

Разработка комплементарной методики определения степени структурного разупорядочения в НТСП-материалах на основе ниобия рентгеновскими методами на синхротронном излучении

Р.Д. Светогоров¹, Я.В. Зубавичус¹, А.И. Рязанов^{1,3}, С.В. Шавкин¹, Е.В. Семенов¹, Rene Flukiger^{2,3}, Luca Bottura^{2,3}

¹Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт»

²CERN, Женева, Швейцария

³Университет Женевы, Женева, Швейцария

Введение

В связи с широким распространением источников синхротронного излучения в мире появляется все больше основанных на уникальных свойствах такого излучения методик. В частности, широкое развитие получила методика резонансной рентгеновской дифракции, которая требует для своего осуществления динамического перестроения длины волны. Методика основана на энергетической зависимости атомного фактора рассеяния вблизи края поглощения элемента [1]. Входящие в его состав аномально-дисперсионные поправки на краю поглощения претерпевают резкий скачок, что приводит к перераспределению интенсивностей некоторых дифракционных рефлексов. Данная методика обладает рядом преимуществ, которые определяют ее широкую применимость для решения различных задач кристаллографии. Резонансная дифракция может быть полезна для:

- Повышения дифракционного контраста между близкими элементами в таблице Менделеева или между различными степенями окисления одного элемента.
- Анализа сложных фазовых смесей с присутствием фаз похожего состава.
- Структурного анализа соединений, когда один элемент может занимать различные неэквивалентные кристаллографические позиции.
- Решения структуры по дифракционным данным для локализации аномально рассеивающего атома внутри элементарной ячейки.

Данная методика оказывается довольно чувствительной к заселенности позиции различными атомами, что должно обуславливать возможность ее использования при анализе степени структурного разупорядочения образцов Nb₃Sn, подвергшихся облучению высокоэнергетичными частицами [2]. Так как известно, что основными возникающими в таком случае дефектами являются антиузельные пары, когда атомы ниобия и олова обмениваются позициями [3].

Настоящая работа заключалась в разработке комплементарной методики, включающей в себя рентгеновскую дифракцию в нормальном и резонансном режиме для

прецизионного определения степени структурного разупорядочения на образцах Nb₃Sn, синтезированных проф. Рене Флюкигером, подвергшихся облучению высокоэнергетичными протонами на Курчатовском циклотроне У-150 с различными дозами облучения (от 3·10¹⁶ до 10¹⁸ p/cm²).

Резонансная дифракция

Метод аномальной дифракции основан на энергетической зависимости атомного фактора рассеяния $f(q, E)$ вблизи края поглощения элемента (подробное теоретическое описание метода дано в книге Й. Васедо [1]). В среде с поглощением он имеет следующий вид:

$$f(q, E) = f_0(q) + f'(E) + if''(E) \quad (1),$$

где q – вектор рассеяния, $|q| = 4\pi\sin\theta/\lambda$; $f_0(q)$ – независящий от энергии вклад, определяющий упругое рассеяние на отдельном атоме (томсоновское рассеяние), задается распределением электронной плотности [4]; f' и f'' – действительная и мнимая часть аномально-дисперсионной поправки, являются функциями энергии. Эти поправки резко меняются, когда энергия фотона становится близкой к той, что необходима для выбивания электрона из атома, в этом случае процессы поглощения и дифракции начинают конкурировать между собой [5]. Мнимая часть аномально-дисперсионной поправки может быть получена из эксперимента (EXAFS, XANES), она прямо пропорциональна коэффициенту поглощения:

$$\mu(E) = \sum_a \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2e^2}{mc^2} \lambda\rho_a f_a''(E) \quad (2)$$

Поправка положительна и достигает максимума в точке пикового поглощения. Действительную поправку можно получить из мнимой с помощью соотношения Крамерса – Кронига (см. например [6],[7])

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\epsilon f''(E)}{\epsilon^2 - E^2} d\epsilon \quad (3)$$

Подробное описание расчета аномально-дисперсионных поправок вблизи края поглощения дается в работах Д. Кромера и Д. Либермана [8],[9]. На рис. 1 представлено теоретическое моделирование поведения действительной и мнимой поправки, проведенной С. Сасаки [10] для L_{III} края поглощения платины. Видно, что действительная поправка

отрицательна и в точке пикового поглощения имеет минимум. В реальных измерениях зависимости имеют очень похожий вид, однако за краем поглощения наблюдаются небольшие осцилляции, обусловленные тонкой структурой.

