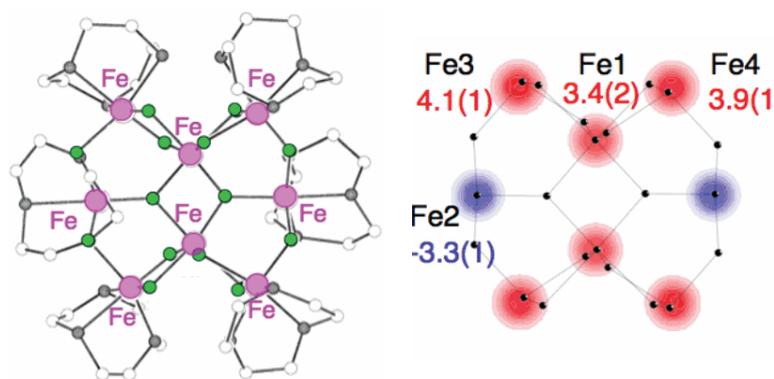


# Нейтронная дифракция



**Рабочая группа:** А.М. Балагуров<sup>1</sup>, И.В. Голосовский<sup>2</sup>, А.И. Курбаков<sup>2</sup>,  
Ю.П. Черненко<sup>2</sup>, В.Т. Эм<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина,  
Ленинградская обл., Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия



## Дифракция – наиболее востребованная методика в рассеянии нейтронов

Точное знание атомной структуры материалов является основой для правильного понимания их свойств и дает возможность целенаправленно изменять эти свойства. Особенности взаимодействия нейтронов с веществом делают метод дифракции нейтронов во многих отношениях уникальным и, следовательно, очень востребованным. Традиционно к областям исследований конденсированных сред, где использование дифракции нейтронов наиболее эффективно, относят структурный анализ соединений, состоящих из легких и тяжелых атомов (гидриды, оксиды), соединений с близкими по номеру элементами (сплавы, интерметаллиды), биологических соединений с применением изотопического контрастирования (в основном с заменой водорода на дейтерий) их отдельных фрагментов, и анализ магнитной структуры кристаллов, т.е. определение величины и направления атомных магнитных моментов. Во всех перечисленных случаях рентгеновское излучение необходимых деталей «не видит». Важным фактором является малое (по сравнению с рентгеновскими лучами) поглощение нейтронов в среде, поскольку лишь немногие элементы и их изотопы сильно поглощают тепловые нейтроны. Как следствие, глубина проникновения нейтронов в вещество может быть достаточно большой (сантиметры), что позволяет получать более адекватную структурную информацию, чем она получается из поверхностных методик, изучать микроструктуру объемных материалов и инженерных изделий.

За последнее время произошло резкое расширение, как областей применения метода дифракции нейтронов, так и его экспериментальных возможностей. К традиционным направлениям (физика, химия, материаловедение) добавились молекулярная биология, фармакология, геология, инженерные науки и др. Общий технический прогресс и новые идеи в

конструкции дифрактометров, формировании нейтронных пучков и создании детекторных систем позволили достигнуть таких возможностей в нейтрон-дифракционных исследованиях, которые еще 15 – 20 лет тому назад казались немыслимыми. В настоящее время возможны *ab initio* определение структуры кристаллов, уточнение сложной структуры как обычных, так и наноматериалов, анализ локальных искажений структуры с точностью  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ , анализ переходных процессов с характерными временами на уровне 10 секунд, работа с образцами, объем которых составляет  $\sim 1 \text{ mm}^3$ .

Уникальной областью применения нейтронной дифракции является исследование магнитной структуры кристаллов на атомном уровне, т.е. пространственного распределения плотности магнитного момента, в простейшем случае – определение величины и направления атомных магнитных моментов. Магнитное рассеяние нейтронов определяется величиной эффективного магнитного момента (сумма орбитального и спинового у электронов в оболочке атома), т.е. зависит от угла рассеяния. Использование поляризованных нейтронов позволяет измерять очень малые (до сотых долей магнетонов Бора) магнитные моменты атомов.

Среди наиболее важных достижений, полученных с использованием дифракции нейтронов, можно отметить: прямое доказательство существования различных типов магнитного упорядочения, доказательство фундаментальной важности водородных связей в полимерах и органических макромолекулах, выяснение тонких деталей структуры высокотемпературных сверхпроводников, обнаружение различных типов магнитного, зарядового и орбитального упорядочения в сложных оксидах переходных металлов и многое другое.

Масштаб объектов, которые можно исследовать дифракционными и другими нейтронными методами, схематически представлен на рис. 10.

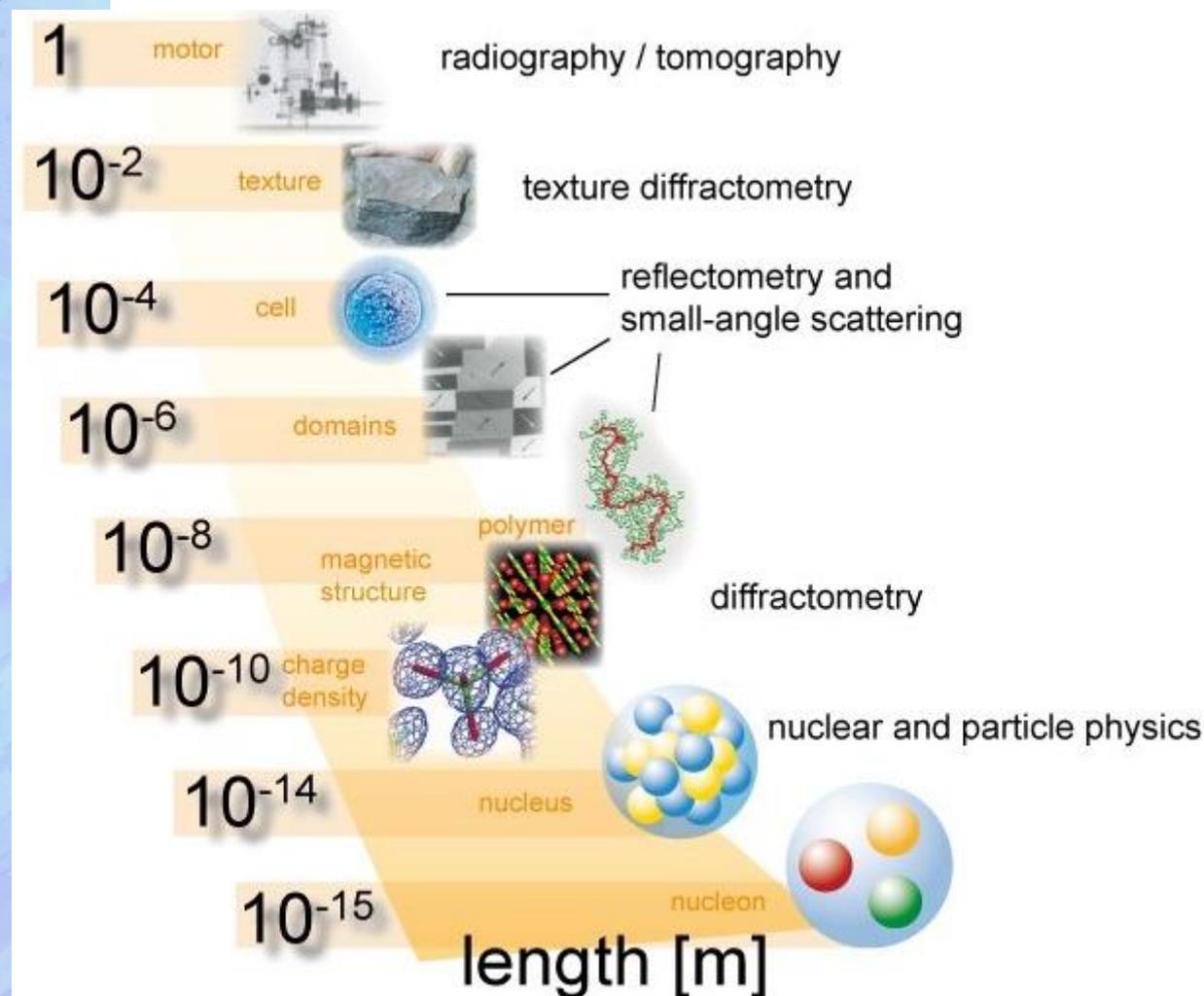


Рис. 10. Сравнение масштабов объектов, исследуемых методами нейтронного рассеяния.

### *Исследования атомной и магнитной структуры на порошковых дифрактометрах*

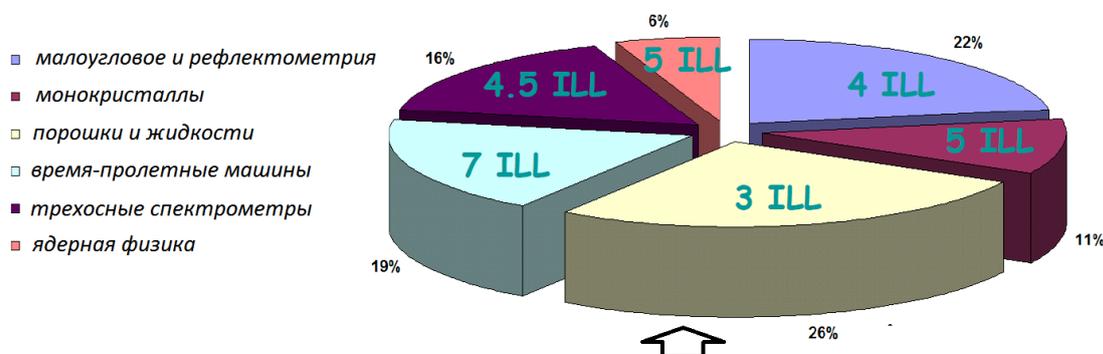
Порошковая дифракция нейтронов на поликристаллах является одним из наиболее широко используемых методов для изучения структуры и микроструктуры материалов на атомном и над атомном уровне. Потенциально этот метод позволяет определить атомную и магнитную структуру в поликристаллических материалах, ближний порядок в неупорядоченных или аморфных материалах, структурные

искажения, напряжения и размеры кристаллитов, также успешно решать структурные задачи в наноструктурах, которые существуют только в виде порошков.

Нейтронная дифракция, менее доступна, чем дифракция рентгеновских лучей, поскольку возможна лишь на уникальных крупномасштабных установках, тем не менее, она играет существенную роль

### **Дифракция нейтронов**

в структурных физических исследованиях (рис. 11).



Только на 3 порошковых дифрактометра D2B, D4 и D20 приходится более четверти всех предложений на эксперименты ILL.

Рис. 11. Количественное распределение предложений на эксперименты в Институте Лауэ-Ланжевена. (A. Hewat, EPDIC-IX, Prague, 2004).

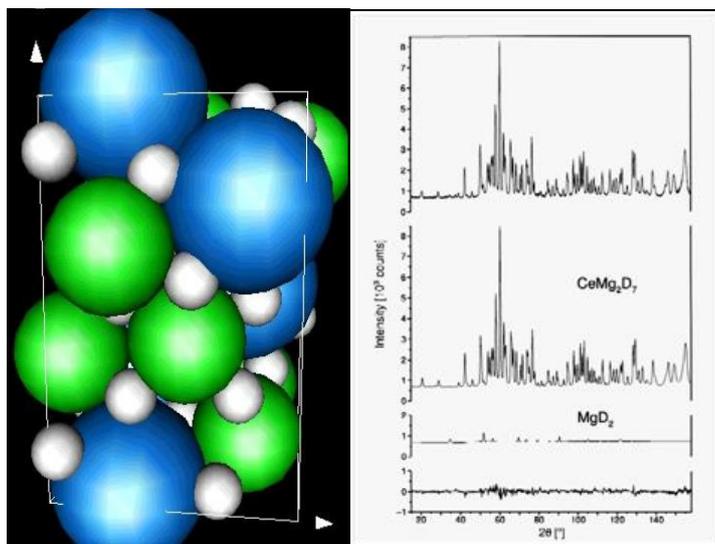
Знание структуры абсолютно необходимо для понимания свойств материала, поскольку есть прямая корреляция между структурой и свойствами. Хотя интегральные методы (например, мессбауэровская спектроскопия) имеют высокую светосилу, интерпретация физического эксперимента невозможна без знания детальной структуры. Такую информацию можно получить только дифракционным методом, поскольку методы электронной (или другой) микроскопии зачастую не применимы или не обеспечивают должного разрешения. Практические приложения нейтронной дифрактометрии очень обширны и включают многие разделы структурной физ-химии, физики конденсированных сред, в частности, магнетизм и сверхпроводимость, материаловедение, науку о жизни, геологию и разнообразную технику.

Нейтронная дифракция имеет много привлекательных черт, которые взаимодополняют рентгеновскую и электронную дифракцию. Это – высокая проникающая способность нейтронов, чувствительность к легким элементам,

зависимость амплитуд рассеяния от изотопов, магнитное рассеяние, что делает нейтронную дифрактометрию уникальной для исследований большого разнообразия технологически важных материалов.

Способность нейтронов проникать в материал делает их идеальным зондом для *in-situ* экспериментов, позволяет проводить измерения при низких и высоких температурах, в электрических и магнитных полях, при внешнем давлении, исследовать фазовые переходы, геологические образцы под давлением, структурные перестройки, происходящие при протекании химических реакций, так далее. Много важных соединений включают легкие элементы, такие как H, D, Li, C, N и O, положение которых в элементарной ячейке можно определить только при помощи нейтронного рассеяния (рис. 12).

