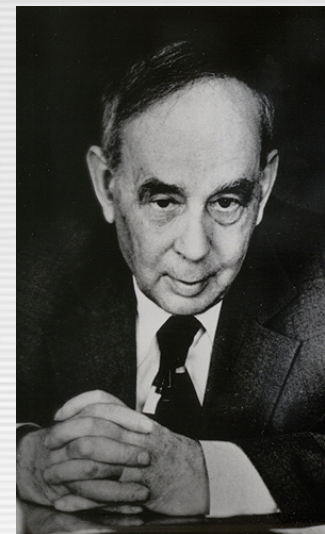


Нейтронный структурный анализ кристаллов (структурная нейтронография)

Анатолий Михайлович БАЛАГУРОВ

*Лаборатория нейтронной физики имени И.М.Франка
Объединенный институт ядерных исследований, Дубна*



**Илья Михайлович
Франк, 1908 - 1990**

- I. Свойства нейтронов и их взаимодействие с веществом**
- II. Дифракция излучения (нейтронов) на кристалле**
- III. Экспериментальная техника (нейтронные дифрактометры)**
- IV. Нейтронная дифрактометрия**
- V. Структурный анализ моно- и поликристаллов**
- VI. Магнитная нейтронография**
- VII. Дифракция нейтронов и наноструктуры**
- VIII. Нейтронография в России**



**III. Экспериментальная техника
(нейтронные дифрактометры)**

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

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
KENS, Japan
J-SNS, Japan

II-b. LPS

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

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

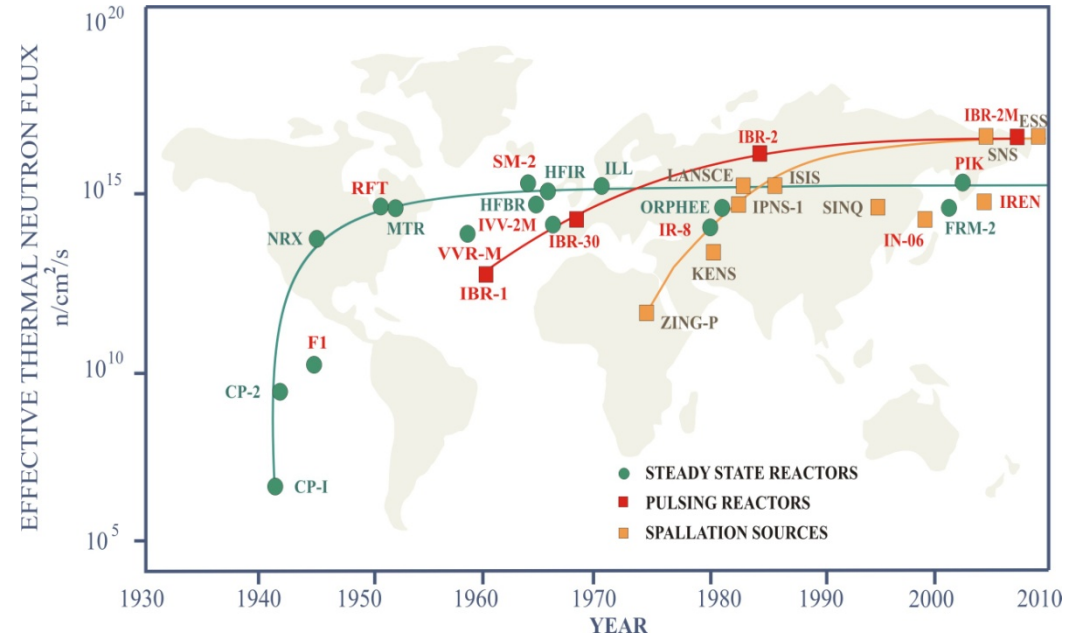


R.M. BRUGGER
Physics Today (1968)

I. We need more intense thermal-neutron beams.

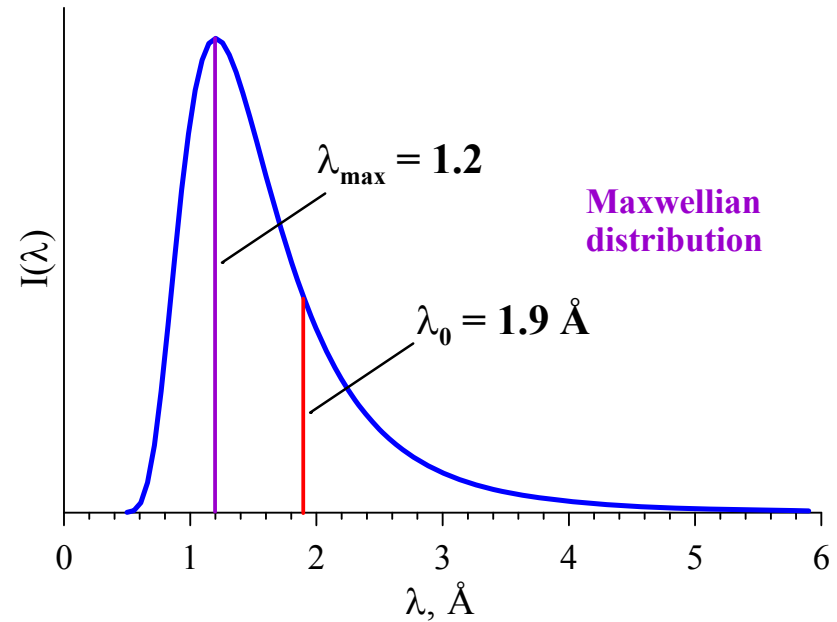
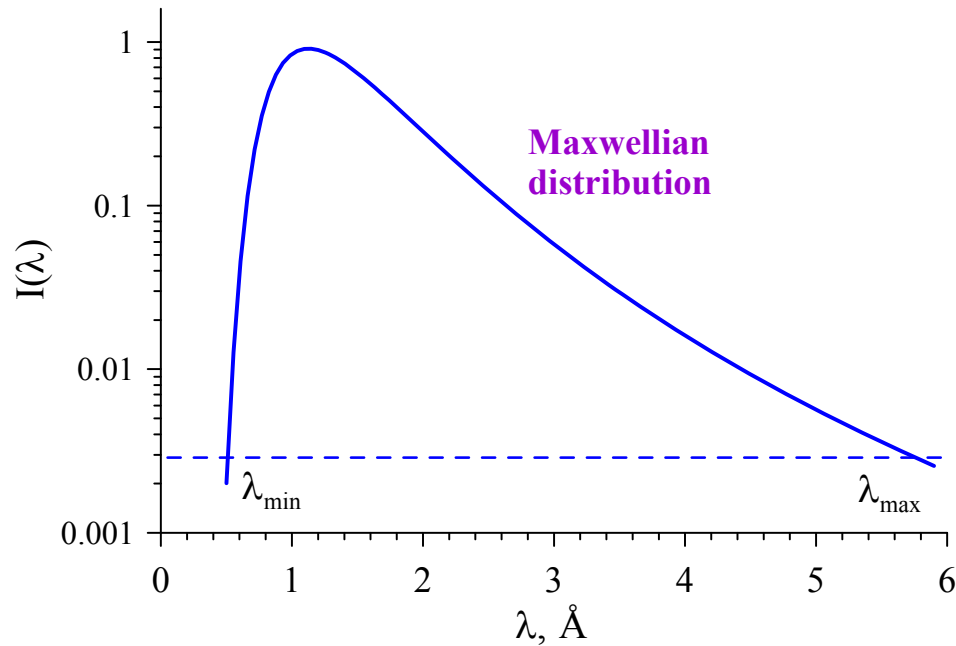
II. High-flux pulsed sources would replace the generation of steady state research reactors.

Второе утверждение начинает реализовываться!



1. SNS, Oak Ridge, USA, 2008
2. TS-II, ISIS, UK, 2008
3. J-SNS, Japan, 2010
4. IBR-2M, JINR, Russia, 2010
5. ESS, Europe, 2015?

Поток тепловых нейтронов от источника



Распределение Максвелла: $\Phi(\lambda) = 2\Phi_0(\lambda_0^4/\lambda^5) \cdot \exp(-\lambda_0/\lambda)^2$

$$\Phi_0 = \int \Phi(\lambda) d\lambda$$

$$T [\text{K}] = 949.34/\lambda_0^2 [\text{\AA}]$$

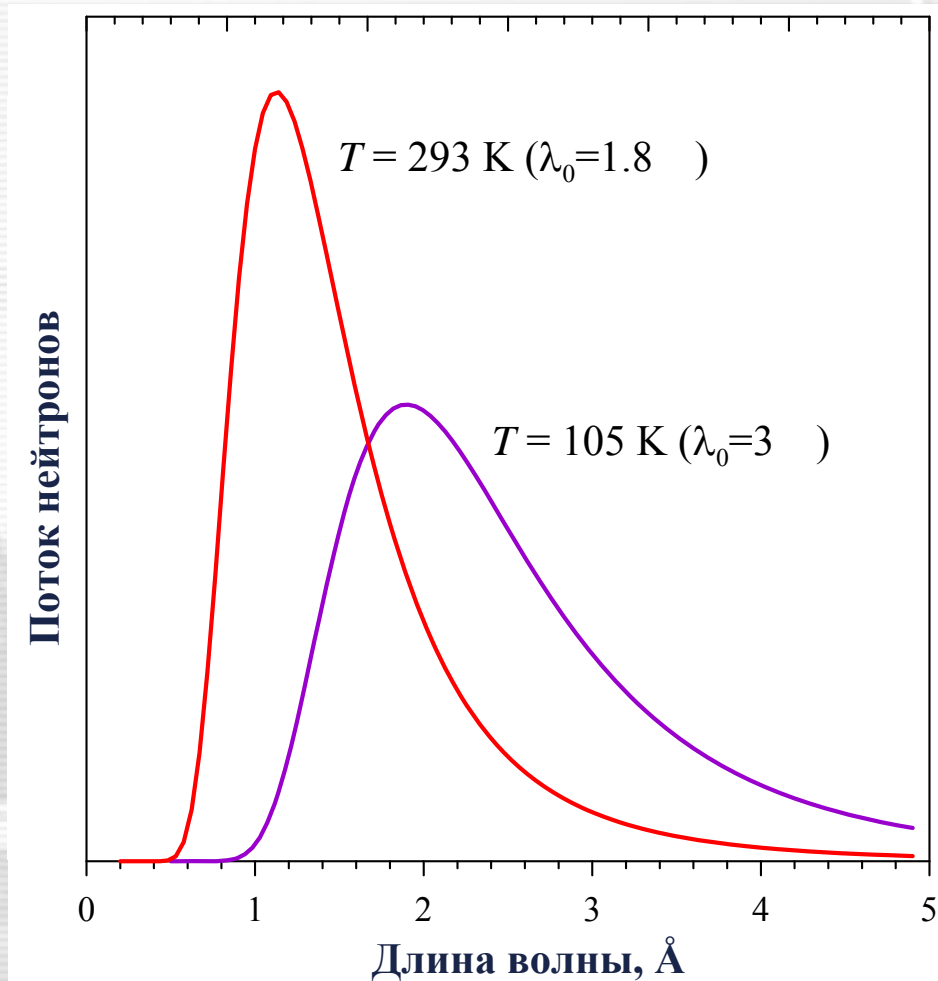
$$\Phi' \sim 5 - 2(\lambda_0/\lambda)^2 = 0$$

$$\lambda_{\max} = (5/2)^{1/2} \lambda_0 = 0.63 \cdot \lambda_0$$

$$[\Phi_0] = \text{н/см}^2/\text{с}$$

$$[\Phi(\lambda)] = \text{н/см}^2/\text{с}/\text{\AA}$$

Распределение Максвелла

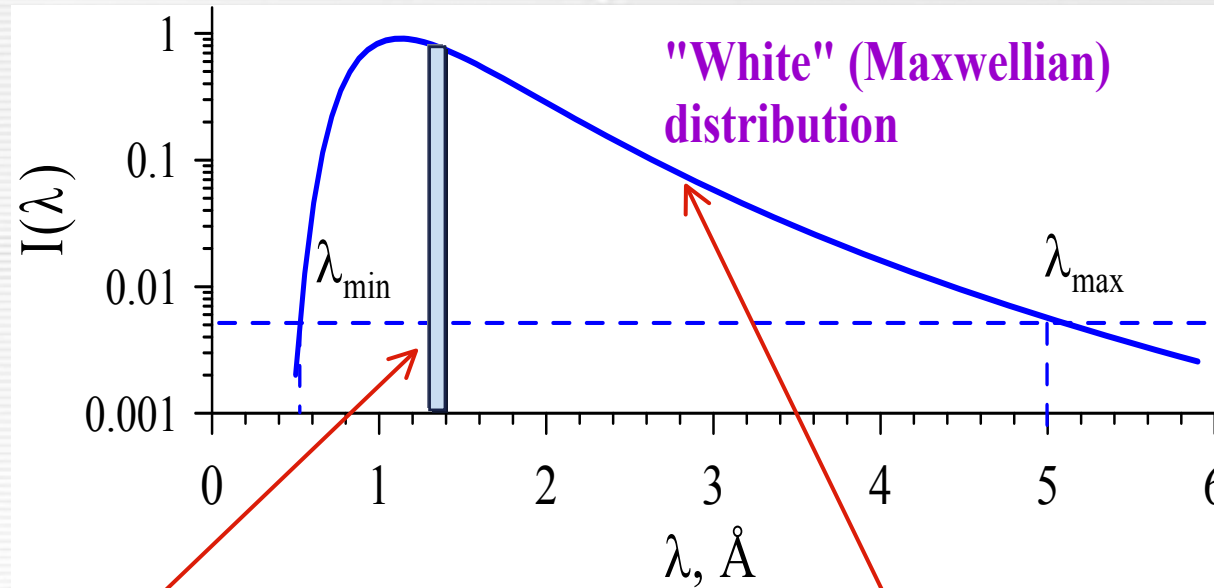


$$\Phi(\lambda) = 2\Phi_0(\lambda_0^4/\lambda^5) \cdot \exp(-\lambda_0/\lambda)^2$$

$$T [\text{K}] = 949.34/\lambda_0^2 [\text{Å}]$$

Спектральное распределение плотности нейтронного потока для разных температур замедлителя, представленное в шкале длин волн.

Ядерный реактор / Импульсный источник



Монохроматический пучок:

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

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

Сканирование по углу рассеяния
в широком интервале

(λ_0 -дифрактометр).

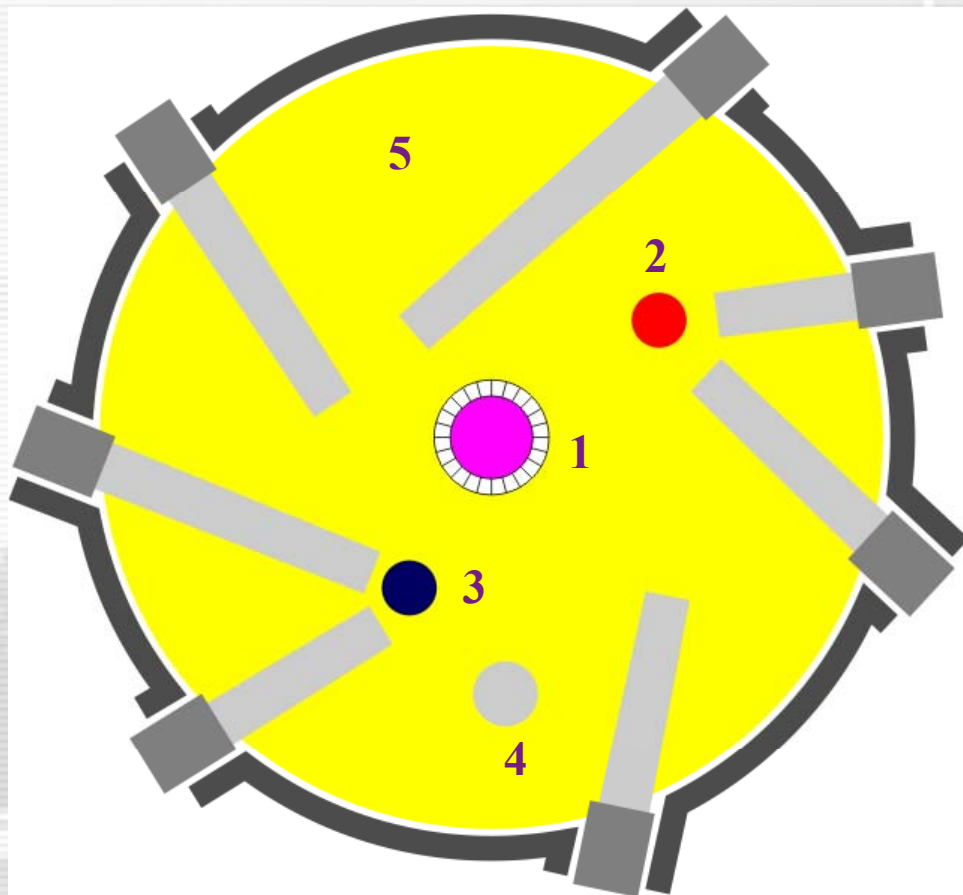
“Белый” пучок:

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

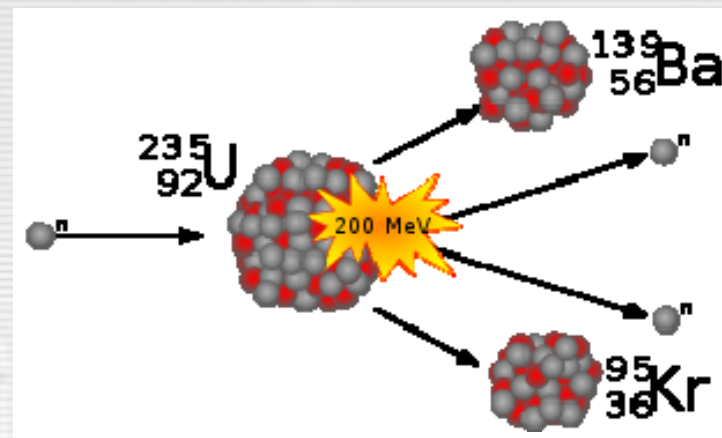
$W = (0.01 - 2) \text{ MW}$, импульсы

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

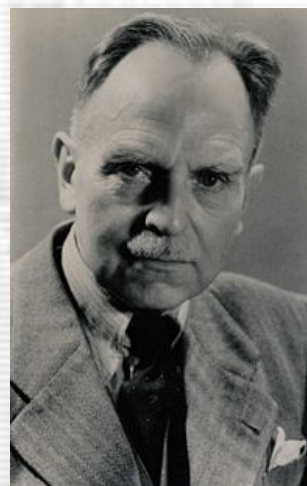
Стационарный исследовательский реактор



Центральная часть стационарного нейтронного реактора: 1 - активная зона; 2 - горячий источник; 3 - холодный источник; 4 - вертикальные каналы; 5 - замедлитель-отражатель.



Ган и Штрассман, Германия, 1938



Otto Hahn;
1879 – 1968



Fritz Straßmann;
1902 -1980

Стационарный исследовательский реактор

Комплекс FRM-II, (Мюнхен, Германия) включает 2 реактора и экспериментальные залы.