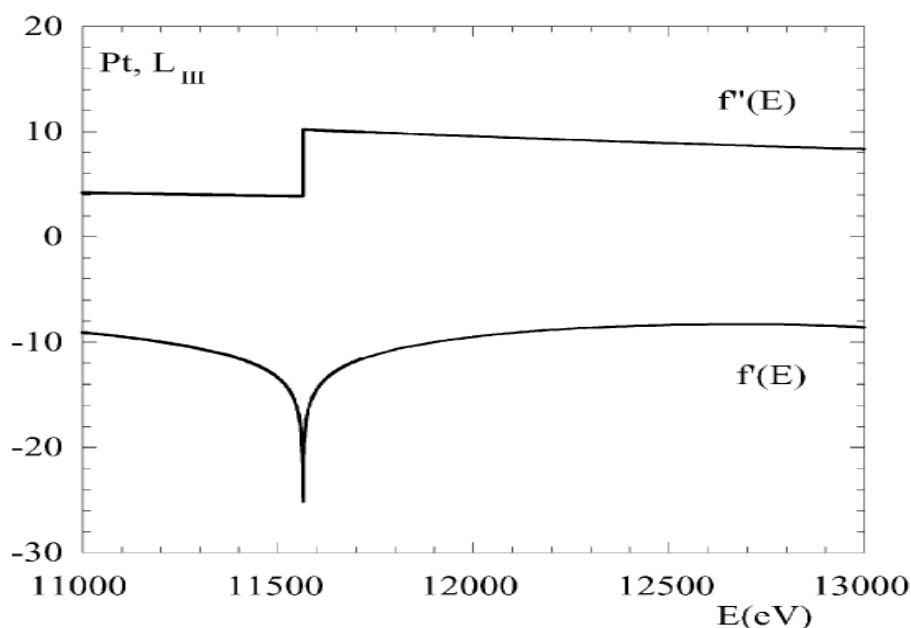


Рис. 1. Моделирование поведение аномально-дисперсионных поправок вблизи края поглощения платины, проведенное С. Сасаки [10]

Экспериментальные результаты и представление методики

Все дифракционные измерения проводились на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения в геометрии Дебая-Шеррера (на просвет) с помощью двумерного детектора FujiFilm Imaging Plate [11]. Эксперименты в нормальном режиме проводились на длине волны 0.68886 Å (17998.4 эВ), в резонансном режиме – вблизи края поглощения ниобия.

Поскольку применяемые дозы протонного облучения недостаточны, чтобы вызвать сильные структурные искажения [12] потребовалась новая методика определения параметра порядка P , связанного с заселенностью атомами олова ниобиевой позиции соотношением $P=1 - S_{Sn2}/0.25$ и являющегося критерием степени разупорядочения образца. Одним из составляющих новой методики стал т.н. прямой метод, заключающийся, во-первых, в моделировании поведения рефлекса (110), в зависимости от параметра порядка для разных энергетических точек и, во-вторых, в экспериментальном наблюдении значений этой интенсивности для использованных значений энергии. На рис. 2 показан график теоретически рассчитанной зависимости интенсивности от параметра порядка. Точность данного метода повышается при приближении к краю поглощения ниобия, так как при этом

интенсивность дифракционного пика (110) растет примерно в три раза, что резко повышает контраст между упорядоченным и разупорядоченным образцом.

