

**Нейтронная дифракция в  
конденсированных средах**  
(РГ по научной программе реактора НЕПТУН)

В. А. Турченко  
ЛНФ ОИЯИ

## Основные задачи нейтронной дифракции

1. Фазовый состав и количественный фазовый анализ
2. Определение типа кристаллической структуры
3. Установление параметров элементарной ячейки
4. Уточнение занятости кристаллографических позиций
5. Уточнение позиций атомов (межионных расстояний, углов) и динамические смещения
6. Микроструктура (размер зерен/кристаллитов, плотность дислокаций)
7. Определение величины напряжений I, II и III рода
8. Анализ текстуры
9. Определение магнитной структуры и размера доменов

### Внешние условия

1. Температурный фактор
2. Электрическое поле
3. Магнитное поле
4. Давление
5. Газовая атмосфера

### Поликристаллические образцы

слиток



керамика



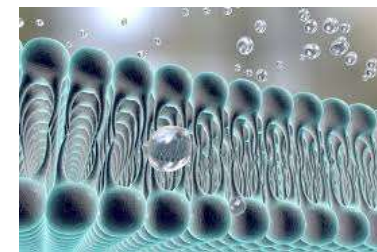
порошок



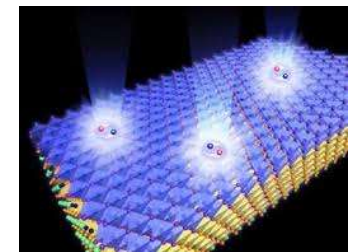
### Монокристаллические образцы



слоистые структуры



тонкие пленки (?)



## Электрохимические источники тока

(преобразование энергии химической реакции в электрическую)

Интерметаллиды

ВТСП материалы

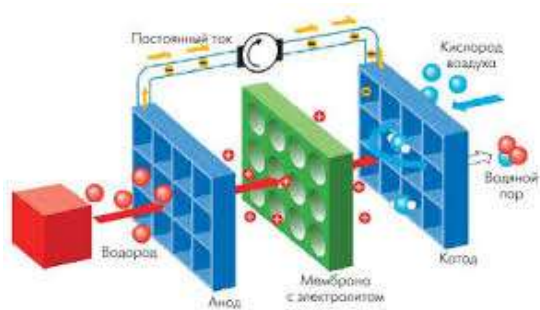
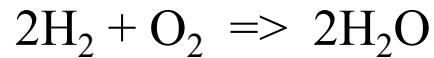
Оксидные магнитные полупроводники

Энергетическая революция (**увеличение плотности энергии**):

- уголь в ~160 раз больше дров;
- нефть в ~2 раза выше угля;
- водород в ~3 раза выше бензина;

# Электрохимические источники тока

## принцип работы H<sub>2</sub> топливного элемента



направления использования топливных элементов:

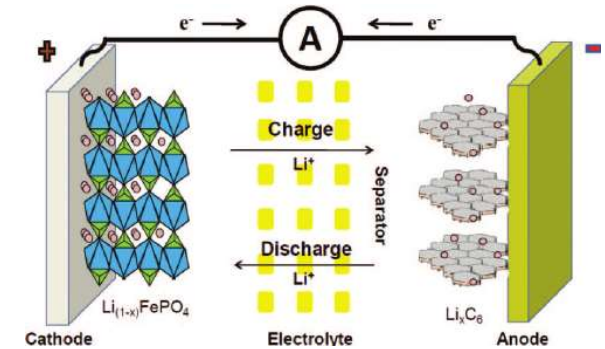
- 1) стационарная энергетика;
- 2) транспортная энергетика;
- 3) портативная энергетика;

### Преимущества:

- запасы H<sub>2</sub>;
- результат реакции: выделение H<sub>2</sub>O;
- работает, пока подаются окислитель и восстановитель;
- плотность энергии в ~120 раз больше, чем Li батарей;

конкуренция плотности энергии и ее стоимости – это инженерная проблема

## принцип работы Li-ионной батареи

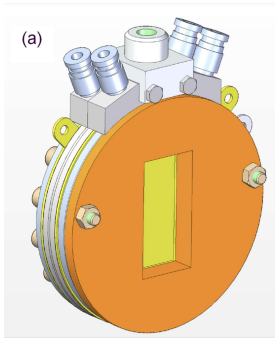


### Преимущества:

- постоянная готовность к эксплуатации;
- широкий диапазон рабочих температур – от -20 до + 50 °С;
- большой эксплуатационный ресурс ~10 лет;



## Процесс заряда никель-металлогидридного аккумулятора



**Polaris (ISIS)**

Накопление одиночного спектра ~ **30 минут**;  
 Детектор ( $135^\circ < 2\Theta < 168^\circ$ ;  $d_{\max} = 2.7 \text{ \AA}$ ;  $\Delta d/d = 0.30\%$ )

**$\beta\text{-Ni(OH)}_2$  hexagonal**  
 $a = 3.126(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 4.596(1) \text{ \AA}$ ;  
 $V = 538.90(1) \text{ \AA}^3$ ;  $\langle D \rangle \sim 10 \mu\text{m}$

**$\text{LaNi}_5$  hexagonal**  
 $a = 5.000(1) \text{ \AA}$ ;  $c = 4.046(3) \text{ \AA}$ ;  
 $V = 87.60(5) \text{ \AA}^3$ ;  $\langle D \rangle \sim 100 \mu\text{m}$

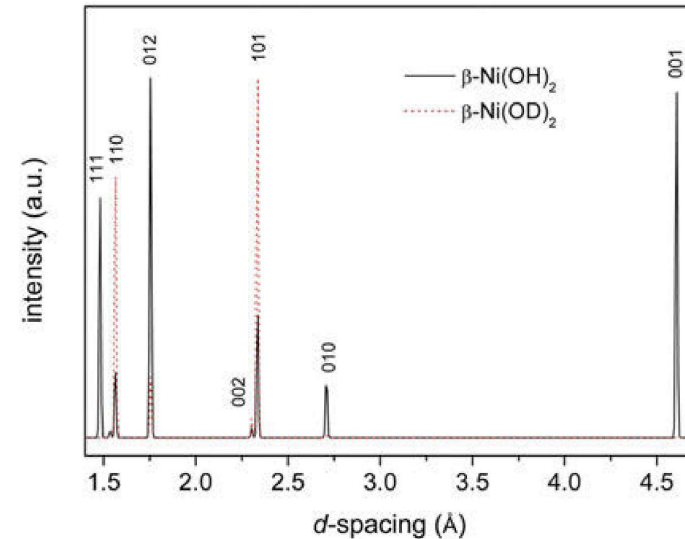
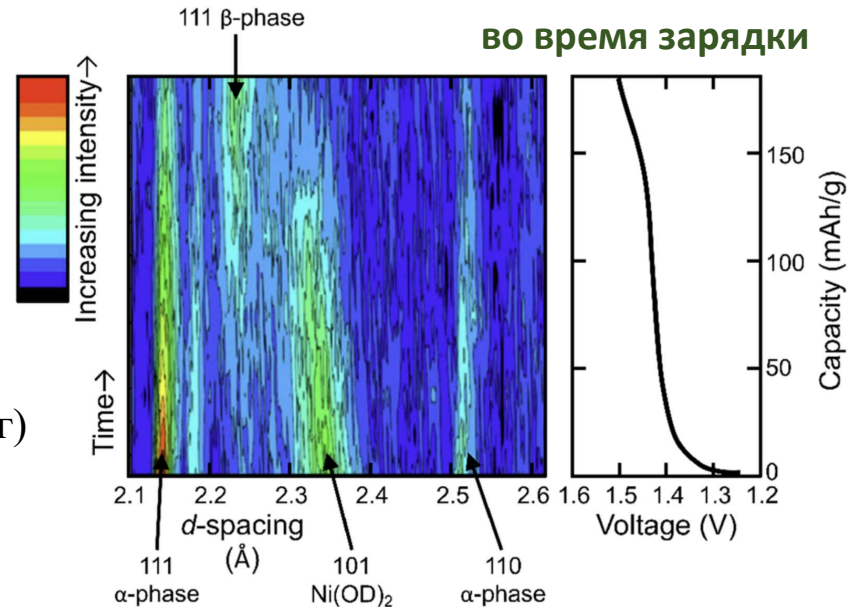


Электроды (порошки):

$\beta\text{-Ni(OH)}_2$  – положительный (~**1.2 г**)

$\text{LaNi}_5$  – отрицательный (~**2 г**)

Емкость батареи: ~**230 mAh**

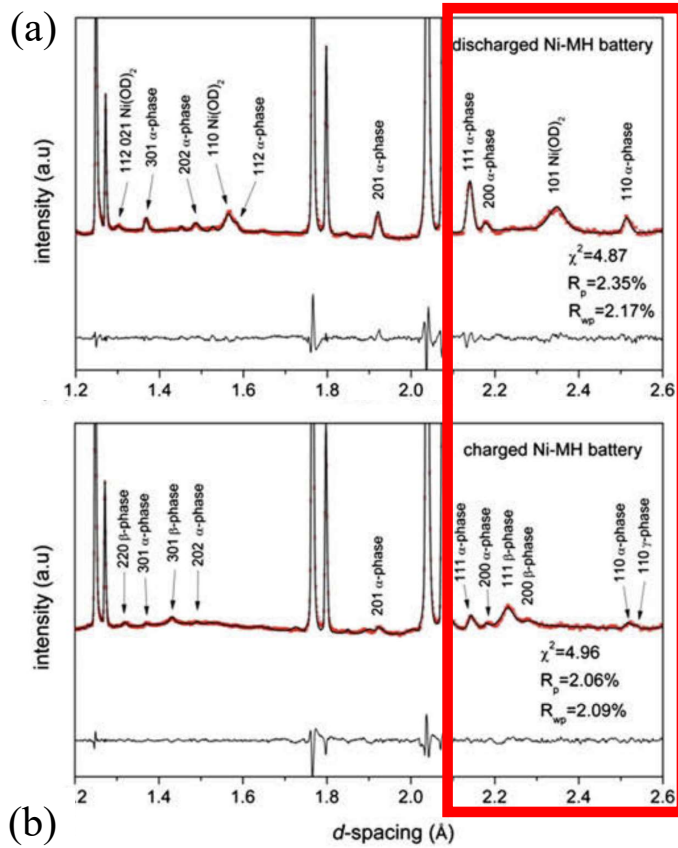


(Слева): структурные изменения на положительном и на отрицательном электродах в Ni-MH аккумуляторе в зависимости от заряда; и (справа): зависимости напряжения от емкости элемента, измеренного на месте.

Модель нейтронограмм  $\beta\text{-Ni(OH)}_2$  (черная кривая) и  $\beta\text{-Ni(OD)}_2$  (красная кривая).

Biendicho et al., J. Mater. Res. 30(3), (2015) 407–416.

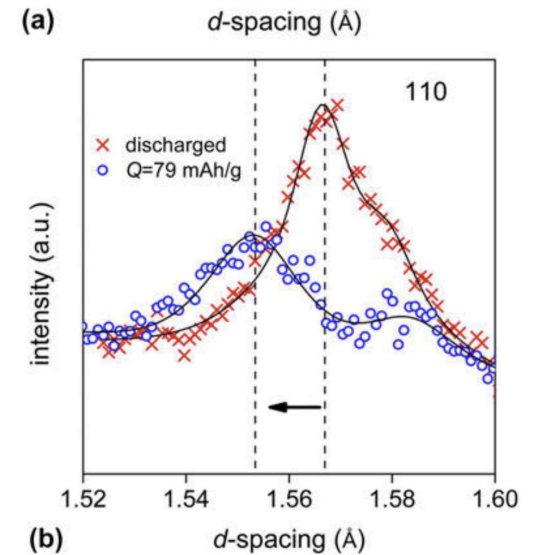
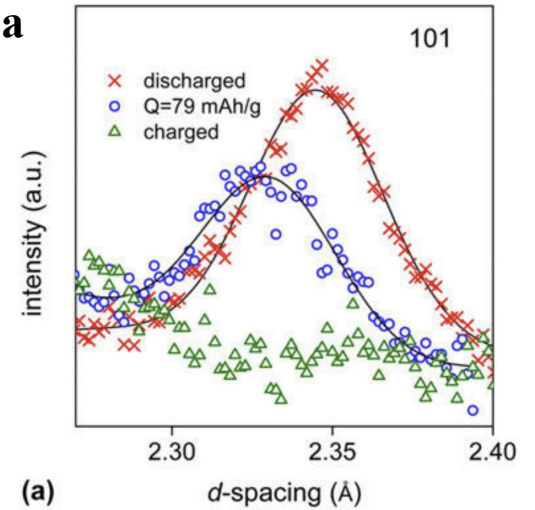
## Процесс заряда никель-металлогидридного аккумулятора



- 1) низкий фон – возможно наблюдение слабых пиков => проведение фазового анализа;
- 2) структурные изменения в материалах электродов батареи наблюдали в процессе зарядки/разрядки;
- 3) изменение ширины дифракционных пиков наблюдали в процессе зарядки/разрядки;
- 4) определение положения атомов водорода и его тепловых колебаний в кристаллической структуре.

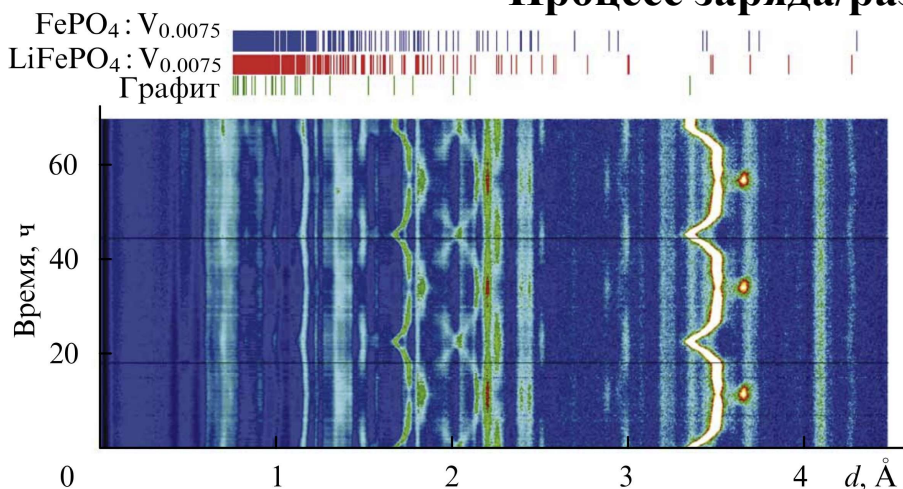
Нейтронogramмы ячейки Ni-MH аккумулятора (a) разряженного и (b) полностью заряженного, измеренные на **Polaris (ISIS)**.

Biendicho et al., *J. Mater. Res.* 30(3), (2015) 407–416.

