

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МНОГОКРАТНОГО МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОСТИ ВТСП-КЕРАМИК

Ю. Г. Абов, Ю. И. Смирнов, Д. С. Денисов, Н. О. Елютин,
С. К. Матвеев, А. О. Эйдлин

Методом двухкристального нейтронного спектрометра исследовано многократное малоугловое рассеяние нейтронов на порах образцов ВТСП-керамик составов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$. Определены размеры пор, а также их совокупный удельный объем.

Особенностями керамических соединений, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП), являются интенсивный обмен кислородом с внешней средой [1] и малая по сравнению с критической величина магнитного поля, проникающего внутрь поликристаллического образца [2]. Оба этих явления обусловлены неоднородным распределением сверхпроводящей фазы в керамике, в частности наличием в ней пор. Проведенное в [3] комплексное исследование механизма газового обмена ВТСП-керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с внешней средой позволило сделать вывод о том, что поры связаны между собой и поверхностью системой каналов, причем поверхность пор сильно изрезана и может рассматриваться как фрактал. Измерения по методу малоуглового рассеяния, выполненные с разрешением $\Delta q = 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ в диапазоне переданных импульсов нейтронов $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < q < 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, позволили получить только нижнюю оценку характерного размера пор $R_{\min} = 1200 \text{ \AA}$. Для получения более точных количественных характеристик, очевидно, требовалось продвижение в область $q < 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, что возможно при использовании двухкристального спектрометра [4].

В настоящей работе методом малоуглового рассеяния нейтронов изучались ВТСП керамики составов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$ с целью определения характерных размеров и концентраций пор. Для исследования использовались те же образцы керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, что и в [3]. Образцы состава $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$ были получены путем отжига смеси оксидов висмута, свинца, меди, а также карбидов стронция и кальция в интервале температур от 700 до 840 °С с последующим прессованием и термической обработкой в интервале температур от 800 до 930 °С с закалкой на воздухе в каждом цикле [5]. Критическая температура составила 94.5 К, что примерно на 10 К выше значения, получаемого для образцов с нормальным содержанием висмута. Образцы обоих составов представляли собой плоскопараллельные прямоугольные пластины различной толщины.

Измерения проводились по методу двухкристального спектрометра (см. схему на рис. 1, а), позволяющему исследовать рассеяние нейтронов с переданными импульсами $q \approx 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$. На рис. 1, б представлены измеренные спектры рас-

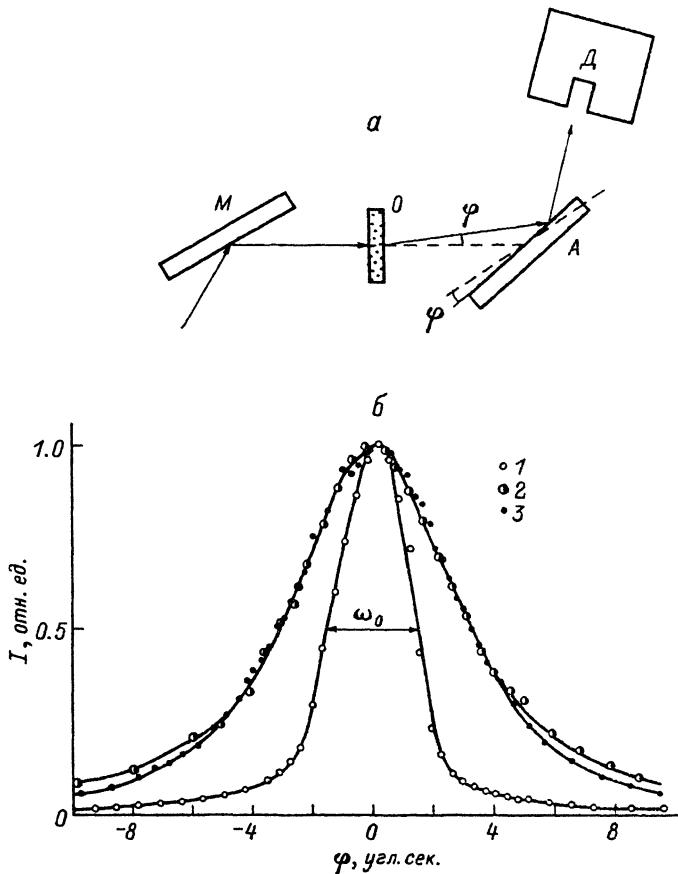


Рис. 1. Проведение малоуглового эксперимента на двухкристалльном нейтронном спектрометре.