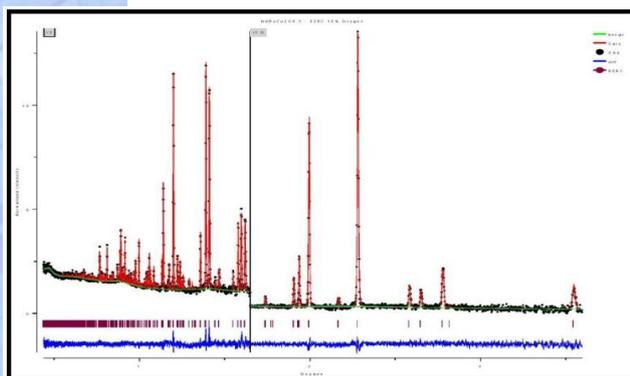
**Рис. 12.** Белые шарики – водородные атомы в фазе Лавеса – одном из перспективных материалов для хранения водорода, как определено нейтронной дифракцией. Эта структура получена при помощи нейтронографии (Справа - нейтронограмма) (Gingl, Yvon et al. (1997) J.



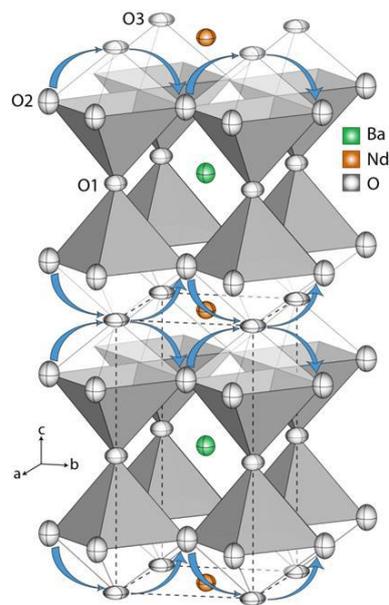
Чувствительность нейтронов к таким элементам и разница в рассеянии на изотопах играют важную роль в определении структурных особенности соединений с этими элементами, таких как оксидные керамики, литиевые аккумуляторы, магниторезистивные соединения, материалы для хранения водорода, мембраны для

топливных элементов, сверхпроводники, цеолиты и др.

Нейтронная дифракция позволяет получить информацию о тепловом движении атомов. Это важно для изучения путей диффузии кислорода в атомной структуре (рис. 13).

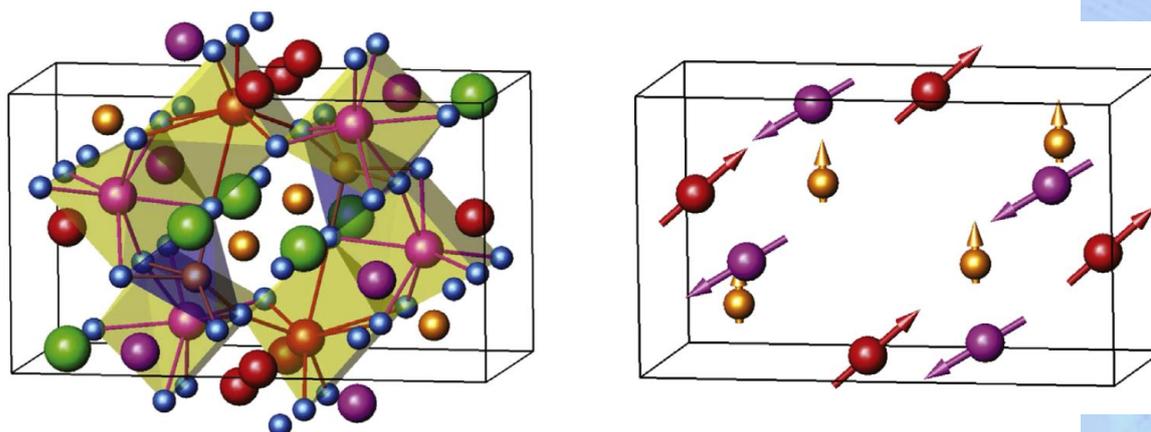


**Рис. 13.** Визуализация транспорта кислородных атомов в  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+d}$  – показано голубыми стрелками. Слева – нейтронограммы, из обработки которых получен результат. (R.A. Cox-Galhotra et al., J. of Mater. Chem. A 1, 3091, 2013.)



Магнитное взаимодействие между нейтроном и локальным магнитным моментом дает возможность изучать магнитный порядок с помощью нейтронной дифракции, например, в сверхсильных магнитах, ВТСП материалах, молекулярных магнетиках, в соединениях с сильно

коррелированной электронной системой и так далее. Только нейтронографическим методом можно получить прямую информацию о магнитном порядке, величине магнитного момента и магнитном фазовом переходе (рис. 14).



**Рис. 14.** Кристаллическая и магнитная структура в одном из сложных соединений, где присутствуют как 3d, так 4f магнитные ионы. (A. Ovsyanikov et al., "Magnetic structure and phase transitions in the "green phase"  $^{160}\text{Gd}_2\text{BaCuO}_5$ : Neutron diffraction study", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **353**, 71, 2014).

Реализация многих из вышеприведенных возможностей зависит от типа нейтронного дифрактометра, которые различаются по двум главным характеристикам – разрешению и интенсивности. Разрешение порошкового дифрактометра определяет способность различать пространственные особенности исследуемого материала, а интенсивность определяет, как быстро можно выполнить измерения, и какое количество образца необходимо. В обычной нейтронной оптике существует фундаментальная связь между интенсивностью и разрешением – повышение разрешающей способности снижает интенсивность. Можно разделить классы экспериментов на те, для которых в первую очередь необходима интенсивность, и те, которые требуют высокого разрешения.

**Дифракционные эксперименты с высокой светосилой** в свою очередь, можно разделить на две части. Первая категория экспериментов, для которых нужна высокая

скорость измерений – это эксперименты с временным разрешением, т.е. с малым временем измерения. В частности, это химическая кинетика, для которой важна скорость сбора данных в зоне химических реакций, таких как гидратация. Такие реакции могут идти быстро, но по-прежнему, для определения кинетики реакции требуется знание большого числа структурных параметров. Часто исследуются материалы, в которых есть несколько реакций, протекающих одновременно с разной скоростью. Быстрый сбор данных позволяет определить быстро исчезающих предшественников или посредников таких реакций.

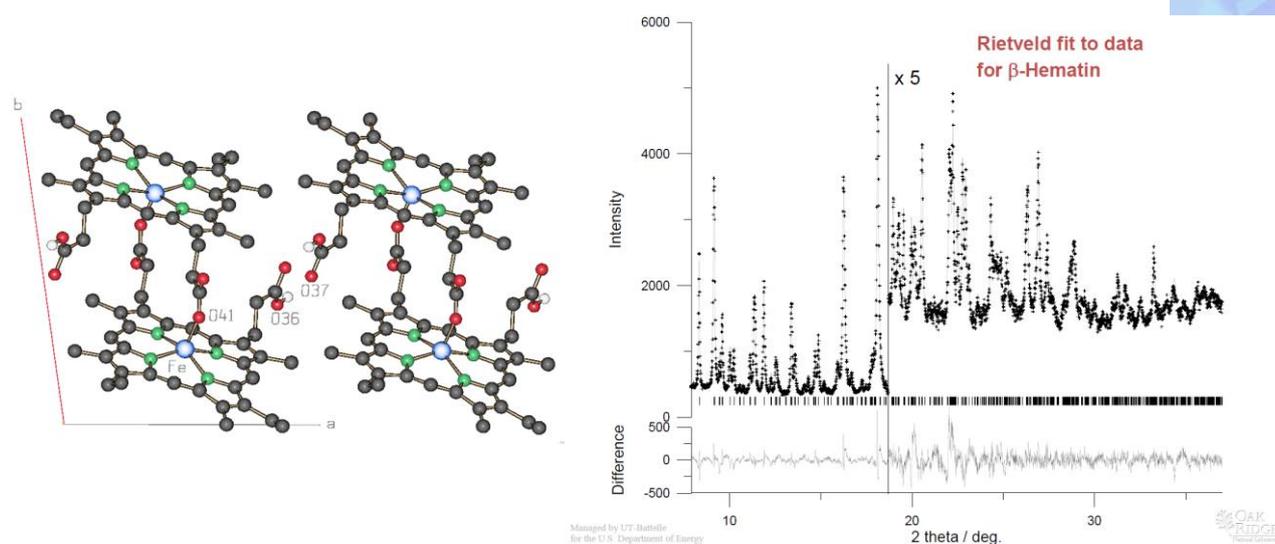
Быстрый сбор данных необходим для исследований фазовых переходов в высокотемпературных сверхпроводниках, магниторезистивных материалах, системах с тяжелыми фермионами и так далее. Возможность наблюдения эволюции структуры при изменениях температуры,



данных порошковой дифракции, когда подходящий монокристалл не может быть получен (рис. 16). Более высокое разрешение дает большие шансы для успешного решения сложных структур, в том числе катализаторов с большими объемами элементарной ячейки, несоизмерных структур, гибридных материалов, многообразных органических веществ, цемента, природных минералов, цеолитов и др. Во многих случаях тонкие структурные детали являются принципиальными и зачастую определяют функциональные свойства.

При исследовании фазовых переходов небольшое расщепление пика является ведущим индикатором структурных изменений. Это актуально для исследований

ферроиков, объединяющих сегнетоэлектрики, сегнетоэластики и ферромагнетики; электронных материалов, таких как сверхпроводники, магниторезисторы и многие другие подобные объекты. Разрешение важно для работ по критическим явлениям. Изменения формы дифракционного рефлекса определяют деформации, размер кристаллитов, и характер дефектов. Это важные параметры в материалах, используемых в аккумуляторах, твердых электролитах, ячейках топливных элементов, соединениях, используемых для хранения водорода. Прибор высокого разрешения должен обеспечивать разрешение по межплоскостному расстоянию до  $\Delta d / d \sim 5 \times 10^{-4}$ .



**Рис. 16.** Пример *ab initio* решения сложной кристаллической структуры (слева) из данных порошковой дифракции, (Ashfia Huq, Spallation Neutron Source, Oak Ridge National Laboratory)

Дифракционные задачи и объекты дифракционных исследований очень разнообразны, от изучения структуры белка до определения микроструктуры реакторной стали, что приводит к необходимости оптимизации дифрактометра по какому-то параметру: светосиле, разрешению, уровню фона, по настройке спектрометра на работу в определенном интервале переданных импульсов, по типу применяемой

детекторной системы и т.д. Именно максимальная специализация является основной современной тенденцией в конструировании нейтронных дифрактометров.

Как правило, в современных дифрактометрах есть возможность изменять длину волны падающих на образец нейтронов путем поворота или

автоматической смены монохроматора, а также размещением дифрактометра на пучке «горячих», «тепловых» или «холодных» нейтронов. На пучках «тепловых» нейтронов должны располагаться дифрактометры, предназначенные для исследования атомной структуры неорганических соединений, текстуры и напряжений. На пучках «холодных» нейтронов должны располагаться дифрактометры, предназначенные для изучения длиннопериодных и макромолекулярных структур, магнитных структур и микрообразцов. Для исследования спиновой

плотности, или в других экспериментах, где нужно максимально большой переданный импульс, более подходит "горячий" источник. Как правило, в списке дифрактометров на любом светосильном реакторе мира всегда присутствует пара порошковых дифрактометров с высокой светосилой и высоким разрешением. Наличие других порошковых дифрактометров определяется особенностями нейтронных пучков и научными традициями конкретного центра.

### *Исследование микрообразцов при высоких давлениях*

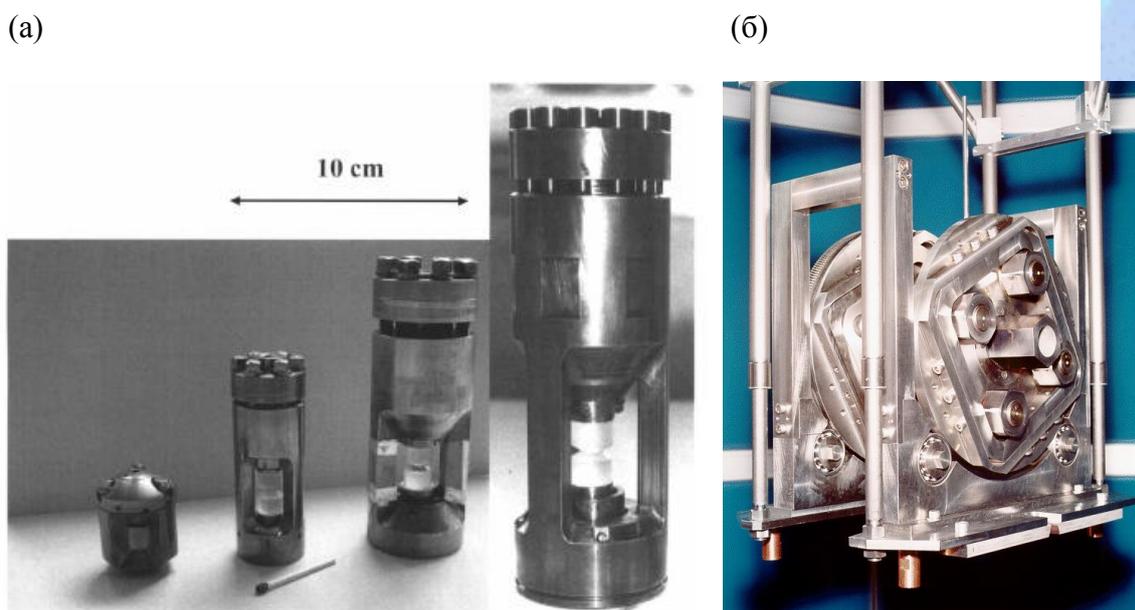
Структурные исследования при высоких давлениях предполагают использование образцов малого объема. Очевидно, что дифрактометр для такого рода исследований, прежде всего, должен обладать высокой светосилой. В случае порошковой дифракции рассеивающая способность объекта пропорциональна квадрату длины волны, а поглощение пропорционально, в первом приближении, длине волны, поэтому использование нейтронов с большой длиной волны дает существенный выигрыш в интенсивности. Более того, на дифрактометре с большой длиной волны помимо дифракционных экспериментов при высоких давлениях будет возможно проведение исследований длиннопериодных и макромолекулярных структур с большой элементарной ячейкой.

