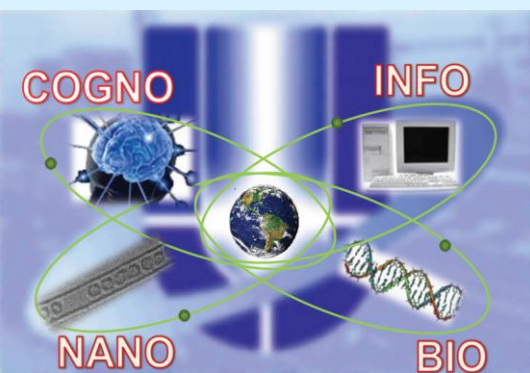




Структурная диагностика функциональных материалов на Курчатовском источнике СИ: статус, планы и перспективы развития

Ян Зубавичус

*Курчатовский НБИК-центр, НИЦ «Курчатовский
институт»*



План доклада

- Экспериментальные возможности Курчатовского источника синхротронного излучения
- Станция «Структурное материаловедение»
- Примеры материаловедческих исследований

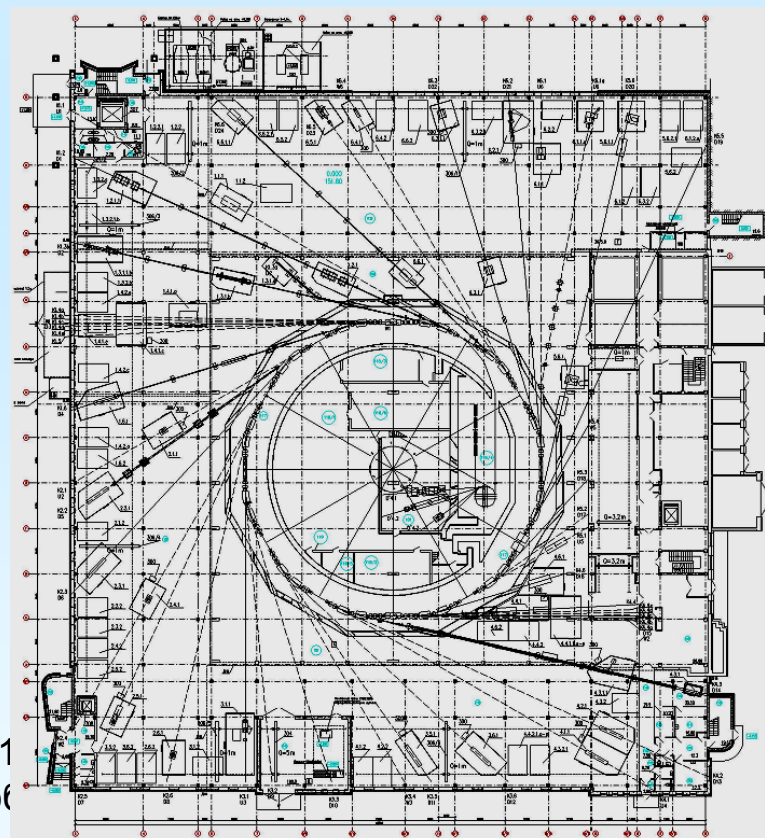
Экспериментальные станции КИСИ

Рентгеновский зал

1	«БЕЛОК»
2	«ПРО»
3	«РКФМ»
4	«МЕДИАНА»
6	«Quick-EXAFS»
7	«СТМ»
8	«ДИКСИ»
9	«РЕФРА»
10	«РТ-МТ»
11	«ЛЕНГМЮР»
12	«LIGA»

ВУФ-зал

13	«ФЭС»
14	«СПЕКТР»
15	«ЛОКУС»



46-я Школа ПИЯФ по ФКС, 1
2012, Ленинградская о

Модернизация

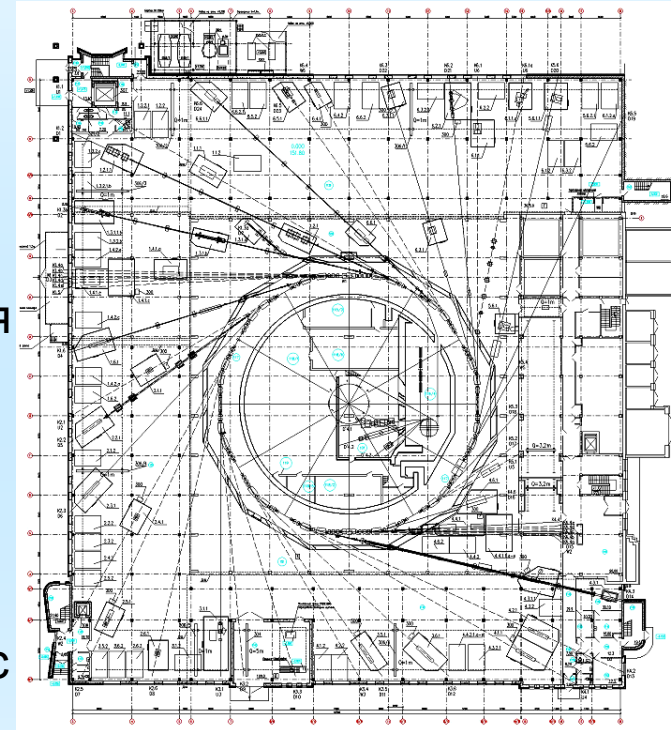
- Реконструкция и расширение экспериментального зала, обновление технической инфраструктуры (сжатые газы, жидкий азот, вытяжка)
- Новые офисные помещения, мини-гостиница для пользователей
- Проектирование новых станций
- Установка новых вставных устройств в накопительное кольцо
- Глубокая модернизация ускорительной системы: строительство нового бустера на полную энергию 2.5 ГэВ в едином туннеле с накопительным кольцом, «top-up» режим инжекции → источник СИ поколения 2.5
- Проектирование источники СИ 4-го поколения (ЛСЭ, многокольцевой ускоритель-рекуператор «MARS»)

Новые станции

1-й приоритет:

- «РСА» - рентгеноструктурный анализ, рутинные дифракционные исследования монокристаллов и поликристаллических порошков (сверхпроводящий вигглер)
- «ФАЗА» - фазочувствительные рентгенодифракционные методы: стоячие рентгеновские волны, дифракция высокого разрешения, резонансная рефлектометрия, многоволновая дифракция, картографирование обратного пространства, рентгеновская микротомография, резонансная дифракция, диффузное рассеяние и др.
- «ФЭС-Нанофаб» - фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением и NEXAFS в сочетании с уникальной системой подготовки образца (различные методики СВВ-напыления, травление/микроструктурирование фокусированными ионными пучками) и несинхротронной диагностикой (AFM, SEM, RHEED и др.)

До 35 каналов и станций

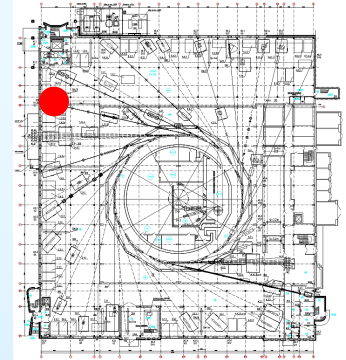


Новые станции

2-й приоритет:

- Белок-2 (сверхпроводящий вивглер 3 Тл, 60 полюсов)
- «Рентгеновская спектроскопия - магнитный дихроизм» - использование линейной и круговой поляризации в EXAFS/XANES; XMCD/XMLD жесткого рентгеновского диапазона для исследования магнитных материалов (сверхпроводящий вивглер 7.5 Тл, 19 полюсов)
- «Экстремальные воздействия» - структурные исследования материалов под высокими давлениями (алмазные наковальни/прессы «Париж-Эдинбург» и др.) (сверхпроводящий вивглер 3 Тл, 60 полюсов)
- SAXS/WAXS

Станция «Структурное материаловедение» (СТМ)

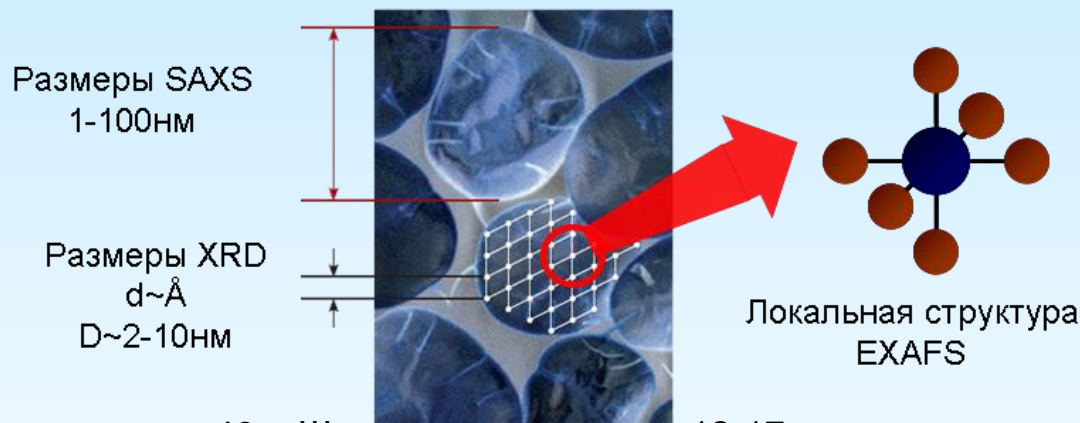


- В пользовательском режиме с 2004 года
- Методы: рентгеноабсорбционная спектроскопия XANES/EXAFS, дифракция, малоугловое рассеяние (с возможностью использования аномального рассеяния)
- Деятельность: комплексные структурные исследования функциональных материалов, преимущественно некристаллических и/или наноструктурированных
- Объекты: катализаторы, магнитные жидкости, металл-полимерные композиты, металлические стекла, наноструктурированные сплавы, кластерные и координационные соединения переходных металлов
- Результативность: более 250 печатных работ, в том числе более 60 статей в реферируемых журналах (20 статей в 2011 г.)

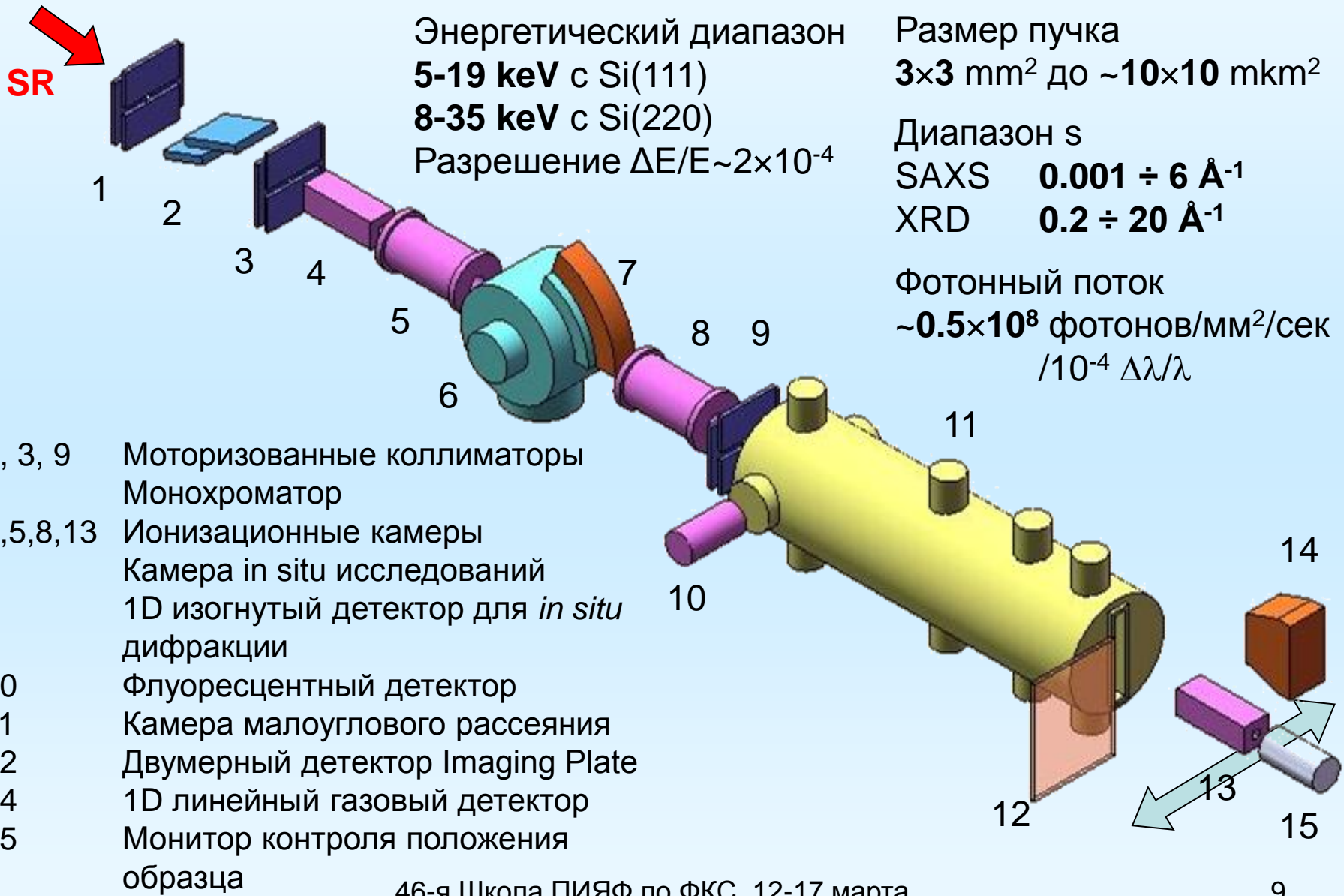
Методы структурной диагностики функциональных материалов

- Дифракция
- Малоугловое рассеяние
- Спектроскопия поглощения

Близкие требования к исследуемым образцам, необходимое оборудование может быть совмещено в рамках одного прибора, комплементарная структурная информация об исследуемом объекте

