

Дифракционные методы в современной физике твердого тела и материаловедении

- ❖ Разнообразие нейтронных дифрактометров
- ❖ Основные нейтронные дифракционные задачи
- ❖ Новые идеи и новые возможности
- ❖ Задачи материаловедения
- ❖ Ф.Л. Шапиро и дифракция на импульсных источниках нейтронов



Федор Львович Шапиро
1915 - 1973

Нейтронный структурный анализ



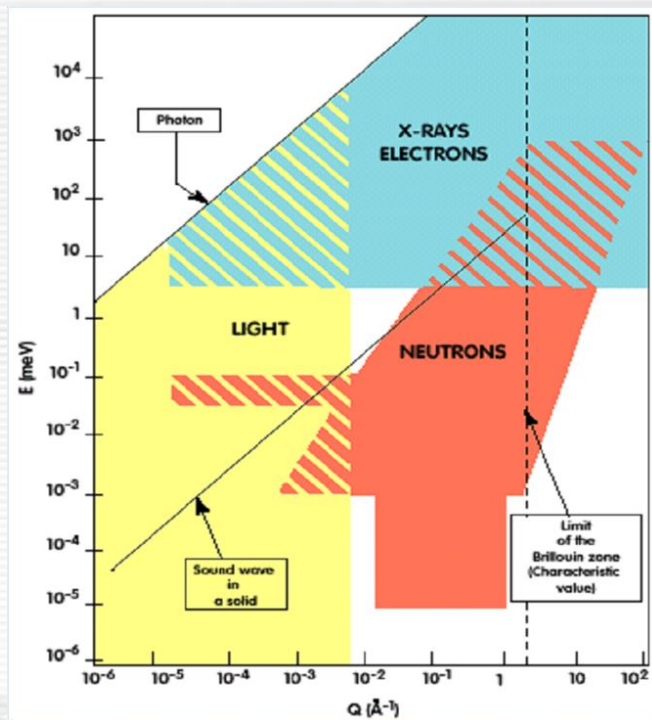
Кристалл: периодичность, симметрия, анизотропия

1. Кристалл – вещество с внутренней (3D) периодичностью.
2. Элементарная ячейка - часть структуры кристалла, трансляциями которой воспроизводится структура всего кристалла. Ее выбор неоднозначен.
3. Кристаллическая решетка – воображаемый объект, образованный вершинами (узлами) ячеек, заполняющих все пространство кристалла.
4. Через узлы кристаллической решетки можно провести воображаемые плоскости (кристаллографические).
5. Базису системы координат в кристаллическом пространстве можно однозначно сопоставить базис в обратном пространстве, $\{\mathbf{a}\} \leftrightarrow \{\mathbf{b}\}$.
6. Произведение $\mathbf{T} \cdot \mathbf{H} = m$, где $\mathbf{T} = n_i \mathbf{a}_i$, $\mathbf{H} = h_j \mathbf{b}_j$, n_i , h_j , m – целые числа.
7. Вектор $\mathbf{H} = h_j \mathbf{b}_j$ перпендикулярен плоскости $\{h_j\}$ и $d_h = 1/|\mathbf{H}_h|$.
8. Трансляционной инвариантность структуры кристалла совместима только с определенными геометрическими элементами симметрии.
9. В 3D пространстве существует 230 комбинаций элементов симметрии.
10. Трансляционные, точечные и пространственные элементы симметрии обладают групповыми свойствами.

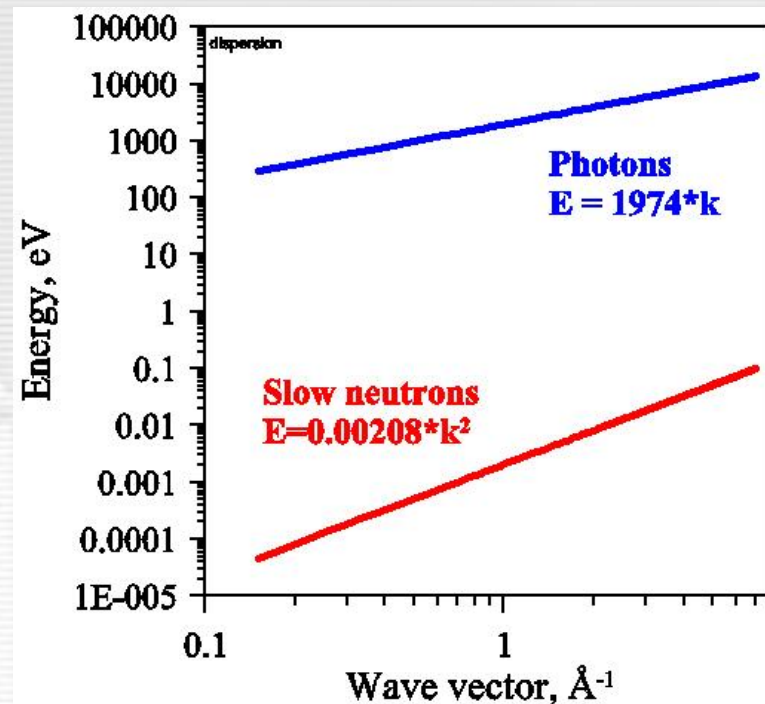
$$\Phi(\mathbf{R}) = \Phi(\mathbf{R} + \mathbf{T})$$

$$\mathbf{T} = n_1 \cdot \mathbf{a} + n_2 \cdot \mathbf{b} + n_3 \cdot \mathbf{c}$$

Нейтроны, свет, рентген, электроны



Доступные на плоскости (E, Q) области для фотонов и медленных нейтронов



Дисперсионные соотношения для фотонов и нейтронов

$$S(q, \omega) \sim \iint e^{i(qr - \omega t)} G(r, t) dr dt$$

Закон рассеяния

(L. van Hove, 1954 г.)

Корреляционная функция

$$l \sim 2\pi/q, \quad \tau \sim 2\pi/\omega$$

$$\Delta l = (0.1 - 6 \cdot 10^3) \text{ Å}$$

Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

Интенсивность рассеяния

$$I(\mathbf{q}) \sim |f(\mathbf{q})|^2$$

$$I(\mathbf{q}) \sim \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$



$$G(\mathbf{r}) \sim \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} I(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

Амплитуда волны

$$f(\mathbf{q}) \sim \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} b(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$



$$b(\mathbf{r}) \sim \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} f(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$



Парная корреляционная функция

Рассеивающая плотность

$$G(\mathbf{r}) = \int b(\mathbf{u}) b(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{u}$$

$b(\mathbf{r})$ / $G(\mathbf{r})$ - объект



$f(\mathbf{q})$ / $I(\mathbf{q})$ - изображение

Пространство кристалла



Обратное пространство

Формулы справедливы для объектов любой природы, любой конфигурации рассеивающих центров, любого типа упругого рассеяния, любого излучения!

Упругое рассеяние как фурье-преобразование структуры

1) Регистрация упругого рассеяния

$$I(\mathbf{q}) \sim S(\mathbf{q}, 0) \text{ или } \int S(\mathbf{q}, \omega) d\omega \sim \int e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} G(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

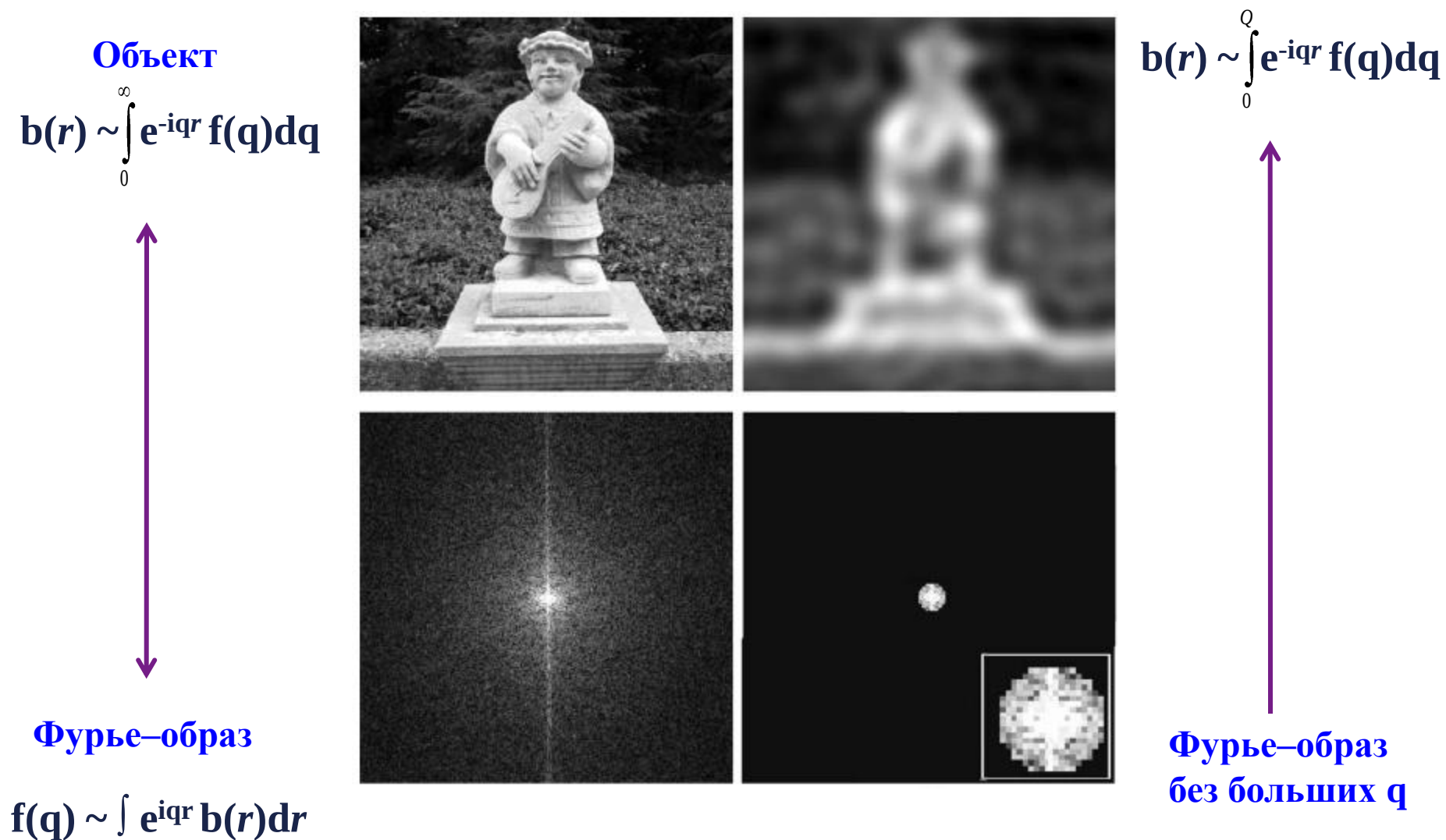
2) Влияние дифракционного предела

$$\mathbf{b}(\mathbf{r}) \sim \int_0^Q e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} f(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

3) Фазовая проблема

$$f(\mathbf{q}) = f_r(\mathbf{q}) + i f_{im}(\mathbf{q}) = |f(\mathbf{q})| \cdot e^{i\varphi(\mathbf{q})}$$

Влияние дифракционного предела на изображение



Задачи структурного анализа

Интенсивность



Рассеивающая плотность

$$I(\mathbf{q}) \sim |f(\mathbf{q})|^2 \sim \left| \int b(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2$$



$$b(\mathbf{r}) \sim \int e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} f(\mathbf{q}) d\mathbf{q}$$

Наиболее общей задачей является восстановление рассеивающей плотности $b(\mathbf{r})$ (**атомной** или **магнитной**) по измеренной интенсивности $I(\mathbf{q})$ с атомным ($l_c \leq 0.1 \text{ \AA}$) разрешением.

Степень ее разрешимости зависит от степени дальнего порядка в структуре. Для монокристаллов можно определить положения всех атомов структуры. Для макромолекул в растворах удастся получить только некоторые сведения об их геометрической форме. В случае жидкостей определяются статистические параметры, извлекаемые из корреляционной функции.

Для анализа структуры кристаллов с дальним порядком в расположении атомов используется брэгговская дифракция коротковолнового излучения ($\lambda \approx 1 \text{ \AA}$).

На возможности нейтронного спектрометра влияют:

I. Параметры источника нейтронов

тип, мощность, ширина импульса, спектральное распределение по λ , ...

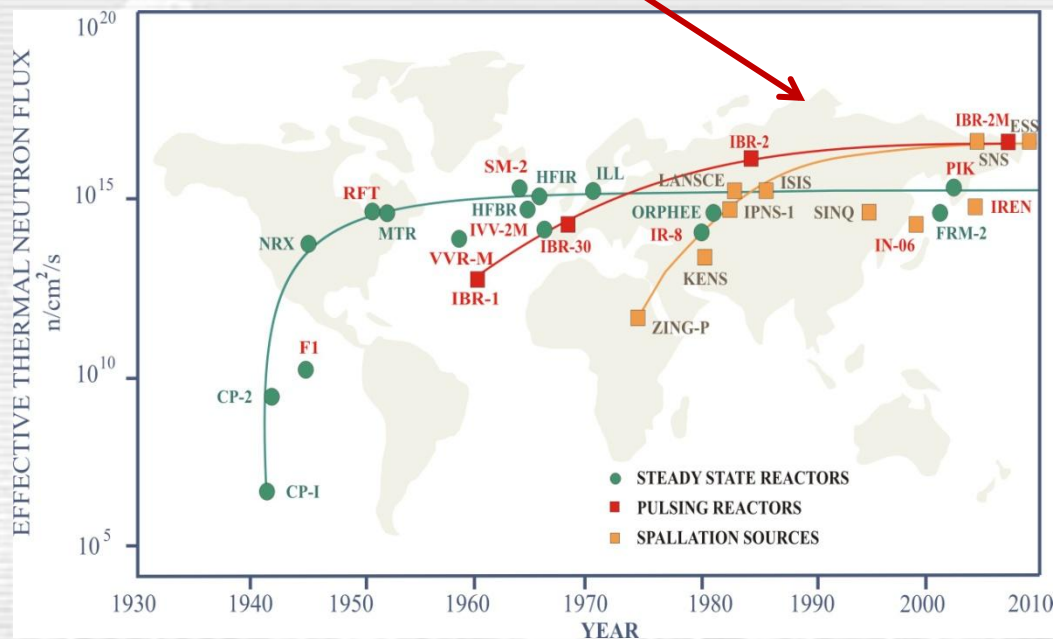
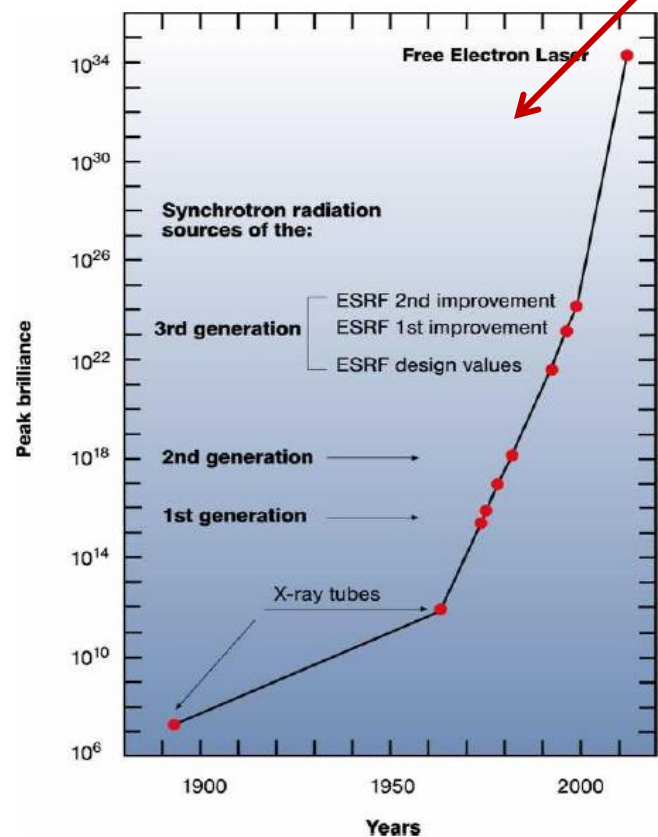
II. Конструкция спектрометра

светосила, разрешение, (Q, E)-диапазон, дополнительные устройства, ...

III. Команда на спектрометре

руководитель, опыт команды, контакты с другими центрами, ...

“Brilliance” of synchrotron and neutron sources



- Исследовательские источники нейтронов достигли предела по потоку нейтронов.
- Для увеличения эффективности нейтронного эксперимента мы должны улучшать качество замедлителей, нейтроноводов, монохроматоров и детекторов.
- Факторы порядка 10, 50 или даже 100 возможны!

Нейтронные источники для исследований конденсированных сред

I. Continuous neutron sources

$W = 10 - 100$ MW
Const in time

VVR-M, Russia
IR-8, Russia,
ILL, France
LLB, France
BENSC, Germany
FRM II, Germany
BNC, Hungary
NIST, USA
ORNL, USA
SINQ, Switzerland
PIK, Russia

II. Pulsed neutron sources

II-a. SPS

$W = 0.01 - 1$ MW
Pulsed in time
 $\Delta t_0 \approx (15 - 100) \mu s$

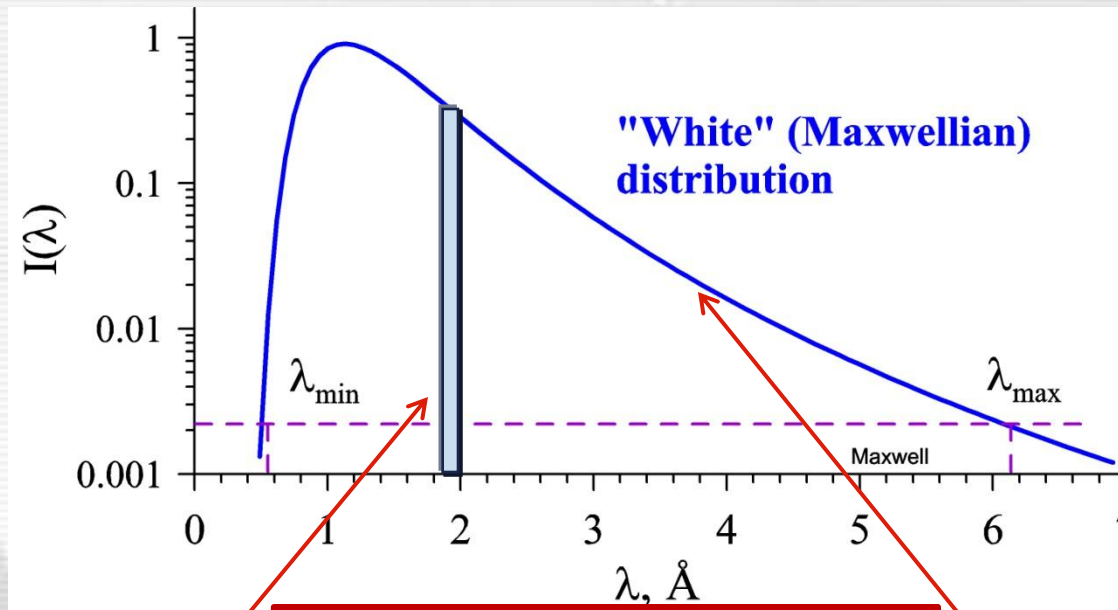
ISIS, UK
LANSCE, USA
SNS, USA
J-SNS, Japan

II-b. LPS

$W = 2 - 5$ MW
Pulsed in time
 $\Delta t_0 \approx (300 - 1000) \mu s$

IBR-2, Russia
ESS, Europe
LANSCE (new)
???