Прогресс в применении дифракции нейтронов в структурных исследованиях при высоких давлениях связан с использованием камер двух типов – с алмазными наковальнями, обеспечивающими получение давлений до 50 ГПа, и с тороидальными наковальнями, использующими пресс типа «Paris-Edinburgh» и рассчитанными на давления до 25 ГПа. Именно с их помощью удалось преодолеть предел в 2 ГПа,

достигавшийся ранее в камерах типа цилиндр-поршень.

Ячейки с алмазными наковальнями, которые сейчас принято называть «Kurchatov-LLB pressure cell», т.к. они изначально были разработаны в «Курчатовском институте» (Россия) и получили дальнейшее развитие в LLB (Франция), отличаются своей компактностью (рис. 17а). Соответственно, они могут быть помещены в обычный криостат или рефрижератор и быстро охлаждены до гелиевых температур. Их недостатком является малый объем образца, как правило, не превышающий 1 мм<sup>3</sup>.

Особенностью «Paris-Edinburgh» камер (рис. 17б) с наковальнями тороидного типа, которые изначально были разработаны в ИФВД (Россия) и затем доработаны группами в Великобритании и Франции, является сравнительно большой объем образца (30 – 100 мм<sup>3</sup>). Однако «Paris-Edinburgh» пресс имеет массу около 50 кг, что препятствует его охлаждению до гелиевых температур. Оба типа ячеек успешно применяются на нейтронных дифрактометрах.



**Рис. 17.** (а) Компактные «Kurchatov-LLB» камеры с алмазными наковальнями, рассчитанные на разный диапазон давлений и (б) «Paris-Edinburgh» пресс, внутри которого расположена камера с тороидальными наковальнями.

### ***Исследования атомной и магнитной структуры на монокристалльных дифрактометрах неполяризованных и поляризованных нейтронов***

Монокристалльные дифрактометры предназначены для уточнения уже известной кристаллической структуры вещества, определения неизвестной структуры на многих недоступных рентгену материалах и определения (уточнения) магнитной структуры. Главное их преимущество перед дифрактометрами, использующими другие излучения, заключается в том, что они открывают гораздо больше возможностей при изучении тонких особенностей структуры, в частности, с использованием поляризованных нейтронов. Кроме того есть ряд проблем, которые принципиально не решить с помощью порошковой нейтронной дифракции. Например, при фазовом переходе могут возникать сверхструктурные пики, интенсивность которых на порядки слабее основных брэгговских. Такие пики невозможно зарегистрировать в порошковой дифракции из-за их слабости и/или из-за их совпадения с основными структурными

пиками. Наличие сверхструктурных пиков может свидетельствовать о том, что симметрия кристалла в действительности отличается от симметрии, определенной в порошковой дифракции, и следовательно свойства изучаемого материала могут определяться несколько другими физическими причинами. Чрезвычайно важным является исследование диффузного рассеяния нейтронов, из которого можно получить информацию о ближнем (локальном) порядке в расположении атомов, однако возможности порошковой дифракции здесь весьма ограничены в сравнении с дифракцией на монокристаллах. Диффузное рассеяние имеет очень слабую интенсивность и широкое угловое распределение, поэтому, за исключением некоторых случаев, оно воспринимается как фон в порошковой дифракции.

Монокристалльные дифрактометры, как и порошковые, можно разделить на

несколько типов. Если исследуются материалы с малым параметром элементарной ячейки, например металлы ( $a \cong 3 \text{ \AA}$ ), то дифрактометр необходимо размещать на пучке нейтронов с короткой длиной волны от горячего источника. В другом предельном случае, т.е. при исследовании веществ с большим параметром элементарной ячейки, например высокомолекулярных соединений, должны использоваться нейтроны с большой длиной волны от холодного источника. Для исследования материалов с промежуточным размером элементарной ячейки требуются дифрактометры на пучках тепловых нейтронов. В каждом из этих типов дифрактометров можно использовать поляризованные нейтроны, либо как средство получения новой уникальной информации, например при изучении распределения плотности магнитного момента в магнетиках, либо как средство подавления фона, обусловленного некогерентным рассеянием, например при изучении жидкостей.

Итак, монокристалльные дифрактометры предназначены для изучения:

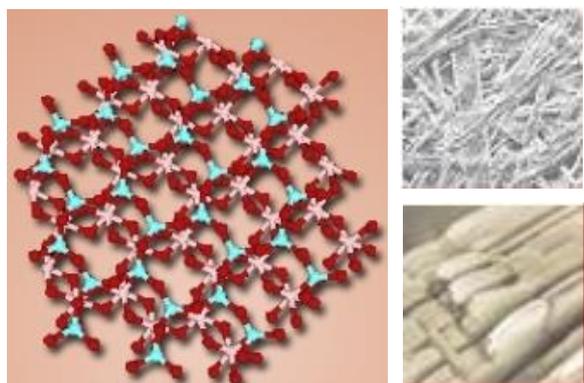
- ❖ магнитных и кристаллических структур, т.е. положения атомов, величины и направления их магнитных моментов в решетке кристалла, а также модулированных структур;
- ❖ магнитных фазовых диаграмм и фазовых диаграмм «давление-температура»;
- ❖ аперриодических кристаллов («квазикристаллов») с запрещенной в

классической кристаллографии симметрией), зачастую содержащих почти изоэлектронные атомы металлов, которые, в отличие от рентгеновского излучения, для нейтронов имеют значительно больший контраст;

- ❖ анизотропии тепловых колебаний атомов при изменении температуры;
- ❖ частично кристаллизованных материалов, например с волоконной структурой;
- ❖ магнитных многослойных систем,
- ❖ дефектности структуры кристаллов;
- ❖ процессов двойникования в кристаллах;
- ❖ ближнего (локального) порядка в расположении атомов;
- ❖ текстуры поликристаллов.

На начальной стадии изготовления бумага выглядит как промокашка, т.к. представляет собой перепутанные волокна целлюлозы. Для получения качественного листа белой бумаги, удобной для письма ручкой, он покрывается смесью полимеров - латекса и коалина (белая глина). Однако этой обработки не достаточно, чтобы иметь приятную для глаза белую поверхность.

Для достижения этого требуется контролировать процесс укладки на поверхность бумаги зерен коалина, имеющих форму таблетки. Из рентгеновской дифракции давно было известно, что коалин имеет многослойную структуру, т.е. атомы формируют слои, но только с помощью дифракции нейтронов в 1993 году получена более детальная информация. В частности, удалось установить, что структура не моноклинная, а триклинная (рис. 18).

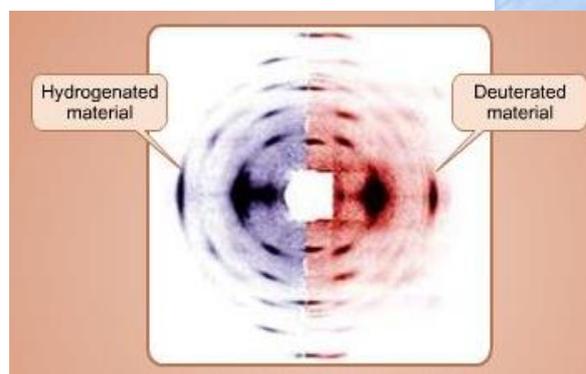


**Рис. 18.** Структура каолина на атомном уровне, зерна каолина на волокнах и упаковка волоконю

Целлюлоза повсеместно присутствует в природе, а также имеет широкое технологическое применение. Волокна, образованные этими молекулами, могут существовать в различных конформациях в зависимости от водородных связей между цепочками. Этот секрет удалось раскрыть благодаря нейтронам и изотопическому замещению.

На рис. 19 показаны дифракционные картины от целлюлозы без изотопического замещения водорода и после ее дейтерирования. Эти картины похожи на те, что наблюдаются для кристаллов, но пики не столь явно выражены из-за некоторого разупорядочения структуры. Разница между этими двумя картинками как раз и дает необходимую информацию о гидроксильных группах в целлюлозе.

**Рис. 19.** Дифракционные картины от целлюлозы без изотопического замещения водорода (слева) и после её дейтерирования (справа).



Использование двумерных детекторов в дифракции нейтронов важно не только для повышения эффективности исследований, т.е. повышения скорости сбора данных, но и для получения более общей картины, особенно в случае диффузного рассеяния нейтронов на образце. Так при изучении

структуры кварца с изменением температуры обнаружили две особенности. Изменение симметрии при  $\alpha$ - $\beta$  фазовом переходе типа смещения наблюдается как на масштабе дальнего, так и ближнего порядка (рис. 20).

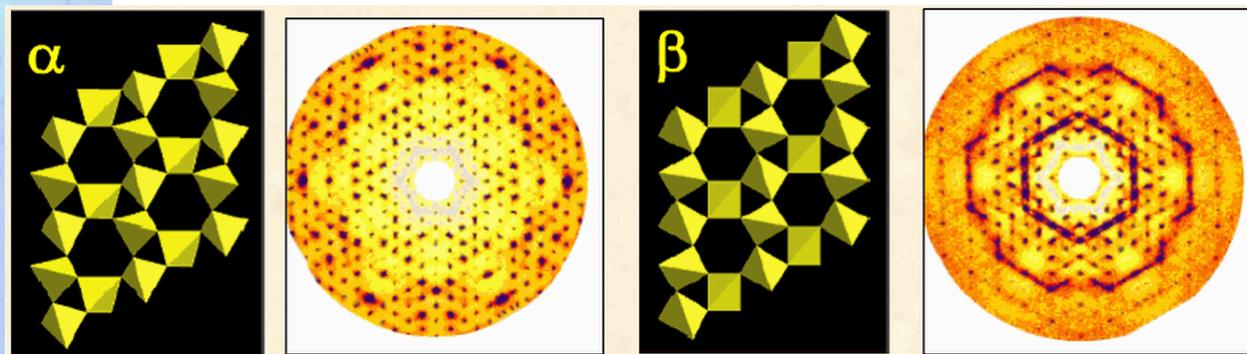


Рис. 20. Изменение дифракционной картины при  $\alpha$ - $\beta$  фазовом переходе в кварце.

Одно из основных применений дифракции нейтронов заключается в их уникальной возможности определять магнитную структуру кристаллов, что очень важно для более глубокого понимания

самого явления магнетизма и механизмов его обуславливающих, например, конкуренция различных взаимодействий - ферромагнитного, антиферромагнитного, Дзялошинского-Мория и др (рис. 21).