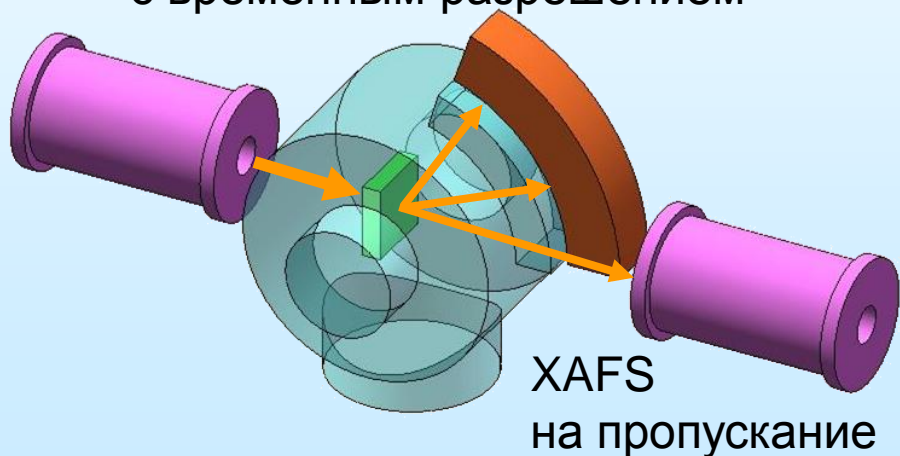


СТМ : оптическая схема



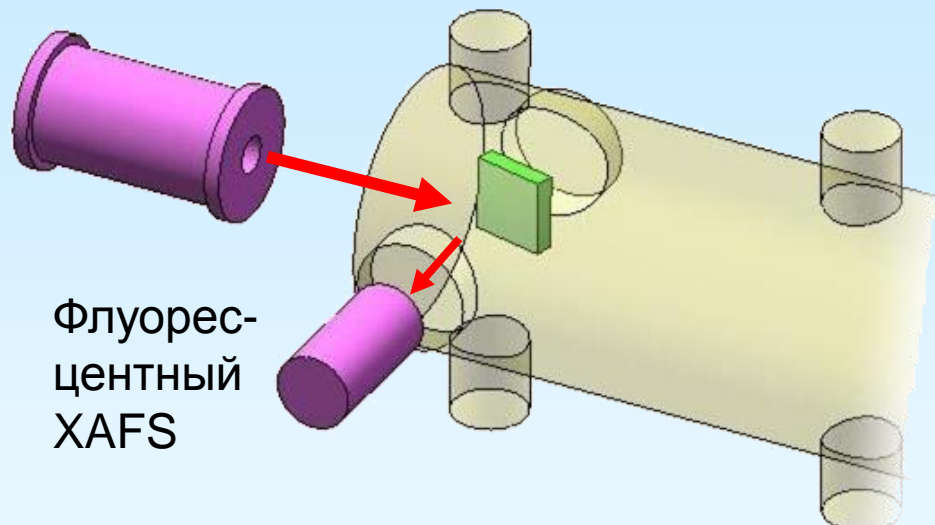
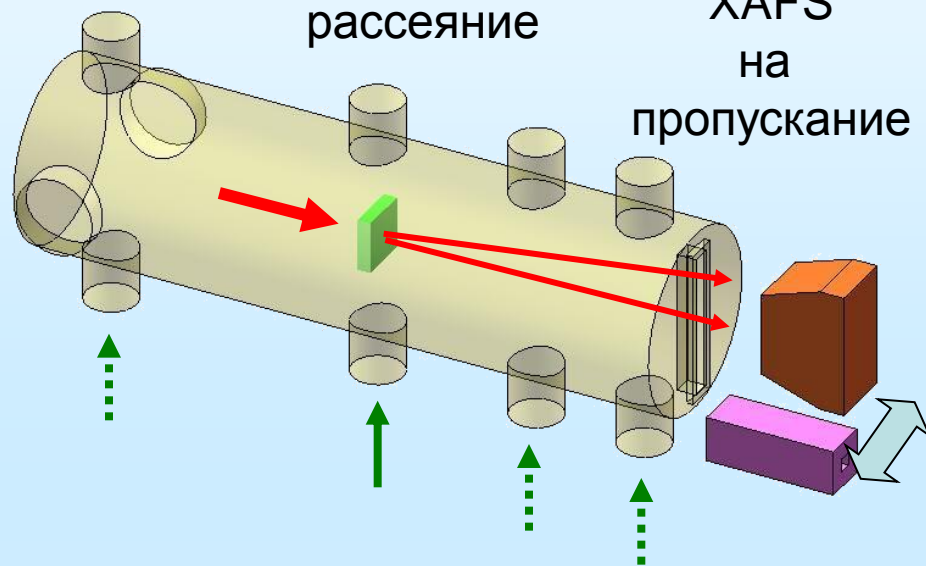
Измерительные блоки

Рентгеновская дифракция *in situ*
с временным разрешением

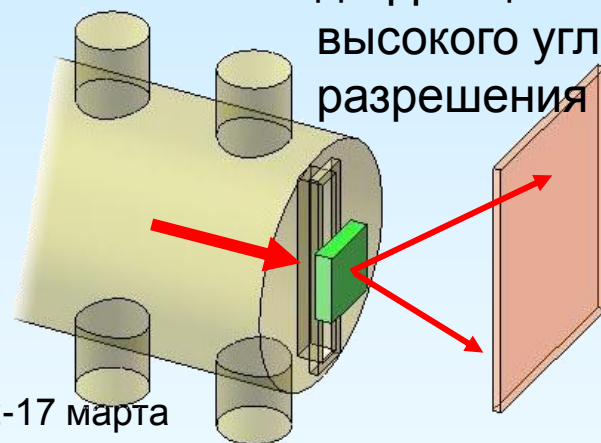


Малоугловое
рассеяние

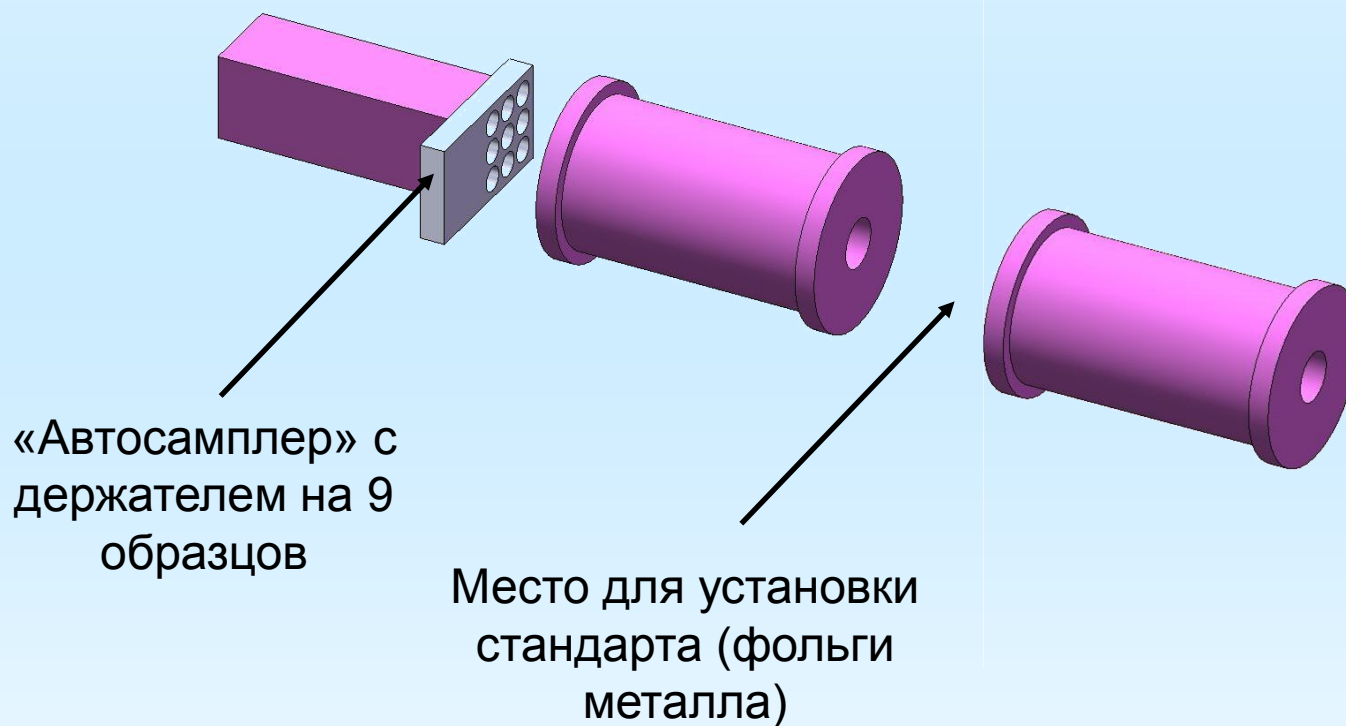
XAFS
на
пропускание



Рентгеновская
дифракция
высокого углового
разрешения



Наиболее массовые измерения: XAFS геометрии пропускания



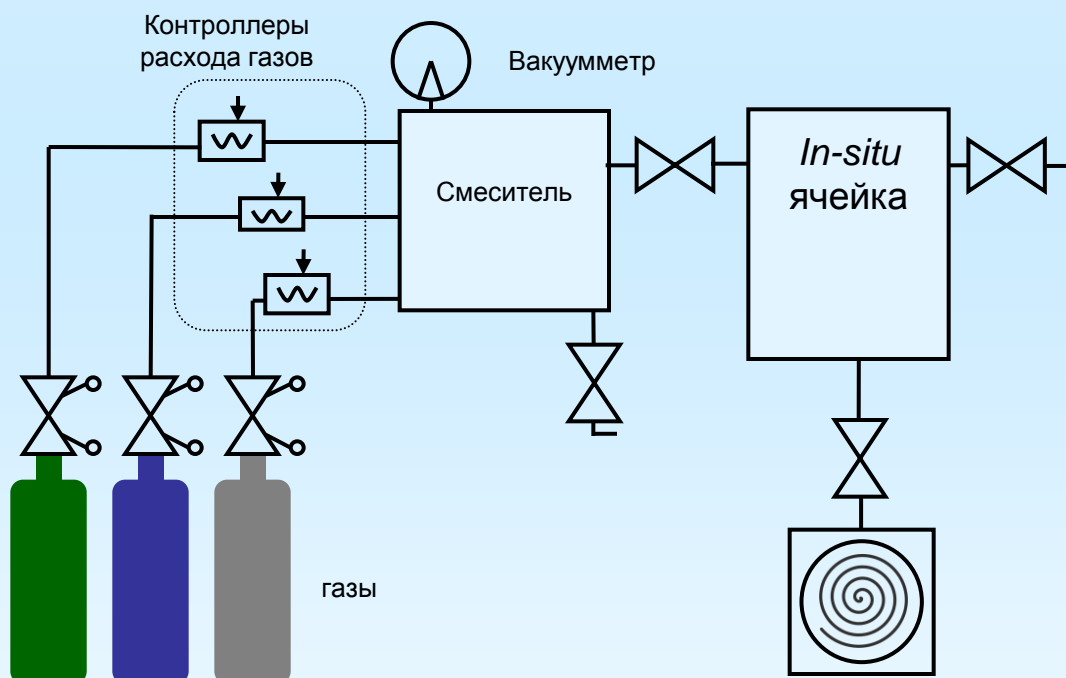
Технические характеристики

Источник излучения	Поворотный магнит, $E_c=7.3$ кэВ
Монохроматор	Монокристалл с вырезом «channel-cut» Si(111) или Si(220)
Энергия	4.9 – 35 кэВ, $\Delta E/E=2 \times 10^{-4}$
Поток	$\sim 0.5 \times 10^8$ фот/сек/мм ² /10 ⁻⁴ $\Delta\lambda/\lambda$
Размер пучка	От 3×3 мм до 10×10 мкм
Диапазон переданных импульсов	От 10 ⁻³ до 6Å ⁻¹ (режим SAXS), от 0.3 до 20 Å ⁻¹ (режим XRD), $\Delta d/d=0.2 \div 0.8\%$
Детекторы	ИК с газонаполнением, Si лавинный фотодиод, 1D газовые детекторы (линейный и изогнутый), 2D Imagingplate (Fuji)
Условия на образце	Температура от 5.5 К до 800 К, газовая среда: смеси He, N ₂ , O ₂ , H ₂ , CO, CH ₄ (при атм. давлении)
Экспозиция	XRD: 1-20 минут, SAXS: 5-30 минут, EXAFS – 20-90 минут, XANES – 5 минут

Система напуска газов



- Трехкомпонентные смеси
- Инертные: **He, N₂, Ar**
- Окисление-восстановление **O₂, H₂**
- Реакционные: **CO, CH₄**



Регулирование температуры образца

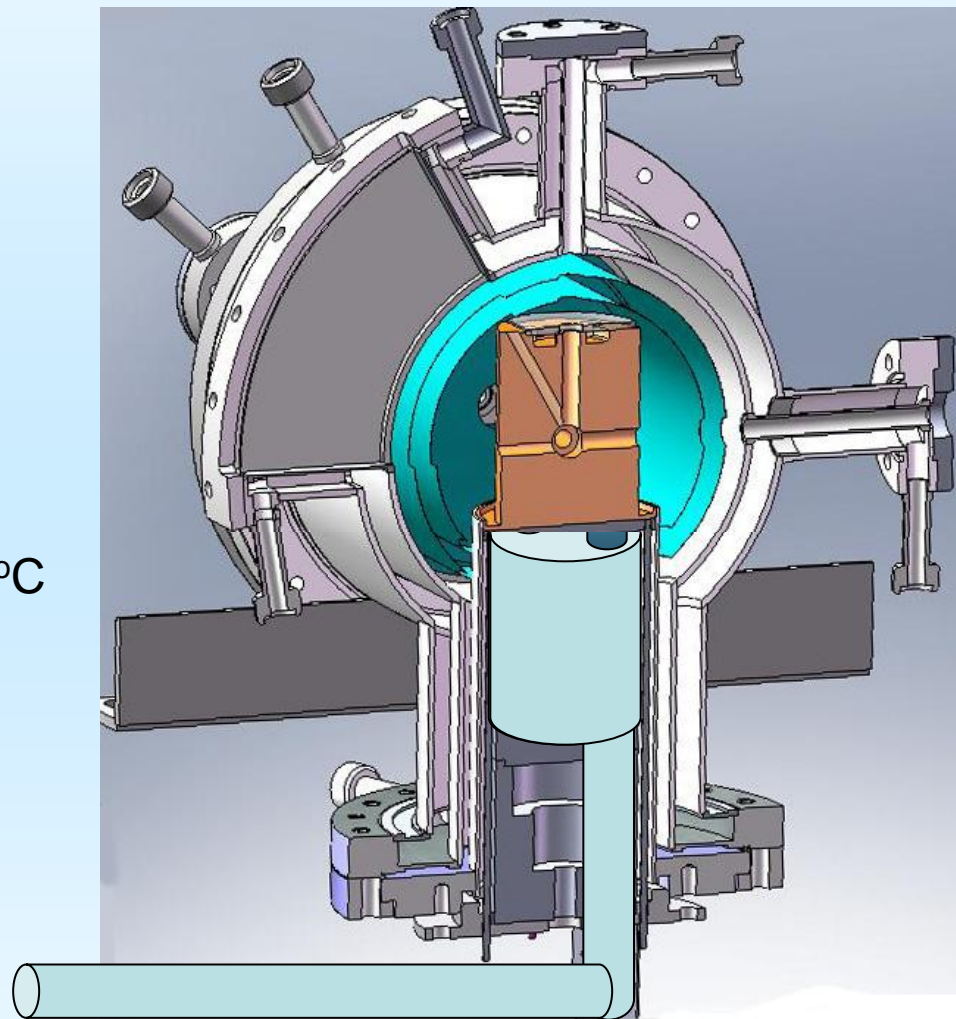
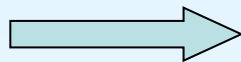
20-550°C