a — схема опыта. *M*, *A* — кристаллы монохроматора и анализатор соответственно; *D* — детектор нейтронов; *O* — образец; φ — угол отклонения нейтрона от первоначального направления в горизонтальной плоскости после прохождения через образец и угол поворота кристалла—анализатора; *b* — приведенные к одной интенсивности угловые распределения интенсивности нейтронов, измеряемые с помощью двухкристалльного спектрометра. 1 — инструментальная кривая прибора; 2 — распределение, полученное при измерении рассеяния на образце керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ толщиной $L = 0.69$ мм; 3 — кривая рассеяния, измеренная для образца $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$ толщиной $L = 1.0$ мм.

сеянных нейтронов для самых тонких образцов керамики ($L = 0.69$ мм для состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $L = 1$ мм для состава $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$), а также инструментальная кривая прибора. Как видно из этого рисунка, угловые распределения однородно уширены по сравнению с инструментальной кривой, что указывает на то, что для данных образцов выполняется по крайней мере условие $L/l \geq 1$, где l — длина свободного пробега нейтронов. В противном случае, когда толщина образца сравнительно мала по отношению к длине свободного пробега, значительная часть нейтронов не испытывает рассеяния на образце, и, таким образом, в угловом распределении нейтронов после образца выделяется центральный пик с шириной, как у инструментальной линии, отвечающий нерассеянным нейтронам. Из-за хрупкости керамики невозможно существенное уменьшение толщины образцов с целью выполнения стандартного для малоугловых экспериментов условия $L/l \ll 1$. Поэтому для интерпретации экспериментальных результатов была использована теория многократного малоуглового рассеяния [6]. Ранее выводы этой работы проверялись в опытах по рассеянию нейтронов на квазимонодисперсных порошках Al, проведенных в методике двухкристалльного спектрометра [7].

Было достигнуто удовлетворительное согласие между средними размерами гранул, рассчитанными из результатов по многократному малоугловому рассеянию нейтронов, и данными, полученными с помощью микрофотографий.

1. Элементы теории многократного рассеяния и методика расчетов

В [6] анализировался случай многократного малоуглового рассеяния на совокупности достаточно разреженных компактных однородных монодисперсных частиц, случайным образом распределенных в пространстве. В случае сферических частиц было получено выражение для углового распределения интенсивности рассеянных нейтронов в зависимости от толщины образца, справедливое при выполнении условия $L/l \gg 1$

$$I(\Theta, L) = \frac{S}{2\pi} \int_0^{\infty} x dx J_0(x\Theta) \exp \left\{ - \left(1 - \frac{\sigma_x}{\sigma_0} \right) \frac{L}{l} \right\}, \quad (1)$$

$$\sigma_x = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \Theta d\Theta J_0(x\Theta) \sigma(\Theta), \quad \sigma_0 = \sigma_{x=0}, \quad (2)$$

где $\sigma(\Theta)$ — дифференциальное сечение рассеяния на сфере, а S — «освещаемая» площадь образца. При этом найдено удобное для расчетов приближение величины σ_x

$$\sigma_x = \sigma_0 + \frac{R^2 \alpha^2}{2} \left\{ \frac{x\Theta_0}{8} \ln \frac{x\Theta_0}{4} + L^2 \frac{(x\Theta_0)^2}{9\pi} \right\}. \quad (3)$$

Здесь $\alpha = 4\pi(1-n)R/\lambda$ — набег фазы, приобретаемый нейтронами при прохождении через неоднородность с радиусом R (λ — длина волны, n — коэффициент преломления нейтронов), $\Theta_0 = \lambda/2\pi R$ (в случае дифракции Θ_0 — это характерный угол отклонения нейтрона от первоначального направления в единичном акте рассеяния). Наконец, σ_0 описывается выражением

$$\sigma_0 = \frac{R^2}{2} [1 - 2 \sin \alpha / \alpha - 2(\cos \alpha - 1) / \alpha^2] = \sigma_{\text{tot}} / 4\pi, \quad (4)$$

где σ_{tot} — полное сечение рассеяния на сфере. Приближение (3) справедливо как для $\alpha \ll 1$ (случай дифракции), так и для $\alpha \gg 1$ (рефракция). Подынтегральное выражение в формуле (1) при подстановке σ_x из (3) является монотонно убывающей функцией в области значений $0 < x < x_{\text{max}}$. При $x > x_{\text{max}}$ подынтегральное выражение монотонно растет, однако этот рост фиктивный и связан с приближенным характером формулы (3). В качестве верхнего предела интегрирования ниже выбиралось значение x_{max} , определяемое расчетным путем. При этом погрешность вычисления $I(\Theta, L)$ составляет величину порядка $\exp(-L/l)$. Отсюда, в частности, видно, что точность расчетов, согласно (1)–(3), падает при небольших значениях L/l и в этом случае необходимо введение ряда поправок.

