikami innych prac, które ukazały się w literaturze w trakcie wykonywania niniejszej pracy, a rozdział V podsumowaniu oraz wnioskiem końcowym.

Niektóre wyniki omówione w niniejszej rozprawie były publikowane w latach 1964 - 1966 w następujących pracach:

---

x/ - Materiał doświadczalny do niniejszej pracy zebrano w Laboratorium Neutronowym Zjednoczonego Instytutu Badań Jądrowych w Dubnej.



1. W.W. Nitc, Z.G.Papułowa, I.Sosnowska, J.Sosnowski,  
Fizyka Twierdowo Tiele, 6, 1369, /1964/  
Issledowanije struktur metodom difrakcji nejtronow  
na impulsnom bystrom reaktorze.
2. W.W.Nitc, I.Sosnowska, J.Sosnowski,  
Raport ZIBJ Dubna No 1614 /1964/.  
O spektrometrie wriemieni prolota dla nejtronno-  
strukturnych issledowanij na IBR.
3. B.Buras, J.Leciejewicz, W.Nitc, I.Sosnowska,  
J.Sosnowski, F.Shapiro, Proceedings of the Third United  
National Conference on the Peacefull Uses of Atomic  
Energy, Geneva, 1964, United Nations, New York /1965/  
Vol. VII, p.447-453.  
The Time-of-Flight Method for Neutron Crystal Structure  
Investigations and its Possibilities in Connection  
with Very High Flux Reactors.
4. I.Sosnowska, J.Sosnowski, S.Kisielov, R.Ozerov,  
Inelastic Scattering of Neutrons, Bombay, IAEA -  
Sympozjum, II, 513/1964/.  
Primienienije metoda wriemieni prolota k nejtronno-  
difrakcionnym issledowanijam.
5. W.W.Nitc, I.Sosnowska, J.Sosnowski, F.L.Shapiro,  
Materiały Sowieszczanija po nieuprogomu razszejaniu  
miedlennyh nejtronow, Raport ZIBJ Dubna, No 2081, /1965/.  
Issledowanije kristaliceskoj struktury wieszczestw  
difrakcijej nejtronow na IBR.
6. A.Darewski, T.Maczechina, S.Nabywaniec, I.Sosnowska,  
J.Sosnowski, Raport ZIBJ Dubna No 2411, /1965/.  
Niekotoryje woprosy primienienija metoda wriemieni  
prolota k nejtronnostrukturnym issledowanijam na  
impulsnom bystrom reaktorze /IBR/.

- \* 7. I.Sosnowska, J.Sosnowski, A.Kszniakina, S.Kisielov,  
R.Ozerov.

Raport ZIBJ Dubna No 2653 /1966/

Niejtronograficzeskije issledowanije atomnoj i  
magnitnoj struktury  $\text{BiFeO}_3$  metodom wriemieni prolota.

8. I.Sosnowska, VII Międzynarodowy Kongres Krystalografii,  
Moskwa, /1966/, praca 13 - 38.

Crystal - Structure Investigations on the Fast pulsed  
Reactor IBR by the Neutron Time-of-Flight Method.

- \* 9. I.Sosnowska, J.Sosnowski, Raport IBJ Warszawa  
Nr. 721/II/PS, /1966/.

Opredielenije efektiwnowo spektra w nejtronostruktur-  
nych issledowanijach metodom wriemieni prolota.



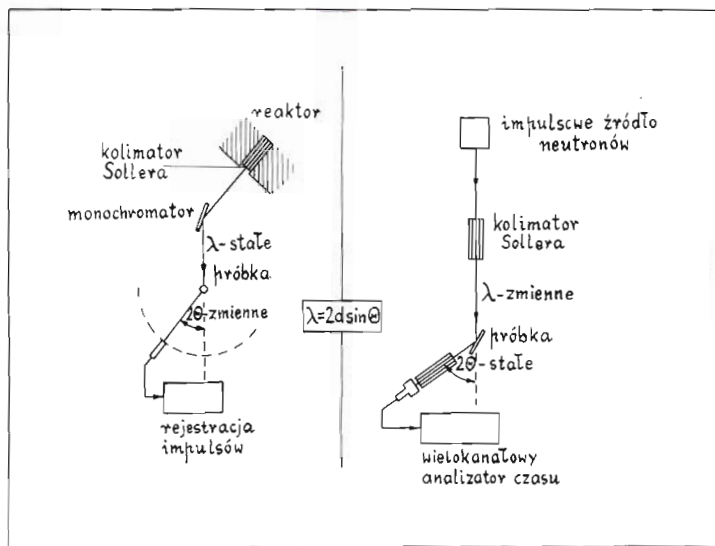
## I. W S T E P

### I.1. Idea pomiaru i wstępne prace prowadzone metodą czasu przelotu.

Neutronograficzne badania strukturalne w znacznym stopniu $\chi$  opierają się na osiągnięciach rentgenowskich badań strukturalnych. W dziedzinie badań strukturalnych substancji proszkowych $\chi$  metoda Debye'a - Scherrera, zapożyczona z rentgenografii, była do 1963 roku jedyną metodą jaką posługiwano się w neutronograficznych badaniach substancji proszkowych.

W metodzie tej, nazywanej dalej metodą tradycyjną, wiązka neutronów termicznych o widmie ciągłym, po odbiciu od monokryształu-monochromatora rozprasza się na próbce proszkowej /Rys.1a/. Przy pomocy urządzenia rejestrującego neutrony bada się rozkład kątowy natężeń neutronów rozproszonych. W wyniku otrzymuje się krzywą obrazującą zależność natężenia rozproszonych neutronów od kąta rozproszenia. Na rysunku 2 przedstawiono neutronogram dwutlenku ołowiu otrzymany metodą tradycyjną przez J.Leciejewicza i I.Padło [1]. Neutronogram ten otrzymano na spektrometrze dwuosiowym przy reaktorze EWA w Świerku. Przedstawia on zależność natężenia neutronów rozproszonych na próbce proszkowej  $PbO_2$  od kąta rozproszenia  $2\theta$ .

W 1957 roku G.R. Ringo [2] a w 1961 roku P.A. Egelstaff [3] zaproponowali inną metodę opartą na technice pomiaru czasu przelotu neutronu /time-of-flight/.



a

b

Rys. 1 Metody stosowane w neutronograficznych badaniach strukturalnych.

a -Metoda tradycyjna / $\lambda$  =const/

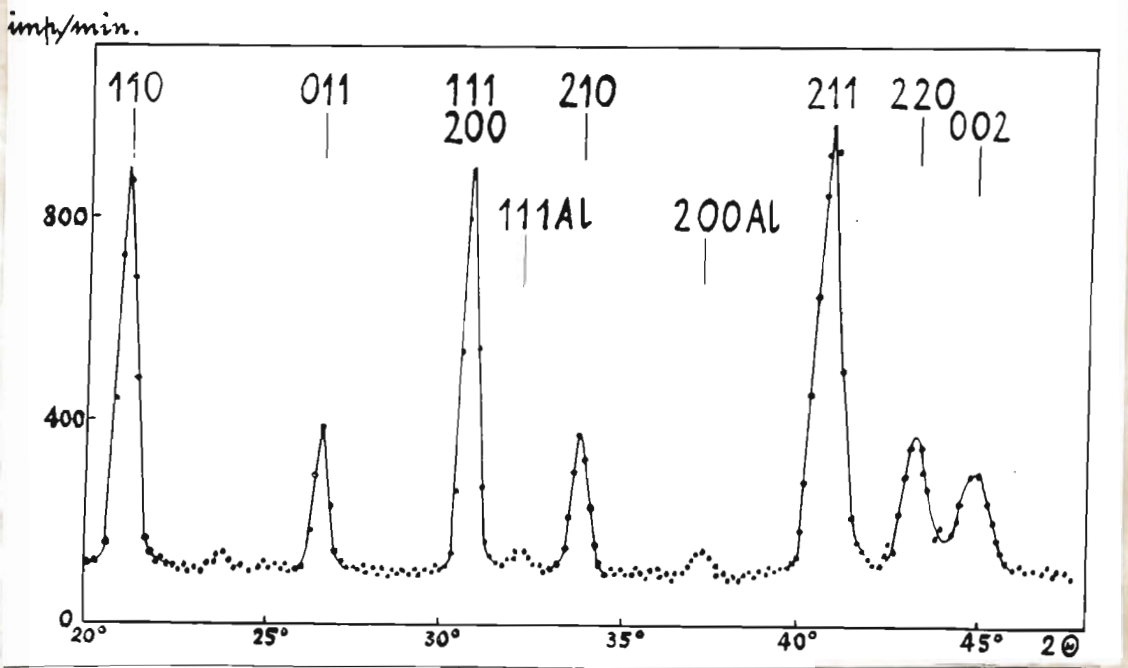
i b -Metoda czasu przelotu / $\theta$  =const/.



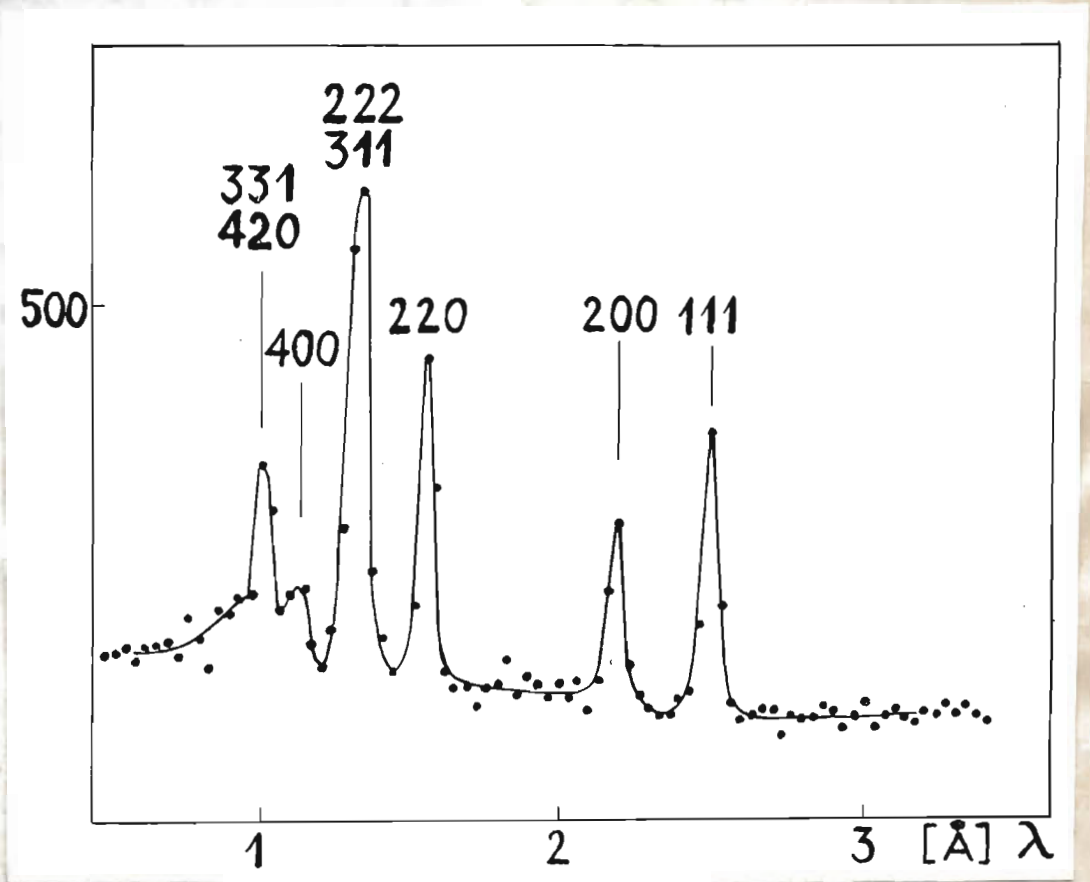
W roku 1963 w Instytucie Badań Jądrowych w Świerku zespół pod kierunkiem B. Burasa rozpoczął opracowywanie tej nowej metody, zwanej dalej krótko metodą czasu przelotu. W tymże roku otrzymano tą metodą pierwszy neutronogram [4], z którego wyznaczono czynniki strukturalne w oparciu o specjalnie wyprowadzony, w tym celu wzór na natężenie refleksu [5].

W metodzie tej impulsowana wiązka neutronów termicznych o widmie ciągłym rozprasza się na próbce proszkowej /Rys.1b/. Rejestruje się rozkład długości fal neutronów rozproszonych pod stałym kątem przez ~~przez~~ próbkę. Analizę długości fali prowadzi się przy pomocy techniki czasu przelotu tj. wykorzystując zależność czasu przelotu neutronu na określonej drodze od jego prędkości, a zatem również od długości fali. W wyniku otrzymuje się krzywą obrazującą zależność natężenia rozproszonych neutronów od długości fali neutronów.

Na ~~Rys.3~~ Rys.3 przedstawiono pierwszy neutronogram otrzymany metodą czasu przelotu, przez B. Burasa i J. Leciejewicza [4]. Neutronogram ten przedstawia zależność natężenia neutronów rozproszonych od długości fali neutronu  $\lambda$ . W doświadczeniu tym wiązka neutronów z reaktora EWA /2MW/ była przerywana przy pomocy choppera typu Fermiego /średnica 11,8 cm, szerokość szczelin 1,5mm/. Kolimacja wiązki padającej i rozproszonej wynosiła 20'. Droga przelotu /tzw. baza/ chopper-próbka-detektor wynosiła 5,02m. Próbka /sproszkowane aluminium/ miała kształt walca o wymiarach średnicy 45 mm i wysokości 40 mm. Gazowy licznik wypełniony trójfluorkiem boru, był połączony ze 100-kanalo-



Rys. 2 Neutronogram  $PbO_2$  otrzymany metodą tradycyjną [1].



Rys. 3 Neutronogram aluminium - pierwszy neutronogram otrzymany metodą czasu przelotu [4].



wym analizatorem czasu. Stosowano szerokość kanału czasowego analizatora  $20 \mu\text{sek}$  i  $40 \mu\text{sek}$ . Uzyskany neutronogram /Rys.3/ wykazał przydatność metody do analizy strukturalnej, ponieważ zarówno zdolności rozdzielcze jak i natężenia otrzymanych maksymów dyfrakcyjnych były zadowalające.

Dalsze opracowania metody czasu przelotu oraz zastosowania jej do neutronograficznych badań strukturalnych były prowadzone równolegle w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej przy reaktorze IBR, co stanowi przedmiot niniejszej pracy, oraz w Świerku przy reaktorze EWA.

## I. 2. Neutronogram w metodzie czasu przelotu.

### I. 2. 1. Położenie maksimum dyfrakcyjnego /hkl/.

Jak to widać z rysunku 3 neutronogramy otrzymywane metodą czasu przelotu wykazują szereg maksymów dyfrakcyjnych dla różnych długości fali neutronów  $\lambda$ . Maksymom tym przypisuje się wskaźniki Millera zgodnie z równaniem Bragga

$$\lambda_{hkl} = 2d_{hkl} \sin \theta_0 \quad //1/$$

gdzie  $2\theta_0$  oznacza stały kąt rozproszenia,  $d_{hkl}$  - odległość międzypłaszczyznową płaszczyzn /hkl/ a  $\lambda_{hkl}$  długość fali odpowiadającą refleksowi /hkl/. Znajomość geometrii eksperymentu tzn. sumy odległości l impulsowego źródła neutronów od próbki i próbki od detektora oraz kąta rozproszenia  $2\theta_0$ , a także czasu przelotu neutronów  $t_{hkl}$  pozwala na przypisanie każdemu maksimum /hkl/ odpowiedniej

wartości  $d_{hkl}$  zgodnie z równaniem:

$$d_{hkl} = \frac{h}{2m \cdot v \cdot \sin \theta_0} \quad /2/$$

gdzie  $m$  jest masą neutronu, a  $h$  - stałą Plancka.

Przy wyprowadzeniu z wzoru /2/ korzysta się ze znanej zależności  $\lambda = h/mv$ , gdzie  $v$  jest prędkością neutronu.

Dane dotyczące układu krystalograficznego badanej substancji pozwalają w zwykły sposób przypisać poszczególnym maksimum odpowiednie wskaźniki Millera.

Pomiary w metodzie czasu przelotu prowadzone są przy stałym kącie rozproszenia  $2\theta_0$ . Długość fali, przy której występuje maksimum  $/hkl/$ , jest więc wprost proporcjonalna do odległości między płaszczyznami  $d_{hkl}$ . Współczynnikiem proporcjonalności jest czynnik  $2 \sin \theta_0$ . Na rysunku 4 przedstawiono zależność długości fali neutronów przy której występują maksimum  $/hkl/$  od odległości między płaszczyznami  $d_{hkl}$  dla różnych kątów rozpraszania. Jak widać z powyższego wykresu, dobierając kąt rozproszenia  $2\theta_0$ , można zmienić długość fali  $\lambda$  przy której występuje maksimum  $/hkl/$  a także również przez zmianę kąta  $\theta_0$  można regulować odległości pomiędzy sąsiednimi maksimumami interferencyjnymi.

Odległość dwóch refleksów od płaszczyzn o odległościach międzyplaszczynowych  $d_{hkl}$  i  $d_{h'k'l'}$ , wzrasta wraz ze wzrostem kąta rozproszenia  $2\theta_0$  przy czym

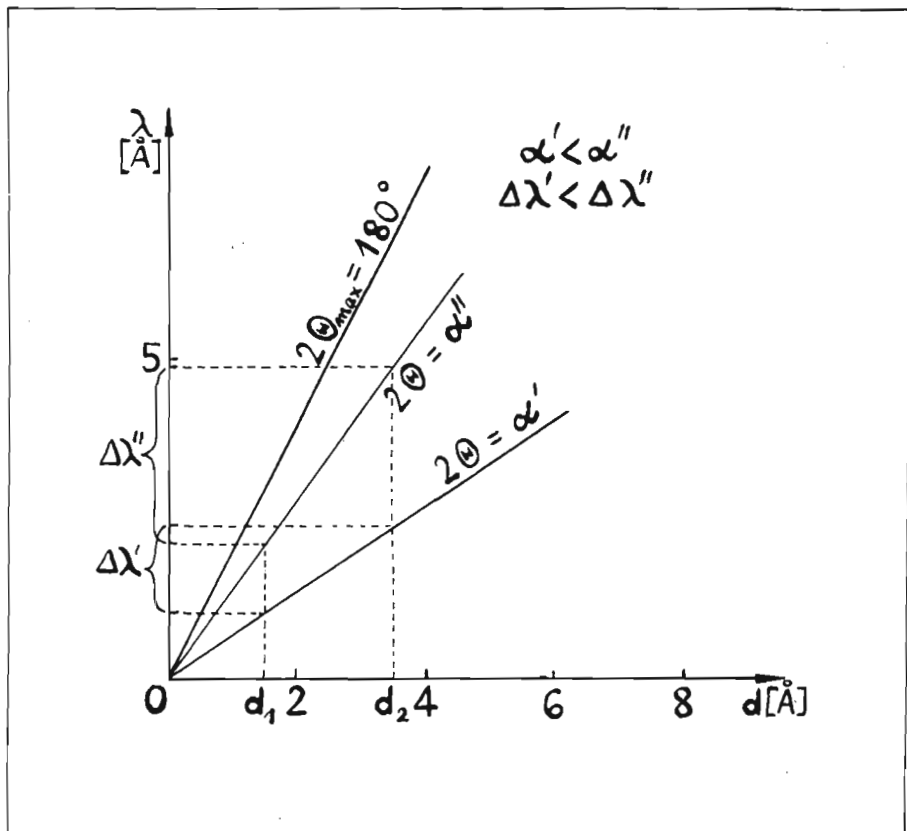
$$\Delta \lambda = \lambda_{h'k'l'} - \lambda_{hkl} = 2 \sin \theta_0 (d_{h'k'l'} - d_{hkl}) \quad /3/$$

### I. 2. 2. Natężenie maksimum interferencyjnego $/hkl/$

Wzór na natężenie refleksu  $/hkl/$  został wyprowadzony przez B. Burasa [5] w następujący sposób:

Autor skorzystał ze wzoru na natężenie refleksu  $/hkl/$  w metodzie Dybye'a-Scherrera. Wzór ten ma następującą postać:





Rys. 4 Wykresy funkcji  $\lambda = f_e / d_{hkl}$  dla różnych wartości  $2\theta_0$

$$E_{hkl} = \frac{I_0 j_{hkl} |F_{hkl}|^2 \lambda_0^3}{4 \sin \theta_0} \frac{\delta V}{V^2} \quad /4/$$

gdzie:

$E_{hkl}$  - natężenie refleksu /hkl/

$I_0$  - strumień monochromatycznej wiązki neutronów padających na próbkę

$F_{hkl}$  - czynnik strukturalny

$j_{hkl}$  - czynnik krotności płaszczyzny /hkl/

$\theta_0$  - kąt rozpraszania

$v, \delta V$  - odpowiednio objętość komórki elementarnej i kryształu

$\lambda_0$  - długość fali monochromatycznej neutronów.

W metodzie czasu przelotu, w której długość fali neutronów jest wielkością zmienną, należy powyższe wyrażenie scałkować w przedziale  $\Delta\lambda$ , gdzie  $\Delta\lambda$  jest przedziałem długości fali obejmowanym przez maksimum /hkl/.

Niech  $i(\lambda)$  będzie strumieniem neutronów na jednostkowy przedział długości fali. Wtedy strumień neutronów  $I_0$  będzie równy  $i(\lambda)\Delta\lambda$ , a wzór na natężenie refleksu /hkl/ będzie miał postać:

$$E_{hkl} = \frac{i(\lambda)\Delta\lambda j_{hkl} |F_{hkl}|^2 \lambda^3}{4 \sin \theta_0} \frac{\delta V}{V^2} \quad /5/$$

Różniczkując równanie Bragga otrzymano:

$$\Delta\lambda = \lambda \operatorname{ctg} \theta_0 \Delta\theta_0 \quad /6/$$

Podstawiając wyrażenie /6/ do /5/ otrzymano wzór na natężenie maksimum dyfrakcyjnego /hkl/ w metodzie czasu przelotu:

$$E_{hkl} = \frac{[i(\lambda)\lambda^4 j |F|^2]_{hkl}}{4 \sin \theta_0} \frac{\delta V}{V^2} \operatorname{ctg} \theta_0 \Delta\theta_0 \quad /7/$$

Należy zaznaczyć, że powyższy wzór nie uwzględniał wpływu absorpcji, ekstynkcji i drgań termicznych na natężenie refleksu /hkl/. Dla stałej geometrii eksperymentu, wzór /7/



można przekształcić w następujący sposób:

$$\left\{ |F|^2 \right\}_{hkl} = \text{const} \left[ \frac{E}{i(\lambda)\lambda^4} \right]_{hkl} \quad /8/$$

Jak wynika z powyższego wzoru, aby otrzymać względne wartości czynników strukturalnych należy wyznaczyć natężenie refleksu /hkl/ oraz znać wartości tzw. widma efektywnego  $i(\lambda)\lambda^4$  w odpowiednim obszarze.

### I. 2. 3. Zdolność rozdzielcza w metodzie czasu przelotu.

Zdolność rozdzielcza  $D_{1/2}$  będzie definiowana jako stosunek szerokości maksimum /hkl/ w połowie jego wysokości  $\Delta\lambda$  do długości fali, przy której ono występuje

$$D_{1/2} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad /9/$$

Na rozmycie  $\Delta\lambda$  maksimum /hkl/ wpływają następujące czynniki: rozmycie czasowe neutronów wychodzących ze źródła, różnica dróg przelotu na drodze źródło-próbka-detektor, oraz rozmycie kątowe wiązki padającej i wiązki rozproszonej. Parametry te zostaną przedyskutowane dokładniej w rozdziale poświęconym analizie warunków eksperymentalnych przy reaktorze IBR.

### I. 3. Program rozwoju metody czasu przelotu przy reaktorze IBR.

Wstępne wyniki [4] otrzymane przy pomocy metody czasu przelotu wskazywały na to, że metoda ta może stać się metodą badań strukturalnych uzupełniającą metodę tradycyjną. Specyficzne cechy metody czasu przelotu takie jak duża zdolność rozdzielcza w obszarze dużych odległości międzypłaszczyznowych  $d_{hkl}$  oraz jej impulsowy charakter

stymulowały rozwój tej metody.

Szczególnie interesujące wydawały się badania strukturalne przy reaktorze impulsowym IBR, który ze względu na charakter swojej pracy nie wymaga stosowania choppera w metodzie czasu przelotu. Toteż zdecydowano się zastosować reaktor impulsowy IBR do badań strukturalnych. W tym celu ~~należało~~ zbudować <sup>mo</sup> spektrometr czasu przelotu oraz rozwiązać <sup>mo</sup> szereg problemów metodycznych metody czasu przelotu /rozdział II/, a następnie przy pomocy opracowanej metody zbadano strukturę żelazianu bizmutu /rozdział III/.

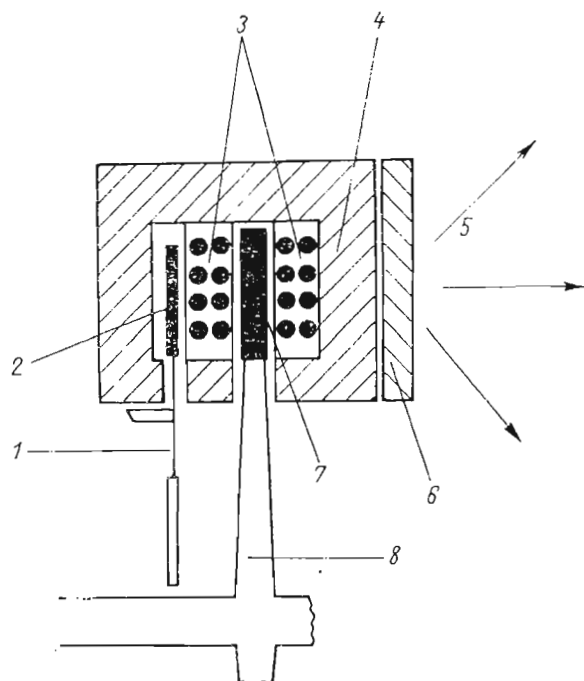


II. METODA CZASU PRZELOTU W NEUTRONOGRAFICZNYCH  
BADANIACH STRUKTURALNYCH PRZY REAKTORZE  
IMPULSOWYM IBR.

II. 1. Reaktor impulsowy jako źródło neutronów  
termicznych [6], [39]

Rozruch reaktora impulsowego IBR nastąpi w 1960 roku w Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnej. Schemat reaktora przedstawiono na rysunku 5. Strefa aktywna reaktora składa się z trzech części; jednej nieruchomej /pluton 239/ oraz dwóch wkładów ruchomych -  $U^{235}$  - głównego i dodatkowego. Nieruchoma część strefy aktywnej zbudowana jest z prętów plutonowych w koszulkach ze stali nierdzewnej i otoczona jest reflektorem. Wkład ruchomy - główny wprasowany jest w dysk, o średnicy 110cm, który może osiągnąć prędkość do 6000 obrotów na minutę. Podczas obrotów dysku wkład główny periodycznie przechodzi przez środek nieruchomej strefy aktywnej. Dodatkowy wkład jest zaprasowany w mały dysk, przy obrocie którego, wkład przechodzi przez peryferyjną część strefy aktywnej. Reaktor staje się nadkrytyczny (~~to znaczy zaczyna się reakcja łańcuchowa~~) wtedy, gdy oba wkłady jednocześnie znajdują się wewnątrz strefy aktywnej.