Нет стабилизации
при низкой
температуре:

-120°C и
-196°C

Переход
с 500°C до -120°C
~ 1 часа

N₂, газообразный
или жидкий

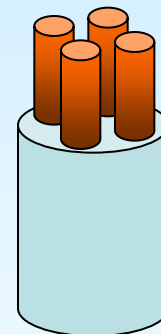


Термопара хромель-алюмель

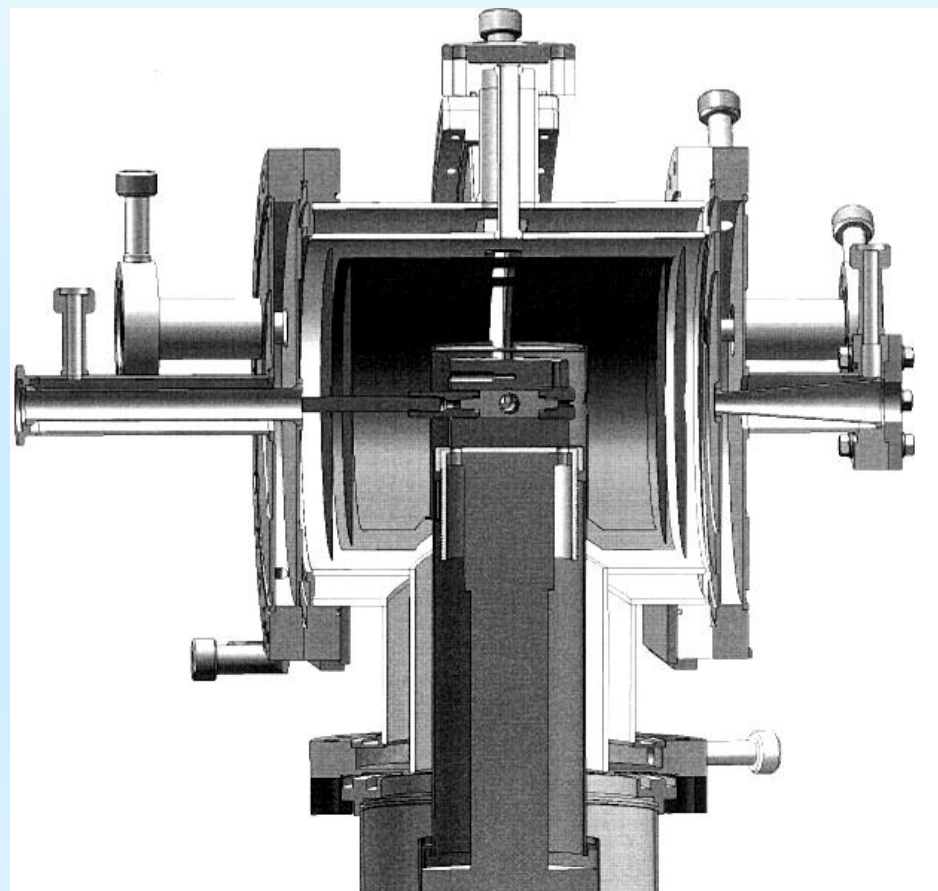
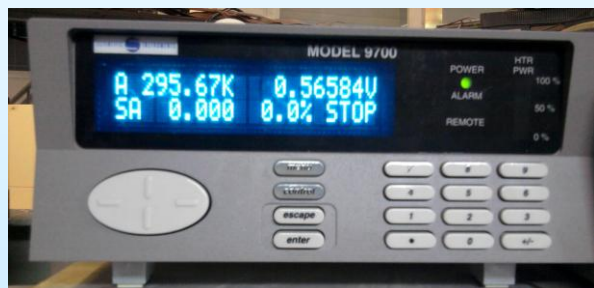


Термостабилизация
по току через
нагревательные
элементы $\pm 1^\circ\text{C}$

4 × 350 Вт



Не-криокулер замкнутого цикла



Минимальная достигнутая температура 6K +
контролируемый нагрев до комнатной температуры

Методические интересы

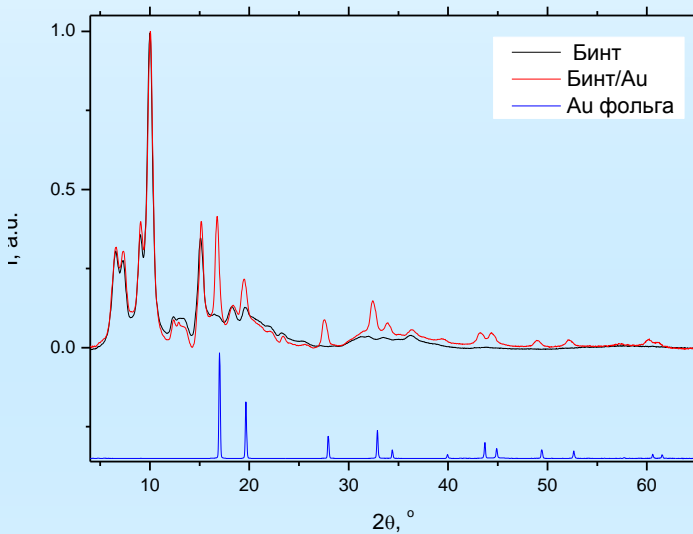
- Комплексное использование EXAFS, SAXS и XRD в структурной диагностике сложных неупорядоченных материалов
- Структурная диагностика функциональных материалов в условиях функционирования *in situ*
- Развитие методов структурного мониторинга процессов (фазовых переходов, химических превращений) с разрешением во времени
- Повышение локальности диагностических методов при исследовании микрогетерогенных объектов

Методические работы

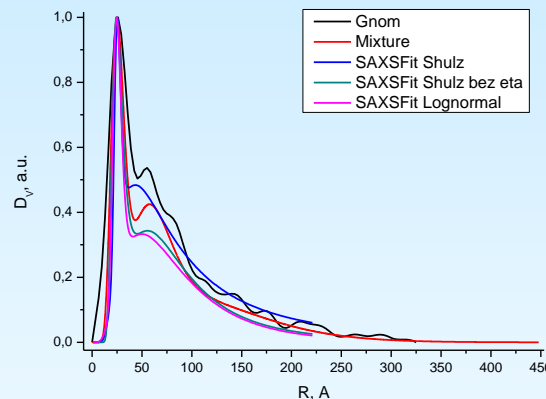
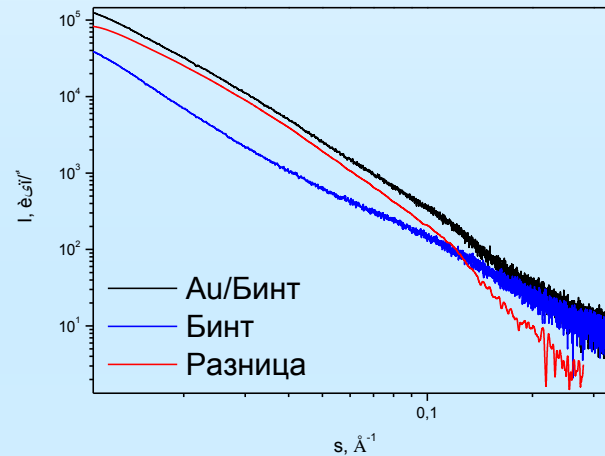
Хирургические антибактериальные материалы Au/целлюлоза

(А.Ю. Васильков, химфак МГУ, ИНЭОС РАН)

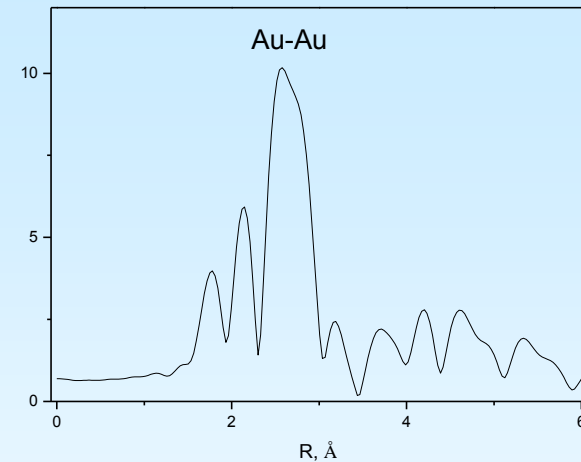
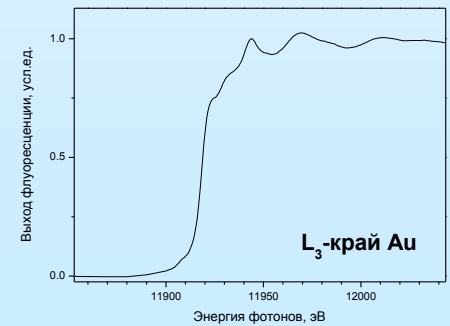
XRD



SAXS

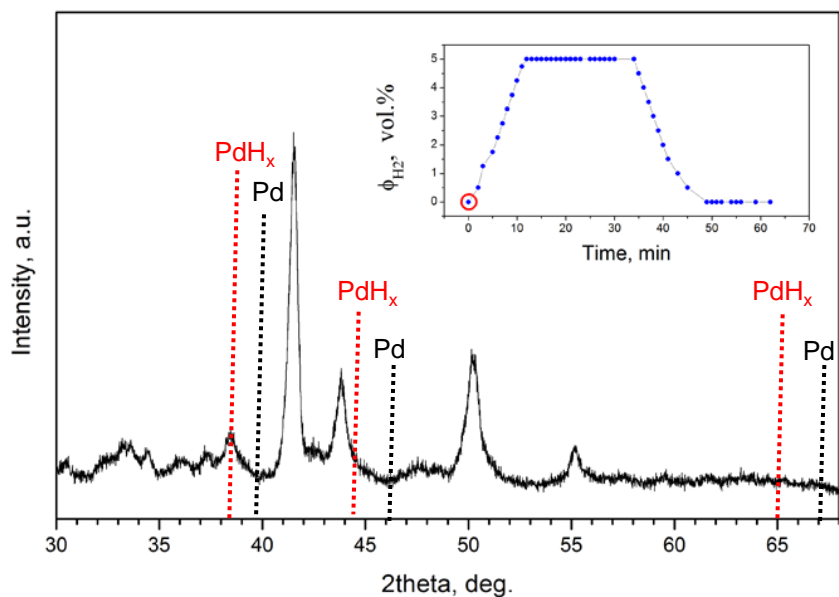


EXAXS/XANES

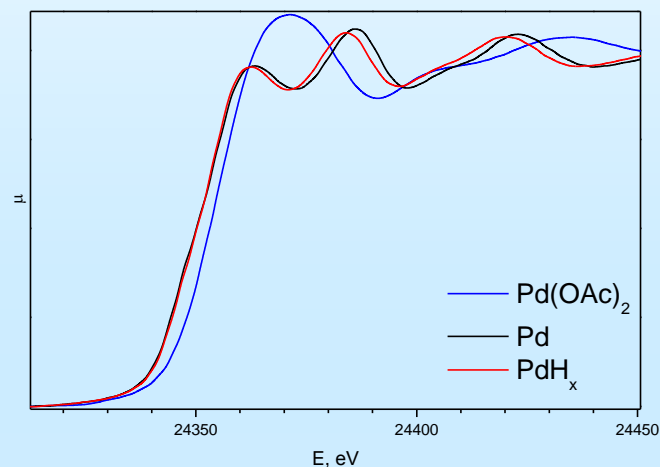


Динамический мониторинг восстановления ацетата палладия водородом

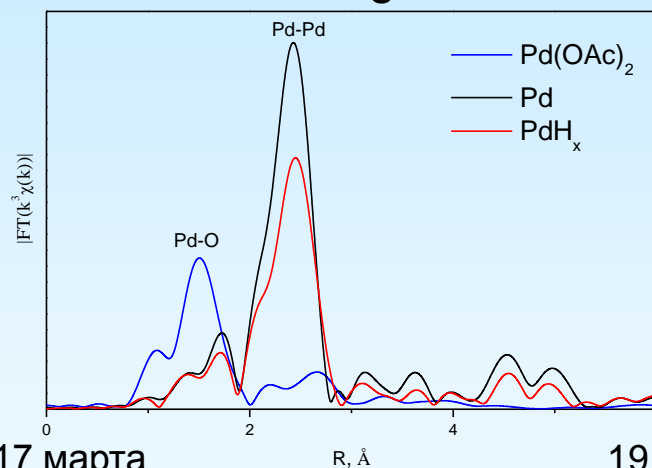
Серия дифрактограмм при КТ
(экспозиция 1 мин.)