При определении параметров рассеивающей системы из теории [6], безусловно, наиболее информативен сравнительный анализ экспериментальных и расчетных кривых $I(\Theta, L)$ в возможно более широком диапазоне углов рассеяния Θ и толщин образцов L . Однако такой путь требует очень тщательно проведенного эксперимента и довольно сложных численных расчетов. В [6] рассмотрены возможности получения количественной информации из экспериментальных данных при исследовании зависимости ширины на полувысоте угловых распределений

рассеянных нейтронов ω от толщины образца. При этом ширина может быть определена с хорошей точностью в связи с высокой интенсивностью нейтронов, рассеянных в диапазон углов $-\omega/2 \leq \Theta \leq \omega/2$. Как показано в [6], функция $\omega(L^{1/2})$ имеет положительные первую и вторую производные во всем диапазоне толщин. Таким образом, касательная к $\omega(L^{1/2})$, проведенная в любой точке кривой, отсекает на оси ординат ненулевой отрезок (ненулевая отсечка). Положительное значение второй производной обусловлено тем фактом, что при $\Theta \gg \Theta_0$ дифференциальное сечение рассеяния на компактных частицах ведет себя как $\sigma(\Theta) \sim \Theta^{-4} + 0(\Theta^{-5})$, т. е. существованием поправки к приближению Порода, пропорциональной Θ^{-5} [8]. Согласно [6], по значениям тангенса угла наклона касательной к кривой $\omega(L^{1/2})$ и величины отсечки можно определить два параметра, характеризующих рассеивающую систему, например характерный размер и концентрацию неоднородностей. Но так как зависимость $\omega(L^{1/2})$ нелинейна, то при определении величины наклона и отсечки из экспериментальных данных имеется неустранимая неопределенность.

Функция $\omega_{R,c}(L^{1/2})$ может быть рассчитана из формул (1)–(3) для определенных значений параметров R и c , где c – совокупный удельный объем неоднородностей. Таким образом, обратная задача определения этих параметров из экспериментальных данных сводится к решению системы из m уравнений $\omega_{R,c}(L_j^{1/2}) = \omega_3(L_j^{1/2})$, где ω_3 – экспериментальное значение ширины кривой рассеяния, измеренное с некоторой погрешностью при толщине L_j образца; j – номер экспериментальной точки; m – их количество. В принципе для вычисления R и c достаточно двух экспериментальных точек. Однако достигаемая при этом точность может оказаться неудовлетворительной. Кроме того, необходимость измерения большого количества точек связана с проверкой адекватности применяемой модели рассеивающей системы и реальной структуры образца. Как упоминалось выше, используемые выражения для $I(\Theta, L)$ и соответственно расчетные зависимости $\omega(L^{1/2})$ справедливы в случае монодисперсных неоднородностей. При наличии распределения частиц по размерам вид этих зависимостей может оказаться другим, что обсуждается ниже.

В модели монодисперсных неоднородностей в работе был реализован следующий относительно простой и наглядный алгоритм определения R и c из экспериментальных данных. Вначале, используя (3), а также выражая длину свободного пробега l через радиус неоднородностей R и их совокупный удельный объем в образце c , перепишем (1)–(2) в более удобном для расчетов виде

$$I(\Theta, L) = \frac{S}{2\pi} \int_0^{\infty} x dx J_0(x\Theta) \exp\left\{\frac{3}{2} \frac{f(x\Theta_0, \alpha^2)}{R} cL\right\}, \quad (5)$$

$$f(x\Theta_0, \alpha^2) = \frac{(x\Theta_0)^2}{8} \ln \frac{x\Theta_0}{4} + \frac{\alpha^2 (x\Theta_0)^3}{9\pi}. \quad (6)$$

Из (5)–(6) следует, что в распределении $I(\Theta, L)$ фактическим аргументом является не толщина образца, а комбинация $L' = cL$, также имеющая размерность длины. Таким образом, при фиксированном размере неоднородностей увеличение их удельного объема в p раз приводит к такому же преобразованию закона рассеяния, как и при возрастании в p раз толщины образца. Это естественное обстоятельство, существенно уменьшающее количество необходимых расчетов и делающее их более наглядными, обусловлено тем, что вид углового распределения определяется средним количеством рассеивающих частиц на пути нейтронов в образце, которое пропорционально L' .