Дифракция на стационарном реакторе и импульсном источнике нейтронов



James Clerk Maxwell
1831 – 1879
Scotland (UK)

$$\kappa = 2\pi H \rightarrow 2d \cdot \sin\theta = \lambda$$

Монохроматический пучок:

$\lambda = \text{const} \approx 1.4 \text{ \AA}, \quad \Delta\lambda/\lambda \approx 0.01$

$W = (10 - 100) \text{ MW} = \text{const}$

Сканирование по углу рассеяния
в широком интервале
(λ_0 -дифрактометр).

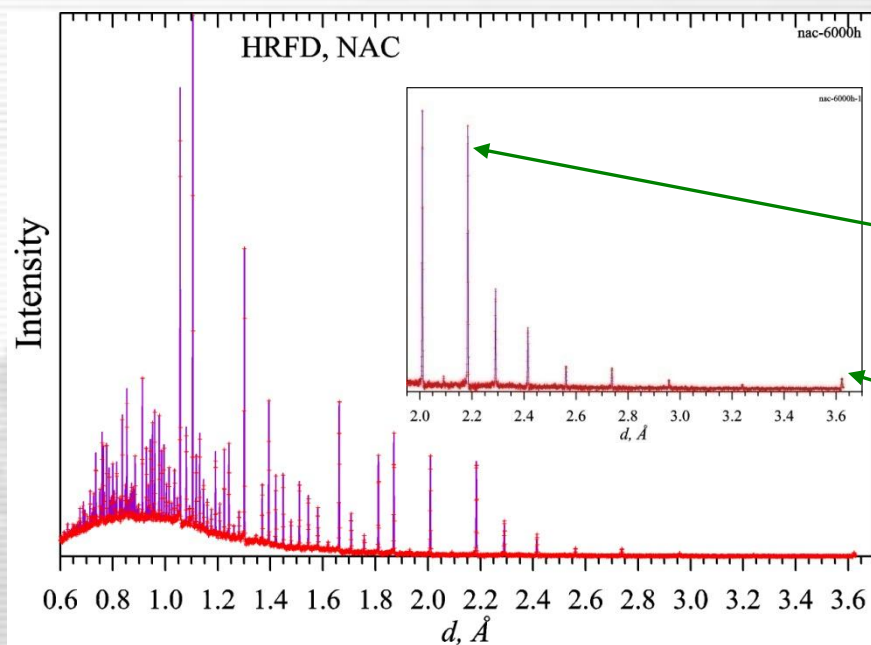
“Белый” пучок:

$\lambda_{\min} \leq \lambda \leq \lambda_{\max}, \quad \Delta\lambda \approx 5 - 15 \text{ \AA}$

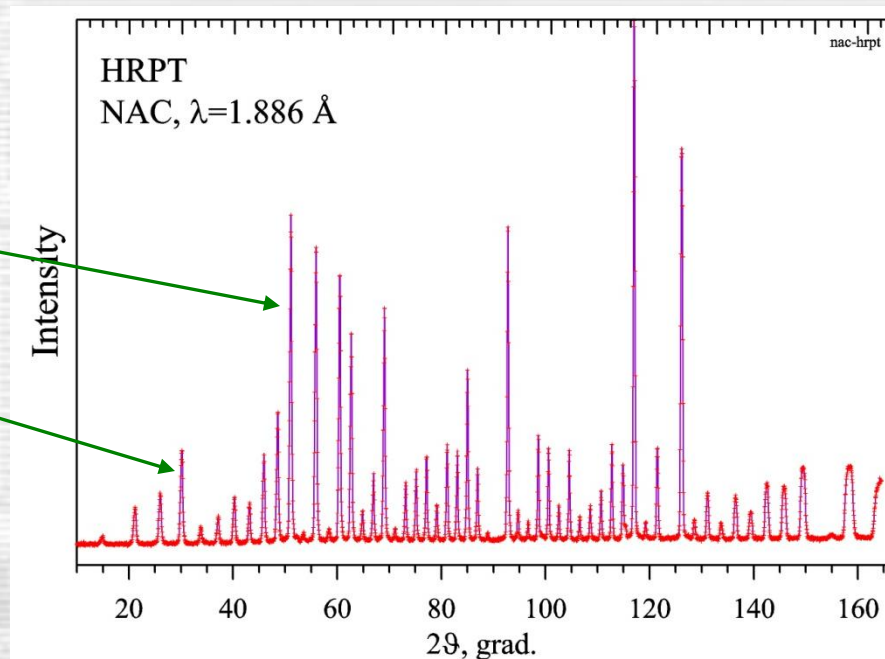
$W = (0.01 - 2) \text{ MW}$, импульсы

Сканирование по времени пролета
(TOF), возможна фиксированная
геометрия (TOF-дифрактометр).

Diffraction pattern (NAC = $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$) measured at TOF and $\lambda = \text{const}$ diffractometers: raw data

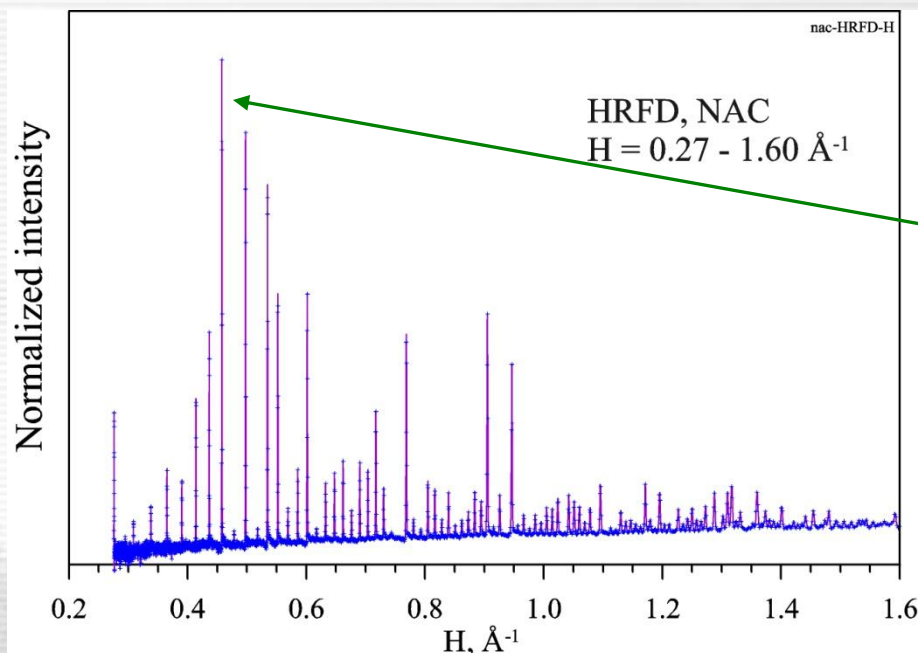


Дифракционный спектр $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$,
измеренный на HRFD при $2\theta_0 = 152^\circ$.
Интервал длин волн: 1.2 – 7.2 $\text{\AA}$,
интервал d_{hkl} : 0.7 – 3.7 $\text{\AA}$.

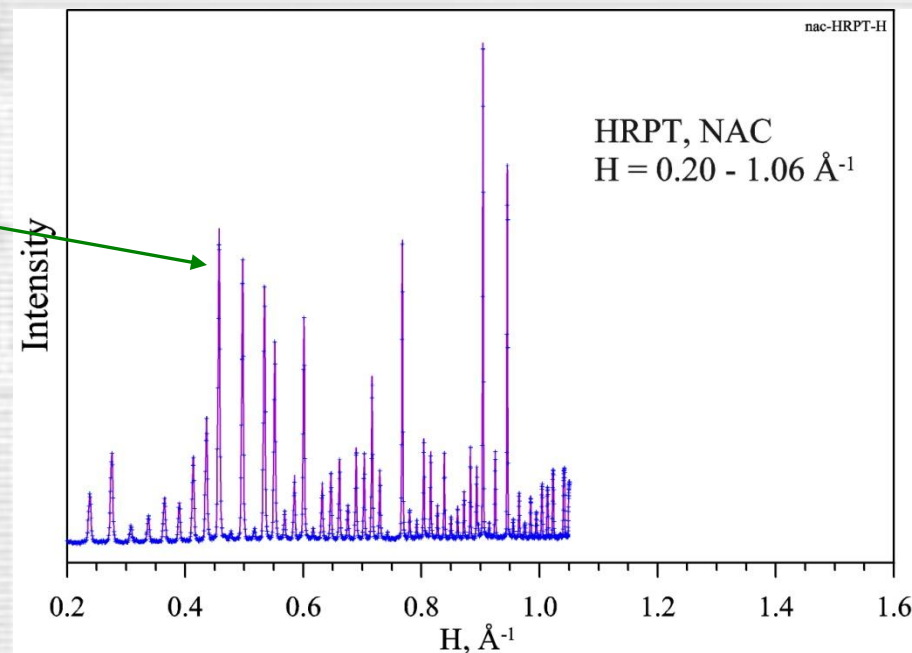


Дифракционный спектр $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$,
измеренный на HRPT при $\lambda_0 = 1.886 \text{\AA}$.
Интервал углов рассеяния: 10 – 165°,
интервал d_{hkl} : 1.0 – 10.8 $\text{\AA}$.

НАС-стандарт ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$) на TOF- и λ_0 -дифрактометрах

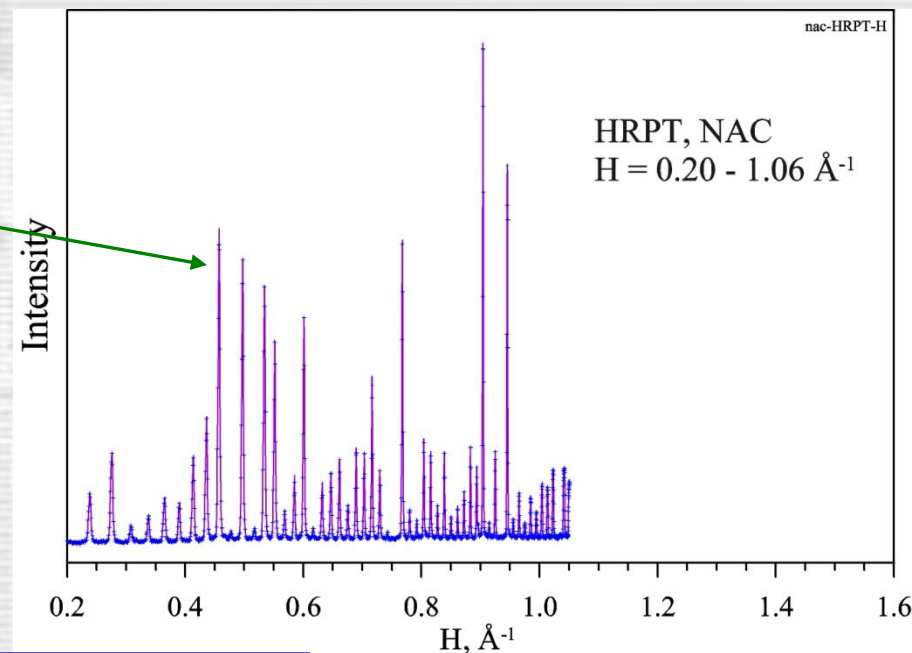
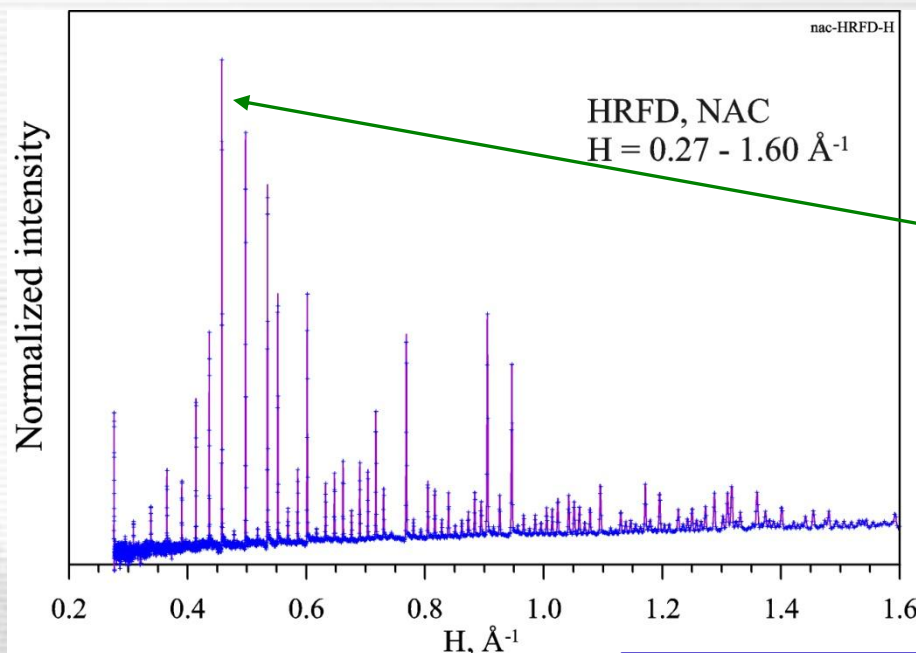


TOF-diffractometer HRFD: $2\theta_0 = 152^\circ$,
wavelength range = $1.2 - 7.2 \text{ \AA}$

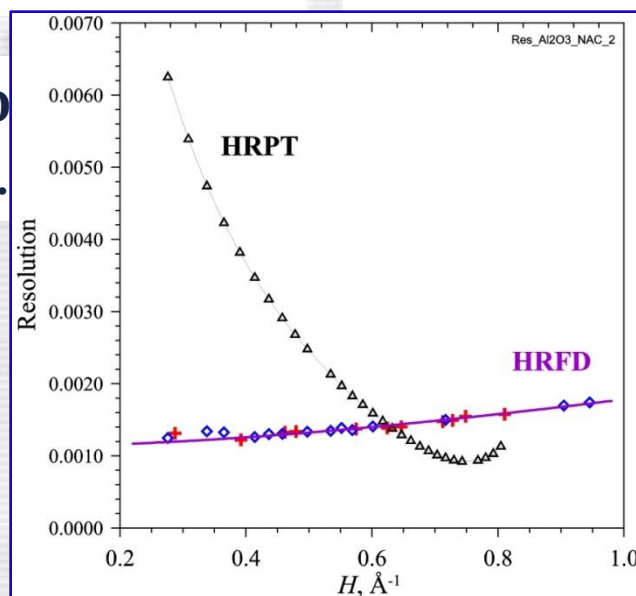


λ_0 -diffractometer HRPT: $\lambda_0 = 1.886 \text{ \AA}$,
scattering angles range = $10 - 165^\circ$

НАС-стандарт ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$) на TOF- и λ_0 -дифрактометрах



TOF-diffractometer HRFD
wavelength range = 1.2 – 7.



meter HRPT: $\lambda_0 = 1.886 \text{\AA}$,
angles range = 10 - 165°

“Пугающее” разнообразие нейтронных дифрактометров

I. Тип источника нейтронов:

- непрерывного действия**
- импульсный**

II. Метод развертки спектра:

- $\lambda = \text{const}$, развертка по углу**
- TOF, развертка по углу и по времени**

III. Тип структурной задачи:

оптимизация спектрометра по основным параметрам:

светосиле, разрешению, уровню фона, диапазону переданных импульсов, ...

$\lambda = \text{const}$

комплементарность

TOF

1. Монохроматический пучок, $\Phi = \Phi_0$
(используется только **~1%** всего спектра)

2. Диапазон длин волн **ограничен**
($d_{\min} > 0.7 \text{ \AA}$, $d_{\max} < 20 \text{ \AA}$)

3. Параллельное **2D** сканирование
обратного пространства

4. Функция разрешения имеет **минимум**
в зависимости от H_{hkl}

5. Обязательно сканирование по углу
рассеяния, **2θ**

6. **Нет** временной структуры исходного
нейтронного пучка

7. Поправки **слабо** зависят от 2θ
(прецизионность данных велика)

1. “Белый” спектр, $\Phi = \Phi(\lambda)$
(используется практически **весь** спектр)

2. Диапазон длин волн **не ограничен**
($d_{\min} \sim 0.3 \text{ \AA}$, $d_{\max} \sim 60 \text{ \AA}$)

3. Параллельное **3D** сканирование
обратного пространства

4. Функция разрешения **слабо зависит**
от H_{hkl}

5. Информация может быть набрана
при фиксированном **$2\theta_0$**

6. **Возможны** синхронизованные с
источником импульсные воздействия

7. Поправки **сильно** зависят от λ
(прецизионность данных понижена)