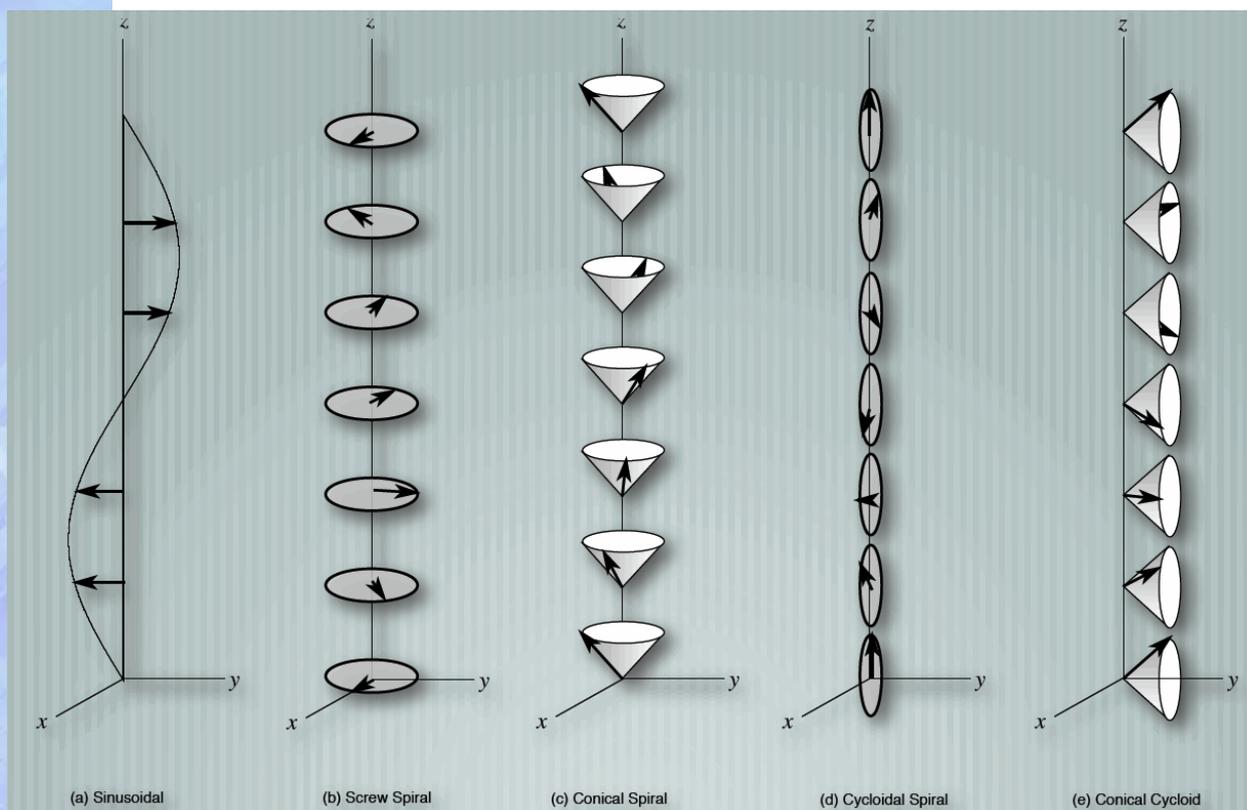
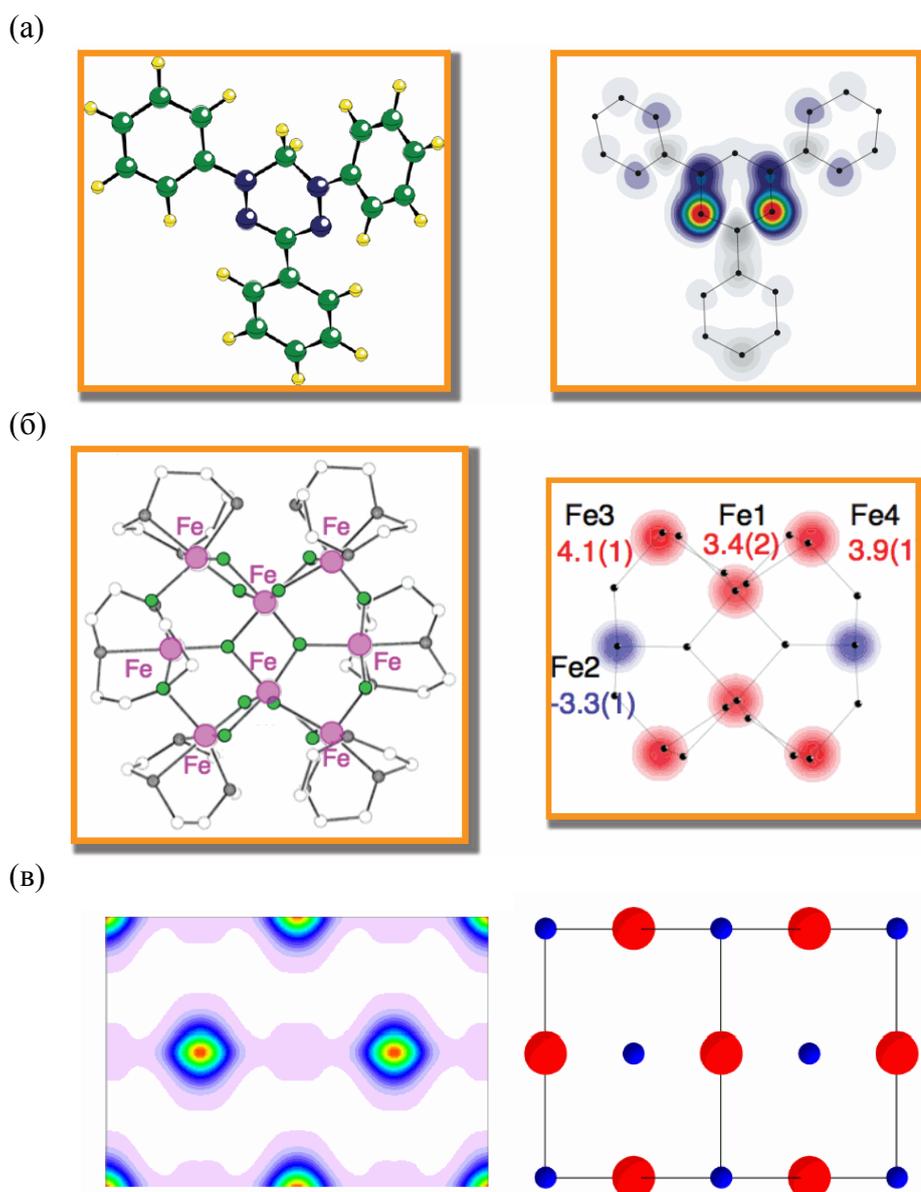


Рис. 21. Различные типы магнитного упорядочения.

Использование дифракции поляризованных нейтронов в исследовании магнетиков позволяет увидеть такие тонкие и очень важные эффекты, как распределение магнитного момента по различным атомам С (зеленый), N (синий) и H (желтый) в свободном радикале TVP (рис. 22а), определить величину и направление магнитных моментов ионов железа  $Fe^{3+}$  в кластере, что имеет особое значение для

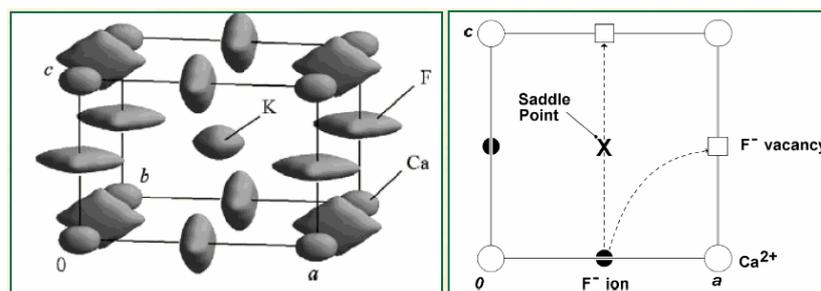
развития нанотехнологии (рис. 22б) или обнаружить ранее неизвестные детали магнитной структуры в казалось бы хорошо изученном «классическом» соединении  $CoO$ , а именно, анизотропию распределения магнитного момента вокруг  $Co$  (синие кружки) и его присутствие на атомах кислорода (красные кружки) (рис. 22в).



**Рис. 22.** (а) - свободный радикал TVP и распределение в нем плотности магнитного момента, (б) - распределение магнитного момента между восемью ионами  $Fe^{3+}$  в кластере, (в) – анизотропное распределение магнитного момента вокруг кобальта (синий) и его присутствие на атомах кислорода (красный).

Дифракция нейтронов дает информацию не только о положении ядер атомов в решетке кристалла, но и об их тепловом движении, что позволяет вскрыть причины ионной проводимости материалов, имеющих широкое практическое применение.  $\text{KCaF}_3$  – высокотемпературный

ионный проводник, в котором атомы F имеют большую степень анизотропии тепловых колебаний и наряду с вакансиями могут мигрировать по кристаллу. Такая информация нужна для улучшения свойств ионных проводников (рис. 23).



**Рис. 23.** Исоповерхности показывают анизотропию тепловых колебаний атомов K, Ca и F в высокотемпературном ионном проводнике  $\text{KCaF}_3$  (слева) и пути миграции атомов F и вакансий (справа).

### *Исследования внутренних напряжений и микроструктуры в объемных материалах и изделиях*

История развития нейтронных методов измерения упругих напряжений сравнительно коротка. Первые работы, в которых была показана возможность измерения упругих напряжений с помощью дифракции нейтронов, появились примерно 30 лет назад. На начальном этапе измерения проводились на порошковых дифрактометрах или трехосных спектрометрах, адаптированных для измерения деформаций. В последующем, особенно интенсивно в последние 15 лет, для того, чтобы удовлетворить все возрастающие потребности технологов, инженеров и ученых в нейтронных измерениях, были созданы специализированные стресс-дифрактометры. В настоящее время практически во всех исследовательских центрах, обладающих нейтронными источниками, имеются стресс-дифрактометры.

Суть метода состоит в измерении смещения положения дифракционных пиков

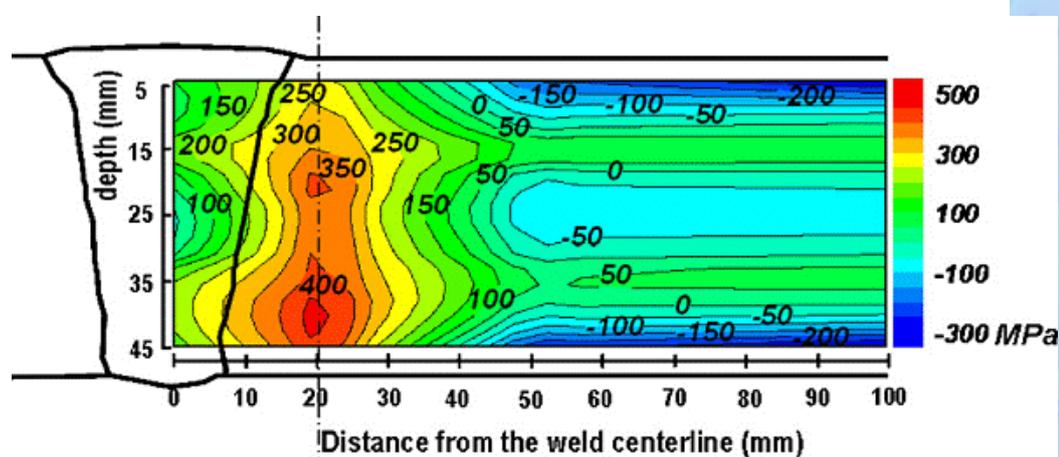
от положений, определяемых параметрами элементарной ячейки недеформированного материала. Это дает прямую информацию об изменении межплоскостных расстояний, которая может быть легко преобразована в данные о внутренних напряжениях, так называемых макронапряжениях. Анализ формы дифракционных пиков может дать сведения об искажениях кристаллической решетки внутри отдельных зерен (микронапряжения).

Преимущество нейтрон-дифракционного метода измерения деформаций связано с высокой проникающей способностью нейтронов: длина ослабления нейтронов на три порядка больше чем для рентгеновского излучения. Это позволяет измерить деформации на глубинах в несколько сантиметров в большинстве материалов используемых в науке и технике, а возможность варьировать в широком диапазоне (1-1000мм<sup>3</sup>) пробный объем дает возможность измерить

распределение напряжений по глубине внутри массивного образца. Большая проникающая способность нейтронов делает также практически свободным выбор направления измерения деформации. Поэтому, если известны главные направления деформаций, проводится измерение вдоль этих главных направлений.

В настоящее время нейтронный метод измерения напряжений широко используется для оптимизации конструкции и технологии изготовления деталей, а также для оценки напряжений после определенного периода

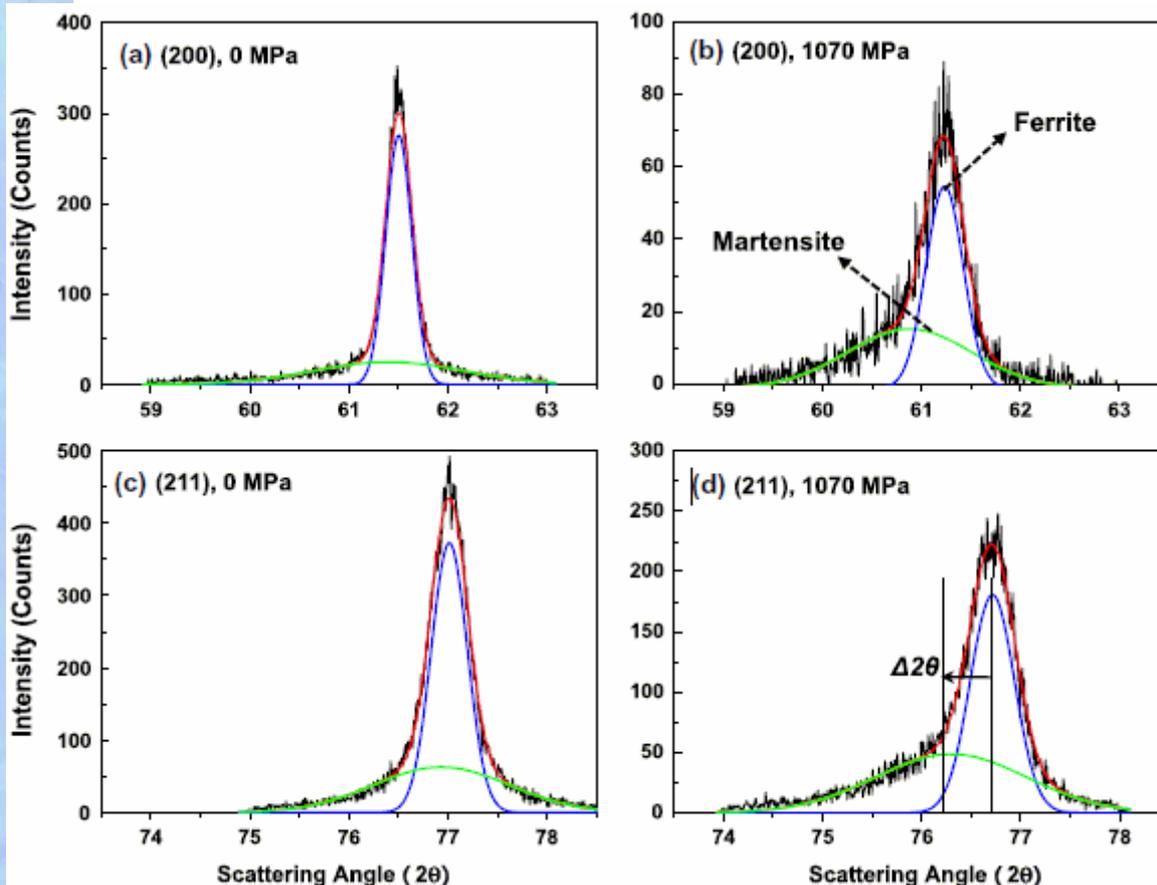
эксплуатации детали или после её разрушения. Измеряются напряжения в сварных швах (рис. 24), в пластически деформированных деталях, таких как трубки после нагартовки или холодно растянутые отверстия, в напряженных сборках с натягом, в штампованных деталях из листового проката, в центрифугах и турбинных лопатках, в деталях после поверхностной обработки, таких как азотирование и упрочняющая дробеструйная обработка.