Далее при расчетах необходимо учесть аппаратные искажения, связанные с конечным разрешением прибора, а также с тем фактом, что с помощью

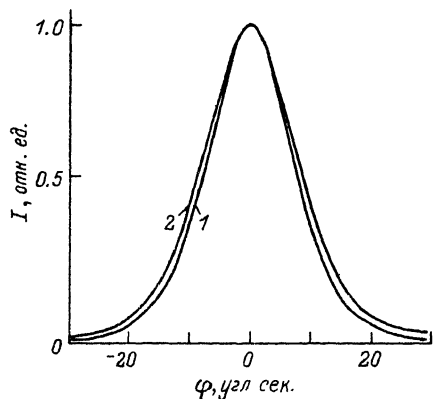


Рис. 2. Угловые распределения интенсивности рассеянных нейтронов, рассчитанные для образца керамики состава $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ толщиной $L = 4.23$ мкм, содержащего поры радиусом $R_0 = 3.5$ мкм с совокупным удельным объемом $c_0 = 6.86\%$.

1 — без учета аппаратных искажений, вносимых спецификой двухкристального спектрометра; 2 — с учетом аппаратных искажений.

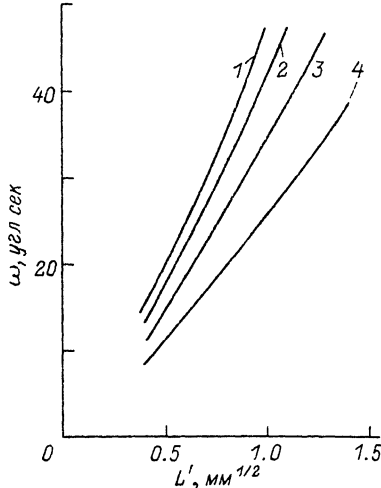


Рис. 3. Зависимость ширины ω углового распределения интенсивности рассеянных нейтронов от корня из приведенной толщины L' образца керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, рассчитанная с учетом аппаратных искажений для различных значений радиусов пор.

R , мкм: 1 — 1, 2 — 3, 3 — 5, 4 — 10.

двухкристального спектрометра фиксируются отклонения нейтронов от первоначального направления только в горизонтальной плоскости (плоскость рис. 1, а). Последнее обстоятельство можно учесть, производя усреднение распределения $I(\Theta, L)$ по вертикальной расходимости рассеянного пучка. Можно показать, что это усредненное распределение описывается следующей формулой:

$$\hat{I}(\beta, L) = \int_{-\infty}^{+\infty} I[(\gamma^2 + \beta^2)^{1/2}, L] d\gamma, \quad (7)$$

где β — угол между волновым вектором падающего на образец нейтрона и проекцией волнового вектора рассеянного нейтрона на горизонтальную плоскость. Конечное разрешение спектрометра приводит к дополнительному искажению спектра $I(\Theta, L)$, которое выражается в том, что регистрируемое угловое распределение описывается следующим соотношением [4]:

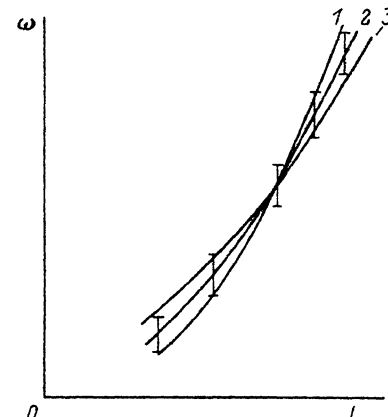
$$\bar{I}(\varphi, L) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} R(\eta) \hat{I}(\eta - \gamma) R(\gamma - \varphi) d\eta d\gamma. \quad (8)$$

Здесь $R(\eta)$ — коэффициент отражения идеального кристалла как функция отклонения η от брэгговского угла скольжения, φ — угол между отражающими плоскостями кристаллов спектрометра. Конечным разрешением спектрометра можно пренебречь, если ширина спектра рассеянных нейтронов $\omega \gg \omega_0$, где ω_0 — ширина инструментальной кривой прибора, при этом $\bar{I}(\varphi, L) \approx \hat{I}(\varphi, L)$.