Kształt i czas trwania impulsu mocy reaktora określa ruch wkładu głównego. Mały dysk służy do zmiany częstości impulsów mocy bez zmiany ich kształtu. Wielokrotność częstości obrotów małego dysku równa jest częstości obrotu dużego dysku. Np. dla 5 impulsów na



Rys.5 Schemat reaktora impulsowego IBR.

1 - mały dysk, 2 dodatkowy wkład, 3 - nieruchoma część strefy aktywnej, 4 - reflektor, 5 - neutrony  
 6 - spowalniacz, 7 - wkład główny, 8 - duży dysk.



sekundę, prędkość obrotów dużego dysku wynosi 300 na minutę, a małego dysku 3000 obrotów na minutę. Średnia moc reaktora została w 1965 roku zwiększona z 1kW do 5 kW. Szerokość połówkowa czasowa impulsów mocy wynosi 40  $\mu$ sek, częstotliwość impulsów od 5 do 80 na sekundę.

Gdy reaktor osiąga średnią moc 1kW <sup>liczba</sup> ~~ileś~~ rozczepień na sekundę wynosi  $3 \cdot 10^{13}$ . Przy każdym akcie rozczepienia jądra plutonu szybkim neutronem, powstaje średnio około trzech neutronów. Po uwzględnieniu efektów pochłaniania w strefie aktywnej reaktor IBR pracujący na mocy 1kW emituje  $4,5 \cdot 10^{13}$  neutronów na sekundę, tj. około  $10^{13}$  neutronów na impuls.

Strefa aktywna, wraz z reflektorem, posiada kształt sześcianu o boku 40cm i jest silnym źródłem neutronów prędkich. W celu otrzymania neutronów termicznych, bezpośrednio przy strefie aktywnej, umieszcza się spowalnic<sup>alni</sup>acz. Ponieważ spowolnieniu ulega tylko część neutronów prędkich oraz ze względu na pochłanianie neutronów w spowalniaczu strumień neutronów termicznych dla IBR-a jest około trzydzięści razy mniejszy niż neutronów prędkich [6].

Strefa aktywna znajduje się w pomieszczeniu, którego ściany stanowią osłonę biologiczną. Wyloty kanałów eksperymentalnych znajdują się w osłonie biologicznej w odległości 7 metrów od środka strefy aktywnej reaktora. Średni strumień neutronów termicznych w kanale reaktora wynosi  $2,4 \cdot 10^5$  neutronów na  $\text{cm}^2 \text{sek}^1$ , przy mocy reaktora 1kW.

Należy zaznaczyć, że czas trwania impulsu neutronów termicznych jest rzędu stu  $\mu$ sek i jest zależny od rodzaju i kształtu spowalniacza.

## II. 2. Spektrometr czasu przelotu.

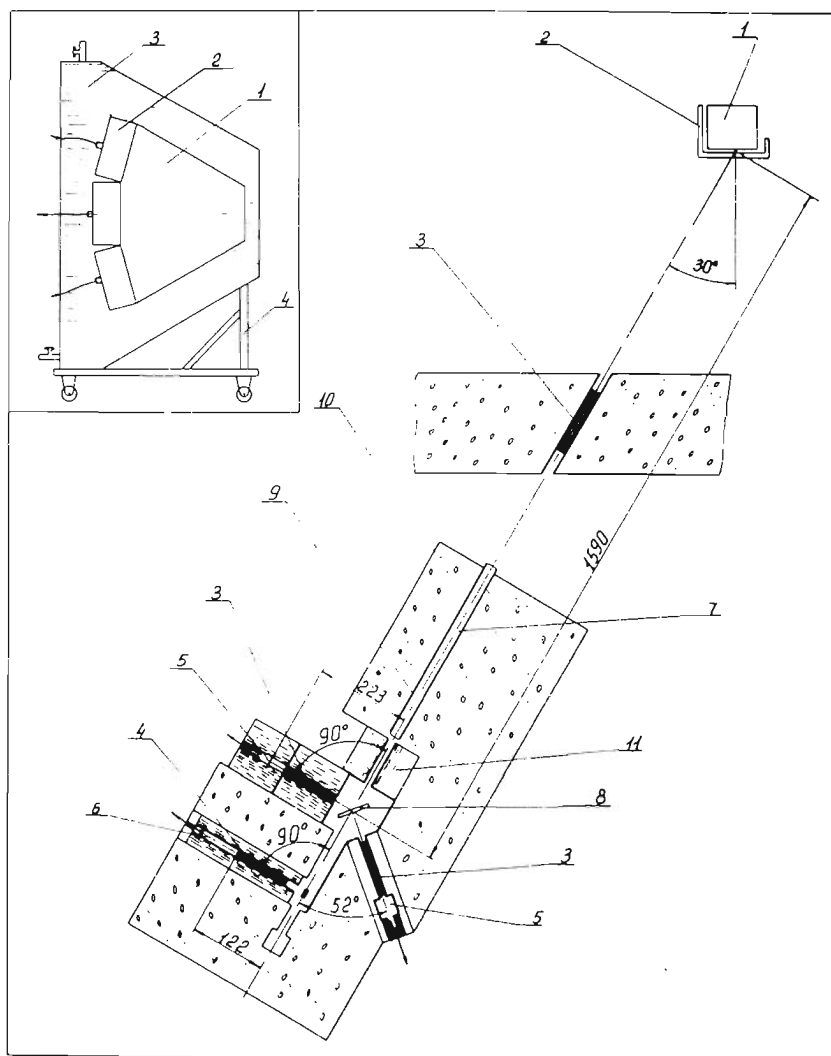
Spektrometr czasu przelotu, przedstawiony na rysunku 6 był zbudowany i ustawiony przy kanale nr.5 reaktora IBR [7]. Oś kanału eksperymentalnego nr.5 tworzy z płaszczyzną spowalniczą kąt  $60^{\circ}$ . W początkowej fazie eksperymenty były prowadzone przy kanale nr.4, którego oś jest prostopadła do powierzchni moderatora [8,9] /.

Przy strefie aktywnej reaktora impulsowego /1/ był umieszczony spowalnicz wodny /2/. Neutrony wychodzące ze spowalnicza, po przejściu przez kolimator /3/  $\chi$  typu Sollera o kącie rozwarcia  $20^{\circ}$ , przechodzą przez rurę próżniową /7/ i rozpraszają się na próbce proszkowej /8/. Neutrony rozproszone przechodzą przez kolimatory  $20^{\circ}$  /3/ i rejestrowane są przez liczniki scyntylicyjne /5,6/. Impulsy z liczników przekazywane są do wielokanałowych analizatorów czasu. Opisany spektrometr czasu przelotu pozwala na jednoczesny pomiar widma neutronów rozproszonych przy dwóch kątach rozpraszania:  $2\theta = 52^{\circ}$  oraz  $2\theta = 90^{\circ}$ . Sumaryczna baza przelotu spowalnicz-próbka detektor wynosiła dla kąta rozpraszania dla kąta  $2\theta = 52^{\circ}$  - 17,8m, a dla kąta  $2\theta = 90^{\circ}$  - 18,15m.

Spektrometr posiadał także szerokokątny kolimator  $20^{\circ}$ , obejmujący  $62^{\circ}$  okręgu Debye'a - Scherrera /4/.

W celu zmniejszenia tła, spektrometr otoczony był betonowymi osłonami, a liczniki osłaniano dodatkowo kadmem, zmieszaną parafiną z węglikiem boru i wodą.





Rys.6 - Spektrometr czasu przelotu przy reaktorze impulsowym IBR.

Rys. główny - 1-reaktor impulsowy, 2-spowalniacz, 3-kolimatory, 5 i 6 -liczniki scyntylacyjne, 7 - neutronowód próżniowy, 8 -próbka, 10-betonowe osłony, 11-wodne osłony.

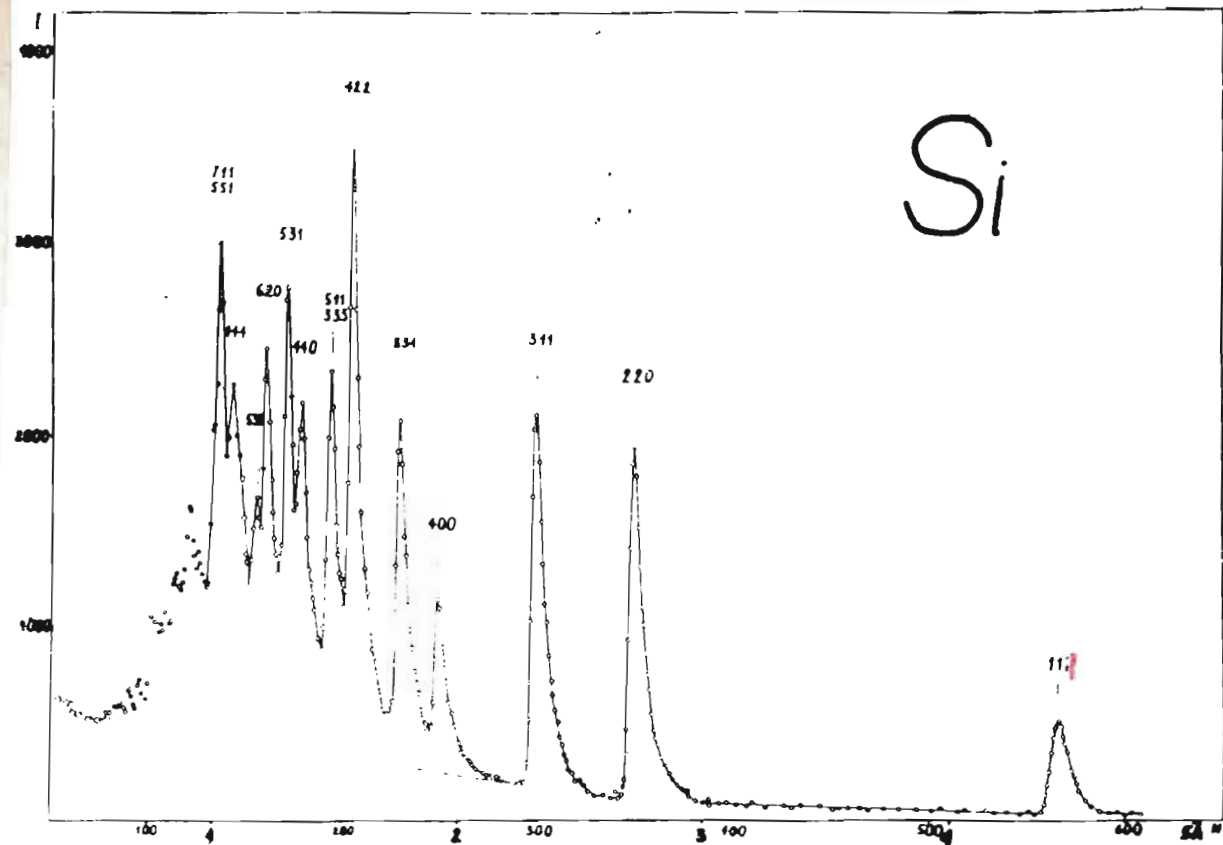
Rys. w lewym górnym rogu - detektor i kolimator typu "π/2"  
1-kolimator Sollera, 2 -liczniki scyntylacyjne, 3 - osłona wodna, 4- podstawa.

## II. 2. 1. Spowalniacz

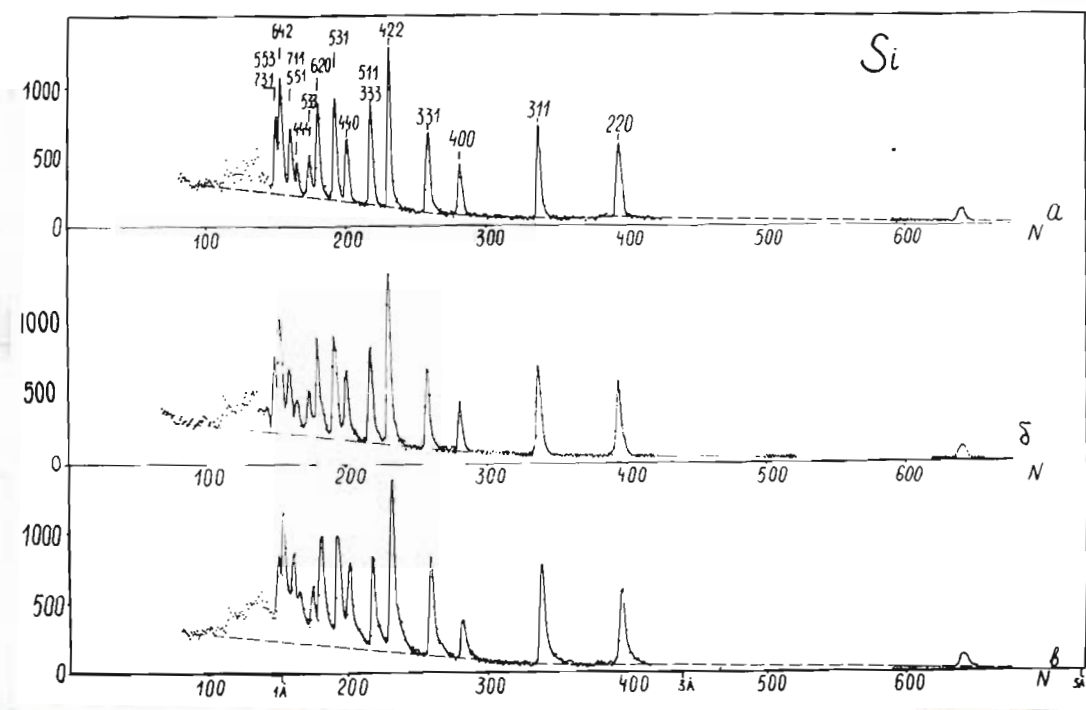
Spowalniacz w spektrometrze czasu przelotu dobrano tak, aby impuls neutronów termicznych był możliwie krótki, maksyma dyfrakcyjne symetryczne, oraz by nie było dużej straty w natężeniu neutronów termicznych. Szerokość czasowa impulsu neutronów termicznych zależy od czasu życia neutronów w spowalniaczu, to znaczy od kształtu spowalniacza oraz od jego zawartości. Szerokość czasowa impulsu neutronów termicznych ma bezpośredni wpływ na zdolność rozdzielczą. W tabeli I przedstawiono zdolności rozdzielcze otrzymane z neutronogramów krzemu [10,11].

W pierwszej części dla spowalniacza w kształcie puszeki /Rys.7/ dla kątów rozpraszania  $2\theta = 62^\circ$  i  $2\theta = 90^\circ$  oraz w drugiej dla spowalniacza płaskiego "zatrutego" tj. spowalniacza wodnego, do którego celowo wprowadzono niewielkie ilości boru /Rys.8/. Grubość płaskiego spowalniacza wynosiła 4 cm. Trzy kolumny części II tabeli I odpowiadają zdolnościom rozdzielczym otrzymanym przy zawartości 0%, 0,3%, 0,6%  $H_3BO_3$  w spowalniaczu wodnym /odpowiednie neutronogramy b, $\delta$ ,a są przedstawione na rysunku 8/.





Rys. 7 Neutronogram krzemu, kąt rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ , spowalniacz w kształcie puszkki.



Rys.8 Neutronogramy krzemu dla płaskiego spowalniacza.

- a - spowalniacz wodny zatruty 0,6%  $H_3BO_3$
- b - spowalniacz zatruty 0,3%  $H_3BO_3$
- c - spowalniacz wodny niezatruty

T a b e l a I.

Zdolności rozdzielcze spektrometru czasu przelotu  
otrzymane dla różnych typów spowalniaczy.

hkl	Spowalniacz wodny w kształcie puszki		Spowalniacz wodny płaski o grubości 4cm.		
	$2\theta = 62^\circ$	$2\theta = 90^\circ$	0% $H_3BO_3$	0.3% $H_3BO_3$	0.6% $H_3BO_3$
111	2.5	1.8	1.0	0.9	0.94
220	3.6	2.3	1.3	1.0	1.03
311	3.8	2.4	1.3	1.1	0.97
400	6.8	2.9	1.4	-	0.95
331	5.6	3.1	1.6	1.5	1.15
422	6.3	3.0	1.8	1.7	1.35
511/333	-	3.7	1.9	1.6	1.29
440	-	-	-	2.1	1.56
531	-	-	2.2	2.2	1.52
620	-	-	2.6	2.0	1.34
533	-	-	2.4	2.3	1.45

Maksyma Bragga przy zerowym zatruciu, są asymetryczne. Cechuje je strome prostoliniowe narastanie, oraz powolny zanik. Złożony kształt maksimum komplikuje rozdzielanie pików. W miarę wzrostu zatrucia maksyma stają się bardziej symetryczne i zatracają swoje "ogony". Wpływa to w sposób widoczny na obraz dyfraktogramu. Dla zerowego zatrucia ostatnim rozdzielonym maksimum jest /311/, natomiast przy

zatruciu 0,6% maksimum /533/. Przy dodaniu 0,6%  $H_3BO_3$  do spowalnicza <sup>natężenie</sup> maksimum dyfrakcyjnego spada około 25%, przy czym spadek ten spowodowany jest głównie odcięciem "ogona". Na przykład dla maksimum /220/ mamy:

zatrucie /%/	całkowita liczba zliczeń	tło	czas pomiaru /godz/	strata natężenia
0	3919	960	22,5	
0,6	2699	480	23,5	25%

Cechą charakterystyczną maksymów dyfrakcyjnych otrzymywanych przy reaktorze impulsowym, jest ich asymetria.

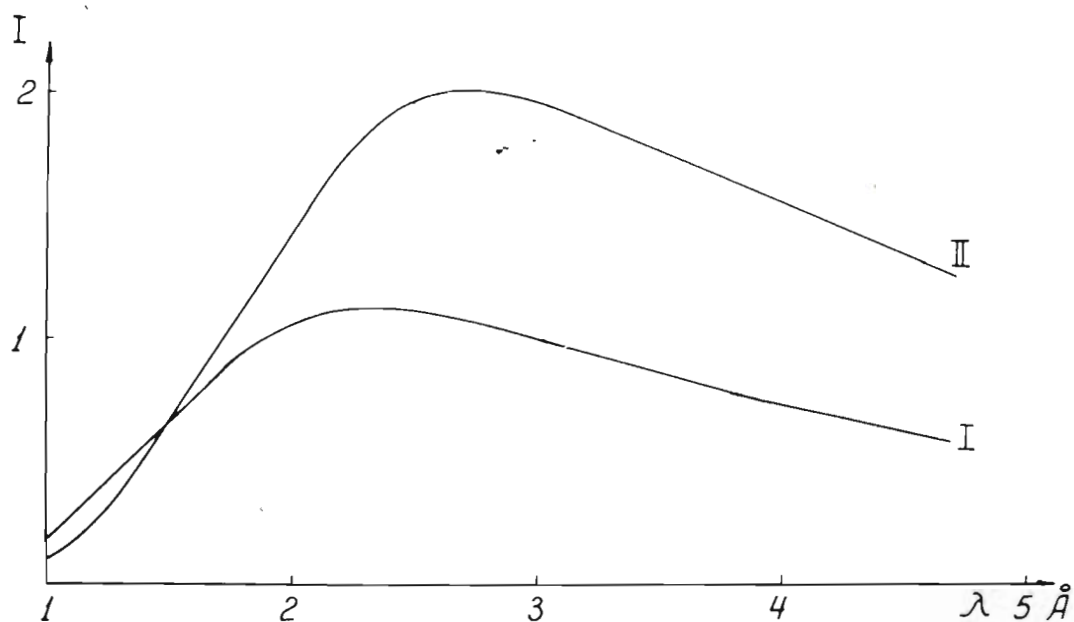
Narastanie maksimum odpowiada narastaniu impulsu neutronów prędkich wytwarzanych w procesie rozszczepienia. Natomiast spadek maksimum określają neutrony opóźnione. Dodanie do spowalnicza boru powoduje zmniejszenie liczby neutronów opóźnionych.

W opisanym spektrometrze czasu przelotu stosowano spowalnicz płaski, wodny o zatruciu 0,6%  $H_3BO_3$ .

Badania strukturalne prowadzone metodą czasu przelotu wymagają dużych natężeń neutronów w długofalowej części widma tj. około 4 - 10 Å. Rozważano możliwości zwiększenia natężenia neutronów w tym obszarze przez ochłodzenie spowalnicza parafinowego do temperatury ciekłego azotu. Otrzymane widma efektywne neutronów  $I(\lambda) = i(\lambda)\lambda^4$  przedstawione są na rysunku 9. Jak widać z wykresu stosowanie spowalnicza chłodzonego powoduje około dwukrotny wzrost natężenia neutronów w długofalowej części widma.

Ustawienie przy strefie aktywnej spowalnicza chłodzonego ogranicza jednak użytkowników pozostałych





Rys.9 Zależność widma efektywnego  $I$  od długości fali.

I - spowalniacz parafinowy niechłodzony

II- spowalniacz parafinowy chłodzony do temperatury ciekłego azotu.

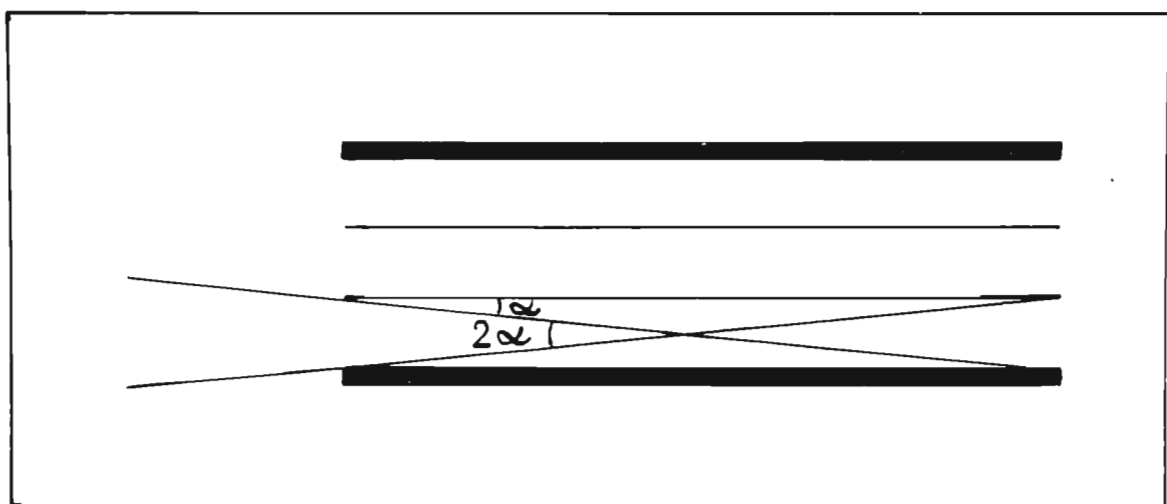
kanałów eksperymentalnych ponieważ trzy kanała eksperymentalne "widzą" tą samą część strefy aktywnej.

## II. 2. 2. Kolimatory .

W spektrometrze czasu przelotu wykorzystano kolimatory typu Sollera. Definicję kątovej rozbieżności kolimatora  $\alpha$  ilustruje rys. 10. Wszystkie użyte kolimatory miały rozbieżność kątową  $\alpha = 20'$  .

Kolimatory oznaczona (3) na schemacie spektrometru /Rys.6/ posiadały okna o wymiarach  $100 \times 110 \text{ mm}^2$  . Kolimatory te miały po 14 przekładek stalowych o grubości 1,5 mm każda. Kolimatory w wiązках rozproszonych osłonięte były 100 cm wody. Kolimator włączony w kanał reaktora otoczony był osłoną z mieszaniny parafiny z węglikiem boru.

Kolimator szerokokątny był kolimatorem typu Sollera o zwiększonych wysokościach szczelin z jednej strony. Po raz pierwszy zastosowali taki kolimator B.Buras i in. w pracy [12] . Dokładniej przedstawiono szerokokątny kolimator w górnej części rysunku 6. Przednie okno kolimatora posiadało wymiary  $115 \times 450 \text{ mm}^2$  , tylne  $115 \times 1500 \text{ mm}^2$  . Długość kolimatora 1000 mm. W płaszczyźnie południkowej kolimator obejmuje  $62^\circ$  . Kolimator osłonięty był osłoną wodną o grubości 250 mm, razem z osłoną stał na podstawie pozwalającej na dokładne jego ustawienie. Stosowanie szerokokątnego kolimatora wymaga ustawienia go dokładnie pod kątem  $90^\circ$  do wiązki padającej. Ustawienie kolimatora  $90^\circ \pm \frac{1}{4}'$  osiągnięto przy pomocy teodolitu stojącego na wysokiej klasy głowicy optycznej.



Rys. 10 Definicja kątowej rozbieżności  $\alpha$  kolimatora



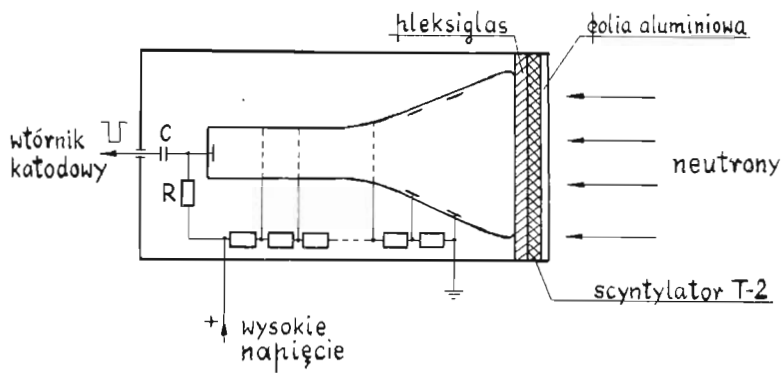
## II. 2.3. Układy detekcyjne

Do rejestracji neutronów stosowano, w spektrometrze czasu przelotu detektorów scyntylacyjnych. W licznikach wykorzystywano scyntylator T-2 /ZnS/Ag/ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wzbogacony B<sup>10</sup>/.