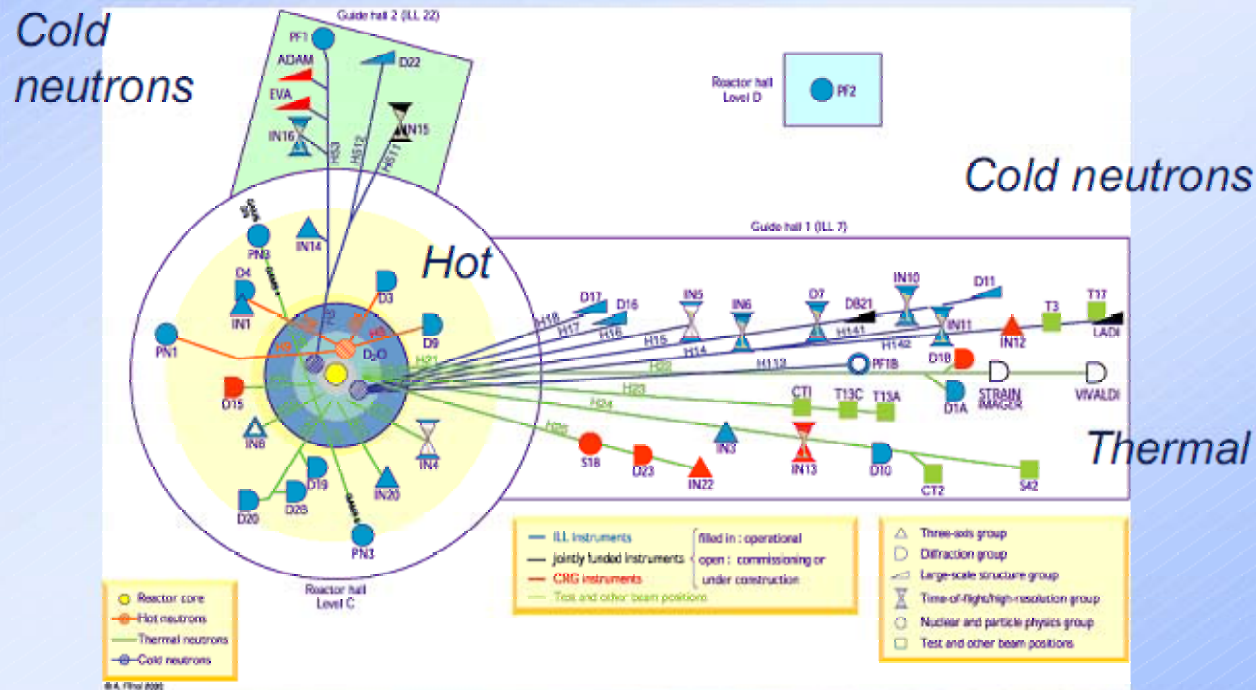
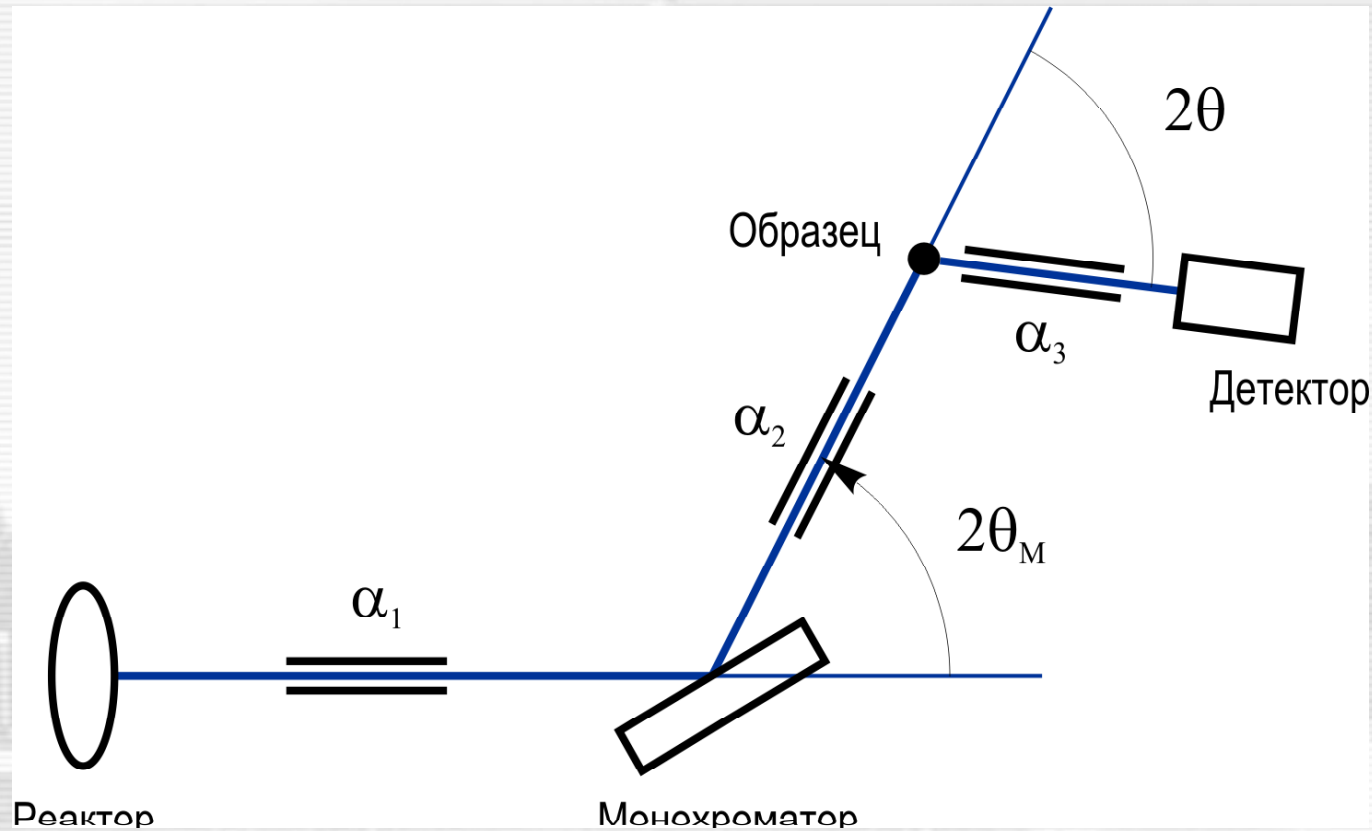


Схема комплекса нейтронных спектрометров вокруг реактора ILL (Гренобль, Франция).

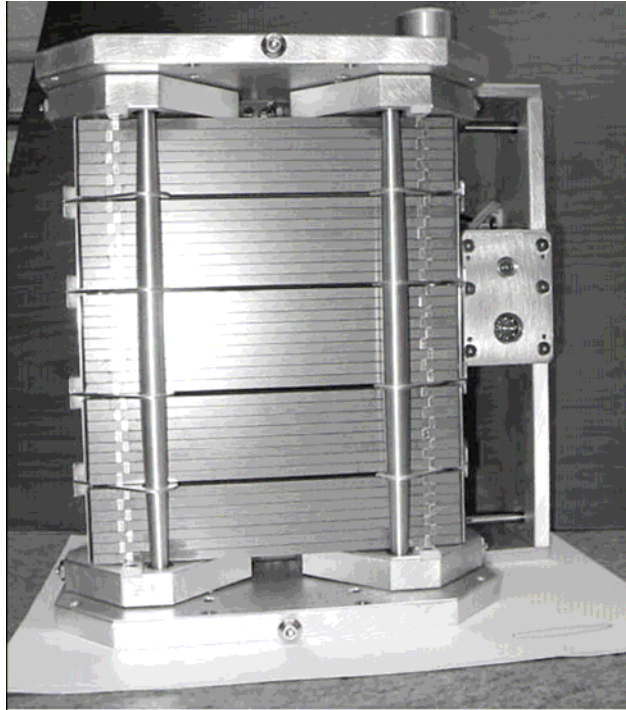
Комплекс включает спектрометры на горячем, тепловом и холодных источниках нейтронов.

Схема дифрактометра с $\lambda = \text{const}$

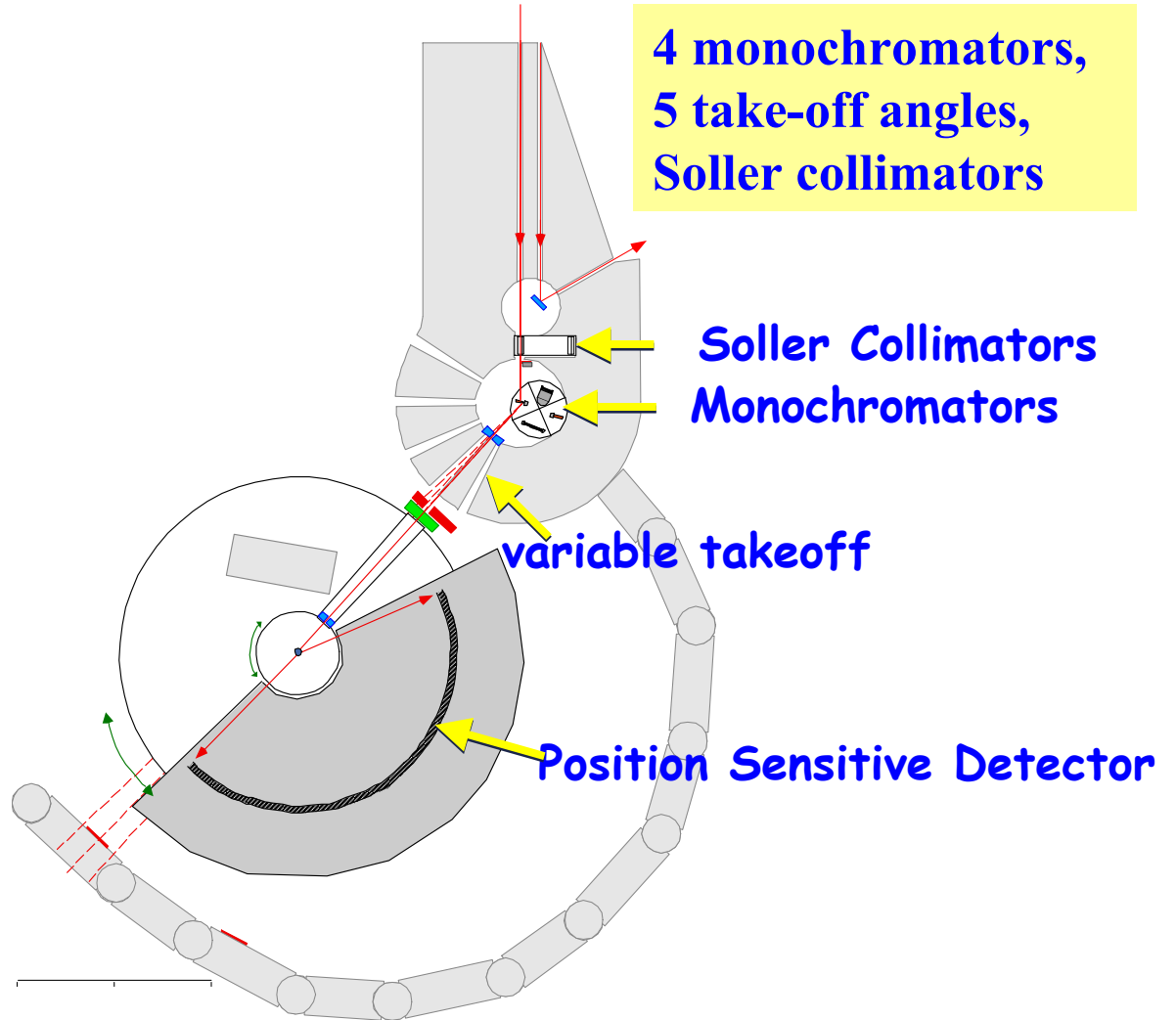


Стандартная геометрия λ_0 -дифрактометра для поликристаллов: коллиматор с параметром α_1 (угол расходимости) перед монохроматором, монохроматор с углом Брэгга θ_M , коллиматор с параметром α_2 перед образцом, коллиматор с параметром α_3 перед детектором, стоящем на угле рассеяния 2θ .

$\lambda = \text{const}$, дифрактометр D20, ILL (Гренобль)

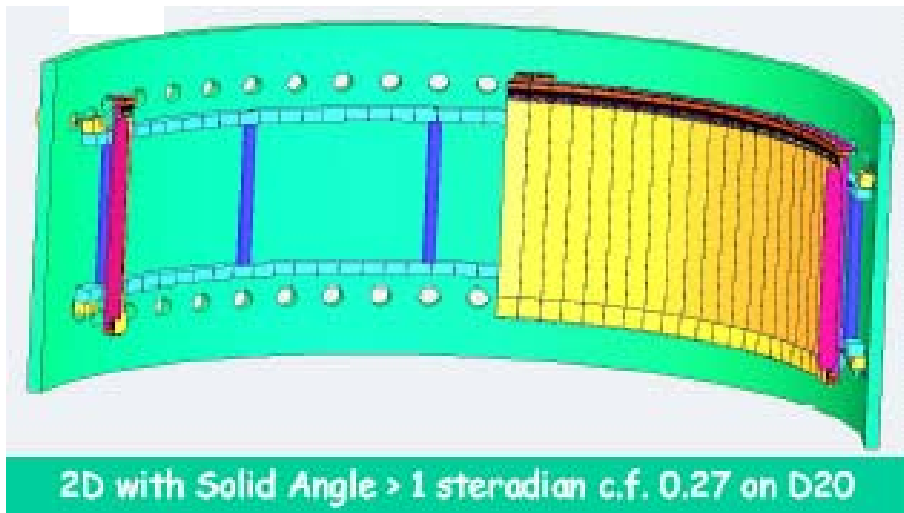


Variable bending double-focusing Si-monochromator



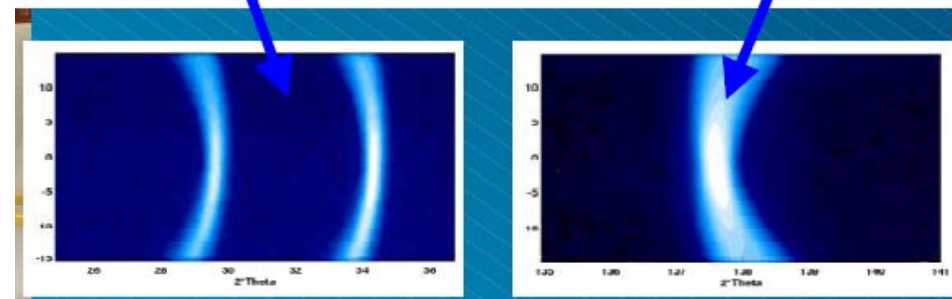
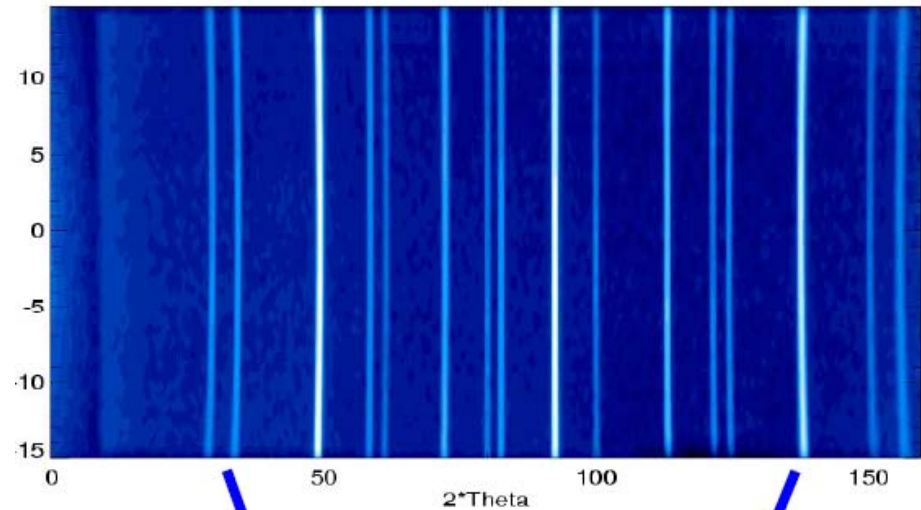
Широкоапертурный ПЧД для $\lambda = \text{const}$ дифрактометра