На рис. 2 для сравнения представлены одно из угловых распределений, рассчитанное согласно (5)–(6), и аналогичный спектр, вычисленный с учетом (7). С помощью формул (5)–(7) могут быть рассчитаны угловые распределения $\hat{I}(\varphi, L')$ для различных значений радиуса неоднородностей и затем построены

Рис. 4. Иллюстрация процедуры подгонки расчетных зависимостей $\omega(\sqrt{L'})$ под набор экспериментальных значений $\omega_n(\sqrt{L})$.

Вертикальными отрезками обозначены экспериментальные ошибки величин ω_n ; $P(\omega_6, L_6)$ — точка в середине исследованного диапазона значений $L^{1/2}$, в которой производится совмещение расчетных кривых $\omega(\sqrt{L})$ с аппроксимирующим экспериментальную зависимость полиномом второй степени; 1, 3 — «крайние» кривые, рассчитанные соответственно для параметров R_1, c_1 и R_2, c_2 , «умещающиеся» в коридор экспериментальных ошибок; 2 — кривая, рассчитанная для параметров R_0, c_0 , отвечающая наилучшей подгонке.



зависимости $\omega(\sqrt{L'})$ при различных параметрах R . Пример таких зависимостей представлен на рис. 3. Расчеты показывают, что учет аппаратных искажений, согласно (7), наиболее существен для относительно малых значений L/l . Так, для $L/l \leq 10$ значение $\omega(\sqrt{L'})$ может превышать ширину распределения $I(\Theta, L')$ на 20—30%. С увеличением кратности рассеяния относительное угловое уширение распределения $\hat{I}(\beta, L')$ по сравнению с кривой $I(\Theta, L')$ уменьшается и при $L/l \sim 50$ составляет менее 1%. Этот факт обусловлен тем обстоятельством, что, как было показано в [7], с увеличением отношения L/l распределение $I(\Theta, L')$ стремится к нормальному. Из (7) легко показать, что если $I(\Theta, L')$ — гауссово распределение, то с точностью до нормирующего множителя $I(\Theta, L') = \hat{I}(\Theta, L')$. Как видно из рис. 3, зависимости $\omega(\sqrt{L'})$ обрываются в области относительно малых значений L' , что связано с обсуждаемой выше потерей точности формул (1) — (3).

Расчитанные кривые $\omega(\sqrt{L'})$ использовались при подгонке под экспериментальные точки согласно процедуре, иллюстрируемой рис. 4. Первоначально методом наименьших квадратов через экспериментальные точки проводится полином второй степени. На этой кривой фиксируется точка $P(\sqrt{L_6}, \omega_6)$, абсцисса которой находится в середине исследованного диапазона значений $L^{1/2}$. Далее для определения параметров R_i, c_i вычисляется семейство расчетных кривых $\omega_i(\sqrt{L})$, проходящих через точку P . При этом значение c_i определяется из соотношения $\omega_i(\sqrt{L'}) = \omega_i(\sqrt{c_i L}) = \omega_6$, а зависимость $\omega_i(\sqrt{L})$ находится посредством соответствующего изменения масштаба на оси абсцисс кривой $\omega_i(\sqrt{L'})$. Критерием качества подгонки $\omega_i(\sqrt{L})$ под экспериментальные точки может являться стандартная остаточная сумма квадратичных отклонений, рассчитанная с учетом экспериментальных погрешностей значений ширины малоугловых спектров. В результате итераций находятся три пары значений R_i, c_i ; во-первых, это R_0 и c_0 — параметры, отвечающие наилучшей подгонке, и, во-вторых, параметры R_1, c_1 и R_2, c_2 , определяющие погрешности радиуса и совокупного удельного объема неоднородностей и отвечающие двум «крайним» кривым, «умещающимся» в коридор экспериментальных ошибок (рис. 4). В описанных вычислениях учет конечного разрешения спектрометра можно произвести заменой определяемых в эксперименте значений ω_n на величину

$$\omega_n = (\omega_n^2 - \omega_0^2)^{1/2}.$$

Отправные формулы (1) — (3) были получены для случая сферических неоднородностей. Однако, как показано в [6], эти выражения остаются справедливыми и в случае частиц произвольной формы, хаотически распределенных в объеме образца, но при этом $R \approx V^{1/3}$, где V — объем неоднородности.