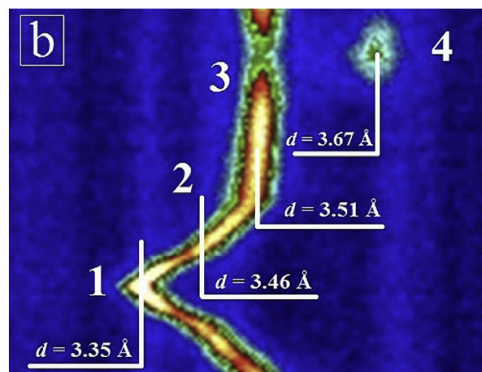
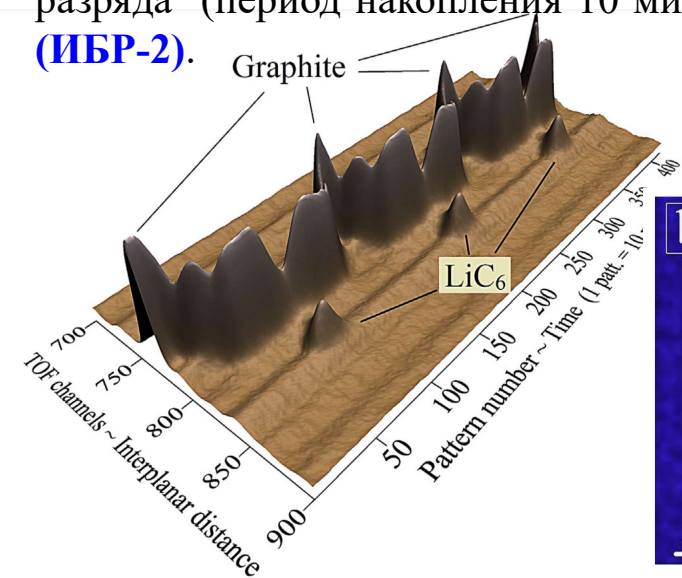


Рефлексы а) (101) и б) (110) нейтронной дифракции Ni(OH)<sub>2</sub> с различным состоянием заряда. **6**

## Процесс заряда/разряда $\text{LiFePO}_4$ аккумулятора



Эволюция дифракционных нейтронных спектров от аккумулятора  $\text{LiFePO}_4$  в ходе 3-х полных циклов заряда-разряда (период накопления 10 мин), измерено на **ФДВР (ИБР-2)**.



### Мода высокой интенсивности (режим *real-time*):

период накопления одного спектра - 10 мин;

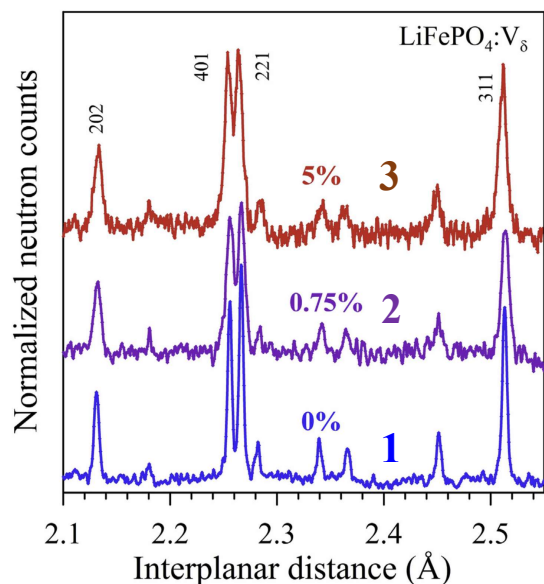
три цикла заряда-разряда - каждый цикл ~20 ч;

I) увеличение расстояний между слоями углерода из-за внедрения лития;

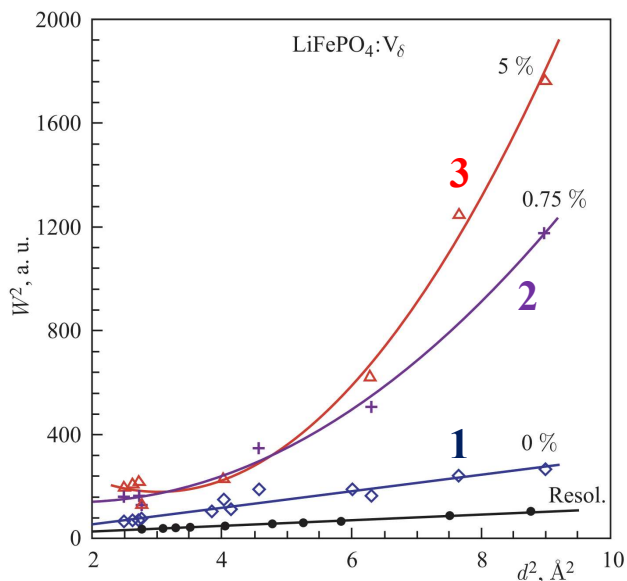
II) незначительное увеличение периода, т.к. литий внедрился в базисные плоскости;

III) образование  $\text{LiC}_6$  при заряде по скачкообразному появлению дифракционного пика  $d \sim 3.67 \text{ \AA}$ . Доля  $\text{LiC}_6 \sim 50\%$  исходного объема графита, остальное  $\text{LiC}_{12}$  (обедненные Li).

## Процесс заряда/разряда $\text{LiFePO}_4$ аккумулятора



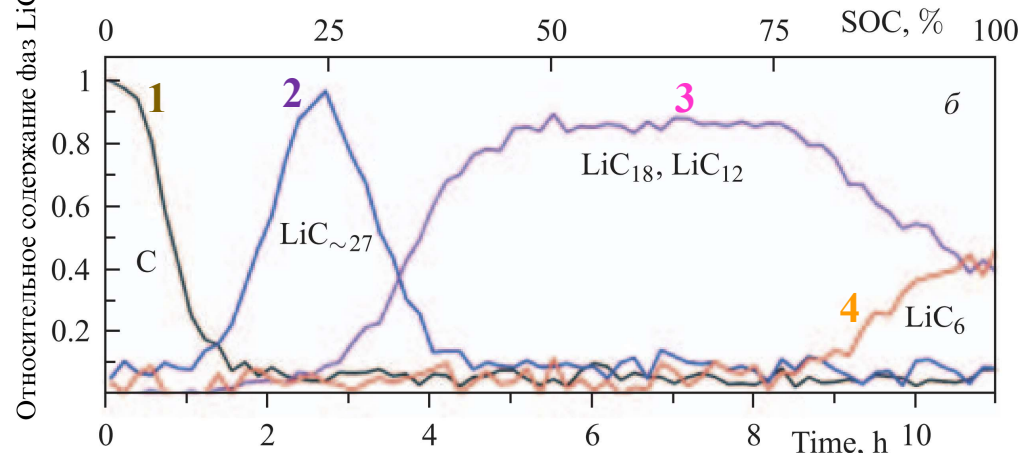
Участки дифракционных спектров  $\text{LiFePO}_4:\text{V}_\delta$  с различным содержанием V, где  $\delta$ : 1 - 0%; 2 - 0.75%; 3 - 5%.



Зависимость ширины дифракционных пиков  $\text{LiFePO}_4:\text{V}_\delta$  от  $d_{hkl}$ , где  $\delta$ : 1 - 0%; 2 - 0.75%; 3 - 5% содержание V.

### Мода высокого разрешения ФДВР (ИБР-2):

- идентифицировать структурные фазы и структуру анода/катада в стационарном состоянии;
- количественно проанализировать кинетику ФП в материалах анод-катод;



Зависимости содержания фаз  $\text{LiC}_n$  для аккумулятора от времени в ходе одного цикла заряда, восстановленные из относительных изменений интенсивностей соответствующих дифракционных пиков: фазы 1 - C, 2 -  $\text{LiC}_{27}$ , 3 -  $\text{LiC}_{18}$ ,  $\text{LiC}_{12}$ , 4 -  $\text{LiC}_6$ .

А.М. Балагуров и др. Успехи химии 83 (12) (2014) 1120.



**Особенности**  
исследования электрохимических источников тока  
методом нейтронной дифракции

1. Рентгеновское рассеяние практически нечувствительно к наличию атомов водорода в структуре, в то время как ядра водорода и дейтерия являются сильными рассеивателями для нейтронного излучения.
2. Положение ионов Li и H наряду с тяжелыми ионами
3. Изменение фазового состава на обоих электродах
4. Времяпролетная дифракция – «слепок» всей системы в данный момент времени (в отличие от метода с  $\lambda$ -const)
5. Сочетание мод высокого разрешения и высокой интенсивности – более точная информация о состоянии системы + микроструктурные параметры

## Электрохимические источники тока

### Интерметаллиды

### ВТСП материалы

### Оксидные магнитные полупроводники

#### Ионные интерметаллиды

невысокая проводимость электрического тока;  
повышенная температура плавления;  
устойчивость к воздействию агрессивных сред;

физические свойства определяются особенностями как атомной структуры, так и жесткостью и конфигурацией их химических связей

#### Металлические интерметаллиды

хорошие проводники электрического тока;  
более низкая температура плавления (чем ионные);  
податливость к пластической деформации;  
твердость и ударопрочность;  
податливость механической обработке;  
хрупкость сплава;

#### **Области применения:**

- медицина (импланты, инструменты);
- энергетика;
- авиастроение и космическая промышленность;
- конструкционные материалы в экстремальных условиях;

## Сплавы с эффектом памяти формы

Сплавы с **эффектом памяти формы (ЭПФ)** – снятие остаточной деформации последующим нагревом;  
Сплавы со **сверхупругостью (СУ)** – при снятии нагрузки возвращается в исходное состояние даже после деформации в 10...12 %

### Сплавы ЭПФ:

NiTi (Уильямом Дж. Бюлером 1960-е г.);  
TiNiFe; TiNiNb; TiNiHf;

CuZnAl; CuAlNi; CuAlBe; AuCd;  
FeNi; CuMn; CoNi; NiAl и др.

- особые физико-механические свойства;
- высокие
- коррозионная

Для практического применения сплава с ЭПФ необходимо знать параметры:

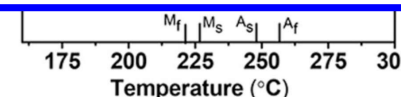
- величину деформации сплава при мартенситных превращениях;
- генерируемое сплавом механическое напряжение или возможное развиваемое усилия для совершения механической работы;
- характеристические температуры или интервал начала и конца мартенситных превращений;
- скорость протекания мартенситных превращений;
- циклическую прочность или количество циклов срабатывания и т.д.



[1]

циклов;

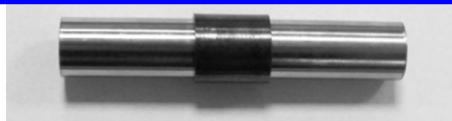
U = 2; 2.5 и 3 В  
ν = 0.5 Гц



Стентирование пищевода  
коррозийным протезом



Стентирование пищевода  
нитиноловым протезом



Муфта из сплава TiNiFe  
(обратимая деформация ~9%)

[1] K. Akash et al. J. All. Comp. 720 (2017) 264-271

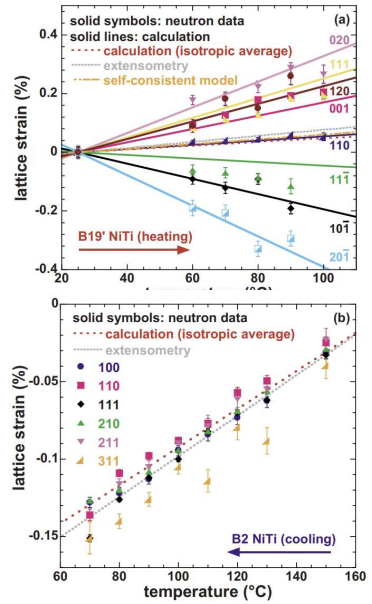
# Сплавы с эффектом памяти формы

**Ni<sub>49.9</sub>Ti<sub>50.1</sub> [1]:**

ND in situ для количественной оценки: деформации решетки, объемной доли фазы и эволюции текстуры при ФП B19 ↔ B2

Измерения ND согласуются с дилатометрическими измерениями и поликристаллической моделью на 30 000 зерен.

Текстура не развивается в отсутствие смещающих напряжений.



Температурная зависимость деформации NiTi: (a) B19 при нагреве и (b) B2 при охлаждении.

SMARTS Los Alamos National Laboratory (LANL)

Эволюция удельной деформации в плоскости решетки остается линейной с температурой и не зависит от межкристаллитных напряжений

[1] S. Qiu et al. Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 141906  
 [2] A. V. Shuitcev et al. Scripta Materialia 178 (2020) 67-70.  
 [3] A. Shuitcev et al. Intermetallics 125 (2020) 106889.

**Ti<sub>29.7</sub>Ni<sub>50.3</sub>Hf<sub>20</sub> [2,3]:**

**Мартенсит:**

**B19 (SG P2<sub>1</sub>/m):**

$$a_{B19} = 3.053(1) \text{ \AA};$$

$$b_{B19} = 4.065(1) \text{ \AA};$$

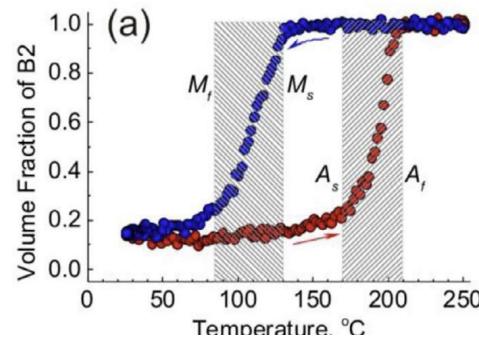
$$c_{B19} = 4.871(2) \text{ \AA};$$

$$\beta = 103.10(3)^\circ.$$

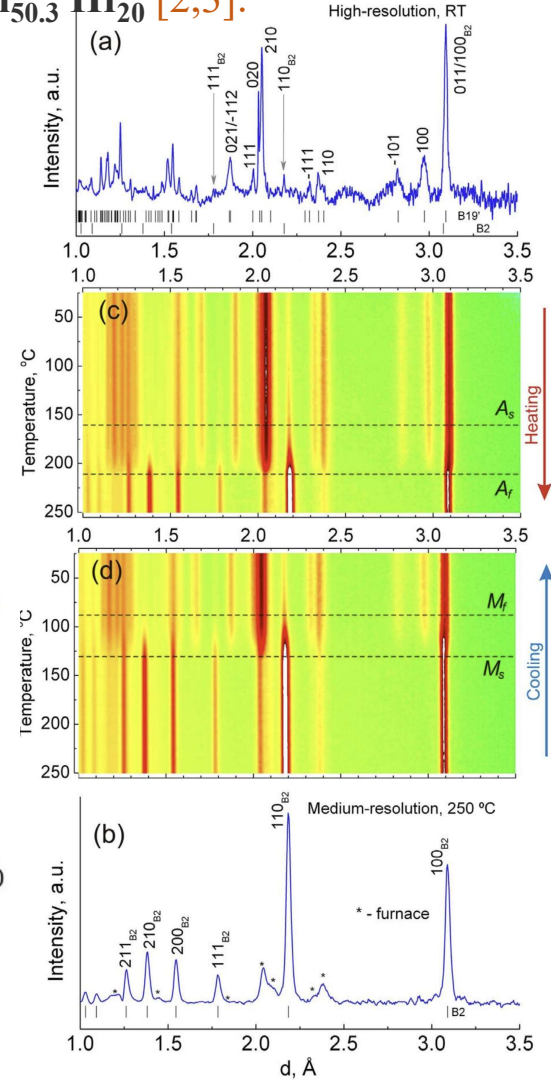
**Аустенит:**

**B2 (SG Pm3m):**

$$a_{B2} = 3.078(1) \text{ \AA}$$



объемная доля аустенита B2

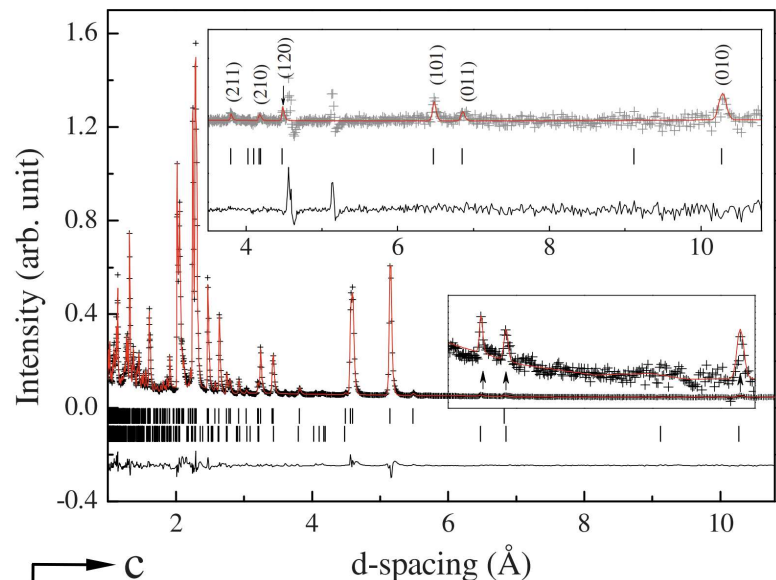


ФДВР (ИБР-2)

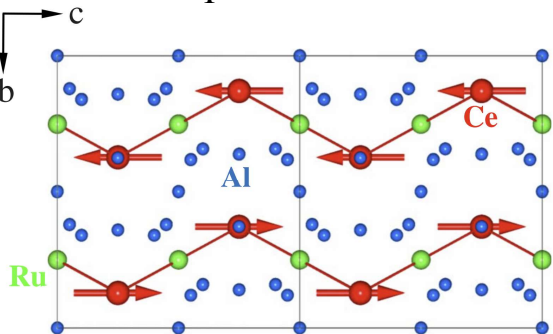


# Кристаллическая и магнитная структура соединения $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$

Orthorhombic  
SG  $\text{Cmcm}$  (No.63)



Низкий фон и высокое разрешение **WISH (ISIS)** позволяют наблюдать шесть дополнительных отражений Брэгга при малом  $Q$  в сравнении с данными при  $T=30$  К.