DRACULA at ILL, France



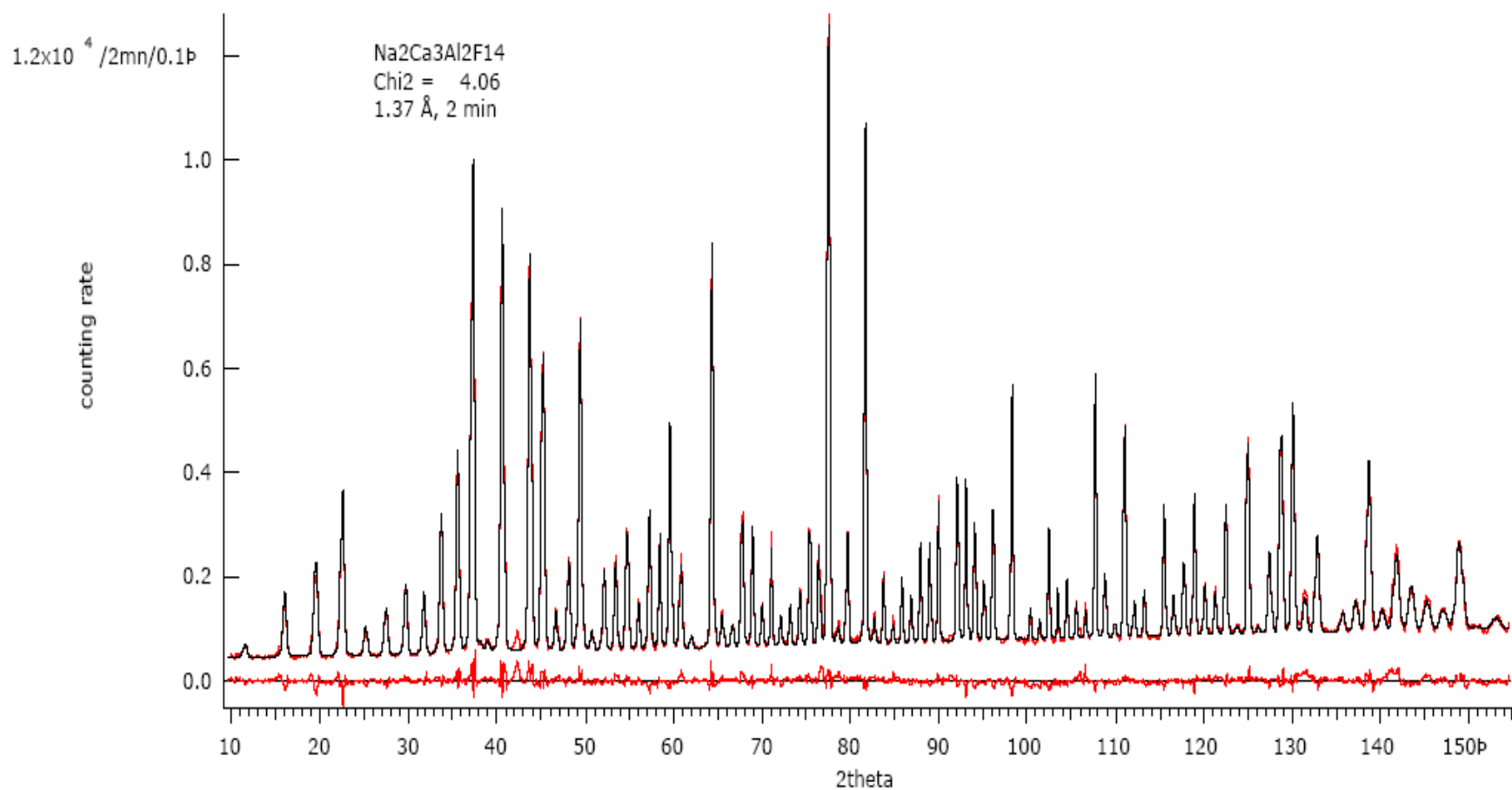
$\lambda = \text{const}$ diffractometer

Linear-wire, ^3He PSD, $\Omega_{\text{det}} \approx 1 \text{ sr}$



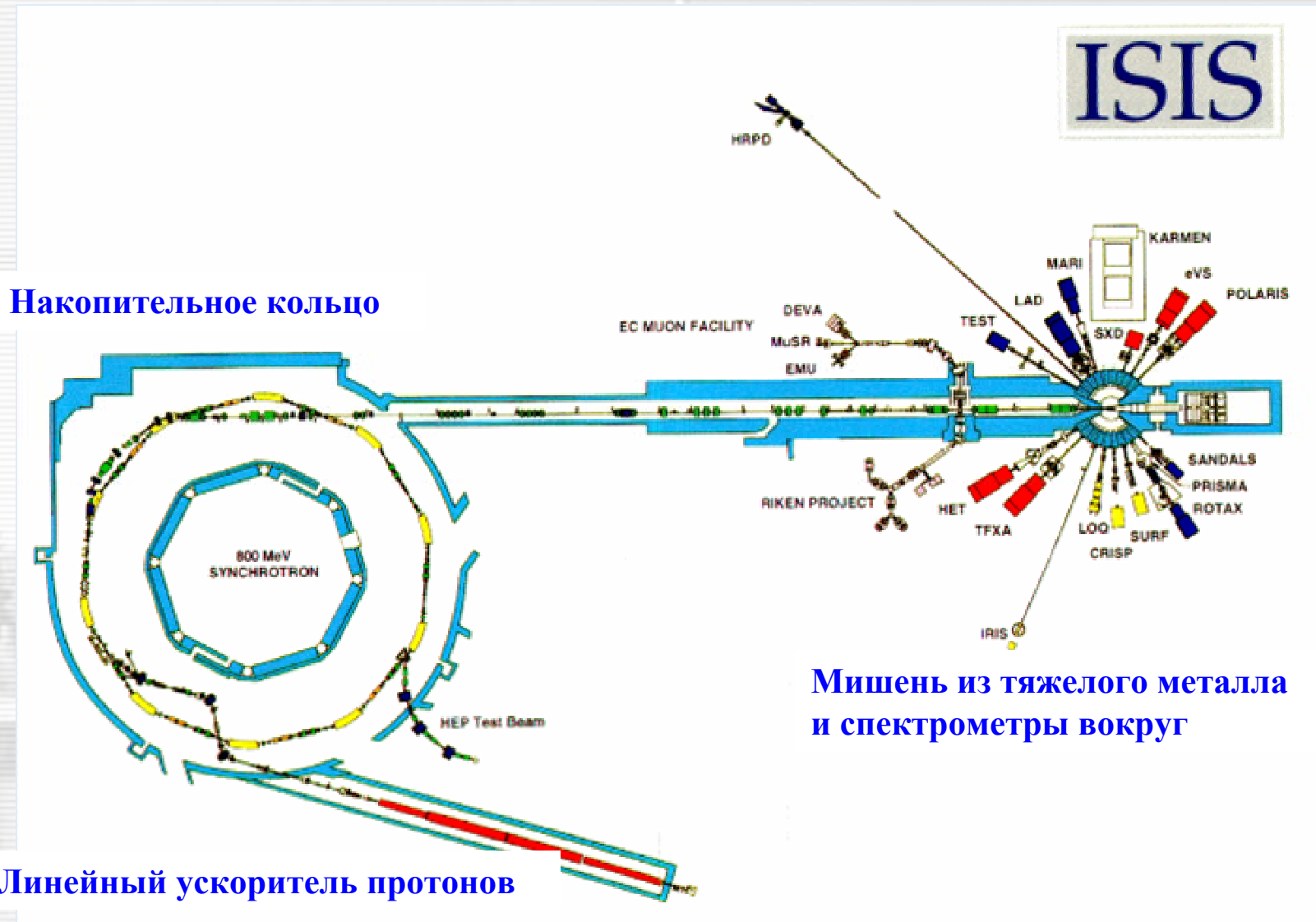
Участки колец Дебая - Шерера

High-intensity and high-resolution diffraction with $\lambda = \text{const}$ diffractometer



**Diffraction pattern obtained in 2 minutes on D20 (ILL) in high-resolution mode.
NAC-standard, Hansen et al. 2003.**

Импульсный нейтронный источник (spallation source)



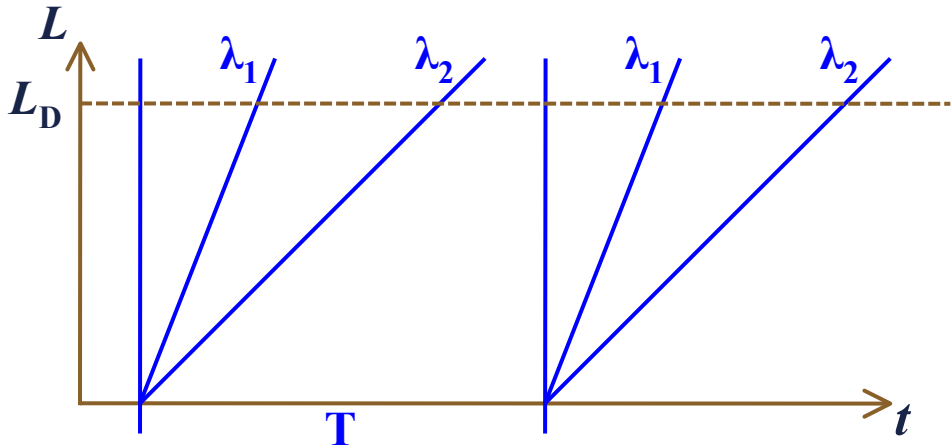
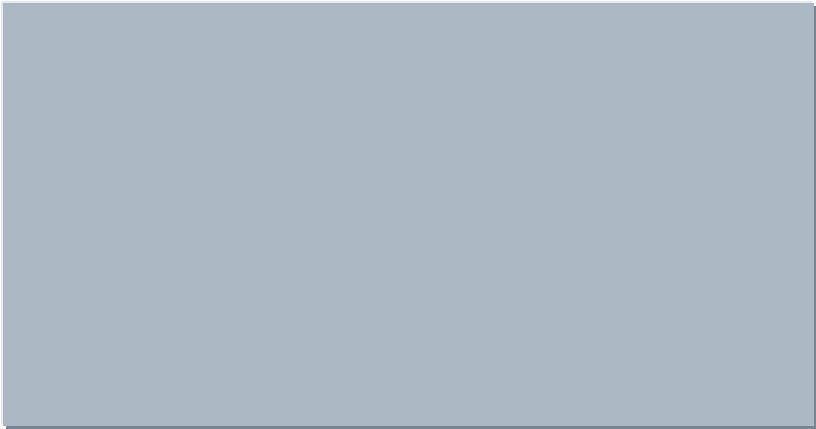
Импульсный источник ISIS (RAL, UK)

**RAL: Rutherford Appleton Laboratory
near Oxford, United Kingdom
<http://www.isis.stfc.ac.uk/>**



**HRPD – High Resolution
Powder Diffractometer,
 $L = 100 \text{ m}$, $\Delta t_0 = 15 \cdot \lambda \text{ } \mu\text{s}$,
 $\Delta d/d \approx 0.0005 - 0.01$**

Нейтронный TOF-дифрактометр



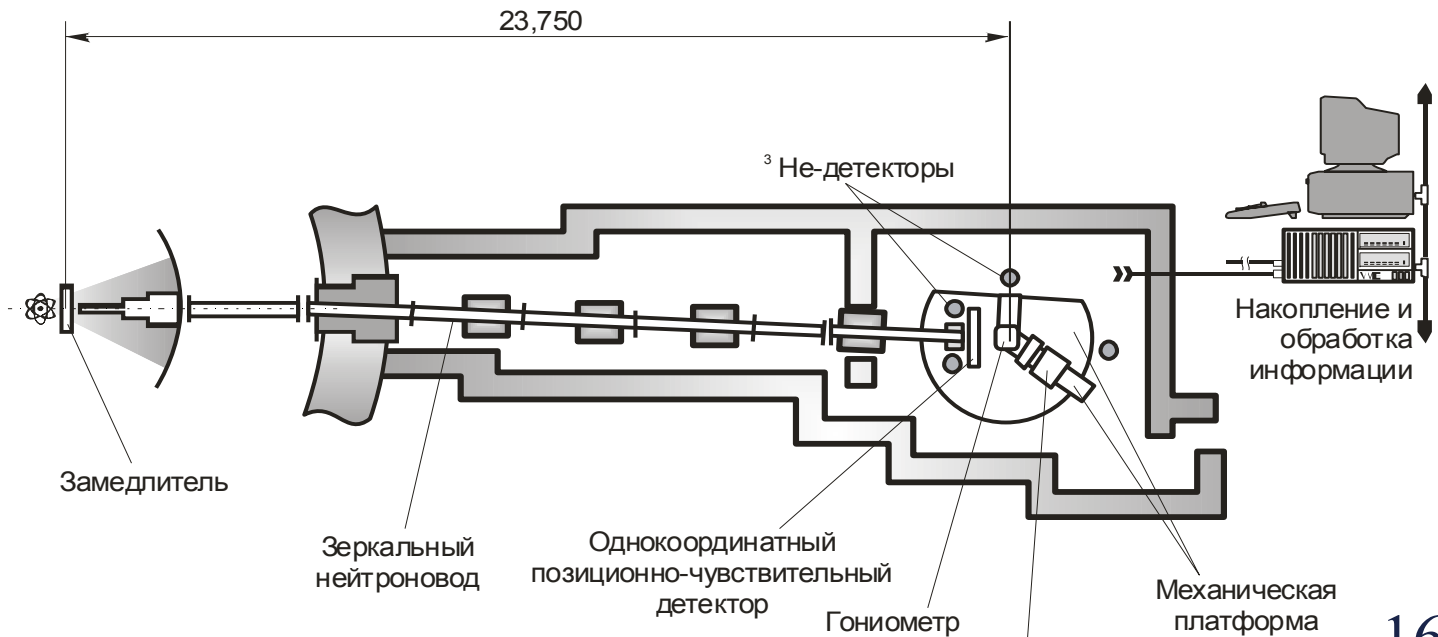
Импульсы:

$\Delta T = (20 - 400) \mu s$

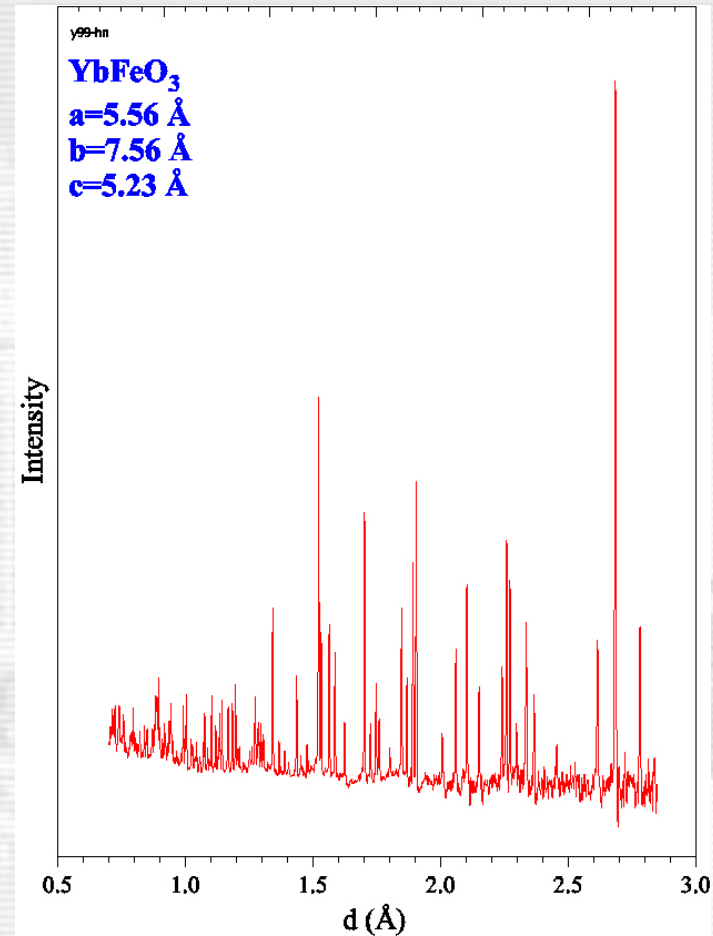
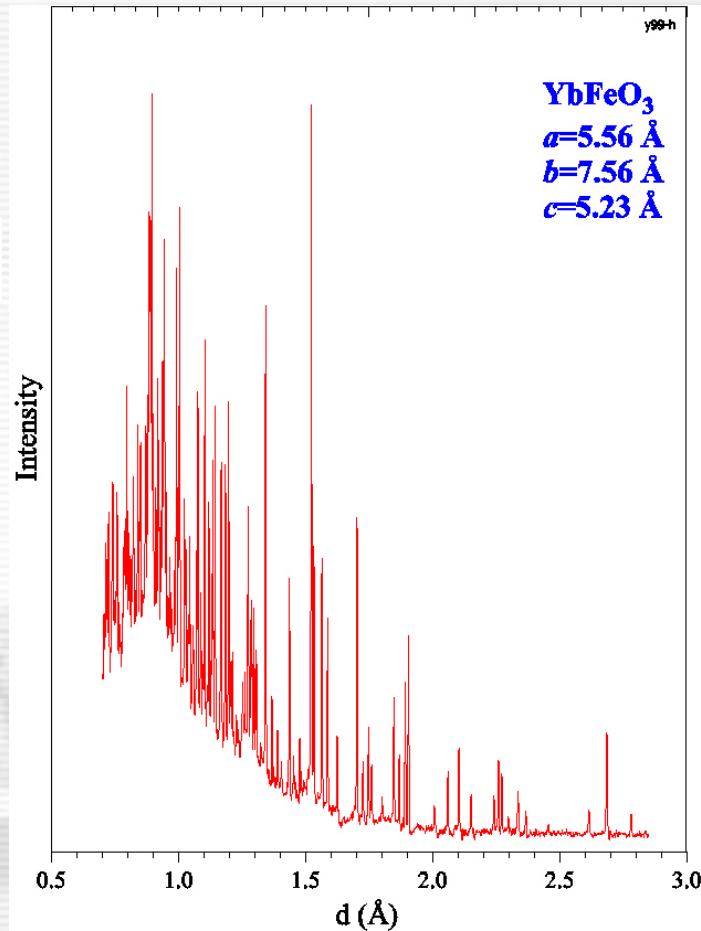
$T = (10 - 200) ms$

$\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$

$2d \sin \theta_0 = \lambda$



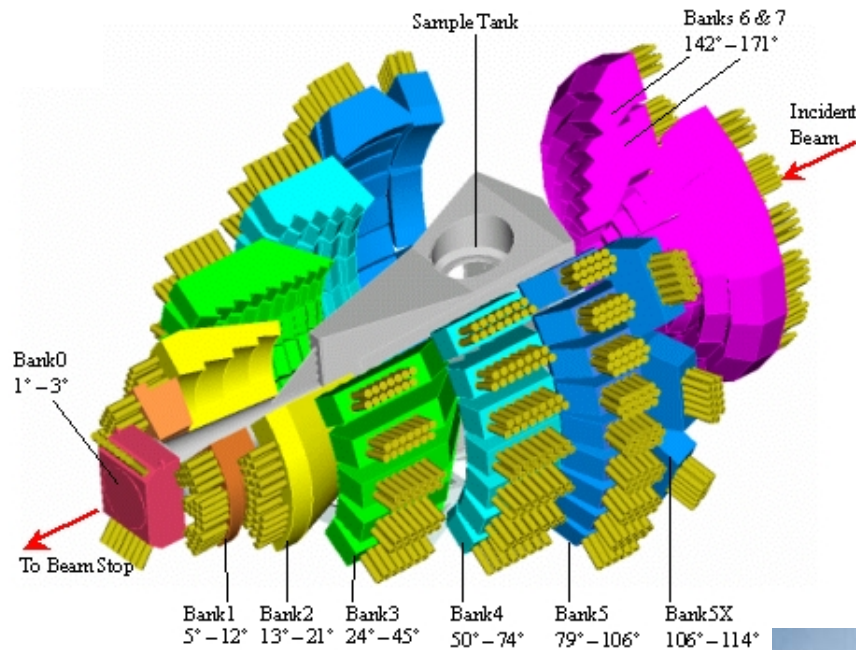
TOF high-resolution diffraction patterns



Дифракционный спектр, измеренный на TOF дифрактометре HRFD (ИБР-2, Дубна):
исходные данные (слева), после нормировки на $\Phi(\lambda)$ (справа).