Специализация нейтронных дифрактометров

I. Эксперимент с монокристаллом

2D ПЧД, $\Delta x < 3$ мм

II. Структурный эксперимент на поликристалле

высокое разрешение, $\Delta d/d \approx 0.002$, широкоапертурный ПЧД

III. Магнитная структура (поликристалл)

среднее разрешение, большие (~ 15 Å) d_{hkl}

IV. *In Situ, Real Time* эксперимент

высокая светосила ($\sim 10^6$ н/с), широкий интервал d_{hkl}

V. Высокое давление, микрообразцы

высокая светосила, низкий фон

VI. Длиннопериодные и макромолекулярные структуры

среднее разрешение, очень большие (~ 60 Å) d_{hkl}

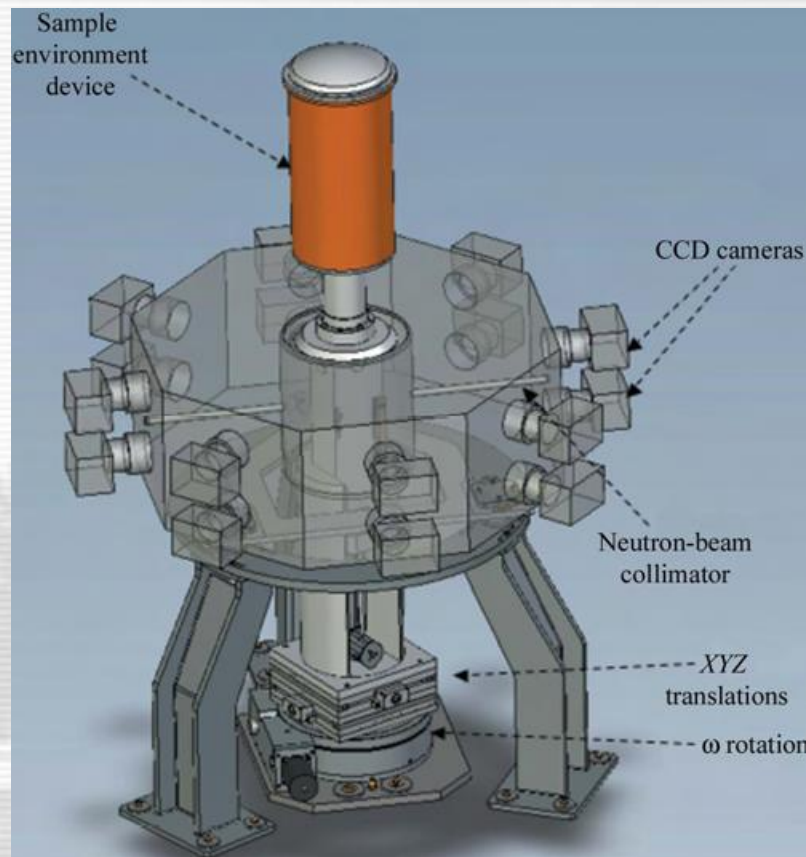
VII. Локальные искажения структуры

большие переданные импульсы, $Q_{\max} \sim 40$ Å⁻¹

VIII. Микроструктура материалов и изделий

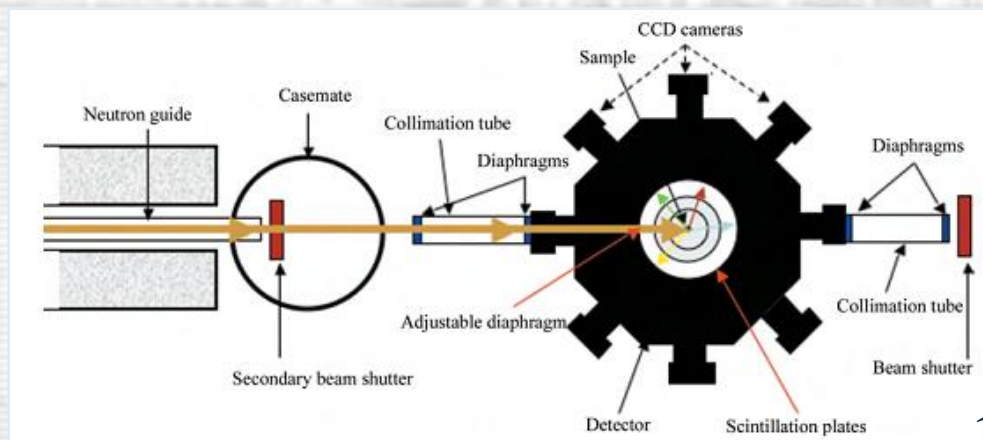
высокое разрешение, $\Delta d/d \approx 0.004$, высокая светосила

CYCLOPS – a reciprocal-space explorer based on CCD neutron detectors

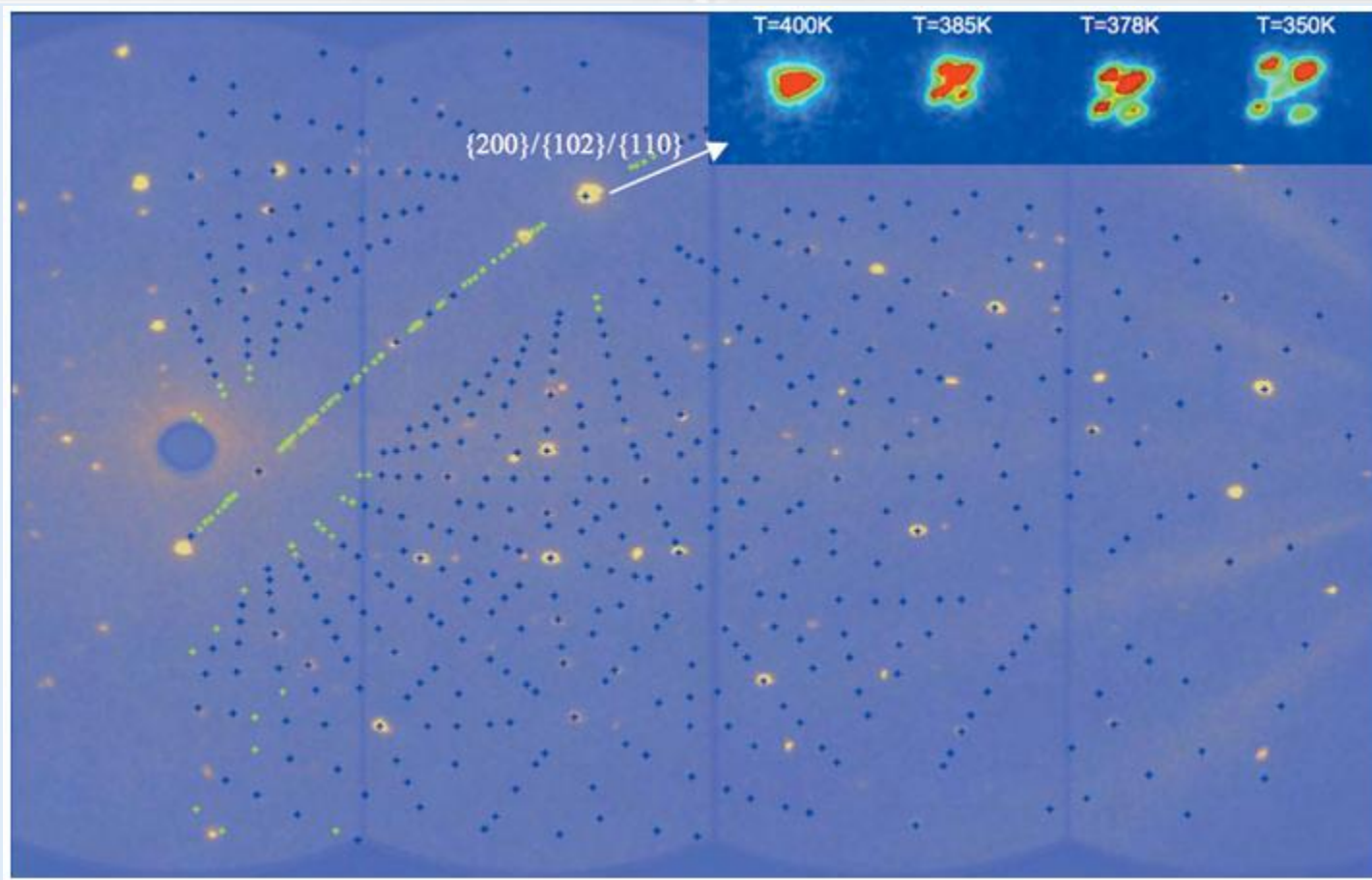


Wavelength range ($\text{\AA}$)	0.8–5.0
Incident-beam divergence ($^\circ/\text{\AA}$)	0.17
Detector height (mm)	412
Detector diameter (mm)	400
Diameter of the sample-environment space (mm)	390
Beam diameter	Variable from 1 to 9 mm
Scintillator	$^6\text{LiF}/\text{ZnS:Ag}$, 0.210 mm thickness on 1.15 mm Al plate
Pixel size (mm)	0.172 x 0.172
Number of pixels per camera	1200 x 960
Input active area per scintillator (mm)	412 x 165
Intensifier	Ultra-high-resolution Gen 2
Readout speed	10 MHz

Test experiments with Al_2O_3 of $\text{\O}3$ mm:
 9 ω positions, in **1 min** each, 1082 refl.
 (181 independent), $R_F = 8\%$, $\chi^2 = 1.7$



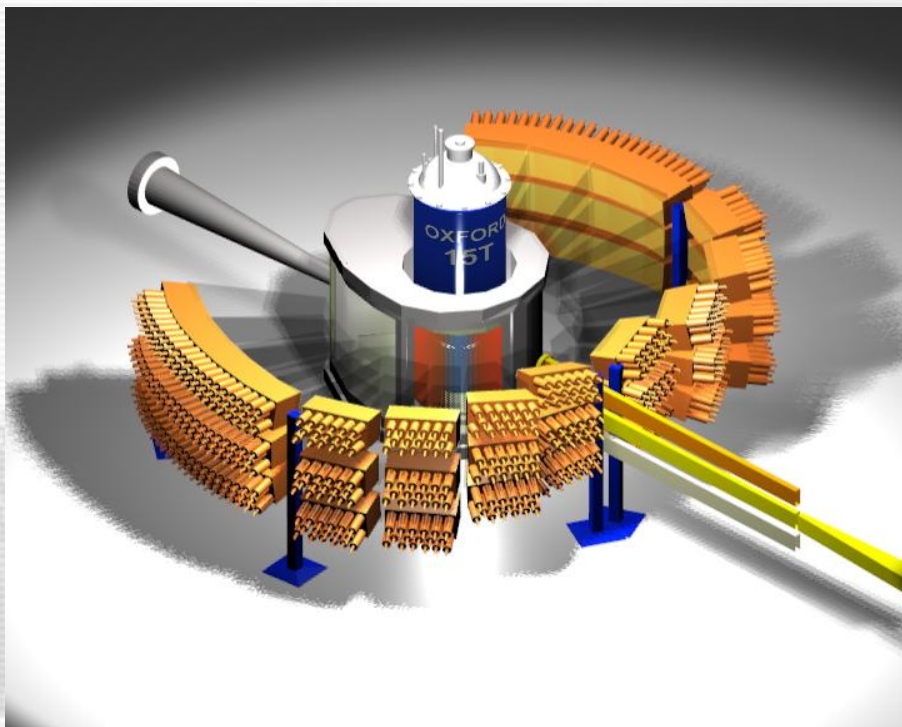
CYCLOPS – a reciprocal-space explorer based on CCD neutron detectors



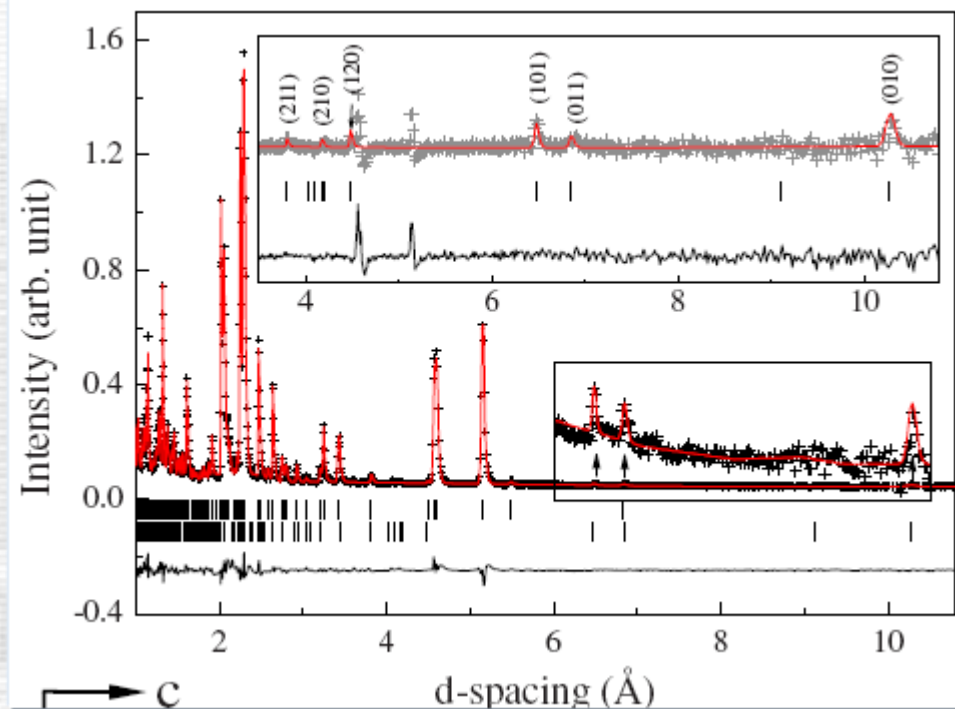
Observed and indexed pattern from a crystal of CuSb_2O_6 at 400 K in the tetragonal phase, measured in **60 s** using the initial configuration. The inset shows the temperature dependence of the peak shape of the $\{200\}/\{102\}/\{110\}$ composite spot of the tetragonal phase on crossing the structural transition to the monoclinic phase.

TOF high-resolution magnetic diffractometer WISH (ISIS, UK)

for simultaneous refinement of crystal and magnetic structures



Detector system of the WISH diffractometer. ZnS scintillator detectors are covering all scattering angles between 10° and 175° .



Diffraction pattern of CeRu₂Al₁₀ at $T = 10$ K measured with WISH diffractometer. The inset shows the refinement of the pure magnetic scattering.

from D. D. Khalyavin et al., Phys. Rev. B (2010)

Развитие метода рассеяния нейтронов базируется на:

Новых идеях

Supermirror neutron guides
Ballistic neutron guides
Neutron lenses
Focusing monochromators
Spin precession techniques
Correlation (Fourier) technique
Multiple frame overlap
Multi-spectral extraction

Новых возможностях

**New generation of pulsed
neutron sources**

New detector generation

PDF analysis, $Q_{\max} \geq 50 \text{ \AA}^{-1}$

...

Нейтронные источники: что нового?

Появление импульсных источников 3-го поколения (**W > 1 MW**)

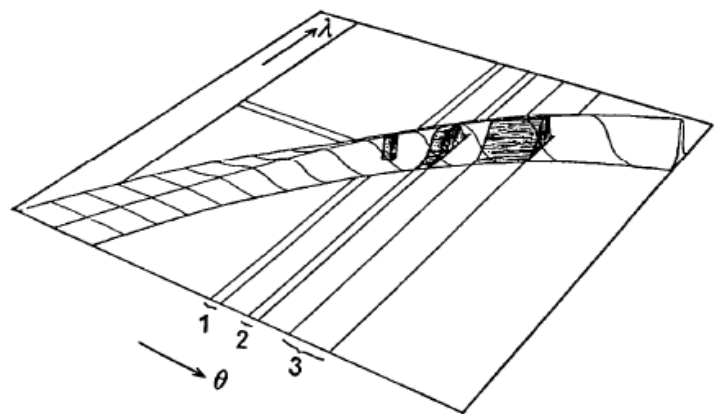
I.	JINR, Dubna, Russia, IBR-1 (1961 - 1980, 1 – 15 kW) long pulse	closed
II.	Tsukuba, Japan, KENS, (1980, 4 kW) short pulse	closed
III.	ANL Argonne, USA, IPNS (1981, 7 kW) short pulse	closed
IV.	JINR, Dubna, Russia, IBR-2 (1984, 2000 kW) long pulse	operational
V.	RAL, UK, ISIS (1985, 200 kW) short pulse	operational
VI.	Los Alamos, USA, MLNSC (1985, 50 kW) short pulse	operational
VII.	Oak Ridge, USA, SNS (2008, 1200 kW) short pulse	operational
VIII.	Tokai, Japan, J-SNS (2008, 1000 kW) short pulse	operational
IX.	Beijing, China, Ch-SNS (2017, 200 kW) short pulse	under construction
X.	Lund, ESS (2020, 5000 kW) long pulse	under construction

Метод времени пролета: TOF-дифрактометр

**F. Mezei et al. “TOF Neutron Diffraction for Long Pulse Neutron Sources”
Neutron News 23(1) (2012) 29-31.**

“The Time-of-Flight (TOF) method for neutron diffraction **was proposed** half a century ago **by Buras and Leciejewicz** as a very efficient alternative to the crystal monochromator technique.

A surface illustrating the Bragg reflectivity as a function of angle θ and wavelength λ



1947:

**E. Fermi et al. “A Thermal Neutron Velocity Selector and Its Application”
Phys. Rev. 72 (1947) 193-196**

1954:

P.A. Egelstaff, 3rd IUCr Congress, Paris, 1954.

1956:

R.D. Lowde “A New Rationale of Structure-Factor Measurement in Neutron-Diffraction Analysis” Acta Cryst. 9 (1965) 151-155.

1961:

P.A. Egelstaff “General discussion of TOF measurements in solids and liquid state physics” in “Neutron TOF Method” Ed. J. Spaepen, pp. 69-74 (1961).

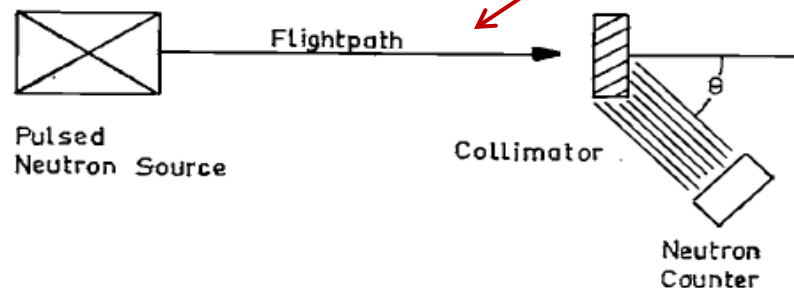


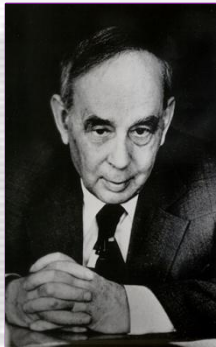
Figure 2
Angular Distribution Experiment Using Time of Flight

Несколько цитат

R.D. Lowde, Acta Cryst. (1956) p. 151:

A pulsed source of slow neutrons, in conjunction with time-of-flight apparatus, is ideally suited to such a technique.

Egelstaff (1953, 1954) has repeatedly emphasized that electron accelerators are capable of providing mean fluxes of thermal neutrons for these purposes equal or superior to the fluxes of modern reactors.



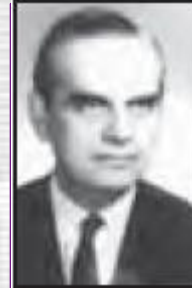
И.М. Франк “Перспективы использования нейтронной спектроскопии” ЛНФ (1970), ЭЧАЯ, 2 (1972), с. 844:

Уже с самого начала при обсуждении работ, планируемых на ИБР, было очевидно, что в дифракции при заданном угле отражения нет необходимости в монохроматизации нейтронов, т.к. различные нейтроны, удовлетворяющие условию Брэггов, имеют различную скорость и разделены по времени пролета.



P. A. Egelstaff, in “Neutron TOF Method (1961), p. 70:

In the case of neutrons, one can consider the time-of-flight technique as an alternative to crystal diffraction. The pulsed neutron source may be an accelerator source or a chopper based on a reactor.



B. Buras, Nucleonika, 9 (1964) p. 524:

In the case of neutrons, one can consider the time-of-flight technique as an alternative to the above mentioned conventional method.

This has been pointed out independently by P.A. Egelstaff and in the course of a discussion on the program for the fast pulsed reactor in the JINR in Dubna.