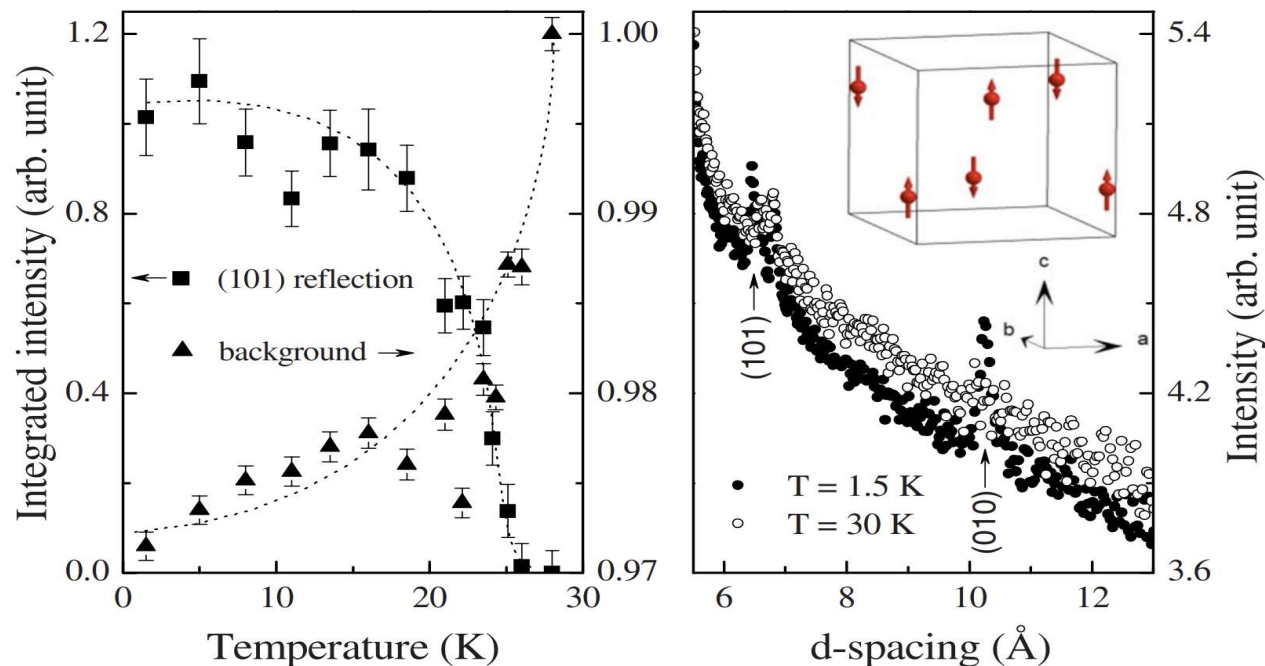
Схематическое изображение магнитной структуры  $\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$ .

$\text{CeRu}_2\text{Al}_{10}$  АФМ:  $\mathbf{k} = [1, 0, 0]$   
 $m_{\text{Ce}} = 0.342 \mu_B$ ; (воль  $\text{O}_c$ )

Экспозиция:

~2 ч от 1.5 до 30 К;  
~8 ч при  $T=1.5$  К и  $T=30$  К.

**(?)** происхождение фазового перехода при 27 К;



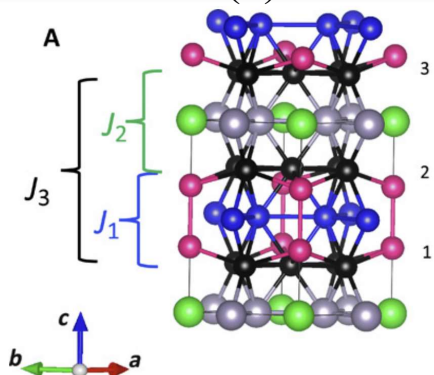
Интегральная интенсивность рефлекса (101) и фона в зависимости от температуры.

Область двух дифракционных картин, полученных при  $T = 1.5$  и 30 К

при 27 К структурных изменений  $\text{Cmcm} \rightarrow \text{Pmnn}$  не обнаружено.

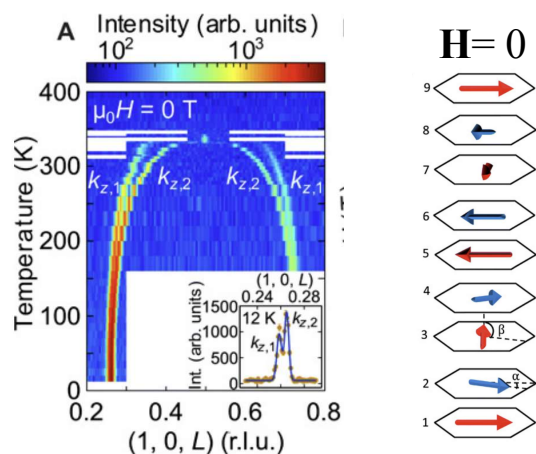
D. D. Khalyavin et al. Phys. Rev. B 82 (2010) 100405(R).

YMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>  
 SG P6/mmm (No. 191)  
 a = 5.5398(5) Å;  
 c = 9.0203(9) Å.



● Mn ● Y ● Sn<sub>1</sub> ● Sn<sub>2</sub> ● Sn<sub>3</sub>

## Магнитные структуры интерметаллидов YMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>



Температурная зависимость магнитных пиков (H=0).

BT-7 (NCNR) λ - const

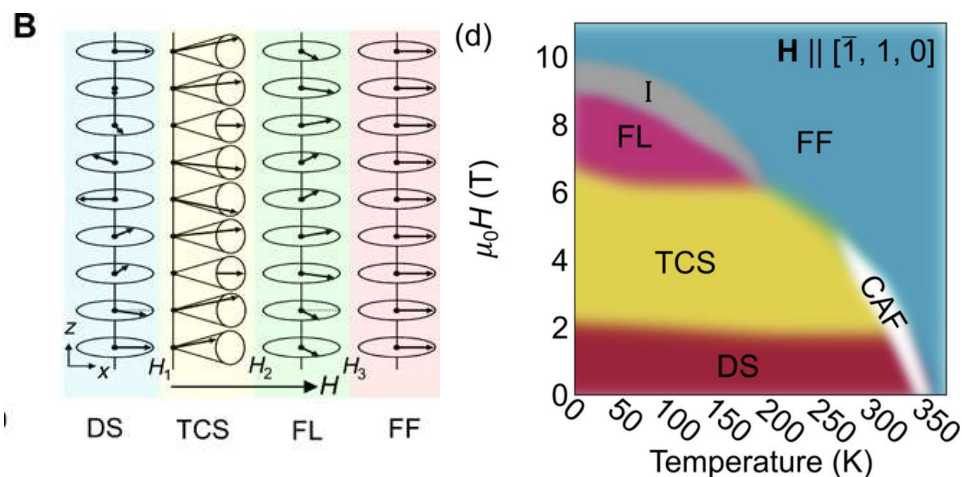
Обменные взаимодействия вдоль оси [001]:

J<sub>1</sub> - ФМ обмен через X-X-X-плоскости;

J<sub>2</sub> - АФМ обмен через R-X-плоскости;

J<sub>3</sub> - ФМ обмен в соединениях с R = Dy, Ho, Y;

J<sub>0</sub> - ФМ обмен в Mn-плоскостях



### Научный интерес:

1. нетривиальные магнитные и электронные структуры;
2. разнообразие видов магнитного упорядочения в данных соединениях затрудняет понимание физических механизмов, порождающих их физические свойства;
3. привлекает внимание YMn<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>, т.к. немагнитный Y заметно упрощает изучение магнитной структуры.

Магнитных структуры индуцированные полем H:

DS – искривленная спираль;

TCS – поперечная коническая спираль;

FL – веерообразная

FF – вынужденная FM

[1] R. L. Dally et al. Phys. Rev. B **103** (2021) 094413

[2] N. J. Ghimire et al. Science Advances **6**(51) (2020)

# Электрохимические источники тока

## Интерметаллиды

## ВТСП материалы

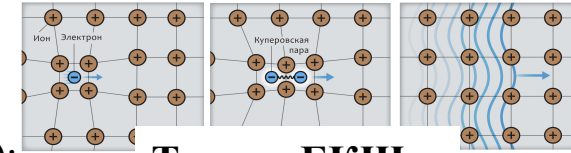
## Оксидные магнитные полупроводники

1911 г. Hg ( $T_{\text{крит}} \sim 4.1 \text{ K}$ ) Хейке Камерлинг-Оннес;

1913 г. Pb ( $T_{\text{крит}} \sim 7.3 \text{ K}$ );

1930 г. Nb ( $T_{\text{крит}} \sim 9.2 \text{ K}$ );

1974 г. Nb<sub>3</sub>Ge ( $T_{\text{крит}} \sim 23 \text{ K}$ );



Теория БКШ

1986 г. соединение La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> ( $T_{\text{крит}} \sim 35 \text{ K}$ ) Карл Мюллер и Георг Беднорц – Нобелевская премия (1987);

1987 г. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO;  $T_{\text{крит}} \sim 92 \text{ K}$ );

1993 г. HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+d</sub> (Hg-1223;  $T_{\text{крит}} \sim 135 \text{ K}$ );  
(P= 35 ГПа;  $T_{\text{крит}} \sim 164 \text{ K}$ );

2001 г. MgB<sub>2</sub> ( $T_{\text{крит}} \sim 39 \text{ K}$ )

2008 г. ReFeAsO ( $T_{\text{крит}} \sim 26 - 55 \text{ K}$ ) (Re= Sm; Nd; Pr; Ce; La)

2015 г. H<sub>2</sub>S ( $T_{\text{крит}} \sim 203 \text{ K}$ ) при P= 150 ГПа;

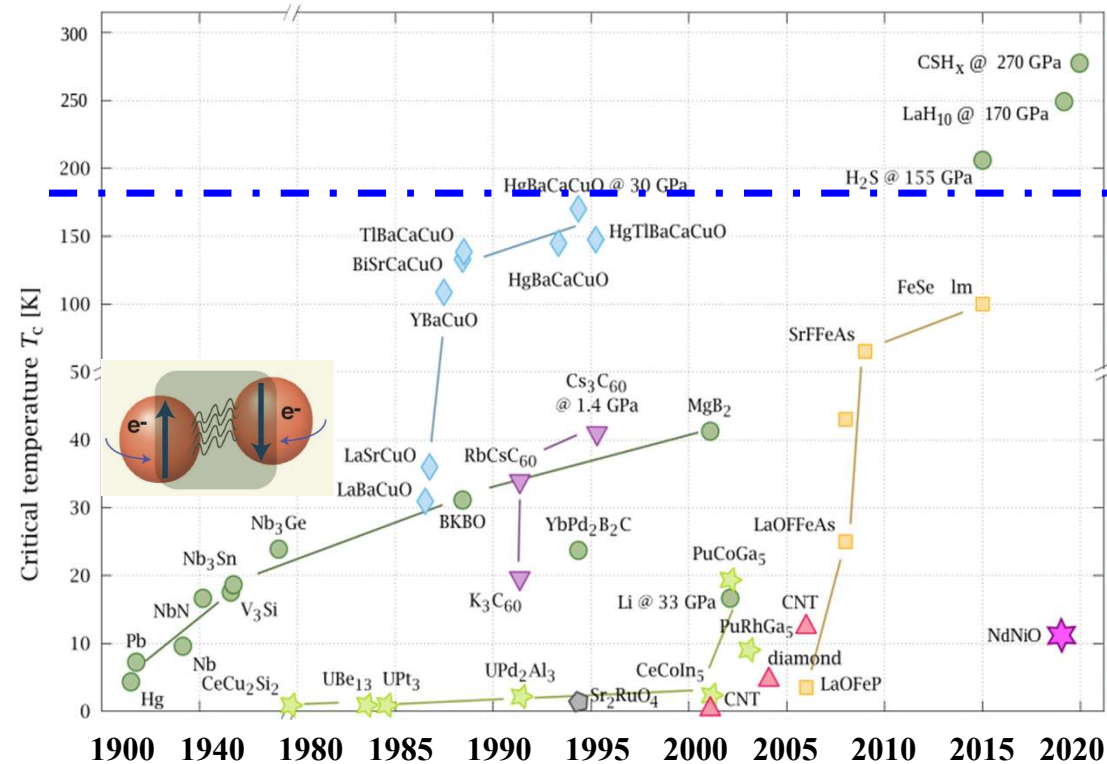
2018 г. LaH<sub>10</sub> ( $T_{\text{крит}} \sim 260 \text{ K}$ ) при P= 170 ГПа;

YH<sub>6</sub> ( $T_{\text{крит}} \sim 227 \text{ K}$ ) при P= 237 ГПа;

YH<sub>9</sub> ( $T_{\text{крит}} \sim 243 \text{ K}$ ) при P= 201 ГПа;

ThH<sub>10</sub> ( $T_{\text{крит}} \sim 161 \text{ K}$ ) при P= 174 ГПа;

2021 г. (H<sub>2</sub>S)<sub>2-x</sub>(CH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>H<sub>2</sub> ( $T_{\text{крит}} \sim 288 \text{ K}$ ) при P= 267 ГПа;