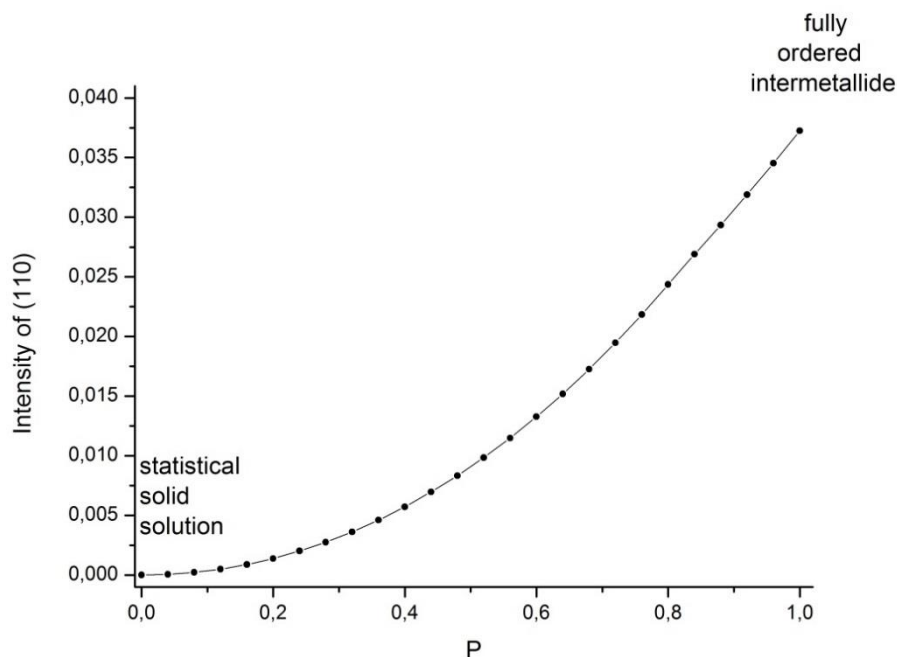


Рис. 2. Теоретически рассчитанная зависимость интенсивности рефлекса Nb_3Sn 110 от параметра порядка

Данный метод обладает рядом преимуществ, основным из которых является его относительная простота, главным недостатком – не самая высокая точность, обусловленная среди прочего тем, что необлученный образец в нем принимается за полностью упорядоченный. Это необходимо потому, что в экспериментах наблюдаемые значения интенсивности оказались систематически выше, чем в расчетах, что может быть обусловлено существующей текстурой образца. Соответственно возникает необходимость нормировать теоретически рассчитанную кривую на получаемое экспериментально значение интенсивности рефлекса (110) для необлученного образца.

В связи с не самой высокой точностью прямого метода было решено дополнить его еще одним. С помощью программы tkatoms были установлены теоретические зависимости интенсивности рефлекса (110) от энергии для различных значений фактора разупорядочения (рис. 3), а также от фактора заселенности олова в позиции ниобия для энергий, на которых проводились измерения (рис. 4). Все графики интенсивности от фактора заселенности хорошо описываются полиномами третьей степени, и решая кубические уравнения для экспериментально полученных значений интенсивности, можно

рассчитать S_{Sn2} для всех экспериментальных точек. Для измерения на первом этапе были выбраны два образца: необлученный порошок и одна из облученных пластин.