Широкоапертурные детекторы для ТОФ-дифрактометров

GEM, ISIS, UK

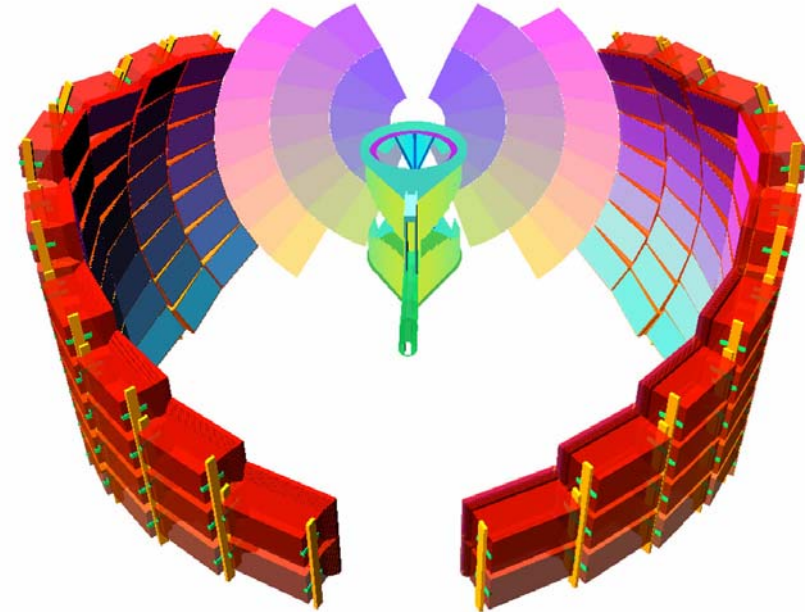


$L = 17 \text{ m}$, $\Delta d/d \approx (0.35 - 5)\%$,
det. area = 7.3 m^2 , $\Omega_{\text{det}} \approx 3.86 \text{ sr}$

Fibre-optic-encoded
ZnS-scintillator detector modulus

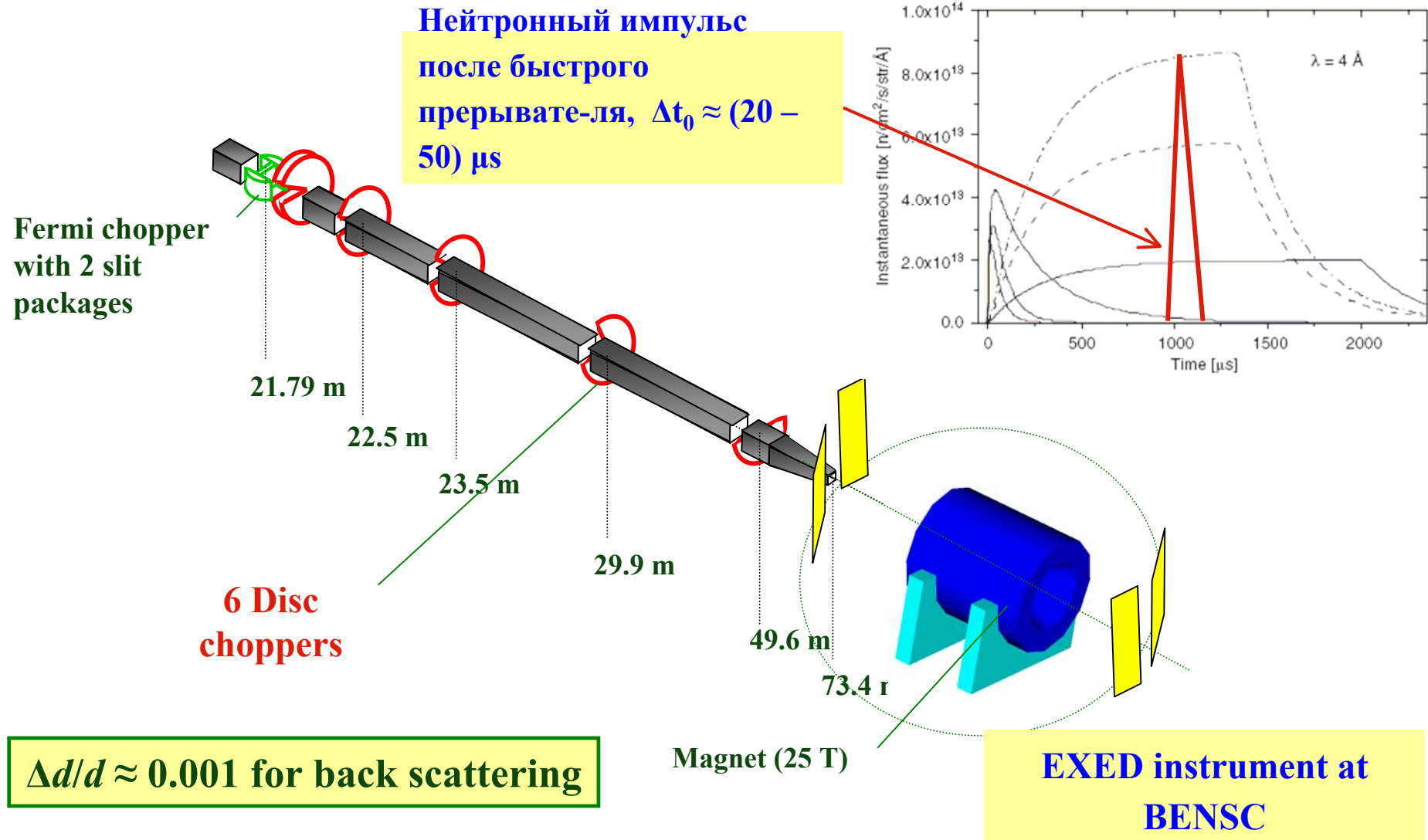


PowGen3, SNS, USA

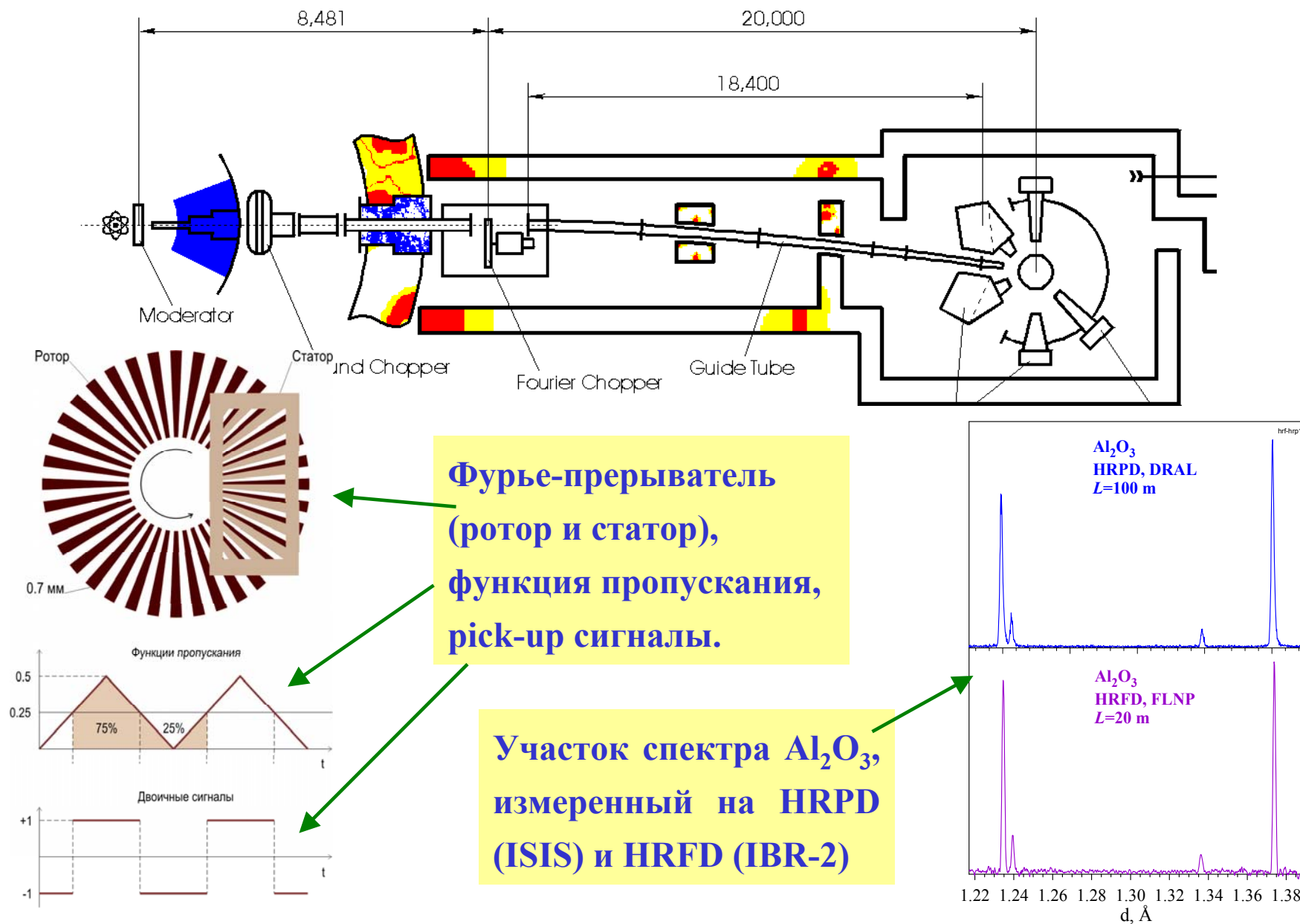


$L = 60 \text{ m}$, $\Delta d/d \approx (0.1 - 1.6)\%$,
det. area = 11 m^2 , $\Omega_{\text{det}} \approx 3 \text{ sr}$

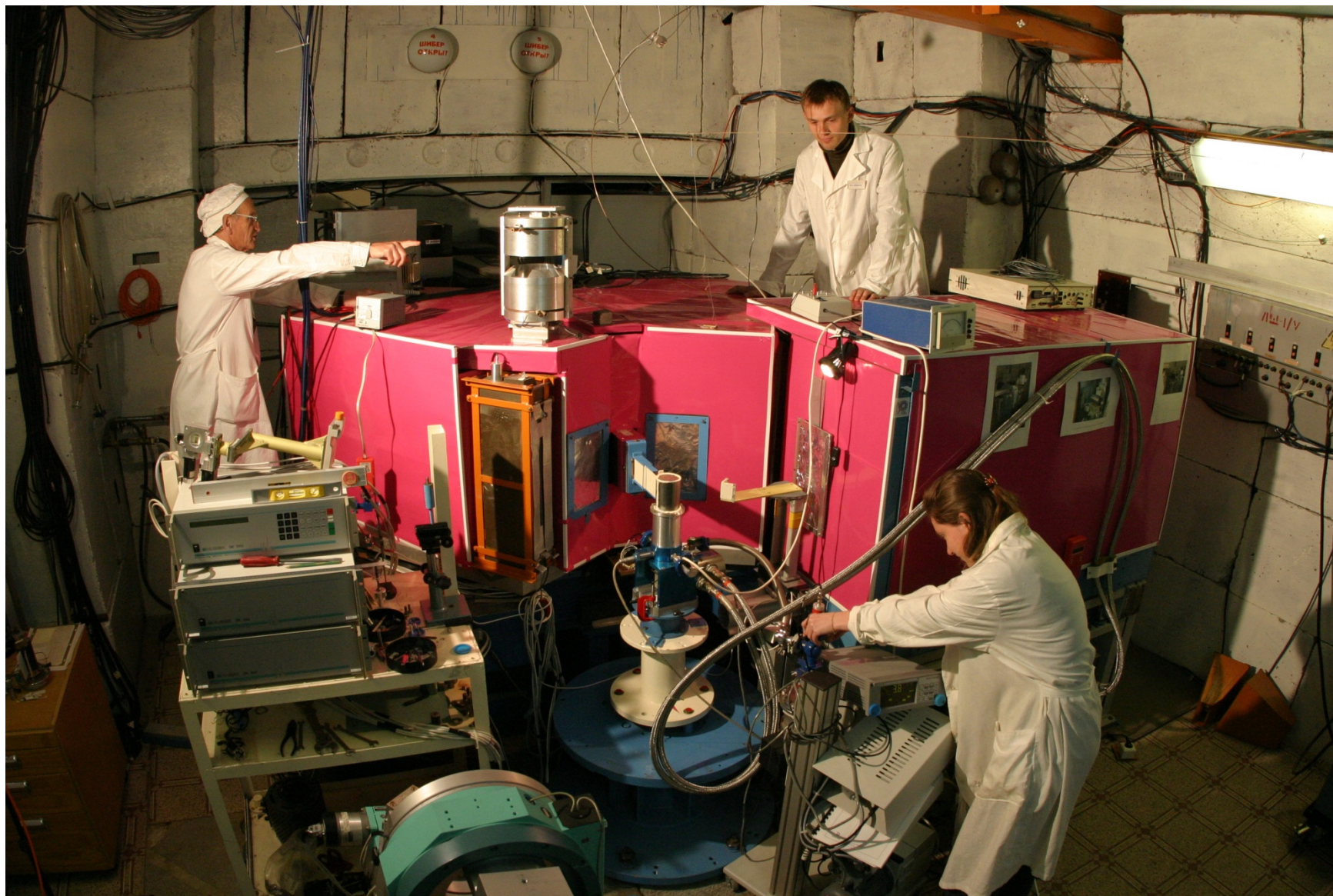
TOF-дифрактометр на LPS или CNS источнике



ФДВР – Фурье Дифрактометр Высокого Разрешения



High Resolution Fourier Diffractometer (HRFD)



Нейтронный дифрактометр: основные параметры

- Поток на образце
- Разрешение
- Телесный угол детектора
- Интервал по d_{hkl}
- Уровень фона
- ...

Светосила / Скорость счета

$$I \approx \Phi_0 \cdot S \cdot (\Omega/4\pi) \cdot \delta \text{ [н/с]}$$

Φ_0 – полный поток на образце	$\sim 10^7 \text{ н/см}^2/\text{с}$
S – поперечное сечение образца	5 см^2
Ω – телесный угол детектора	$\sim 1 \text{ sr}$
δ – вероятность рассеяния	~ 0.1

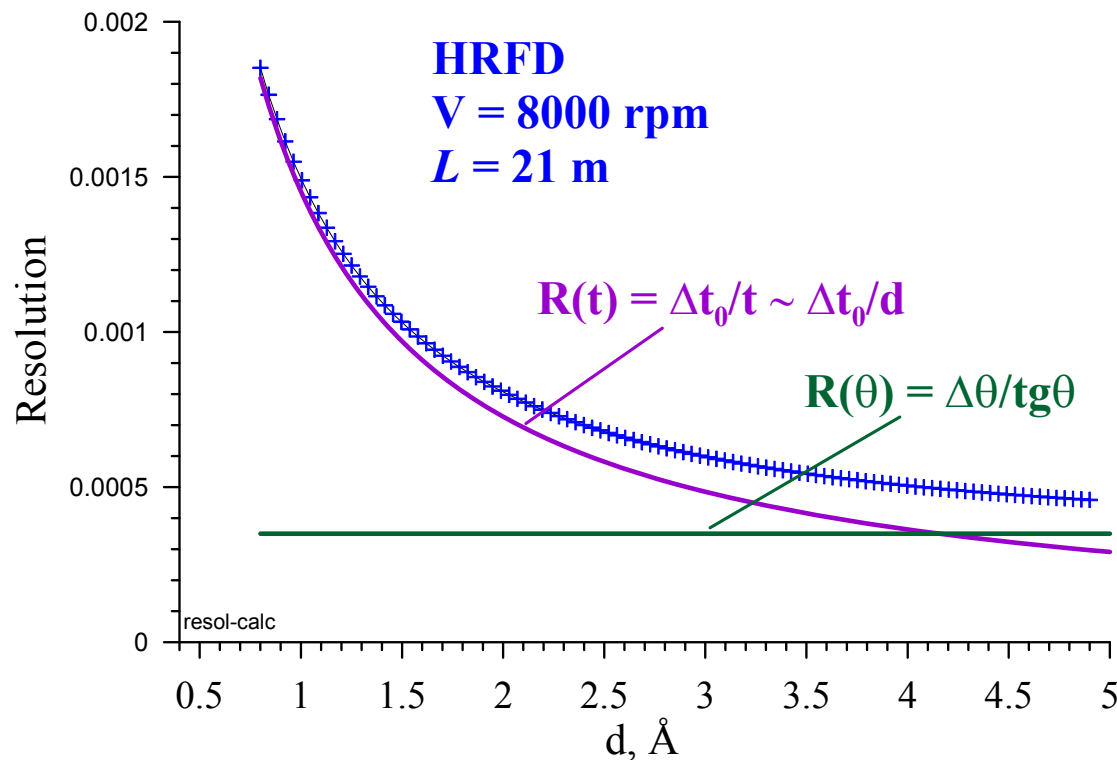
“Point” counter:	$\Omega \approx 10^{-3} \text{ sr}$	
DN-2, IBR-2:	$\Omega \approx 1 \text{ sr}$	$\longrightarrow I \approx 5 \cdot 10^6 \text{ н/с}$
GEM, ISIS:	$\Omega \approx 4 \text{ sr}$	

d -интервал (измеряемый одновременно) может быть $(0.5 - 60) \text{ \AA}$

Разрешение ТОФ-дифрактометра

$$R(t, \theta) = \Delta d/d = [(\Delta t_0/t)^2 + (\Delta \theta/\text{tg}\theta)^2]^{1/2}$$

$t \sim L \cdot \sin\theta$, $R \Rightarrow 0$ if $\Delta t_0 \Rightarrow 0$ and $L \Rightarrow \infty$
and $\Delta \theta \Rightarrow 0$ or $\theta \Rightarrow \pi/2$



HRFD:

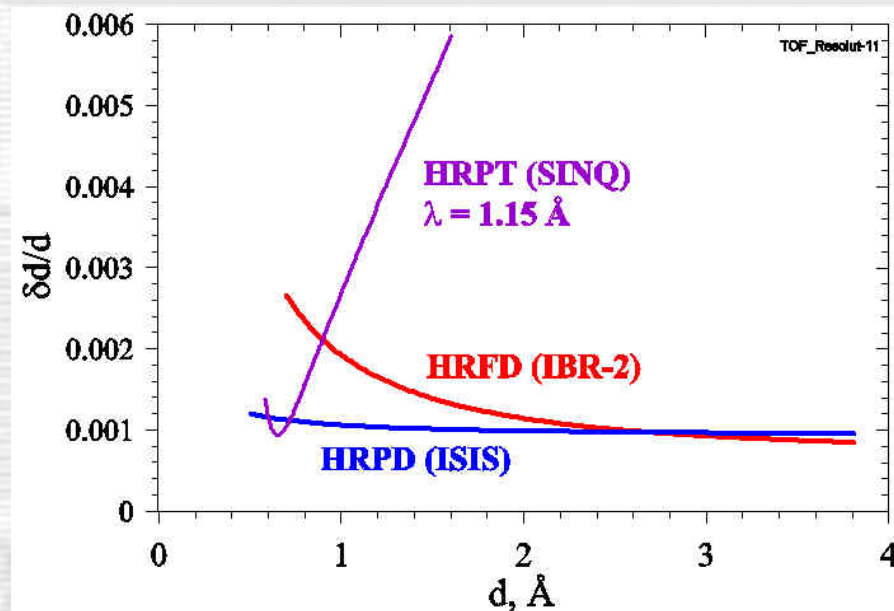
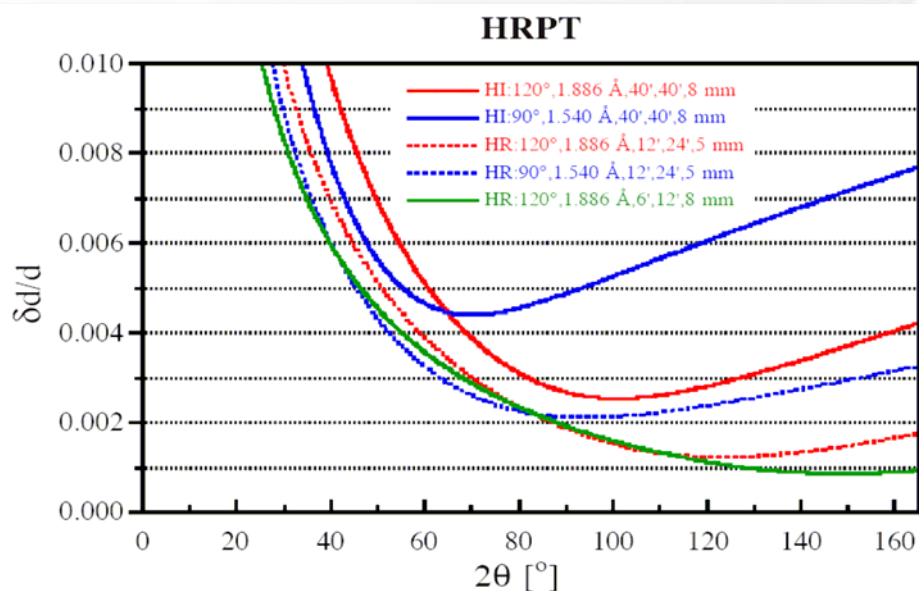
$\theta \Rightarrow \pi/2$,