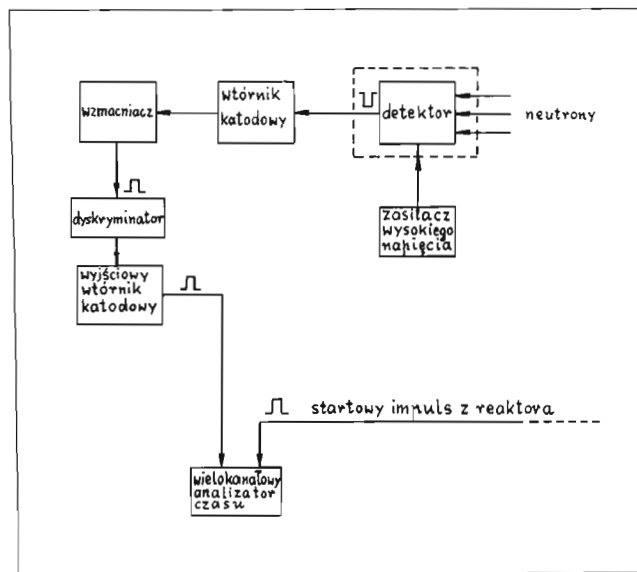
Do rejestracji neutronów dla kątów 52° i 90° stosowano jednakowe liczniki okrągłe o powierzchni 300cm<sup>2</sup>. Licznik taki opisany jest w pracy [13]. Schemat detektora przedstawiono na rysunku 11, natomiast schemat blokowy obwodu elektrycznego na rysunku 12. Impulsy elektryczne z detektora po wzmocnieniu i uformowaniu przekazywane są do analizatora czasu.

Detektor pracujący z szerokokątnym kolimatorem składa się z trzech sekcji. Każda z sekcji jest prostokątnym licznikiem scyntylacyjnym zawierającym cztery fotopowielacze  $\Phi\Xi\Upsilon$ - 24. Zasada działania detektora jest analogiczna jak detektora w opisanego w pracy <sup>[13]</sup>. Powierzchnia czynna każdej sekcji wynosiła 100 x 500mm<sup>2</sup>. Między ścianą przednią aluminiową o grubości 1cm i płytą z pleksi umieszczony był w postaci proszku scyntylator T-2. Stałą grubość scyntylatora utrzymywały przekładki.

Schemat blokowy detektora przedstawiono na ~~rys.~~rys. 12f. Impulsy elektryczne z równolegle włączonych fotopowielaczy, po cztery w każdej sekcji, po zsumowaniu i <sup>3</sup>sformowaniu przysyłane były do wielokanałowego analizatora czasu. Jednorodność czułości detektora na całej jego powierzchni osiągnięto przez odpowiedni dobór parametrów elektrycznych oraz odległości pomiędzy scyntylatorem i fotopowielaczami.



Rys. 11 Schemat małego detektora.



Rys. 12 Schemat blokowy układu małego detektora

Na rysunku 14 przedstawiono zależność czułości oddzielnej sekcji detektora od miejsca padania wiązki neutronów. Na osiach odłożono ilość zliczeń i miejsce padania wiązki. Wiązka neutronów, przy pomocy której badano czułość detektora, miała przekrój  $5 \times 5 \text{ mm}^2$ . Osiągnięta jednorodność czułości detektora jest około 10%. Charakterystyki detektora i jego czułość były analogiczne jak w pracy [13]. Zastosowanie trójsekcyjnego detektora zwiększyło świetlnosć spektrometru o rząd wielkości nie pogorszając zdolności rozdzielczej tego urządzenia /Rys.15/.

#### II. 2.4. Analizatory czasu.

Analizę czasu przelotu neutronów prowadzono przy pomocy wielokanałowych analizatorów czasu. Impulsy startowe były przesyłane do analizatora bezpośrednio z reaktora. Szerokość kanału analizatora dobierano tak, aby była ona kilka razy mniejsza niż szerokość czasowa refleksu /hkl/. Stosowano szerokość kanału analizatora  $32 \mu\text{sek}$ . W pomiarach w których rola czasu martwego analizatora przewyższała 1%, wprowadzono poprawkę wg wzoru:

$$N = \frac{N_0}{1 - \frac{\tau_m}{\Delta t} \frac{N_0}{k}} \quad /10/$$

$N$  - rzeczywista liczba impulsów

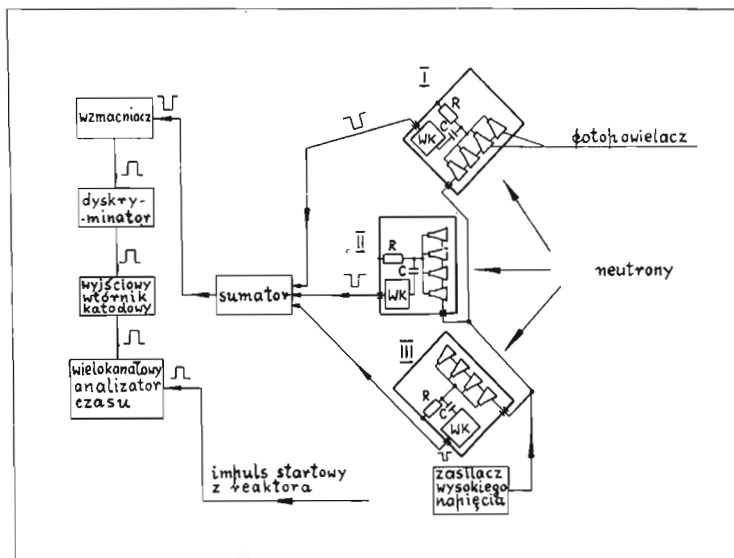
$N_0$  - liczba impulsów zarejestrowanych przez analizator

- czas martwy analizatora

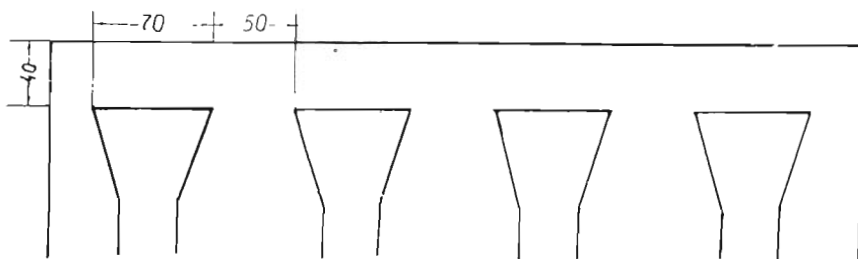
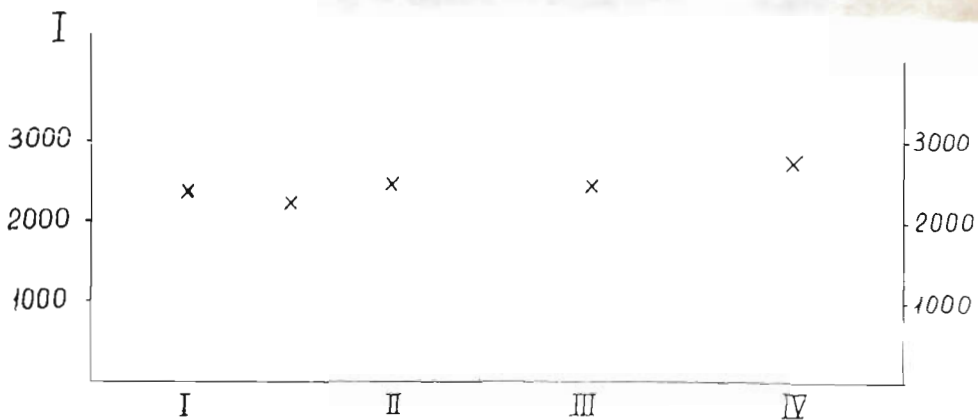
$k$  - liczba impulsów startowych analizatora w czasie otrzymania  $N_0$  zliczeń

$\Delta t$  - szerokość kanału analizatora





Rys. 13 Schemat blokowy dużego detektora.



Rys.14 Zależność czułości jednej sekcji dużego detektora w zależności od miejsca padania wiązki neutronów.

Czasy martwe używanych analizatorów były równe 1,20,24  $\mu$  sek. Wprowadzenie poprawki na czasy martwe analizatorów było konieczne jedynie przy pomiarze widma neutronów z reaktora. Natężenia neutronów w wyniku dyfrakcji nie wymagały wprowadzania tej poprawki.

Analizatory zaopatrzone były w oscyloskopy, które umożliwiły otrzymanie obrazu dyfrakcyjnego w trakcie pomiaru. Na rysunku 16 przedstawiono fotografię oscyloskopu podczas pomiaru dyfrakcji w przypadku ZnO.

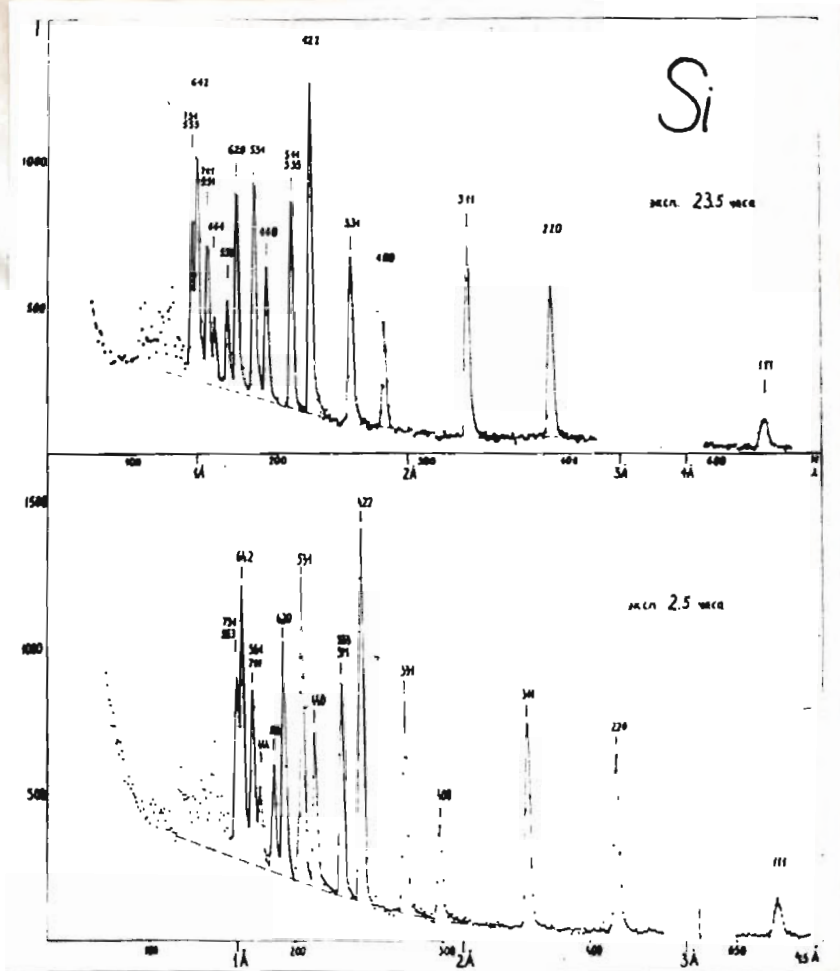
Wyniki z analizatorów były drukowane przez szybką drukarkę.

## II. 2.5. Próbki

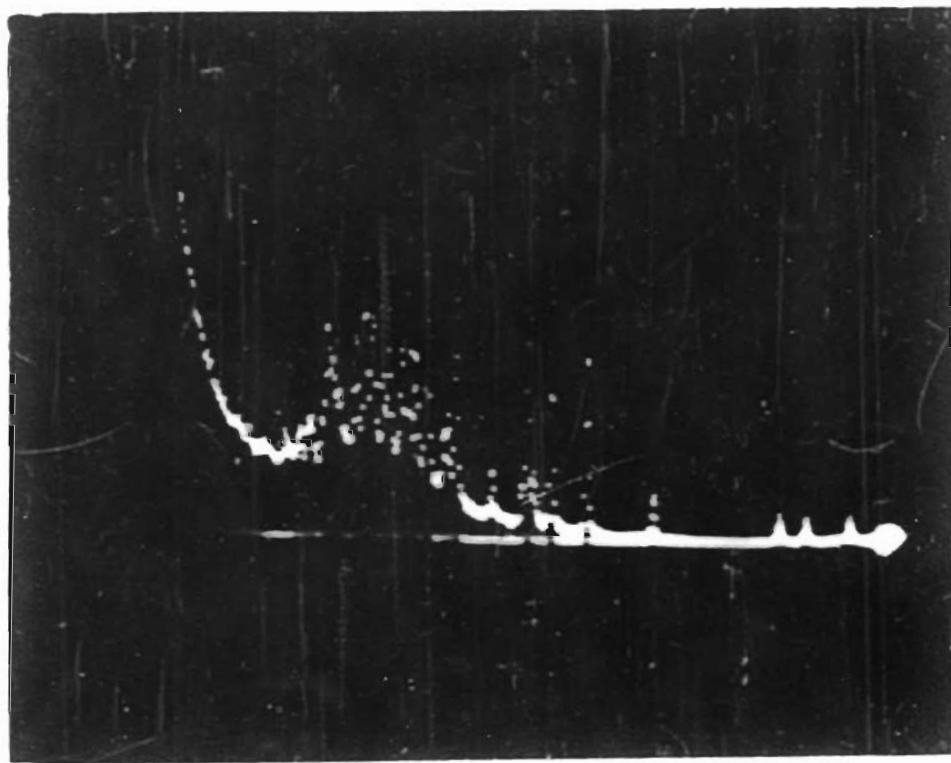
Stosowane w pomiarach próbki miały kształt prostopadłościanów. Wymiary próbek dobierano tak, aby próbki były większe od rozmiarów wiązki padającej. W zależności od ilości posiadanego preparatu próbki miały różną grubość. Próbka krzemu, której neutronogram przedstawiony jest na rysunku 15a miała wymiary 11 x 22 x 2cm<sup>3</sup>.

Próbki proszkowe Si, ZnO, W, umieszczone były w pojemnikach aluminiowych o grubości ścian 0.1mm. Próbki Al i Zn otrzymano przez skrawanie odlewów czystego metalu na tokarni a następnie prasując otrzymane stółki. Wykonane otrzymane tą metodą próbki nie wykazywały tekstury.

Do ogrzewania próbek zbudowano piecyk pozwalający na ogrzewanie próbki do temperatury 500°C. Składał się <sup>on</sup> z dwóch uzwojeń oplatających próbkę; jednego włączanego w sposób ciągły oraz drugiego połączonego z wyłącznikiem automatycznym. Prąd w drugim uzwojeniu sterowany był ter-



Rys.15. Neutronogramy krzemu dla kąta rozpraszania  $2\theta=90^\circ$ .  
 a - neutronogram dla małego detektora  
 b - neutronogram dla dużego detektora



Rys.16. Fotografia rysunku z oscyloskopu analizatora czasu w trakcie zdejmowania neutronogramu ZnO.



moparą umieszczoną wewnątrz próbki. W ten sposób utrzymywano temperaturę próbki z dokładnością do 1%. Gradient temperatury w próbce nie przekraczał  $20^{\circ}$ . Piecyk umieszczony był w pojemniku aluminiowym.

### II. 3. Warunki eksperymentalne

#### II. 3. 1. Otrzymywanie i opracowanie neutronogramu w metodzie czasu przelotu przy reaktorze IBR.

Spektrometr czasu przelotu omówiony w punkcie II.2. niniejszej pracy, pozwala na otrzymanie obrazów dyfrakcyjnych metodą czasu przelotu. Na rysunkach /17 - 22/ pokazano neutronogramy różnych substancji otrzymane przy użyciu tego spektrometru. Neutronogramy te przedstawiają zależność liczby zliczeń otrzymanej w kanale analizatora czasu od numeru kanału. Znając długość bazy przelotu oraz kąt rozproszenia możemy skali numerów kanału przypisać odpowiednie długości fali neutronu. Bazę przelotu zmierzono, kąt rozpraszania obliczono jako średni kąt z trzech rzędów odbicia od płaszczyzny 0002 monokryształu Zn. Znajomość kąta rozproszenia oraz stałych sieci i układu krystalograficznego badanych substancji pozwoliła na przypisanie każdemu refleksowi  $/hkl/$  odpowiedniej długości fali neutronu  $/\lambda_{0bl}/hkl$ . W tabeli II przytoczono wartości  $/\lambda_{0bl}/hkl$  i  $/\lambda_{exp}/hkl$  dla dyfraktogramu krzemu przedstawionego na rysunku 17.

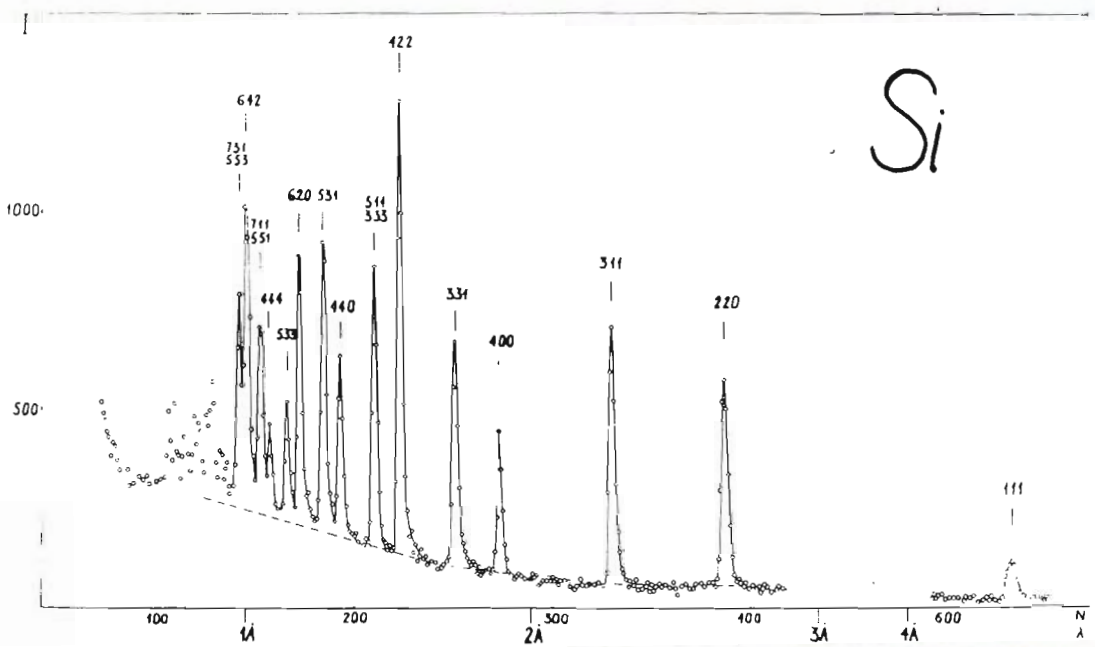
T a b e l a II

Długości fali przy których występują maksyma /hkl/  
dla krzemu, przy  $2\theta = 90^\circ$

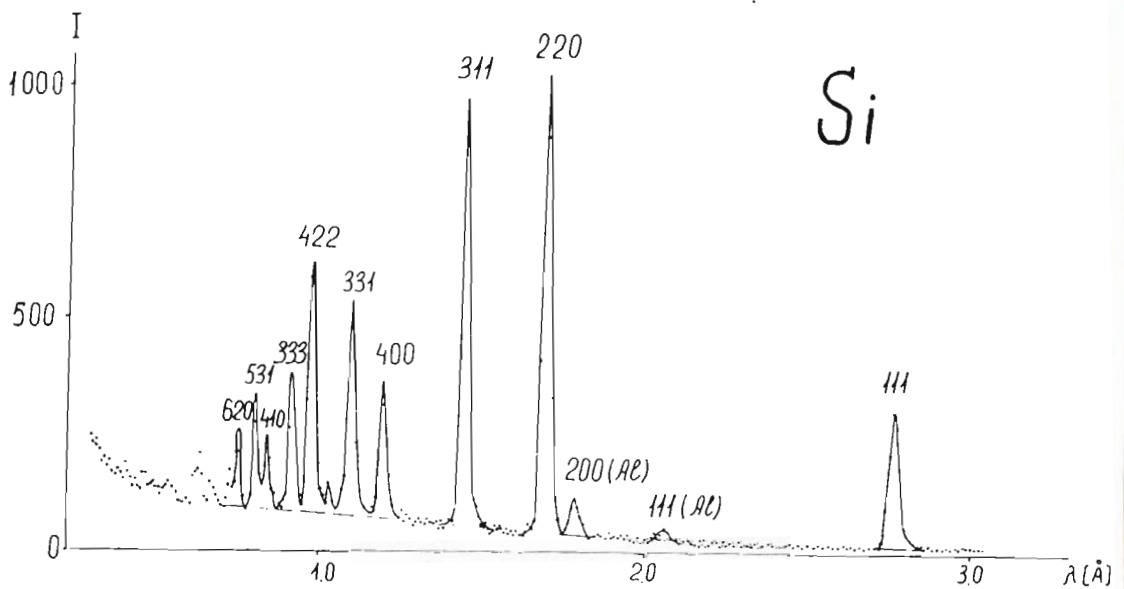
hkl	$\lambda_{\text{obl}}$	$\lambda_{\text{eksp.}}$
111	4.44	4.43
220	2.72	2.72
311	2.32	2.33
400	1.92	1.91
331	1.76	1.76
422	1.57	1.56
511 } 333 }	1.48	1.48
440	1.36	1.37
531	1.30	1.29
620	1.22	1.22
533	1.17	1.17
444	1.11	1.11

Jak wynika z tabeli II dokładność określenia położenia maksimum /hkl/ jest lepsza niż 1%. Dokładność ta jest wystarczająca, aby przypisać maksimum interferencyjnym odpowiednie wskaźniki Millera.

Natężenia maksimumów określano sumując zliczenia w kanałach analizatora w obrębie maksimum /hkl/. Od sumy tej odejmowano tło. Za poziom tła przyjmowano średnią liczbę zliczeń w kanale poza maksimum. Natężenie maksimum /hkl/ -  $E_{\text{hkl}}$  otrzymano odejmując od sumarycznej liczby zliczeń tło.

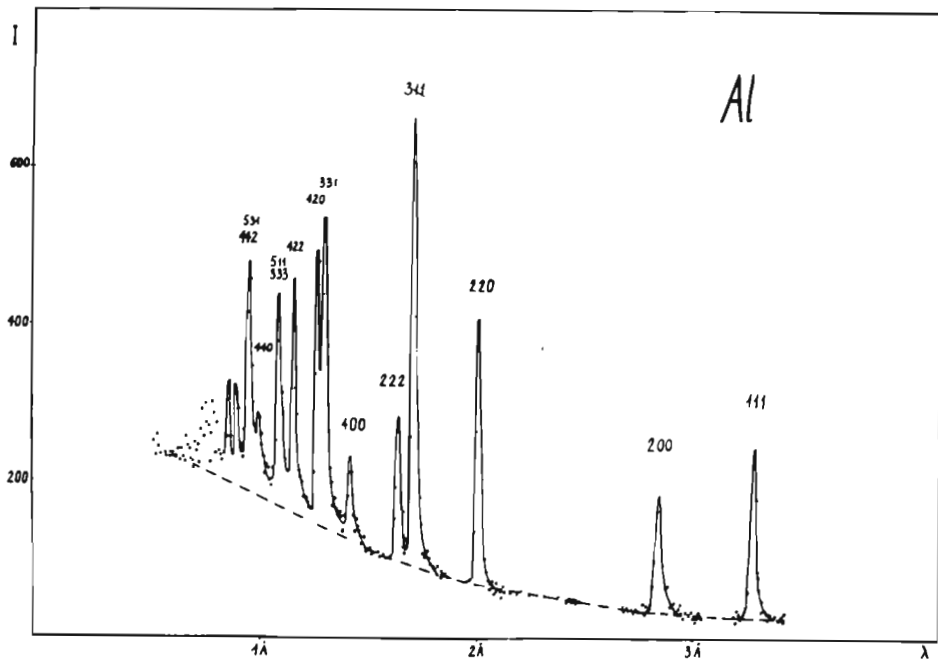


Rys. 17 Neutronogram krzemu dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$