1963: визит Б. Бураса в Дубну

1986

Fifty Years of Neutron Diffraction

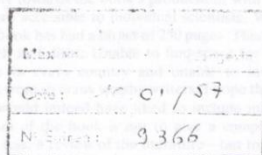
The advent of neutron scattering

edited by
G E Bacon

JOINT ILL-ESRF LIBRARY



009366



Adam Hilger, Bristol

Published with the assistance of the
International Union of Crystallography

8 Changing Techniques

8.1 The Time-of-flight Diffraction Method—Reminiscences

B Buras

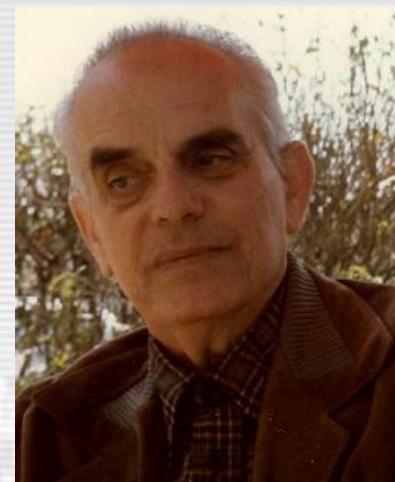
Risø National Laboratory, Denmark

The year of 1955 was the year of the first 'Atoms for Peace' Conference in Geneva and the beginning of a 'reactor boom'. Many countries decided to acquire nuclear research reactors and so did Poland. It was a 2 MW reactor with enriched uranium, moderated and cooled by light water and a thermal neutron flux of about 10^{13} neutrons $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

It was decided to place the reactor at Swierk near Warsaw, where the Institute of Nuclear Research had just been organised. At that time I was in charge of a small laboratory within the Institute and in view of the great challenge of the expected new research tool I decided to shift from semiconductor physics to neutron diffraction. Several colleagues joined me, and although we had no experience in this field, we nevertheless began construction of a double-axis crystal diffractometer. Therefore, during a visit to the United States in 1956, I took the opportunity of visiting Brookhaven National Laboratory where, among others, Donald Hughes and Harry Palevsky were doing neutron inelastic scattering experiments using the time-of-flight (TOF) method, and there I had my first direct encounter with this technique.

On my way back from the USA I visited George Bacon at Harwell and received from him useful advice concerning the design of our neutron diffractometer. His instrument was already working and both the visit to Harwell and Bacon's newly published book *Neutron Diffraction* played an important role in acquiring the necessary know-how in this new field. In 1958 the reactor at Swierk became operational and neutron diffraction research started.

In 1960 I took part in a small seminar in Paris devoted to the TOF technique, used at that time solely for neutron cross section measurements

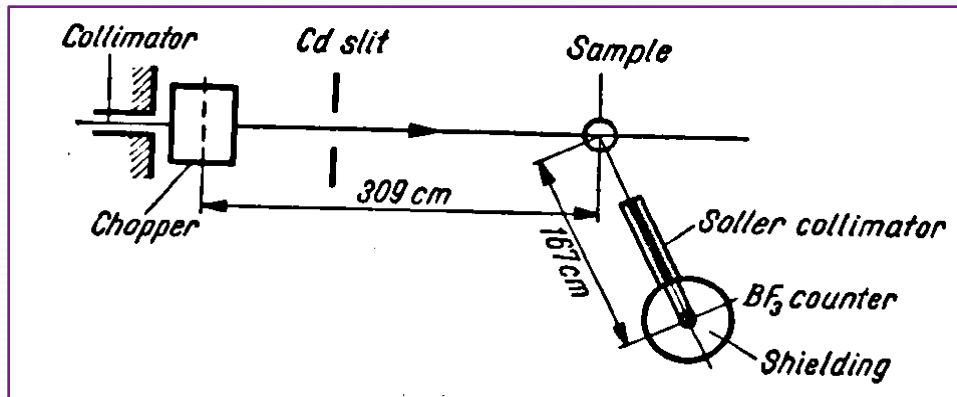


Bronislaw Buras (1915–1994)
One of the inventors of the time-of-flight (TOF) method for neutron diffraction.
In 1971 Professor B. Buras immigrated with his family to Denmark.

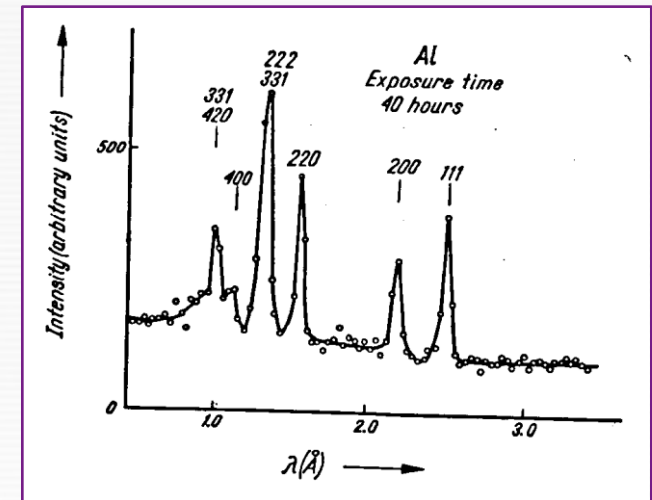
The present comfortable hotel Dubna did not exist and we had to stay in a kind of hostel in the Joliot-Curie street, two in a small room with iron beds and straw mattresses. In a tiny corridor was a sink with cold water. But, we had a stove which always heated the room more than adequately, a very important factor in Russian winters.

Despite these uninspiring conditions, and with the help of our Russian colleagues, we were able to build a TOF spectrometer and take measurements. Their quality was much better than those obtained at Swierk.

Первые нейтронные дифракционные TOF-спектры (1963)

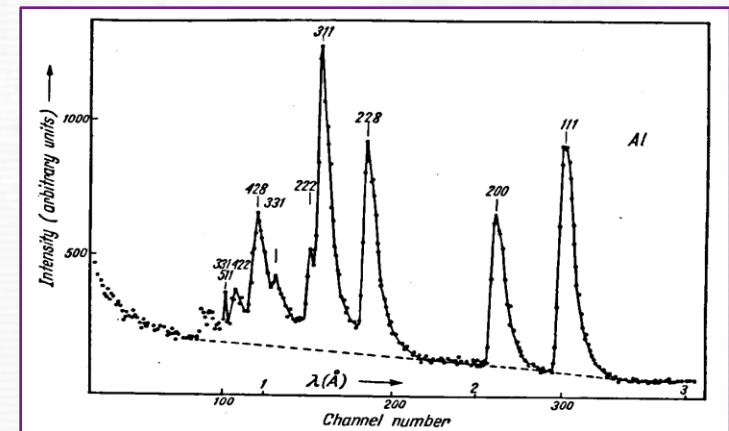
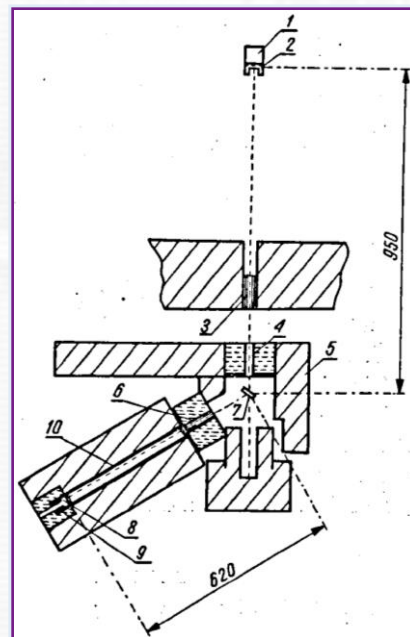


Experimental set-up for TOF neutron diffraction at the EWA, 2 MW reactor (Swierk, Poland) (1963)



The first TOF neutron diffraction pattern measured with Al-powder in 40 hours

The geometry of the experiment using the **pulse reactor IBR-1**:
 L (reactor-sample) = 950 cm,
 L (sample-det.) = 620 cm (1963)



The first TOF diffraction pattern measured at the IBR-1 pulsed reactor with $W = 1$ kW

TOF-метод, что, где, когда?

1954 P. Egelstaff Идея TOF-дифракции нейтронов, IUCr Congress

1956 R.D. Lowde Теоретическое обоснование, Acta. Cryst. 9 (1956) 151

1963 B. Buras Первые эксперименты в Сверке (Польша)

1963 Дубна Первые эксперименты на ИБР-1 (Buras, Нитц, Sosnowska, Шапиро)

1967 J. Carpenter & A. Holas “Focusing of the TOF-diffractometer”

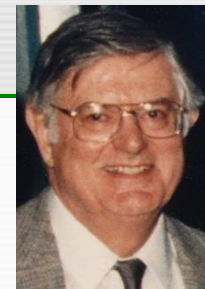
1968 R.M. Brugger “We need more intense thermal-neutron beams”

1977 ZING-P' Первый spallation source, Argonne (USA)
1980 – KENS, 1981 – IPNS, 1985 – ISIS, 1985 – MLNSC

1984 ИБР-2 Первый импульсный источник 3-го поколения

1984 mini-SFINKS Первый RTOF-дифрактометр, ПИЯФ, Гатчина

1994 HRFD Первый RTOF-дифрактометр на импульсном источнике ИБР-2



P. Egelstaff



Ф.Л.Шапиро



J. Carpenter

Работы Ф.Л. Шапиро по дифракции нейтронов

1. “Метод времени пролета для исследования кристаллических структур с помощью нейтронов и его возможности в связи с высокопоточными реакторами”

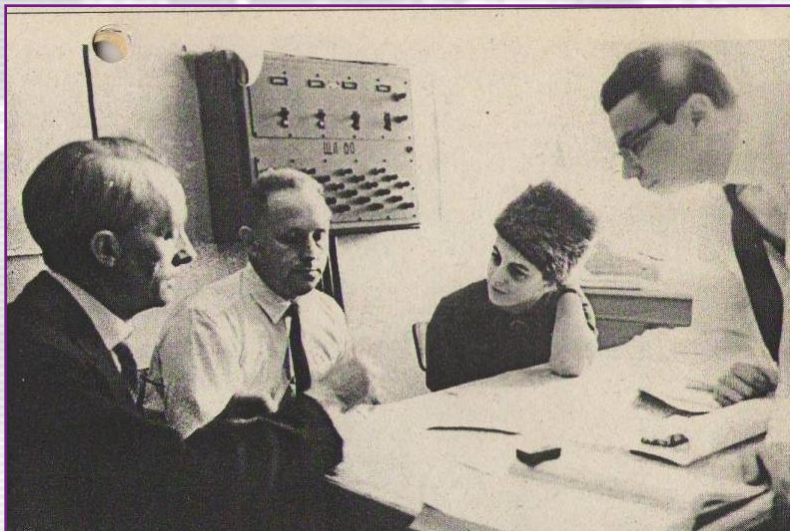
с Б.Бурасом, Е.Лециевичем, В.В.Нитцем, И.Сосновска, Е.Сосновски 1964
обзорный доклад (Nukleonika)

2. “Исследование кристаллической структуры веществ дифракцией нейтронов”

с В.В.Нитц, И.Сосновска, Е.Сосновски (Сообщение ОИЯИ) 1965
описание первых экспериментов, выполненных в 1963-64 гг.

3. “Об измерении фаз структурных амплитуд”

новый метод определения фазы для $F(Q)$ (ЭЧАЯ) 1970



G.E. Bacon, P.П. Озеров, I. Sosnowska,
J. Sosnowski (Дубна, 1965)

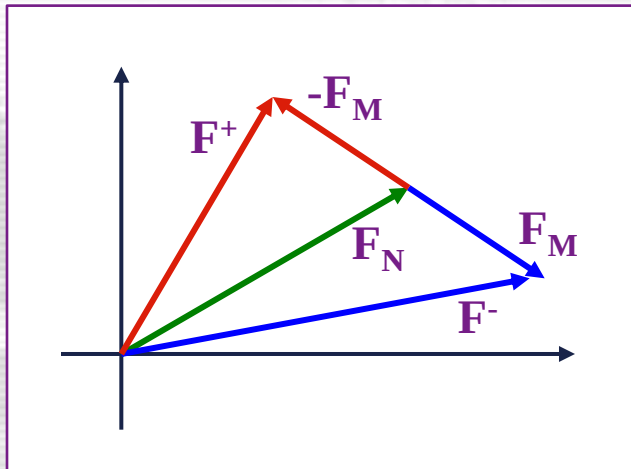
Структурные факторы кристалла

“Об измерении фаз структурных амплитуд” ОИЯИ, Дубна, 1970

доложена на Рабочем совещании, 13-16.10.1970, Дубна

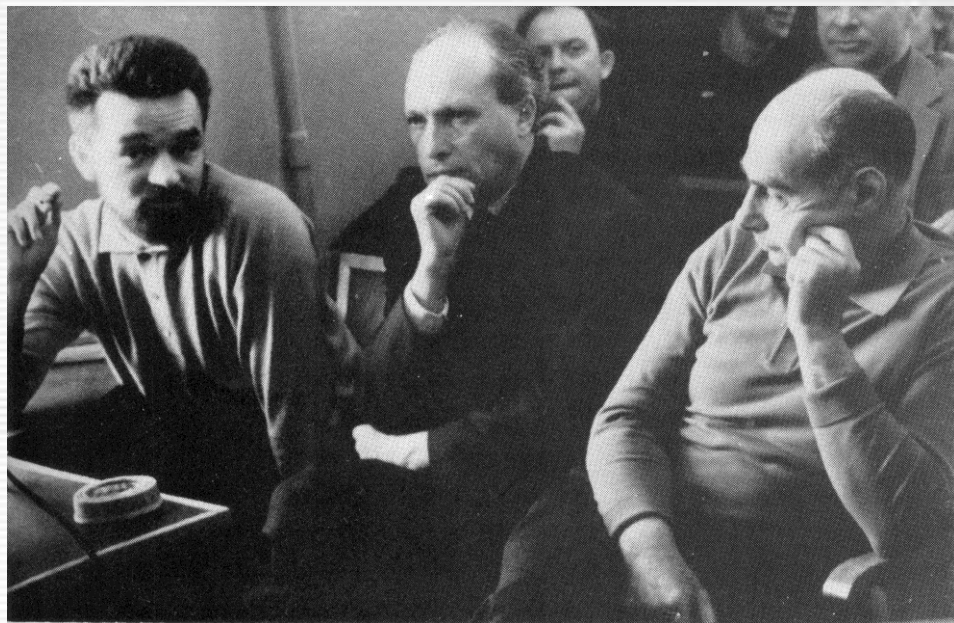
$$F(H) = \sum b_j \exp(2\pi i r_j H) = |F| \cdot e^{i\varphi} \quad |F|^2 \sim I \text{ (интенсивность пика)}$$

$$|F|^2 = |F_N + F_M|^2 \text{ или } |F_N - F_M|^2 = |F_N|^2 + |F_M|^2 - 2|F_N||F_M|\cos(\varphi_N - \varphi_M)$$



1. F_N , без магнитного поля
2. F , два направления поля
3. $\varphi_N - \varphi_M = \alpha$

**“Управляемая” амплитуда
рассеяния !**



На семинаре



На вечеринке, 1970



В Бакуриани, 1963

Дифракция на импульсных реакторах ИБР-1 – ИБР-30

NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS 69 (1969) 173-180; © NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO.

FOCUSING OF A TIME-OF-FLIGHT DIFFRACTOMETER FOR STRUCTURE ANALYSIS. THE EXPERIMENTAL CHECK

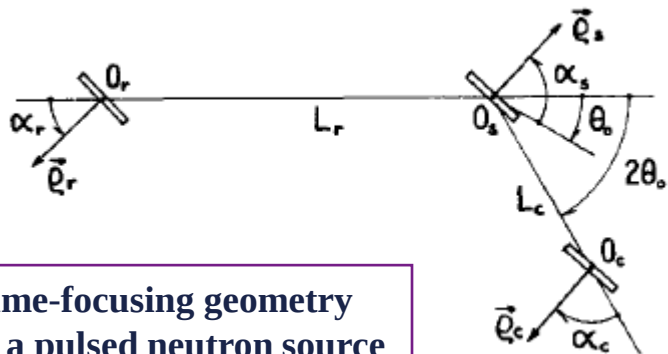
A. HOLAS*, J. HOLAS, E. MALISZEWSKI* and L. SEDLAKOVA†

Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, USSR

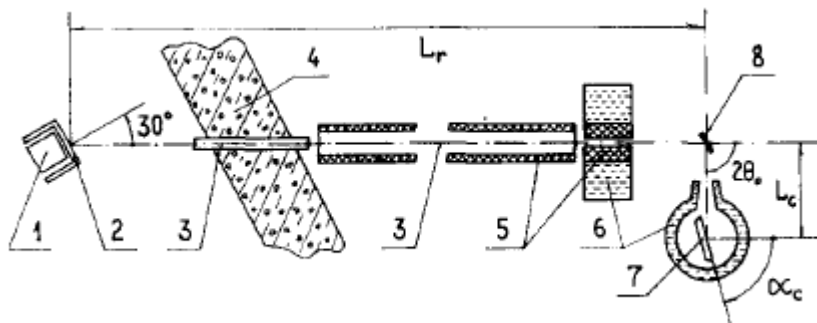
Received 26 October 1968

An experimental check of focusing the neutron time-of-flight diffractometer for crystal structure analysis is presented. The obtained results proved the formulae for focusing. The intensity

of the focused diffractometer was increased by an order of magnitude as compared with the previous diffractometer (with collimators) of the same resolution.



Time-focusing geometry
at a pulsed neutron source



The first time-focused TOF diffractometer
at the IBR pulsed neutron source (Dubna)

Nuclear Instruments and Methods 193 (1982) 617-621
North-Holland Publishing Company

617

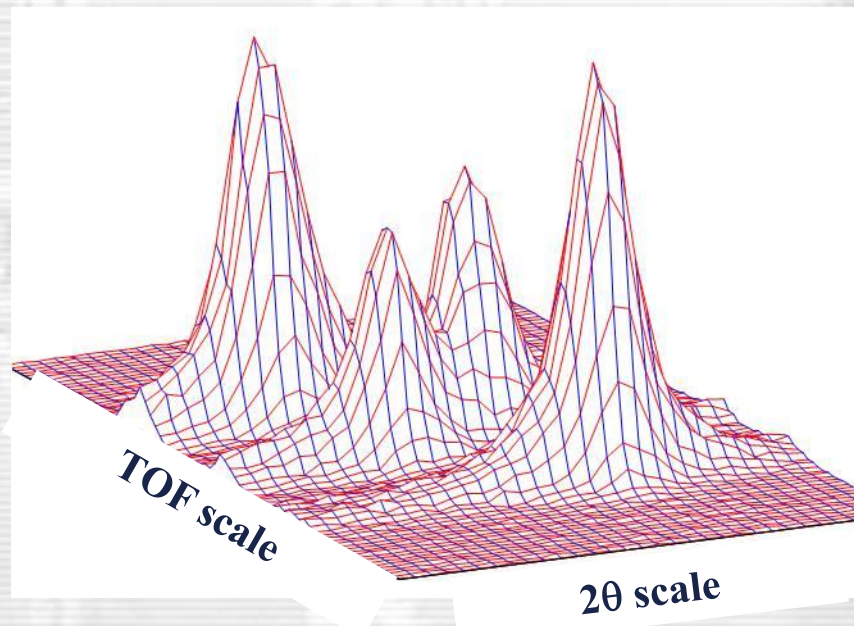
A NEUTRON TIME-OF-FLIGHT DIFFRACTOMETER WITH A ONE-DIMENSIONAL POSITION SENSITIVE COUNTER

A.M. BALAGUROV, V.I. GORDELIY, M.Z. ISHMUKHMETOV, V.E. NOVOZHILOV, B.N. SAVENKO
and V.D. SHIBAEV

Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, U.S.S.R.