**Рис. 24.** Распределение продольной (вдоль сварного шва) компоненты напряжений в стальной пластине толщиной 50 мм со сварным швом, полученное по результатам нейтронных измерений.

Поскольку нейтрон-дифракционный метод основан на измерении межплоскостных расстояний в кристаллической решётке отдельных, определенным образом ориентированных кристаллитов или зерен составляющих материал, он на микроскопическом уровне дает уникальную информацию о реакции зерен на напряжения в зависимости от их ориентации, состава, окружения другими зернами или аморфной матрицей, внешних условий и т.д. Поэтому в настоящее время нейтронный метод стал мощным инструментом исследования как в области прикладного, так и фундаментального материаловедения.

Селективность метода к зернам с различной кристаллической структурой дает возможность изучить реакцию на напряжения отдельных фаз в многофазной системе, если эти фазы кристаллографически различимы. Так, нейтронные исследования позволили изучить отдельно реакцию ферритной и мартенситной фаз на деформацию и напряжения двухфазной (феррит + мартенсит) стали выпускаемой промышленностью (рис. 25).



**Рис. 25.** Дифракционные пики двухфазной (феррит+мартенсит) стали, измеренные при различных напряжениях. Вклад в рассеяния от разных фаз получен из разложения пиков на два гауссиана. Видно, что решеточная деформация (смещение пика) в мартенситной фазе значительно больше, чем в ферритной фазе.

Другим примером многофазных систем, в которых нейтронная методика позволила получить важную информацию, являются композитные материалы. Например, нейтронным методом была изучена микромеханика серии композитных материалов Al/SiC на основе металлической матрицы из алюминия.

Нейтронный метод успешно используется для изучения напряженного состояния в системах, где образование новой фазы или фазовое превращение может быть инициировано приложением какого-либо внешнего поля - электрического, магнитного, температурного или поля напряжений. Здесь в полной мере проявляется преимущество нейтронов в

проникающей способности, так как необходимо получить информацию о напряжениях и фазах внутри массивного образца, окруженного стенками вспомогательного оборудования, обеспечивающего внешнее поле (нагревательные элементы, экраны, стенки ячейки и т.д.). Например, нейтронный метод был использован для изучения фазового перехода в волокнах NiTi в композите на основе матрицы из алюминия и связи этого перехода с напряжениями.

Селективность нейтронного метода к отражающей плоскости в кристаллической решетке отдельного зерна позволило изучить на микроскопическом уровне реакцию на приложенное напряжение различных

кристаллографических плоскостей зерна в сплошном поликристаллическом материале. В результате были выделены плоскости наиболее и наименее подверженные влиянию межзеренных напряжений.

Недостатком нейтронного метода измерения напряжений является его сравнительно невысокая светосила, ограниченная интенсивностью источников нейтронов. Даже на современных источниках интенсивность нейтронов на несколько порядков ниже, чем интенсивность излучения рентгеновской трубки и тем более синхротронного источника. Поэтому измерение напряжений может занимать часы или десятки часов, что должно быть учтено в конструкции стресс-дифрактометра с точки зрения стабильности.

За последние 10-15 лет был достигнут значительный прогресс в повышении светосилы приборов как за счет появления более интенсивных источников нейтронов, так и за счет усовершенствования методики эксперимента. На стационарных реакторах прогресс в методике был в основном связан с усовершенствованием монохроматоров и созданием позиционно чувствительных детекторов с увеличенной высотой (~300мм) рабочего объема.

Обычно в стресс-дифрактометрии используются нейтроны с длиной волны в интервале 1.4 - 1.7 Å, что позволяет для большинства промышленных материалов (ферритная и аустенитная сталь, алюминий, никель, медь, хром и т.д.) измерять

достаточно сильный дифракционный пик на угле рассеяния близком 90°. При этом, достигнутая на современных установках максимальная длина проникновения в стали составляет ~60 мм, что позволяет измерить напряжения в стальной пластине толщиной до 40 мм. Поскольку интенсивность нейтронного пучка экспоненциально падает с глубиной проникновения в материал, увеличение максимальной длины проникновения путем увеличения пробного объема или времени измерения оказывается неэффективным. В сталях гораздо более эффективным оказалось использование нейтронов с длиной волны, соответствующей минимуму полного сечения нейтронов вблизи Брэгговских скачков. В ферритной стали максимальная глубина проникновения (83мм) была получена при длине волны 2.39 Å, а в аустенитной стали (87мм) при длине волны 2.19 Å. В обоих случаях использовался фокусирующий монохроматор из изогнутого совершенного кристалла кремния с отражающей плоскостью (111) под сравнительно малым углом монохроматора 45° и 41.2° соответственно. Стало возможным измерить напряжения в стальной пластине толщиной 50 мм. Развитие этого метода – использование разных отражений и длин волн для измерения разных компонент деформации, позволяет измерить напряжение в стальных пластинах толщиной до 70 мм.

### ***Нейтронная радиография/томография***

Высокая проникающая способность нейтронов используется в другом методе исследования структуры различных объектов (изделий, минералов, сплавов, биологических тканей и др.) - нейтронной радиографии. Метод заключается в получении изображения объекта при просвечивании излучением внешнего источника. Нейтронная томография - частный случай метода нейтронной радиографии, результатом которого является

объемная реконструкция внутреннего строения исследуемого объекта из набора отдельных радиографических изображений, полученных при различных угловых положениях объекта относительно направления нейтронного пучка.

Последние годы нейтронная радиография/томография находит все более широкое применение. Установки для проведения такого рода исследований созданы во многих нейтронных центрах.

**Дифракция нейтронов**

Например, на реакторе FRM-II (Мюнхен, Германия) - Antares на пучке холодных нейтронов (CN) и Nectar на пучке тепловых нейтронов (WN), в институте Поля Шеррера (PSI, Виллиген, Швейцария) - ICON (CN) и Neutra (WN), в центрах США National Institute of Standards and Technology и Oak Ridge National Laboratory, в Китае две установки (CN и WN) на China Advanced Research Reactor, а также других центрах, включая Объединенный институт ядерных исследований в Дубне.

Востребованность метода нейтронной радиографии можно оценить по количеству заявок на проведение исследований, например, на установке ICON в PSI, которое составило 30-40 в последние годы.

Принцип работы нейтронной радиографической установки схематически показан на рис. 26. Изменением размера коллиматора и детектора можно получать изображение высокого разрешения и яркости для разного типа объектов.

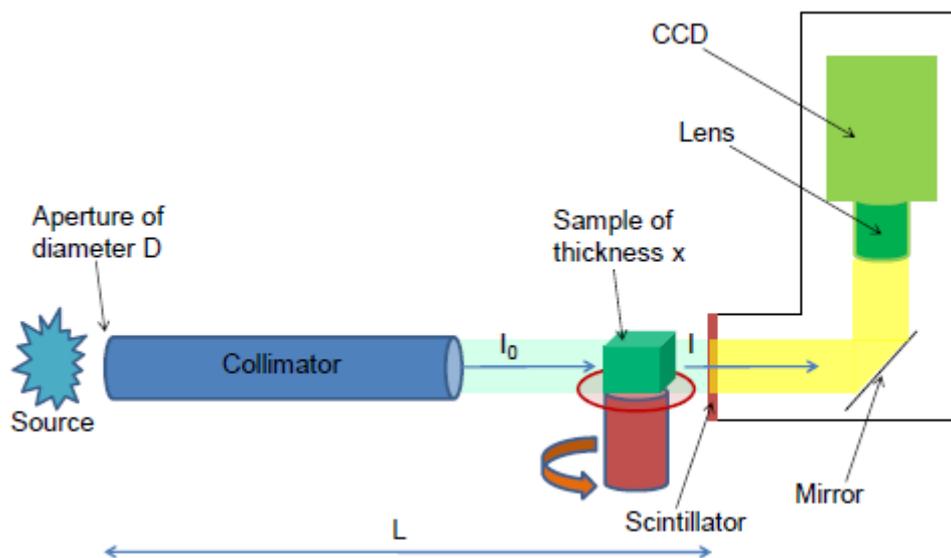
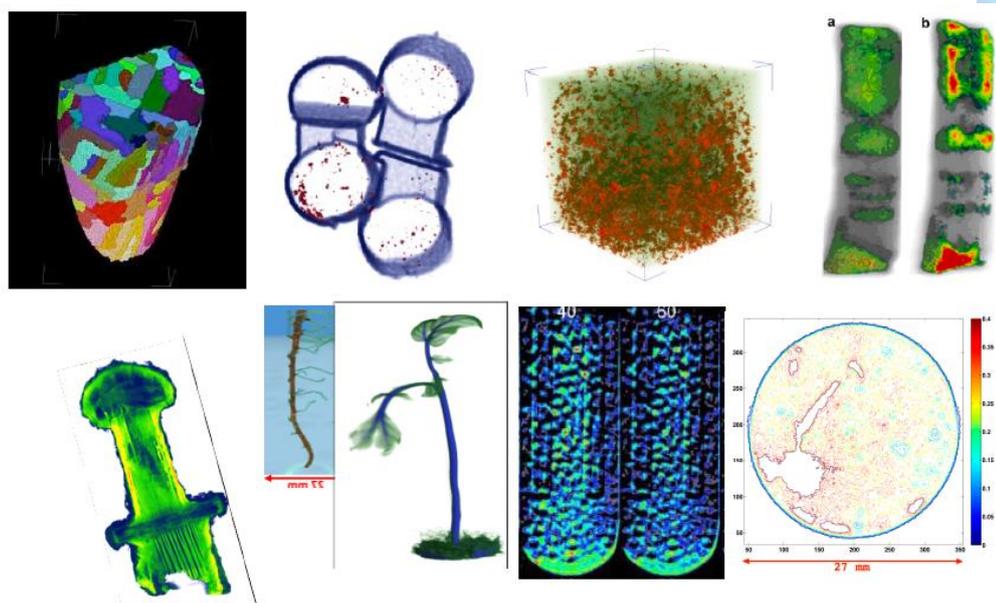


Рис. 26. Схема нейтронной радиографической установки.

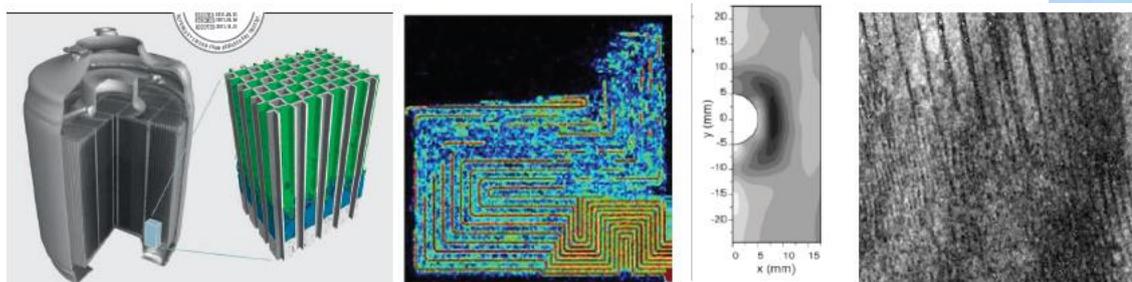
Разнообразие объектов исследования методом нейтронной радиографии показано на рис. 27, где можно увидеть результаты, полученные в Helmholtz-Zentrum Berlin, Technischen Universität München, PSI и NIST.

Ценную информацию можно получить при решении задач из разных областей

промышленности (рис. 28). К моменту выхода реактора ПИК на проектную мощность целесообразно иметь хотя бы одну установку, предназначенную для проведения нейтронно-радиографических и томографических исследований на пучке холодных нейтронов.



**Рис. 27.** Слева направо: визуализация магнитных доменов, визуализация пор в Al, распределение центров кристаллизации в сплаве, 3D-карта точки Кюри в кристалле NiPd, рукоять древнего меча, вода в растениях, накопление водорода в топливных элементах, распределение воды в почве возле корней растений.