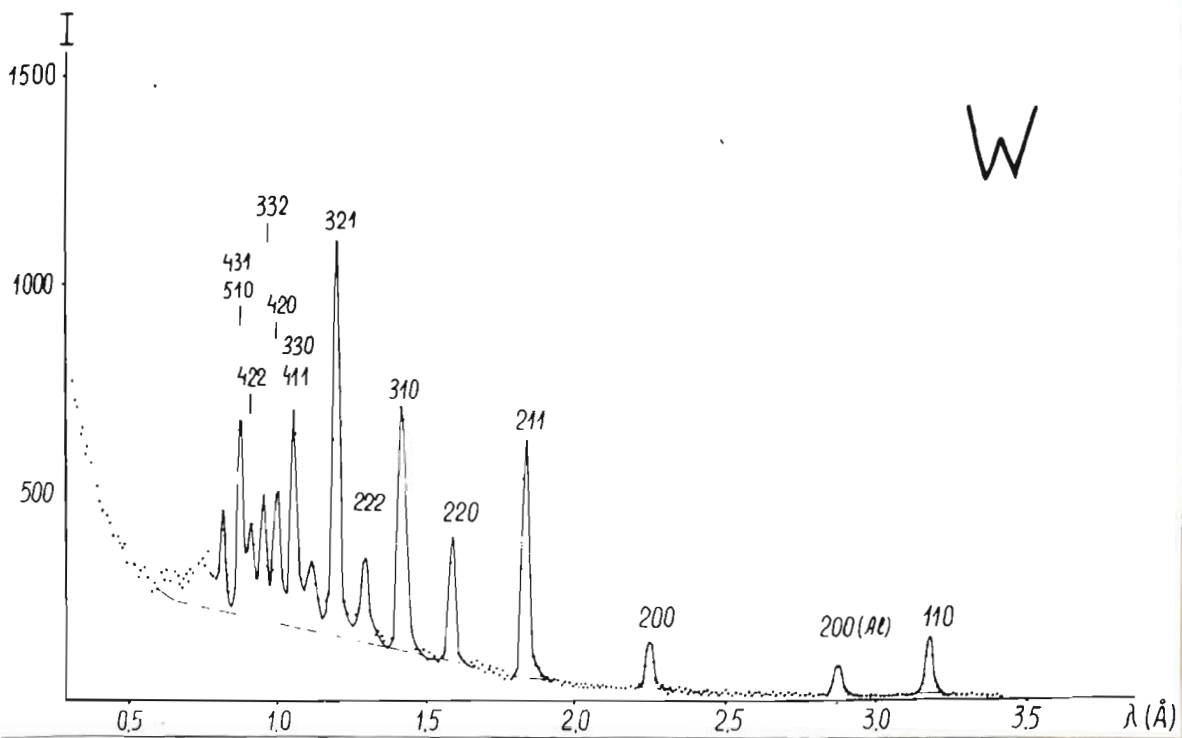


Rys. 18 Neutronogram krzemu dla kąta rozpraszania  $2\theta = 52^\circ$



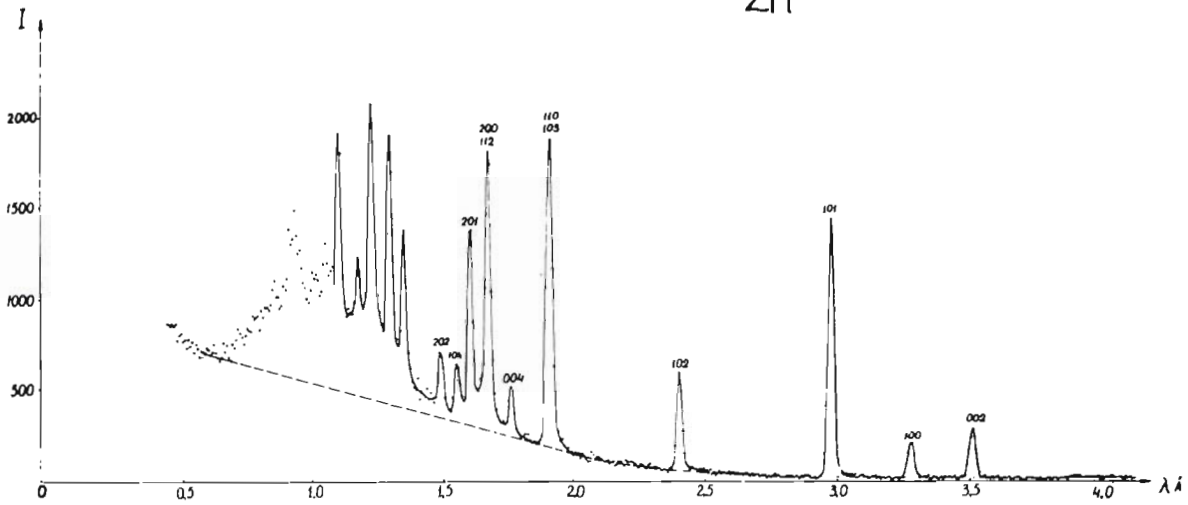


Rys.19 Neutronogram dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$

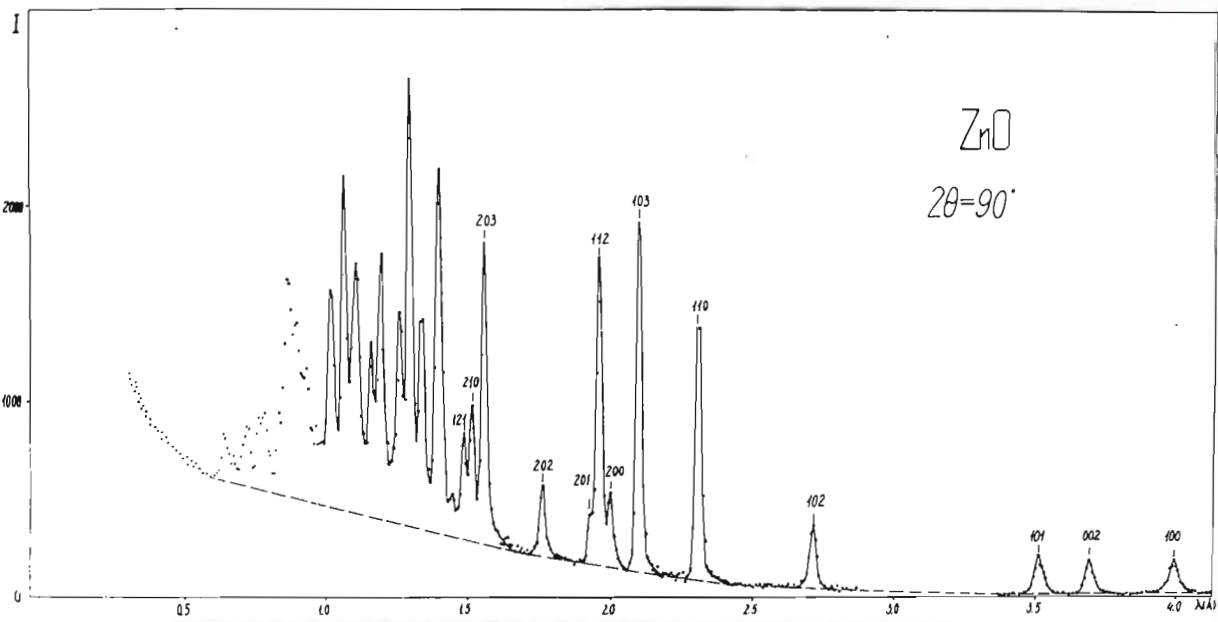


Rys.20 Neutronogram wolframu dla kąta rozproszenia  $2\theta = 90^\circ$

Zn



Rys.21 Neutronogram cynku dla kąta rozproszenia  $2\theta = 90^\circ$



Rys.22 Neutronogram ZnO dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$

W celu uniknięcia błędów wynikających ze złej pracy aparatury elektronicznej, w czasie pomiaru, drukowano wskazania analizatora co dwie godziny, a następnie sprawdzano zliczenia w poszczególnych kanałach.

Szerokość czasową kanału analizatora dobrano w ten sposób, aby szerokość połówkowa refleksu  $/hkl/$  była przynajmniej dwa razy od niej większa. Pracowano przy szerokości kanału równej  $32 \mu\text{sek}$ .

Neutronogramy, przedstawione na rysunkach 17 - 22 otrzymane przy reaktorze IBR, charakteryzują się asymetrią czasową maksymów braggowskich. Objasnienie kształtu maksymów podano w rozdziale II.2.1. Otrzymane neutronogramy cechuje niskie tło. Zliczenia w tle pochodzą od neutronów termicznych rozproszonych oraz szumów własnych aparatury. Neutrony prędkie grupują się w pierwszych kanałach analizatora i w sposób bezpośredni nie wpływają na tło.

Otrzymane neutronogramy dla badanych substancji posiadają od kilku do kilkunastu rozdzielonych maksymów dyfrakcyjnych, co pozwala na prowadzenie analizy strukturalnej. Ze względu na złożony kształt maksymów brano pod uwagę jedynie maksyma całkowicie rozdzielone.

Z neutronogramu otrzymujemy wartości  $\lambda_{hkl}$  i  $E_{hkl}$  - wielkości potrzebne do prowadzenia analizy strukturalnej metodą czasu przelotu.



### II.3.2. Zdolności rozdzielcze spektrometru czasu przelotu.

Zdolność rozdzielcza, której definicja została podana w 1.2.3. zależy od geometrii eksperymentu oraz od szerokości naturalnej impulsu neutronów wychodzących ze źródła. Wkład poszczególnych czynników w zdolność rozdzielczą rozpatrzył B. Buras i in. w pracy [14]. Posługując się wzorami wyprowadzonymi w tej pracy można otrzymać wyrażenie na rozmycie czasowe maksimum /hkl/. Jeśli standartowe odchylenia rozkładów powodujących rozmycie maksimum Bragga wynoszą  $D_i$ , wtedy standartowe odchylenie maksimum Bragga można zapisać w postaci:

$$D^2 = \sum_i D_i^2 \quad /11/$$

gdzie:

$D$  - standartowe odchylenie maksimum /hkl/

$D_i$  - standartowe odchylenia rozkładów powodujących rozmycie maksimum /hkl/.

Posługując się przybliżeniem, że splot dużej liczby rozkładów jest rozkładem Gaussowskim, otrzymamy związek pomiędzy standartowym odchyleniem maksimum /hkl/, a jego szerokością połówkową ~~na postaci~~:

$$D_{1/2} = 2\sqrt{2 \ln 2} D \quad /12/$$

gdzie  
 $\sqrt{D_{1/2}}$

- jest zdolnością rozdzielczą określoną w 1.2.3.

Wzór /11/ można zapisać w postaci

$$D^2 = D_{\sigma t}^2 + D_G^2 \quad /13/$$

gdzie

$D_{\sigma t}$  - standartowe odchylenie rozkładu czasowego neutronów wychodzących ze spowalniacza.

$D_G$  - standartowe odchylenie splotu rozkładów rozmyć geometrycznych.

Przekształcając wzór /13/ otrzymujemy

$$D_{\sigma t}^2 = D^2 - D_G^2 \quad /14/$$

Zakładając, że rozkład czasowy neutronów wychodzących ze spowalniacza ma kształt trójkąta można określić  $D_{\sigma t}^2$  przy pomocy szerokości połówkowej tego rozkładu. Dla rozkładu trójkątnego związek między szerokością połówkową a standartowym odchyleniem można zapisać w postaci:

$$D_{\sigma t}^2 = 0.167 (D_{1/2t})^2 \quad /15/$$

gdzie:

$D_{1/2t}$  - szerokość połówkowa rozkładu trójkątnego.

Podstawiając wyrażenie /15/ do wzoru /14/ a następnie

korzystając z /12/ otrzymamy wzór do obliczenia wartości

$D_{1/2t}$  - szerokości połówkowej rozmycia czasowego neutronów termicznych wychodzących ze spowalniacza:

$$D_{1/2t}^2 = \frac{\left(\frac{D_{1/2t}}{2\sqrt{\ln 2}}\right)^2 - D_G^2}{0.167} \quad /16/$$

Jak widać, z powyższego, aby określić szerokość czasową impulsu neutronów po wyjściu ze spowalniacza  $/D_{1/2}t/$ , należy od eksperymentalnych szerokości połówkowych  $/D_{1/2}/$  odjąć rozmycia czasowe pochodzące od geometrii  $/D_G/$ .

W celu określenia szerokości czasowej impulsu neutronów wychodzących ze spowalniacza wodnego, płaskiego "zatrutego" posłużono się neutronogramami krzemu i żelazianu bizmutu dla kątów rozpraszania  $2\theta = 52^\circ$  i  $90^\circ$ .

Poszerzenie maksimum Bragga, związane z geometrią doświadczenia obliczono biorąc pod uwagę geometrię eksperymentu /Rys. 6<sup>3</sup>/ stosując wzory wyprowadzone w pracy [14]. Na poszerzenie czasowe linii  $/hkl/$  związane geometrią eksperymentu składają się następujące czynniki:

a - rozmycie czasowe impulsu neutronów padających na próbkę spowodowane użyciem kolimatora z nachylnym do niego źródłem neutronów.

Wzór na to poszerzenie linii został wyprowadzony w pracy [14] i ma postać:

$$D_1^2 = \frac{d\theta^2}{24} \operatorname{tg}^2 \beta \left(1 - \frac{L_r}{L_0} \operatorname{tg} \alpha \operatorname{tg} \theta\right)$$

/17/

gdzie:  $L_r$  - odległość źródło-próbka

$L_0$  - całkowita baza przelotu neutronu

$\theta$  - kąt Bragga

$\beta$  - kąt rozbieżności kolimatora

$\alpha$  - kąt pomiędzy normalną do powierzchni spowalniacza i kierunkiem wiązki neutronów.

Rola kąta  $\alpha$  w tym wzorze jest znaczna

$\alpha=0$  - gdy neutrony wychodzą prostopadle do powierzchni spowalniacza

$\alpha > 0$ , gdy usytuowanie wiązki rozproszonej jest takie, że



promienie opóźnione z nachylonego źródła odbijają się pod mniejszym kątem od płaszczyzny /hkl/. Odbity neutron ma wtedy mniejszą długość fali  $\lambda < \lambda_0$ , szybciej więc przebywa drogę  $L_0$  i niweluje opóźnienie spowodowane nachylonym źródłem.

$\alpha < 0$ , gdy neutrony opóźnione z nachylonego źródła odbijają się pod zwiększonymi kątami  $\lambda > \lambda_0$ , co powoduje dodatkowy ~~jeszcze~~ wkład w poszerzenie linii.

Łatwo można prześledzić sytuację dla  $\alpha > 0$  na rysunku 23 dla kąta rozproszenia  $2\theta = 90^\circ$ .

b - Rozmycie czasowe spowodowane rozmiarami próbki.

Rozmycie czasowe spowodowane rozmiarami próbki zostało przeanalizowane w pracy [14] dla próbki równoległościenniej, w przypadku użycia kolimatorów ma ono postać:

$$\mathcal{D}_2^2 = \frac{1}{12} (\xi^2 \Delta x_s^2 + \eta^2 \Delta y_s^2) \quad /18/$$

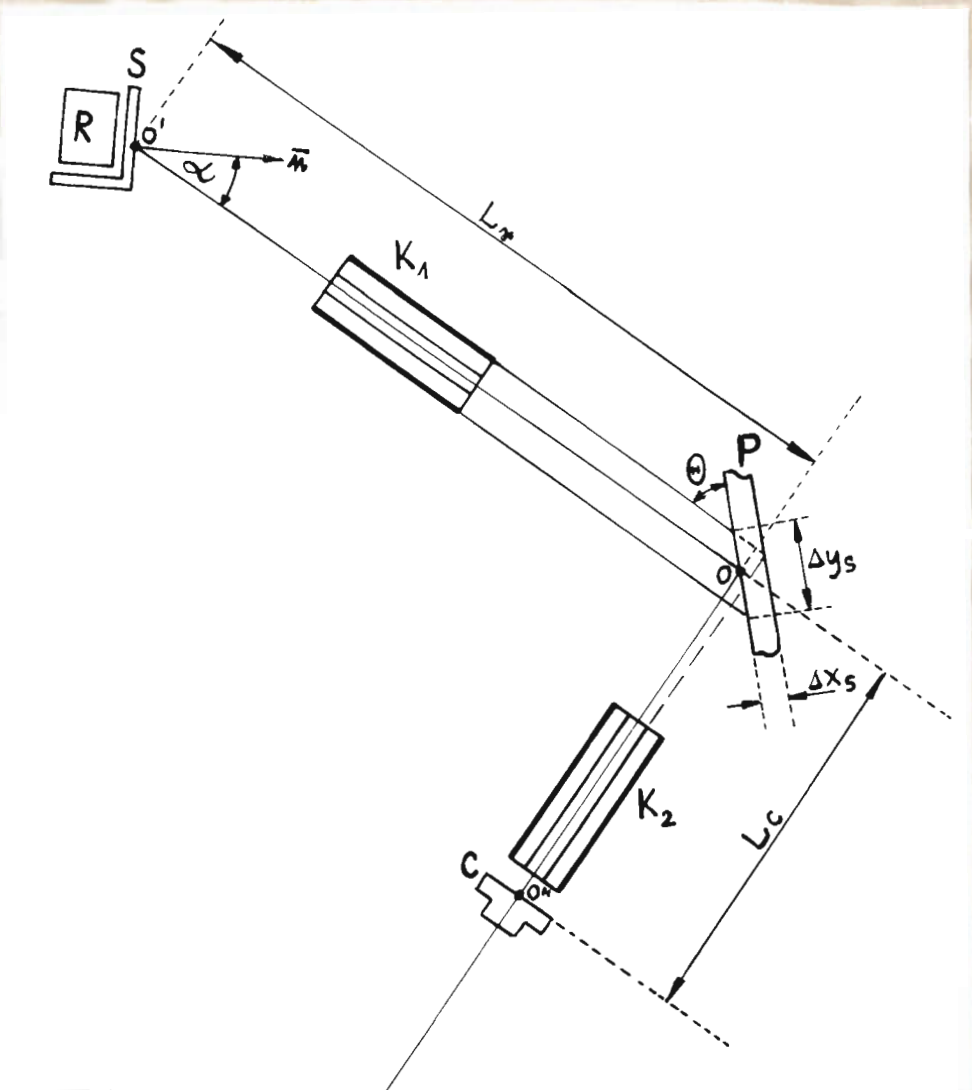
$\Delta x_s, \Delta y_s$  - grubość i długość próbki /patrz rys.23/

$\xi, \eta$  - czynniki geometryczne określające wkład grubości i długości próbki w rozmycie czasowe.

Do wyliczenia czynników geometrycznych  $\xi, \eta$  wzięto pod uwagę symetryczne ustawienie próbki względem wiązki padającej i rozproszonej, dla kąta rozproszenia  $2\theta = 90^\circ$  w odbiciu a dla  $2\theta = 52^\circ$  w transmisji.

Otrzymano następujące wyrażenia na wielkości  $\xi$  i  $\eta$  :  
dla  $2\theta = 90^\circ$

$$\xi = \frac{2 \sin \theta (1 + \frac{1}{2} \operatorname{tg} \alpha \operatorname{ctg} \theta)}{L_0} \quad /19/$$



Rys.23 Geometria eksperymentu dla  $2\theta = 90^\circ$

- $L_r$  - odległość pomiędzy spowalniaczem i próbką
- $L_c$  - odległość pomiędzy próbką i detektorem
- $\vec{n}$  - normalna do powierzchni spowalniacza
- $\alpha$  - kąt pomiędzy normalną do powierzchni spowalniacza i wiązką padającą na próbkę
- $\theta$  - kąt Bragga
- $\Delta x_s$  - grubość próbki
- $\Delta y_s$  - <sup>dlugość</sup> szerokość próbki
- C - detektor
- K - kolimatory o kącie rozbieżności  $20^\circ$
- P - próbka
- S - spowalniacz
- R - reaktor IBR

$$\eta = \frac{\text{tg} \alpha \sin \theta}{L_0} \quad /20/$$

dla  $2\theta = 52^\circ$

$$\xi = \frac{2 \text{tg} \theta + \text{tg} \alpha}{L_0} \quad /21/$$

$$\eta = \frac{\text{tg} \alpha \sin \theta}{L_0} \quad /22/$$

c - Rozmycie czasowe związane z kolimatorem pomiędzy próbką a licznikiem.

Zarówno dla geometrii  $2\theta = 52^\circ$  jak i geometrii  $2\theta = 90^\circ$  powierzchnia licznika jest prostopadła do wiązki neutronów czyli można stosować wzór /17/ przy założeniu  $\alpha = 0$

Mamy wtedy

$$\mathcal{D}_3^2 = \frac{\text{ctg}^2 \theta}{24} \text{tg}^2 \beta \quad /23/$$

d - Rozmycie czasowe związane z grubością licznika

W pomiarach stosowano licznik scyntylacyjny, w którym grubość warstwy czynnej wynosiła 1mm. Rozmycie czasowe związane z rejestracją neutronów na różnych głębokościach scyntylatora  $\frac{\Delta t}{L_0}$  jest mniejsze od 1/100% i w związku z tym pominięto je w dalszych obliczeniach.



W tabeli III przedstawiono warunki eksperymentalne i zdolności rozdzielcze dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$  i  $2\theta = 52^\circ$  oraz odpowiadające im zdolności rozdzielcze. Zdolności rozdzielcze  $D_1, D_2, D_3$  obliczono na podstawie wzorów /17 - 23/.

T a b e l a III

Geometria eksperymentu	$2\theta = 90^\circ$	$2\theta = 52^\circ$
$L_0$	18,15m	17,80m
$L_r$	15,9m	15,9m
$\theta$	$45^\circ$	$26^\circ$
$\beta$	$20'$	$20'$
$\xi^2$	$1 \times 10^{-6}$	$0,48 \times 10^{-7}$
$\eta^2$	$0,5 \times 10^{-7}$	$0,26 \times 10^{-7}$
$\Delta x_s / \text{Si} /$	2cm	11cm
$\Delta y_s / \text{Si} /$	14,1cm	2cm
$\alpha$	$30^\circ$	$-30^\circ$
$D_1^2$	$6 \times 10^{-12}$	$1,57 \times 10^{-5}$
$D_2^2$	$0,8 \times 10^{-6}$	$0,4 \times 10^{-6}$
$D_3^2$	$1,5 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-6}$
$D_G^2 = D_1^2 + D_2^2 + D_3^2$	$2,3 \times 10^{-6}$	$22,5 \times 10^{-6}$
$D_G$	$1,5 \times 10^{-3}$	$4,7 \times 10^{-3}$
$D_{1/2}$	0,4%	1,1%

Znając  $D_G^2$ , oraz <sup>wyniki</sup> dyfrakcję dla kątów  $2\theta = 90^\circ$   
i  $2\theta = 52^\circ$  możemy posługując się wzorem /16/ obliczyć  
zależność szerokości czasowej linii neutronów wychodzą-  
cych ze spowalniacza od długości fali neutronów.  
Wyniki obliczeń przytoczono w tabeli IV.

T a b e l a IV

Si;  $2\theta = 90^\circ$

/hkl/	$\lambda$	$D_{1/2}$ /%/	$D_G^2$	$D_{1/2}^t$	$\Delta t$ / $\mu\text{sek/}$
111	4,44	0,941	$0,23 \cdot 10^{-5}$	0,895	180
220	2,72	1,030	"	1,000	124
311	2,32	0,970	"	0,870	92
400	1,95	0,950	"	0,910	79,5
331	1,76	1,150	"	1,13	91
422	1,57	1,35	"	1,35	96
511, 333	1,48	1,29	"	1,28	86
440	1,36	1,56	"	1,57	97
531	1,30	1,52	"	1,52	90
620	1,22	1,34	"	1,34	74
533	1,17	1,45	"	1,46	78

$\text{BiFeO}_3^x$ ;  $2\theta = 90^\circ$

200	5,61	0,74	$0,21 \cdot 10^{-5}$	0,683	177
220	3,97	0,78	"	0,728	134
400	2,81	1,00	"	0,978	130

Si;  $2\theta = 52^\circ$

111	2,76	1,44	$0,225 \cdot 10^{-4}$	0,950	118
220	1,69	1,55	"	1,13	86
311	1,44	1,68	"	1,30	84
400	1,19	1,79	"	1,46	78
331	1,10	2,06	"	1,80	89
422	0,974	2,48	"	2,30	101
511, 333	0,917	2,46	"	2,31	95
531	0,803	2,28	"	2,06	75
620	0,751	1,87	"	1,60	54
533	0,725	1,94	"	1,66	54

$\text{BiFeO}_3^x$ ;  $2\theta = 52^\circ$

200	3,49	1,28	$0,221 \cdot 10^{-4}$	0,885	137
400	1,74	1,62	"	1,24	98

x/ - zdolności rozdzielcze  $D_{1/2}$  dla  $\text{BiFeO}_3$  obliczono z neutronogramów przedstawionych na rysunkach 31 i 33. Wymiary próbki  $\text{BiFeO}_3$  podane są w punkcie III.3.2.

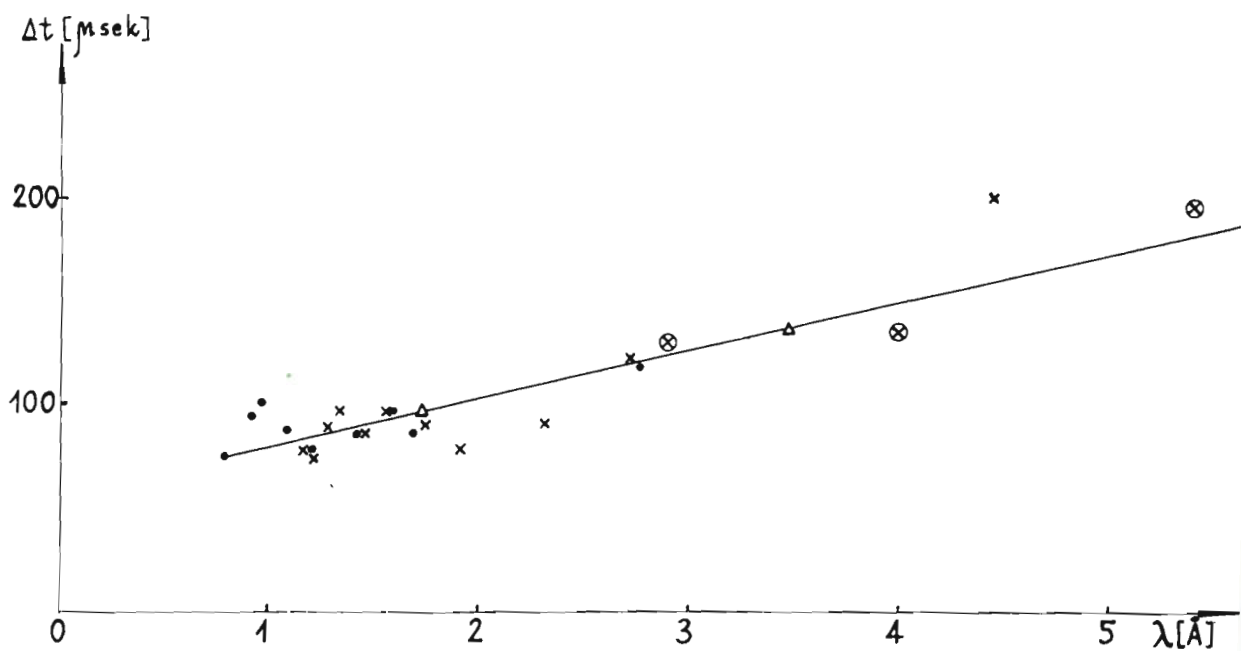


Zależność szerokości połówkowej rozmycia czasowego neutronów termicznych wychodzących ze spowalniacza  $\Delta t$  / od długości fali neutronów przedstawiono na rysunku 24. Jak wynika z tego wykresu szerokość impulsu neutronów termicznych wynosi około  $80 \mu\text{sek}$  dla długości fali od  $1-2 \text{ \AA}$  i rośnie do około  $170 \mu\text{sek}$  dla  $\lambda = 4,4 \text{ \AA}$ . Przyjmując powyższą szerokość linii, można ocenić maksymalną zdolność rozdzielczą dla bazy  $L_0 = 18 \text{ m}$  i długości fali neutronów  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ . Maksymalna zdolność rozdzielcza w tych warunkach nie może być mniejsza niż  $1,1\%$ .

Z tabeli III wynika, że wkład geometrii przy kącie rozpraszania  $2\theta = 52^\circ$  jest dziesięciokrotnie większy niż przy kącie rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ . Ten duży wkład przy kącie  $2\theta = 52^\circ$  spowodowany jest niekorzystnym usytuowaniem wiązki rozproszonej w stosunku do powierzchni spowalniacza /patrz uwagi do wzoru /17//.

### II. 3.3. Natężenia neutronów otrzymane przy pomocy spektrometru.

Natężenia neutronów rozproszonych przeanalizowano na podstawie neutronogramów krzemu, przedstawionych na rysunku nr.15. Ze względu na łatwość oddzielenia maksimum<sup>(311)</sup> od tła użyto je do porównań. Porównanie tych natężeń przedstawia tabela nr.V.



Rys.24. Zależność szerokości połówkowej rozmycia czasowego linii neutronów termicznych wychodzących ze spowalniacza od długości fali neutronów.  
 x - Si,  $2\theta = 90^\circ$ ; • - Si,  $2\theta = 52^\circ$ ; ⊗ -  $\text{BiFeO}_3$ ,  $2\theta = 90^\circ$ ; ∇ -  $\text{BiFeO}_3$ ,  $2\theta = 52^\circ$ .

T a b e l a V.

	Moc reakt. /kW/	Grubość /cm/ próbki	t/godz/	$E_{311}$	T	$\frac{E_{311}}{1\text{kW}\cdot\text{cm}\cdot\text{godz}}$
mały detektor $2\theta = 90^\circ$	3	2	23,5	2552	500	18
-----						
duży detektor $2\theta = 90^\circ$	5	1	2,5	2780	516	222

W tabeli V podano czas pomiaru obu neutronogramów przedstawionych na rysunku 15, grubości próbek w obu eksperymentach oraz moc reaktora. Przytoczono również natężenie całkowite refleksu  $(311)$ , oraz natężenie całkowite  $/T/$  tła.

W celu porównania natężeń dla obu detektorów obliczono natężenie refleksu  $(311)$  na 1 kW mocy reaktora, 1 godz. pomiaru i 1cm grubości próbki  $/E_{311}/1\text{kW}\cdot\text{cm}\cdot\text{godz}/$ ; wyniki przytoczono w tabeli V.