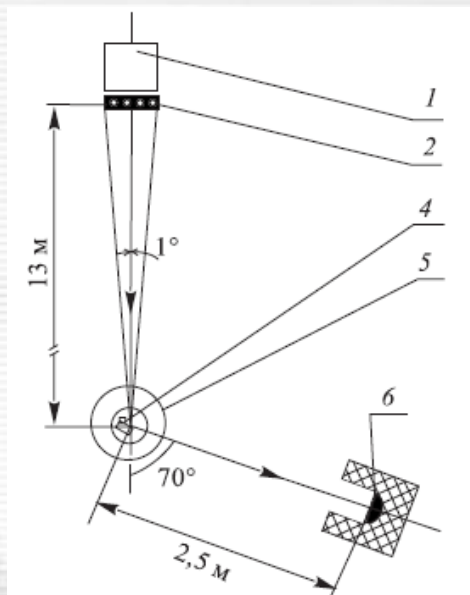
Received 20 March 1981

A neutron TOF diffractometer using one-dimensional position-sensitive ^3He counter is described. The position readout uses a resistive wire with charge division to detect the position. For calculations a digital processor is used. As an example the ferroelectric KD_2PO_4 is investigated and results are given.

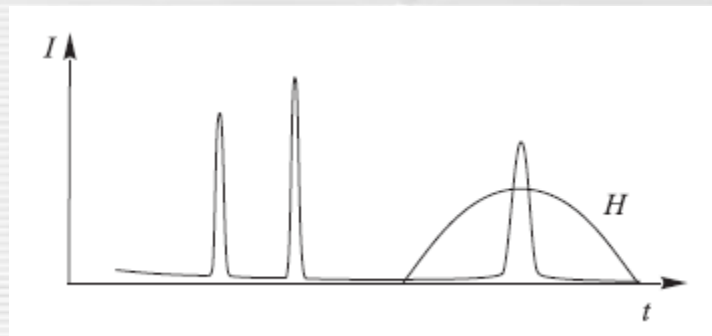


Сканирование вдоль TOF и 2θ осей. Несколько
тысяч точек измеряются одновременно.

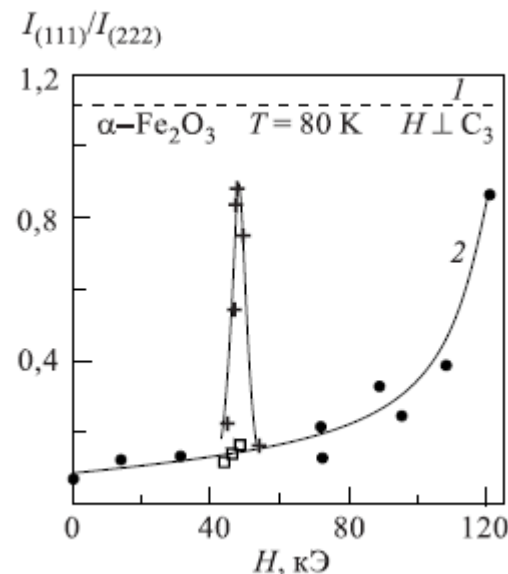
Дифракция в импульсных магнитных полях: В.В.Нитц



Геометрия экспериментов с магнитным полем на ИБР-30.



Дифракционные пики от монокристалла и импульс магнитного поля. Измеряется зависимость интенсивности пика от амплитуды импульса поля.



Аномальное увеличение интенсивности пика (111) при амплитуде поля 49.5 кЭ.

ФИЗИКА ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И АТОМНОГО ЯДРА
2001. Т. 32. Вып. 4

удк 539.27

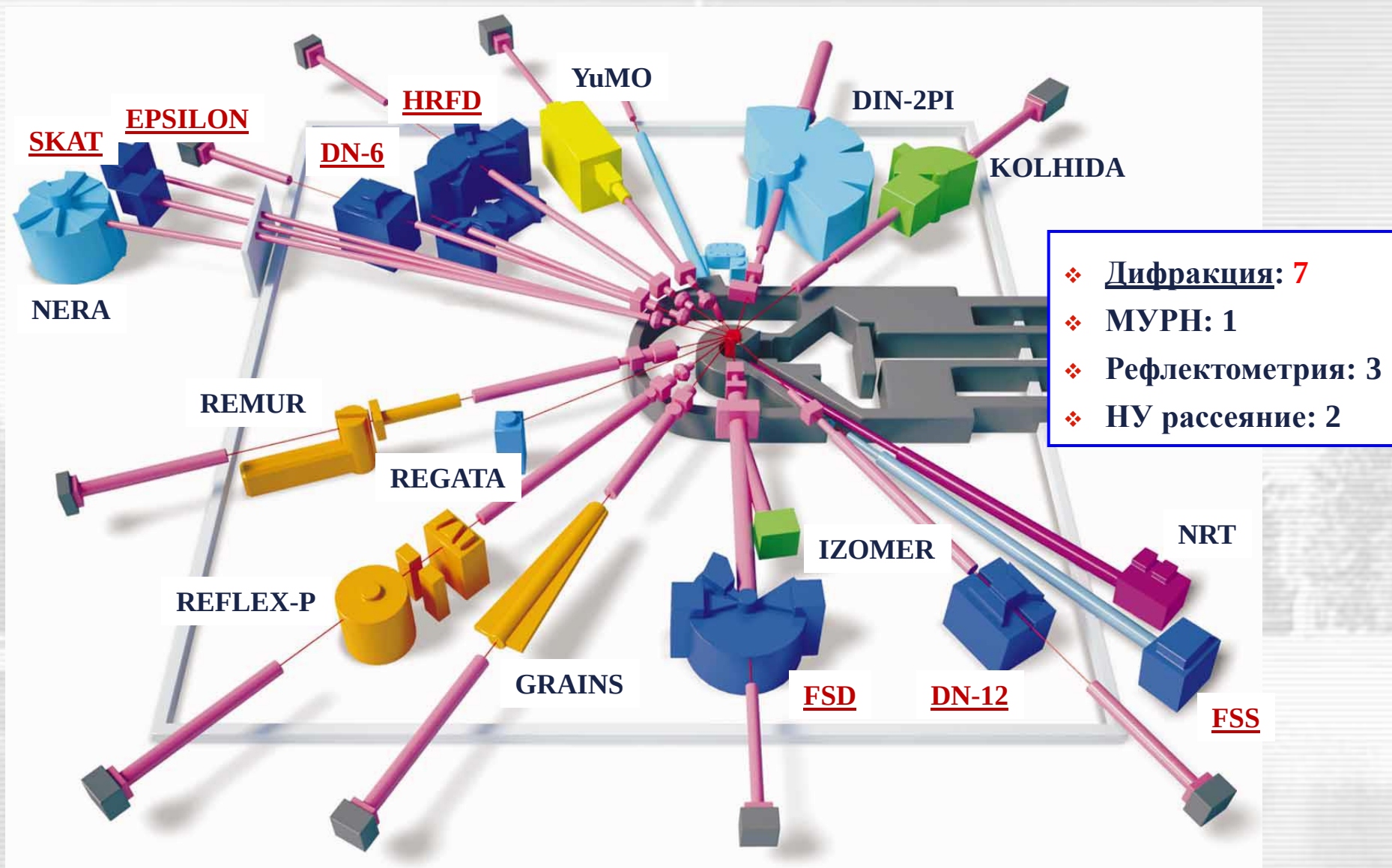
НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНЫХ
СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО
МАГНИТНОГО ПОЛЯ

В.В.Нитц

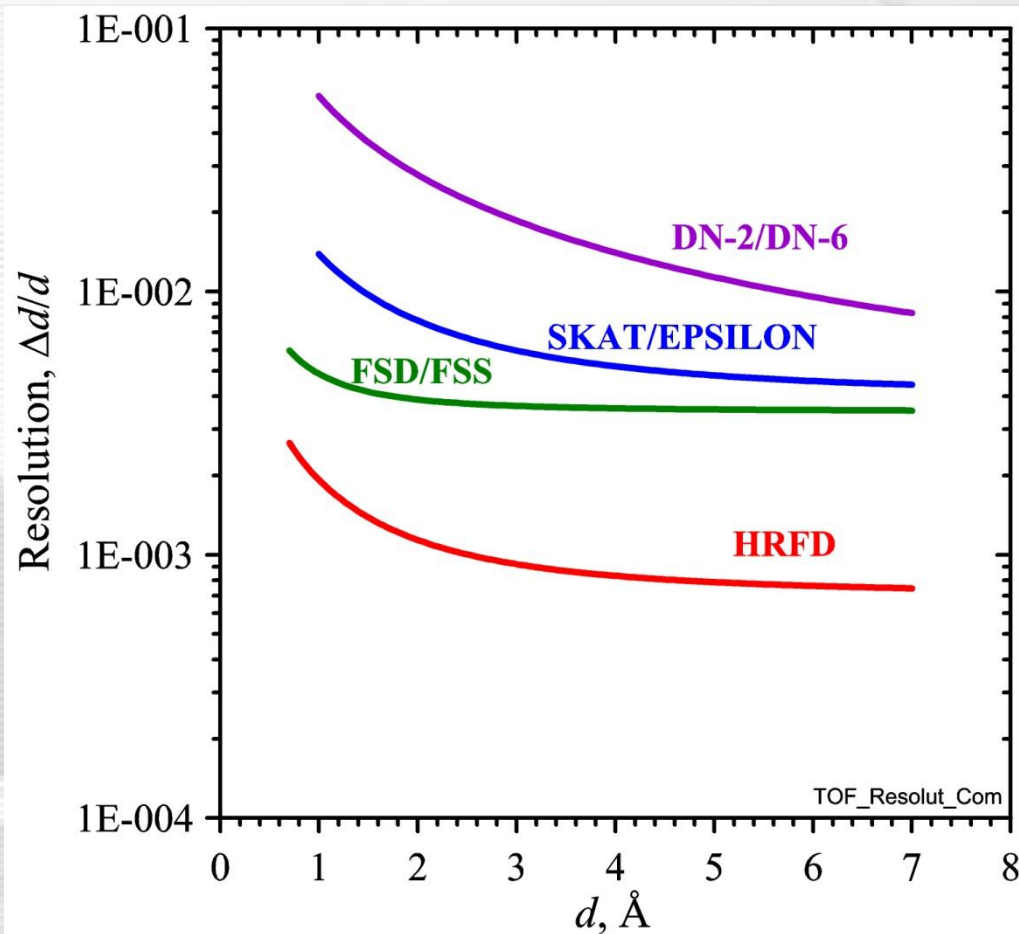
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

До 1990 года нейтронные исследования с импульсным магнитным полем в ЛНФ ОИЯИ оставались единственными в мире. Только затем начались работы на источнике КЕК (Япония) и реакторе TRIGA (Вена) с полями до 160 кЭ и 230 кЭ, соответственно.

Спектрометры на реакторе ИБР-2



Оптимизация дифрактометров по разрешению на ИБР-2

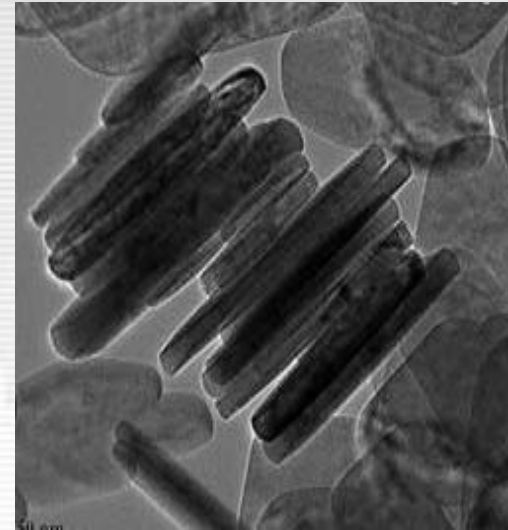


HRFD	поликристаллы
FSD	напряжения
FSS	напряжения
DN-2	real-time, мембраны
DN-6	микрообразцы
Epsilon	напряжения
SKAT	текстуры

Нейтронный дифракционный анализ микроструктуры кристаллических материалов

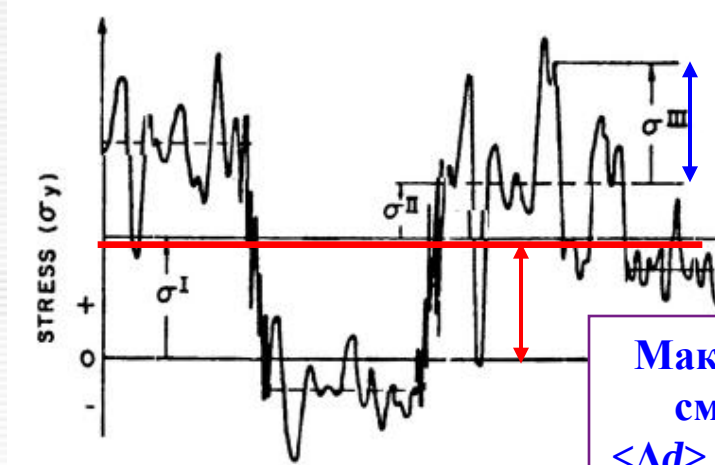
Микроструктура кристаллического материала:

- ❖ уровень микронапряжений в кристаллитах
- ❖ средний размер и форма областей когерентного рассеяния
- ❖ распределение областей по размерам
- ❖ распределение макронапряжений в объемном материале
- ❖ кристаллографическая текстура



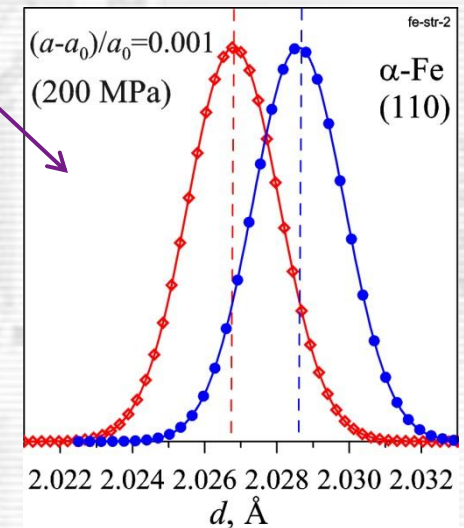
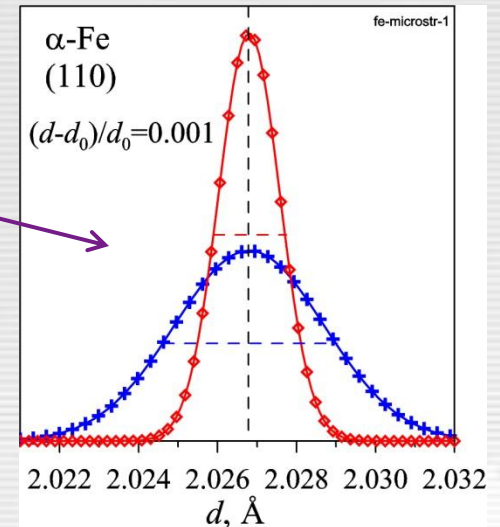
Нанодиски в $\beta\text{-Ni(OH)}_2$
 $L_{ab} = 150 \text{ nm}$, $L_c = 20 \text{ nm}$

Напряжения в поликристаллической среде



Микронапряжение –
уширение пиков
 $\langle \Delta d \rangle = 0, \langle \Delta d \rangle^2 \neq 0$

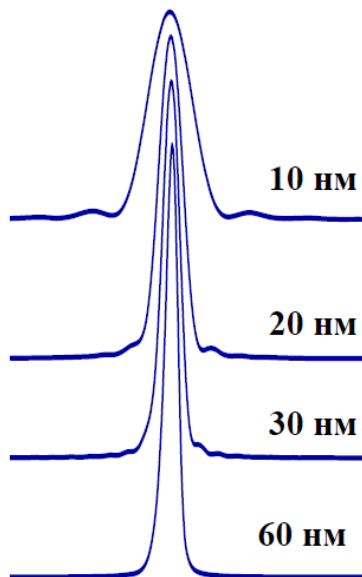
Макронапряжение –
смещение пиков
 $\langle \Delta d \rangle \neq 0, \langle \Delta d \rangle^2 = \text{Const}$



Уширение пиков при
уменьшении размера

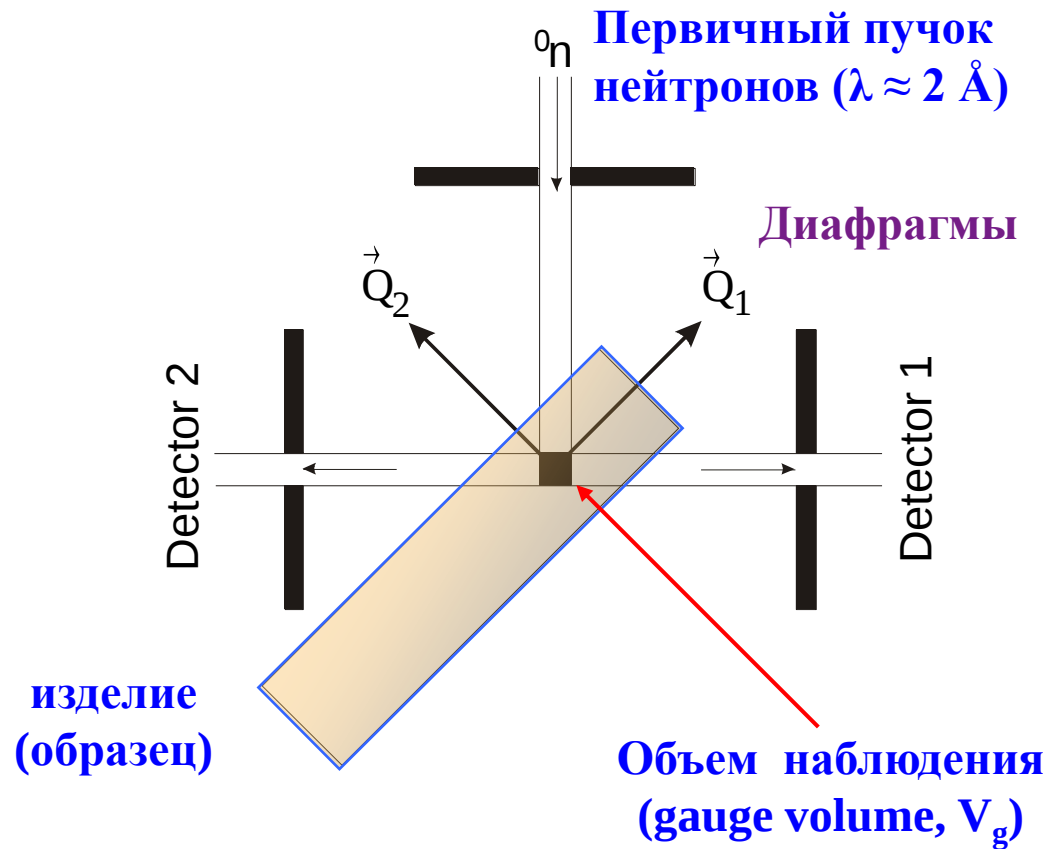
$$I \sim \sin^2 Nx / \sin^2 x, \quad x = (\kappa a) / 2$$

$$W_{\kappa} \sim 1/N$$

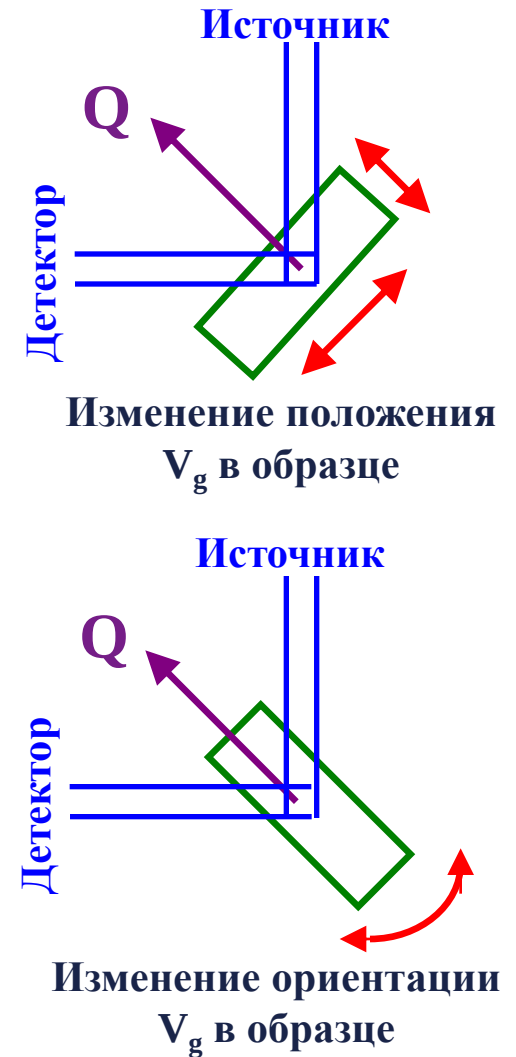


Для наблюдения эффектов напряжений
и размера требуется $\Delta d/d \leq 0.003$!