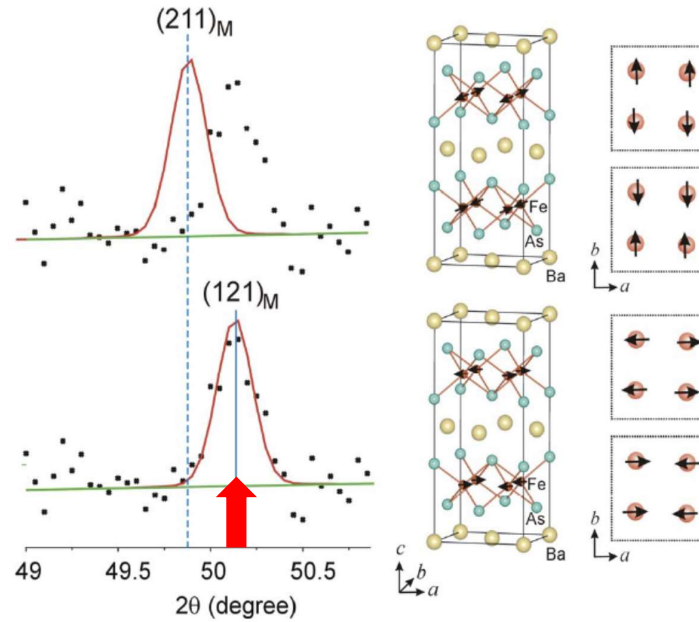
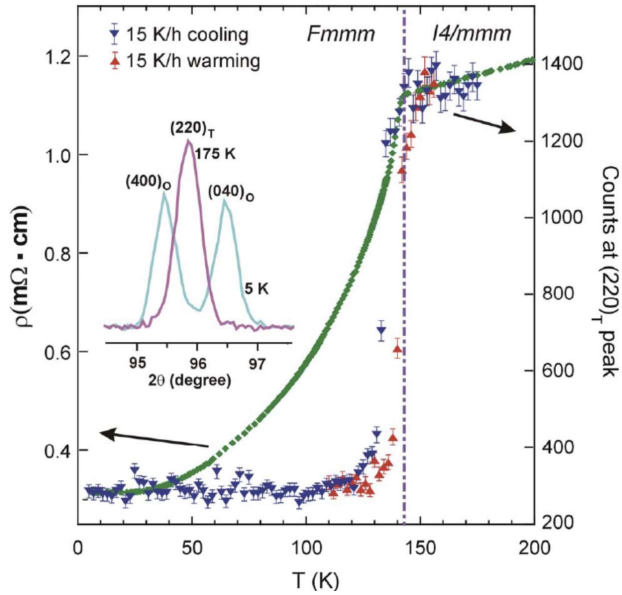


# ВТСП материалы

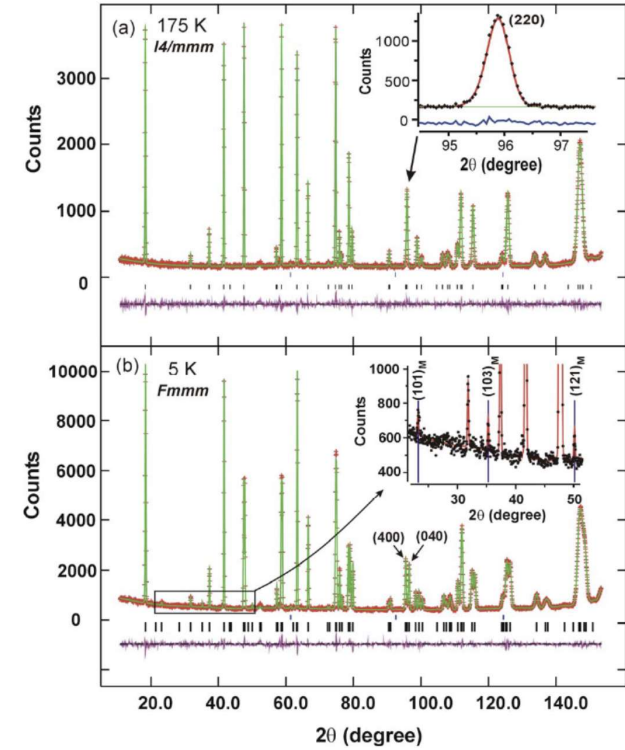
## $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ (пниктиды железа)

АФМ структура  
SG  $Fm\bar{m}m$  ( $a \neq b \neq c$ )

( $T_{\text{крит}} \sim 142 \text{ K}$ )



магнитные моменты Fe ориентированы АФМ  
вдоль оси  $a$  и  $c$  и ФМ вдоль оси  $b$ .



Спектры ND (BT1 (NIST;  $\lambda = 2.079 \text{ \AA}$ ):

- a) 175 K – SG  $I4/m\bar{m}m$ ;
- b) 5 K – SG  $Fm\bar{m}m$ .

Магнитные пики при  $T = 5 \text{ K}$  выделены на вставке к (b)



## ВТСП материалы

2001 г.  $MgB_2$  ( $T_{крит} \sim 39$  К)

АО «ВНИИНМ» патент на получение композиционного провода на основе ( $MgB_2$ ) (2018):

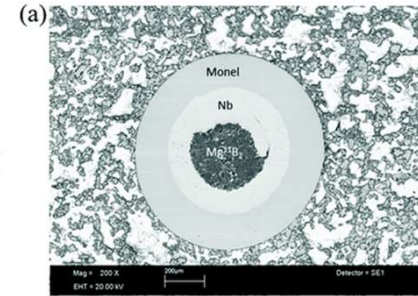
- силовые электрические кабели;
- сверхпроводящие генераторы ветряных энергоустановок;
- магниты токамака в термоядерных реакторах;

**Провода из  $Mg^{11}B_2$  :**

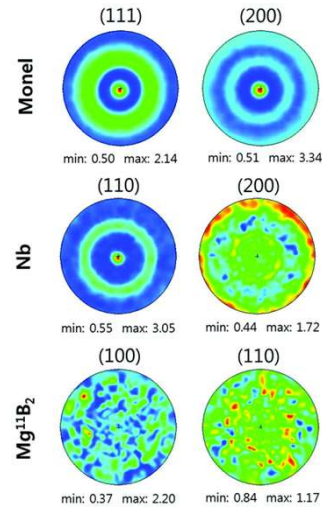
- критическая плотность тока ( $J_c$ ) и критического поля ( $B_{c2}$ )  $\approx$  характеристикам сверхпроводника NbTi;
- наведенная радиоактивность ниже, чем NbTi и Nb<sub>3</sub>Sn;
- более высокая эффективность криогенных реакторных систем;
- более высокая критическая температура ( $T_{крит}$ );

**Проблема микроскопических повреждений :**

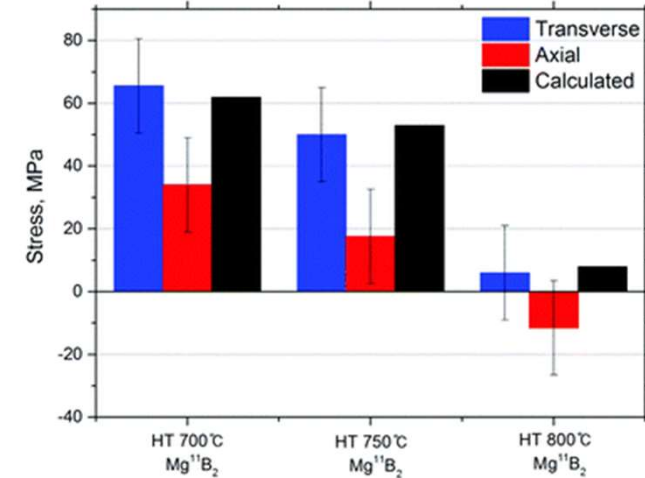
электромагнитные силы (Лоренца);  
термические напряжениями (из-за охлаждения до криогенных температур);  
остаточные напряжения (в процессе производства).



Микроструктура поперечного сечения



Полюсные фигуры фаз в проволоке  $Mg^{11}B_2$ , термически обработанной при 700 °С.



Остаточные напряжения проволоки  $Mg^{11}B_2$  в поперечном и осевом направлениях.

Проволоки  $Mg^{11}B_2$  характеризуются растягивающими напряжениями:

$66 \pm 15$  МПа (HT 700 °С);

$50 \pm 15$  МПа (HT 750 °С);

$6 \pm 15$  МПа (HT 800 °С)

KOWARI Open Pool Australian Lightwater (OPAL)  $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$

Электрохимические источники тока

Интерметаллиды

ВТСП материалы

### Оксидные магнитные полупроводники

ферриты-шпинели  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  (SG Fd3m,  $Z = 8$ ), где Me — двухвалентный металл: Co, Mn, Ni, Cu, Zn и др.;  
ферриты-гранаты  $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (SG Ia3d,  $Z = 8$ ), где Me — редкоземельный элемент Sm, Eu, Lu, Y и др.;  
гексаферриты  $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$  (SG P6<sub>3</sub>/mmc), где Me = Pb, Sr, Ba, La и др.;  
ортоферриты  $\text{MeFeO}_3$  (SG R3m,  $Z = 4$ ), где Me — редкоземельный элемент.  
манганиты  $\text{AMnO}_3$ , где A = La, Ca, Ba, Sr и др.;  
ферробораты  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и др.

#### **Уникальные физические свойства:**

Спин-флоп и спин-флип переходы в АФМ;

магнитные высокочастотные (ВЧ и СВЧ материалы);

магнитотвердые (постоянные магниты);

Термочувствительные свойства:

позисторы ( $\text{BaTiO}_3$ ) и

термисторы (двойные и тройные системы окислов);

цилиндрические магнитные домены (ферриты):

запоминающие устройства и магнитооптические приборы (ферриты с ЦМД);

мультиферроидные свойства;

магнитоэлектрические свойства;

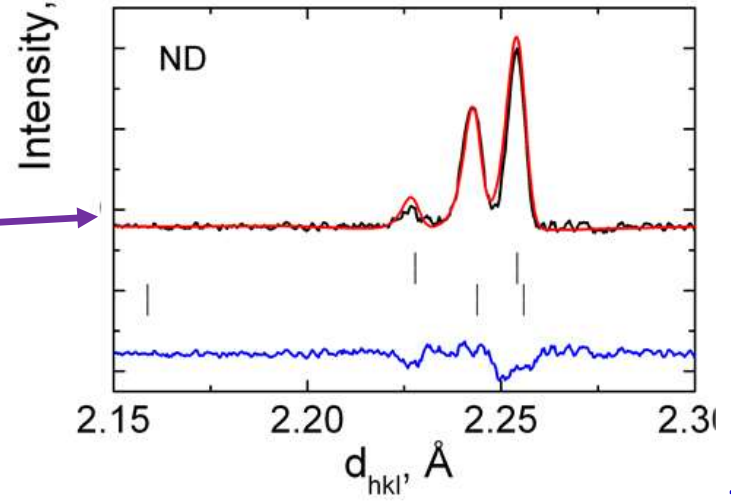
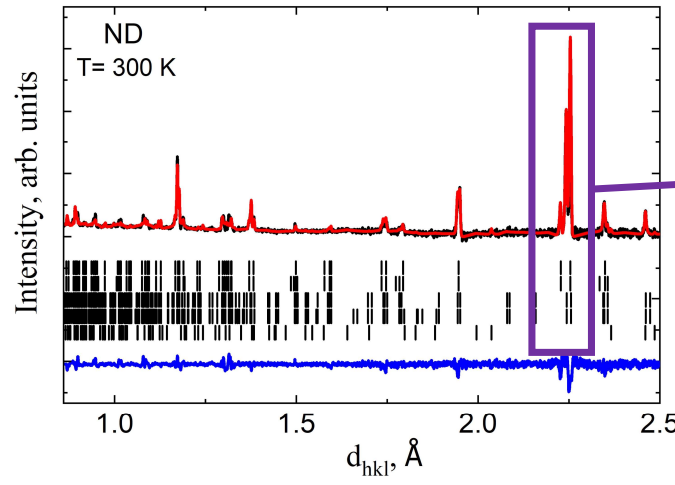
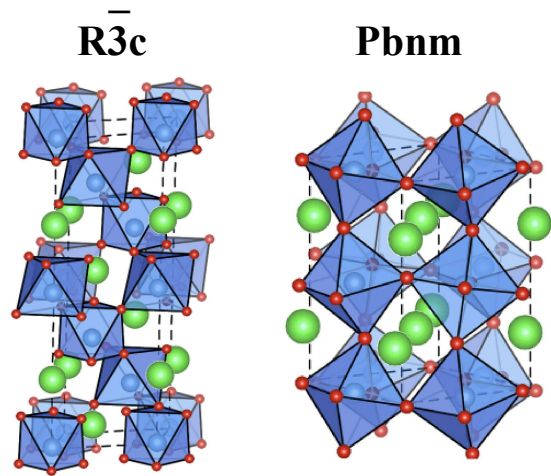
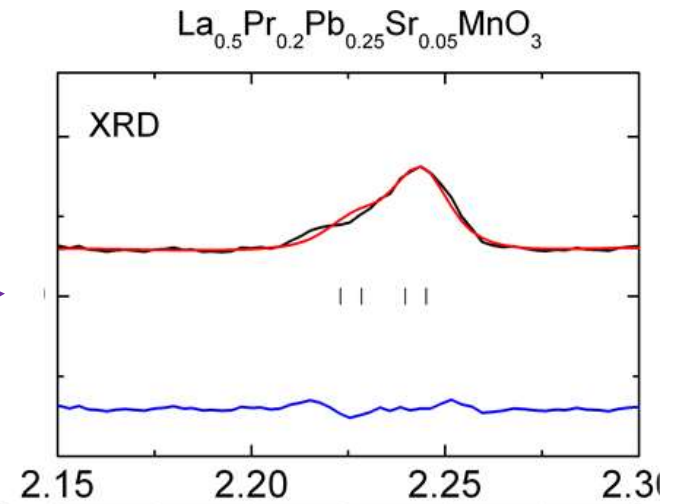
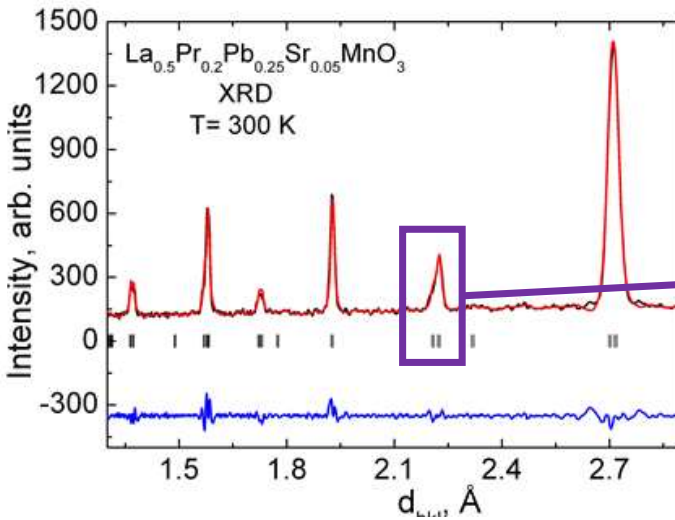
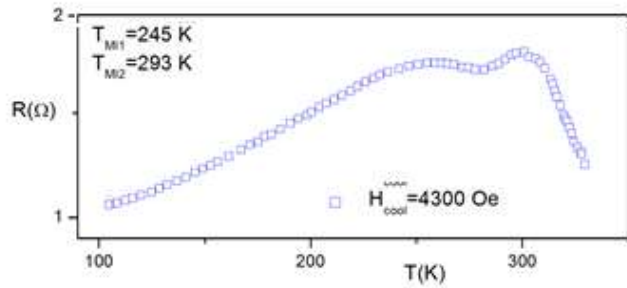
магнитокалорические свойства;