Pd K-edge XANES



Pd K-edge EXAFS

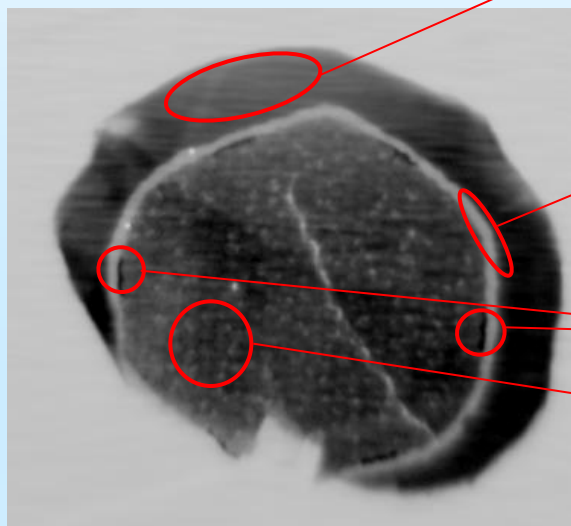


Морфология сверхпроводящих проводов Nb₃Sn

(Е.А. Дергунова и соавт., ВНИИНМ)



Поперечный срез



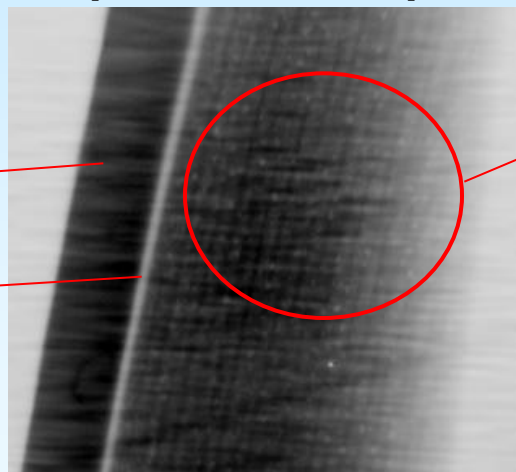
Cu

Nb

Ta вставки

Nb₃Sn/Cu

Продольный срез



Nb₃Sn/Cu

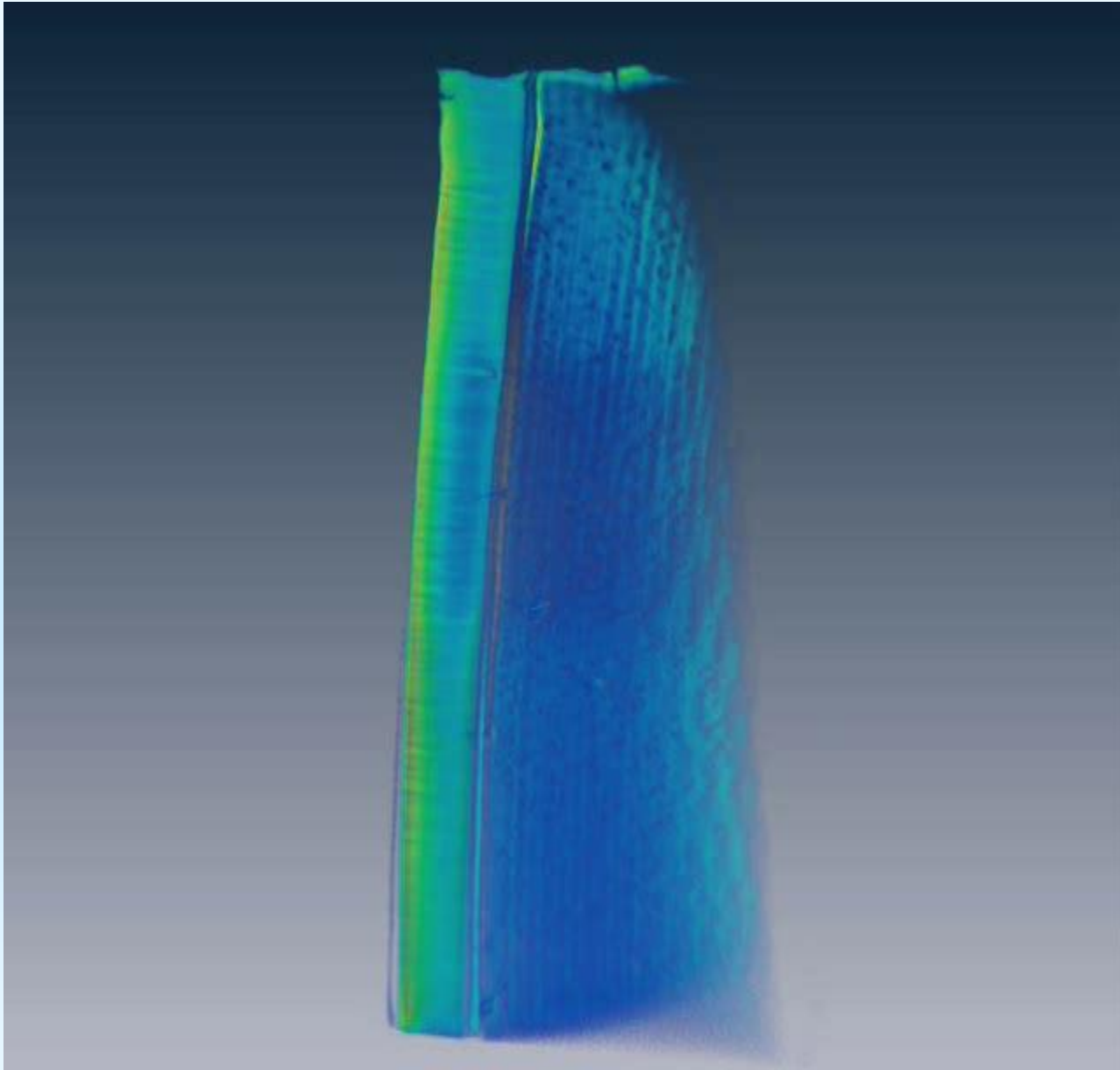
Cu

Nb

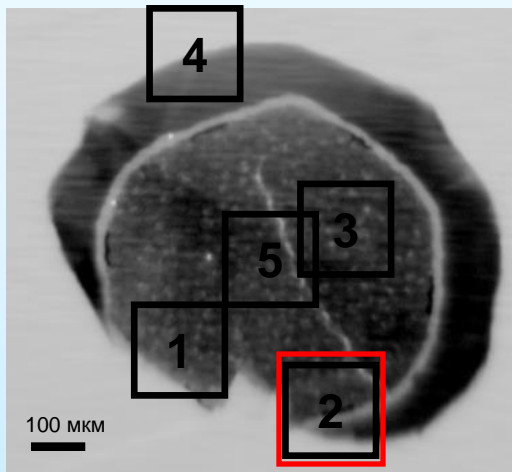
46-я

ярта

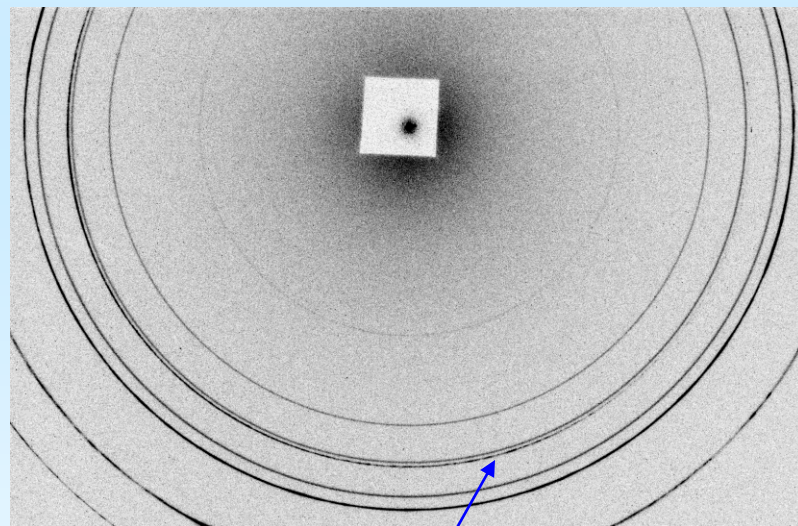
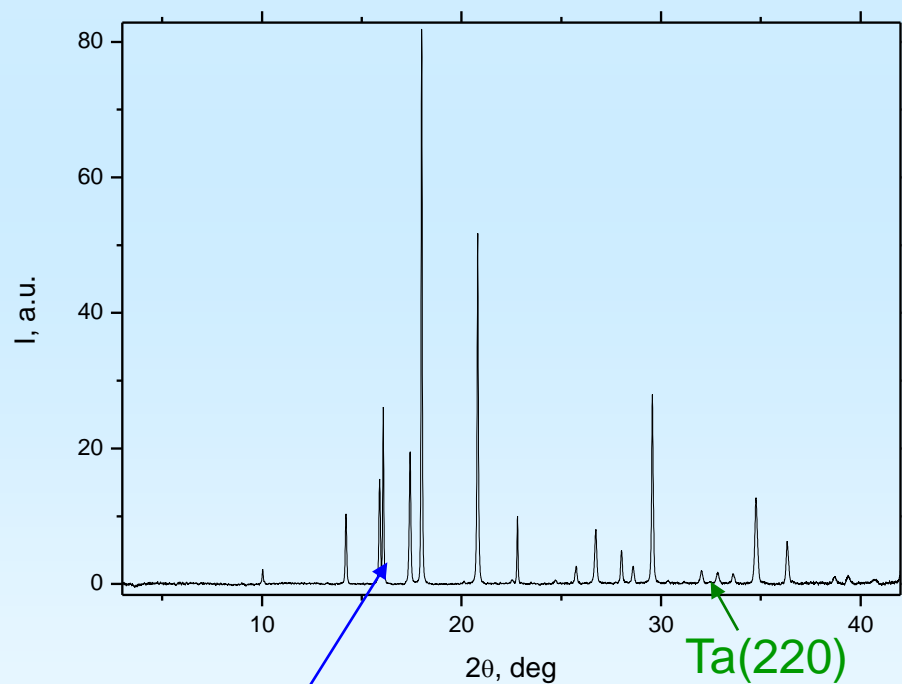
Томографическая реконструкция (РТМТ, Р.А. Сенин, А.С. Хлебников)



Дифракционное картографирование образца микропучком

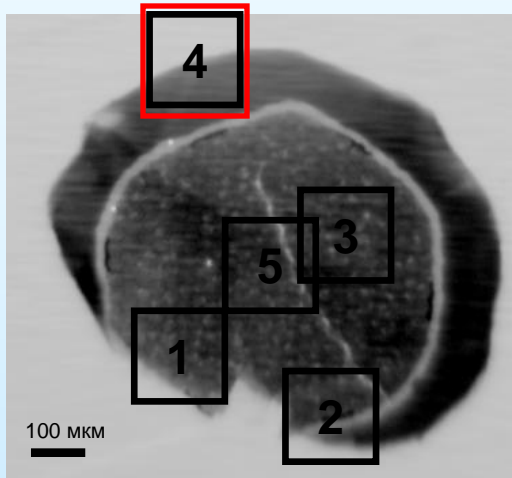


ТОЧКА 2

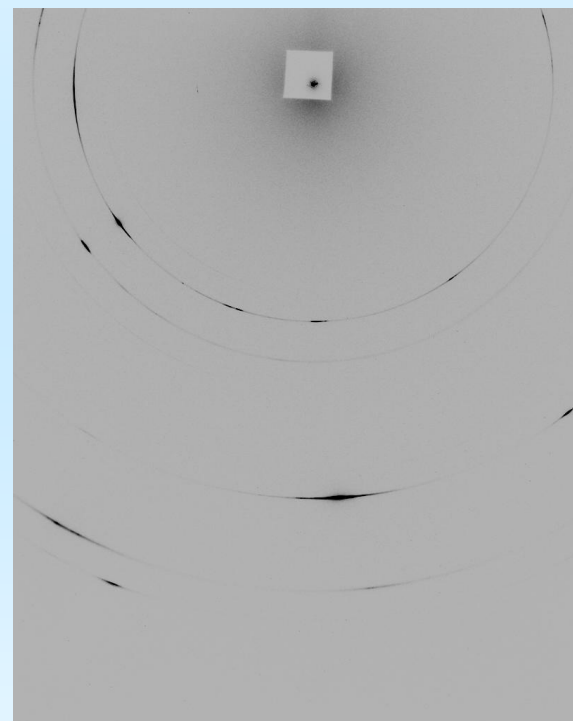
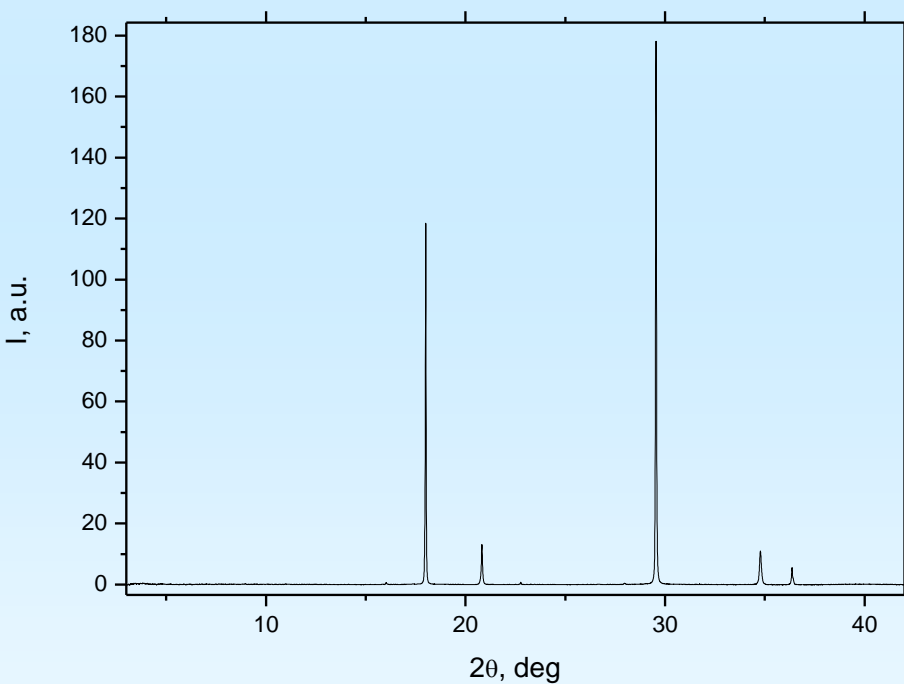


Сильная текстура

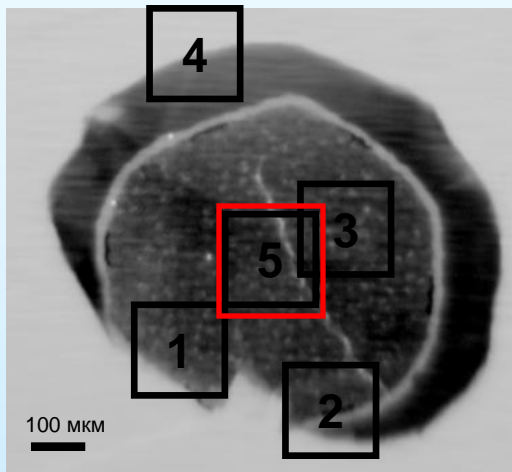
Nb(110)