Эксперименты проводились на двухкристальном нейтронном спектрометре [9]. В качестве монохроматора и анализатора использовались плоскопараллельные пластины Ge, вырезанные по плоскости (1, 1, 1) из высокосовершенного монокристалла. В геометрии Брэгга для использованного отражения (1, 1, 1) при рабочей длине волны нейтронов $\lambda = 1.75 \text{ \AA}$ ширина инструментальной кривой составляла $\omega_0 = (2.9 \pm 0.2)^\circ$, что в пределах погрешности измерений совпадает со значением, рассчитанным из динамической теории дифракции [10]. Фильтрация нейтронов, отвечающих высшим порядкам отражения, осуществлялась с помощью монокристаллического кварца. Для расширения исследуемого диапазона толщин L применялись составные образцы, а также проводились измерения с различной ориентацией образцов относительно падающего пучка. Предварительно для различных участков образцов измерялась их интегральная рассеивающая способность. Проведенные эксперименты подтвердили, что применяемые образцы однородные по объему и, кроме того, образцы одного химического состава обладают одинаковой рассеивающей способностью.

Измеренные спектры рассеянных нейтронов подвергались процедуре полиномиального сглаживания по методу наименьших квадратов с выбором оптимальных параметров сглаживания согласно [11]. Из полученных угловых распределений вычитался фон, затем определялась их ширина на полувысоте ω_3 , вычислялись значения ω_n , а также их погрешности, обусловленные в основном нестабильностью шага применяемого механизма точных угловых перемещений [12]. При подгонке расчетных зависимостей под экспериментальные, согласно описанной выше процедуре, применялась следующая модель структуры исследуемой керамики: в однородной матрице образца с теоретической плотностью ρ_T , рассчитанной из данных рентгеноструктурного анализа (см. таблицу), хаотически распределены сферические поры радиусом R_0 , занимающие совокупный удельный объем c_0 . Результаты расчетов и некоторые данные об образцах приведены в таблице и на рис. 5.

Некоторые данные и результаты малоугловых экспериментов по исследуемым образцам ВТСП-керамик

Химический состав	Плотность образцов ρ , г/см ³	Плотность ρ_T , г/см ³	Радиус пор R , мкм	Совокупный удельный объем пор c , %	Длина свободного пробега нейтронов l , мм
		теория			
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	5.15	6.42	3.5 ± 0.5	7 ± 1	0.4
$\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$	4.9	6.54	1—15	—	0.6

Как видно из этой таблицы, для керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ экспериментальное значение $c_0 = (7 \pm 1)\%$ существенно меньше величины удельного объема пор $c_n = 1 - \rho/\rho_T \approx 20\%$, найденного из данных по теоретической ρ_T и реальной плотности ρ образца. Этот факт обусловлен наличием в образце относительно мелких пор с совокупным удельным объемом $\sim 13\%$. Верхняя оценка размеров этих относительно мелких пустот может быть получена из экспериментальных данных следующим образом. Можно показать, что при наличии в образце неоднородностей двух типов угловое распределение нейтронов после образца толщиной L описывается следующим соотношением:

$$I(\beta, \gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} I_1(\sqrt{x^2 + y^2}) I_2(\sqrt{(x - \beta)^2 + (y - \gamma)^2}) dx dy. \quad (9)$$

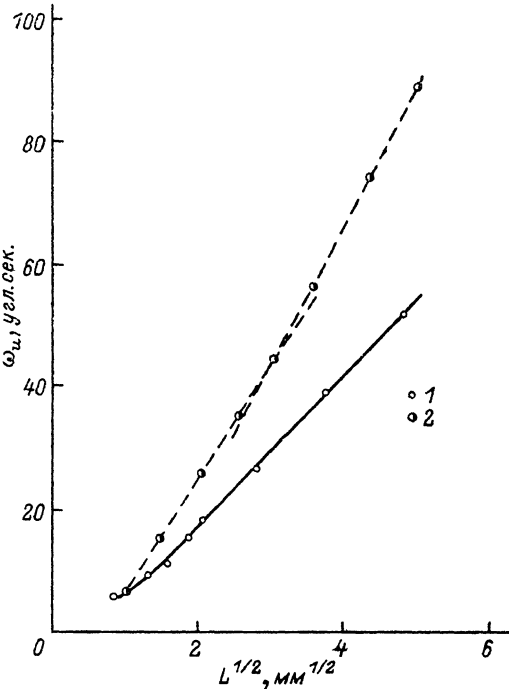
Рис. 5. Зависимость ширины угловых распределений интенсивности рассеянных нейтронов ω_n от корня из толщины образца L (кружками обозначены экспериментальные точки, ошибки менее размера кружка).

1, 2 — экспериментальные значения для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$ соответственно. Сплошная линия — результат наилучшей подгонки при $R_0 = 3.5$ мкм, $C_0 = 6.86\%$, штриховые линии — результаты линейных аппроксимаций в соответствующих диапазонах толщин.