#### **Важная проблема:**

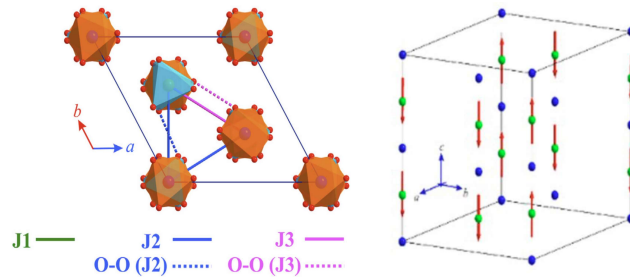
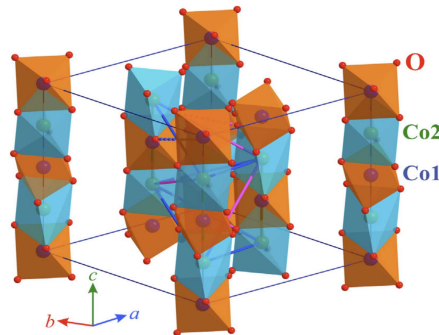
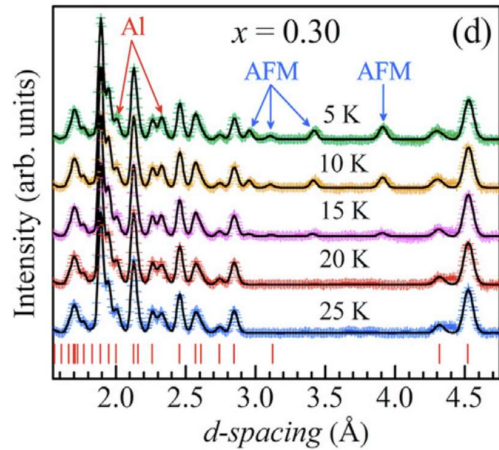
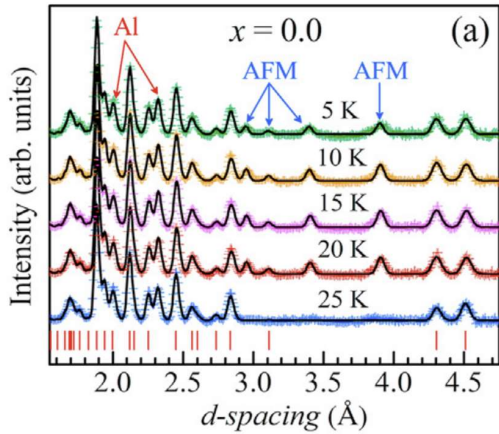
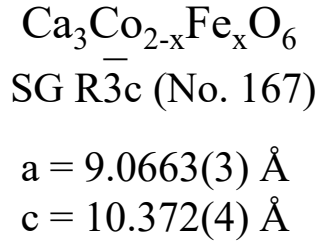
повторяемость или  
воспроизведение  
свойств материалов.

# Оксидные магнитные полупроводники

Керамика  $\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.2}\text{Pb}_{0.25}\text{Sr}_{0.05}\text{MnO}_3$

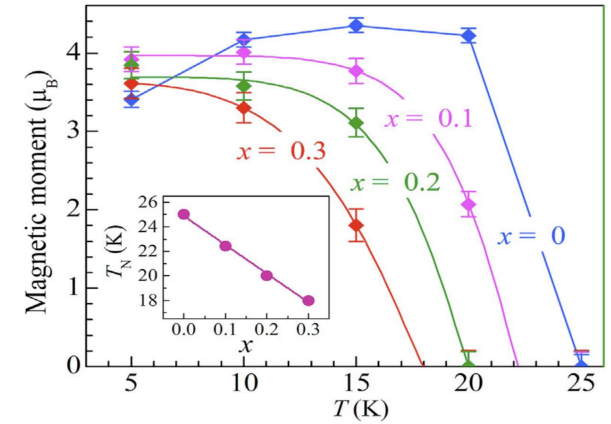


# Оксидные магнитные полупроводники



Co1 LS ( $S=0$ ) октаэдр  
 Co2 HS ( $S=2$ ) тригональная призма

ДН-6 (ИБР-2)



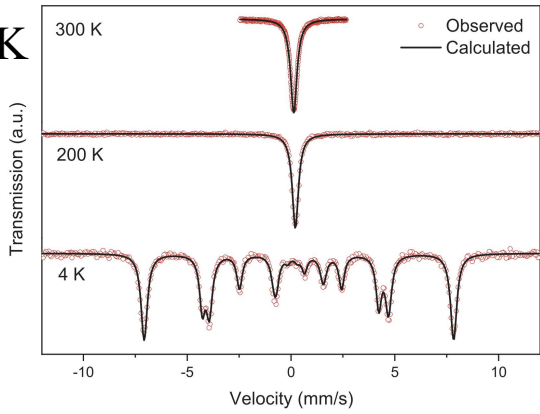
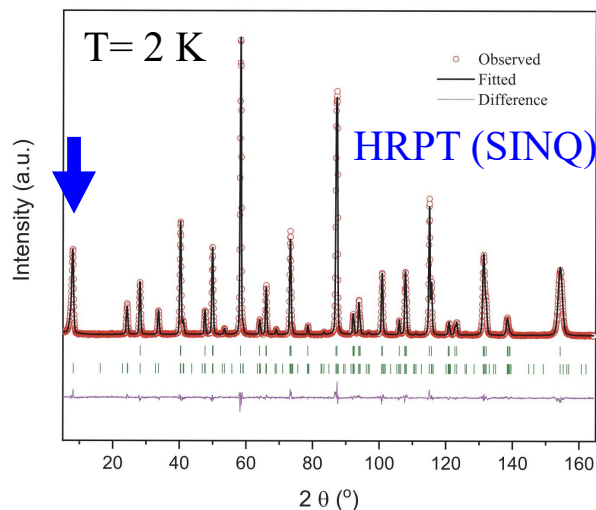
Зависимости среднего магнитного момента в узле Co2 для  $\text{Ca}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$  ( $x < 0.4$ ). На вставке: линейная аппроксимация  $T_N$ .

[1] R. Das et al. J. All. Comp. 851 (2021) 156897

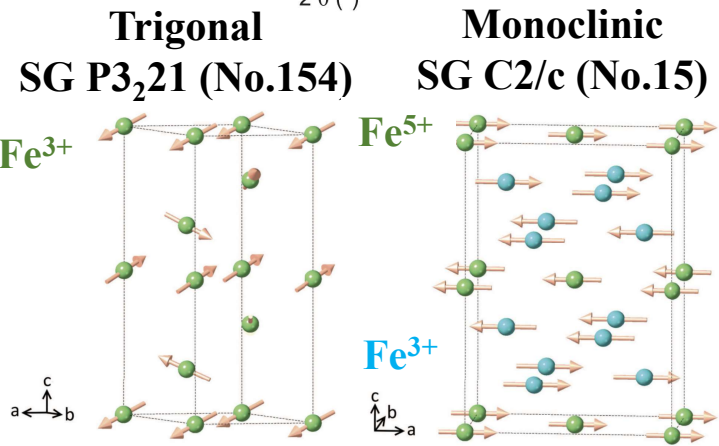
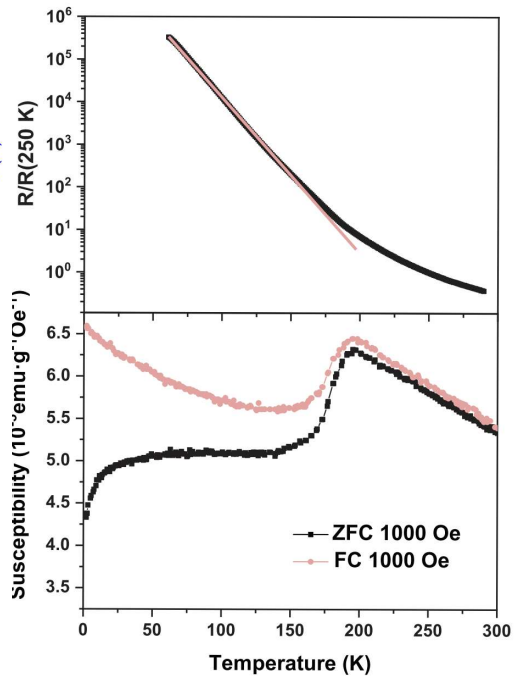
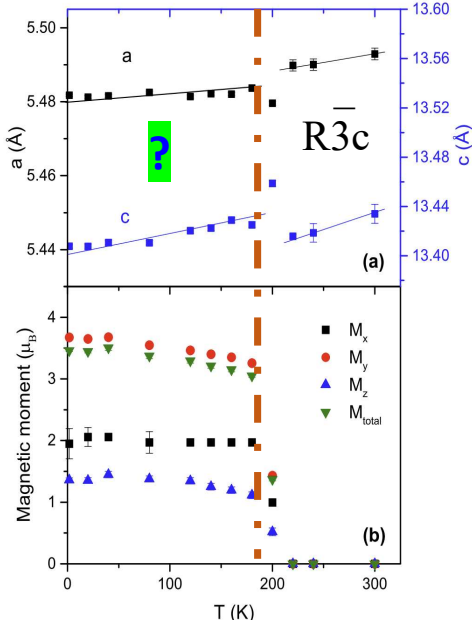


# Оксидные магнитные полупроводники

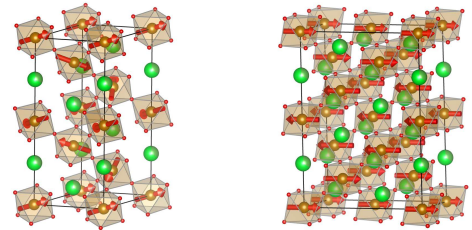
$\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  порошок ( $m \sim 1$  г)  
 $\lambda = 1.89$  и  $1.15 \text{ \AA}$  при  $T = 230$  и  $2$  К



Мессбауэровские спектры  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{FeO}_3$  при температуре 300, 200 и 4 К.

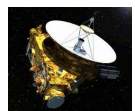


Зависимость параметров элементарной ячейки и магнитного момента от температуры.



Зависимость приведенного сопротивления и магнитной восприимчивости от температуры.

F. Li et al. Phys. Rev. B 97 (2018) 174417



## Экстремальные условия: высокие давления

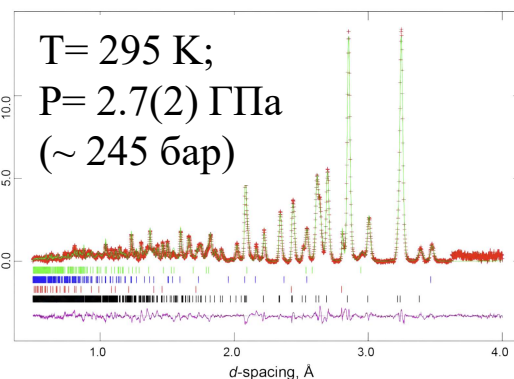
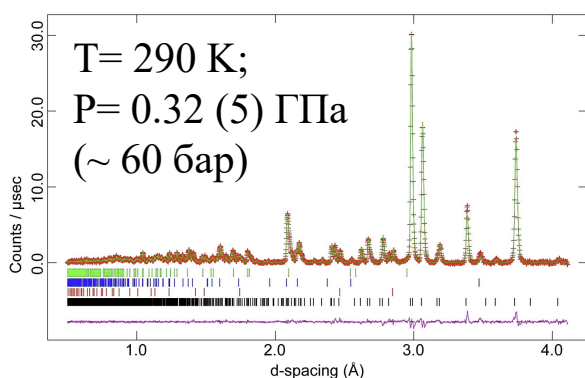


Исходное  
 $\text{ND}_4\text{DCO}_3$  (SG  $\text{Pccn}$ )  
 $a = 7.25260(4) \text{ \AA}$ ;  
 $b = 10.69230(5) \text{ \AA}$ ;  
 $c = 8.76642(3) \text{ \AA}$ ;  
 $V = 679.809(4) \text{ \AA}^3$

I ФП при  $T = 295 \text{ K}$  и  
 $P = \text{от } 2.26(8) \text{ до } 2.73(8) \text{ ГПа}$   
 SG  $\text{Pbc2}_1$ ,  
 $a = 3.39859 \text{ \AA}$ ;  
 $b = 10.58048 \text{ \AA}$ ;  
 $c = 8.25134 \text{ \AA}$ ;  
 $V = 296.71 \text{ \AA}^3$

Зонд **Pluto New Horizons** обнаружил смесь льдов  $\text{N}_2$ - $\text{CO}_2$ - $\text{CH}_4$  на поверхности **Плутона** и гидраты аммиака на его спутнике **Хароне** [1].

Влияние экстремальных условий на структурные особенности **бикарбоната аммония**  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  //  $\text{ND}_4\text{DCO}_3$  исследовано на дифрактометре **PEARL (ISIS)**.

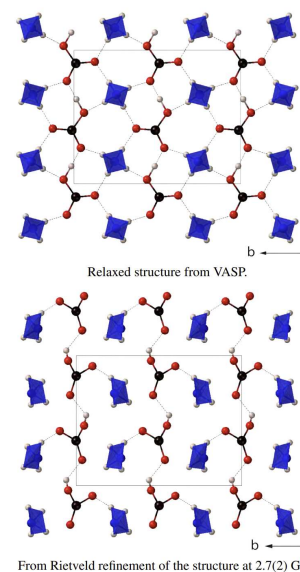


Черные метки –  $\text{ND}_4\text{DCO}_3$ ;

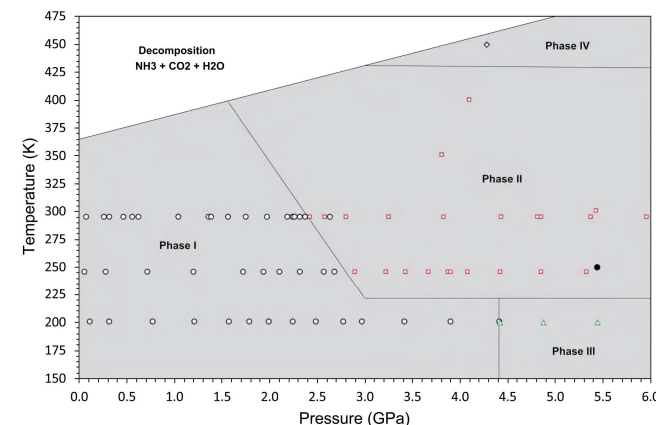
красные – свинец (для определения давления);

остальные метки от наковальни и камеры давления

(глинозем (синий) и диоксид циркония (зеленый)).



Кристаллическая структура фазы II (SG  $\text{Pbc2}_1$ )



[1] W.M. Grundy et al. Surface compositions across Pluto and Charon. Science. 351 (2016) aad91891.