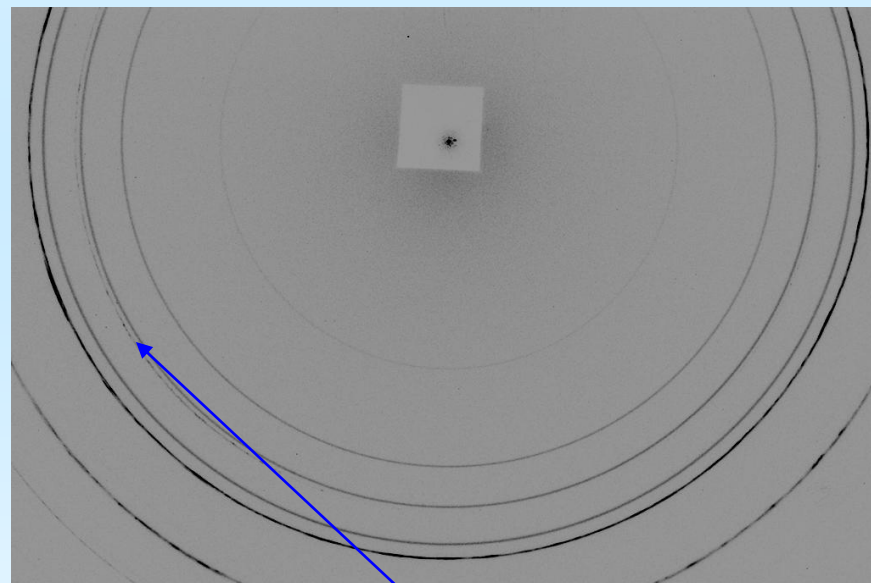
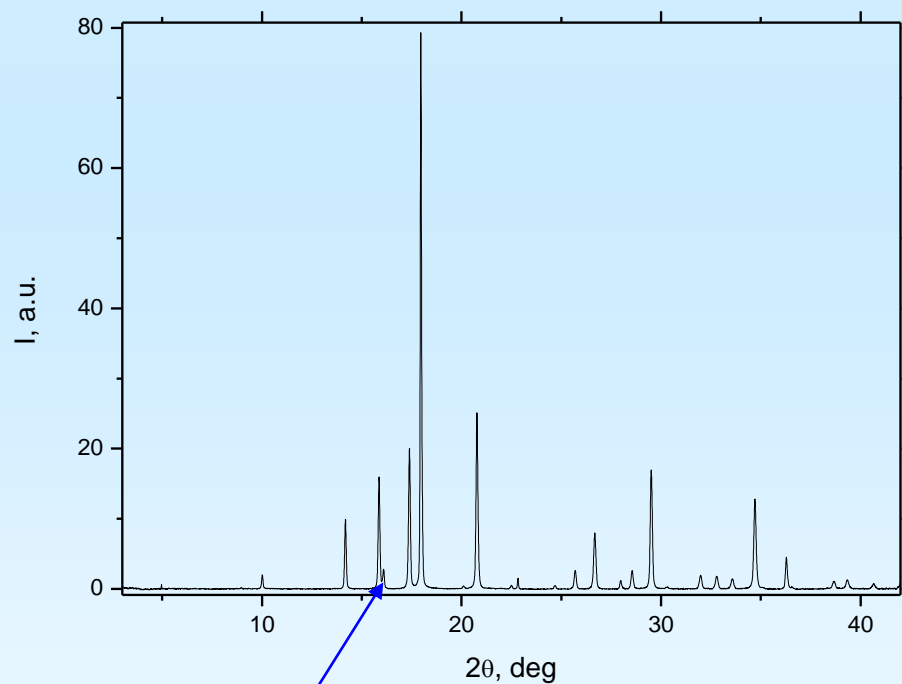
ТОЧКА 4



Сильнотекстурированная Si



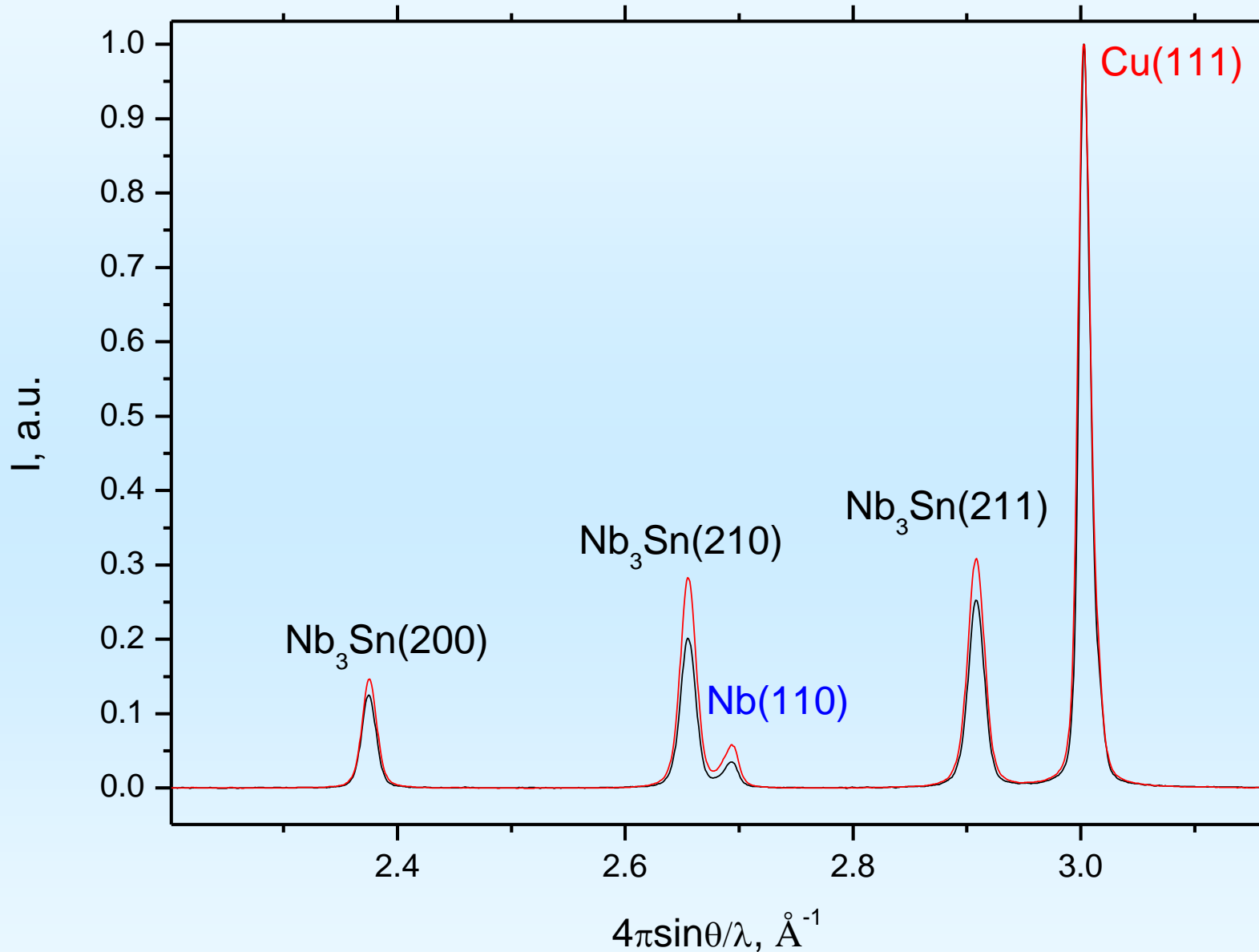
ТОЧКА 5



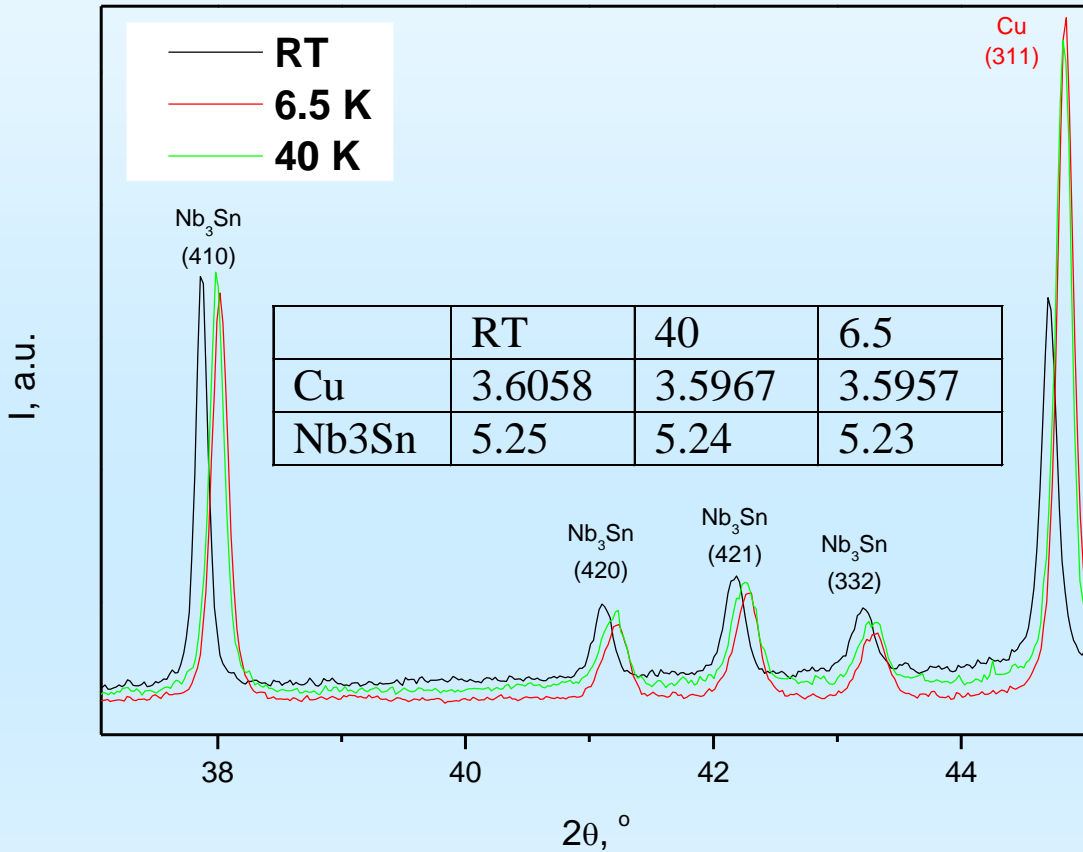
Nb(110)

Nb(110)
Сильная текстура

Использование аномального рассеяния для выделения вклада Nb-фаз



Низкотемпературное дифракционное исследование



Наблюдается лишь сдвиг линий из-за эффектов теплового расширения
Нет фазового перехода куб. → тетр.!

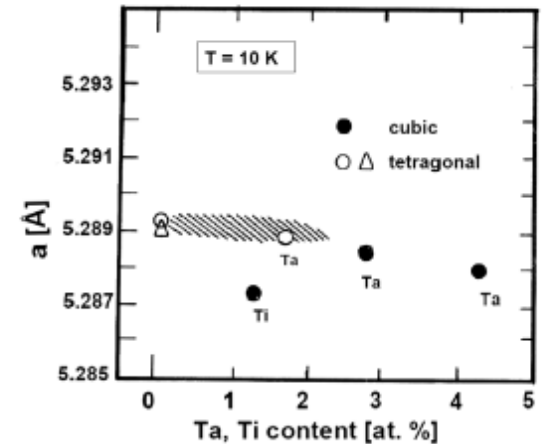


Fig. 10. Occurrence of tetragonal phase in Nb₃Sn as a function of Ta and Ti additive contents (after Goldacker and Flükiger [61]).

Microstructure, composition and critical current density of superconducting Nb₃Sn wires

R. Flükiger^{ab,c}, D. Uglietti^c, C. Senatore^{ab}, F. Buta^c

APPLIED PHYSICS LETTERS 99, 122507 (2011)

Evidence that the upper critical field of Nb₃Sn is independent of whether it is cubic or tetragonal

Jian Zhou, Younjung Jo,^{a)} Zu Hawn Sung, Haidong Zhou, Peter J. Lee, and David C. Larbalestier^{b)}

46-я Школа ПИЯФ по ФКС, 12-17
2012, Ленинградская область

Примеры проводимых исследований

Катализаторы $(Pd,Cu)Cl_x/\gamma-Al_2O_3$ МЯГКОГО ОКИСЛЕНИЯ CO

(Л.Г.Брук, Д.Титов, МИТХТ)



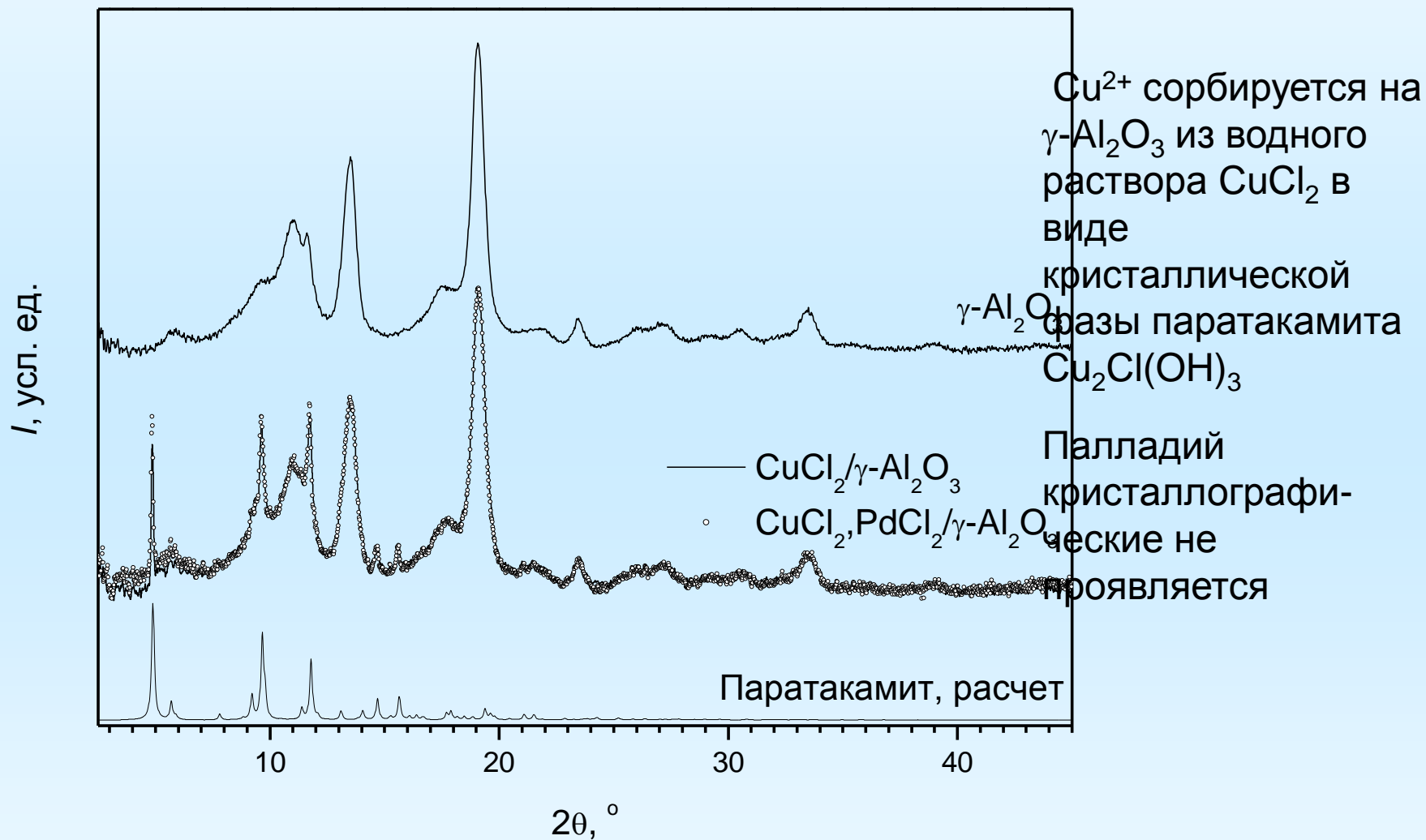
Исследованные образцы

- Кристаллические предшественники $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и PdCl_2
- Пропиточные растворы CuCl_2 и $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2$
- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ чистый носитель
- Модельный катализатор $\text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Катализатор $\text{PdCl}_2, \text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Катализатор $\text{PdCl}_2, \text{CuCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, подверженный действию CO в различных условиях (только CO , $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}+\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$)