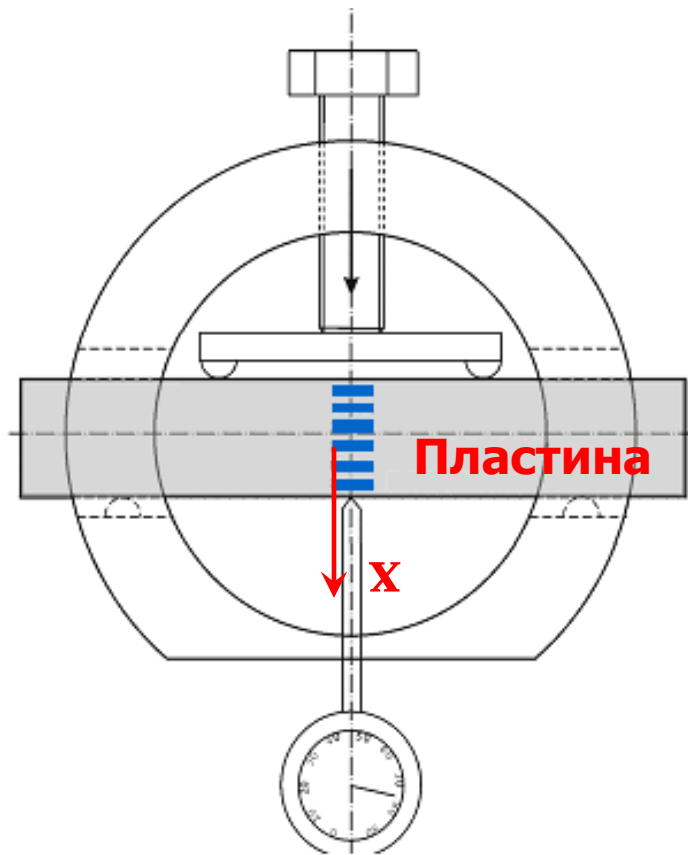
Измерение внутренних макронапряжений



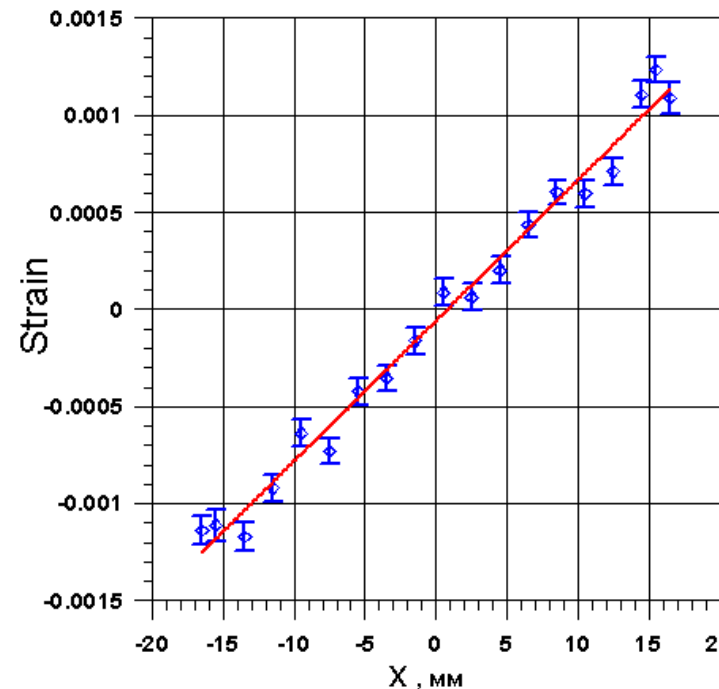
Использование $\pm 90^\circ$ -детекторов позволяет определять деформации в двух направлениях Q_1 и Q_2 .



Макронапряжения: калибровочный эксперимент с 4-х-точечным изгибателем



Четырехточечный изгибатель - для создания контролируемого изгиба пластины. Показаны точки, лежащие вдоль линии нагружения образца.

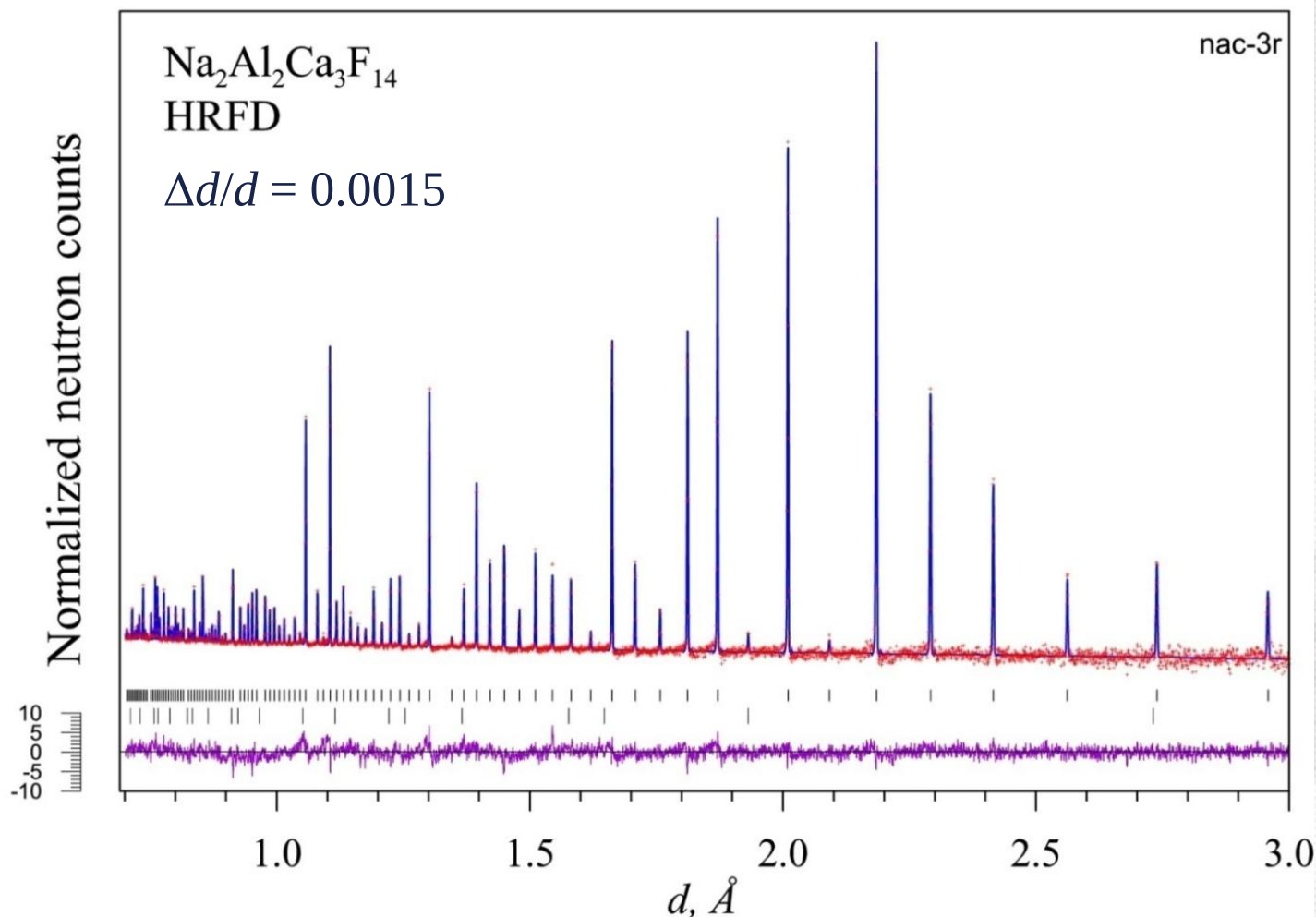


Зависимость деформации пластины от координаты z измеряемой точки. Начало координат помещено в центр пластины.

$$\sigma \approx E \cdot \Delta l / l = E \cdot (d - d_0) / d_0 \approx E \cdot 0.001$$

для стали: $\sigma_{\min} \approx 20 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-4} = 20 \text{ МПа}$

Микроструктура поликристалла

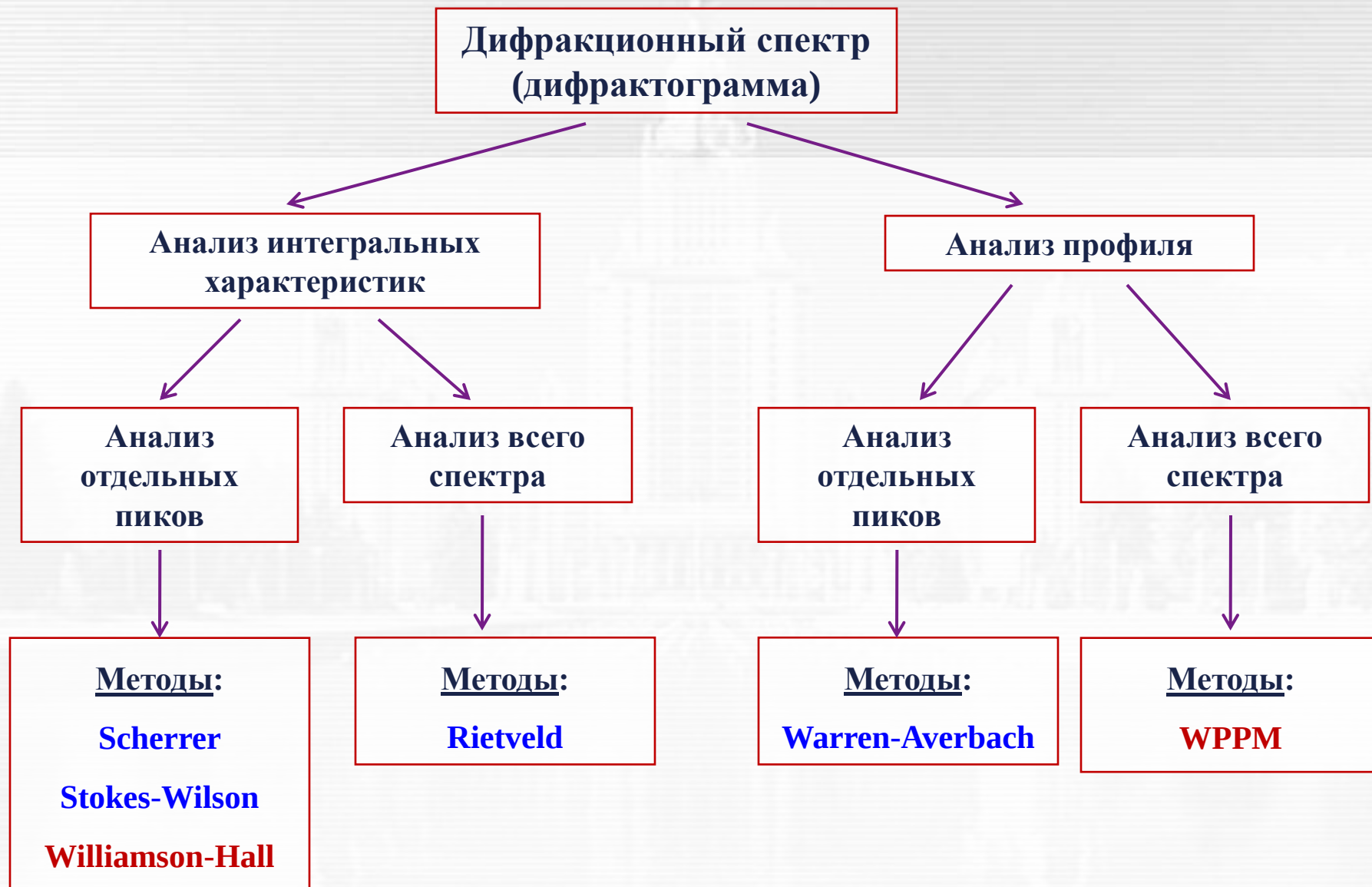


Интенсивности → атомная и магнитная структуры, текстура

Положения → параметры элементарной ячейки, макронапряжения

Ширины (профиль) → микронапряжения, размер ОКР (распределение)

Эффекты напряжений и размера: общая стратегия



“Williamson-Hall” analysis of a peak width

Strain (deformation) effect

$$(\Delta d/d)_{\text{strain}} = 2\varepsilon \rightarrow (\Delta d)_{\text{strain}} = (2\varepsilon) \cdot d$$

Size effect

$$(\Delta H)_{\text{size}} \approx \alpha/L \rightarrow (\Delta d)_{\text{size}} = (\alpha/L) \cdot d^2$$

Spatial inhomogeneity effect

$$(\Delta d/d)_{\text{spat}} = \text{Const} \rightarrow (\Delta d)_{\text{spat}} = \beta d$$

Instrumental effect

$$\Delta R(d) \rightarrow (\Delta d)_{\text{TOF}} \sim [C_1 + C_2 \cdot d^2]^{1/2}$$

$$(\Delta d)_{\text{tot}}^2 = \Delta R^2 + (\Delta d)_{\text{strain}}^2 + (\Delta d)_{\text{size}}^2 + (\Delta d)_{\text{spat}}^2$$

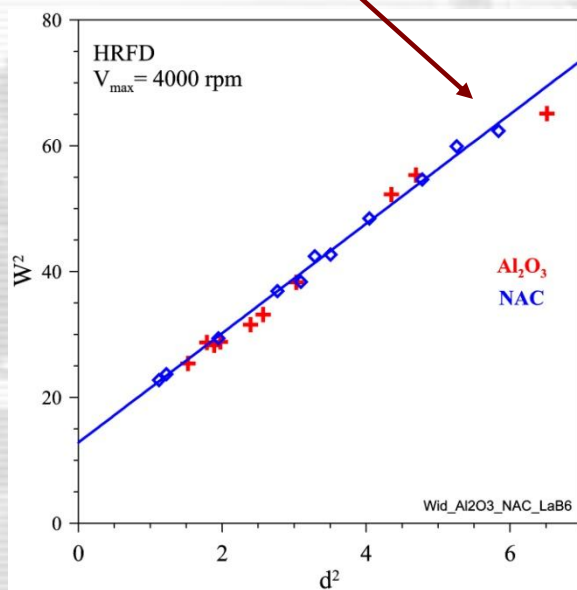
For TOF-diffractometer:

$$(\Delta d)^2 = C_1 + [C_2 + (2\varepsilon)^2 + \beta^2]d^2 + (\alpha/L)^2 \cdot d^4$$

Размер блоков и микронапряжения

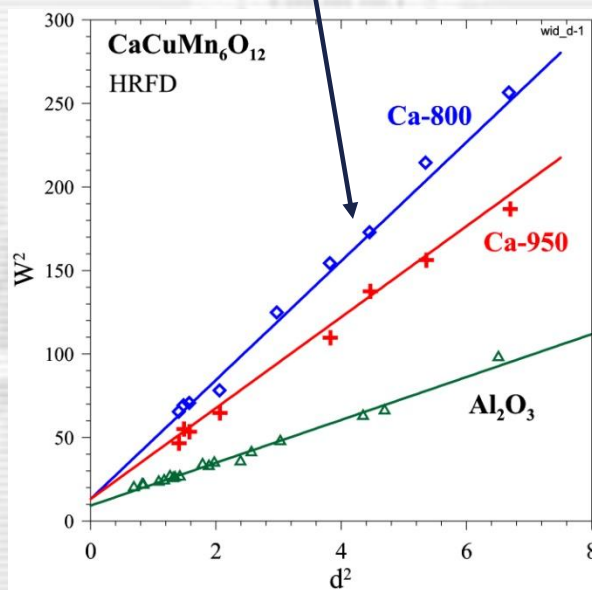
$$W^2 = C_1 + C_2 d^2 + C_3 d^2 + C_4 d^4$$

Функция разрешения
ТОФ-дифрактометра



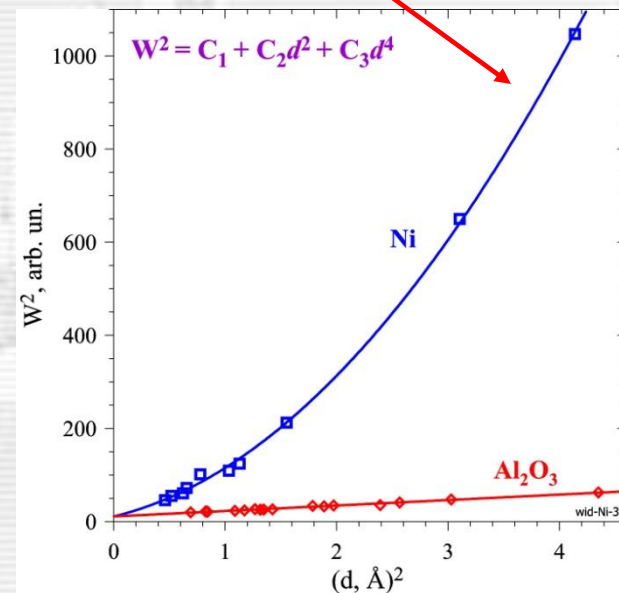
Стандартные образцы
(NAC, Al₂O₃) без напряжений