Jak widac z tabeli V użycie dużego detektora skraca czas pomiaru dziesięciokrotnie przy zachowaniu takiego samego stosunku efektu do tła jak w małym detektorze. Nie zawsze jednak użycie dużego detektora jest proste. Korzystać z dużego detektora można łatwo jedynie gdy kąt rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ , używanie tego detektora do pomiarów przy innym kącie rozpraszania wymagałoby konstrukcji kolimatora "stożkowego". Stosowanie dużego detektora jest utrudnione gdy próbkę umieszczono np. w piecu lub poddano działaniu pola magnetycznego. W pracy posługiwano się względnymi natężeniami maksymów dyfrakcyjnych, w związku z czym nie było potrzeby prowadzenia pomiarów bezwzględnych.



Dane przytoczone w tabeli V pozwalają, posługując się wzorem /7/ ocenić natężenia eksperymentalne dla dowolnego kąta rozpraszania przy znanej geometrii.

## II. 4. Badania strukturalne prowadzone metodą czasu przelotu

### II. 4. 1. Wstęp

Pierwsze neutronogramy otrzymane metodą czasu przelotu przy IBR potwierdziły przewidywania o możliwości stosowania reaktora impulsowego do badań strukturalnych. Liczba rozdzielonych maksimum dyfrakcyjnych i ich natężenia były wystarczające do przeprowadzenia analizy strukturalnej.

W celu ilościowego sprawdzenia metody sporządzono neutronogramy substancji o znanej strukturze krystalicznej. Porównując natężenia refleksów z obliczonymi natężeniami, wnioskowano o dokładności metody na podstawie tzw. czynnika rozbieżności:

$$R = \frac{\sum_{hkl} |jF_{\text{exp}}^2 - jF_{\text{teor}}^2|}{\sum_{hkl} jF_{\text{teor}}^2} \quad /24/$$

Należy przypomnieć, że wzór /7/ na podstawie którego obliczono  $jF_{\text{exp}}^2$ , został otrzymany przy uproszczonych założeniach.

Przy wyprowadzeniu wzoru /7/ nie wzięto pod uwagę drgań termicznych atomów oraz absorpcji neutronów w próbce. Ze względu na to, że pochłanianie neutronów w wielu materiałach zależy od długości fali neutronów, to ostateczne założenie jest dużym uproszczeniem.

## II. 4. 2. Przeprowadzenie analizy strukturalnej w metodzie czasu przelotu.

Przebieg analizy strukturalnej w metodzie czasu przelotu jest analogiczny jak w metodzie konwekcyjnej Debye'a - Scherrera. Otrzymane eksperymentalnie wartości  $jF_{exp}^2$  porównane są z modelem rozkładu atomów w sieci krystalicznej. Za właściwy uważany jest ten model, dla którego różnica między wartościami  $jF_{exp}^2$  i  $jF_{teor}^2$  jest najmniejsza. Dla substancji o znanej strukturze krystalicznej różnica między wartościami  $jF_{exp}^2$  i  $jF_{teor}^2$  świadczy o dokładności stosowanej metody. Jako substancji wzorcowej dla metody czasu przelotu użyto krzemu. Substancja ta powinna dość dobrze stosować się do wzoru /7/ ze względu na małe i niezależne od długości fali pochłanianie neutronów. W opracowaniu neutronogramów krzemu wykorzystano dane rentgenograficzne [15]: przyjęto grupę przestrzenną  $Fm\bar{3}m$ , stałą sieci  $a = 5,431\text{\AA}$  oraz współrzędne atomów  $0,0,0$  ;  $1/4, 1/4, 1/4$ . Wartości amplitudy rozpraszania dla krzemu  $b = 0,42 \times 10^{-12}\text{cm}$  wzięto z pracy [16]. Na podstawie powyższych danych obliczono wartości  $jF_{teor}^2$ .

Czynniki strukturalne  $jF_{exp}^2$  były obliczone w oparciu o wzór /7/. Natężenia maksymów  $E_{hkl}$  wyznaczono z neutronogramu krzemu, przedstawionego na rysunku 17. Wartości widma efektywnego  $i/\lambda/\lambda^4$  odczytano z wykresu na rysunku 29. Do obliczeń wzięto piętnaście maksymów dyfrakcyjnych.

Normowanie wartości  $jF_{exp}^2$  przeprowadzono przy założeniu, że

$$\sum_{i=1}^{15} (jF_{exp}^2)_i = \sum_{i=1}^{15} (jF_{calc}^2)_i .$$

T a b e l a VI.

Porównanie wartości  $jF^2_{calc}$  dla krzemu z wartościami  $jF^2_{exp}$ .

hkl	I			II		
	$jF^2_{exp}$	$jF^2_{calc}$		$jF^2_{exp}$	$jF^2_{calc}$	
	bez uwzględnienia czynnika Debye'a			z uwzględnieniem czynnika Debye'a		
111	53.65	45.06	+9	40.16	44.02	-4
220	148.83	135.18	+14	111.40	127.20	-16
311	163.70	135.18	+29	122.53	124.23	- 2
400	82.14	67.59	+14	61.49	59.95	+ 2
311	158.24	135.18	+23	118.45	116.93	+ 1
422	281.39	270.36	+11	210.63	225.21	-15
333.511	182.89	180.22	+ 2	136.89	146.70	-10
440	141.86	135.18	+ 6	106.19	105.85	0
531	273.75	270.36	+ 3	204.91	207.10	- 3
620	267.67	270.36	- 3	200.35	199.26	+ 1
533						
444	504.01	295.66	+9	377.28	343.17	+34
711.551						
642	829.24	946.26	-117	620.72	611.28	+ 9
731.553						
R			7,7%			4,2%



W tabeli VI /część I/ przedstawiono wartości czynników strukturalnych  $jF_{\text{exp}}^2$  i  $jF_{\text{teor}}^2$  dla piętnastu maksymów w krzemie. Czynniki rozbieżności, określony wzorem /24/, równy jest 7,7%. Wartość ta wskazuje na to, że wzór /7/ opisuje w zasadzie poprawnie zjawisko dyfrakcji "białego" widma neutronów na próbce proszkowej i można się nim posłużyć w przypadku prowadzenia analizy strukturalnej nieznannej substancji.

#### II.4.3. Czynniki temperaturowy Debye'a.

Jak już wspomniano wzór /7/ na natężenie refleksu  $E_{\text{hkl}}$  nie uwzględniał drgań termicznych atomów próbki. Wprowadzono więc do wzoru /7/ czynniki Debye'a - Wallera. Wzór /7/ nie ulegnie zmianie jeżeli zamiast czynnika strukturalnego  $F_{\text{hkl}}$  wstawimy czynniki strukturalny  $F'_{\text{hkl}}$

$$F'_{\text{hkl}} = \sum_j b_j e^{-w_j} \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad /25/$$

gdzie:  $e^{-w_j}$  - czynniki Debye'a - Wallera.

Dla prostych struktur krystalicznych ze znaną temperaturą Debye'a takich jak np. krzem poprawkę uwzględniającą drgania termiczne wprowadza się w zwykły sposób [17].

Wprowadzenie poprawki na drgania termiczne atomów do wartości  $jF_{\text{teor}}^2$  dla krzemu powoduje spadek czynnika rozbieżności  $R$  z 7,7% do 4,2% /tabela VI, część II/.

Dla struktur krystalicznych złożonych, czynniki temperaturowy należy wprowadzić do obliczeń jako nieznanne parametry. Jak wynika z powyższego, przy prowadzeniu analizy strukturalnej metodą czasu przelotu, należy - podobnie jak w metodzie tradycyjnej - wprowadzić do obliczeń czynniki strukturalny wyrażony wzorem /25/.

#### II.4.4. Wprowadzenie poprawki na pochłanianie neutronów w próbce.

W tradycyjnej metodzie Debye'a - Scherrera stosowanej w neutronografii określa się zależność pochłaniania neutronów od kąta rozpraszania  $2\theta$  przy czym ze względu na monochromatyczność wiązki nie ma zależności pochłaniania od długości fali neutronów. W metodzie czasu przelotu pochłanianie neutronów w próbce jest funkcją ich długości fali, geometria natomiast jest stała. Po wprowadzeniu poprawki na drgania termiczne atomów i zależność pochłaniania od długości fali neutronów, wzór /7/ przyjmie postać:

$$E_{hkl} = \text{const} \left[ i(\lambda) \lambda^4 \int F'^2 A(\lambda) \right]_{hkl} \quad /26/$$

gdzie:

$A(\lambda)$  - funkcja pochłaniania

Znając gęstość próbki i przekrój czynny na "pochłanianie" /rozpraszanie i absorpcję/ neutronów można określić przebieg funkcji  $A/\lambda/$ . W przypadku nieznan<sup>ej</sup> gęstości próbki wartość  $A/\lambda/$  można wyznaczyć eksperymentalnie.

Funkcję  $A/\lambda/$  można wyznaczyć znając przepuszczalność próbki  $I(\lambda)/I_0(\lambda)$  i geometrię eksperymentu. Korzystając z wzorów wyprowadzonych w dyfrakcji promieni X [17], otrzymano wyrażenia na funkcję  $A/\lambda/$  dla próbki równoległosciennej ustawionej symetrycznie do wiązki padającej i rozproszonej i większej od rozmiarów wiązki neutronów. Dla ustawienia próbki w transmisji otrzymano następujące wyrażenie:

$$A(\lambda) = \text{const} \left( \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right)^{\frac{1}{\cos\theta}}$$



Dla ustawienia próbki w odbiciu wyrażenie to ma postać:

$$A(\lambda) = \text{const} \frac{1}{\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right)} \left[ 1 - \left(\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right)^{\frac{2}{\sin\theta}} \right] \quad /28/$$

Jak widać z powyższego do określenia funkcji  $A / \lambda /$  potrzebna jest znajomość funkcji przepuszczalności. Pomiar przepuszczalności próbki w zależności od długości fali neutronów wygodnie jest prowadzić korzystając z neutronów monochromatycznych uzyskanych przez odbicie Bragga wiązki "białej" od monokryształu.

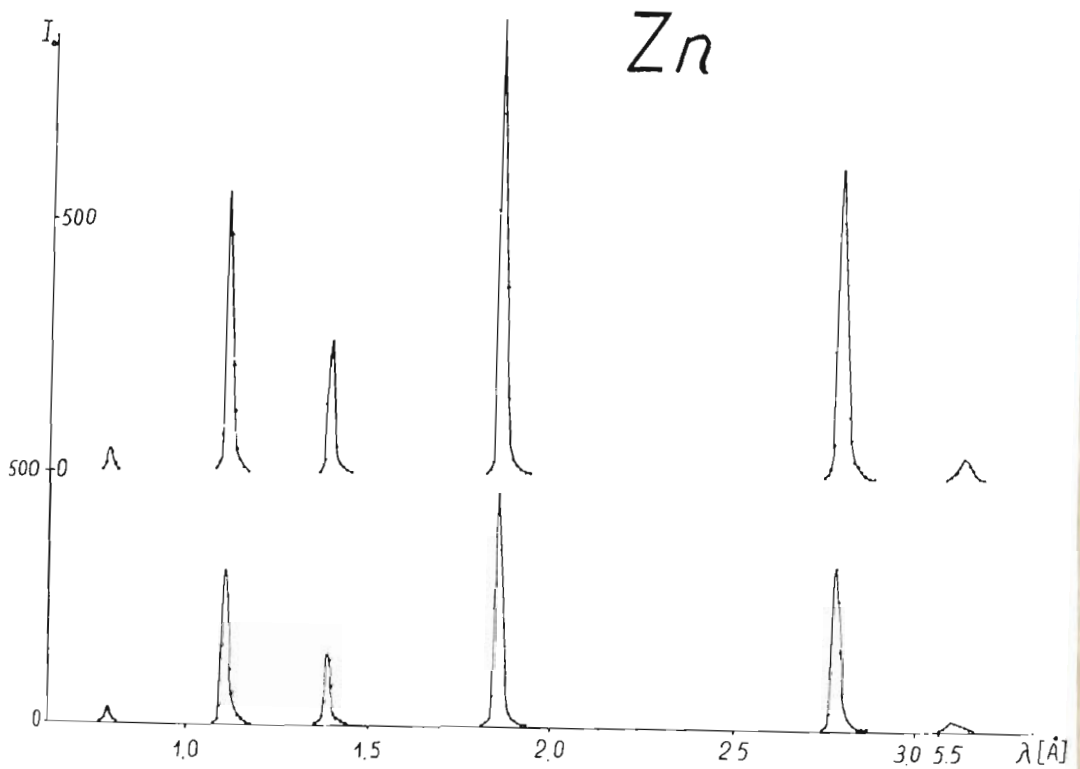
Pomiary w wiązce bezpośredniej z reaktora są utrudnione ze względu na przeciążenia detektora w środkowej części widma neutronów i duże błędy w części długofalowej. Dokładniej problem ten omówiono w punkcie II.5.1. W celu określenia funkcji  $A / \lambda /$  zastosowano następującą metodę. Białą, impulsowaną wiązkę neutronów termicznych rozpraszało na monokryształ bismutu, który stał w położeniu Bragga na stoliku /8/ spektrometru przedstawionego na rysunku 6. Neutrony odbijały się od rodziny płaszczyzn /hhh/  $h = 1, 2, 3, 4, 5$ . Otrzymano w ten sposób pięć linii monochromatycznych o różnych długościach fali od 1 do  $5\text{\AA}$ . Następnie neutrony przechodziły przez umieszczoną między monokryształem i kolidatorem /3/ badaną próbką i były rejestrowane przez detektor /5/. Stosunki natężeń linii /nhh/ bez próbki i z próbką dają odpowiednie punkty na krzywej  $\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$  czyli funkcję przepuszczalności.

W celu przeprowadzania badania zależności pochłaniania od długości fali neutronów wybrano próbki cynku i wolframu. W cynku zależność przekroju czynnego na pochłanianie neutronów od długości fali jest nieznaczna, wolfram natomiast, cechuje dość znaczna zależność pochłaniania neutronów od energii.

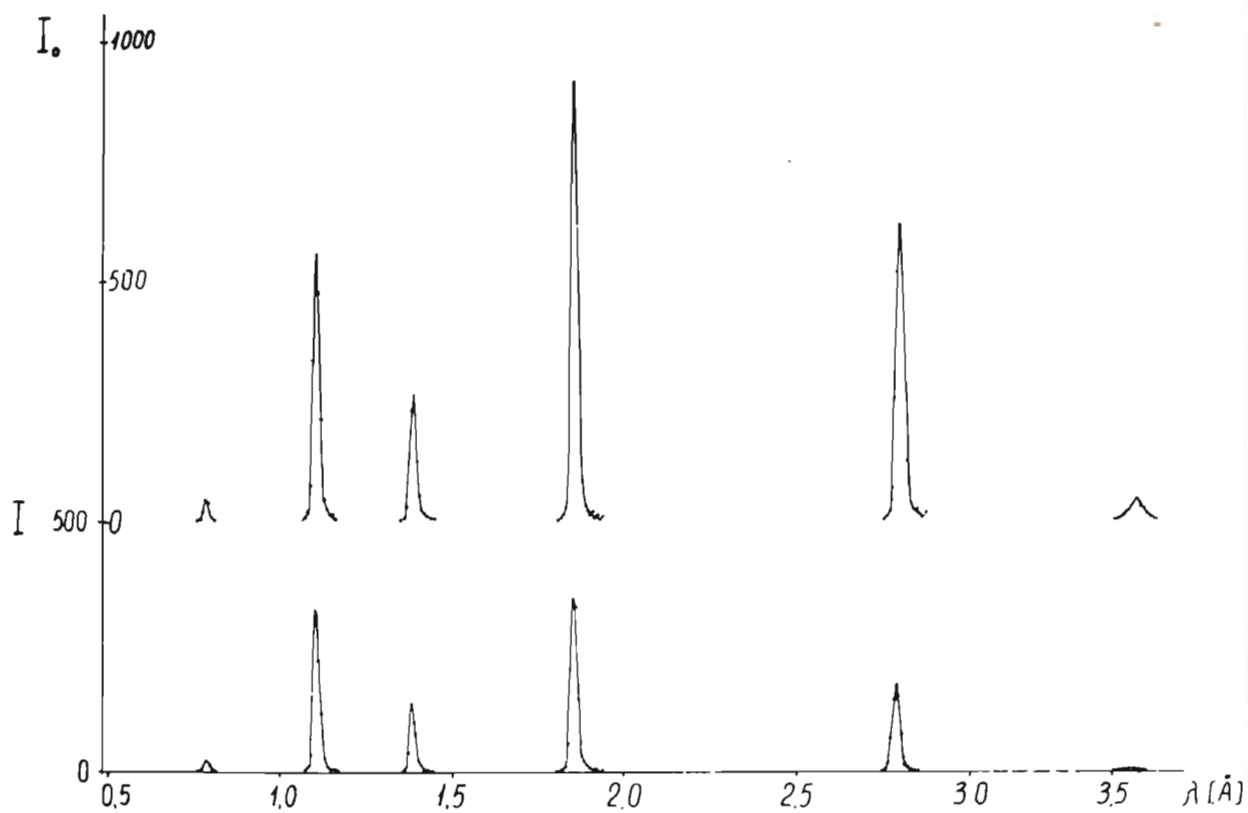


Na rysunkach 25 i 26 przedstawiono neutronogramy otrzymane w przypadku gdy między detektorem i monokryształem stoi próbka wolframu lub cynku oraz w przypadku gdy próbki te nie przesłaniają wiązki. Zależności pochłaniania od długości fali neutronów dla próbki W i Zn pokazane są na rysunkach 27 i 28. Dla wolframu widać znaczną zależność pochłaniania od długości fali neutronów, natomiast w przypadku cynku nie obserwuje się tej zależności.

Neutronogram wolframu, przedstawiony na rysunku 20, otrzymano dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ . Próbka stała w transmisji, symetrycznie w stosunku do padającej i rozproszonej wiązki. Rozmiary próbki były większe od rozmiarów wiązki. Neutronogram wolframu został opracowany wg wzoru /8/ z uwzględnieniem czynnika Debye'a - Wallera /22/. W tabeli VII przedstawiono wartości doświadczalnych  $jF_{\text{exp}}^2$  z uwzględnieniem pochłaniania i bez jego uwzględnienia, wartości funkcji  $A/\lambda$  dla poszczególnych maksymów dyfrakcyjnych oraz czynniki rozbieżności R.



Rys. 25. Neutronogram monokryształu Bi dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ , dla płaszczyzn /hkh/. Maksyma górne dla pomiaru bez próbki, maksyma dolne dla pomiaru z próbką cynku.



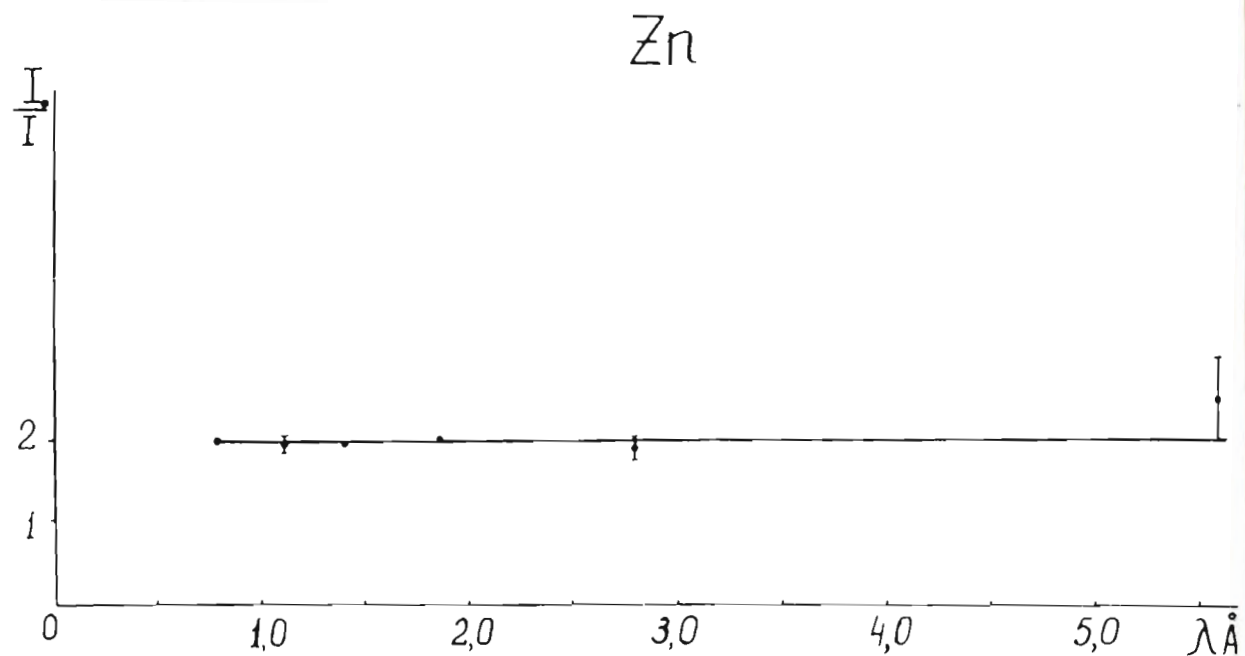
Rys.26 Neutronogram monokryształu Bi dla kąta rozpraszania

$2\theta = 90^\circ$ , dla płaszczyzn typu /hhh/.

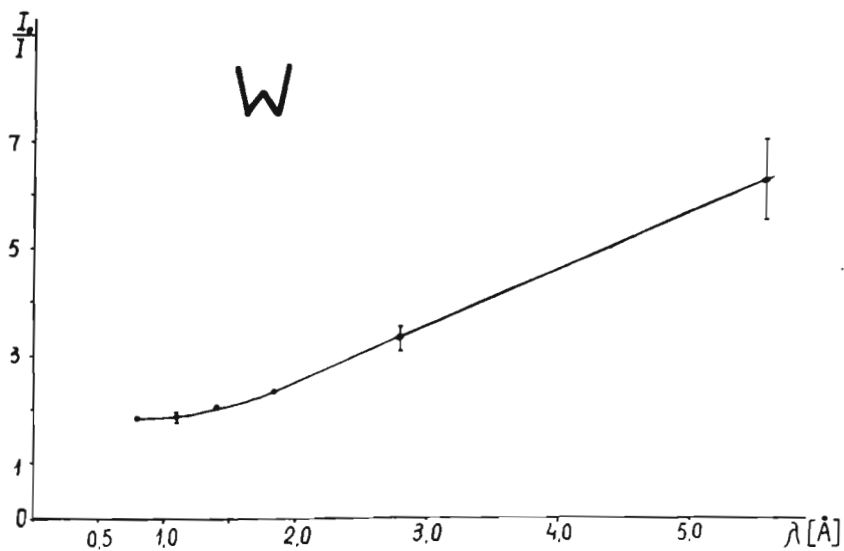
Maksyma górne dla pomiaru bez próbki wolframu,

maksyma dolne dla pomiaru z próbką.





Rys.27. Wykres zależności pochłaniania od długości fali neutronów dla próbki cynku.



Rys.28. Wykres zależności pochłaniania od długości fali neutronów dla próbki wolframu.

T a b e l a VII.

hkl	$\lambda$	$jF_{calc}^{12}$	$jF_{exp}^{12}$	$\Delta$	R	$A^{-1}(\lambda)$	$jF_{aexp}^{12}$	$\Delta_a$	R
110	3.170	10.22	4.49	-5.7		0.155	9.03	-1.19	
200	2.241	5.00	3.66	-1.3		0.243	4.69	-0.31	
211	1.830	19.62	19.88	+0.3	23%	0.312	19.88	+0.26	8%
220	1.585	9.61	9.54	-0.1		0.354	8.41	-1.20	
310	1.418	18.85	25.85	+7.0		0.380	21.21	+2.36	

Wprowadzenie poprawki na pochłanianie w próbce zmniejszyło czynnik rozbieżności R dla wolframu z 23% do 8%. Jak widać z powyższego uwzględnienia pochłaniania w próbce jest potrzebne dla prawidłowego interpretowania wyników eksperymentalnych dla próbek o współczynniku absorpcji zależnym silnie od  $\lambda$ .

Poprawkę  $A / \lambda /$  uwzględniającą pochłanianie neutronów w próbce należy wprowadzać, gdy wartość funkcji pochłaniania  $A / \lambda /$  zmienia się w badanym przedziale długości fali więcej niż o 10%.

#### II. 4.5. Ostateczny wzór na natężenie refleksu /hkl/

Wyniki przedstawione w punktach II.4.3 i II.4.4. świadczą o tym, że do wzoru /7/ należy wprowadzić poprawkę na czynnik temperaturowy Debye'a - Wallera oraz na pochłanianie neutronów w próbce. Ostateczny wzór na natężenie refleksu /hkl/ w metodzie czasu przelotu ma zatem postać:

$$E_{hkl} = \text{const} \left[ i(\lambda) \lambda^4 j |F|^2 A(\lambda) \right]_{hkl} \quad /29/$$

Wprowadzenie do obliczeń wzoru /29/ daje dla znanych struktur takich jak Al, Zn, ZnO, Si czynnik rozbieżności R około 5%. Na wartość tę składa się przede wszystkim niedokładność określenia widma neutronów padających na próbkę, natężenia refleksu /hkl/ oraz błąd popełniany w określeniu funkcji  $A / \lambda /$ .

## II. 5. Rozkład energetyczny neutronów termicznych przy reaktorze IBR.

### II.5.1. Wstęp

Prowadzenie analizy strukturalnej metodą czasu przelotu wymaga, jak to podkreślano poprzednio, znajomości widma neutronów padających na próbkę. W neutronograficznych badaniach próbek proszkowych liczba rozdzielonych refleksów /hkl/ jest zwykle niewiele większa od liczby parametrów struktury, które należy wyznaczyć. Błąd określenia widma zatem powinien być możliwie mały i nie powinien przewyższać błędów z jakimi wyznaczane są maksyma dyfrakcyjne, tj. winien wynosić kilka procent. <sup>w przedziale 1-5 Å</sup>  $1 / \lambda$  maleje o dwa rzędy, podczas gdy  $\lambda^4$  w tym samym przedziale wzrasta 625 razy. Niedokładność wyznaczenia przebiegu długowalowej części widma efektywnego będzie więc z tego powodu dość znaczna.

W celu wyznaczenia widma efektywnego neutronów padających na próbkę korzystamy z bezpośredniego pomiaru rozkładu widmowego neutronów w wiązce prostej oraz wyznaczenia widma efektywnego na podstawie neutronogramów substancji o znanej strukturze krystalicznej. Obie metody i ich kombina-



- cja będą omówione poniżej.