Задачи структурного исследования

- Установить природу активных компонентов
- Выяснить механизмы взаимного влияния Cu и Pd

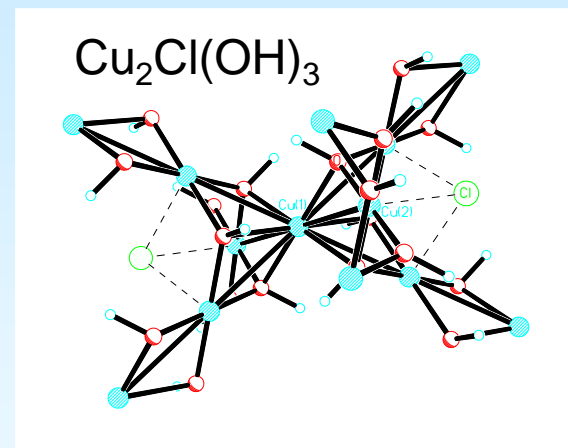
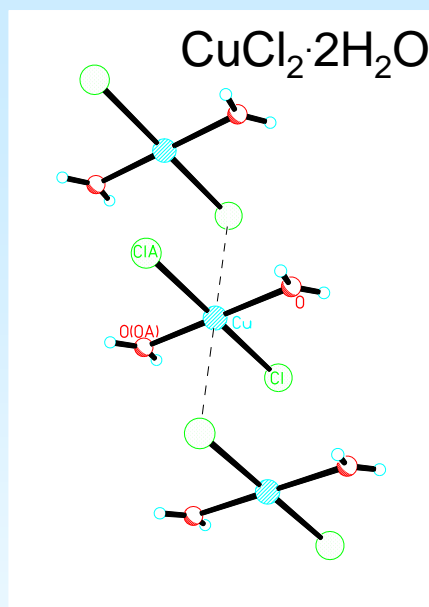
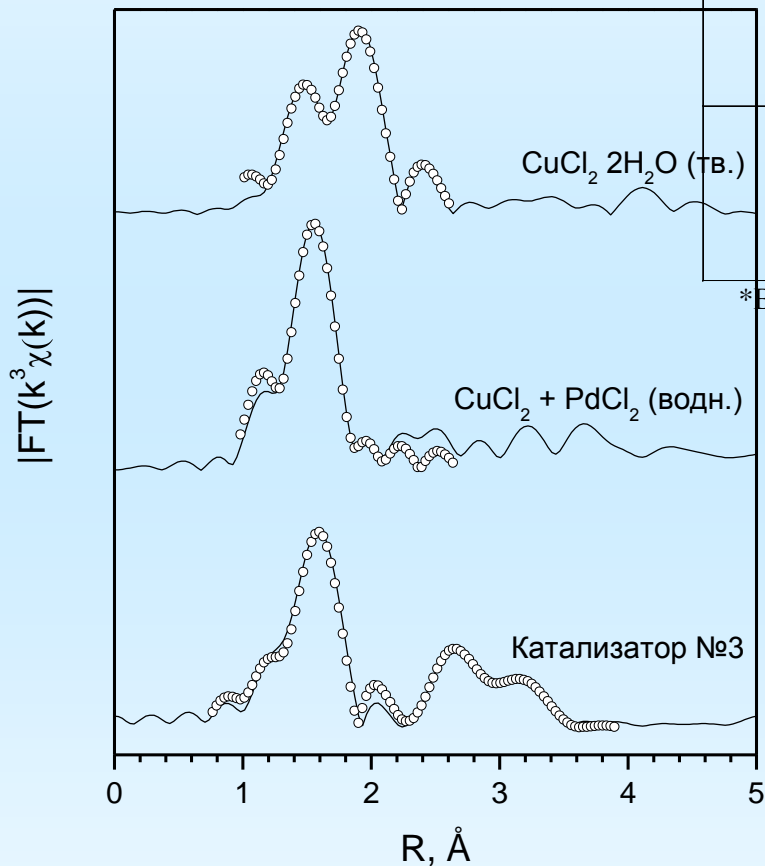
Генезис активных центров: XRD



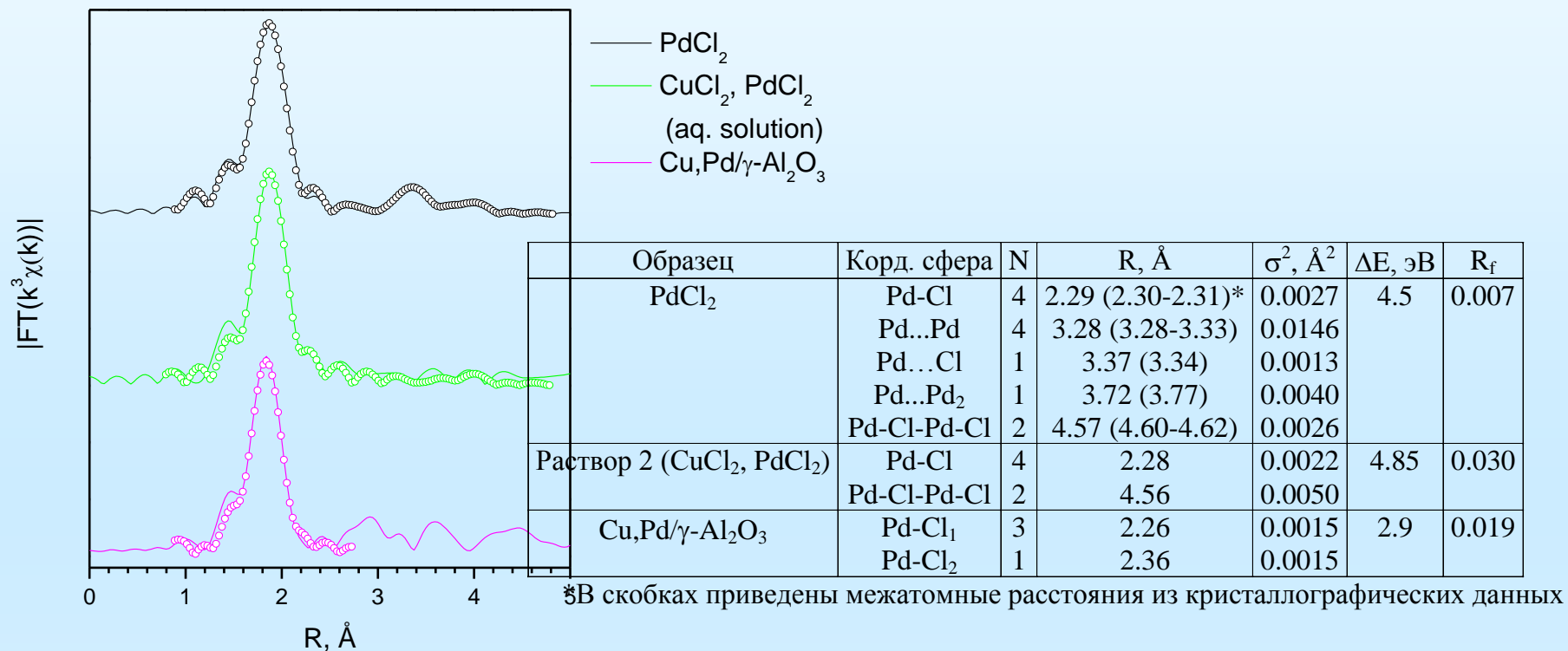
Генезис активных центров: EXAFS на К-крае меди

Образец	Корд. сфера	N	R, Å	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$\Delta E, \text{эВ}$	R_f
CuCl ₂ ·2H ₂ O	Cu-O	2	1.95 (1.94)*	0.0045	2.5	0.030
	Cu-Cl	2	2.27 (2.28)	0.0035		
	Cu...Cl	2	2.86 (2.93)	0.0148		
Раствор 1 (CuCl ₂)	Cu-O _{eq}	4	1.97	0.0043	0.6	0.021
	Cu-O _{ax}	2	2.29	0.0210		
Раствор 2 (CuCl ₂ , PdCl ₂)	Cu-O _{eq}	4	1.97	0.0044	0.7	0.018
	Cu-O _{ax}	2	2.30	0.0203		
Cu/γ-Al ₂ O ₃	Cu-O ₁	2	1.99 (1.98)	0.0026	0.4	0.016
	Cu-O ₂	3	2.05 (2.11)	0.0266		
	Cu...Cl	1	2.85 (2.79)	0.0065		
	Cu...Cu ₁	4	3.09 (3.06)	0.0186		
	Cu...Cu ₂	2	3.47 (3.41)	0.0093		
Cu,Pd/γ-Al ₂ O ₃	Cu-O ₁	2	1.99 (1.98)	0.0028	1.2	0.016
	Cu-O ₂	3	2.09 (2.11)	0.0400		
	Cu...Cl	1	2.89 (2.79)	0.0072		
	Cu...Cu ₁	4	3.09 (3.06)	0.0157		
	Cu...Cu ₂	2	3.47 (3.41)	0.0116		

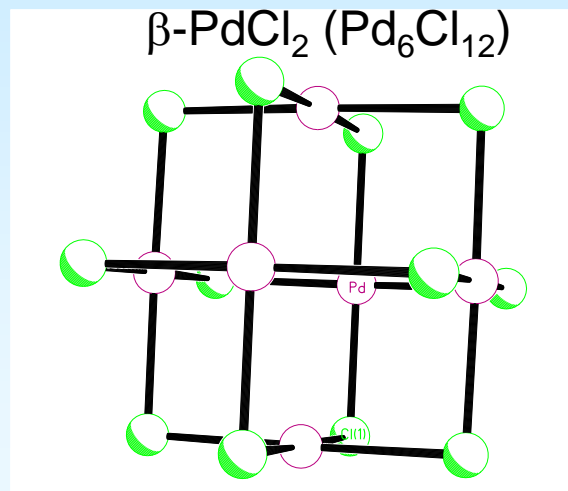
*В скобках приведены межатомные расстояния из кристаллографических данных



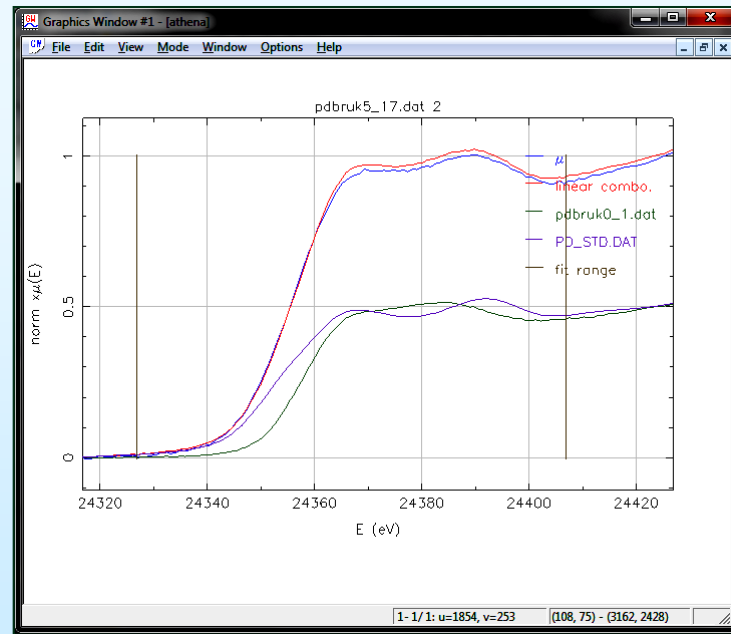
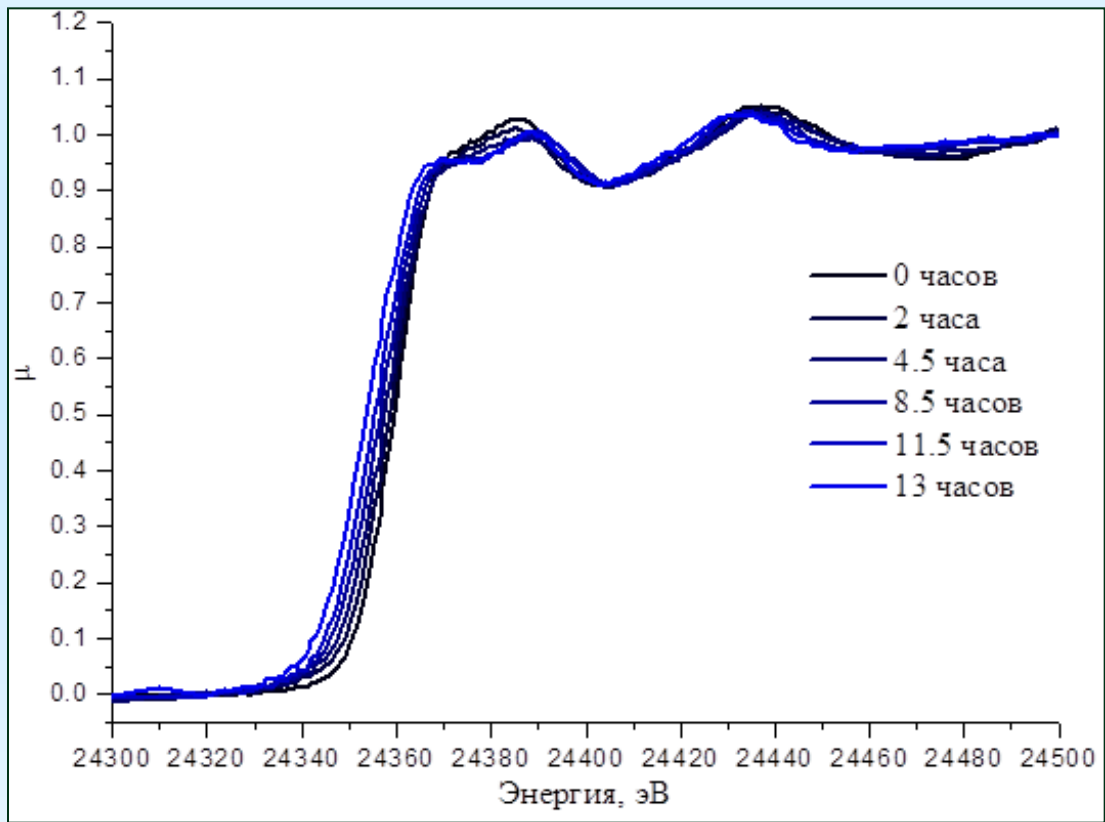
Генезис активных центров: EXAFS на К-крае палладия



Наиболее вероятно, палладий сорбируется на γ -Al₂O₃ из водного раствора PdCl₂ в виде изолированных плоско-квадратных катионов [PdCl₄]²⁻. Специфических взаимодействий Cu...Pd не проявляется



In-situ восстановление в атмосфере влажного CO (при КТ): Pd XANES



Athena

File Edit Group Values Plot Mark Data Merge Analysis Settings Help

Linear combination fitting

Unknown: pdbruk5_17.dat 2

Fitting range: -30 to 50 Plot components?