[2] Ch. Howard Thesis PhD 2019

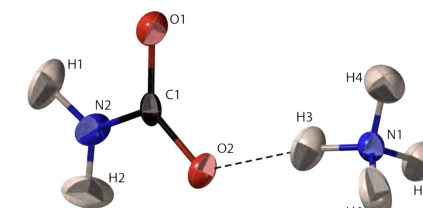
# Дифракция монокристаллов $\alpha$ - карбамата аммония

Монокристаллический дифрактометр **SXD (ISIS)**



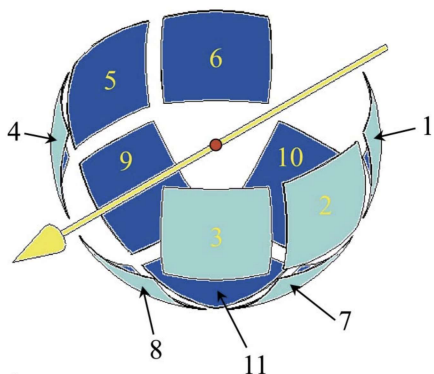
SG *Pbca* (Z= 8)

**не дейтерированный ?**



Асимметричная единица  $\alpha$ -карбамата аммония с атомными тепловыми эллипсоидами при T= 200 K SXD (ISIS)

метод Лауэ



**Условия измерения монокристалла:**



**3 кристалла**

размер

~ 1.5×1×0.1 мм

набор данных:

4 ориентации (по ~2 ч)

Температура:

200 К

Давление:

автономный усилитель

от 0.1 до 0.5 ГПа (шаг 0.13 ГПа)

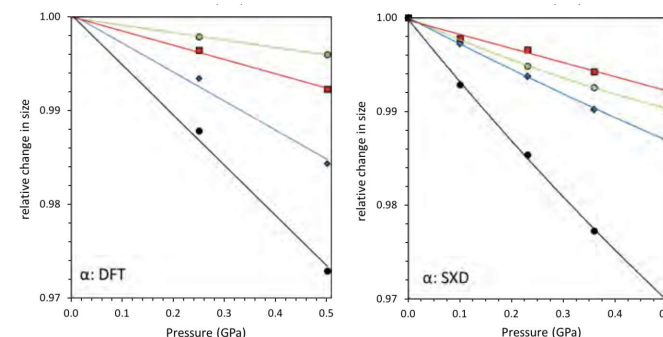
камера высокого давления из **TiZr**

Unit-cell parameters and refinement statistics of  $\alpha$ -ammonium carbamate, as measured on SXD between 0 GPa and 0.5 GPa at 200 K.

| Pressure                         | Ambient                                     | 0.10 GPa  | 0.23 GPa  | 0.36 GPa  | 0.50 GPa  |
|----------------------------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>a</i> -axis (Å)               | 17.080(9)                                   | 17.041(9) | 16.992(9) | 16.953(9) | 16.905(9) |
| <i>b</i> -axis (Å)               | 6.495(3)                                    | 6.477(3)  | 6.454(3)  | 6.431(3)  | 6.412(3)  |
| <i>c</i> -axis (Å)               | 6.702(4)                                    | 6.687(4)  | 6.679(4)  | 6.663(4)  | 6.689(4)  |
| Volume (Å <sup>3</sup> )         | 743.4(7)                                    | 738.1(7)  | 732.5(7)  | 726.4(7)  | 720.7(7)  |
| Radiation                        | Neutron, $\lambda = 0.48 - 7.0 \text{ \AA}$ |           |           |           |           |
| Diffractometer                   | SXD   |           |           |           |           |
| Refinement                       |   |           |           |           |           |
| R <sub><math>\sigma</math></sub> | 0.053                                       | 0.0527    | 0.0511    | 0.1429    | 0.0517    |
| No. of reflections               | 1650  | 1667      | 1621      | 1829      | 1700      |
| No. of parameters                | 109   | 109       | 109       | 110       | 110       |
| No. of restraints                | 0   | 0         | 0         | 0         | 0         |
| Extinction coefficient           | 0.0037(6)                                   | 0.0027(4) | 0.0026(3) | 0.0030(7) | 0.0026(4) |

[1]

Покрытие под телесным углом детекторами на **SXD (ISIS)**.



# Исследования магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) при высоких давлениях

Обращенная шпинель:  $(\text{Fe}_{tet}^{3+})[\text{Fe}_{oct}^{2+}\text{Fe}_{oct}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$

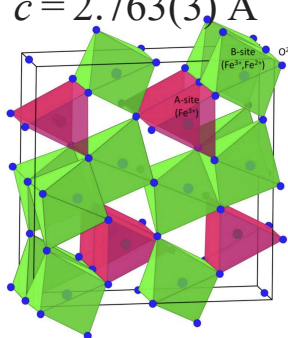
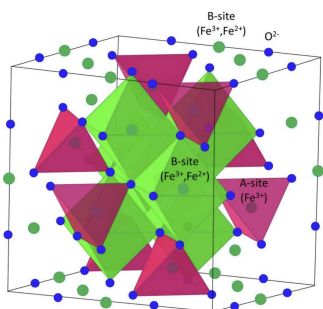
SG  $\bar{F}d\bar{3}m$  (No. 227) SG  $Bbmm$  (No. 63)

$a = 8.040(5) \text{ \AA}$

$a = 9.246(5) \text{ \AA}$

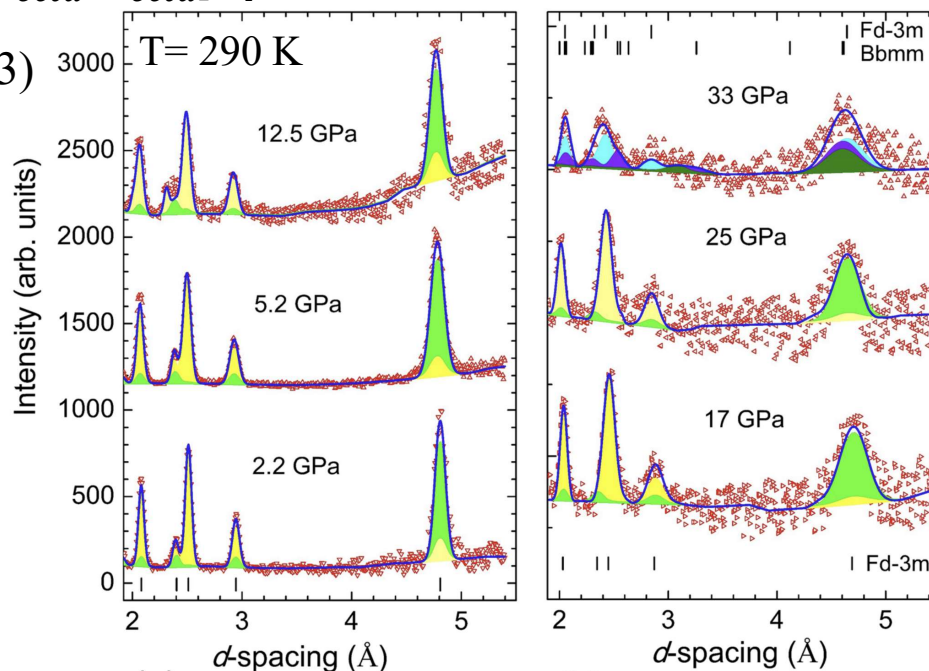
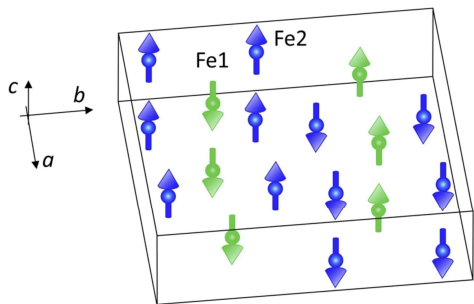
$b = 9.278(5) \text{ \AA}$

$c = 2.763(3) \text{ \AA}$

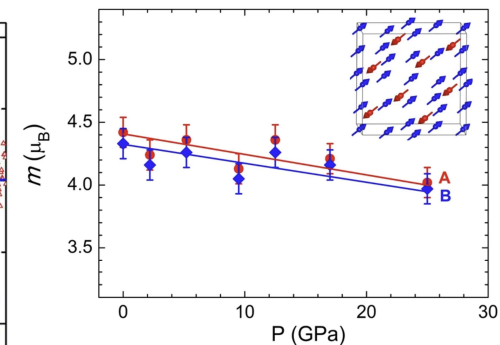


Обращенная кубическая и пост-шпинельная орторомбическая кристаллические структуры

ДН-6 (ИБР-2)



Нейтронogramмы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $T = 290 \text{ K}$ ) в сапфировой камере и в DAC: вклады ядерной и магнитной структур для фазы шпинели (0–25 ГПа) показаны желтым и зеленым; для орторомбической структуры – показаны голубым и фиолетовым цветами.



$P = 0 \text{ ГПа:}$

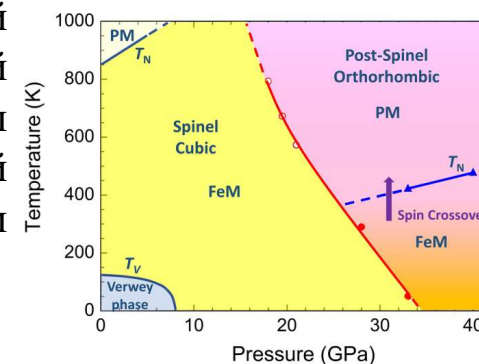
$m_A = 4.42(7) \mu_B$

$m_B = 4.33(7) \mu_B$

$P = 25 \text{ ГПа:}$

$m_A = 4.02(8) \mu_B$

$m_B = 3.97(8) \mu_B$



[1] D. P. Kozlenko et al. Scientific Reports 9 (2019) 4464

# **Развитие оборудования окружения образца**



## Оборудование для создания высокого давления

Ограничения (в сравнении с синхротронной дифракцией РЛ):

- a) ограниченный поток источника нейтронов;
- b) необходимости большего количества образца.

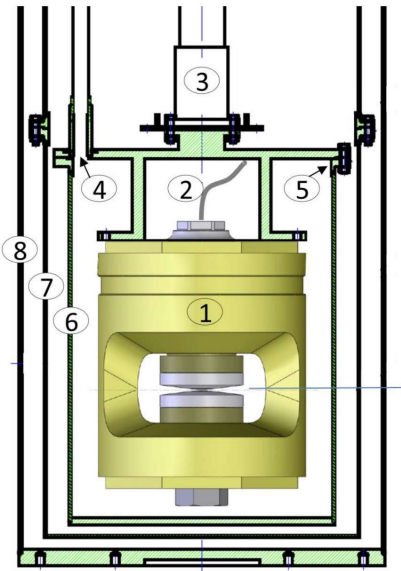
пресс Париж-Эдинбург (PE)

$V \sim 25 \text{ mm}^3$       $\sim 26 \text{ ГПа}$  [1]

$V \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mm}^3$       $\sim 40 \text{ ГПа}$  [2]

PE наковальни – поликристалл (спеченный алмаз);

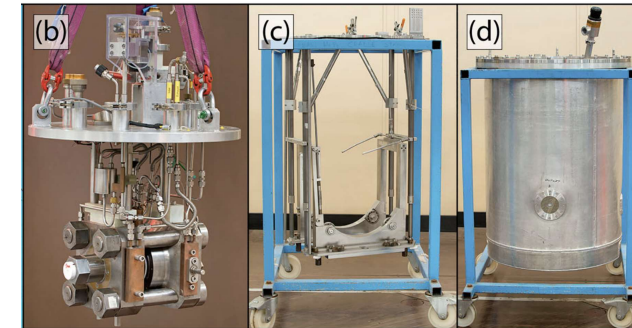
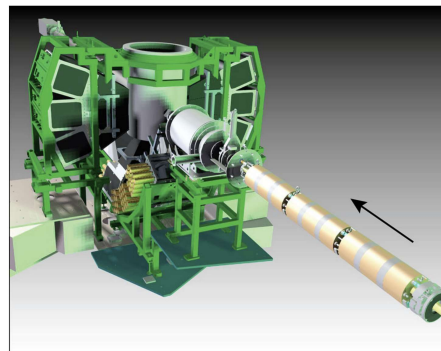
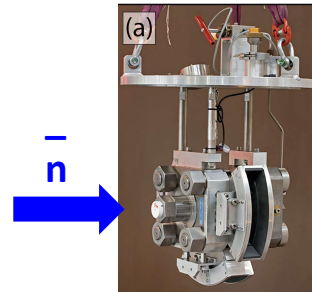
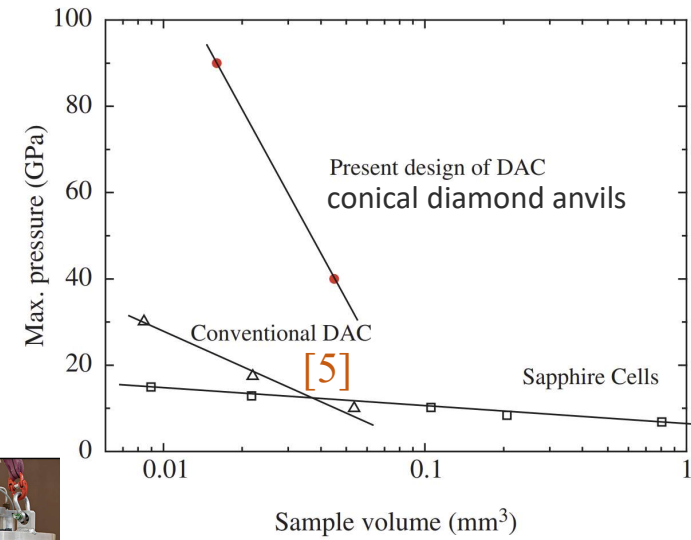
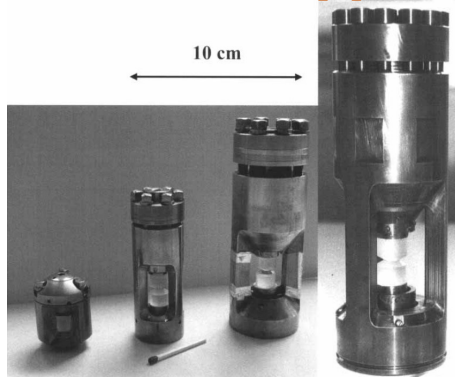
DAC данные менее точны, т.к. объем образца мал ( $10^{-2} - 10^{-4} \text{ mm}^3$ ), т.е. высокое соотношение сигнал/шум.