$\Delta \theta/\text{tg}\theta \approx 0.0035$,

$\Delta t_0 = \text{const} \approx 7 \mu\text{s}$,

$L \approx 21$ m

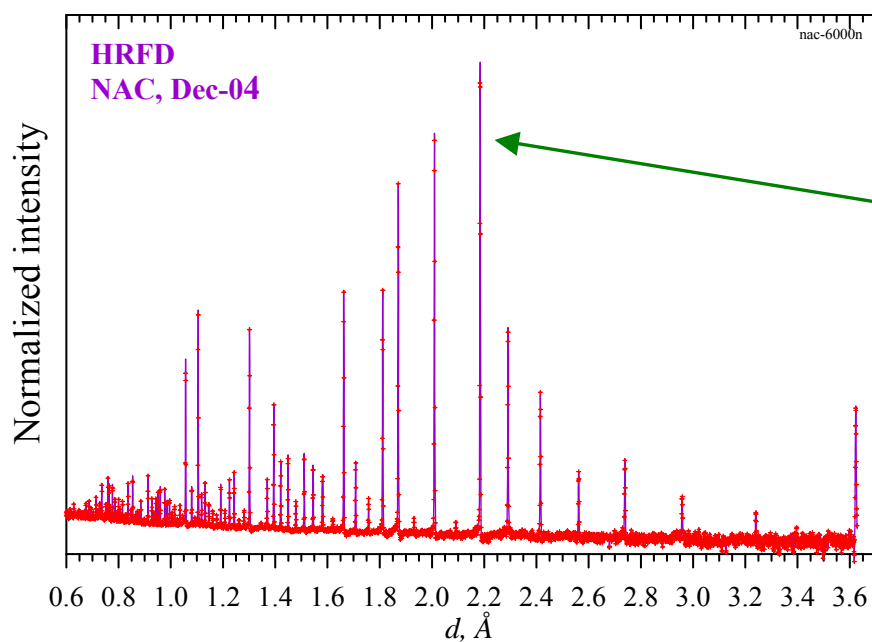
Разрешение $\lambda = \text{const}$ и ТОФ дифрактометров



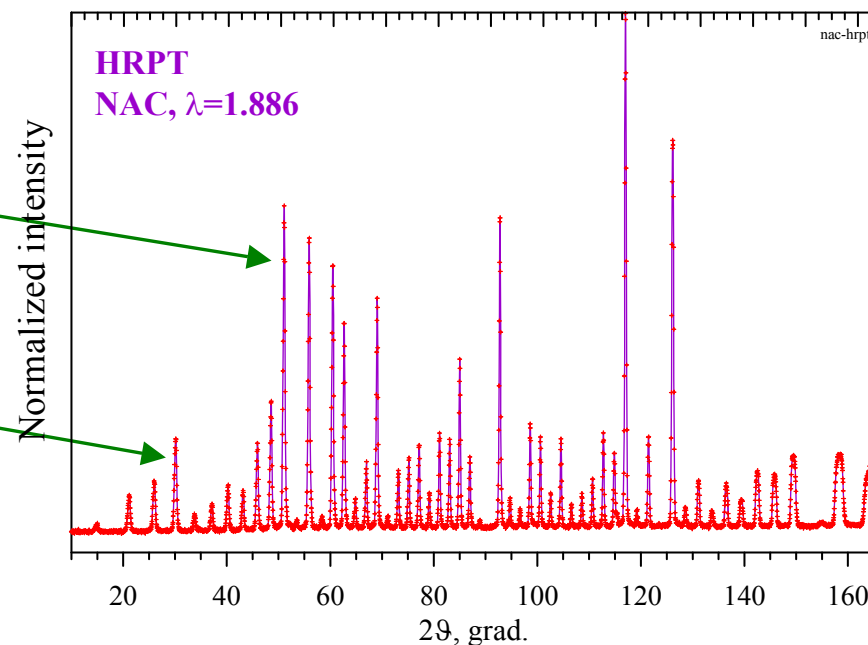
HRPT: $\lambda = \text{const}$ diffractometer
at SINQ neutron source (SINQ, PSI).

Resolution functions of:
HRFD (RTOF, IBR-2),
HRPD (TOF, ISIS),
HRPT ($\lambda = \text{const}$, SINQ).

Дифракционный спектр, измеренный на ТОФ и $\lambda = \text{const}$ дифрактометрах

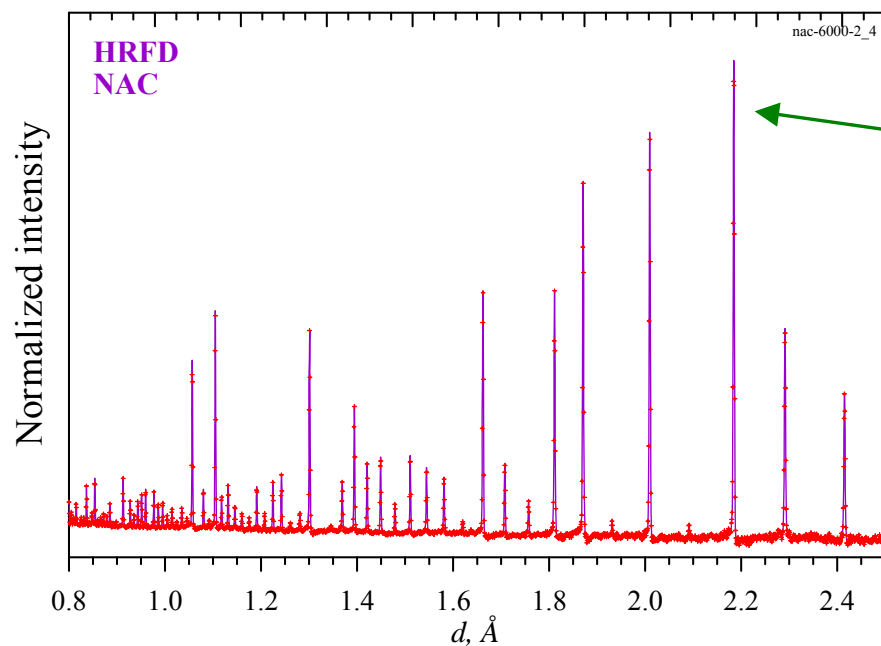


Дифракционный спектр $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$,
измеренный на HRFD при $2\theta_0 = 152^\circ$.
Интервал длин волн 1.2 – 7.2 Å.

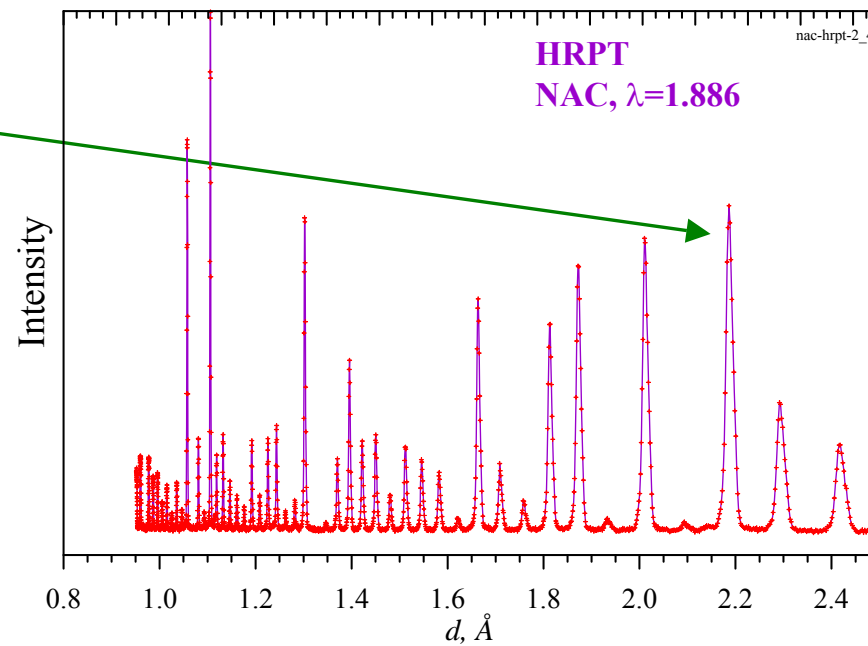


Дифракционный спектр $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$,
измеренный на HRPT при $\lambda_0 = 1.886 \text{ Å}$.
Интервал углов рассеяния 10 - 165°.

NAC standard ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{F}_{14}$) on TOF and λ_0 diffractometers



TOF diffractometer HRFD: $2\theta_0 = 152^\circ$,
wavelength range = 1.2 – 7.2 Å.



λ_0 diffractometer HRPT: $\lambda_0 = 1.886 \text{ Å}$,
range of scattering angles = 10 - 165°.

Нейтронные дифрактометры

Для монокристаллов



Двухкоординатный ПЧД, $\Delta d/d \approx 1\%$

Для поликристаллов



Широкоапертурный ПЧД, $\Delta d/d \approx 0.02\%$

Real - Time

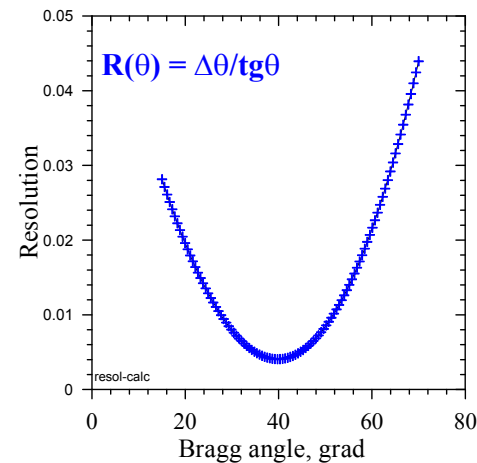


Светосила $\approx 10^6$ н/с, $\Delta d/d \approx 1\%$, $d_{\max} > 10 \text{ \AA}$

Напряжения

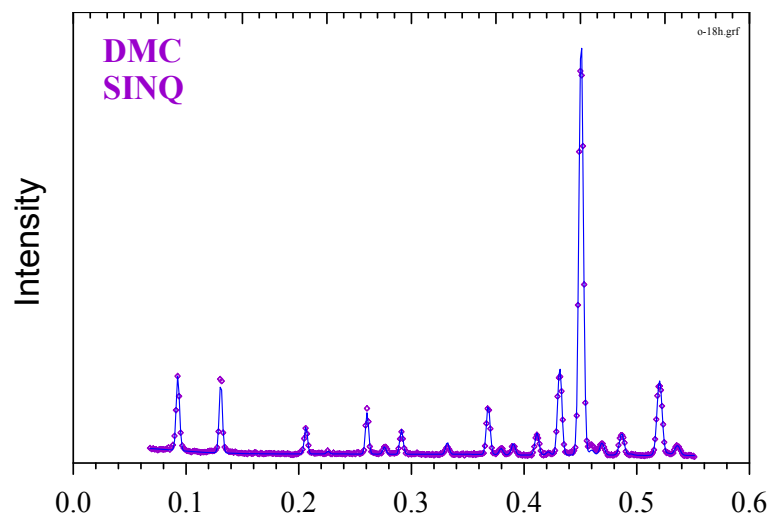


Gauge volume $\approx 10 \text{ мм}^3$, $\Delta d/d \approx 0.04\%$



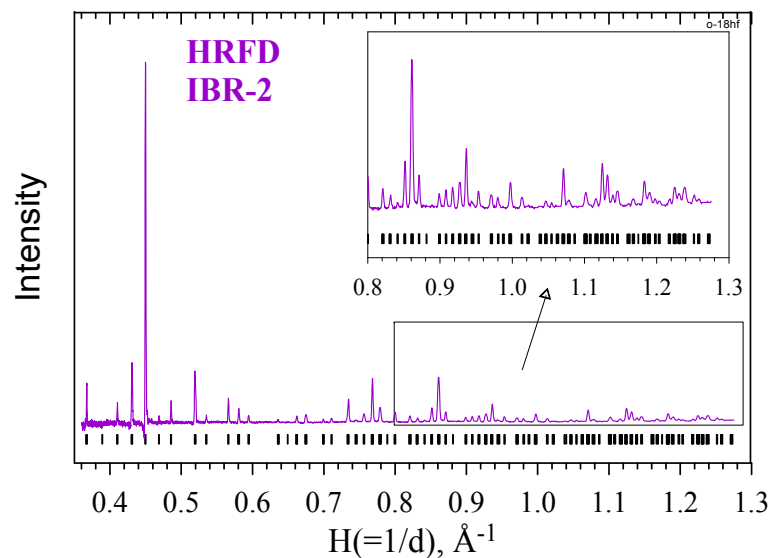
Функция разрешения имеет глубокий минимум в районе 45° .

Оптимизация дифрактометров для поликристаллов



Дифрактометр среднего разрешения ($\Delta d/d \approx 0.01$).
Оптимизирован на измерение больших d_{hkl} (до 20 Å).

Дифрактометр высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0.001$).
Диапазон по d_{hkl} от 0.6 до 3 Å.



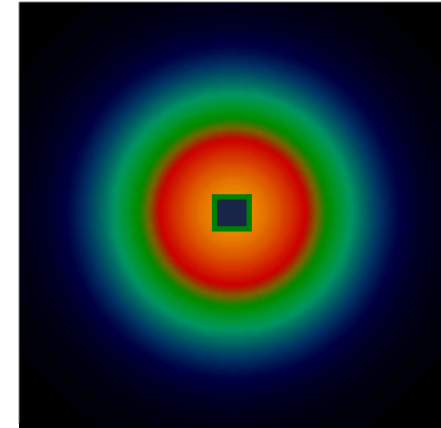
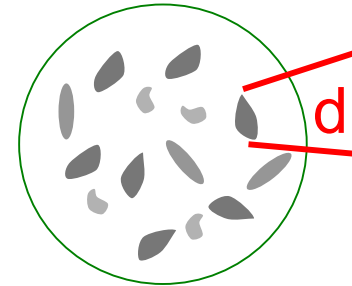


**Ша. Малоугловое рассеяние нейтронов и
рефлектометрия поляризованных нейтронов**

Малоугловое рассеяние нейтронов

Основная задача:

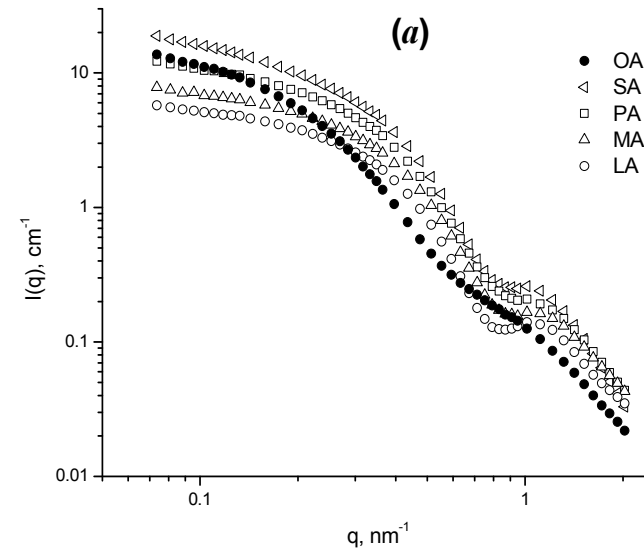
Анализ геометрических параметров неоднородностей с характерными размерами $\gg \lambda$



$$Q_{\min} - Q_{\max} = 0.001 - 0.5 \text{ \AA}^{-1}.$$

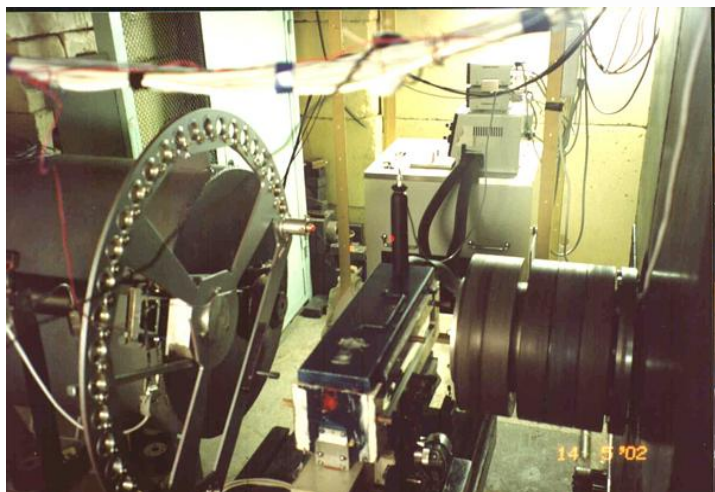
$$L_c \sim 2\pi/Q_c$$

$$L_{\min} - L_{\max} = 12 - 6000 \text{ \AA}$$

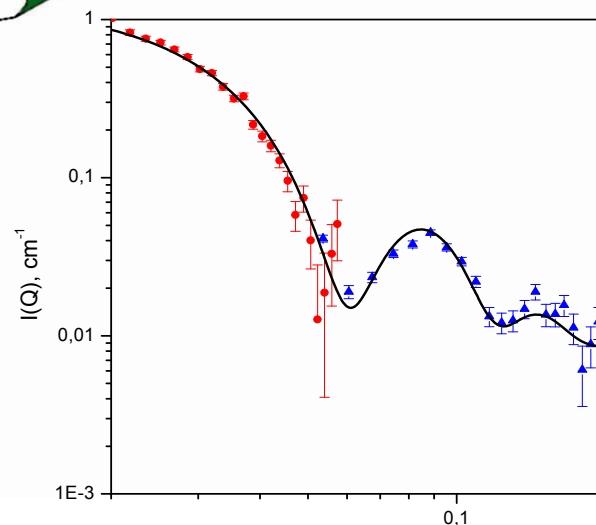
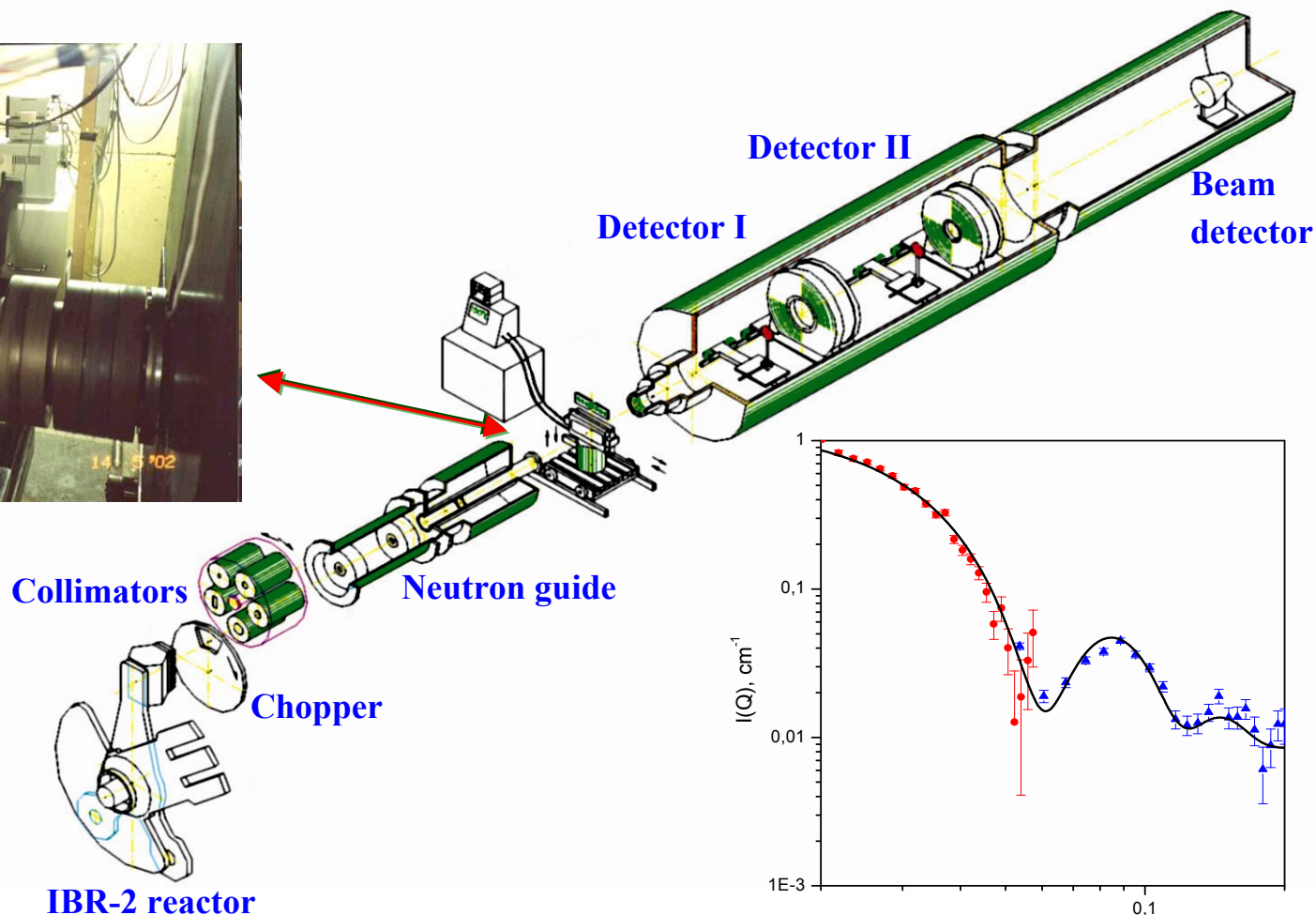