Fitting space: norm(E) deriv(E) chi(k) Plot difference?

Standards	weight	e0	fit?	req.
1: pdbruk0_1.dat	0.501	-1.855	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2: PD_STD.DAT	0.499	0.958	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
3: None	1	0	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Options:

- Add a linear term after e0
- Weights between 0 & 1
- Force weights to sum to 1
- All standards use same e0

Use marked groups

Add noise 0 to data

Use at most 4 standards

Operations:

- Fit this group
- Fit all combinations
- Fit marked groups
- Write a report
- Marked fits report
- Plot data + sum
- Plot data + sum in R
- Make fit group
- Make difference group

Document section: Linear combination fitting

Return to the main window

Linear combination fitting pdbruk5_17.dat 2 in norm(E) ... done!

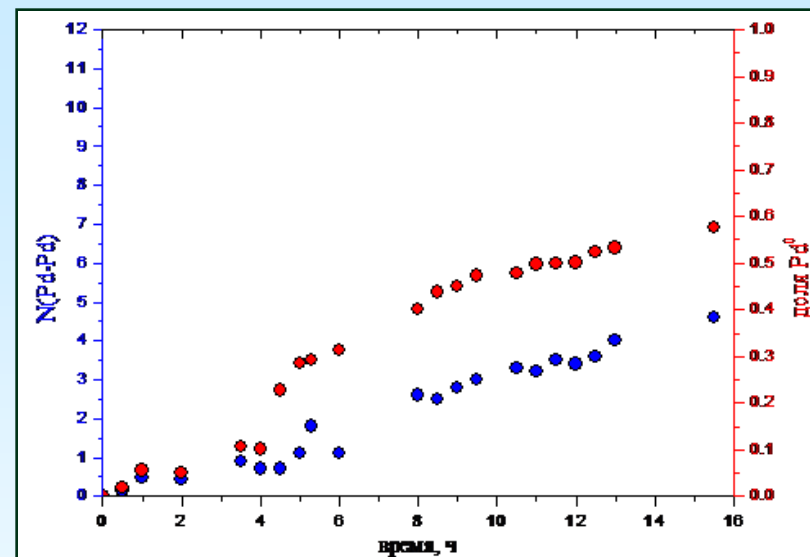
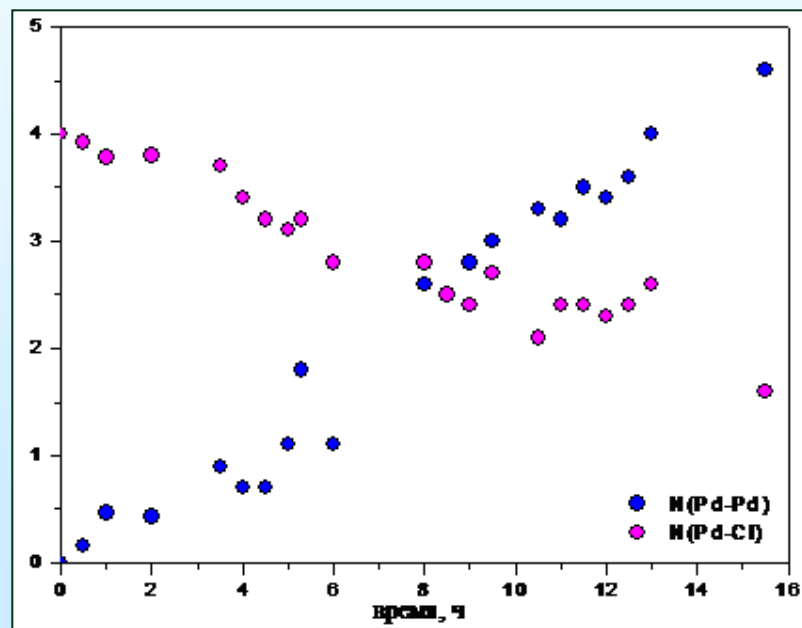
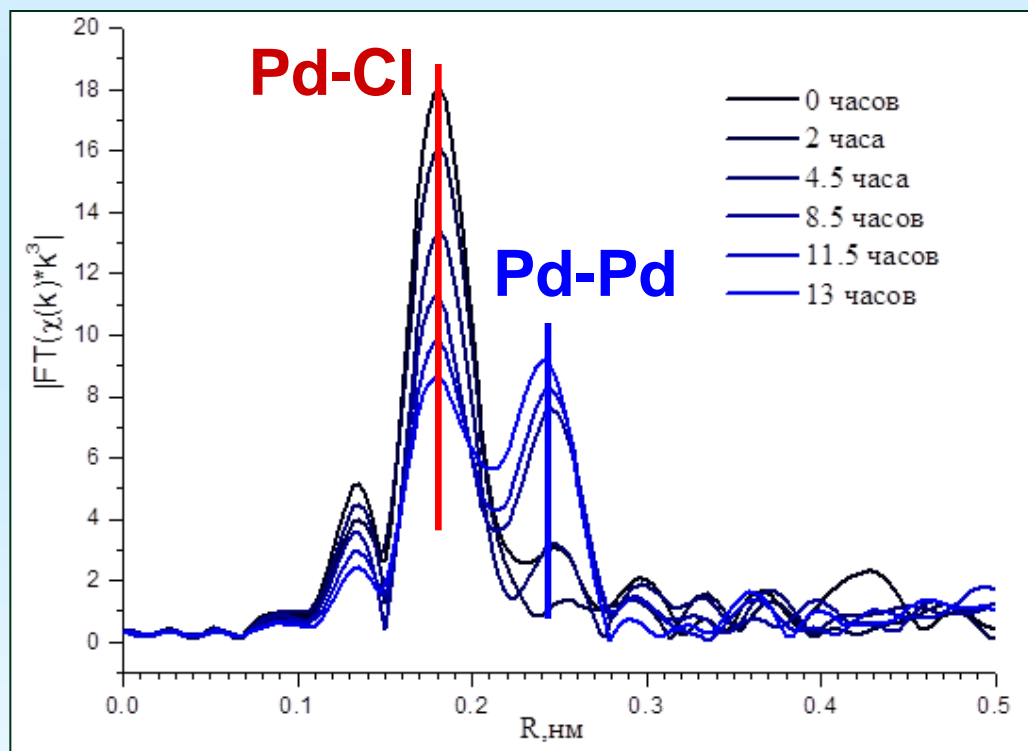
Plotting options:

- $\mu(E)$
- background
- pre-edge line
- post-edge line
- Normalized
- Derivative

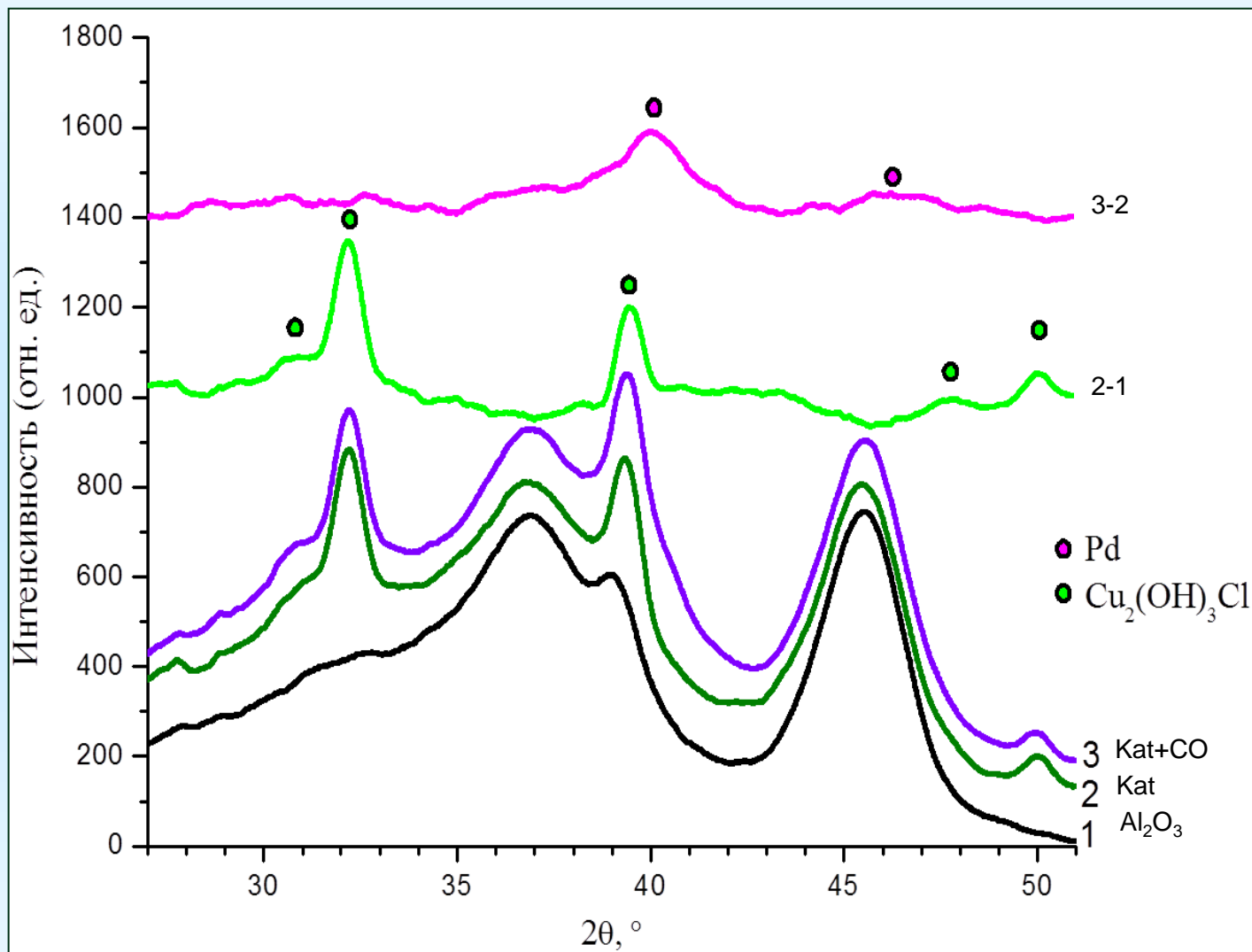
Emin: -40 Emax: 70

46-я Школа ПИЯФ по ФКС, 12-2012, Ленинградская обл

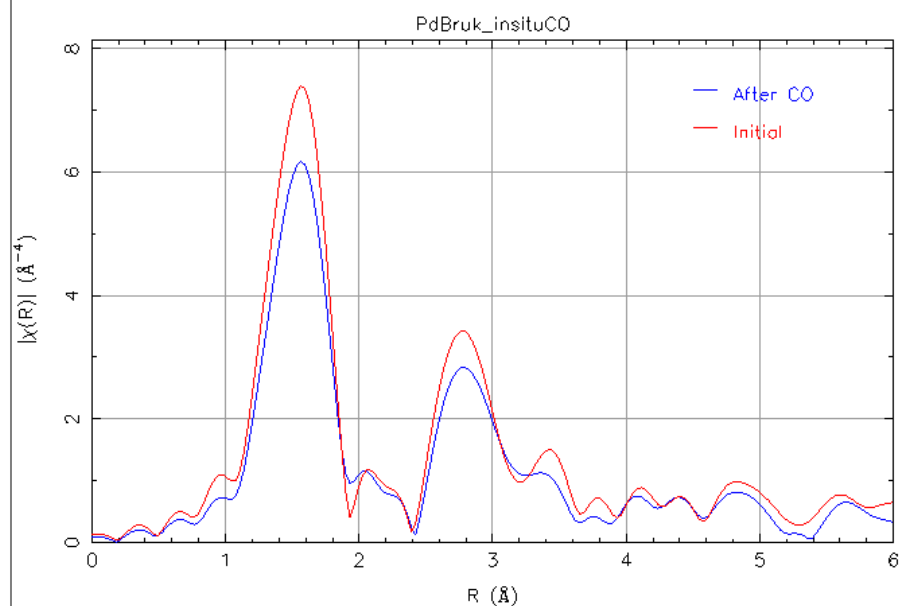
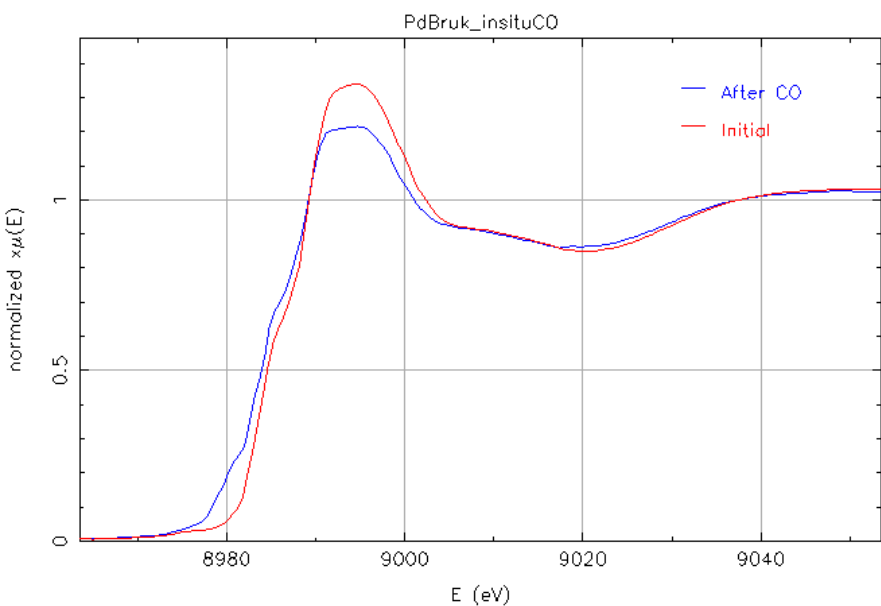
In-situ восстановление в атмосфере влажного CO (при КТ): Pd EXAFS