ячейки с алмазными наковальнями (DAC)

$\sim 52 \text{ ГПа}$  [3]

$\sim 90 \text{ ГПа}$  [4]



PEARL

- [1] S. Klotz et al. / Appl Phys Lett. // 66 (1995) 1735–1737.
- [2] T. Hattori et al. / High Press. Res. V.39(3) (2019) 417–425.
- [3] M. Guthrie et al. / Proc. Natl. Acad. Sci USA // 110 (2013) 10552.
- [4] R. Boehler et al. High Pressure Research V.33(3)(2013) 546–554.
- [5] I.N. Goncharenko High Press. Res. 24(1) (2004) 193–204

## Тестирование наковален

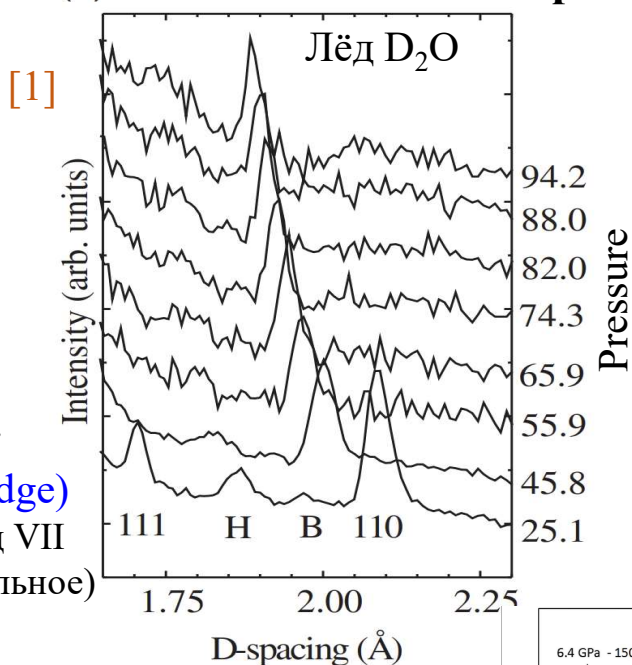


DAC

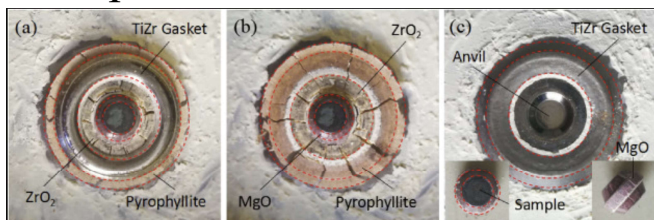
Набор данных:  
 $\tau \sim 10$  мин.

SNAP (Oak Ridge)

(111) и (110) – лёд VII  
H – Fe (гексагональное)  
B – Fe (ОЦК)

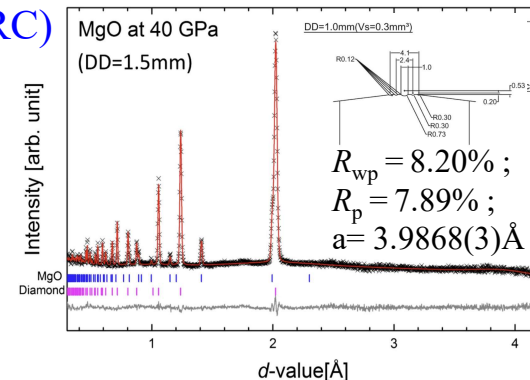
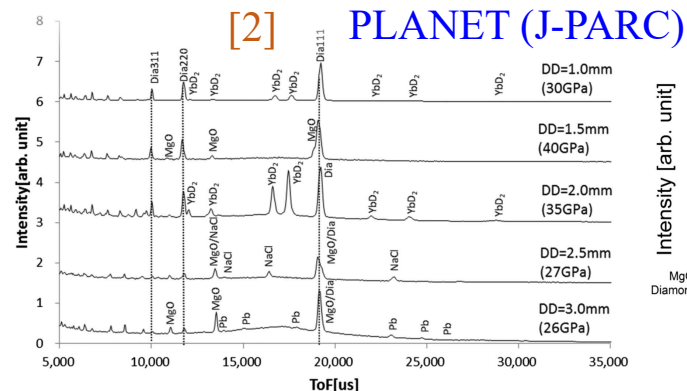


Образец:  $\varnothing 3.5$  мм  $\times$  2.7 мм



Фотографии узла НРНТ после сжатия.

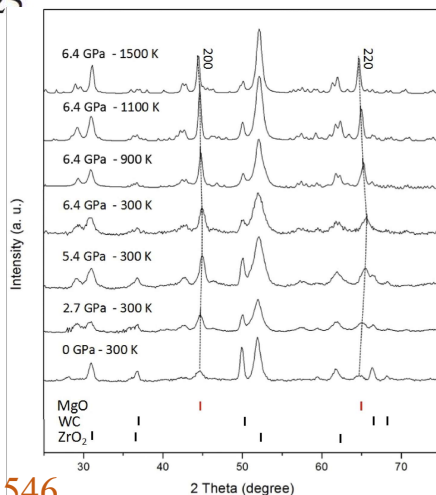
Исследовали влияние диаметра лунки для создания давления



FENGHUANG (China Mianyang Research Reactor (CMRR))

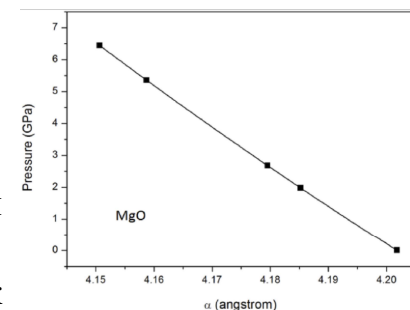
$\sim 20$  MW ( $n \sim 2.84 \times 10^6$  н  $\text{с}^{-1}$   $\text{см}^{-2}$ )

давление 6.4 ГПа и температуры 1500 К



[3]

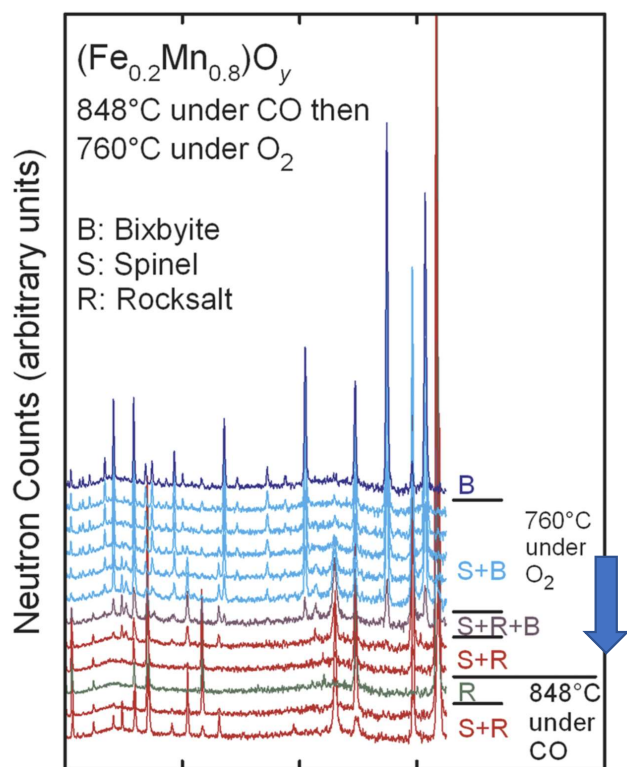
Дифрактограммы MgO при различных P [ГПа] и T [K]. Пики WC и ZrO<sub>2</sub> относятся к наковальням и к среде передачи давления.



Зависимость P [ГПа] от параметра решетки MgO.

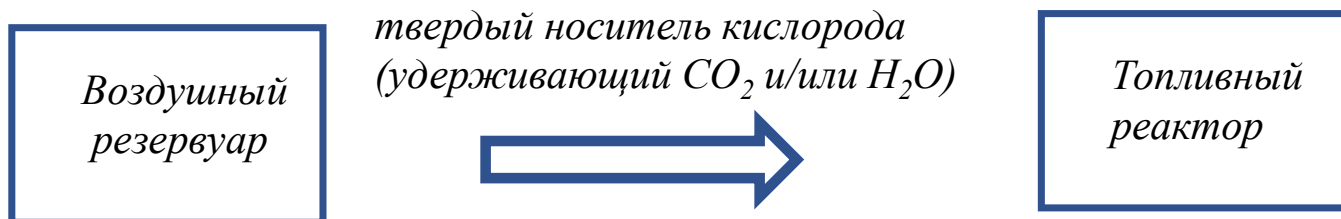
- [1] R. Boehler et al. High Press. Res. V.33(3)(2013) 546.  
[2] T. Hattori et al. / High Press. Res. V.39(3) (2019) 417.  
[3] L. Fang et al. Nuclear Analysis V.1(3) (2022) P.100023

## Исследования в условиях реального технологического применения



Эволюция части нейтронограммы порошка  $(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})_2\text{O}_3$ , нагретого в атмосфере CO при 848°C.

**Polaris (ISIS)**

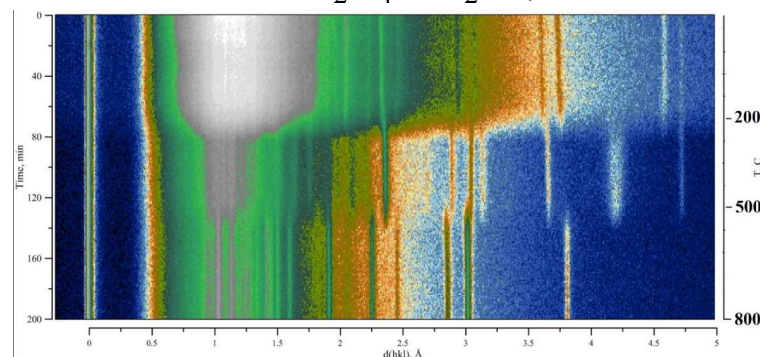


В интервале температур от 1000 до 700 °C :



где  $\text{M} = (\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})$ ; **S** – шпинель; **R** – каменная соль

- 1) механизм разьединения и поглощения кислорода биксбиитом  $(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_3$  ;
- 2) разработка метода, который позволит эффективно улавливать  $\text{CO}_2$  при сжигании топлива на электростанции;
- 3) удешевление энергозатратного и дорогостоящего газоразделения.



**I фазовый переход** ( $t = 183 \text{ }^\circ\text{C}$ ) :  
 $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O})$ ;

**II фазовый переход** ( $t = 540 \text{ }^\circ\text{C}$ ) :  
 $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO})$

**ДРВ (ИБР-2)**

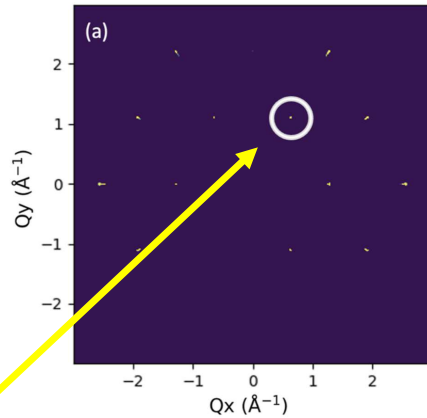
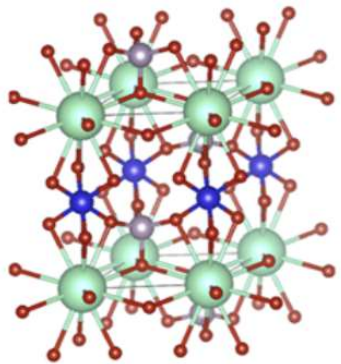
[1] Norberg et al. / Cryst. Eng. Comm. 18, (2016) 5537.

[2] A. M. Balagurov, A. I. Beskrovnyy et al. // J. Surf. Inv. X-ray Synchr. Neutron Techniq. V.10(3) (2016) P.467.



# Дифракция монокристаллов

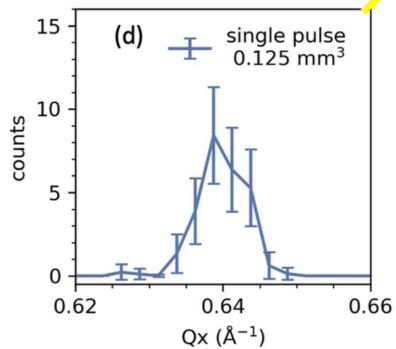
**Планируется:** на монокристаллическом времяпролетном (TOF) Лауэ дифрактометре **PIONEER** (Oak Ridge National Laboratory) **будет возможно** проведение измерений на образцах  $V \sim \underline{0.001 \text{ мм}^3}$  и менее.



[1]

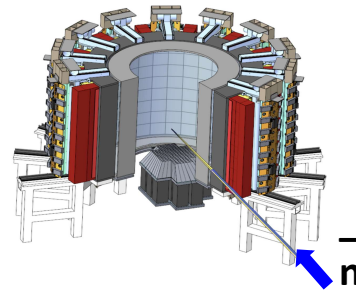
Схема структуры образца  $\text{CsV}(\text{MoO}_4)_2$

**Модель** среза в объеме обратного пространства, одной из ориентаций образца.



**Модель** одиночного одноимпульсного пика [011] для кристалла  $V \sim 0.125 \text{ мм}^3$ .

Образцы аналогичного объема **будет возможно** также измерять на дифрактометре **MAGiC European Spallation Source (ESS)**.



Детекторная система **PIONEER** ( $\Omega \sim 4 \text{ ср.}$ )

Предполагается:

- Полный набор для структурных уточнений возможен по  $\sim 10$  ориентациям монокристалла.
- **Скорость набора данных** для кристалла ( $V \sim 0.001 \text{ мм}^3$ ) составит десятки минут на кадр и несколько часов на полный набор данных.

$\leq$  хорошая статистика при одноимпульсном воздействии т.е. **PIONEER** будет эффективен для экспериментов с импульсным полем или исследований с временным разрешением даже с кристаллами менее миллиметра.

## Исследование кристаллической структуры тонких пленок

Образец:

пленка  $\text{LaMnO}_3$

площадь  $2 \times 2 \text{ мм}^2$

толщина 40 нм

$V \sim 1.6 \times 10^{-4} \text{ мм}^3$

PIONEER (Oak Ridge National Laboratory)

монокристаллическая подложка  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$

--

500 мкм (001)

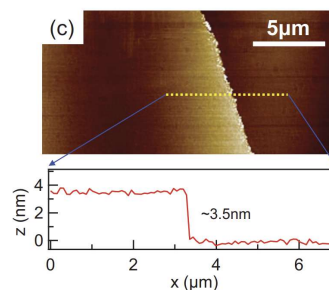
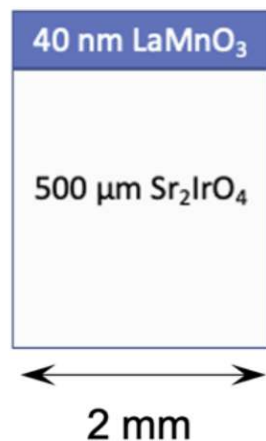
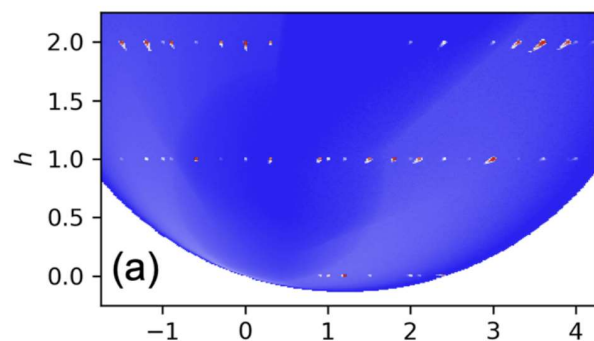
--

Соотношение объемов:

1 : 12 500

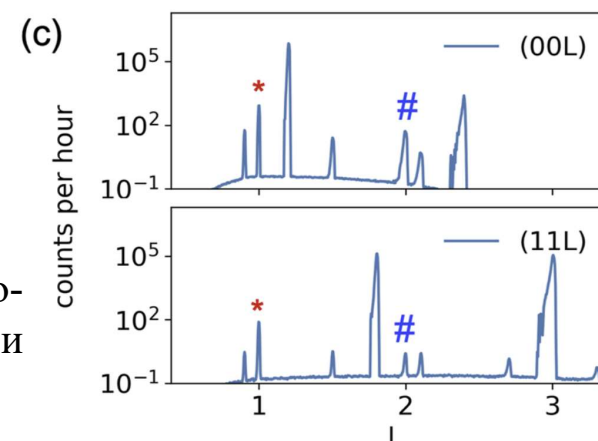
площадь  $5 \times 5 \text{ мм}^2$

толщина 10 нм



Изображение атомно-силовой микроскопии пленки  $\text{LaMnO}_3$  [2]

тонкие пленки выращенные методом: импульсного лазерного осаждения (PLD); молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE).