SANS curves from magnetite coated with various acids

Спектрометр малоуглового рассеяния нейтронов

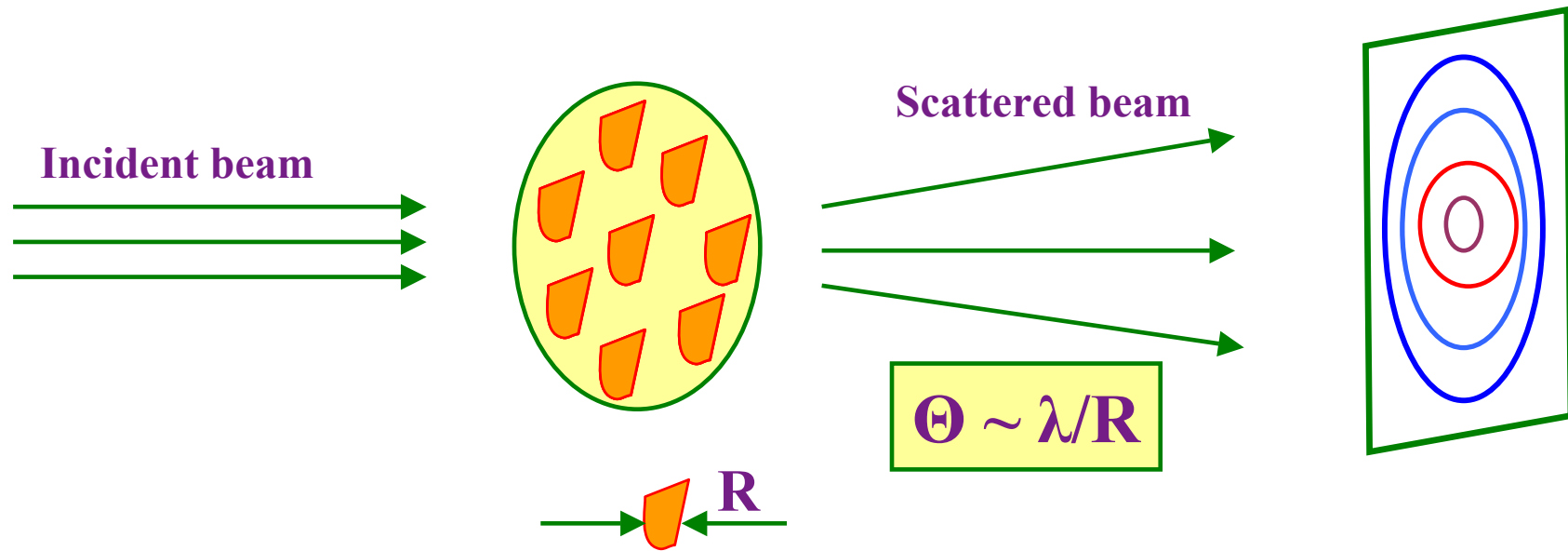


Sample position



SANS from diluted solution of apoferritin (spherical shell with $R_{\text{out}} = 62 \text{ \AA}$ and $R_{\text{in}} = 41 \text{ \AA}$). Two detectors at 11.95 m (red) and 5.27 m (blue) were used.

SANS – Small Angle Neutron Scattering



Homogeneous particle:

$$I \sim (\rho - \rho_s)^2 \cdot |F(q)|^2,$$

Sphere:

$$F(q) = [3\sin(qR) - (qR)\cos(qR)] / (qR)^3$$

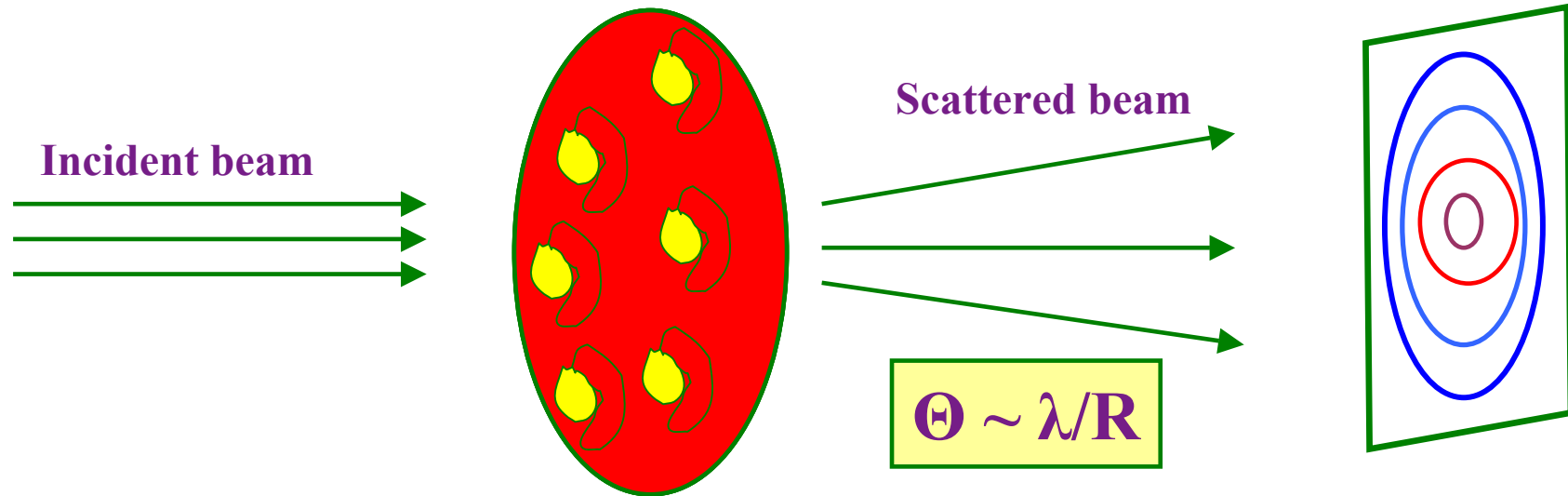
Guinier approximation:

if $qR \leq 1$

$$F(q) \approx \exp[-(qR_g)^2/6],$$

R_g – radius of gyration.

SANS – Small Angle Neutron Scattering



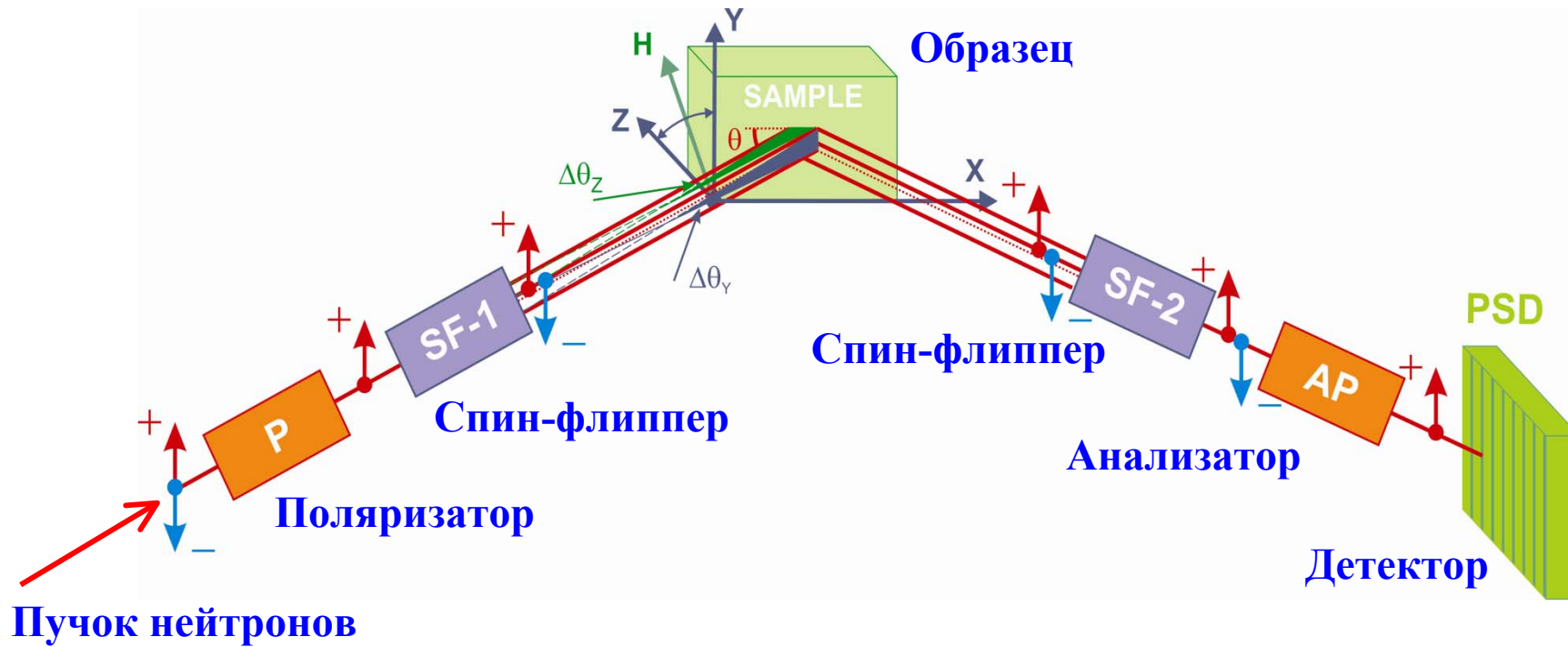
Inhomogeneous particle:

$$I \sim (\rho - \rho_s)^2 \cdot F_V(q)^2 + (\rho - \rho_s) \cdot F_{VF}(q) + F_F(q)^2,$$

F_V as for homogeneous particle,

F_F depends on density fluctuations.

Нейтронный рефлектометр с поляризованными нейтронами



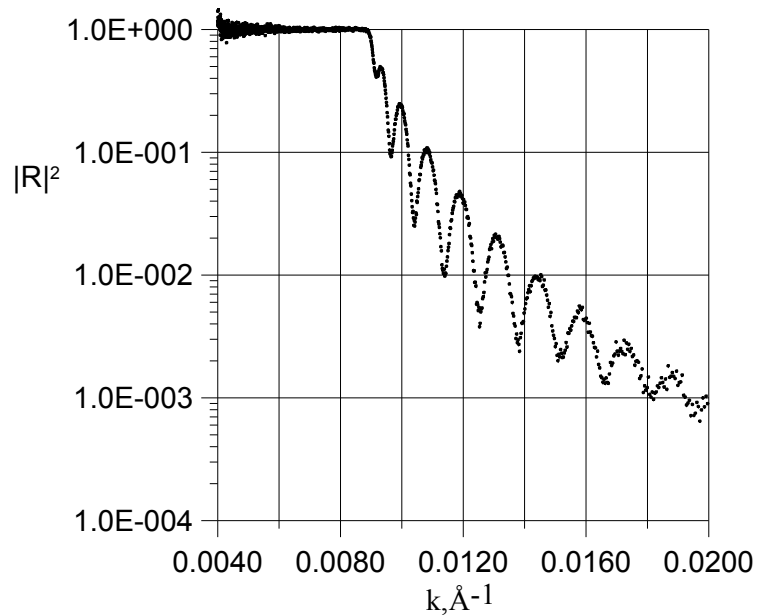
Измеряемые величины: $R_{++}, R_{+-}, R_{-+}, R_{--}$

Извлекаемые величины: $U_n, M(z)$

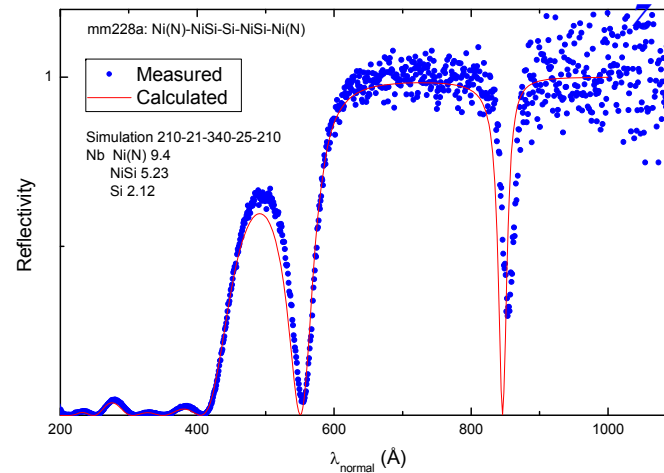
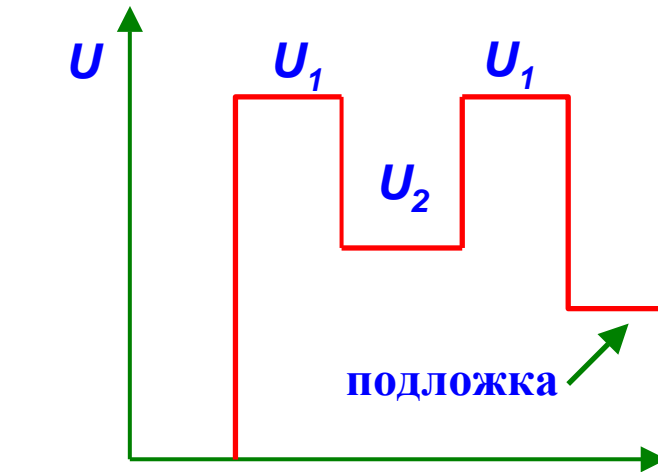
Разрешение: $\Delta Z = 10 \div 10^3 \text{ \AA}$

Нейтронный рефлектометр

(анализ открытых и скрытых поверхностей раздела и структуры тонких слоев)



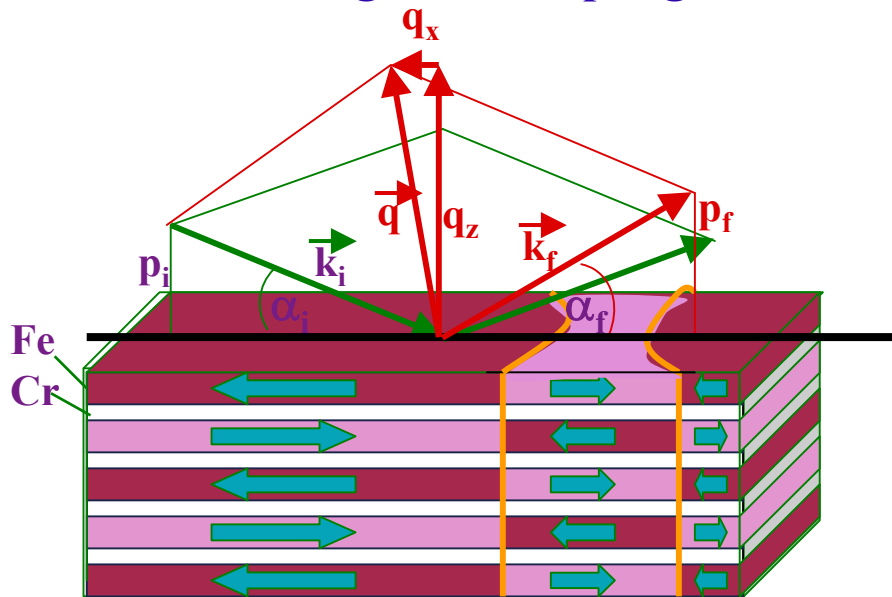
Отражение от медной пленки толщиной 1800 Å на стекле



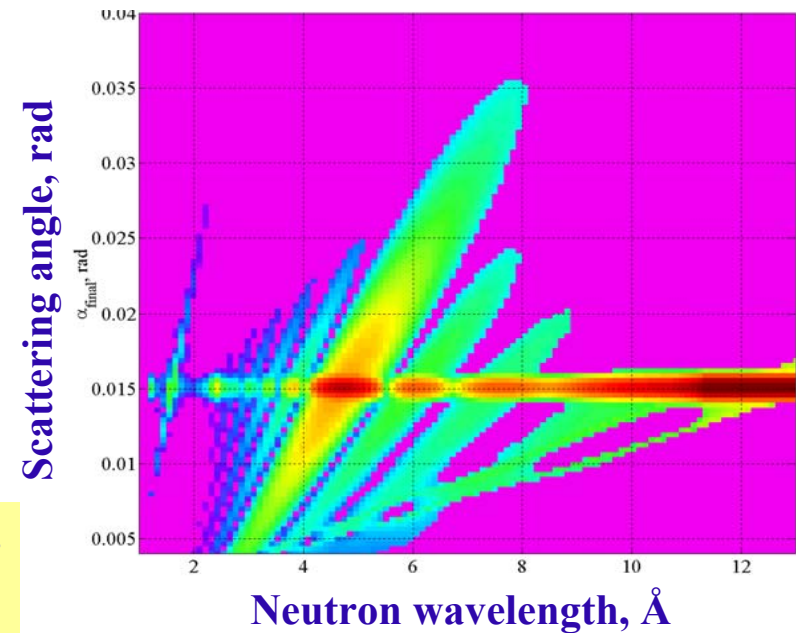
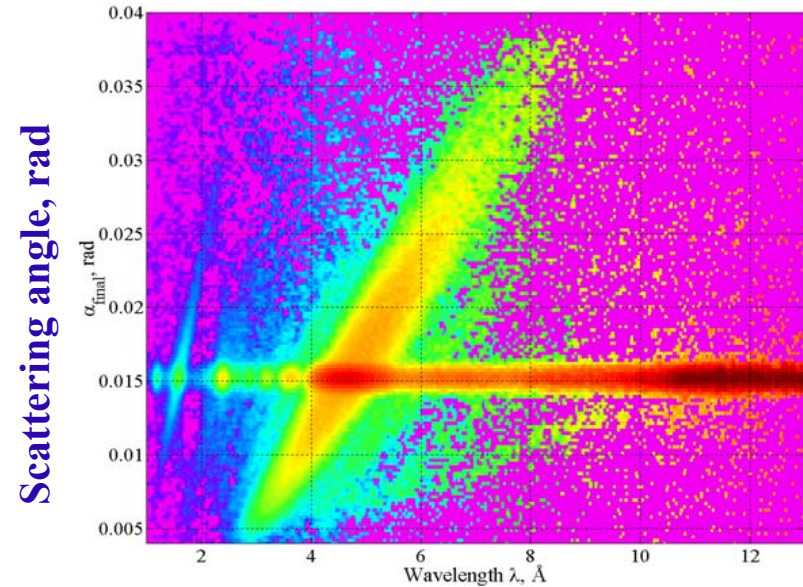
Трехслойная система и кривая отражения от нее

Magnetic off-specular neutron scattering from $[\text{Cr}(12\text{\AA})/^{57}\text{Fe}(68\text{\AA})]_{\times 12} / \text{Al}_2\text{O}_3$ multilayer

Antiferromagnetic coupling



Intensity map of specular and off-specular scattering from the Fe/Cr multilayer and result of the supermatrix calculations with the model of non-collinear domains.