Микронапряжения,
 $C_3 = (2\varepsilon)^2$



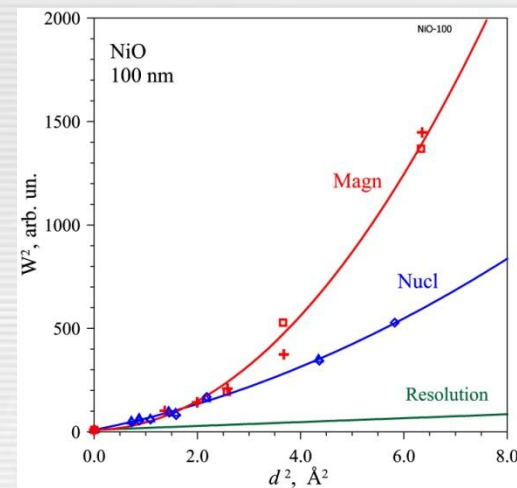
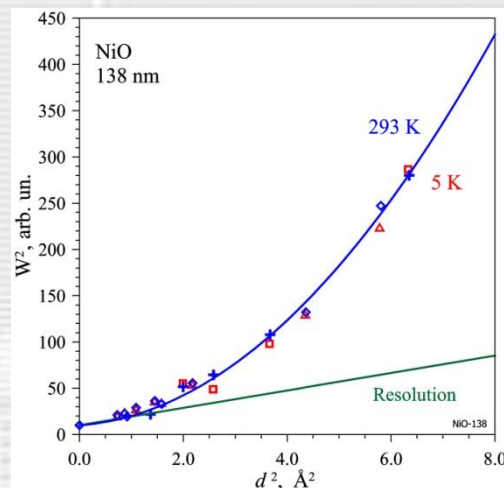
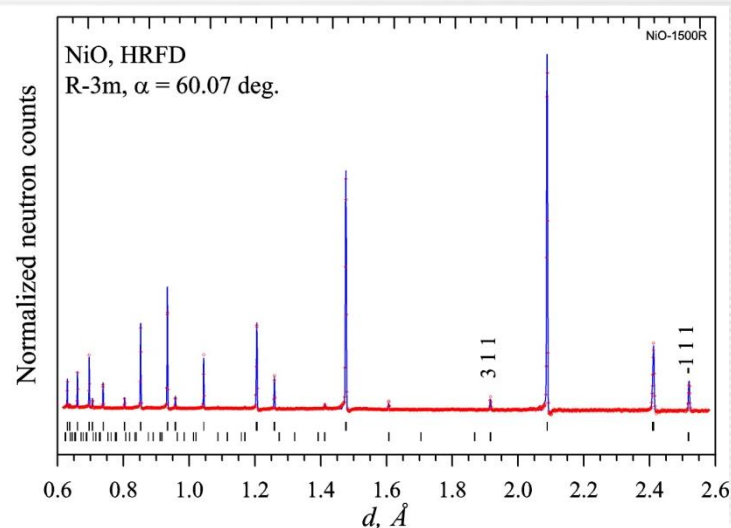
Микронапряжения как
функция температуры в
CaCuMn₆O₁₂

Эффект размера,
 $C_4 \sim (1/L)^2$

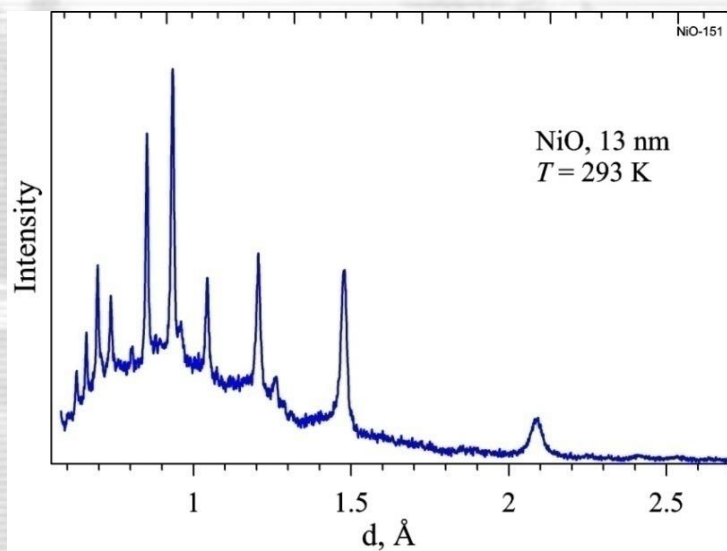


Эффект размера в
мелкокристаллическом Ni

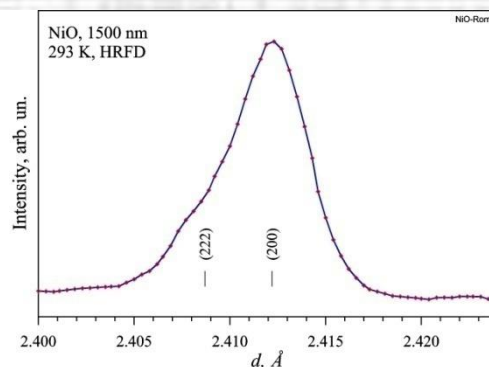
Размерные эффекты в порошках NiO (13, 100, 138 и 1500 nm)



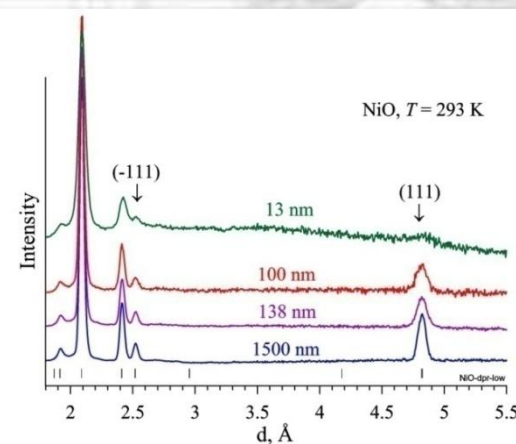
Widths of nuclear and magnetic peaks in diffraction patterns of NiO with 138 (left) and 100 (right) nm crystallite size



Diffraction patterns of NiO with 1500 nm (after Rietveld refinement) and 13 nm crystallite size

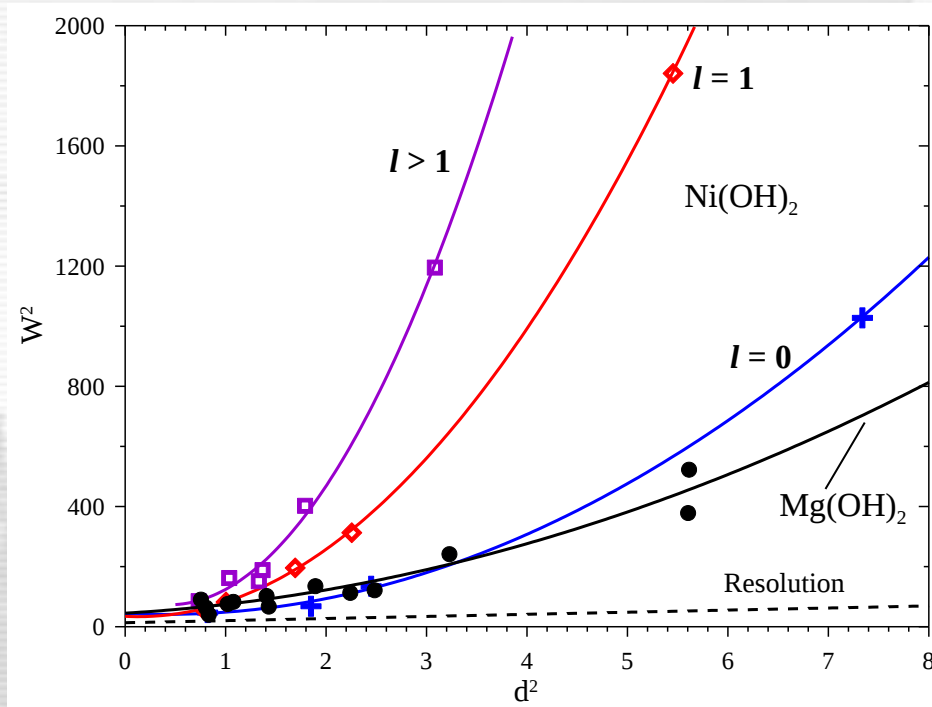


Rhombohedral splitting of NiO diffraction line

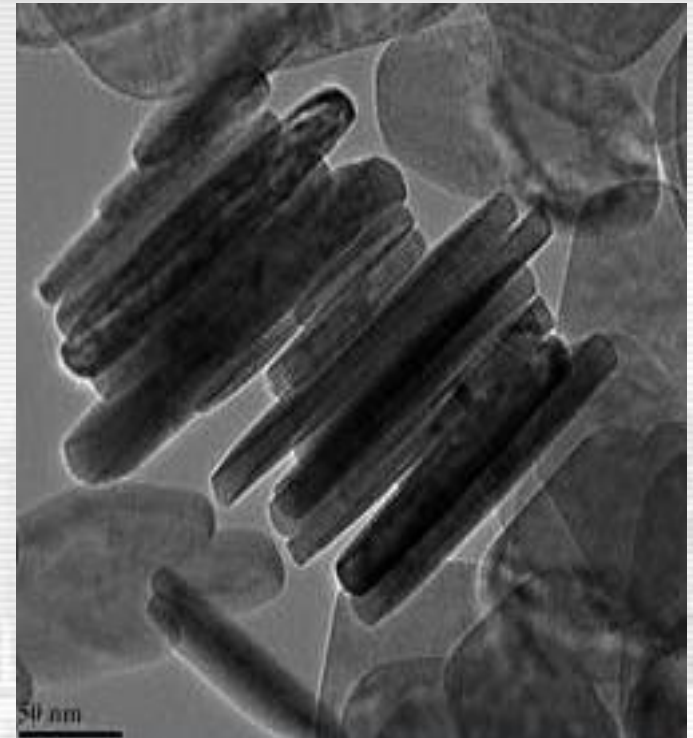


Magnetic peaks in diffraction patterns of NiO with various crystallite size

Anisotropy in width of diffraction peaks

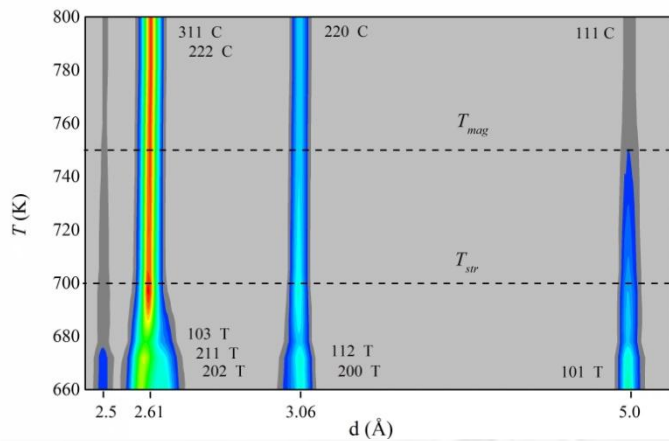


Diffraction widths for $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.
Analysis shows that typical disc size:
 $L_{ab} = 350 \text{ \AA}$, $L_c = 150 \text{ \AA}$

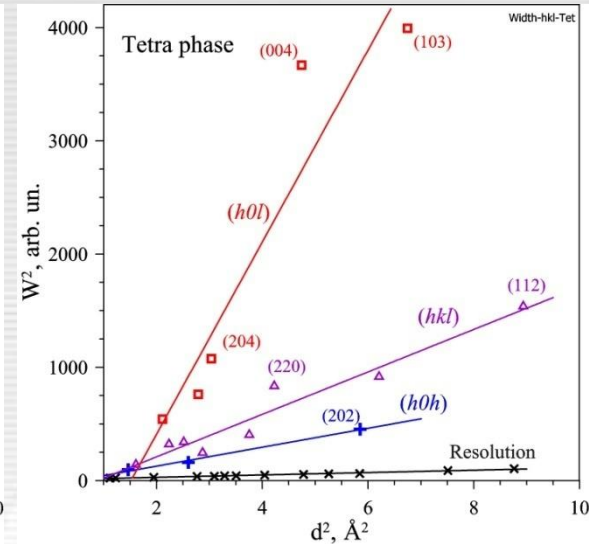
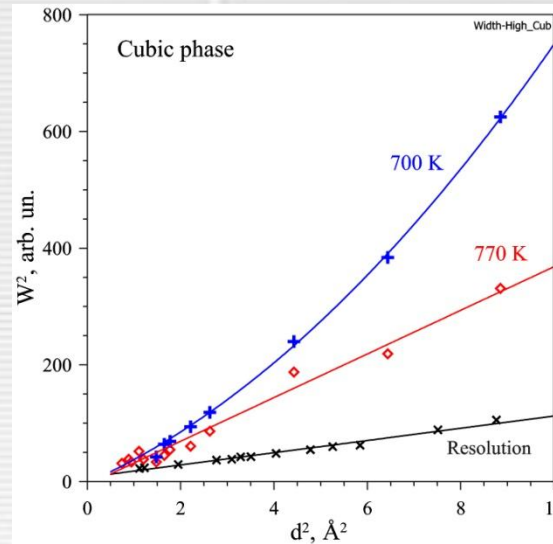


Electron microscopy results:
 $L_{ab} = 1500 \text{ \AA}$, $L_c = 200 \text{ \AA}$

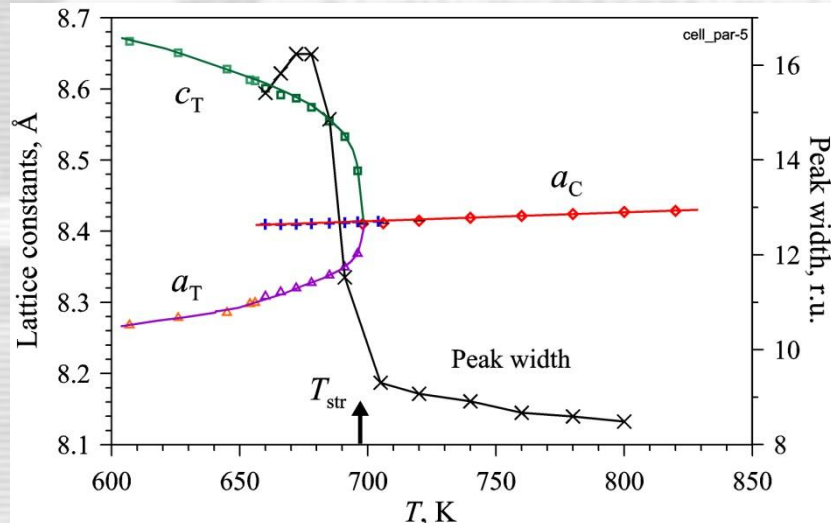
Фазовый переход в CuFe_2O_4 шпинели



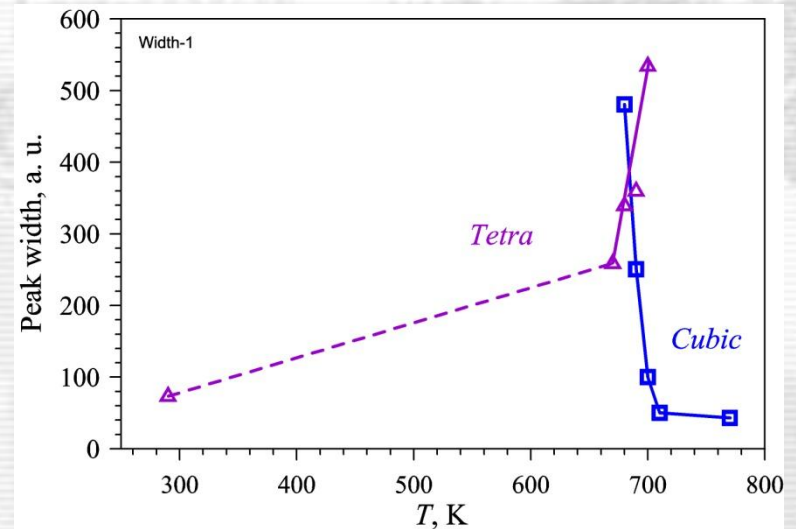
Evolution of diffraction patterns on heating from 660 to 800 K



Dependences $W^2(d^2)$ for CuFe_2O_4 cubic and tetra phases



Temperature dependences of unit cell parameters and peak width



CuFe_2O_4 peak width in wide T -range

WPPM - Whole Powder Pattern Modelling

Journal of
Applied
Crystallography
ISSN 0021-8898

Received 23 May 2005
Accepted 13 October 2005

© 2006 International Union of Crystallography
Printed in Great Britain – all rights reserved

Line profile analysis: pattern modelling *versus* profile fitting

Paolo Scardi* and Matteo Leoni

Department of Materials Engineering and Industrial Technologies, University of Trento, Italy.
Correspondence e-mail: paolo.scardi@unitn.it

Powder diffraction data collected on a nanocrystalline ceria sample within a round robin conducted by the IUCr Commission on Powder Diffraction were analysed by two alternative approaches: (i) whole-powder-pattern modelling based upon a fundamental microstructural parameters approach, and (ii) a traditional whole-powder-pattern fitting followed by Williamson–Hall and Warren–Averbach analysis. While the former gives results in close agreement with those of transmission electron microscopy, the latter tends to overestimate the domain size effect, providing size values about 20% smaller. The origin of the discrepancy can be traced back to a substantial inadequacy of profile fitting with Voigt profiles, which leads to systematic errors in the following line profile analysis by traditional methods. If these systematic errors seem to have little

Materials Science Forum Vol. 651 (2010) pp 155–171
© (2010) Trans Tech Publications, Switzerland
doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.651.155

WPPM: microstructural analysis beyond the Rietveld method

P. Scardi^{1, a}, M. Ortolani^{1, b} and M. Leoni^{1, c}

¹Department of Materials Engineering and Industrial Technologies, University of Trento,
via Mesiano 77, 38100 Trento, Italy

^aPaolo.Scardi@unitn.it, ^bMatteo.Ortolani@ing.unitn.it, ^cMatteo.Leoni@unitn.it

Keywords: X-ray diffraction; powder diffraction; line profile analysis; full pattern methods; whole powder pattern modeling.

Abstract. The basics of the Whole Powder Pattern Modeling and its implementation in the PM2K software are briefly reviewed. The main features and functionalities, and most common line broadening models are introduced with the aid of working examples related to the instrumental broadening of a metal. A summary of the main expressions is reported in the final references.