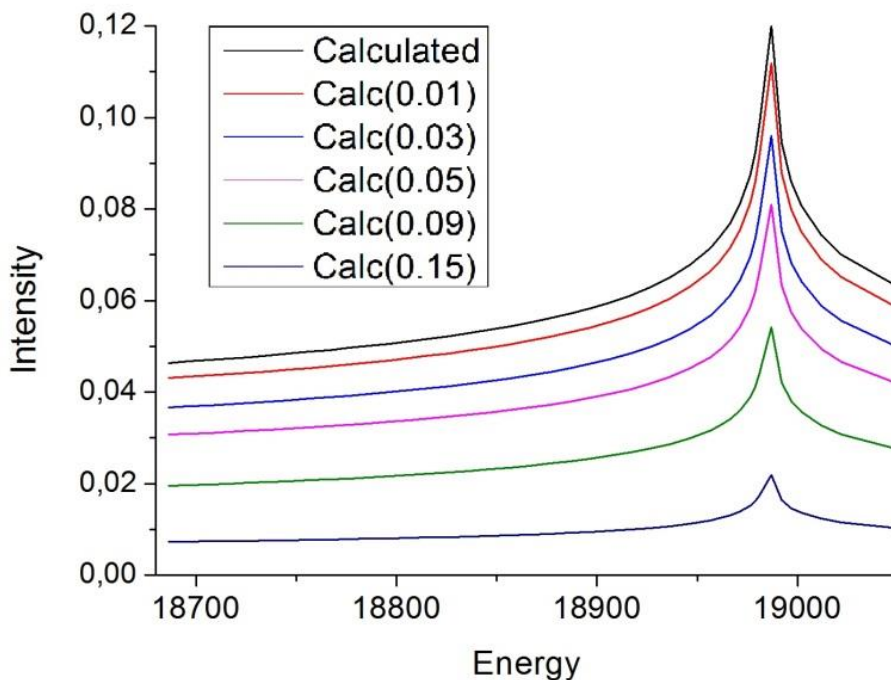


Рис. 3. Теоретически рассчитанные кривые зависимости интенсивности рефлекса (110) от энергии для различных значений S_{Sn2}

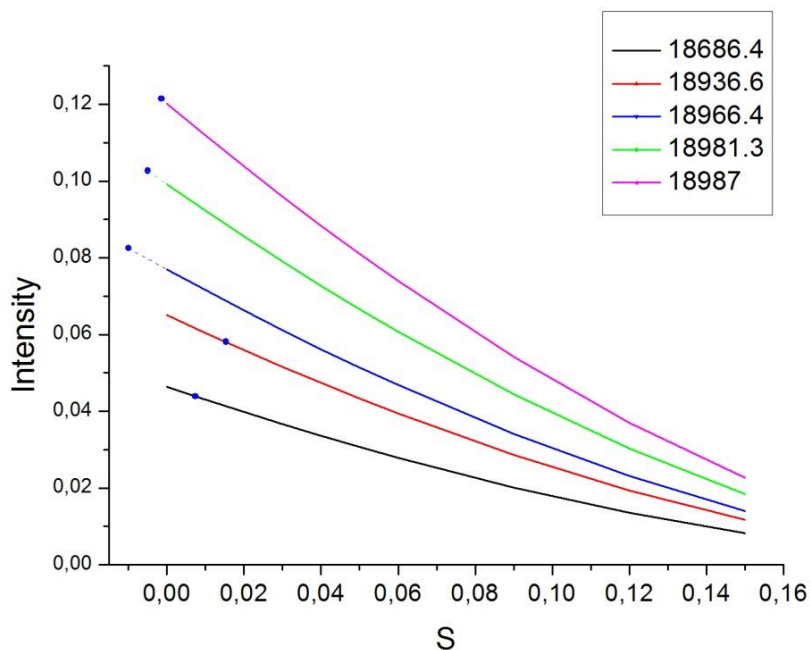


Рис. 4. Зависимость интенсивности рефлекса (110) от S_{Sn2} для пяти энергетических точек

Для необлученного образца значение S_{Sn2} составило 0.13% ($P=0.995$), что показывает наличие небольшой ошибки при принятии этого образца за полностью упорядоченный. Для облученной пластины полученное значение параметра порядка составило 0.93 ± 0.01 . На

рис. 5 показан экспериментальный график зависимости интенсивности пика (110) от энергии и теоретический расчет для случая $P=0.92$.