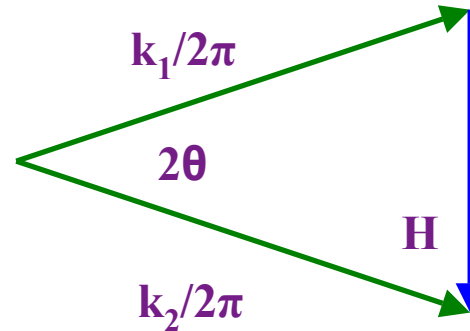
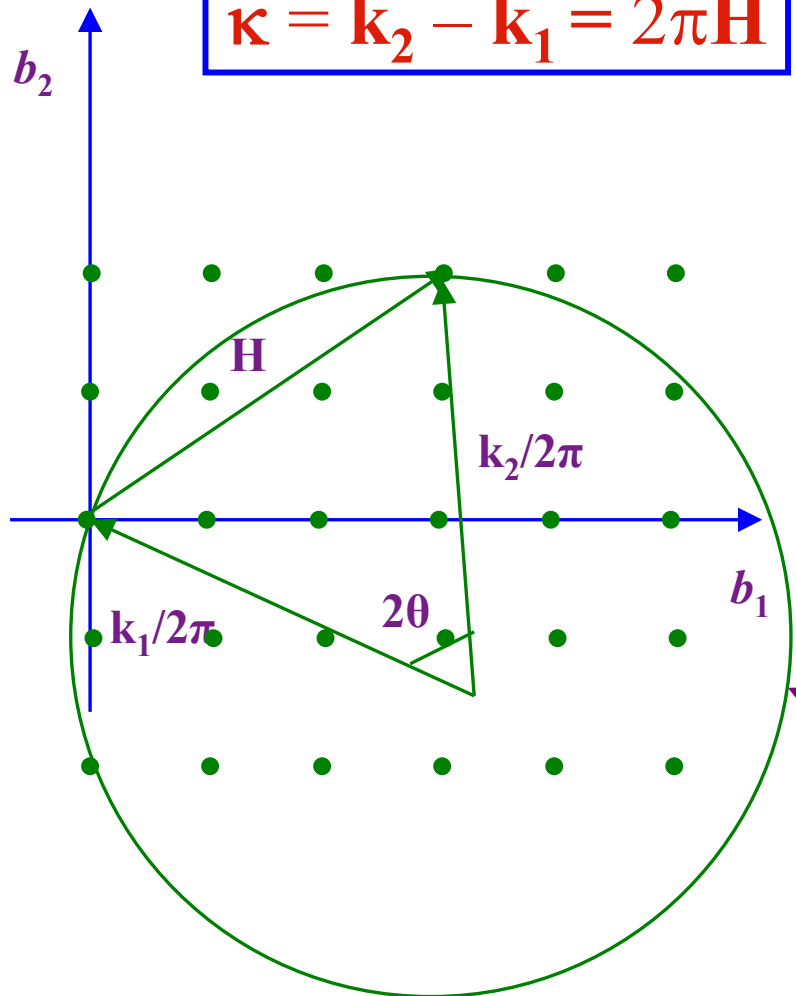


IV. Нейтронная дифрактометрия

Построение Эвальда

$$f \sim F \cdot \delta(\kappa - 2\pi H)$$

$$\kappa = k_2 - k_1 = 2\pi H$$



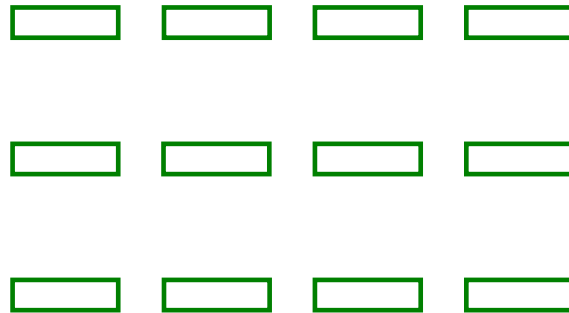
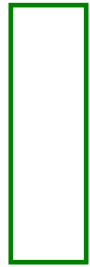
$H = h_1 b_1 + h_2 b_2 + h_3 b_3$ –
вектор в обратной решетке



Paul Peter Ewald
23.01.1888, Germany
22.08.1985, USA

Сфера отражения

Форма узлов обратной решетки



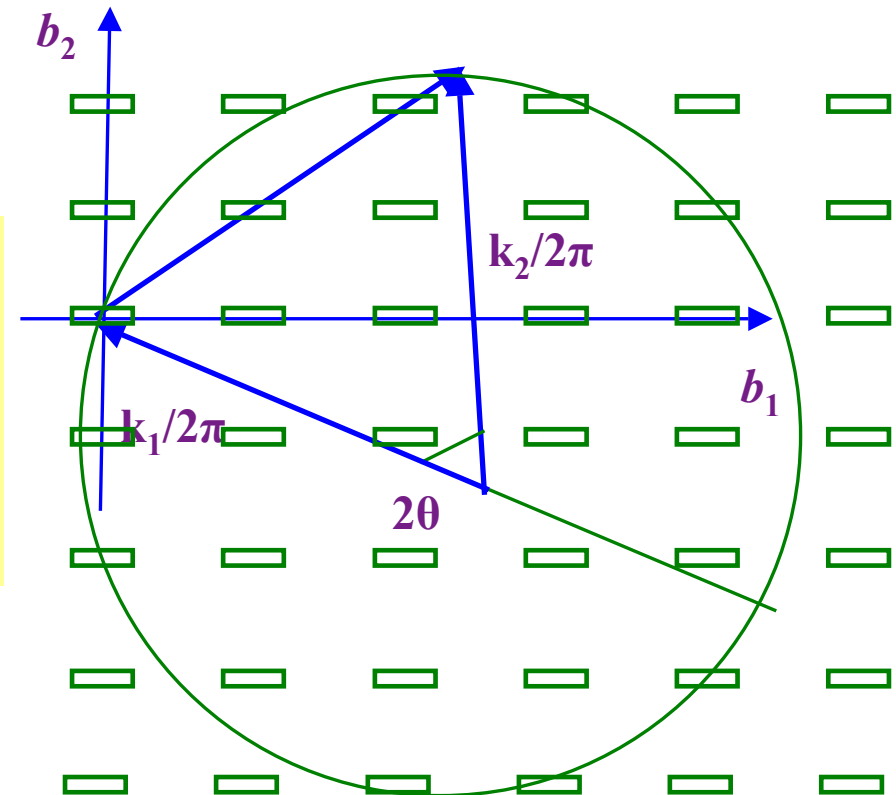
Кристалл

Обратная решетка

Сканирование - измерение интенсивности рассеяния как функции координат точки в обратном пространстве.

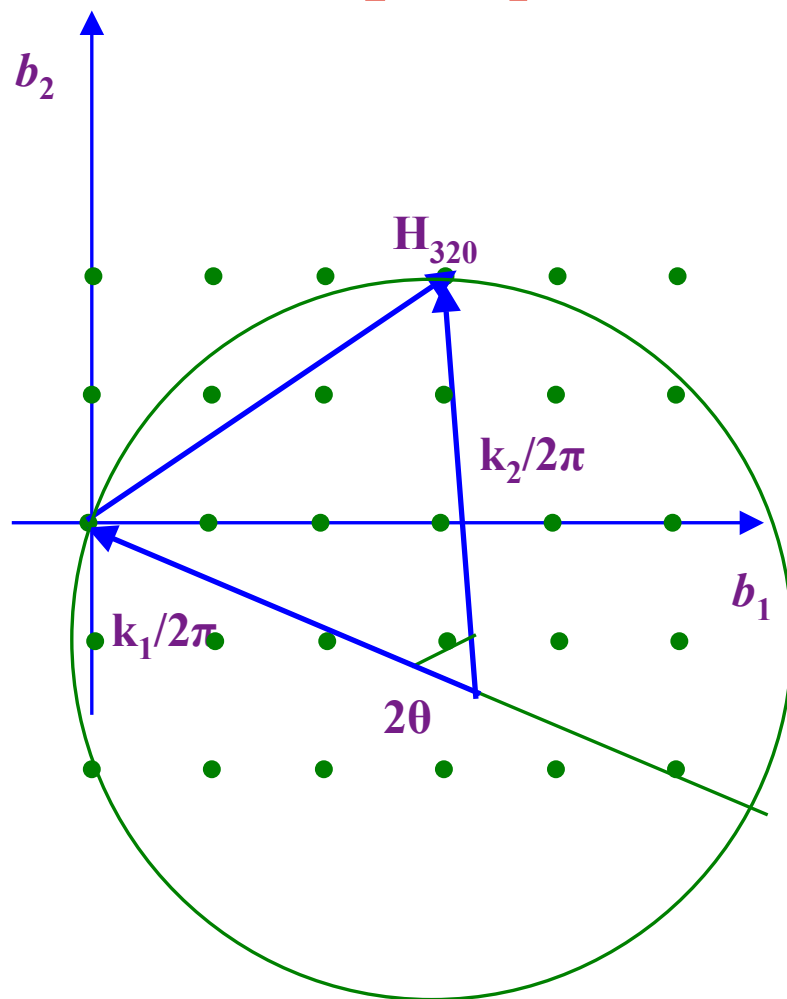
Способы сканирования:

- поворот кристалла (ω),
- поворот детектора и кристалла ($\omega/2\theta$),
- изменение длины волны (TOF).



Построение Эвальда для $\lambda = \text{const} = \lambda_0$

$$\kappa = k_2 - k_1 = 2\pi H$$



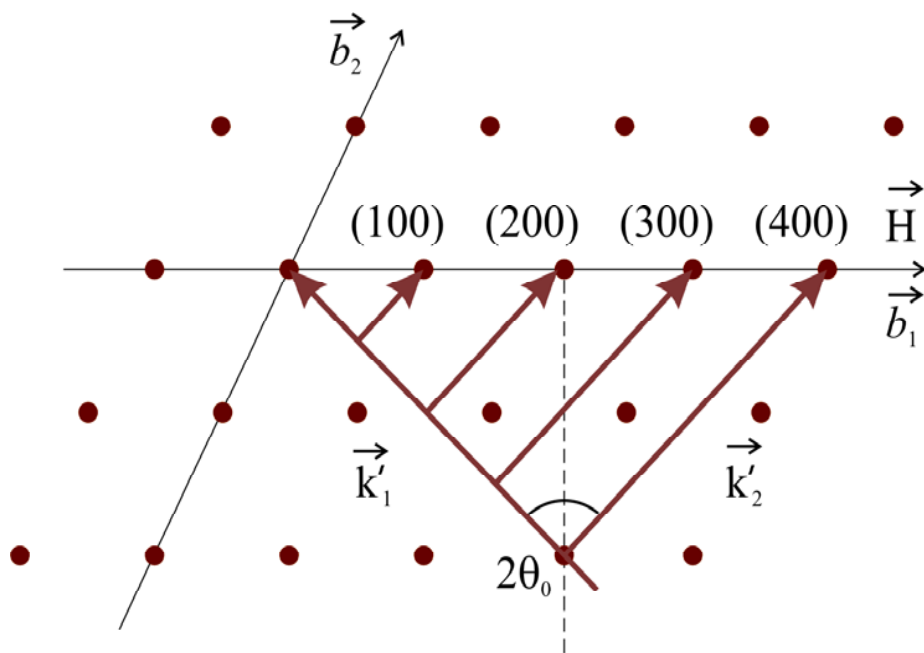
1. В начало координат проводится линия, соответствующая ориентации первичного пучка относительно кристалла.

2. На линии откладывается отрезок длиной $k/2\pi = 1/\lambda_0$.

3. Из начала отрезка рисуется круг (сфера) радиусом $1/\lambda_0$.

4. Узлы обратной решетки, попавшие на круг (сферу), дадут дифракционные отражения при соответствующем угле рассеяния 2θ .

Построение Эвальда для $2\theta = \text{const} = 2\theta_0$ (сканирование вдоль вектора \mathbf{H})



Сканирование вдоль направления (100) на ТОФ-дифрактометре. При фиксированном угле рассеяния $2\theta_0$ будут регистрироваться порядки отражения (100), (200) и т.д.

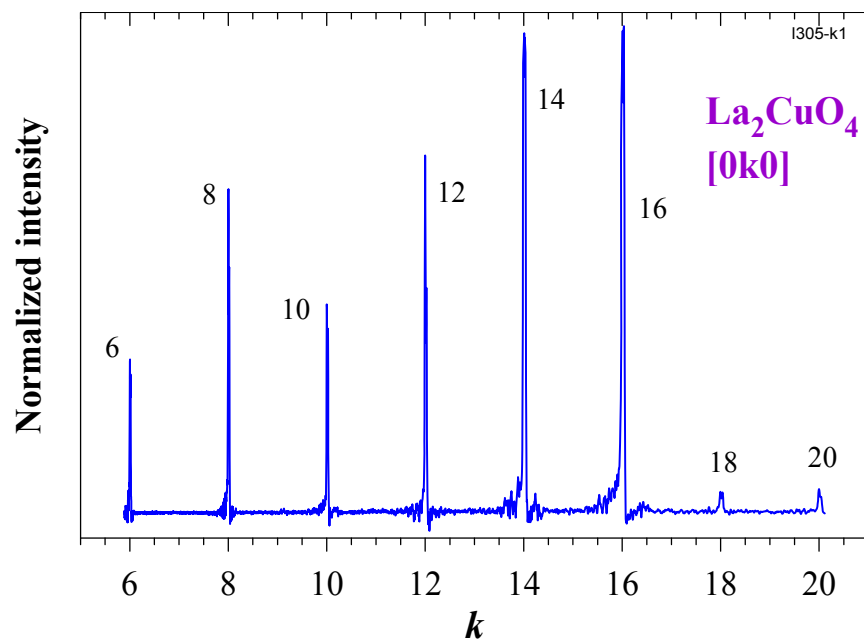
1. В начало координат проводится линия, соответствующая ориентации первичного пучка относительно кристалла.

2. Из начала координат через узлы $(h k l)$, $(2h, 2k, 2l)$ и т.д. проводится вектор \mathbf{H} .

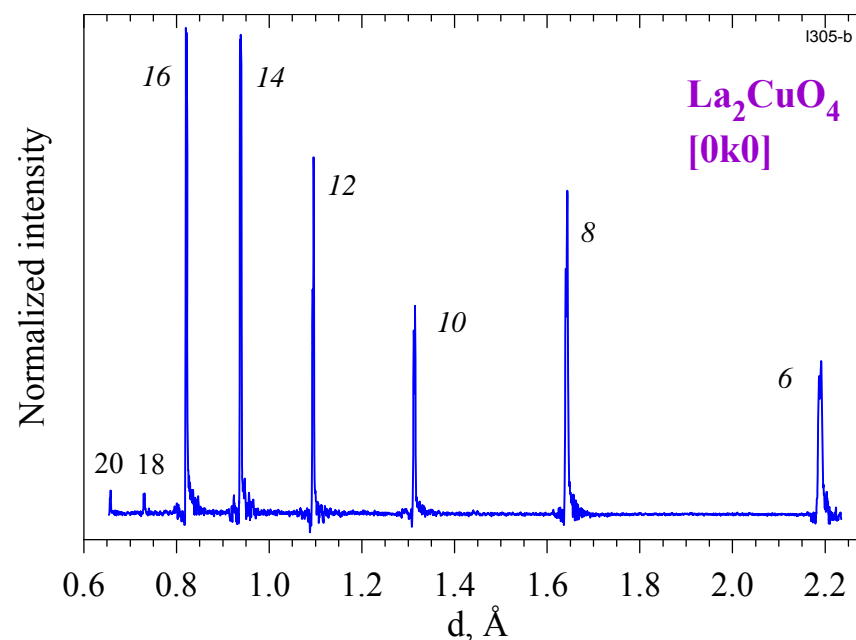
3. Из середин отрезков $(h k l)$, $(2h, 2k, 2l)$ и т.д. восстанавливаются перпендикуляры к вектору \mathbf{H} .

4. Пересечения перпендикуляров с линией первичного пучка дадут дифракционные отражения с длинами волн λ_1, λ_2 и т.д. при фиксированном угле рассеяния $2\theta_0$ (порядки отражения).