**Рис. 28.** Слева направо: структура фильтра тонкой очистки, распределение воды в работающем топливном элементе, распределение напряжений по краям высверленного отверстия, магнитные домены в трансформаторной стали.

Учитывая возможность получения высокоинтенсивных пучков холодных нейтронов, областями применения нейтронной радиографии/томографии на реакторе ПИК могут быть следующие.

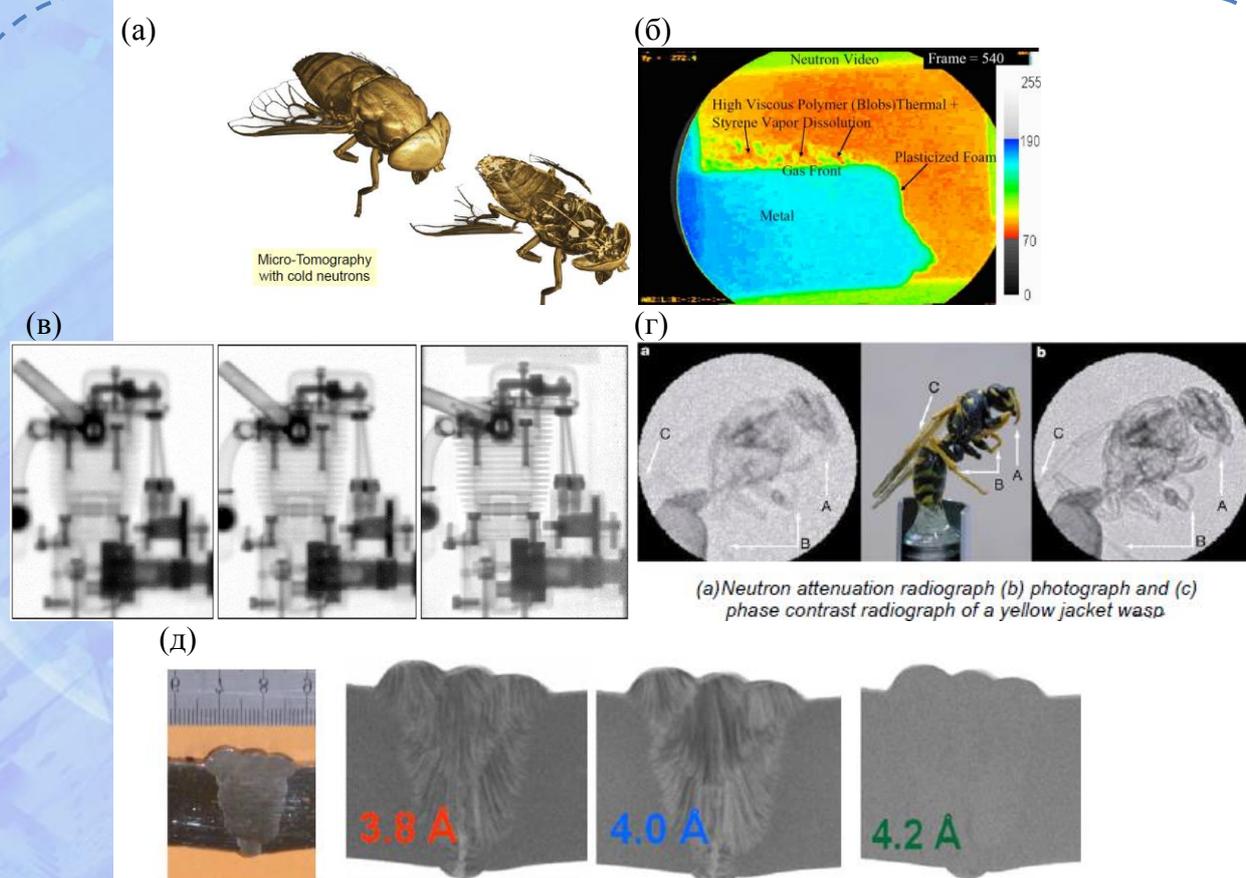
- ❖ Стандартная нейтронная радиография высокого разрешения (до 20 мкм) с использованием как поляризованных, так и неполяризованных нейтронов: жидкости в пористых материалах, резиновые и другие уплотнения в машиностроении, пиротехнические компоненты в аэрокосмической и оборонной промышленности, топливные элементы и другие применения;
- ❖ Стандартная нейтронная томография высокого разрешения (до 20 мкм) с использованием как поляризованных, так и неполяризованных нейтронов: геологические образцы, фазовый состав минералов, пустоты в изделиях из углерода, волоконные структуры (с контрастными агентами), машинная деталь, биологические образцы, ТВЭЛ и другие применения (рис. 29а);
- ❖ Непрерывная нейтронная радиография для визуализации и регистрации со

скоростью съемки до 1000 кадров в секунду разнообразных динамических процессов: кипение, прохождение жидкостей и другое (рис. 29б);

- ❖ Стробоскопическая нейтронная радиография для визуализации и регистрации повторяющихся процессов с микросекундным временным разрешением: распределение масел, топлива и других жидкостей в работающих двигателях различных типов и другое (рис. 29в);
- ❖ Фазоконтрастная нейтронная радиография: повышения контрастности краев, исследование материалов типа

алюминиевая пена и подобных сплавов (исследования микро и нано гетерогенности структур) (рис. 29г);

- ❖ Сканирование по длине волны: определение углов Брэгга и изучение материалов при углах близких к углам Брэгга, идентификация фазы или материала, экспертиза сварочных швов, остаточные напряжения и другое (рис. 29д);
- ❖ Магнитное отображение: визуализация магнитного поля, фундаментальные исследования магнитных материалов и другое.



**Рис. 29.** Объекты и процессы, которые можно исследовать с помощью метода нейтронной радиографии/томографии (а) Биологические- стандартная нейтронная томография высокого разрешения (б) Фазовые переходы - непрерывная нейтронная радиография (в) Движение механических частей и жидкостей - стробоскопическая нейтронная радиография (г) Фазоконтрастная нейтронная радиография (д) Сканирование по длине волны позволяет исследовать дефектность.

### *Рекомендации по количеству и размещению дифрактометров*

Выбор первой очереди дифрактометров, которые следует разместить на реакторе ПИК, продиктован рядом обстоятельств - количеством каналов реактора с тепловыми нейтронами, разной высотой соседних каналов, а также габаритами приборов и размерами зала, например зала наклонных каналов. Поэтому первоочередными должны быть те из дифрактометров, которые позволят решать наиболее широкий круг фундаментальных и прикладных задач. К ним относятся три дифрактометра (ARES, TEX и POLDI), переданные из HZG (Исследовательского Центра Helmholtz-Zentrum Geesthacht, Германия) в ПИЯФ по соглашению между ПИЯФ и HZG, а также порошковые дифрактометры высокой светосилы и высокого разрешения, дифрактометр для исследования микрообразцов при высоких

давлениях и монокристалльный четырехкружный дифрактометр. Все они, кроме дифрактометра для исследования микрообразцов, будут размещены в экспериментальном зале реактора на горизонтальных каналах. Дифрактометр для исследования микрообразцов при высоких давлениях будет находиться в нейтронном зале на пучке с холодным источником.

В следующую очередь аппаратурной реализации экспериментальных методик, использующих нейтронную дифракцию, считаем важнейшим создание станции нейтронной радиографии/томографии и дифрактометра для исследования длиннопериодных и макромолекулярных структур и Лауэ-дифрактометра.

## «Набор» порошковых дифрактометров, рекомендуемый на реакторе ПИК

### Порошковый дифрактометр высокой светосилы

Поскольку одной из целей при создании порошкового дифрактометра высокой светосилы являются высокая скорость измерений, то движение, каких либо узлов или частей дифрактометра нежелательно, поскольку требует заметного времени. Следовательно, конструкция детектора должна обеспечить получение всей дифрактограммы без перемещения его узлов в течение цикла измерений либо при нескольких положениях детектора в пределах углового расстояния между детектирующими элементами.

Как правило, дифрактометры высокой светосилы располагаются в главном зале как можно ближе к реактору, чтобы обеспечить максимально большой поток нейтронов на образце. Для формирования функции разрешения с минимумом на уровне  $\Delta d/d \geq 2 \cdot 10^{-3}$  угол отражения от монохроматора должен быть порядка 80-100 градусов и это накладывает определенные требования - достаточное большое по площади место для размещения дифрактометра. Поэтому наиболее оптимальным представляется размещение дифрактометра в главном зале на пучке ГЭК 9 (рис. 30).

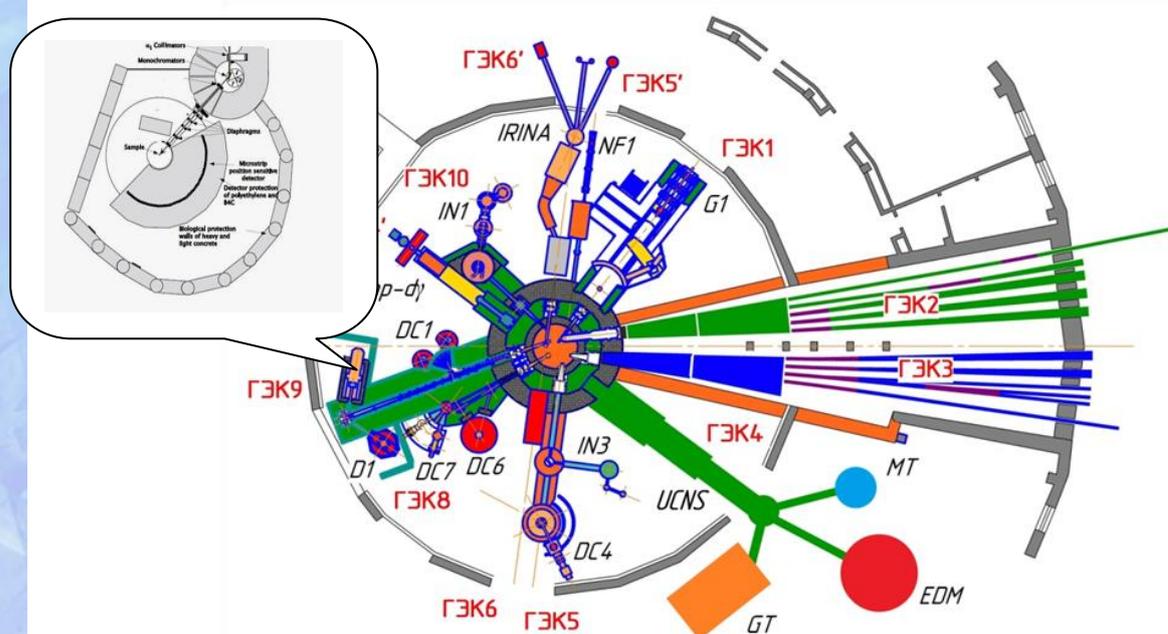
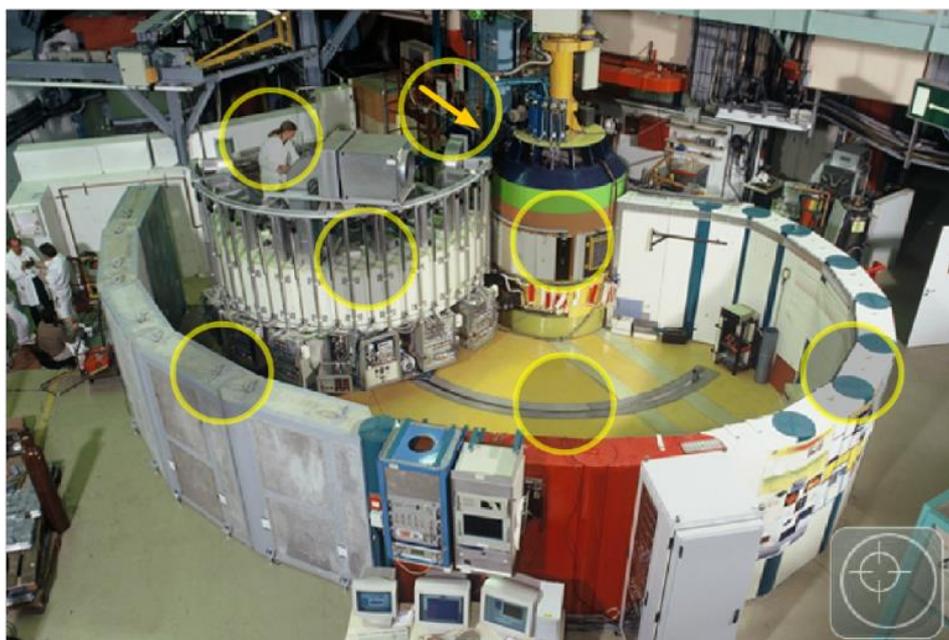


Рис. 30. Расположение дифрактометра высокой светосилы в зале главного реактора ПИК на канале ГЭК 9.

Проведенные оценки и имеющийся опыт работы дифрактометра D20 (рис. 31), который следует рассматривать, как основной аналог, позволяют утверждать, что на дифрактометре будут возможны

эксперименты со временем набора статистики на уровне 1 секунды, а также работа с образцами, имеющими объем  $\sim 1 \text{ мм}^3$ .