## II.5.2. Pomiar rozkładu widmowego neutronów termicznych w wiązce prostej $i / \lambda /$ .

Jednym ze sposobów określenia rozkładu widmowego neutronów termicznych wychodzących z reaktora jest pomiar, metodą czasu przelotu, natężeń neutronów w bezpośredniej wiązce neutronów wychodzących z reaktora. Przeprowadzono dwa pomiary: pierwszy, gdy detektor mierzył bezpośrednio widmo neutronów z reaktora oraz drugi, gdy na drodze wiązki neutronów umieszczono blachę kadmową o grubości 0,5mm. Różnica tych dwu pomiarów dała rozkład widmowy neutronów termicznych. Na rysunku 29 przedstawiono widmo neutronów termicznych otrzymane tą metodą - I. Na rysunku tym przedstawiono również wartości  $I_0 \lambda^4$  dla widma wiązki prostej /czarne kropki/. Wartości te otrzymano uśredniając zliczenie analizatora w 5 kanałach po prawej i 5 kanałach po lewej stronie wartości  $\lambda$ . Rozrzut tych punktów świadczy o wielkości błędu popełnianego w  $i(\lambda) \lambda^4$  przy pomiarze natężenia bezpośredniej wiązki neutronów z reaktora. Pomiary prowadzono w geometrii przedstawionej na rysunku 6. Detektor umieszczono na stoliku próbki /8/. Pomiary prowadzono przy małej mocy średniej reaktora /50 W/. Przy opracowaniu wyników doświadczalnych wprowadzono poprawki uwzględniające czas martwy analizatora /II.2.4/. Poprawek związanych z efektywnością detektora nie wprowadzono, ponieważ pomiar widma był wykonany tym samym licznikiem co i zasadnicze pomiary strukturalne. Należy zaznaczyć, że dokładność pomiaru widma tą metodą, szczególnie w długofalowej części, jest niewielka.

Związane jest to z tym, że stosunek efektu do tła w tym obszarze jest około jedności i natężenie efektu jest małe. Błąd określenia widma w obszarze  $4,5 \text{ \AA}$  nie przewyższa 30%, natomiast w obszarze  $2 \text{ \AA}$  - 10%.

W celu zwiększenia dokładności określenia widma, koniecznym jest przeprowadzenie dodatkowego pomiaru inną metodą.

### II.5.3. Określenie widma efektywnego na podstawie neutronogramów substancji o znanej strukturze krystalicznej.

Neutronogram substancji o znanej strukturze krystalicznej pozwala wyznaczyć szereg wartości widma efektywnego. Przekształcając wzór /8/ otrzymuje się wyrażenie na widmo efektywne postaci:

$$\left[ I_{ef}(\lambda) \right]_{\lambda = \lambda_{hkl}} = K(\theta) \left[ \frac{E}{j |F|^2} \right]_{hkl} \quad /30/$$

gdzie:

$K / \theta /$  - stała dla stałego kąta rozpraszania i geometrii eksperymentu.

Aby wyznaczyć widmo efektywne, korzystając ze wzoru /30/ należy znać natężenia maksimumów braggowskich z neutronogramu  $/E_{hkl}/$  oraz strukturę krystaliczną użytej substancji, tj.  $j |F|^2_{hkl}$ .

Długość fali przy której występuje maksimum  $/hkl/$  jest ciągłą funkcją kąta rozpraszania  $2\theta$ . Przy zmianie kąta  $\theta$  określone maksimum  $/hkl/$  daje wartości widma efektywnego z przedziału  $2d_{hkl} \sin\theta_{\min} < \lambda < 2d_{hkl} \sin\theta_{\max}$ . Mierząc neutronogramy pod różnymi kątami rozpraszania otrzymuje się wartości widma efektywnego dla badanego zakresu

długości fali. Normowanie krzywych  $I_{ef}$  przy  $\theta = \text{const}$  dla wybranej wartości  $\lambda$  daje widmo efektywne. Wykorzystując neutronogramy krzemu /rys.17 i 18/ dla kątów rozpraszania  $2\theta = 52^\circ$  i  $2\theta = 90^\circ$  otrzymano wartości efektywnego widma neutronów. Otrzymane wartości normowano do widma efektywnego wiązki prostej w punkcie  $\lambda = 1,57 \text{ \AA}$ .

Dokładność określenia widma efektywnego tą metodą jest rzędu 5% w obszarze  $2 \text{ \AA}$  i około 15% w obszarze  $4,5 \text{ \AA}$ .

Do określenia widma efektywnego wybrano krzem ponieważ absorpcja neutronów w tej substancji nie zależy od energii neutronów termicznych. W obliczeniach uwzględniono czynnik Debye'a - Wallera.

#### II.5.4. Otrzymanie widma efektywnego w metodzie czasu przelotu.

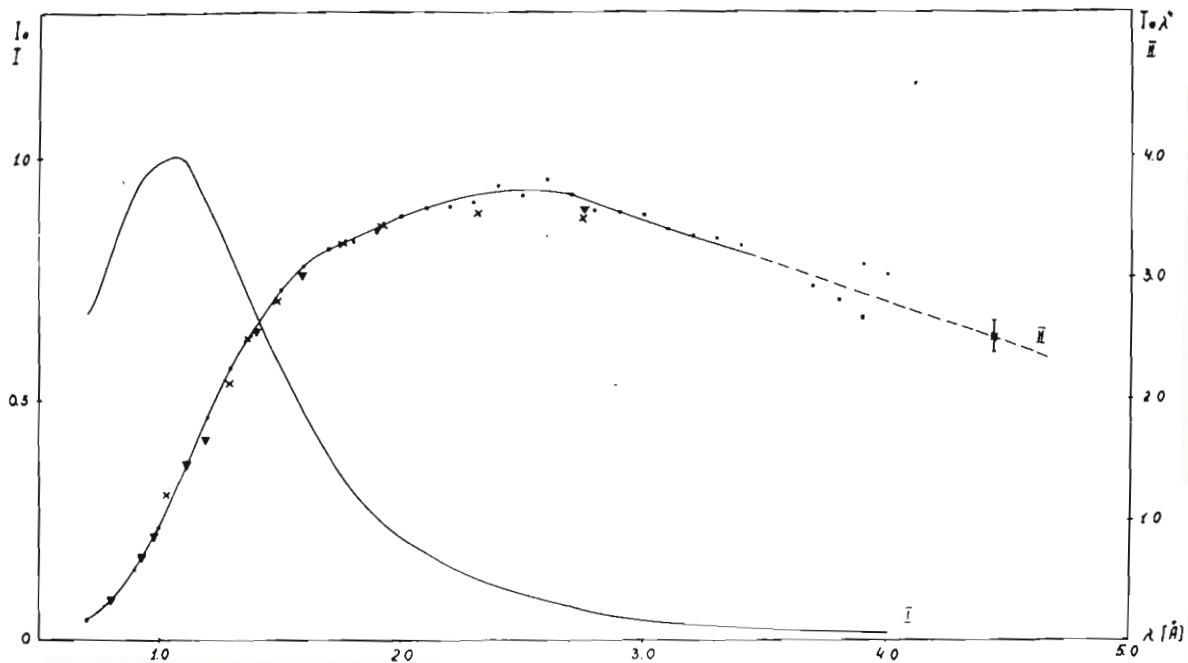
W celu dokładnego określenia widma efektywnego w metodzie czasu przelotu powiązано wyniki otrzymane z pomiaru wiązki prostej i wyznaczone na drodze analizy strukturalnej. Normowanie krzywych  $I_{ef}$  przeprowadzono dla  $\lambda = 1,57 \text{ \AA}$ , długości fali przy której widmo efektywne wiązki prostej było wyznaczone z dużą dokładnością.

Przy wyznaczaniu przebiegu  $I_{ef} / \lambda$  w obszarze fal długich opierano się na wartościach widma efektywnego otrzymanych na drodze strukturalnej.

Ostateczne widmo efektywne dla reaktora IBR przedstawiono na rysunku /29/ krzywa II.

Dokładność określenia widma efektywnego dla  $\lambda = 2 \text{ \AA}$  wynosi około 5%, a w obszarze  $\lambda = 4,5 \text{ \AA}$  około 15%.





Rys.29. Widmo neutronów z reaktora IBR.

I - widmo wiązki prostej neutronów wychodzących z reaktora.

II - widmo efektywne / $\lambda$  - Si,  $2\theta = 90^\circ$ ;

$\nabla$  - Si,  $2\theta = 52^\circ$ .

III. BADANIE STRUKTURY KRYSTALICZNEJ I  
MAGNETYCZNEJ  $\text{BiFeO}_3$  METODĄ CZASU PRZELOTU.

III. 1. Wstęp

Wymiary komórki sieciowej  $\text{BiFeO}_3$  i typ struktury wyznaczył J.N. Wieniewcew i in. w pracy [18]. Autorzy wyznaczyli parametry romboedrycznej komórki sieciowej:  $a = 3.962 \text{ \AA} \pm 0.001 \text{ \AA}$  i  $\alpha = 89^\circ 31' \pm 3'$ .

Położenia atomów i grupę przestrzenną  $\text{BiFeO}_3$  wyznaczyli pierwsi A.I. Zaslowski i A.G. Tytow [19]. Przeprowadzili oni badania rentgenograficzne polikrystalicznego  $\text{BiFeO}_3$  i na podstawie 26 <sup>refleksów</sup> ustalili grupę przestrzenną  $R \bar{3}m$  oraz położenia atomów w komórce sieciowej następujące:

$\text{Bi}^{+3}$	/1a/	0, 0, 0,
$\text{Fe}^{+3}$	/1a/	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
$\text{O}^{-2}$	:/3e/	0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

Otrzymali oni czynnik rozbieżności  $R = 9\%$ .

Następnie S.W. Kisielow i in. podjęli badania neutronograficzne  $\text{BiFeO}_3$  [20, 21].

Z prac tych wynikało, że żelazian bizmutu ma niecentrosymetryczną grupę przestrzenną  $R \bar{3}m$ , oraz, że atomy nie znajdują się w idealnych położeniach, jak to wynikało z pracy [19].

Wykorzystując mikromonokryształy  $\text{BiFeO}_3$  J.A. Tomaszpolskiej i in. podjęli pracę elektronograficzną [22]. W pracy tej autorzy potwierdzili grupę przestrzenną  $R \bar{3}m$  oraz wyznaczyli przemieszczenia atomów z pozycji wyznaczonych przez A.I. Zaslowskiego w pracy [19].

Również W.P. Płachtij i in. podjęli eksperymenty neutronograficzne wykorzystując otrzymaną przez siebie substancję  $\text{BiFeO}_3$  [23]. Neutronogramy otrzymane przez nich powyżej temperatury Néela  $T_N = 370^\circ\text{C}$  posiadały maksyma związane z podwójną stałą sieci wyznaczoną w pracy [19]. Autorzy zasugerowali nadstrukturę jądrową dla  $\text{BiFeO}_3$  i grupę przestrzenną  $R\bar{3}m$ . Jednakże nie przeprowadzono w tej pracy analizy strukturalnej, chociaż dane eksperymentalne pozwalały na to.

Analizę struktury magnetycznej przeprowadzili w pracy [20, 21] S.W.Kisielow i in. Ustalili oni, że poniżej temperatury Néela  $T_N = 370^\circ\text{C}$  następuje uporządkowanie momentów magnetycznych jonów  $\text{Fe}^{+3}$  i tworzy się struktura typu G. Ze względu na złą zdolność rozdzielczą stosowanego spektrometru neutronowego autorzy nie mogli wyznaczyć kierunku momentów magnetycznych w strukturze  $\text{BiFeO}_3$ .

Żelazian bizmutu badano także za pomocą rezonansowego pochłaniania kwantów  $\gamma$  /zjawiska Mössbauera/ [24]. W pracy tej stwierdzono, że kąt między kierunkiem momentu magnetycznego jonów  $\text{Fe}^{+3}$  i osią [111] wynosi  $18^\circ$  lub  $90^\circ$  i jony żelaza zajmują krystalograficznie ekwiwalentne położenia.

Jak widać z wyżej przytoczonych danych nie ma w literaturze zdecydowanego poglądu na temat struktury magnetycznej i krystalicznej żelazianu bizmutu. Na sytuację tę, wpłynął przede wszystkim fakt, że żelazian bizmutu dostępny był jedynie w postaci polikrystalicznej.

Zastosowanie metody neutronograficznej do badania struktury  $\text{BiFeO}_3$  jest konieczne z dwóch powodów. Po pierwsze w celu określenia struktury magnetycznej tego związku i po drugie ze względu na obecność ciężkiego atomu bizmutu i



lekkich atomów tlenu [16]. Ustalenie położenia tych ostatnich metodą rentgenowską jest niezbyt dokładne.

Metoda czasu przelotu opracowana dla reaktora impulsowego i przedstawiona w rozdziale II niniejszej pracy została zastosowana do badania struktury magnetycznej i krystalicznej  $\text{BiFeO}_3$  ze względu na swą wysoką zdolność rozdzielczą. Ze względu na niewielkie skażenie romboedryczne sieci żelazianu bizmutu  $\alpha = 89^\circ 31'$  spodziewano się uzyskać rozszczepienia maksymów braggowskich, <sup>co</sup> dałoby ~~te~~ większą ilość informacji o strukturze. Szczególnie cenne byłyby dane o strukturze magnetycznej tego związku ponieważ dotychczasowe wyniki prac [20], [21] były niepełne i niedokładne. Rozszczepienie romboedryczne maksymów pozwoliłoby również określić kierunek momentów magnetycznych jonów żelaza w stosunku do osi [111]. Duża zdolność rozdzielcza metody czasu przelotu powinna pozwolić też na uzyskanie dostatecznej ilości danych potrzebnych do określenia położenia atomów lekkich w strukturze  $\text{BiFeO}_3$ .

W związku z tym korzystając ze spektrometru opisanego w rozdziale II.2. przeprowadzono badania neutronograficzne  $\text{BiFeO}_3$  poniżej i powyżej temperatury Néela  $T_n = 370^\circ \text{C}$  z możliwie wysoką zdolnością rozdzielczą.

### III.2. Natężenie maksimum dyfrakcyjnego /hkl/ dla substancji ferro i antyferromagnetycznych w metodzie czasu przelotu.

Żelazian bizmutu jest pierwszą substancją o nieznannej strukturze, badaną metodą czasu przelotu. Obecność w tym

związku jonów żelaza  $Fe^{+3}$  oraz charakter magnetyczny związku - antyferromagnetyk - spowodowały, że w temperaturach niższych niż temperatura Néela mamy do czynienia z maksimumami koherentnego rozpraszania neutronów na momentach magnetycznych jonów  $Fe^{+3}$ .

Dyfrakcja niespolaryzowanej wiązki neutronów na substancjach ferro i antyferromagnetycznych została dokładnie omówiona w pracy [16]. Kwadrat czynnika strukturalnego dla tych substancji można zapisać w postaci:

$$F_{n+m}^2 = F_n^2 + q^2 F_m^2 \quad /31/$$

gdzie:

$F_{n+m}$  - czynnik strukturalny dla komórki elementarnej

$F_n$  - czynnik strukturalny komórki elementarnej dla rozpraszania jądrowego.

$$F_n^2 = \left| \sum_j b_j \exp 2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) e^{-W_j} \right|^2 \quad /32/$$

$F_m$  - czynnik strukturalny rozpraszania magnetycznego

$$F_m^2 = \left| \sum_i p_i \exp 2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i) e^{-W_i} \right|^2 \quad /33/$$

gdzie:

$p_i$  - amplituda rozpraszania magnetycznego, którą można zapisać w postaci:

$$p_i = \frac{e^2 \gamma}{m c^2} S_i f_i \quad /34/$$

$s_i$  - spinowa liczba kwantowa atomu rozpraszającego

$f_i$  - czynnik atomowy /formfactor/

$\gamma$  - moment magnetyczny neutronu

$e$  - ładunek elektronu

$c$  - prędkość światła

Czynnik  $q^2$  jest funkcją kąta  $\alpha$  zawartego między wektorem rozpraszania  $\vec{e}$  i wektorem namagnesowania  $\vec{m}$  :

$$q^2 = \sin^2 \alpha$$

/35/

Sytuację geometryczną objaśniono na rysunku 30.

Obecność atomów z momentem magnetycznym w sieci krystalicznej nie zmieni wzoru na natężenie maksimum dyfrakcyjnego /29/ jeżeli tylko zamiast czynnika  $F_{hkl}^2$  wstawimy czynnik strukturalny  $F_{n+m}^2$  opisany wzorem /31/.

Wzór na natężenie maksimum dyfrakcyjnego /hkl/, wykorzystywany w analizie strukturalnej substancji ferro i antyferromagnetycznej ma postać:

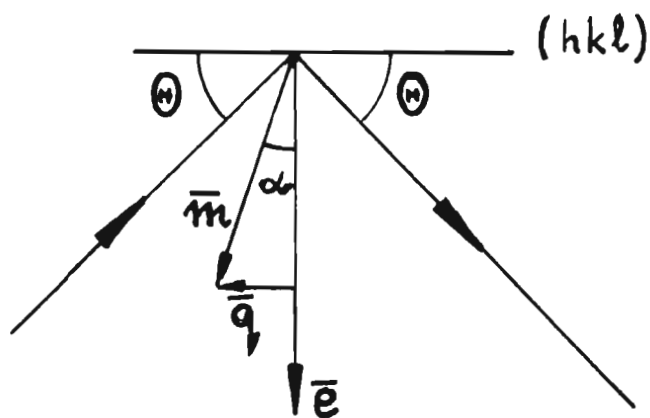
$$E_{hkl} = \text{const} [i(\lambda)\lambda^4 j |F_{n+m}|^2 A(\lambda)]_{hkl} \quad /36/$$

### III.3. Warunki eksperymentalne.

#### III.3.1. Spektrometr czasu przelotu.

Spektrometr czasu przelotu, na którym przeprowadzono pomiary, został dokładnie opisany w rozdziale II.2 i jest przedstawiony na rysunku 6.





Rys. 30 Określenie wektora  $\bar{q}$

$2\theta$  - kąt rozpraszania

$(hkl)$ -płaszczyzna rozpraszająca

$\bar{m}$  -wektor jednostkowy momentu magnetycznego

$\bar{e}$  -wektor jednostkowy prostopadły do płaszczyzny rozpraszającej - wektor rozpraszania

$$q = \sin^2 \alpha$$

Pomiary prowadzono przy "zatrutym" spowalniaczu wodnym z dodatkiem 0,6%  $H_3BO_3$ . Pomiary prowadzono dla kąta rozpraszania  $2\theta = 52^\circ$  i  $2\theta = 90^\circ$ .

### III.3.2. Próbka.

Próbka miała wymiary  $120 \times 80 \times 8\text{mm}^3$ . Żelazian bizmutu otrzymano technologią ceramiczną, wyżarzając sprasowaną mieszaninę  $Bi_2O_3$  i  $Fe_2O_3$  w temperaturze  $780^\circ$ . Próbki sprawdzono rentgenograficznie na zawartość domieszkowych faz. Żadnych domieszek nie stwierdzono.<sup>x/</sup>

### III.3.3. Ogrzewanie próbki.

Do ogrzewania próbki stosowano piecyk opisany w punkcie II.2.5. W czasie pomiaru, temperatura próbki była notowana w sposób ciągły przez urządzenie samopiszące. Pomiary wysokotemperaturowe prowadzono w temperaturze  $450^\circ\text{C}$ .

## III.4. Wyniki doświadczalne i ich opracowanie

### III.4.1. Neutronogramy $BiFeO_3$ poniżej i powyżej punktu Néela.

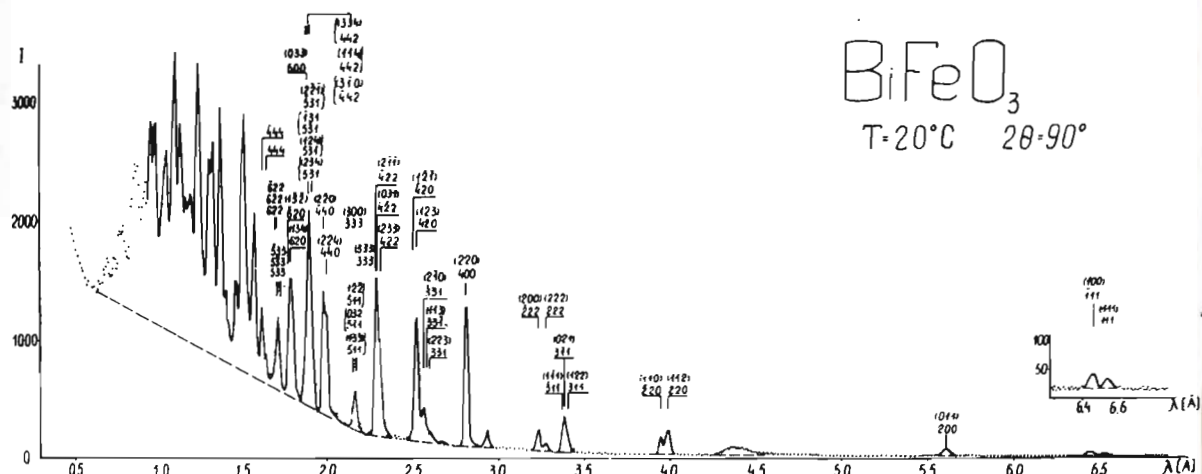
Pierwsze doświadczenia były prowadzone przy średniej mocy reaktora IBR równej 2kW i spowalniaczu wodnym niezatrutym [25].

x/ - Autorka uprzejmie dziękuje S.Kisielowowi z Instytutu im. Karpowa w Moskwie za przygotowanie i sprawdzenie rentgenograficzne próbek żelazinu bizmutu.

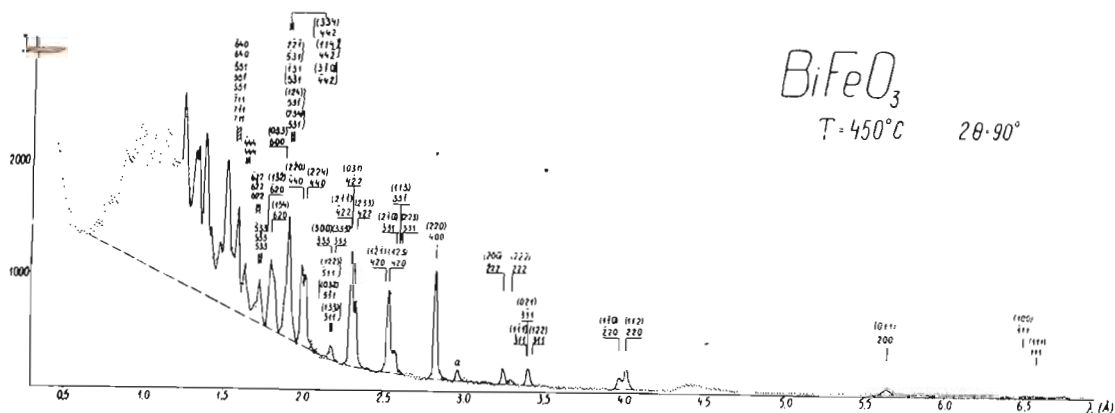
Otrzymane neutronogramy charakteryzowała dobra zdolność rozdzielcza /rozdzielenie maksymów (220) i ( $\bar{2}20$ ) oraz dość niskie natężenie, szczególnie w maksymach (111) i ( $\bar{1}\bar{1}1$ ). Był to pierwszy neutronogram na którym <sup>za</sup>obserwowano rozszczepienie romboedryczne maksymów dyfrakcyjnych.

Następne doświadczenia prowadzono przy podwyższonej do 5kW mocy reaktora i zatrutym spowalniaczu. Warunki te poprawiły zarówno natężenie jak i zdolność rozdzielczą. Na rysunku 31 przedstawiono neutronogram  $\text{BiFeO}_3$  otrzymany w 67 godzin dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$  w temperaturze pokojowej. Na osiach odłożono liczbę zliczeń w kanale analizatora czasu w zależności od długości fali neutronów. W celu uniknięcia błędów związanych z awarią aparatury elektronicznej, kontrolowano stan analizatora czasu co dwie godziny, jakościowo przy użyciu oscyloskopu i ilościowo drukując jego wskazania i śledząc równomierny wzrost zliczeń w poszczególnych kanałach. Indeksowanie maksymów prowadzono biorąc za podstawę dane rentgenowskie o wymiarach komórki sieciowej  $\text{BiFeO}_3$  [18]:  $a_k = 3,963 \text{ \AA}$  i  $\alpha_k = 89^\circ 31'$ . Wskaźniki bez nawiasów odpowiadają wskaźnikowaniu w komórce o wymiarach  $a_R = 2a_k$   $\alpha_R = \alpha_k$ . Wskaźniki w nawiasach odpowiadają wskaźnikowaniu w elementarnej komórce magnetycznej o wymiarach  $a'_R = \sqrt{2} a_k$   $\alpha'_R = 59^\circ 18'$ . Objętość komórki  $V_{a'_R}$  jest dwukrotnie większa od objętości podstawowej komórki wyznaczonej w pracy [18]. Wszystkim rozdzielonym maksymom przypisano odpowiednie wskaźniki Millera. Szerokie maksimum w okolicach  $4,5 \text{ \AA}$  pochodzi od szybkich neutronów, wytworzonych przy przejściu jednego z dysków przez strefę aktywną reaktora /tzw. pierwszy





Rys.31 Neutronogram  $\text{BiFeO}_3$  dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$  i temperatury  $T = 20^\circ\text{C}$ .



Rys.32 Neutronogram  $\text{BiFeO}_3$  dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$  i temperatury  $T = 450^\circ\text{C}$ .



satelita/. Maksimum bez indeksu w okolicach  $3\lambda$  pochodzi od rozpraszania neutronów na obudowie próbki /piecyk, uchwyt/.

Należy zwrócić uwagę na rozdzielenie maksymów  $(111)$  i  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ .

W celu usunięcia wkładu rozpraszania magnetycznego w maksyma braggowskie wykonano neutronogram  $\text{BiFeO}_3$  powyżej temperatury Néela. Na rysunku 32 przedstawiono neutronogram  $\text{BiFeO}_3$  otrzymany w czasie 62,3 godziny, w temperaturze  $T = 450^\circ\text{C}$  dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ .

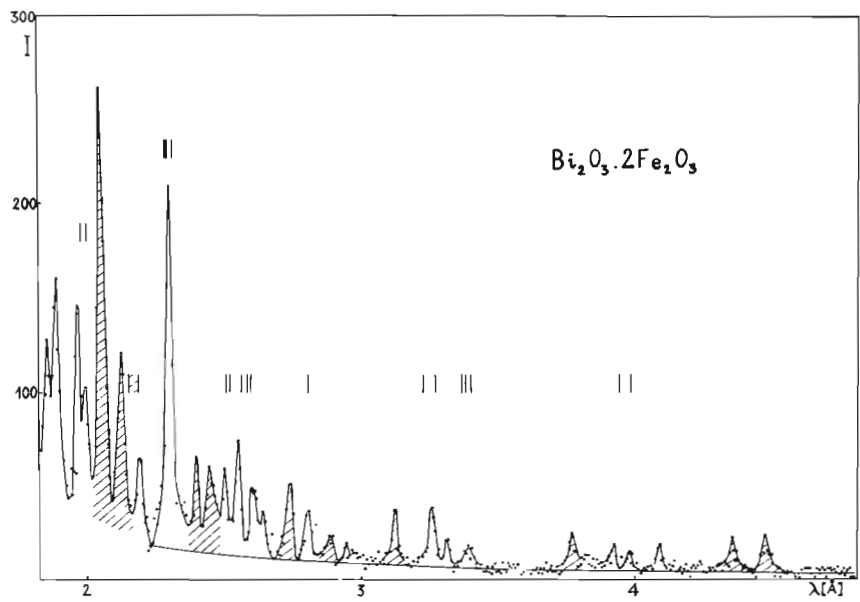
Jak widać z neutronogramu przedstawionego na rysunku 32 powyżej punktu Néela nie znikają maksyma o wskaźnikach nieparzystych. Ze względu na małe natężenia neutronów w maksymach  $(111)$  i  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  należało przeprowadzić dodatkowy eksperyment aby potwierdzić ich znikanie dla  $T > T_N$ . W tym celu przeprowadzono dodatkowe eksperymenty dla obu temperatur  $T = 20^\circ\text{C}$  i  $T = 450^\circ\text{C}$  przy kącie rozpraszania  $2\theta = 52^\circ$ . Wyniki przedstawiono na rysunkach 33, 34. Neutronogramy te potwierdziły znikanie maksymów  $(111)$  i  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  w temperaturze  $T = 450^\circ\text{C}$ .