Одномерное сканирование вдоль Н



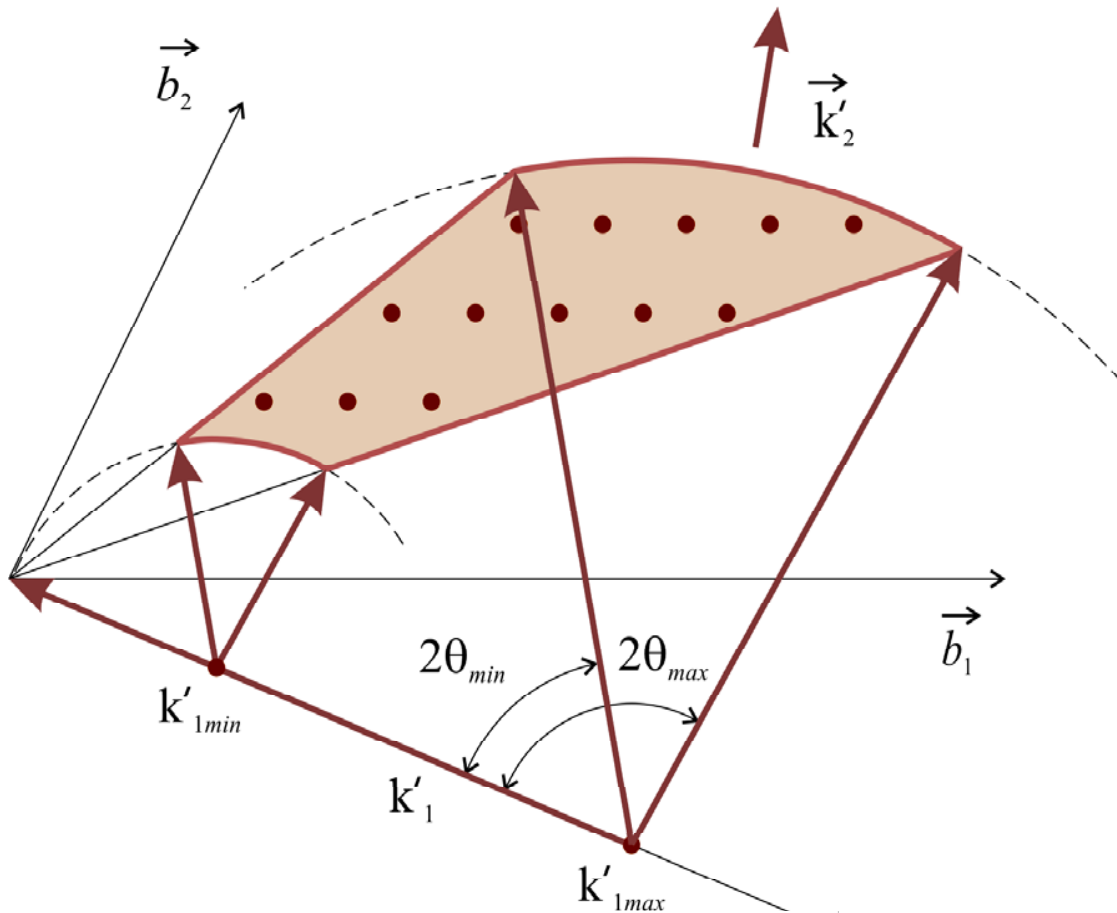
$I(k)$, $k \sim H$ – радиус-вектор
в обратном пространстве



$I(d)$, $d = 1/H$ – межплоскостное
расстояние в кристалле.

$$\Delta d \sim \Delta H/H^2 \sim d^2$$

Многомерная дифрактометрия



0D: $\lambda = \lambda_0, \theta = \theta_0$

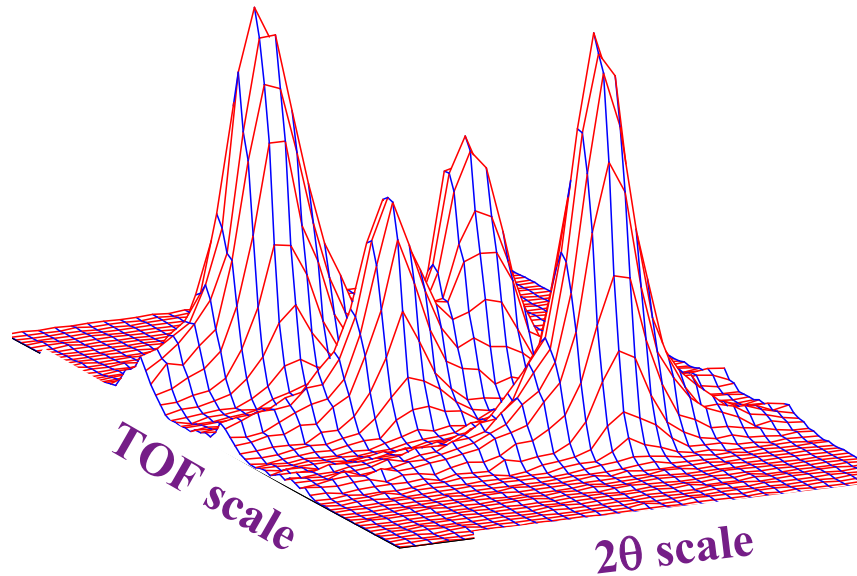
1D: $\theta = \theta_0, \lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$
 $\lambda = \lambda_0, \theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$

2D: $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$
 $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$

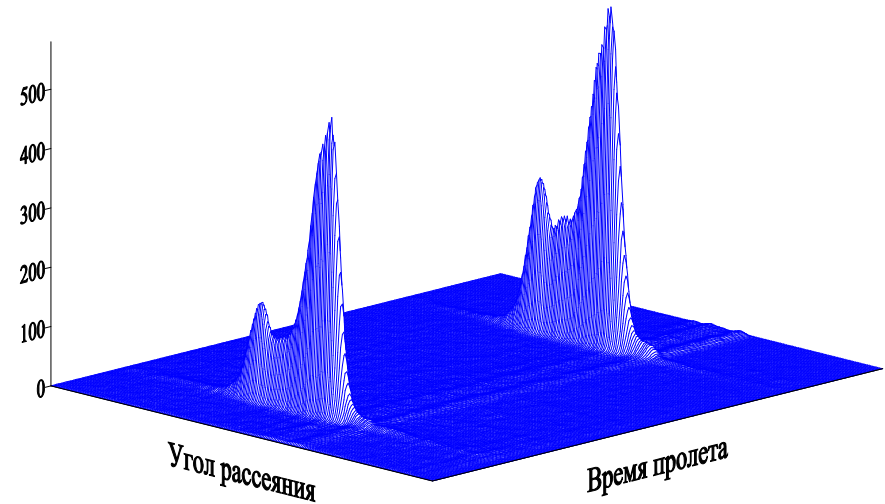
3D: $\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2$
 $\varphi_1 \leq \varphi \leq \varphi_2$
 $\lambda_1 \leq \lambda \leq \lambda_2$

Сканирование обратного пространства на ТОФ-дифрактометре с помощью однокоординатного (1D) ПЧД. Рабочий интервал волновых векторов (k'_{min} , k'_{max}). Детектор охватывает интервал углов рассеяния ($2\theta_{min}$, $2\theta_{max}$). Регистрируются дифракционные пики, соответствующие узлам обратной решетки, попавшим внутрь сектора.

2D сечение узла (400) монокристалла KD_2PO_4 при $T=80$ К, измеренное 1D ПЧД



2D сечения узлов (440) и (220) монокристалла $La_2CuO_{4+\delta}$, измеренные 1D ПЧД при $T=290$ К.



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

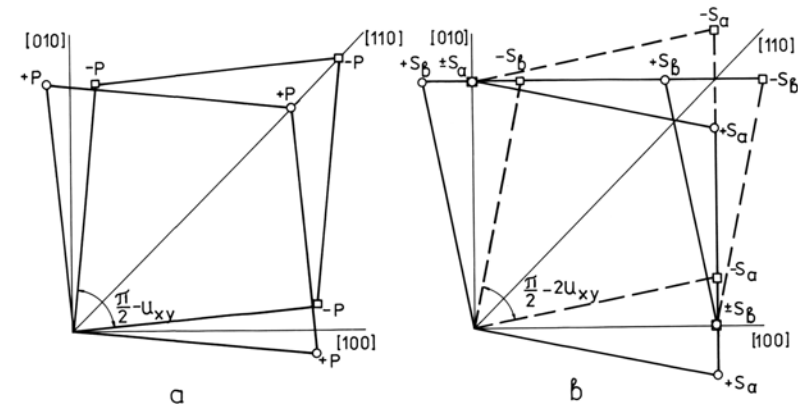
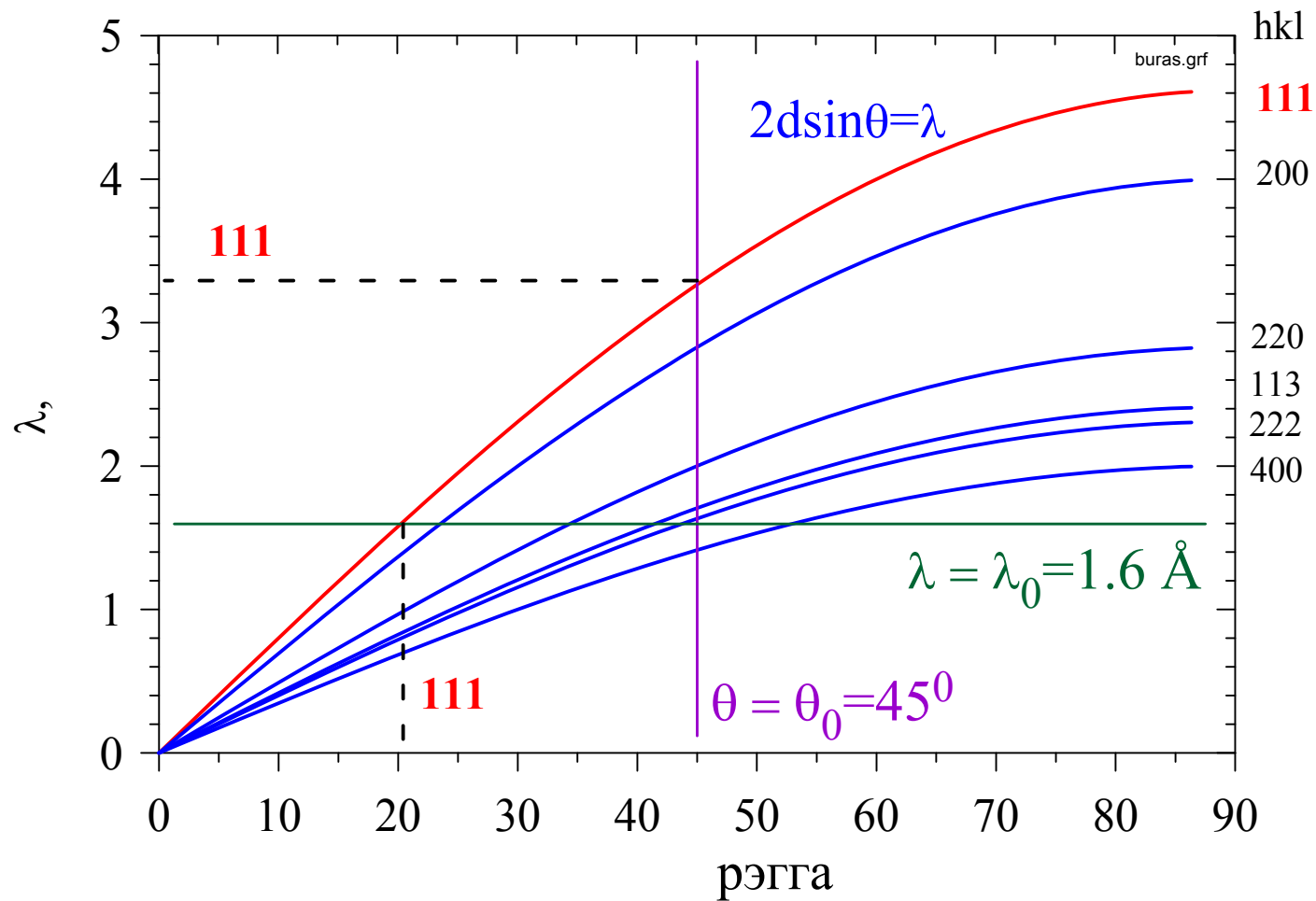
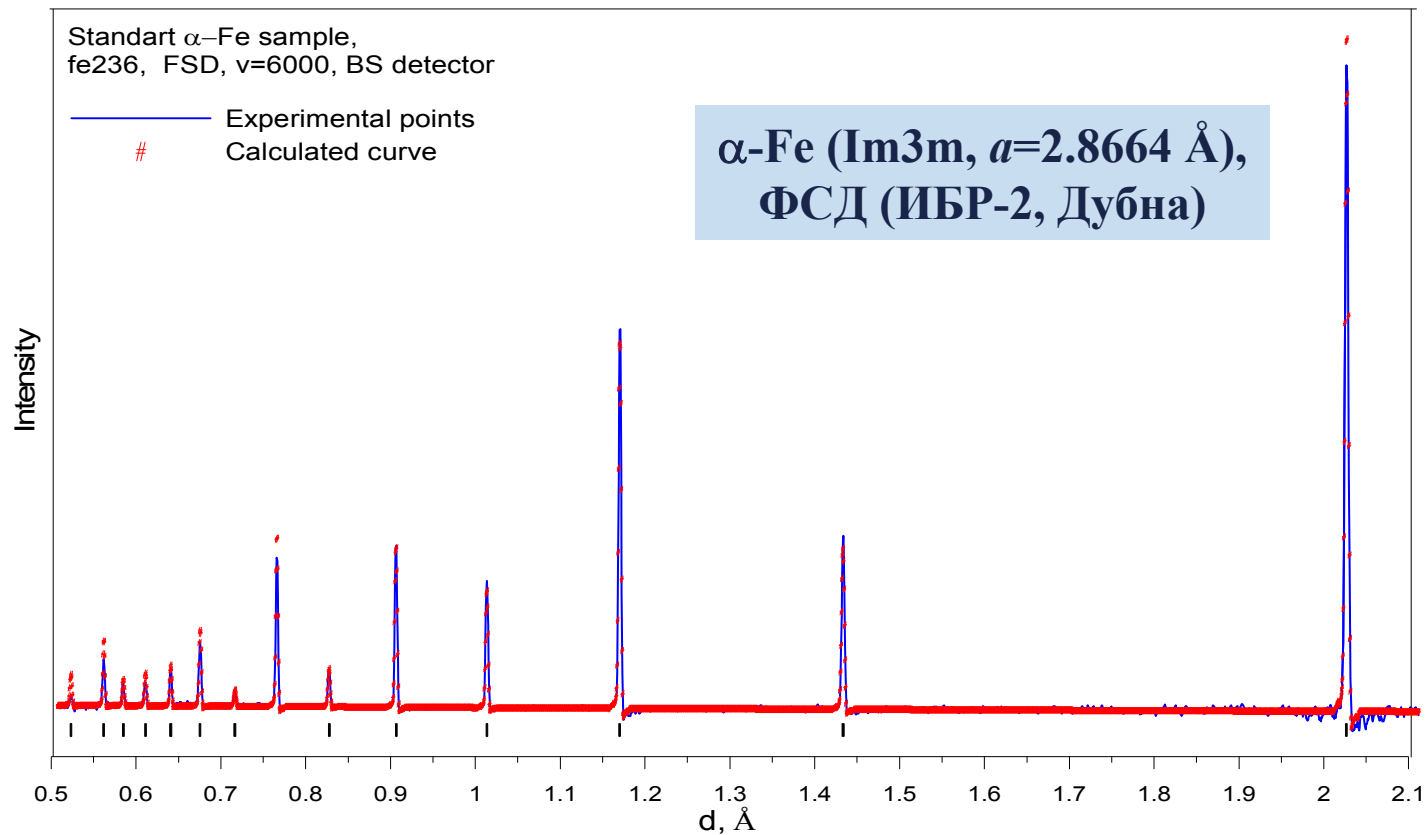


Схема расщепления узлов обратной решетки кристалла при двойниковании

Наблюдение дифракционных пиков от поликристалла



Дифракционный спектр от поликристалла



Интенсивности пиков - структура (и текстура) образца.

Положения пиков – средний параметр элементарной ячейки.

Ширины пиков – размер блоков и дисперсия параметров ячейки.

Ширина дифракционных пиков

Эффект размера

$$\rho(x) = \exp(-x^2/2\sigma^2)/(2\pi)^{1/2}\sigma$$

$$W = 2(2 \cdot \ln 2)^{1/2}\sigma = 2.3548\sigma$$

$$W_\xi = 1/(2\pi W_x)$$

$$\Delta H \approx 1/2\pi W_x$$

$$d = 1/H, \quad \Delta d/d = \Delta H/H$$

$$\Delta H \sim H$$

$$\Delta d/d = d/2\pi W_x, \quad \Delta d \sim d^2$$

$$d \approx 2 \text{ \AA}, \quad W_x \approx 300 \text{ \AA}, \\ \Delta d/d \approx 0.001$$

Эффект напряжений

$$\sigma = F/S \approx E \cdot \Delta l/l$$

$$\Delta l/l \approx \Delta a/a \approx \Delta d/d = \sigma/E = \varepsilon$$

$$\Delta d/d = \varepsilon, \quad \Delta d \sim d$$

$$\sigma = 10^3 \text{ кг/см}^2, \\ E = 100 \text{ ГПа} = 10^6 \text{ кг/см}^2 (\text{Al}) \\ \Delta d/d \approx 0.001$$

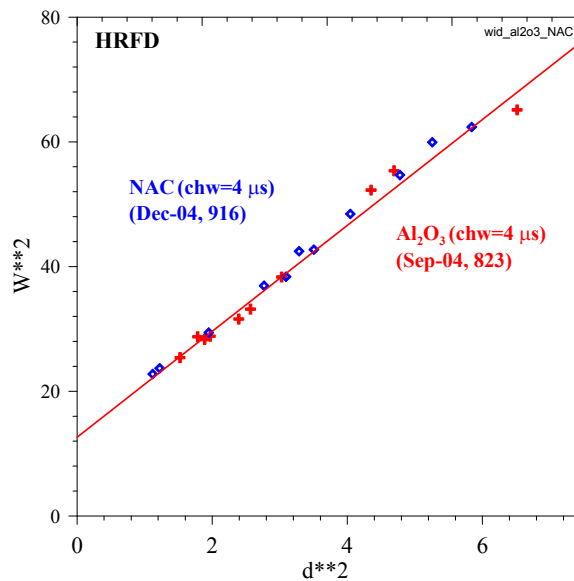
Ширина дифракционных пиков: strain и size эффекты

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

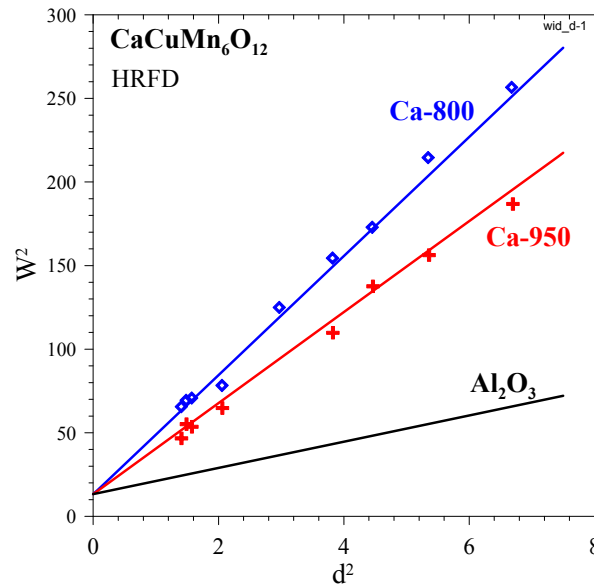
Функция разрешения
TOF-дифрактометра

Микронапряжения,
 $C_3 = (\Delta a/a)^2$

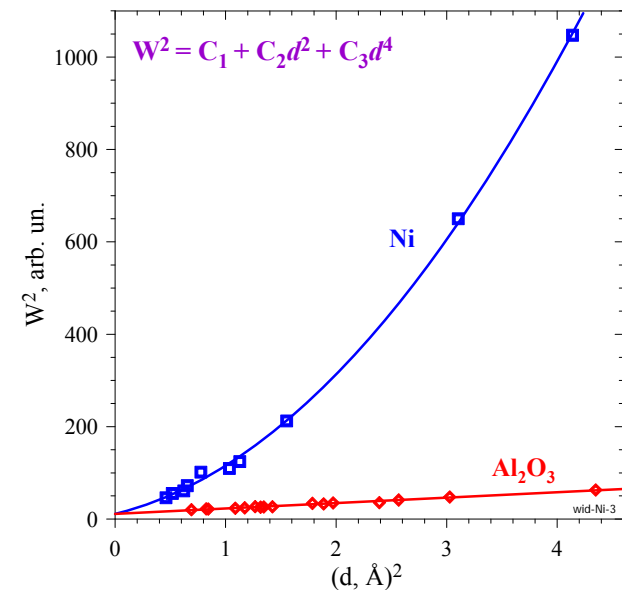
Размер блоков,
 $C_4 \sim (1/L)^2$




Стандартные образцы (NAC, Al_2O_3) без напряжений.



Микронапряжения как функция температуры.



Ширины пиков в мелкокристаллическом Ni



Конец 2-й части