**Рис. 31.** Дифрактометр D20 на реакторе ИЛЛ. 1 – Thomas Hansen устанавливает образец. 2 и 7 - защита от фона зала. 3 - позиционно-чувствительный детектор. 4 - направление падающего пучка. 5 - защита кристалла-монокроматора. 6 - рельс для поворота дифрактометра.

Наиболее перспективным представляется использование в качестве детектора микроstriповой газовой камеры. В детекторах этого типа электроды выполнены напылением хрома на

стеклянной подложке, что обеспечивает одинаковый сигнал для разных элементов, очень высокую стабильность и высокую скорость счета. Именно такой детектор используется на D20 (рис. 32).



**Рис. 32.** Монтаж микроstriпового детектора для D20 (ILL).

### Порошковый дифрактометр высокого разрешения

Основная цель при создании порошкового дифрактометра высокого разрешения состоит в достижении уровня  $\frac{\Delta d}{d} \sim 5 \times 10^{-4}$  в минимуме кривой разрешения и в обеспечении возможности некоторого варьирования разрешения и положения минимума кривой разрешения. Аналогом такого прибора на реакторе ПИК может служить дифрактометр D2B (ILL, Франция) или дифрактометр SPODI (FRM-II, Munchen). Как и дифрактометр высокой светосилы, дифрактометр высокого разрешения должен располагаться как можно ближе к реактору. Поэтому, наиболее оптимальным представляется размещение дифрактометра в главном зале на пучке ГЭК 9 (рис. 33).

Способ получения высокого разрешения на дифрактометре с монохроматическим пучком хорошо известен – необходимо использовать большой (максимально возможный) угол отражения от монохроматора с относительно небольшой мозаичностью и хорошую коллимацию падающего на монохроматор и рассеянного на образце пучков. Однако детектор «видит» образец с характерным горизонтальным размером 5 мм на расстоянии 1 м под углом около 20 минут, что недостаточно для высокого разрешения. Поэтому детектор является сборкой обычных счетчиков, перед которыми установлены тонкие пленочные соллеровские коллиматоры с расходимостью порядка 5 минут.

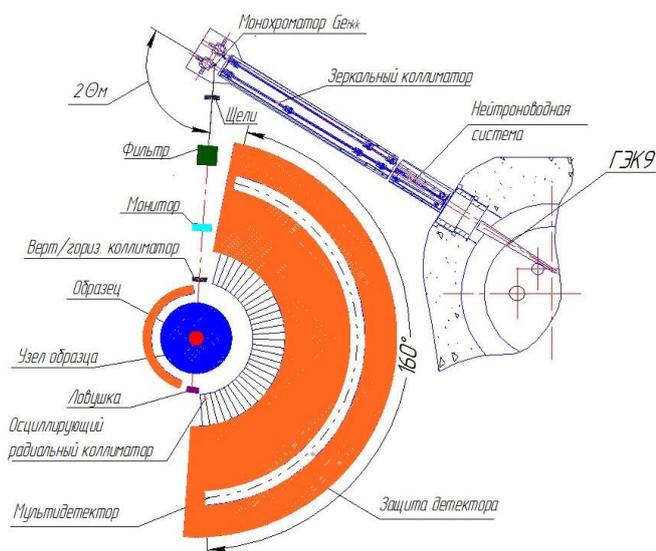


Рис. 33. Схема дифрактометра высокого разрешения на ПИКе.

Нейтронный пучок на монохроматоре формируется оптическим концентратором. Монохроматор с фокусировкой в вертикальной плоскости перехватывает пучок на выходе концентратора по всей высоте и обеспечивает его фокусировку на образце. Изменение длины волны в диапазоне 1.2-2.5 Å производится настройкой монохроматора на отражение нейтронов от различных кристаллографических плоскостей кристалла-монохроматора (обычно Ge).

Детектор представляет собой совокупность тонких гелиевых счетчиков, расположенных по окружности, и должен

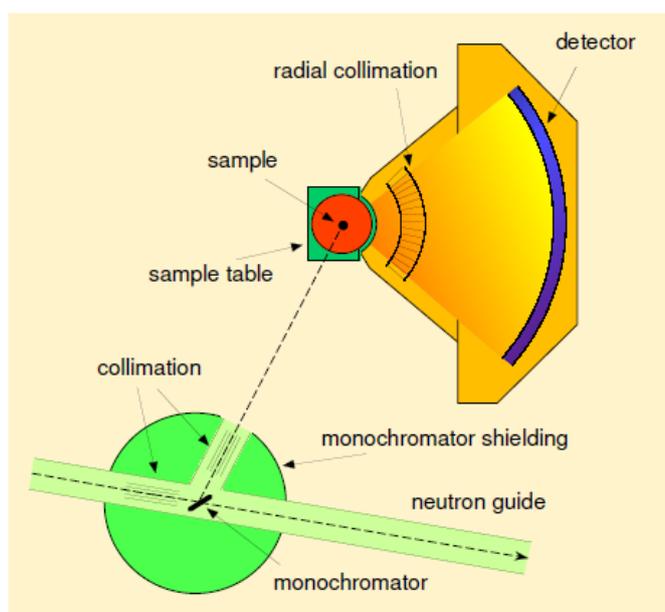
### *Порошковый дифрактометр для исследований при высоких давлениях с большой длиной волны падающих нейтронов*

Дифрактометр на ректоре ПИК будет выполнен по классической схеме двухосного спектрометра с постоянной длиной волны. Его прототипами могут считаться дифрактометры G6.1 (LLB, France) и DMC (PSI, Switzerland) (рис. 34). Развитие

двигаться в угловом интервале между двумя соседними счетчиками, чтобы обеспечить необходимое число измерений для точного описания профиля. Возможно также использование позиционно-чувствительного, например, микрострипового детектора.

Перед каждым счетчиком установлен тонкий пленочный коллиматор с расходимостью порядка 5 минут. Высота окна коллиматора порядка 300 мм для увеличения выходной апертуры. Это даст возможность интегрировать по кольцу Дебая, что увеличивает светосилу.

конструкции этих дифрактометров предполагает установку двух монохроматоров, наличие нескольких каналов вывода пучка от монохроматора и большой диапазон углов сбора детектора.



**Рис. 34** Схема проекта нового светосильного дифрактометра DMC-2, запланированного в PSI как модернизация существующего дифрактометра DMC с целью повышения светосилы в 14.5 раз (оптимистическая оценка) без потери в разрешении.

### *Многоцелевой нейтронный дифрактометр (ТЕХ)*

Существует много задач, где необходимы измерения на больших переданных импульсах. Например, в ряде прецизионных структурных исследованиях большая точность локализации атомов требует измерений в большей области обратного пространства. Это общая проблема для исследований белков, для прецизионного исследования распределения спиновой плотности в случае несоразмерных структур. Измерения на больших переданных импульсах необходимы для адекватного восстановления функции парной корреляции при исследованиях структуры неупорядоченных объектов. Отсутствие данных на больших переданных импульсах приводит к ошибкам, известным как «обрыв ряда» при Фурье-преобразовании.

Подобные проблемы возникают при исследованиях текстуры, т.е. преимущественной ориентации кристаллитов в поликристаллическом образце. Такие задачи имеют важное прикладное значение. Результатом измерений являются так называемые «плюсовые фигуры» – проекции обратного пространства на экваториальную плоскость. Описание текстуры наиболее продуктивно через разложение в ряд по сферическим гармоникам. Чем сложнее текстура, тем больше гармоник необходимо взять в рассмотрение. Однако, чем выше степень гармоник, тем рефлексы с большим переданным импульсом надо измерять. Поэтому «горячие» нейтроны очень подходят для текстурных исследований. Следует заметить, что измерение рефлексов с большим переданным импульсом требует большой светосилы, поскольку с ростом

переданного импульса интенсивность сильно падает из-за теплового форм-фактора.

Чем меньше длина волны, тем больше сфера отражений. Поэтому для решения задач, где необходимо измерять как можно больше рефлексов, необходимы «горячие» нейтроны с малой длиной волны 0.5 – 1 Å. Однако, только небольшая часть этого спектра присутствует в распределении тепловых нейтронов. Достаточно высокая интенсивность пучка достигается только на «горячем источнике». В этом источнике замедлителем является графитовый блок, который термически изолирован и расположен в замедлителе реактора. Графит нагревается гамма-излучением до температур порядка 2400°C, что сдвигает спектр нейтронов в область малых длин волн.

Для решения поставленных задач с большими переданными импульсами предполагается создание многоцелевого нейтронного дифрактометра на базе дифрактометра ТЕХ (рис. 35), переданного для использования на реакторе ПИК на основе соглашения между ПИЯФ и GKSS.

В состав дифрактометра входят: 4х-крупный гониометр с большим кольцом, большой позиционно-чувствительный детектор, два фокусирующих монохроматора на двух разных позициях с углами отражения 44° и 94° для работы в разных режимах, определяемых соотношением разрешение/интенсивность.

Предусматривается переменное расстояние детектор – образец и возможность подъема детекторной системы на углы до 40 градусов (режим «flat cone»).

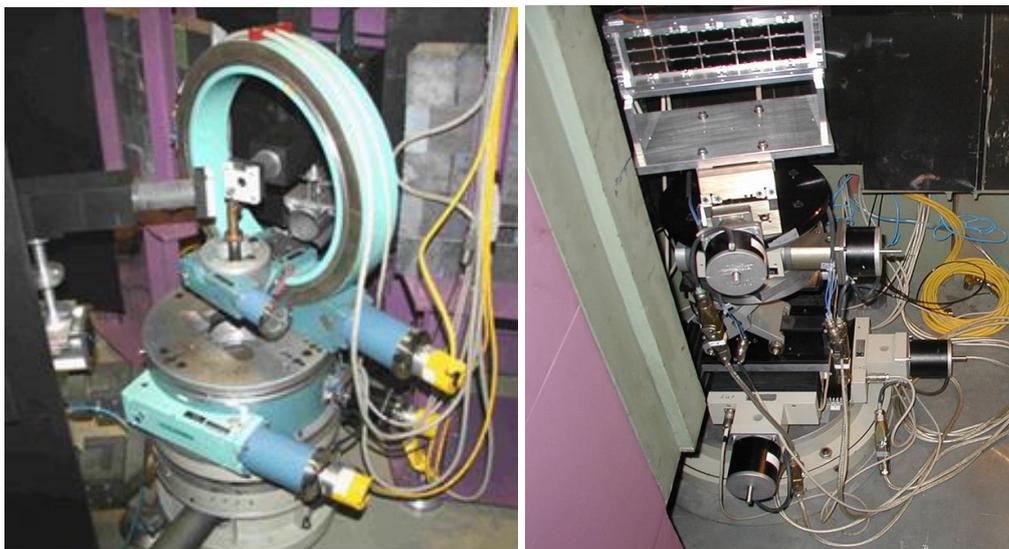


Рис. 35. Дифрактометр TEX. Слева – узел образца, справа – узел монохроматора.

### ***Стресс-дифрактометр на реакторе ПИК для исследования внутренних напряжений***

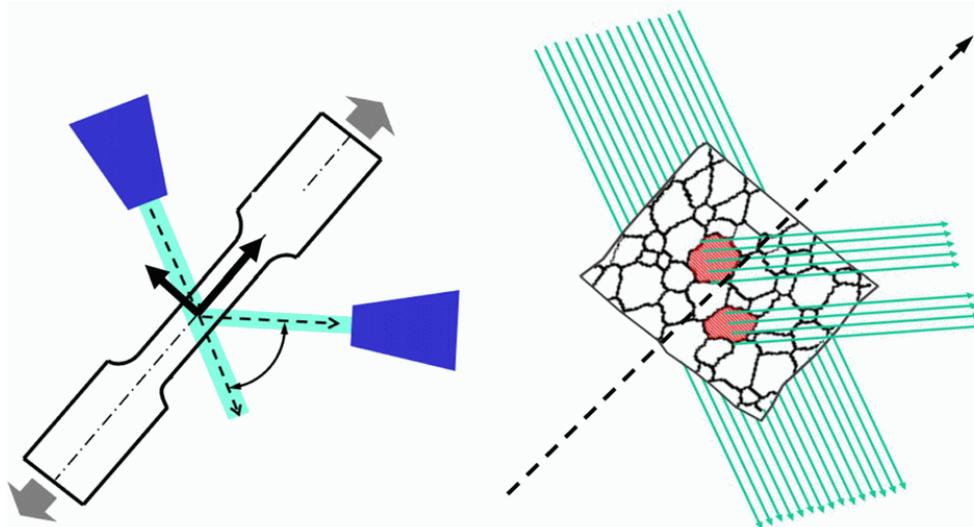
Схема измерений деформаций с помощью дифракции нейтронов на стационарном реакторе показана на рис. 36. В отличие от схемы обычного порошкового дифрактометра, где маленький образец «купается» в нейтронном пучке, здесь с помощью кадмиевых диафрагм выделяется пробный объем или «gauge volume» на оси дифрактометра и измеряется дифракция от маленькой части образца находящейся в пробном объёме. Другой особенностью стресс-дифрактометра является то, что на столе дифрактометра устанавливается блок линейных перемещений образца вдоль трех взаимно-перпендикулярных осей X,Y,Z (X,Y- горизонтальные оси, Z – вертикальная ось) так, что любая точка образца, где необходимо измерить деформацию, может быть совмещена с центром пробного объема. Таким образом, можно измерить распределение деформаций в образце.