#### III.4.2. Badanie zawartości fazy $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ w próbce.

Z porównania neutronogramów poniżej i powyżej punktu Néela widać, że natężenia maksymów  $h, k, l = 2n + 1$  są różne od zera w wysokiej temperaturze /za wyjątkiem maksymów  $(111)$  i  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ . Świadczy to o tym, że wkład w te maksyma wnosi rozpraszanie na sieci krystalicznej, co w konsekwencji prowadzi do wniosku, że w sieci krystalicznej  $\text{BiFeO}_3$  istnieje nadstruktura.



$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$

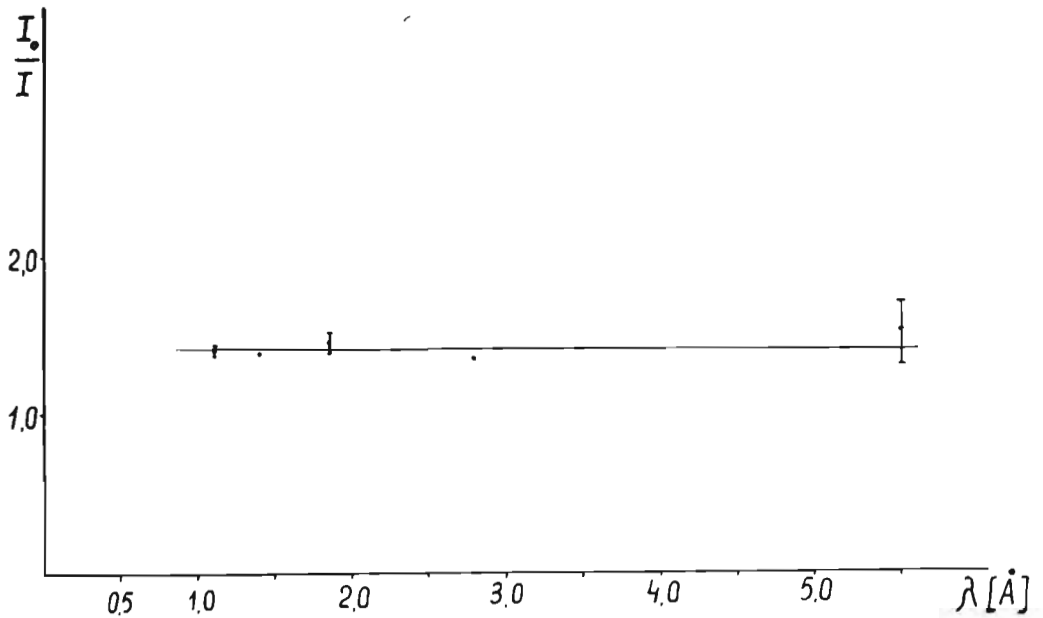


Rys. 35 Neutronogram  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ . Pionowymi kreskami oznaczono miejsca występowania maksymów w  $\text{BiFeO}_3$ .

W pracy [26] sugerowano, że maksyma nieznikające powyżej temperatury Néela o wskaźnikach  $h, k, l = 2n + 1$  spowodowane są domieszką fazy  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  w próbce żelazianu bizmutu. W celu wyjaśnienia tego problemu wykonano próbkę  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  a następnie otrzymano neutronogram tej substancji dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ . Neutronogram przedstawiono na rysunku 35. Na rysunku tym oznaczono pionowymi kreskami miejsca występowania refleksów w  $\text{BiFeO}_3$ . W wyniku porównania tego neutronogramu z neutronogramem żelazianu bizmutu stwierdzono, że część maksymów fazy  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  może nakładać się na maksyma  $\text{BiFeO}_3$ . Jednakże duża liczba silnych linii tej fazy znajduje się w tych obszarach neutronogramu gdzie maksymów dyfrakcyjnych w  $\text{BiFeO}_3$  nie obserwuje się. Natężenie maksimum 400  $\text{BiFeO}_3$  jest zaniżone w stosunku do innych maksymów, podczas gdy na maksimum to powinna nakładać się silna linia fazy  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Na podstawie powyższych wywodów maksyma  $h, k, l = 2n + 1$  będą rozpatrywane jako rzeczywiste maksyma nadstruktury krystalicznej, zgodnie z sugestią W.P. Flachtija i in. [23].

#### III.4.3. Badanie zależności pochłaniania neutronów w $\text{BiFeO}_3$ od długości fali neutronów.

Zbadano zależność pochłaniania neutronów w próbce  $\text{BiFeO}_3$  od długości fali, metodą opisaną w II.4.4. Wyniki przedstawiono na rysunku 36. Jak wynika z przeprowadzonego eksperymentu pochłanianie w próbce  $\text{BiFeO}_3$  nie zależy, w granicach błędu pomiaru, od długości fali neutronów.



Rys.36 Wykres zależności pochłaniania od długości fali neutronów dla  $\text{BiFeO}_3$ .



Można zatem przyjąć, że dla próbki  $\text{BiFeO}_3$  czynnik  $A / \lambda / = \text{const.}$

### III.4.4. Opracowanie otrzymanych danych doświadczalnych.

Otrzymane wyniki doświadczalne opracowano na podstawie wzoru /36/. Wzór ten można przepisać w formie

$$c [j | F_{h+m} |^2]_{hkl} = \left[ \frac{E}{i(\lambda) \lambda^4} A(\lambda) \right]_{hkl} \quad /37/$$

Korzystając z wyników przedstawionych w punkcie III.4.3. powyższy wzór można uprościć

$$c [j | F_{h+m} |^2]_{hkl} = \left[ \frac{E}{i(\lambda) \lambda^4} \right]_{hkl} \quad /38/$$

Natężenia refleksów wyznaczono metodą opisaną w II.3.1.

Wartości widma efektywnego wzięto z wykresu /29/.

Następnie określono eksperymentalne wartości  $c [j | F_{h+m} |^2]_{hkl}$  dla kątów rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$  i  $2\theta = 52^\circ$ . Po znormowaniu na sumę pięciu rozdzielonych maksymów brano średnią wartość  $c [j | F_{h+m} |^2]_{hkl}$  dla obu kątów. Czynnik normalizacyjny  $K$  pozwala porównać wartości  $c j F_{n+m}^2$  dla kątów rozpraszania  $2\theta = 52^\circ$  i  $2\theta = 90^\circ$ . Można go zapisać w postaci:

$$K = \frac{C_{2\theta'} }{C_{2\theta''}} = \frac{\sum_{a=1}^5 [j | F_{h+m} |^2]_{a,\theta'}}{\sum_{a=1}^5 [j | F_{h+m} |^2]_{a,\theta''}} \quad /39/$$

Po obliczeniu współczynnika  $K$  i wartości  $c j F_{n+m}^2$  dla każdego z neutronogramów, można było obliczyć wartości czynników strukturalnych /względne/ a następnie uśrednić ich wartości dla oddzielnych maksymów /hkl/. Przy uśrednianiu brano pod uwagę błędy poszczególnych wyników. W ten sposób

otrzymano wartości  $cjF_{n+m}^2$  dla maksymów dyfrakcyjnych 220, 311, 222, 400, 331 + 420.

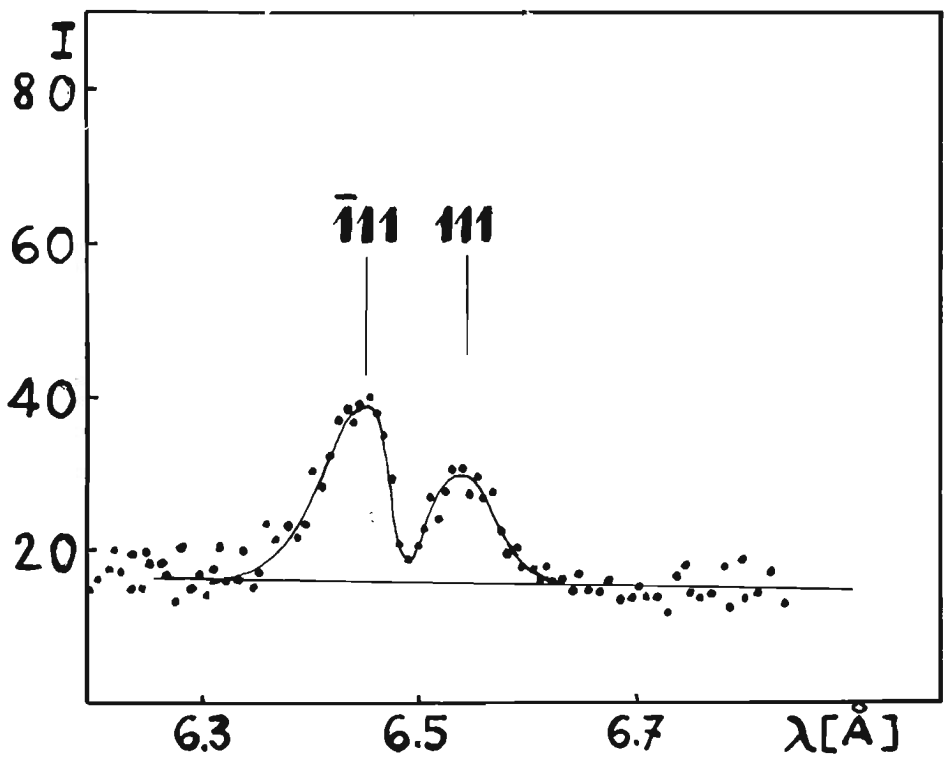
Wartości  $cjF_{n+m}^2$  dla refleksów 200, 111 +  $\bar{1}11$  wzięto z neutronogramu przy kącie rozpraszania  $2\theta = 52^\circ$  ponieważ dla  $\lambda > 4,5 \text{ \AA}$  nieznano widma efektywnego.

Ze względu na zbyt małą zdolność rozdzielczą neutronogramów przy kącie  $2\theta = 52^\circ$ , czynniki  $cjF_{n+m}^2$  dla maksymów 422 i 511 + 333 wzięto z pomiarów przy kącie rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$ . Refleksów dalszych niż 511 + 333 nie włączono do obliczeń ponieważ tło dla tych maksymów nie mogło być określone jednoznacznie. W sumie wyznaczono <sup>jede</sup> ~~trzy~~ należące maksymów dyfrakcyjnych. Natężenia dziewięciu z nich można było porównać z natężeniami otrzymanymi w pracy [23] metodą konwencjonalną. Otrzymałono całkowitą zgodność wyników  $cjF_{n+m}^2$  dla tych maksymów /patrz rysunek 40/.

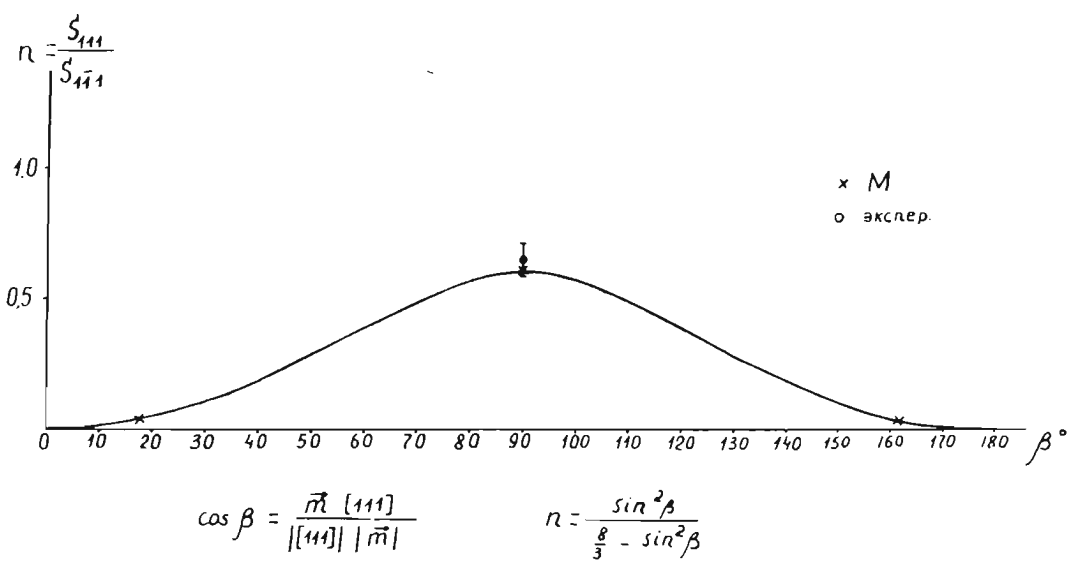
### III.5. Określenie kierunków momentów magnetycznych.

G.W.Kisjelow i in. w pracach [20] i [21] stwierdzili, że żelazian bizmutu posiada strukturę magnetyczną typu G. Zdolności rozdzielcze spektrometrów neutronowych, stosowanych w tych pracach, nie były wystarczające do określenia kierunków magnetycznych jonów  $Fe^{+3}$  w strukturze  $BiFeO_3$ .

Duża zdolność rozdzielcza uzyskana przy użyciu spektrometru czasu przelotu opisanego w punkcie II.2. pozwoliła otrzymać rozczepienie maksymów wywołane romboedrycznym odkształceniem siłki  $BiFeO_3$ . Refleksy 111 i  $\bar{1}11$  zostały prawie całkowicie rozdzielone /rys.37/.



Rys.37 Maksyma dyfrakcyjne  $111$  i  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$   $\text{BiFeO}_3$  dla kąta rozpraszania  $2\theta = 90^\circ$  i  $T = 20^\circ\text{C}$ .



Rys.38 Wykres zależności stosunku natężeń maksymów  $111$ ,  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$  od kąta  $\beta$  między kierunkiem momentu magnetycznego  $\bar{m}$  osią  $[111]$ .  
o-wynik autora, x - wynik pracy [24].



Wiadomo, że maksyma  $111$  i  $\bar{111}$  znikają całkowicie powyżej temperatury Néela. Maksyma te można więc całkowicie przypisać rozpraszaniu magnetycznemu. Ponieważ refleksy  $111$  i  $\bar{111}$  leżą bardzo blisko siebie założono, że wartości widma efektywnego dla tych dwu refleksów są jednakowe. Stosunek natężeń refleksów  $111$  i  $\bar{111}$  można zapisać w postaci:

$$\frac{E_{111}}{E_{\bar{111}}} = \frac{[j | F_{n+m} |^2]_{111}}{[j | F_{n+m} |^2]_{\bar{111}}} \quad /40/$$

Przy założeniu, że przemieszczenie atomów żelaza z idealnego położenia jest niewielkie, magnetyczne czynniki strukturalne będą równe dla wszystkich składowych refleksów  $111$  i  $\bar{111}$ .

Równanie /40/ przyjmie postać:

$$\frac{E_{111}}{E_{\bar{111}}} = \frac{q_{111}^2}{q_{\bar{111}}^2 + q_{1\bar{1}\bar{1}}^2 + q_{1\bar{1}1}^2} \quad /41/$$

Oznaczając kąt między osią  $[111]$  i momentem magnetycznym  $\bar{m}$  przez  $\beta$  a stosunek  $\frac{E_{111}}{E_{\bar{111}}}$  przez  $n(\beta)$  równanie /41/ będzie miało postać:

$$n(\beta) = \frac{\sin^2 \beta}{8/3 - \sin^2 \beta} \quad /42/$$

Na rysunku 38 przedstawiono wykres funkcji  $n / \beta /$ , Obliczony z neutronogramu przedstawionego na rys. 37 doświadczalny stosunek natężeń maksymów  $111$  i  $\bar{111}$  wynosi:

$$n(\beta) = 0.66 \pm 0.08$$

/43/

Wartość ta odpowiada kątowi  $\beta = 90^\circ \pm 10^\circ$ . Kierunki momentów magnetycznych jonów żelaza  $Fe^{+3}$  są więc prostopadłe do osi  $[111]$ .

### III.6. Wyznaczanie struktury $BiFeO_3$

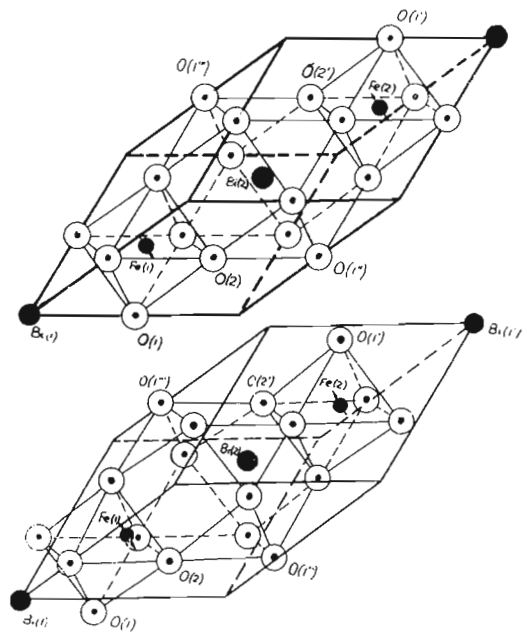
Na podstawie wyводу w punkcie III.4.2. zdecydowano, że komórka elementarna jest romboedrem o objętości  $2V_p$ , /gdzie  $V_p$  jest objętością komórki perowskitu/ i stałych sieci  $a_R = \sqrt{2} a_K$  i  $\alpha'_R = 59^\circ 18'$ . Komórkę elementarną przedstawiono na rysunku 39. Należy zauważyć, że struktura magnetyczna  $BiFeO_3$  /typ G/ posiada analogiczną komórkę elementarną. Sugerowana nadstruktura atomowa i określona wcześniej nadstruktura magnetyczna są więc identyczne.

#### III.6.1. Sposób prowadzenie obliczeń

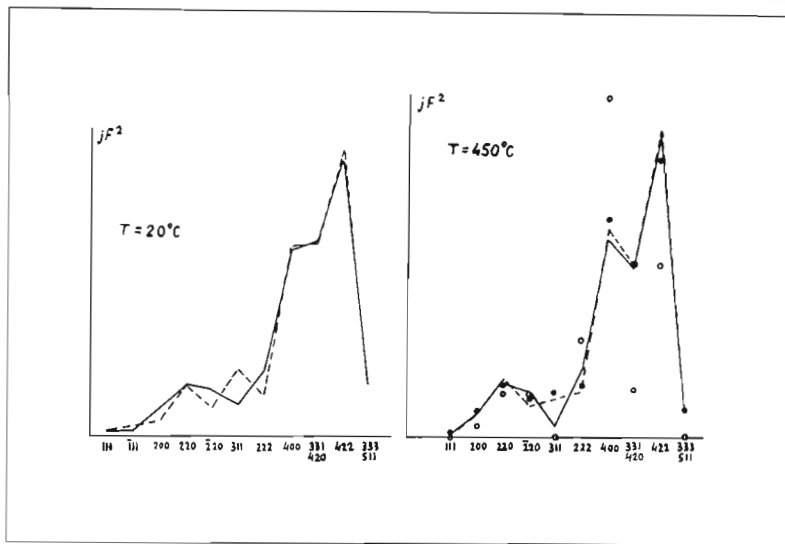
Jako przybliżenie zerowe wybrano komórkę elementarną przedstawioną na rysunku 39 z atomami w szczególnych położeniach. Tak samo jak w pracy [21] założono, że struktura  $BiFeO_3$  posiada tylko jeden element symetrii - oś trójkrotną. W tym przypadku położenia atomów /grupa przestrzenna  $R3/$  są następujące:

$Fe_1$	1 (a)	(x, x, x)	$x_{Fe_1} = 1/4$	
$Fe_2$	1 (a)	(x, x, x)	$x_{Fe_2} = 3/4$	44/
$Bi_1$	1 (a)	(x, x, x)	$x_{Bi_1} = 0$	
$Bi_2$	1 (a)	(x, x, x)	$x_{Bi_2} = 1/2$	
$O_2$	3 (b)	(x, y, z), (y, z, x), (z, x, y)	$x_{O_2} = 1/2, y_{O_2} = 1/2, z_{O_2} = 0$	
$O_1$	3 (b)	(x, y, z), (y, z, x), (z, x, y)	$x_{O_1} = 1/2, y_{O_1} = 0, z_{O_1} = 0$	

Na rysunku 39 i w obliczeniach przyjęto za początek układu



Rys. 39 Struktura krystaliczna  $\text{BiFeO}_3$ , a - struktura idealna, b - struktura obliczona.



Rys.40 Wykresy funkcji  $jF^2$  /hkl/.

- - - -wartości eksperymentalne, ——— wartości obliczone, o - komórka idealna, ● - wyniki pracy [23] .



atom Bi.

Grupa przestrzenna R 3 dopuszczała następujące przemieszczenia atomów: przesunięcia atomów Fe i Bi wzdłuż osi 3 oraz dowolne przemieszczenia atomów  $O_1$  i  $O_2$ .

W związku z tym, że ani rentgenograficznie ani elektronograficznie nie obserwowano refleksów nadstrukturalnych, w obliczeniach założono, że  $X_{Bi_2} = X_{Bi_1} + 0,5$ , co odpowiada założeniu, że atomy bizmutu nie wnoszą wkładu w refleksy  $h, k, l = 2n + 1$ . Wkład rozpraszania magnetycznego uwzględniano nie tylko dla refleksów  $h, k, l = 2n + 1$  ale także dla refleksów  $h, k, l = 2n$ , ponieważ w obliczeniach dopuszczono przemieszczenia atomów Fe takie, że  $X_{Fe_2} \neq X_{Fe_1} + 0,5$ . Dla temperatury  $T = 20^\circ C$  należało wyznaczyć oprócz parametrów atomów jeszcze wartości  $S$  i  $\beta$  określające efektywną liczbę spinową jonu  $Fe^{+3}$  oraz kąt między osią  $[111]$  i kierunkiem momentu magnetycznego.

Przemieszczenia atomów określano minimalizując funkcję:

$$\phi = \sum_{hkl} W_{hkl} \left[ j |F_{hkl}^{obl}|^2 - k |F_{hkl}^{exp}|^2 \right] \quad /45/$$

gdzie:

- $F_{hkl}^{obl}$  - czynnik strukturalny obliczony dla danej konfiguracji atomów.
- $F_{hkl}^{exp}$  - czynnik strukturalny otrzymany eksperymentalnie.
- $W_{hkl}$  - waga statystyczna maksimum, liczona standardowym sposobem [27].
- $K$  - czynnik normalizacyjny.

Obliczenia prowadzono metodą gradientów na maszynie Mińsk - 2. Współrzędne  $n + 1$  punktu otrzymywano ze współrzędnych  $n$  punktu według równania:

$$\chi_{n+1} = \chi_n + \lambda \frac{\partial \phi}{\partial \chi_n} \quad /46/$$

$\lambda$  - wielkość dobierana

Aby funkcja  $\phi$  szybciej osiągnęła minimum, dobierano wartości  $\lambda$  w zależności od wartości funkcji  $\phi$ . We wszystkich punktach  $n$  obliczono czynnik rozbieżności  $R$ :

$$R = \frac{\sum_{nkl} |F_{nkl}^{obs} - K|F_{nkl}^{exp}|}{\sum_{nkl} K|F_{nkl}^{exp}|} \quad /47/$$

### III.6.2. Wybór grupy przestrzennej $R 3 m$ .

Przy minimalizacji funkcji  $\phi$  obserwowano przemieszczenia wszystkich atomów w komórce elementarnej w tym samym kierunku. Świadczy to o braku w strukturze środka symetrii. Toteż można było nie rozpatrywać takich grup przestrzennych jak:  $\overline{R3m}$ ,  $\overline{R3c}$ ,  $\overline{R3}$ ,  $\overline{R32}$  /położenia 1a i 1b na osi 3 w tej grupie nie mają wolnych parametrów a położenie 2c ma środek symetrii/. Podczas minimalizacji funkcji atomy przemieszczały się ze swych początkowych położenia w taki sposób, że  $X_{02} = Y_{02}$  i  $Y_{01} = Z_{01}$ , Świadczy to o istnieniu w strukturze płaszczyzny zwierciadlanej. Dla  $BiFeO_3$  została więc wybrana na tej podstawie grupa przestrzenna  $R3m$ , co zgadza się z wynikami prac [22], [24], [26]

x/ - Autorka dziękuje mgr A.Kszniakinie za przygotowanie programu i wykonanie obliczeń.

### III.6.3. Czynniki Debye'a - Wallera.

Do obliczeń wprowadzono czynniki Debye'a - Wallera w formie:

$$e^{-\frac{c_i}{m_i} \frac{1}{d_{hkl}^2}}$$

/48/

przy czym  $c_i$  wchodziły do funkcji  $\phi$  jako parametry zmienne. Program przewidywał wprowadzenie zarówno indywidualnych  $c_i$  jak również i wspólnego  $c$  dla wszystkich rodzajów atomów. Obliczenia pokazały jednak, że nawet w temperaturze  $T = 450^\circ\text{C}$  wielkość czynnika Debye'a - Wallera była w przybliżeniu równa jedności. Świadczy to o niewielkim wpływie drgań termicznych atomów na końcowy wynik analizy strukturalnej.

### III.6.4. Wyznaczenie położenia atomów w komórce elementarnej $\text{BiFeO}_3$

Otrzymane wartości współrzędnych atomów w minimum funkcji  $\phi$  przedstawiono w tabeli VIII.



T a b e l a VIII.

Parametry charakteryzujące strukturę  $\text{BiFeO}_3$

	$T = 20^\circ\text{C}$	$T = 450^\circ\text{C}$
$X_{\text{Bi}_1}$	0,00	0,00
$X_{\text{Bi}_2}$	0,50	0,50
$X_{\text{Fe}_1}$	0,24	0,23
$X_{\text{Fe}_2}$	0,70	0,70
$X_{\text{O}_1}$	0,41	0,42
$Y_{\text{O}_1}$	-0,05	- 0,05
$X_{\text{O}_2}$	0,44	0,44
$Z_{\text{O}_2}$	- 0,08	- 0,08
S	2,20	-
$\beta$	$90^\circ$	-
R	12,78%	8,08%
$\phi$	0,0077	0,0038

Czynnik rozbieżności R dla położenia atomów w pozycjach idealnego perowskitu wynosi 77%. Ostateczne wartości czynników rozbieżności dla parametrów podanych w tabeli VIII wynoszą odpowiednio  $R = 12\%$  przy  $T = 20^{\circ}\text{C}$  i  $R = 8\%$  przy  $T = 450^{\circ}\text{C}$ . Teoretycznie obliczone i doświadczalnie określone wartości  $jF_{hkl}^2$  przedstawiono na rysunku 40.