Здесь $I_1(\Theta)$, $I_2(\Theta)$ — угол распределения интенсивности нейтронов, получаемые при прохождении через образец толщиной L , содержащий неоднородности соответственно только первого или только второго типа, угол рассеяния $\Theta = (\beta^2 + \gamma^2)^{1/2}$, где β , γ — соответственно угловые отклонения нейтронов в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Из (9), в частности, следует, что если функции $I_1 = N(0, \sigma_1)$ и $I_2 = N(0, \sigma_2)$, то результирующее распределение $I(\Theta)$ также является нормальным с дисперсией $\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2$. Расчеты показывают, что в случае керамики

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для найденных значений c_0 , R_0 экспериментальная зависимость $\omega_n(\sqrt{L})$ хорошо совпадает с теоретической кривой во всем диапазоне исследованных толщин от 0.69 мм до $L_{\text{max}} = 22.95$ мм. Так, экспериментальные спектры (рис. 6), полученные для образцов с $L = 3.37$ и $L = 22.95$ мм, демонстрируют прекрасное совпадение с угловыми распределениями, рассчитанными согласно формулам (5)–(7). При $L \leq 2$ мм наблюдается некоторое естественное расхождение между расчетными и экспериментальными кривыми, что связано с необходимостью учета конечного разрешения спектрометра, согласно (8), и потерей точности формул (1)–(3) или (5)–(6) при малых L/l . Ясно, что из-за сравнительно небольшого сечения рассеяния поры с относительно мелкими размерами должны исказить «правильную» зависимость $\omega_n(\sqrt{L})$ наиболее существенным образом в области максимальных толщин образца. При этом из (9) следует, что уширение углового спектра, связанное с их наличием, может быть существенным только при условии $L/l \geq 1$, когда сравнительно велика доля рассеянных на мелких пустотах нейтронов. В противном случае с учетом того факта, что характерные углы рассеяния на относительно мелких порах значительно превышают исследуемый угловой диапазон [3], наличие мелких пустот эффективно проявляется лишь в повышении экспериментального фона. Таким образом, полагая $L_{\text{max}}/l(R_{\text{max}}) = 1$ и $c = 13\%$, можно найти верхнюю оценку размеров относительно мелких пор, составившую $R_{\text{max}} \approx 0.1$ мкм. Полученные результаты не дают основания говорить о фрактальном характере этих неоднородностей, хотя в принципе и не противоречат выводам [3].

В отличие от керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ для керамики $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$ подгонка теоретической зависимости под экспериментальную кривую $\omega_n(\sqrt{L})$ не дала положительного результата в связи с тем обстоятельством, что для $L \geq 13$ мм кривая $\omega_n(\sqrt{L})$ начинает резко загигаться вверх. Так как рентгенографические измерения показали, что исследованные образцы явля-



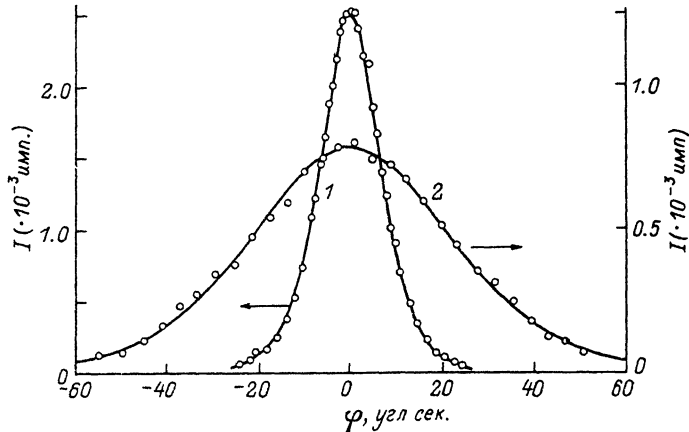


Рис. 6. Угловые распределения интенсивности рассеянных нейтронов для образцов керамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Светлые кружки — экспериментальные точки; сплошные линии — результаты расчетов для $R_0 = 3.5$ мкм, $C_0 = 6.86\%$, проведенных с учетом аппаратных искажений. 1, 2 — угловые распределения, полученные для образца толщиной $L = 3.37$ и 22.95 мм соответственно.