**Модель** срезов вдоль направления L (\* и # - пики магнитной и ядерной составляющей пленки  $\text{LaMnO}_3$ , соответственно. Остальные видимые пики от подложки  $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ ).

**Модель** рассеяния в обратном пространстве, при ориентации образца в плоскости рассеяния H0L.

Планируемое время экспозиции:

~ 24 ч на образец

**Будет возможно:**

- количественно изучать ядерную и магнитную структуры ультратонких пленок толщиной до 10 нм и менее;
- исследовать состояния поверхности или границы раздела.

Данные для расчета взяты из [2] E. J. Moon et al. Phys. Rev. B 95 (2017) 155135

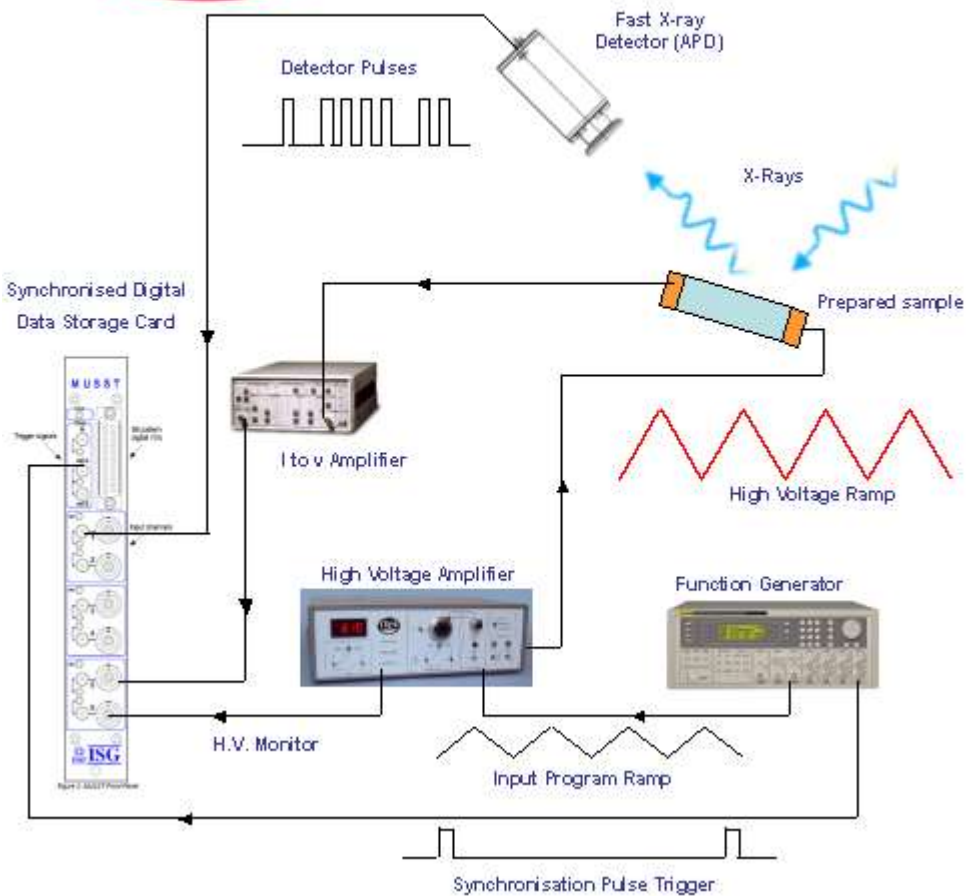
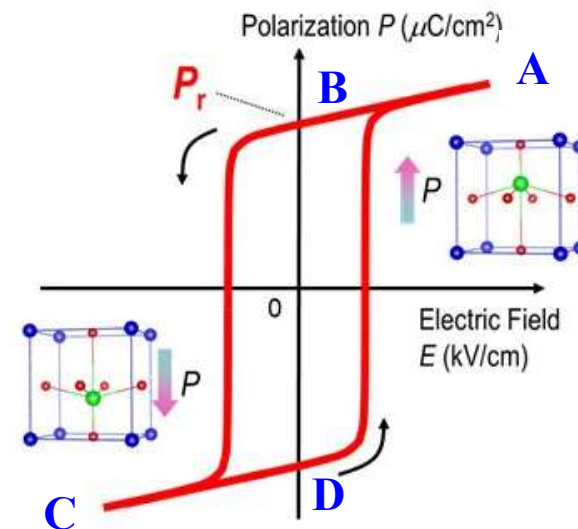
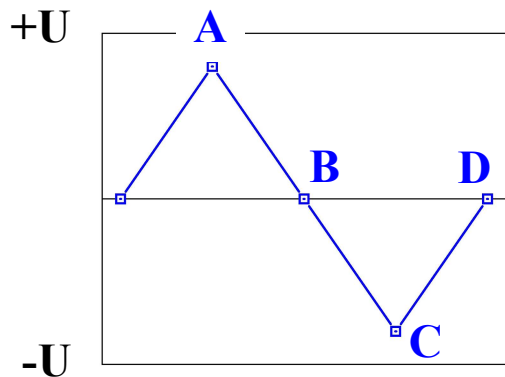
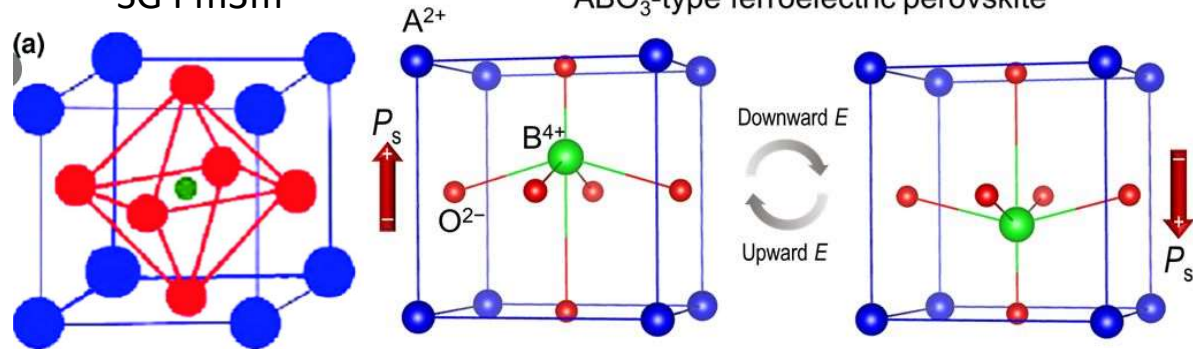
[1] Y. Liu et al. Rev. Sci. Instrum. 93 (2022) 073901

# Сегнетоэлектрические материалы



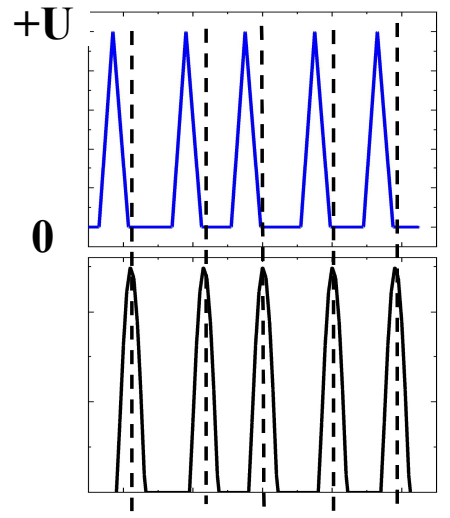
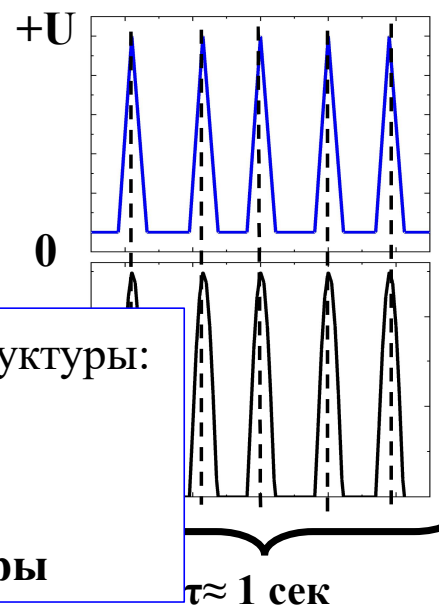
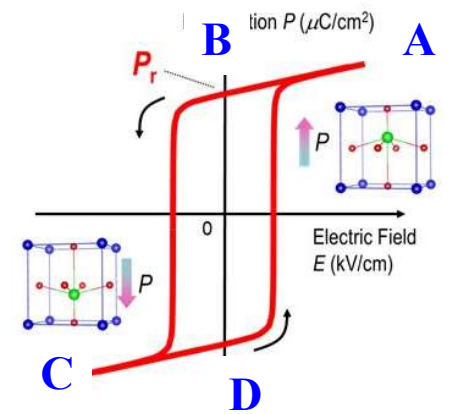
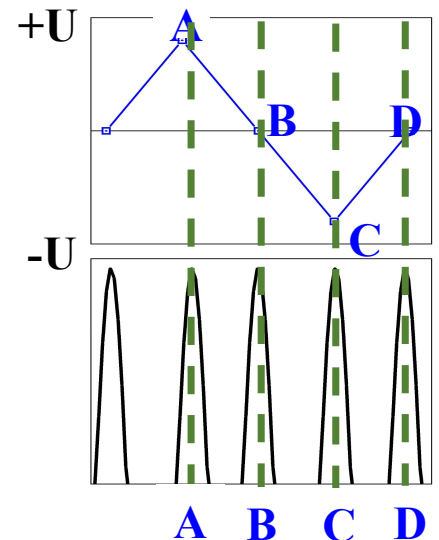
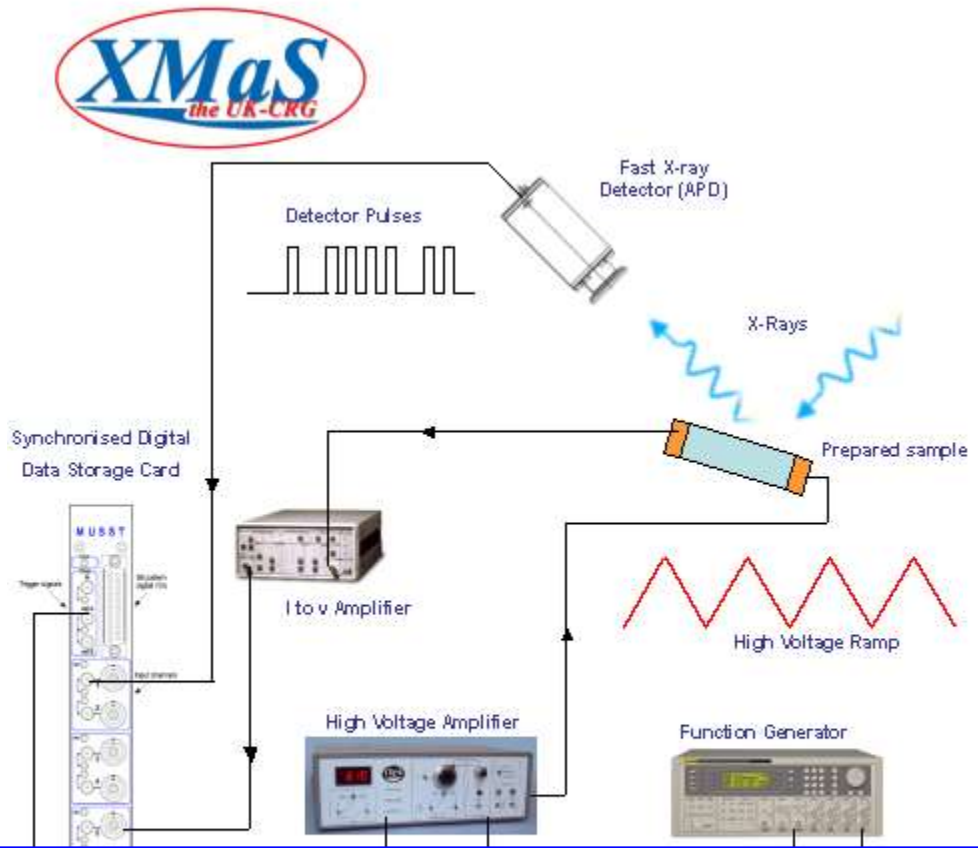
$T > 393 \text{ K}$   
 $\text{BaTiO}_3$   
 SG Pm3m

$393 \text{ K} > T > 278 \text{ K}$   
 SG P4mm  
 ABO<sub>3</sub>-type ferroelectric perovskite



# Сегнетоэлектрические материалы

I вариант



Возможно изучение особенностей кристаллической структуры:

- под действием электрического поля;
- при наличии спонтанной поляризации;

Возможно изучение особенностей магнитной структуры

$\tau \approx 1 \text{ сек}$

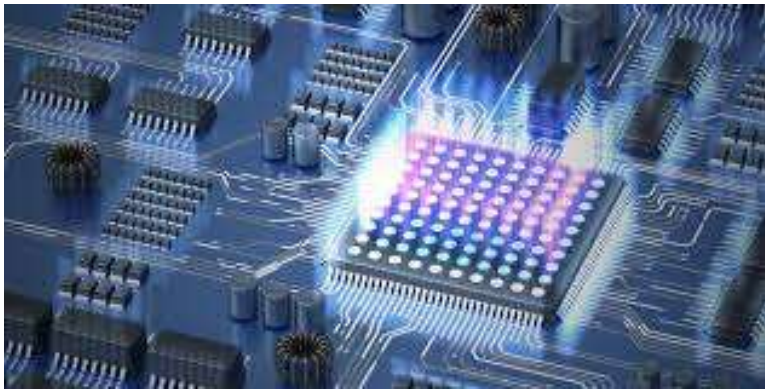


## Заключение: перспективы

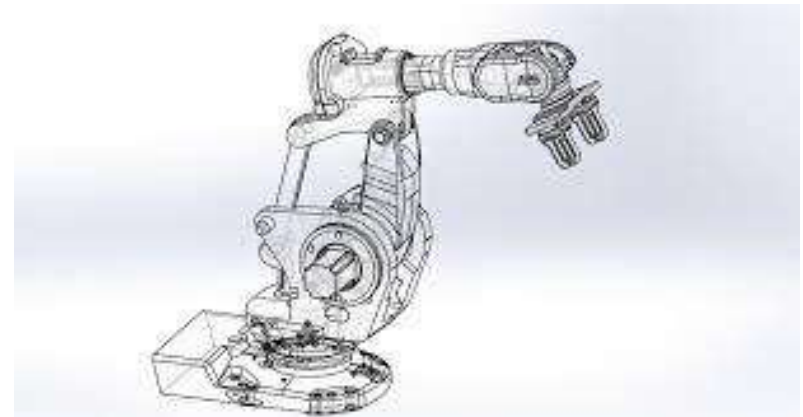
Универсальность дифрактометра  $\neq$  Спецификация дифрактометра  
Оборудование окружения образца

Исследование более сложных систем и процессов

Привлечение квантово-механического моделирования



Уменьшение влияния человеческого фактора



Спасибо за внимание!