### III.6.4.1. Struktura krystaliczna $\text{BiFeO}_3$ .

Komórka elementarna  $\text{BiFeO}_3$   $/a_R' = 5,586 \text{ \AA}$ ,  
 $\alpha_R' = 58^{\circ}19'$  zawiera dwie cząsteczki  $\text{BiFeO}_3$ .

Grupa przestrzenna  $R3m$  /nie-centrosymetryczna/.  
Niecentrosymetryczne grupy  $R3$  i  $R3m$  były sugerowane na podstawie własności magnetycznych systemu  $\text{BiFeO}_3 - \text{PbFe}_{0.5}^{\text{Nb}_{0.5}}\text{O}_3$  / [28].

Położenia atomów w komórce elementarnej  $\text{BiFeO}_3$  podano w tabeli VIII oraz zilustrowano na rysunku 39. Odległości międzyatomowe przytoczono w tabeli IX. Jak widać z tabeli IX i rysunku 33b wielościany  $\text{BiO}_{12}$  skazane są tym, że centralny kation Bi jest silnie przesunięty w kierunku trzech atomów tlenu. Obydwa wielościany  $\text{BiO}_{12}$  nie różnią się w granicach błędu i nie one określają nadstrukturę w  $\text{BiFeO}_3$ . Nadstrukturę określa nieekwiwalentne przemieszczenie atomów żelaza w dwóch wielościanach  $\text{FeO}_6$ . Atomy żelaza są przemieszczone w tym samym kierunku, ale o różnych odległościach. To jest powodem powstawania nadstruktury.

W tabeli IX zwraca uwagę odległość Bi - O<sup>o</sup> /2,10Å /. Wartość ta wskazuje na silną polaryzację wiązania Bi - O.



T a b e l a IX.

Odległości międzyatomowe w strukturze  $\text{BiFeO}_3$

	Struktura idealna [19]	$T = 450^\circ\text{C}$	$T = 20^\circ\text{C}$
Fe/1/ - Fe/2/	6.94	6.52	6.36
Bi/1/	3.47	3.26	3.31
Bi/2/	3.47	3.68	3.62
O /1/	1.98	2.34	2.38
O /2/	1.98	1.73	1.73
-----			
Fe/2/ - Bi/2/	3.47	2.84	2.73
Bi/1'/	3.47	4.10	4.20
O /1'/	1.98	1.96	2.02
O /2'/	1.98	2.11	2.05
-----			
Bi/1/ - O/1/	2.82	2.10	2.08
-----			
Bi/2/ - O/2/	2.82	3.64	3.66
-O/2'/	2.82	2.08	2.06
-O/1'/	2.79	2.91	2.92
-O/1 <sup>m</sup> /	2.79	2.91	2.92
-----			
Bi/1'/ - O /1'/	2.82	3.59	3.61
-----			
O /1/ - O /1/	2.79	2.60	2.58
- O /2/	2.82	2.75	2.74
-----			
O /2/ - O /2/	2.79	2.90	2.92
-----			
O /1'/ - O/1'/	2.79	2.97	3.00
O/2'/	2.82	2.89	2.90
-----			
O /2'/ - O /2'/	2.79	2.67	2.66
-----			
O/1 <sup>m</sup> / - O /1 <sup>m</sup> /	2.79	2.97	3.00
O/1 <sup>o</sup> / - O/1 <sup>o</sup> /	2.79	2.97	3.00

Grupa przestrzenna i otrzymane w niniejszej pracy przymieszczenia atomów nie są sprzeczne z modelem ferroelektrycznym  $\text{BiFeO}_3$  <sup>26</sup>.

T a b e l a X.

Metody pomiaru Poz. atomów	[19] PromX	[20] Neutrony, metoda tradycyjna	[23]	[22] Elektrony, mikromonokrystały	[29] Neutrony metoda czasu przelotu.
$X_{\text{Bi}}$	0.00	-	-	0.00	0.00
$X_{\text{Bi}_2}$	0.50	-	-	0.50	0.50
$X_{\text{Fe}_1}$	0.25	-	-	0.23	0.24
$X_{\text{Fe}_2}$	0.75	-	-	0.73	0.70
$X_{\text{O}_1}$	0.50	-	-	0.49	0.41
$Y_{\text{O}_1}$	0.00	-	-	- 0.03	- 0.05
$X_{\text{O}_2}$	0.50	-	-	0.49	0.44
$Z_{\text{O}_2}$	0.00	-	-	- 0.03	- 0.08
S	-	1.98 $\mu_B$	-	-	2.20 $\mu_B$
	-	-	-	-	90°
Grupa przestrzenna	$R \bar{3}m$	$R 3m$	$R\bar{3}m$	$R3m$	$R3m$
R	9%	-	-	15.4%	13%
nadstruktura krystaliczna	nie	brak informacji	tak	nie	tak

W tabeli X zestawiono położenia atomów Bi, Fe, i O w komórce sieciowej  $\text{BiFeO}_3$  otrzymane przez różnych autorów różnymi metodami.

### III.6.4.2. Struktura magnetyczna $\text{BiFeO}_3$

Zelazian bizmutu jest antyferromagnetykiem i posiada strukturę magnetyczną typu G [21]. Kierunek momentów magnetycznych każdej podsieci jest prostopadły do osi [111].

### III.7. Dyskusja otrzymanych wyników.

W eksperymentach prowadzonych przy pomocy dyfrakcji neutronów [23], [29] obserwowano na neutronogramach  $\text{BiFeO}_3$  maksyma  $h, k, l = 2n + 1$  nieznikające powyżej temperatury Néela. Wartości  $jF^2$  dla tych maksymów są w granicy błędu identyczne dla różnych próbek i metod pomiaru. Przyjęto więc założenie o istnieniu nadstruktury krystalicznej za najbardziej prawdopodobne. Sugestię pracy [26] o obecności  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  w badanych próbkach należy odrzucić ze względu na nieobecność na neutronogramach  $\text{BiFeO}_3$  innych maksymów pochodzących od tej fazy. Należy także uznać za mało prawdopodobne, aby próbki z różnych źródeł miały dokładnie tę samą ilościowo i jakościowo ilość domieszki. Pozostawanie maksymów  $h, k, l = 2n + 1$  dla  $T > T_n$  nie można także wytłumaczyć niejednorodnością ogrzania próbki. Całkowite znikanie maksymów 111 i 111 dla  $T = 450^\circ\text{C}$ , świadczy o całkowitym zlikwidowaniu uporządkowania magnetycznego, jakie istniało poniżej temperatury  $T_n = 370^\circ\text{C}$ .

Po zakończeniu pomiarów i obliczeń w trakcie pisania niniejszej rozprawy, ukazała się praca J.A. Tomasz - polskiego i in. dotycząca otrzymywania małych, około 1mm



monokryształów  $\text{BiFeO}_3$  [30]. Praca ta jest głównie poświęcona otrzymaniu monokryształów  $\text{BiFeO}_3$ . Opisano w niej szczegółowo sposób hodowania kryształów oraz wydzielenia ich w czystej formie. Autorzy oświadczają w pracy, że na swoich rentgenogramach nie znaleźli refleksów nadstrukturalnych. Nota bene przytoczony w publikacji jedyny rentgenogram nie posiada wskaźników refleksów, w tym stanie rzeczy trudno ustosunkować się do wyników tej pracy. Gdyby jednak rzeczywiście badania rentgenograficzne wykazały nieobecność ~~nimi~~ nadstrukturalnych to wskazywałoby to na istnienie innego uporządkowania magnetycznego w temperaturach wyższych niż  $370^\circ\text{C}$ , jednakże ani zależność podatności magnetycznej od temperatury ani badanie efektu Mössbauera w  $\text{BiFeO}_3$  aż do temperatury  $600^\circ\text{C}$  nie potwierdzają tej sugestii.

#### IV. METODA CZASU PRZELOTU W NEUTRONOGRAFICZNYCH BADANIACH STRUKTURALNYCH.

Pierwsze doświadczenie metodą czasu przelotu przeprowadzono w Świerku /I.1/ w 1963r. Obecnie metoda czasu przelotu stosowana jest w kilku ośrodkach na świecie. Należy tu wymienić doświadczenie prowadzone w National Reactor Testing Station, Idaho Falls, USA przez R.M. Bruggera i in. [31], który zastosował metodę czasu przelotu do badań struktury magnetycznej hematytu oraz  $KNO_3$  pod wysokimi ciśnieniami. Również L.H. Schwartz [32] z North Western University w Evaston, USA, przeprowadził wstępne eksperymenty metodą czasu przelotu. B.Buras i A.Holas w pracy [14] podali podstawowe wzory na zdolność rozdzielczą i natężenie w metodzie czasu przelotu. Ostatnio B.Buras dyskutował możliwość jednoczesnych badań struktury i dynamiki sieci krystalicznej metodą czasu przelotu [33]. A.Holas przedyskutował rolę kolimatorów w metodzie czasu przelotu [34] oraz zjawisko ogniskowania w tej metodzie [35]. Metoda czasu przelotu została również opisana w książce A.Izumowa i R.Ozerova: Neutronografia Magnetyczna [36].

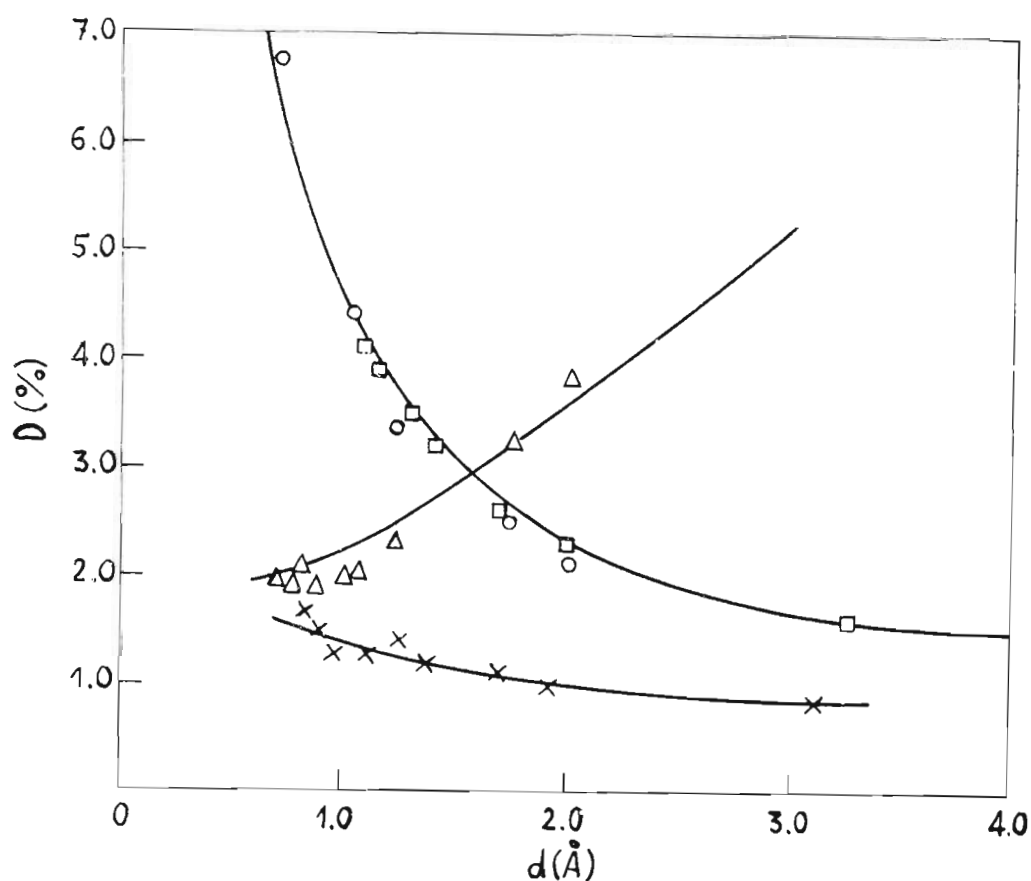
W tabeli XI przedstawiono zdolności rozdzielcze w przypadku próbek proszkowych uzyskane dla różnych spektrometrów czasu przelotu i porównano je z wynikami otrzymanymi przy IBR.

T a b e l a X I

		$\sigma_{y_2}(d) [\%]$					
$d/\dot{A}$	IBR	"EWA" B. Buras i in. [12]	B. Lebech K. Mikke [37]	R. M. Brug- ger [31]	L. H. Schwarz [32]		
		3000/min	6000/min	3000/min	6000/min		
1	1,3	-	3,0	3,2	2,1	3,1	4,2
2	1,0	-	-	1,8	1,2	1,7	2,2
3	1,0	2,5	-	1,6	1,3	-	1,8
4	0,95	-	-	-	-	-	1,5

Zestawienie przytoczone w tabeli XI świadczy o tym, że najlepsze zdolności rozdzielcze w metodzie czasu przelotu otrzymano przy reaktorze impulsowym IBR.





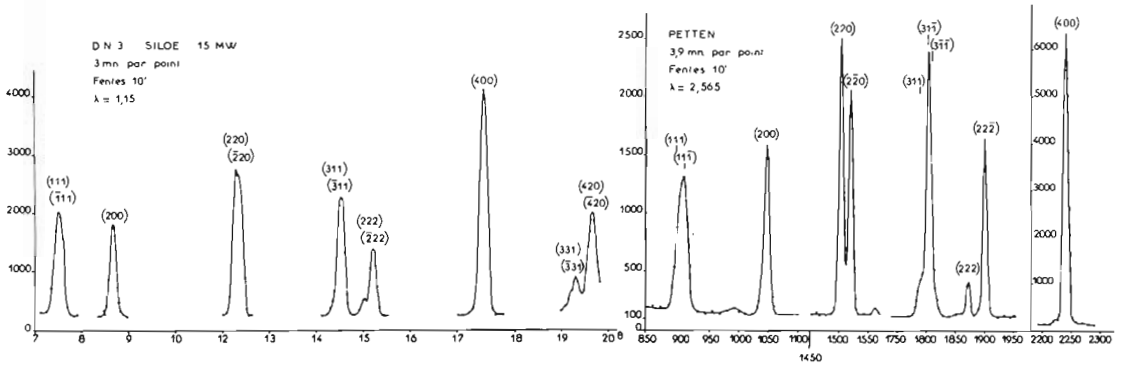
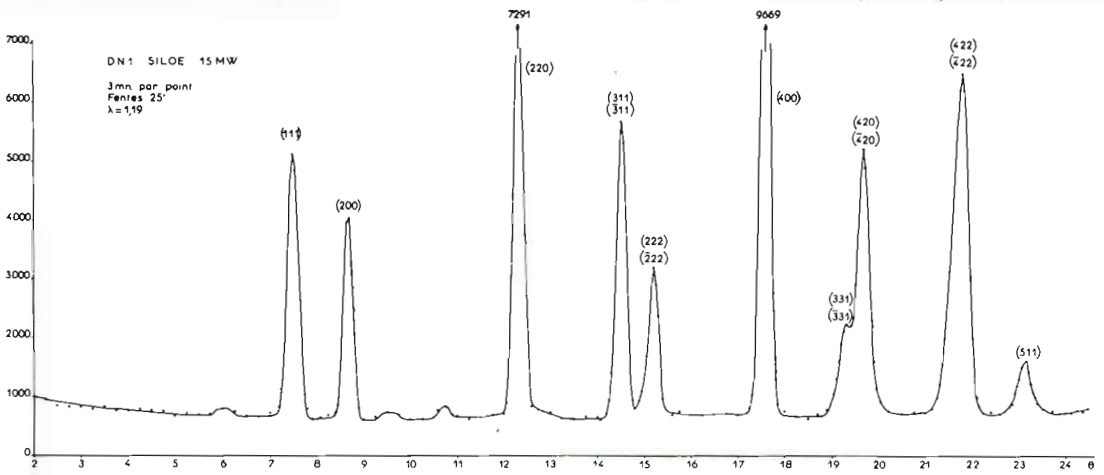
Rys.41 Wykres zdolności rozdzielczej spektrometrów;

- x - zdolność rozdzielcza spektrometru czasu przelotu przy reaktorze IBR.
- , o - zdolność rozdzielcza spektrometru czasu przelotu [32] . □ - proszek Ge, o - proszek Ni.
- Δ - zdolność rozdzielcza spektrometru w konwencjonalnej metodzie Debye'a Scherrera [32] dla proszku Ni .

Na rys.41 przedstawiono wyniki S.H.Schwartz'a z naniesionymi zdolnościami rozdzielczymi z reaktora IBR. Zdolności rozdzielcze otrzymane przy reaktorze IBR w przedstawionym zakresie odległości międzypłaszczyznowych, są lepsze zarówno od zdolności rozdzielczych uzyskanych metodą czasu przelotu jak i na dwuosiowym spektrometrze S.H.Schwartz'a [ 32 ] .

W celu sprawdzenia zdolności rozdzielczych uzyskiwanych na dwuosiowych spektrometrach G.Roult wykonał szereg eksperymentów /przy reaktorach DN1 Siloe DN3 Siloe i Petten/ stosując naszą próbkę  $\text{BiFeO}_3$ . Próbką tą była jedną szóstą próbki używanej w pomiarach w punkcie III. Na rys.42 przedstawiono wyniki G.Roulta [ 38 ] . Jak widać z przytoczonych neutronogramów, nawet stosując dziesięciominutową kolimację i  $\lambda_0 = 2,565 \text{ \AA}$ , nie uzyskano rozszczepienia romboedrycznego maksimumów dyfrakcyjnych  $111$  i  $1\bar{1}1$ , uzyskano natomiast rozszczepienie całkowite pików  $222$   $2\bar{2}2$  . Dane doświadczalne uzyskane metodą konwencjonalną są więc niewystarczające do określenia <sup>bezpośredniego</sup> kierunków momentów magnetycznych jonów  $\text{Fe}^{+3}$  w strukturze  $\text{BiFeO}_3$  .

Z przytoczonych danych wynika, że pod względem zdolności rozdzielczej dla dużych odległości międzypłaszczyznowych, metoda czasu przelotu jest metodą unikalną.



Rys.42 Neutronogramy  $\text{BiFeO}_3$  otrzymane metodą konwencjonalną w pracy [38].



## V. PODSUMOWANIE

Celem niniejszej pracy było przystosowanie reaktora impulsowego IBR do badań strukturalnych. Nowa metoda badań strukturalnych zaproponowana przez P.A.Egelstaffa [3] i Ringo [2] <sup>o</sup> opracowana przez B.Burasa [4] była jedyną znaną metodą, przy pomocy której można było prowadzić badania strukturalne przy reaktorze impulsowym. Średnia moc reaktora impulsowego /1kW/ była w tym okresie 2000 razy mniejsza od <sup>mocy</sup> reaktora WWRs "EWA" w Świerku. Udana eksperyment otrzymania metodą czasu przelotu neutronogramu substancji proszkowej [4] spowodował, że zdecydowano się rozpocząć badania strukturalne metodą czasu przelotu przy reaktorze IBR. W tym celu zbudowano spektrometr czasu przelotu. Rozwiązano przy tym takie problemy charakterystyczne dla reaktora impulsowego jak: osiągnięcie symetrycznej linii neutronów termicznych wychodzących ze spowalniacza, zbudowanie detektora do szerokokątnego kolimatora " $\pi/2$ ", oraz przesunięcie widma neutronów termicznych w stronę fal długich przez chłodzenie spowalniacza. Wobec tego, że wyprowadzony przez B.Burasa [5] wzór na natężenie maksimum dyfrakcyjnego / $nkl$ / w metodzie czasu przelotu nie uwzględniał takich czynników jak czynnik Debye'a - Wallera i absorpcji w próbce należało w celu prowadzenia analizy strukturalnej metodą czasu przelotu rozwiązać te problemy metodyczne. W pracy określono rolę tych czynników w obrazie dyfrakcyjnym, otrzymanym metodą czasu przelotu, i podano sposób eksperymentalnego wyznaczenia współczynnika absorpcji próbki.

Do prowadzenia analizy strukturalnej metodą czasu przelotu konieczna była znajomość widma neutronów padających na próbkę. Zastosowano dwie metody wyznaczania widma. Metodę bezpośredniego pomiaru widma neutronów wychodzących z reaktora oraz metodę wyznaczenia widma na podstawie neutronogramów substancji o znanej strukturze krystalicznej.

Otrzymano szereg neutronogramów substancji o znanej strukturze krystalicznej. Neutronogramy badanych substancji posiadały dużą liczbę rozdzielonych refleksów, oraz dobre natężenie. Następnie przeprowadzono analizę strukturalną tych substancji. Z analizy tej wynikało, że metoda czasu przelotu przy reaktorze IBR może służyć jako metoda neutronograficznych badań strukturalnych.

Pomyślne zakończenie powyższego etapu pozwoliło na zastosowanie metody czasu przelotu do badania struktury żelazianu bizmutu, Metoda czasu przelotu zastosowana do badania struktury  $\text{BiFeO}_3$  pozwoliła na wyznaczenie kierunków momentów magnetycznych jonów  $\text{Fe}^{+3}$ , a uzyskane natężenia refleksów pozwoliły na <sup>za</sup> proponowanie modelu struktury krystalicznej tego związku.

<sup>Wyniki</sup>  
~~Ważni~~ki doświadczalne jakie otrzymano przy reaktorze impulsowym są dotychczas wynikami posiadającymi najlepszą zdolność rozdzielczą, zarówno jeśli chodzi o pozostałe spektrometry czasu przelotu jak i dwuosłowe spektrometry krystaliczne. Duża zdolność rozdzielcza zbudowanego spektrometru czasu przelotu pozwoli zapewne na rozwiązanie w przyszłości szeregu problemów niedostępnych dla zwykłych spektrometrów.

## WYKAZ LITERATURY

1. J.Leciejewicz, I.Padło Naturwiss 16 , 373 /1962/
2. G.R.Ringo, Handbuch der Physik, XXXIII, p 590/1957//
3. P.A.Egelstaff, Proceedings of the Symposium on  
Neutron Time-of-Flight Methods, EANDC, Saclay p.69 /1961/
4. B.Buras, J.Leciejewicz, Nukleonika 8, 75 /1963/
5. B.Buras, Nukleonika 8 , 259 /1963/
6. W.Turczyn, Miedlennyje nejtrony, Moskwa /1964/
7. A.C.Dariewski, T.A.Maczechina, S.Nabywaniec, I.Sosnowska,  
J.Sosnowski, Raport No 2411/1965/ ZIBJ Dubna, ZSRR
8. V.V.Nitc, I.Sosnowska, J.Sosnowski, Raport No 1614/1964/  
ZIBJ Dubna, ZSRR
9. V.V.Nitc, Z.G.Papułowa, I.Sosnowska, J.Sosnowski,  
Solid State Physics, USSR, 6 , 1370 /1964/
- 10.V.V.Nitc, I.Sosnowska, J.Sosnowski, F.L.Shapiro,  
Raport No 2081 /1965/, ZIBJ Dubna, ZSRR
- 11.B.Buras, J.Leciejewicz, V.V.Nitc, I.Sosnowska,  
J.Sosnowski, F.L.Shapiro - Proceedings of the Third V.N.  
Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy,  
Geneva /1964/ 7, p.447.
- 12.B.Buras, J.Leciejewicz, phys.stat.sol. 4, 349 /1964/
- 13.W.W.Golikow, A.Szkatuła, A.Szymczak - Pribory i Technika  
Eksperymentu 2, 59 /1963/
- 14.B.Buras, A.Holas, Raport No 745/II/PS/1966/ Instytut  
Badań Jądrowych, Świerk, Polska.
- 15.A.I.Mirkin, Sprawocznik po rentgenostrukturnom analizu  
polikrystałow, Moskwa, /1964/
- 16.G.E.Bacon, Neutron Diffraction, Oxford, /1955/



17. A.I.Kitajgorodskij, Rentgenostrukturnyj analiz,  
Moskwa, /1950/
18. J.N.Wieniewcew, G.S.Żdanow, S.P.Sołowjow, E.W.Bezus,  
W.W.Iwanowa, S.A.Fiednow, A.G.Kapyszew, Kristalografia  
5, 620, /1960/.
19. A.I.Zasławskij, A.G.Tytow, DAN ZSRR, 135, 815, /1960/
20. S.W.Kisjelow, R.P.Ozerow, G.S.Żdanow, DAN ZSRR  
145, 1255, /1962/
21. S.W.Kisjelow, A.H.Kszniakina, R.P.Ozerow, G.S.Żdanow,  
fiz.twior.tieża 5, 3312, /1963/
22. J.A.Tomaszpolskij, J.N.Wieniewcew, G.S.Żdanow,  
Kristalografia, 9, 846, /1964/, DAN ZSRR 153, 6, /1963/
23. W.P.Piahtij, E.I.Malcew, D.M.Kaminker, Izwiestia  
Akademii Nauk ZSRR, seria fizyczna, 28, 436 /1964/
24. K.P.Mitrofanow, Praca doktorska, Uniwersytet Moskiewski  
/1965/
25. I.Sosnowska, J.Sosnowski, S.W.Kisielow, R.P.Ozierow  
Inelastic Scattering of Neutrons, Bombay IAEA  
Symposium II, p.513 /1964/.
26. J.E.Roginskaja, J.A.Tomaszpolskij, J.N.Wieniewcew,  
J.N.Pietrow, G.S.Żdanow, Żurnal eksperymentalnoj  
i teoreticzeskoj fizyki nr.1 /1966/
27. H.Lipson, W.Cochran, The Determination of Crystal  
Structures, London /1953/
28. W.M.Judin, Izwiestia Akademii Nauk ZSRR, seria  
fizyczna, 29, 1035, /1965/
29. I.Sosnowska, J.Sosnowski, S.W.Kisielow, A.N.Kshniakina,  
R.P.Ozierow, Raport No 2653, ZIBJ, Dubna ZSRR
30. J.A.Tomaszpolski, W.M.Skorikow, J.N.Wieniewcew,  
E.I.Speranska, Izwiestia Akademii Nauk ZSRR, seria  
nieorganiczne materiały, 2 No 4, 707 /1966/

31. R.M. Brugger, R.B. Bennion, T.G. Worlton, E.R. Peterson,  
Panel on Research Applications of Repetitively-Pulsed  
Reactors and Boosters, Dubna, /1966/ IAEA, paper No3,  
w druku.
32. L.H. Schwartz, Nucl. Instr. and Methods 42, 82 /1966/
33. B. Buras, Raport No 702/II/PS, Instytut Badań Jądrowych,  
Świerk.
34. A. Holas, Raport No 747/II/PS /1966/ Instytut Badań  
Jądrowych, Świerk, Polska
35. A. Holas, Raport No 742/II/PS/1966/ Instytut Badań  
Jądrowych, Świerk
36. Y.A. Izumow, R.P. Ozierov, Magnitnaja Niejtronografija  
Izdatielstwo "Nauka" s.287, Moskwa, 1966
37. B. Lebech, K. Mikke, VII Międzynarodowy Kongres  
Krystalografii, referat 7.21, w druku
38. G. Roullet, Note Interne DN/66-2, Centre d'Etudes Nucleaires  
de Grenoble, 1966.
39. G.E. Blochin, D.I. Blochinew i in. Atomnaja  
Energia 10, 437, 1961/.