ются однофазными, то, согласно вышеизложенному, этот факт может быть объяснен тем, что для относительно крупных пор с размерами $R \geq 1$ мкм данная керамика характеризуется широким распределением пор по размерам. Полученные результаты позволили сделать лишь верхнюю оценку размеров крупных пустот, составившую $R \leq 15$ мкм. Для получения более точных количественных результатов необходимо проведение измерений в большем диапазоне толщин образца, что затруднительно сделать на примененном спектрометре [9] в связи с недостаточной плотностью потока нейтронов.

Проведенные исследования малоуглового рассеяния нейтронов на пустотах в поликристаллических ВТСП-керамиках составов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$ показали, что существенный объем образцов занимают относительно крупные поры с размерами $R > 1$ мкм. Поэтому для этих керамик характерны малые значения длин свободного пробега нейтронов (порядка нескольких долей мм) и в опытах на реальных образцах не удастся избежать эффектов многократного рассеяния, что при интерпретации экспериментальных результатов сделало необходимым привлечение теории многократного рассеяния. Характерные углы рассеяния на микронных неоднородностях составляют величины порядка нескольких угловых секунд, поэтому для сканирования столь узких угловых распределений рассеянных нейтронов потребовалось высокое разрешение двухкристального спектрометра. Применение двухкристального спектрометра в свою очередь обусловило необходимость учета аппаратных искажений, вызванных спецификой этой методики. В результате экспериментов установлено, что для керамики $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ характерно наличие как относительно мелких пор с размерами $R < 0.1$ мкм, так и крупных с $R = (3.5 \pm 0.5)$ мкм, причем для последних был определен совокупный удельный объем $c_0 = (7 \pm 1)\%$. В случае керамики $\text{Bi}_3\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{3.75}\text{Ca}_{2.25}\text{Cu}_4\text{O}_8$ можно считать установленным факт широкого распределения пор по размерам в диапазоне 1 мкм $< R < 15$ мкм.

За счет многократности рассеяния, как правило, теряется информация о внутренней структуре и форме неоднородностей. Тем не менее при исследовании малоуглового рассеяния нейтронов на образцах с относительно крупными неоднородностями зачастую только использованная методика позволяет получить количественную информацию о размере и концентрации неоднородностей.

Авторы благодарны Б. П. Топервергу за полезные обсуждения, а В. В. Рунову и В. Н. Фонинову — за предоставление образцов ВТСП-керамик.

Список литературы

- [1] Tu K. N., Tsuci C. C., Park S. I., Levi A. // *Phys. Rev.* 1988. V. B38. P. 772.
- [2] Maletta H., Malozemoff A. P., Gronemyer D. C., Tsuci C. C., Greene R. L., Bednorz J. G., Nulle K. A. // *Solid St. Commun.* 1987. V. 62. P. 323.
- [3] Огороков А. И., Рунов В. В., Третьяков А. Д., Малеев С. В., Топерверг Б. П. // *Препринт ЛИЯФ.* 1989. № 1526. С. 31.
- [4] Шильштейн В. П., Марухин В. И., Каланов М., Соменков В. А. // *ПТЭ.* 1971. № 3. С. 70—72.
- [5] Захарченко И. В., Кузнецов А. В., Меньшиков А. П., Фонин В. Н., Шавкин С. В. // *Сб тезисов 1-й конференции МИФИ.* М., 1990. 136 с.
- [6] Малеев С. В., Топерверг Б. П. // *ЖЭТФ.* 1980. Т. 78. № 1. С. 315—330.
- [7] Смирнов Ю. И., Пекшев П. Ю., Эйдлин А. О., Елютин Н. О., Матвеев С. К., Денисов Д. С. // *ФТТ.* 1991. Т. 33. № 8. С. 2273—2279.
- [8] Свергун Д. И., Фейгин Л. А. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние.* М.: Наука, 1986. 280 с.
- [9] Абов Ю. Г., Кулиджанов Ф. Г., Елютин Н. О., Низовой С. Н. // *ПТЭ.* 1984. № 4. С. 52—57.
- [10] Rauch H., Petraschek D. *Dinamical Neutron Diffraction — Topics in Current Physics.* Berlin—Heidelberg—N. Y., Springer Verlag, 1979. P. 303—351.
- [11] Рольбин Ю. А., Свергун Д. И., Щедрин Б. М. // *Кристаллография.* 1980. Т. 25. № 2. С. 231—239.
- [12] Красников А. В., Денисов Д. С., Елютин Н. О., Матвеев С. К., Эйдлин А. О. // *ПТЭ.* 1991. № 2. С. 82—85.

Московский

инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию

27 сентября 1991 г.