Измерение напряжений основано на точном измерении положения дифракционного пика, поэтому стресс-дифрактометр должен иметь достаточно высокое угловое разрешение  $\Delta d/d \approx 0.003$ .

В случае монохроматора из мозаичного кристалла (обычно Ge, PG, Si) функция разрешения имеет минимум при угле рассеяния равном углу монохроматора  $2\theta_s \approx 2\theta_m$ , поэтому в стресс дифрактометрах обычно используют углы монохроматора равные или несколько больше чем  $90^\circ$ . В этом случае также необходимо использовать соллеровские коллиматоры перед монохроматором и между монохроматором и образцом.

Значительный (почти на порядок) увеличение в светосиле при том же разрешении дает использование монохроматоров из упруго изогнутых совершенных монокристаллах (обычно кремния), фокусирующих в горизонтальной и вертикальной плоскостях (рис. 37). В этом случае не нужны соллеровские коллиматоры и используются значительно меньшие углы ( $\sim 50^\circ$ ) монохроматора. Функция разрешения имеет резкий минимум в узком интервале углов рассеяния, что вполне приемлемо для стресс-дифрактометра, поскольку измеряется один дифракционный пик. Оптимальное соотношение интенсивности и ширины

дифракционного пика достигается путем изменения кривизны кристаллов.



**Рис. 36.** Схема дифракционного эксперимента для измерения зависимости величины деформаций от приложенного напряжения.



**Рис. 37.** Монохроматор с двойной фокусировкой из кремниевых кристаллов дифрактометра ARES.

Двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор (2D ПЧД) позволяет осуществить параллельную регистрацию распределения нейтронов, рассеянных на образце под различными углами. При этом значительно (в  $\sim 10$  раз) ускоряется процедура набора экспериментальных данных. Для применения в эксперименте по измерению внутренних напряжений, в котором

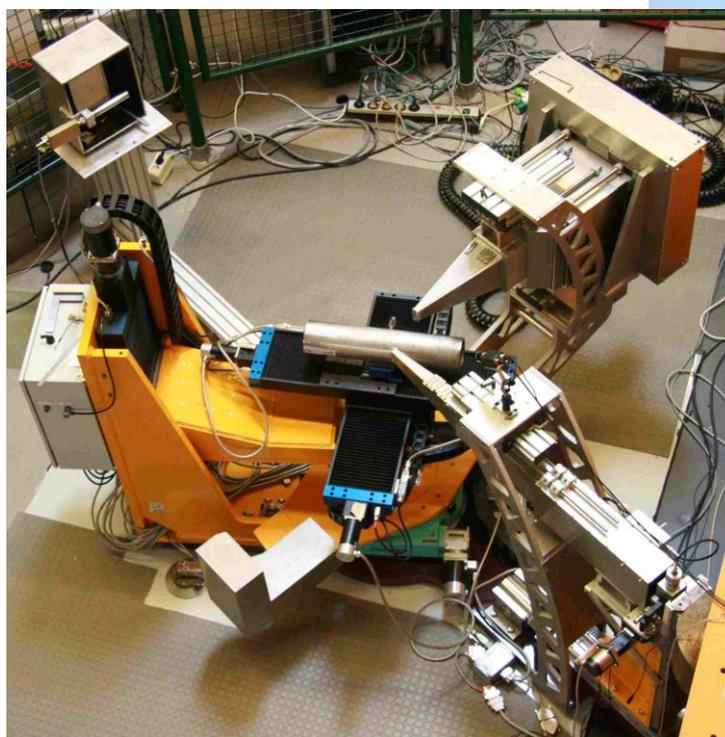
требуется регистрировать малые смещения дифракционных пиков, ПЧД должен обладать разрешающей способностью по координате на уровне 2 мм.

Пересечение дифракционного конуса с поверхностью детектора образует дугу, что приводит к асимметрии дифракционного пика, особенно сильного на малых углах рассеяния. Это ограничивает высоту ПЧД в порошковом дифрактометре. При угле

рассеяния  $90^\circ$  конус вырождается в плоскость, поэтому при углах рассеяния близких к  $90^\circ$ , используемых в стресс-дифрактометрах, эффект асимметрии мал и можно использовать детекторы с большой высотой рабочего объема. Лимитирующим фактором является неопределенность в направлении измеренной деформации в вертикальном направлении. В современных приборах используются ПЧД высотой 300мм, что при типичном расстоянии между образцом и детектором  $\sim 1200$ мм, приводит к неопределенности в направлении измеренной деформации  $\pm 7^\circ$ .

Дифрактометр внутренних напряжений на реакторе ПИК планируется создать на базе дифрактометра ARES. Дифрактометр ARES (рис. 38) был сконструирован для анализа внутренних напряжений в материалах. Прибор функционировал в нейтронном зале исследовательского

центра GKSS (HZG, Германия) до 30 июня 2010 г. Необходимо будет модернизировать блок монохроматора с защитой, чтобы можно было непрерывно изменять угол монохроматора в интервале  $30^\circ - 90^\circ$  и дистанционно производить смену монохроматоров. Прибор будет снабжен набором монохроматоров с двойной фокусировкой из кристаллов кремния с разными отражающими плоскостями, двухкоординатным ПЧД ( $300 \times 300 \text{ мм}^2$ ) с разрешением  $\sim 2$ мм (рис. 39) и набором радиальных коллиматоров с разным пространственным разрешением. Будет модернизирована система подвижных коллиматоров с кадмиевыми щелями и предусмотрена возможность сменной установки радиального коллиматора перед ПЧД.



**Рис. 38.** Общий вид дифрактометра ARES.

Для изучения внутренних напряжений под влиянием внешних факторов в режиме *in situ* (т.е. непосредственно на пучке нейтронов) могут быть использованы печь (температура нагрева до 1500 – 2000°C) и нагрузочная машина с возможностью циклического изменения нагрузки. Кроме того, на дифрактометре может быть организован режим работы, который позволит изучать радиоактивные образцы. Для увеличения эффективности позиционирования образца желательно предусмотреть создание системы, состоящей из теодолитов, уровней, лазеров и видеокамер.

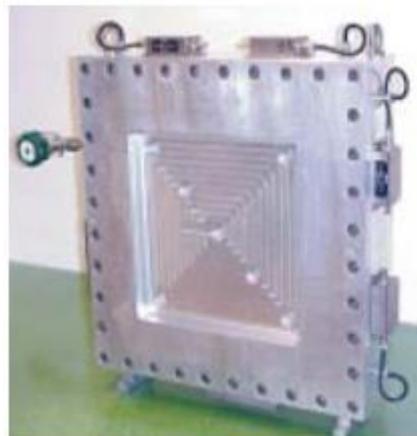


Рис. 39. ПЧД (300x300мм<sup>2</sup>) дифрактометра ARES с разрешением 2.2мм.

### Дифрактометр поляризованных нейтронов (POLDI)

До 2010 года дифрактометр POLDI (рис. 40) функционировал в Исследовательском Центре Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Германия). В рамках договора о сотрудничестве между ПИЯФ и HZG дифрактометр был передан в ПИЯФ в 2013 г. До начала размещения дифрактометра в главном зале реактора ПИК планируется его модернизация, которая подразумевает изготовление приставки для трехмерного анализа поляризации и замену «точечного» детектора (счетчик на основе <sup>3</sup>He) на 2D ПЧД. Предполагается оснащение

POLDI ячейкой He<sup>3</sup> в качестве анализатора поляризации нейтронов.

Дифрактометр предназначен для исследования магнитных структур и спиновых корреляций в области критических явлений в ферро- и антиферромагнетиках. В неполяризованной моде прибор может использоваться как обычный двухосный дифрактометр для исследования кристаллической структуры, а также для ориентировки и аттестации монокристаллов.

Возможные места размещения POLDI на пучках каналов ГЭК-1 или ГЭК-5.



Рис. 40. Внешний вид дифрактометра POLDI.

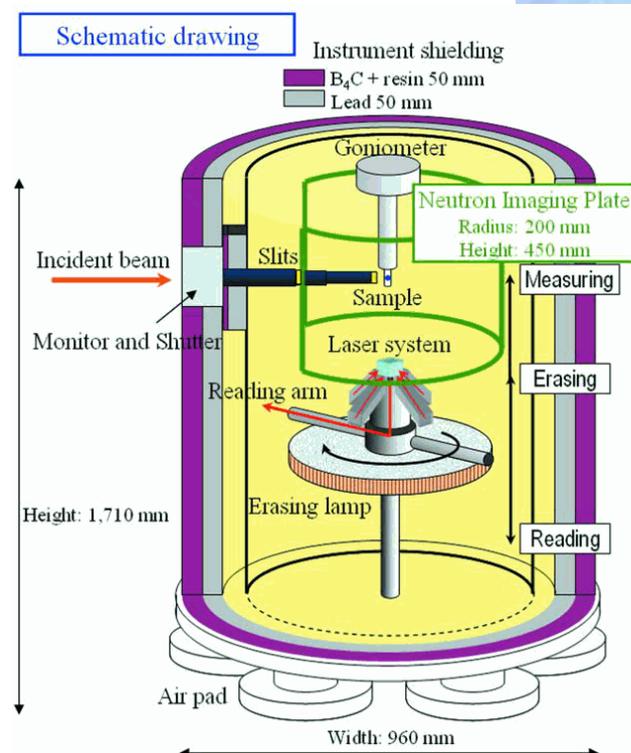
### Дифрактометр для исследования длиннопериодных и макромолекулярных структур

В настоящее время рассеяние нейтронов широко используются для решения некоторых биологических задач, связанных, в частности, с созданием наносистем для медицинских приложений. Одним из таких научных направлений являются структурные исследования модельных и биологических мембран, образованных молекулами липидов, обладающих способностью самоорганизовываться в различные наноструктуры. С помощью рассеяния нейтронов удается получить уникальную информацию о структуре липидных мембран, влиянии на нее биологически-активных веществ, а также о модификациях структуры при изменении внешних условий (температуры, pH, концентрации солей и т.д.). Адекватными методиками для такого рода исследований являются малоугловое рассеяние нейтронов на неупорядоченных

системах и дифракция нейтронов на упорядоченных структурах в области малых и средних углов. Наиболее подробную структурную информацию удается получить, изучая ориентированные липидные мультислои осажденные на подложку. Период повторяемости таких слоев составляет обычно десятки ангстрем (до 60 Å для фосфолипидов) и, соответственно, оптимальным является расположение дифрактометра на пучке холодных нейтронов.

Еще одной задачей, которую можно решать на таком дифрактометре (условное название LPD – Long Period Diffractometer), является анализ структуры макромолекулярных кристаллов. В этом случае целесообразно использовать 2D-детектор с цилиндрической геометрией, например, такой как на дифрактометре VIX-3 (JAERI, Япония) (рис. 41).

Рис. 41. Схема дифрактометра VIX-3 (JAERI, Япония) с цилиндрическим детектором.



Простота конструкции и небольшие размеры дифрактометра позволяют разместить его в зале наклонных каналов на НЭК-1 от источника холодных нейтронов.

Ось НЭК-1 отклонена от вертикали на 32.5°, поэтому горизонтальный пучок нейтронов, отраженный от монохроматора, образует с осью канала угол  $2\theta_M = 57.5^\circ$ . Работать с

горизонтальным пучком нейтронов удобно, но величина угла  $2\theta_M$  накладывает сильные ограничения на выбор длины волны нейтронов, материала кристалла-монокроматора и фильтра для подавления кратных гармоник. Проблема может быть решена, если монокроматический пучок сделать не параллельным полу, увеличив угол  $2\theta_M$  до  $73^\circ$  или более. Это позволит использовать для изготовления монокроматора пиролитический графит,

имеющий высокую отражательную способность для длинноволновых нейтронов, и стандартный бериллиевый фильтр.

Использование двумерного позиционно-чувствительного детектора не требует сложного гониометрического устройства для ориентации образца в пространстве. Достаточно вращать его вокруг горизонтальной оси.

### *Рекомендации по нейтронным дифрактометрам*

Таким образом, рабочая группа рекомендует следующий список дифрактометров для реализации на реакторе ПИК:

1. **Суперпозиционный многосекционный порошковый дифрактометр на тепловых нейтронах** предназначенный для определения атомных и магнитных структур в соединениях, в основном неорганических, в виде порошка и с малыми размерами элементарной ячейки;
2. **Многосчетчиковый порошковый дифрактометр холодных нейтронов** для изучения расщепления кристаллической и магнитной структуры на молекулярные кристаллы с большим числом атомов в элементарной ячейке, соизмеримых и несоизмеримых структур с большим периодом, и т.д.;
3. **Порошковый многодетекторный дифрактометр тепловых нейтронов** для исследования на атомном масштабе микро-образцов и образцов в экстремальных условиях, а также в аморфном и жидком состояниях;
4. **Четырехкружный дифрактометр** на тепловых нейтронах предназначенный для детального изучения сложных магнитных и атомных структур в монокристаллах;
5. **Дифрактометр поляризованных нейтронов с двумерным детектором POLDI** (в сотрудничестве с ГЦГ, Германия) для исследования магнитных структур;
6. **Текстурный дифрактометр TEX** (в сотрудничестве ГЦГ, Германия);
7. **Стресс-дифрактометр ARES** для исследований остаточных напряжений в материалах (в сотрудничестве с ГЦГ, Германия).