WPPM vs WPPF



**Prof.
Matteo Leoni
Univ. of Trento**



**Prof.
Paolo Scardi
Univ. of Trento**

WPPM vs Rietveld

WPPM: basic principle

$$I(s) = I^{\text{IP}}(s) \otimes I^{\text{S}}(s) \otimes I^{\text{D}}(s) \otimes I^{\text{F}}(s) \otimes I^{\text{APB}}(s) \otimes I^{\text{C}}(s) \otimes I^{\text{GRS}}(s) \dots$$

$s = 1/d = 2\sin\theta/\lambda$, IP – instrumental profile, S – domain size/shape,
 D – lattice distortions (dislocations), F – faulting (twins, deformations),
 APB – anti-phase domain boundaries, C – composition fluctuations,
 GRS – grain surface relaxations

$$\rho = \rho_1 \otimes \rho_2 \rightarrow F(\rho) = F(\rho_1 \otimes \rho_2) = F(\rho_1) \cdot F(\rho_2)$$

This equation lends itself to an easy and convenient implementation in a
computer software!

WPPM is implemented in the PM2K software.

Implemented in PM2K software:

<u>Instrumental profile:</u>	pseudo-Voigt for $\lambda=\text{const}$ diffractometer Ikeda – Carpenter for TOF-diffractometer double-sign for RTOF-diffractometer
<u>Domain size:</u>	Lognormal / Gamma distributions
<u>Dislocations:</u>	Krivoglaz – Wilkens relation
<u>Planar faults:</u>	Warren – Wilson model
<u>Anti-phase domains:</u>	Wilson model
<u>Stoichiometry:</u>	Gaussian distribution

$$g(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln D - \mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

μ and σ are refined parameters

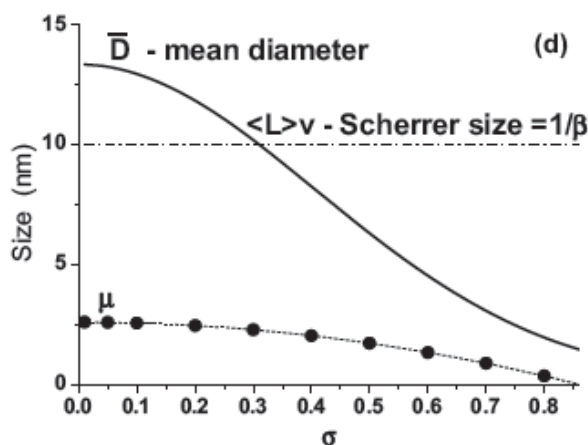
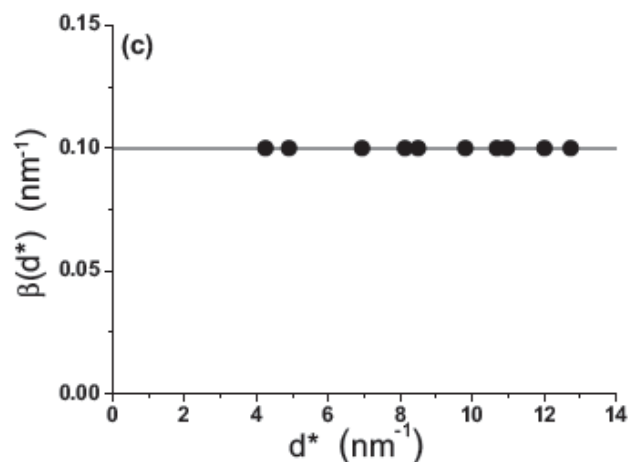
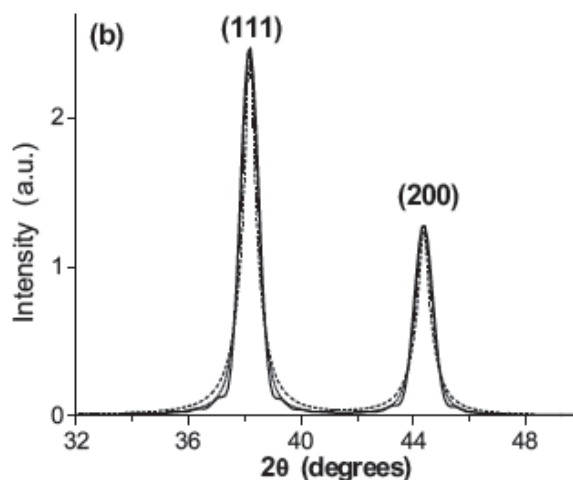
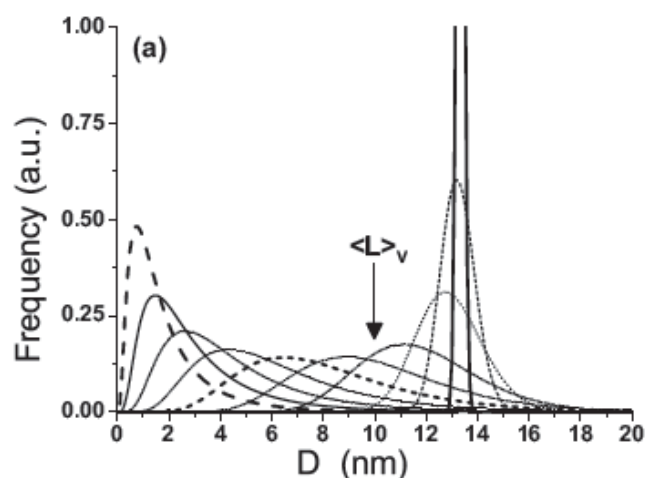
$$\langle L \rangle_V = 3/4 \cdot \exp(\mu + 7\sigma^2/2)$$

Lognormal distribution

$$g(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln D - \mu}{\sigma}\right)^2\right]$$

μ and σ are refined parameters

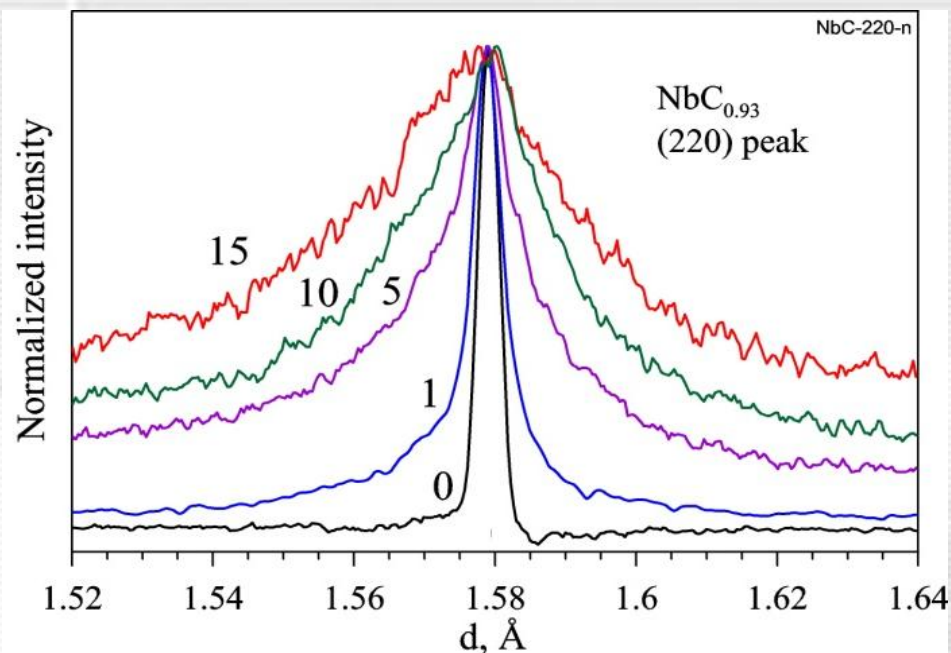
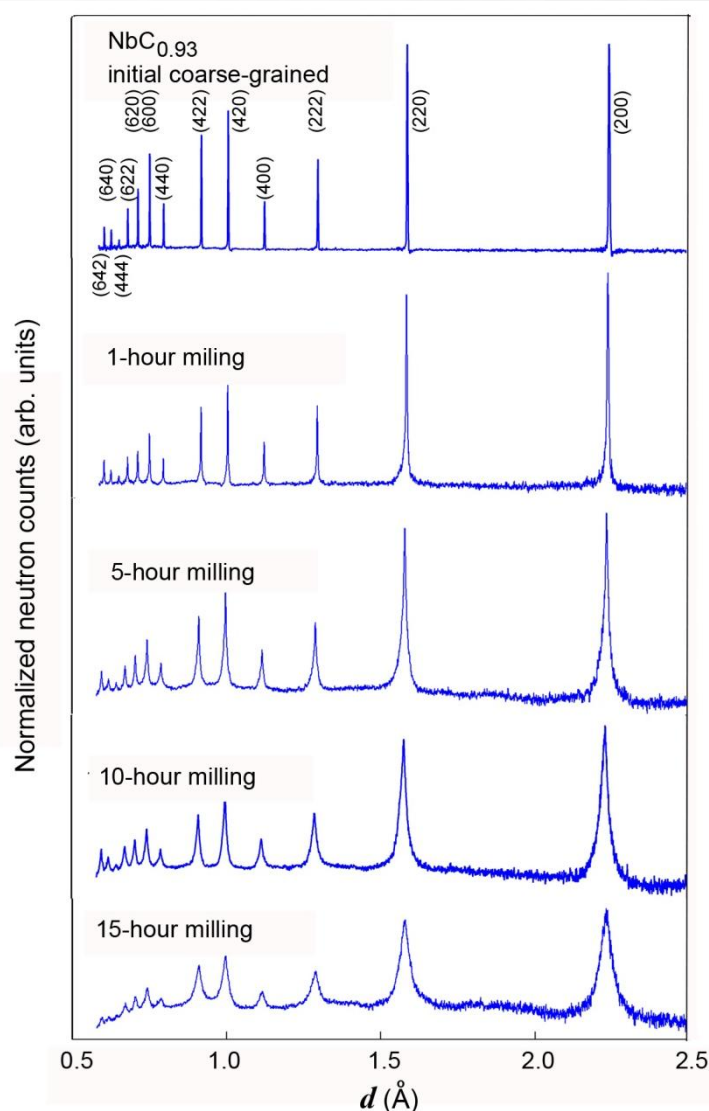
$$\langle L \rangle_v = 3/4 \cdot \exp(\mu + 7\sigma^2/2)$$



Lognormal distributions with constant Scherrer size (10 nm) (a). Corresponding powder pattern of gold for the three distributions represented in (a) in bold: $\sigma=0.01$ (line), 0.4 (dot), 0.8 (dash) (b). Williamson-Hall plot for all simulated patterns (c). Mean diameter and lognormal mean (μ) for the various increasing values of lognormal variance (σ) used in the simulations (d).

P. Scardi, Z. Kristallogr. Suppl. 27 (2008) 101-111.

HRFD: дефектная структура карбида ниобия, $\text{NbC}_{0.93}$



Эволюция профиля пика (220) с увеличением времени перемалывания.

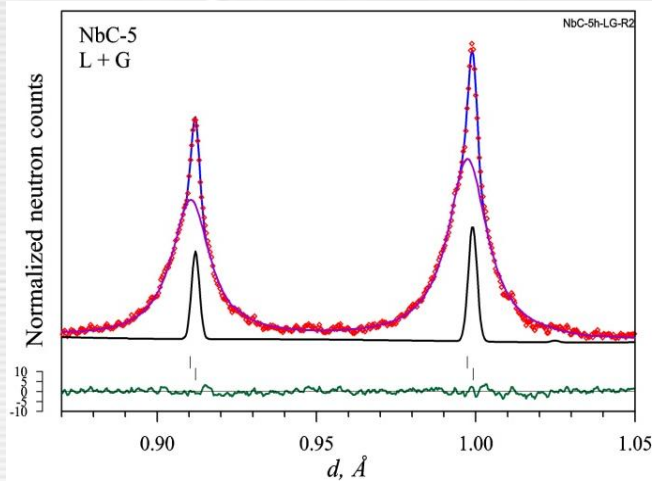
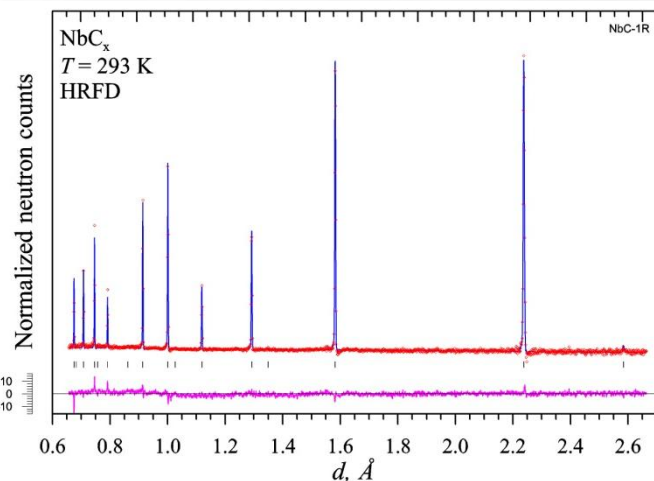
Анализ данных выполнялся

используя методы:

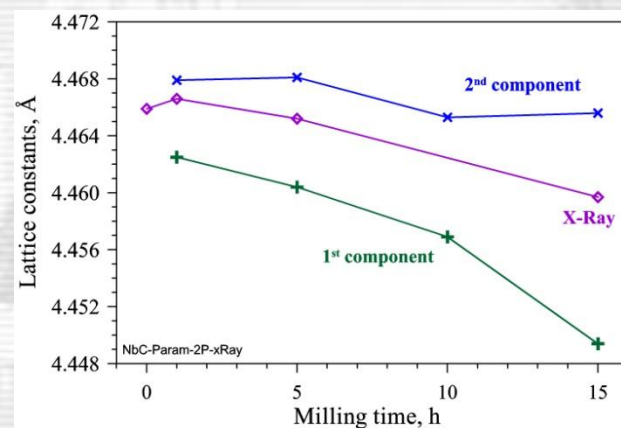
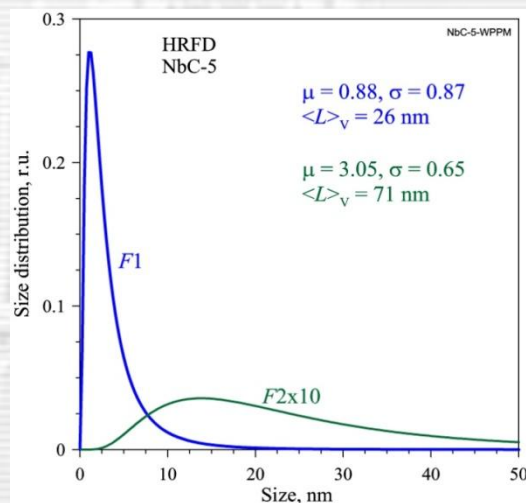
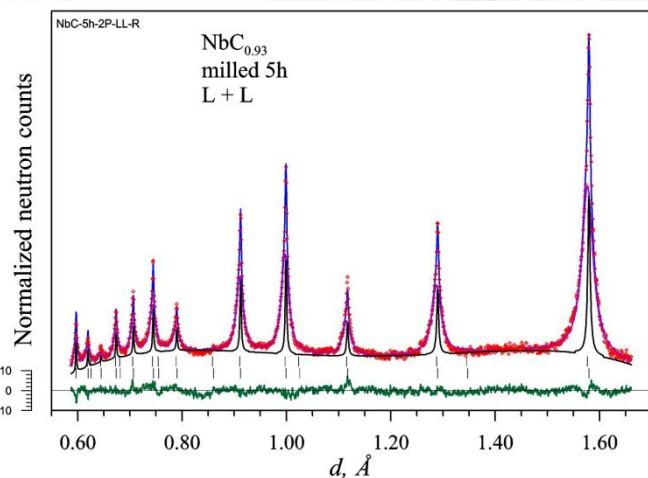
Rietveld, Williamson-Hall и WPPM

Diffraction pattern of the initial and milled samples

Microstructure of nanosized NbC_{0.9} powders milled in 1, 5, 10, 15 hours



Rietveld refinement of NbC-5 patterns. Positions of components are shifted.



Rietveld refinement of NbC-0h & NbC-5h patterns. Two-component model was used for the second pattern.

Size distributions for 2 components of NbC-5h. Average sizes are 25.6 and 70.6 nm.

Lattice parameter as a function of milling time for x-ray data and 2 component neutron distribution.

Нейтронография: основные тенденции

Структурный анализ: структуры все большей сложности, ≥ 50 параметров

Включение в анализ когерентного (брэгговского) и диффузного рассеяния

Увеличение скорости накопления дифракционных данных, $t_s \leq 10$ сек (до 0.3 сек)

Увеличение диапазона наблюдаемых d_{hkl} , $0.3 \leq d_{hkl} \leq 30 \text{ \AA}$

Уменьшение объема образца, $V_s \leq 1 \text{ mm}^3$, в алмазных наковальнях $V_s \leq 0.01 \text{ mm}^3$

Анализ реальной структуры (микроструктуры) материалов

Литература на русском языке

**И.И.Гуревич, Л.В.Тарасов “Физика нейтронов низких энергий”
М., Наука, 1965**

М.П.Шаскольская “Кристаллография” М., Высшая школа, 1976

**В.И.Иверонова, Г.П.Ревкевич “Теория рассеяния рентгеновских лучей”
М., МГУ, 1978**

**Ю.З.Нозик, Р.П.Озеров, К.Хениг “Структурная нейтронография”
М., Атомиздат, 1979**

**Б.К.Вайнштейн “Симметрия кристаллов”, “Современная
кристаллография”, т.1, М.,Наука, 1979**

**Г.С.Жданов, А.С.Илюшин, С.В.Никитина “Дифракционный и
резонансный структурный анализ” М., Наука, 1980**

Литература на английском языке

C.G. Windsor “Pulsed Neutron Scattering” Taylor&Francis, London, 1981

**J.R.D. Copley “The Fundamentals of Neutron Powder Diffraction”
NIST Special Publication, 960-2, 2001**

**T. Egami, S.J.L. Billinge “Underneath the Bragg Peaks. Structural Analysis of
Complex Materials” Pergamon Mat. Series, Vol. 7, Oxford, 2003**

**V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij “Fundamentals of Powder Diffraction and
Structural Characterization of Materials” Springer, 2005**

**“Powder Diffraction. Theory and Practice”
Ed.-s R.E. Dinnebier, S.L.J. Billinge, RSC Publishing, 2008**

**A. Furrer, J. Mesot, T. Strassle “Neutron Scattering in Condensed Matter
Physics” World Scientific, 2009**

Дополнительная литература

Дж. Каули “Физика дифракции” М., Мир, 1979

М.А. Кривоглаз “Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах” Киев, Наукова думка, 1983.

Л.А. Асланов, Е.Н. Треушников “Основы теории дифракции рентгеновских лучей” М., МГУ, 1985

Г.В.Фетисов “Синхротронное излучение” М., Физматлит, 2007



Спасибо за внимание!