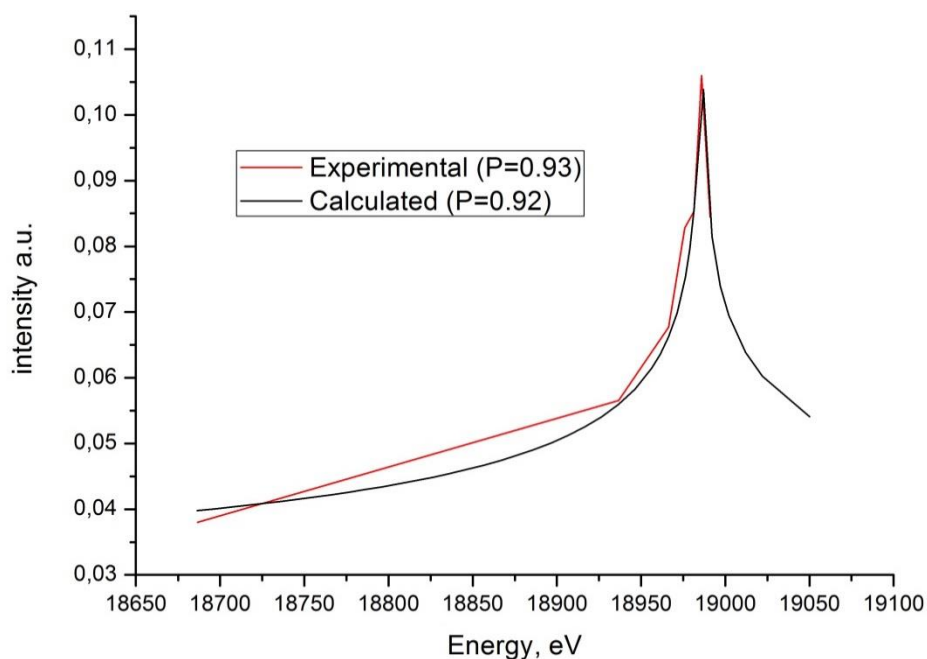


Рис. 5. Зависимость интенсивности рефлекса 110 фазы Nb_3Sn от энергии для облученного образца

Сопоставление результатов, полученных данными методами дает достаточно точную оценку значения параметра порядка. В настоящее время методика активно используется для новых серий образцов, полученных из CERN.

Литература

1. *Y. Waseda*, Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization: Atomic-Scale Structure Determination – Series in Physics Science №179. – Springer, 2002. – 214 p.
2. *Svetogorov R.D., Zybavichus Y.V., Shavkin S.V., Ryazanov A.I., Flukiger R.* - The use of anomalous scattering to probe antisite disorder in superconducting Nb_3Sn -based materials after proton irradiation // 12th Biennial Conference on High-Resolution X-Ray Diffraction and Imaging XTOP 2014. Book of abstracts – 2014 – p.188.
3. *Fahnle M.* - Atomic disorder and superconductivity in A15 materials - Journal of Low Temperature Physics. – 1982 – V. 46 – №1-2 – p. 3-25.
4. *Hodeau J.L., Favre-Nicolin V., Bos S. et al.* – Resonant diffraction - Chem. Rev.- 2001 - V. 101, 6 - p. 1843-1868.
5. *Bazin D., Guczi L., and Lynch J.* - Anomalous wide angle X-ray scattering (AWAXS) and heterogeneous catalysts - Appl. Cat. A: General – 2002 – V. 226, 1 – p. 87-113.

6. *Hoyt J., De Fontaine D., and Warburton W.* - Determination of the anomalous scattering factors for Cu, Ni and Ti using the dispersion relation - *J. Appl. Cryst.* – 1984 – V. 17, 5 – p. 344-351.
7. *Quintana J., Butler B., and Haeffner D.* - Experimentally determined anomalous scattering factors for Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Hg using the Kramers-Kronig relation - *J. Appl. Cryst.* – 1991 – V. 24, 2 – p. 184-187.
8. *Cromer D., Liberman D.* - Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X Rays – 1970 - *J. Chem. Phys.* – V. 53 – p. 1891.
9. *Cromer D., Liberman D.* - Anomalous dispersion calculations near to and on the long-wavelength side of an absorption edge – 1981 - *Acta. Cryst.* – V. A37, 2 – p. 267-268.
10. *Sasaki S.* - KEK National Laboratory for High Energy Physics - 1983 - report 83–82.
11. *Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V.* - "Structural Materials Science" end-station at the Kurchatov synchrotron radiation source: recent instrumentation upgrades and experimental results - *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* - 2009 - A 603 - p. 95-98.
12. *Светогоров Р.Д., Зубавичус Я.В., Шавкин С.В., Рязанов А.И., Flukiger R.* // Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИ-КС – 2014, сборник тезисов – с. 150.