In-situ восстановление в атмосфере влажного CO (при КТ): XRD



In-situ восстановление в атмосфере влажного CO (при КТ): Cu XANES и EXAFS



Химической модификации $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ подвергается не более 10-15% всей меди в образце (пространственная близость и влияние Pd)

Оптически прозрачные магниты

*(И.С. Эдельман, В.Н. Заблуда, ИФ СО РАН,
Красноярск)*

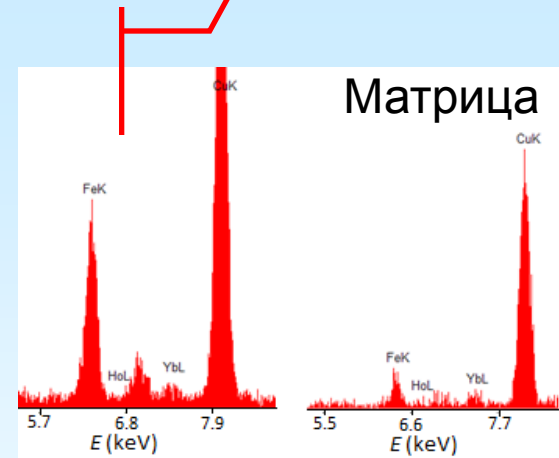
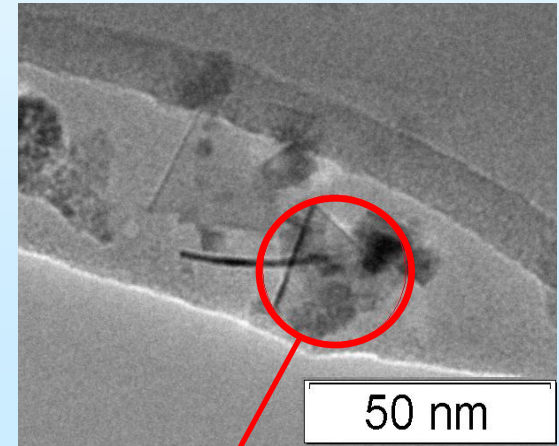
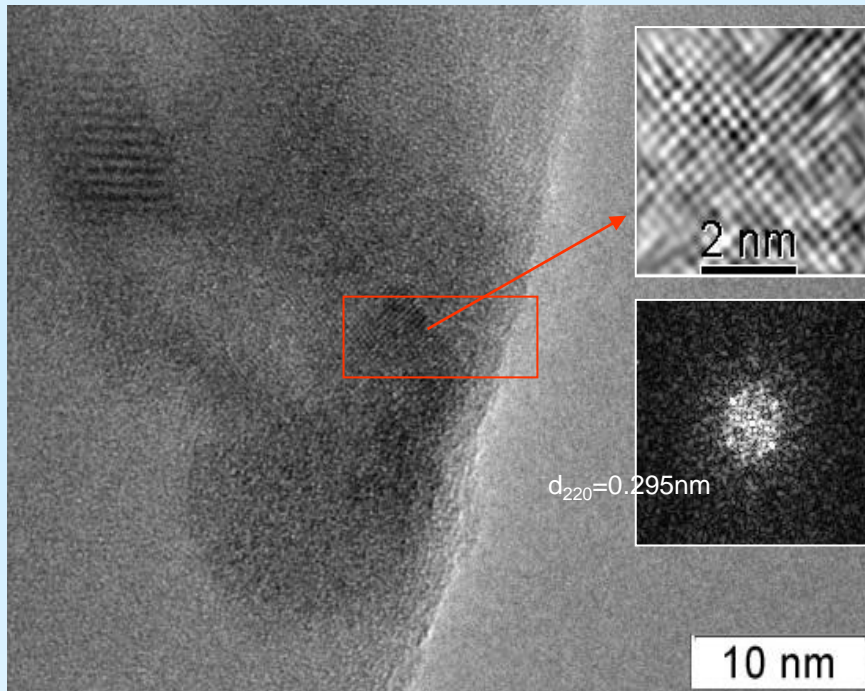
Объекты исследования

Стекло
($K_2O-Al_2O_3-GeO_2-B_2O_3$) \longrightarrow Растворение
3% Fe +0.3-2%REE \longrightarrow Закалка \longrightarrow Отжиг

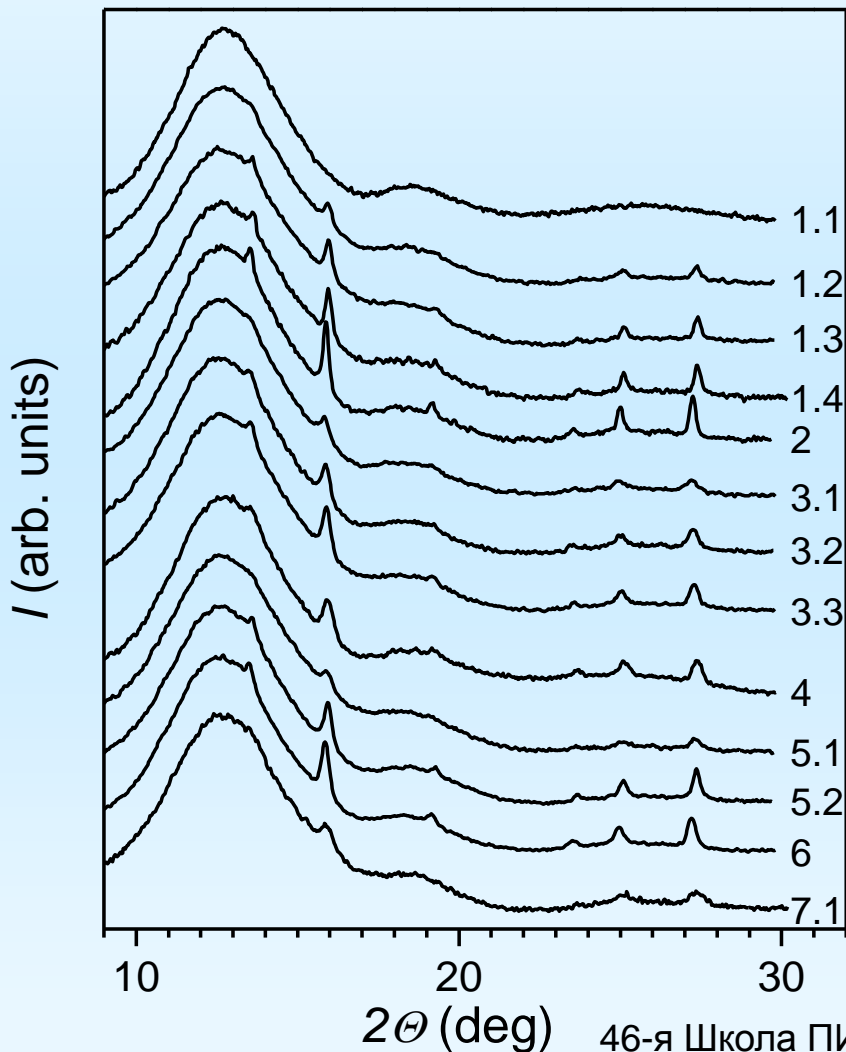
Sample	Additives, mass % *	Heat treatment regime	
		Temperature, °C	Time, h
1.1		as-prepared	-
1.2	Dy ₂ O ₃ (1.65)	600	2
1.3		560	16
1.4		600	16
2	Er ₂ O ₃ (1.69) + Tb ₂ O ₃ (0.35)	560	16
3.1	Ho ₂ O ₃ (1.67)	520	18
3.2		560	16
3.3		560	48
4	Tb ₂ O ₃ (1.62)	560	16
5.1	Gd ₂ O ₃ (1.4)+Ho ₂ O ₃ (0.3)	520	16
5.2		560	16
6	Yb ₂ O ₃ (1.05)+Ho ₂ O ₃ (0.32)	560	48
7.1	Bi ₂ O ₃ (2.0)+Y ₂ O ₃ (1.0)	520	18
7.2		600	18

* All samples contain 3.0 mass % of Fe₂O₃

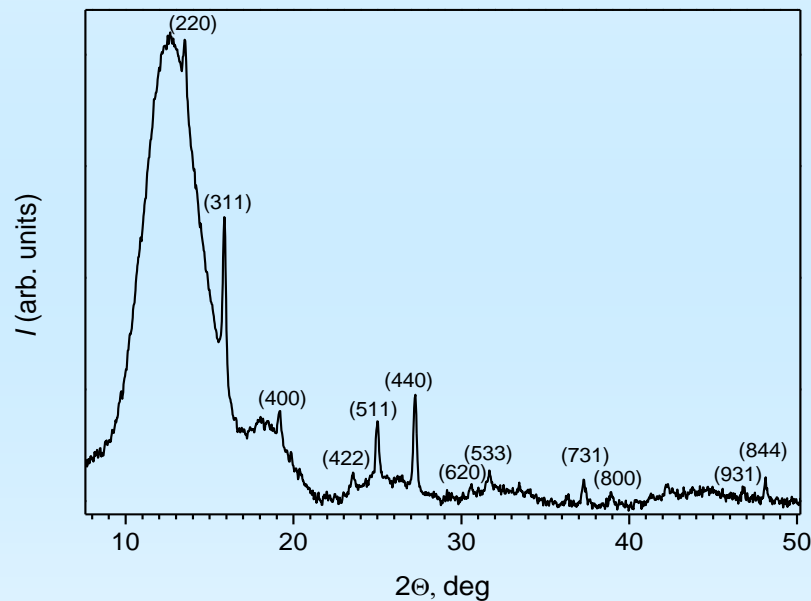
Структура отожденных стекол: ТЕМ



Структура отожденных стекол: XRD



Нанокристаллические выделения:
кубическая шпинель маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Параметр решетки и размер ОКР как функции состава

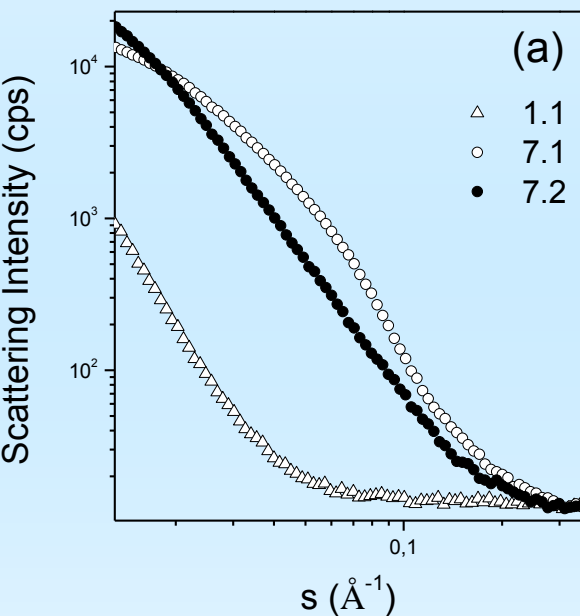
Sample	$A(\text{Å})$	$L(\text{Å})$
1.1	-	-
1.2	8.331	200
1.3	8.321	220
1.4	8.320	250
2	8.365	270
3.1	8.376	90
3.2	8.363	120
3.3	8.354	165
4	8.323	265
5.1	8.339	140
5.2	8.330	200
6	8.375	160
7.1	8.328	80

Увеличение температуры и продолжительности отжига приводит к росту ОКР

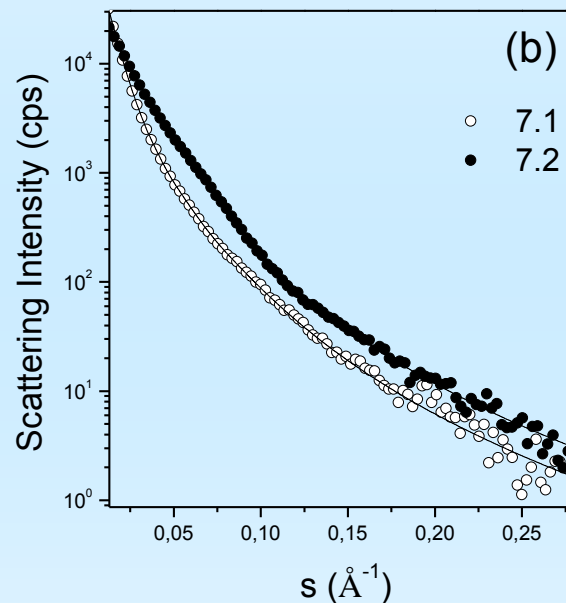
Есть зависимость от типа иона REE и концентрации легирующей добавки

Структура отоженных стекол: SAXS

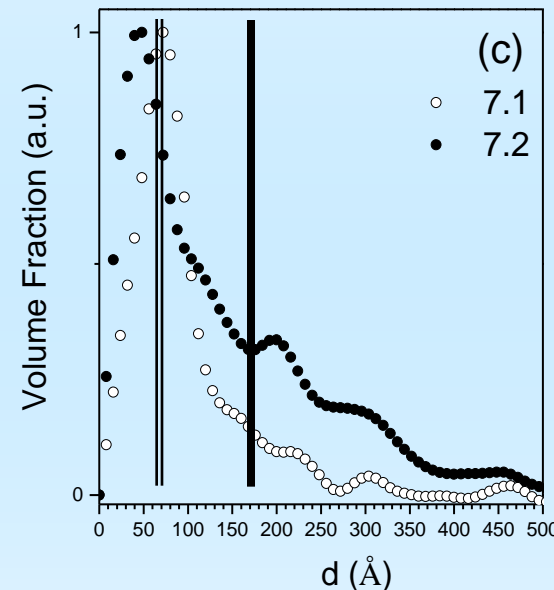
Исходные данные



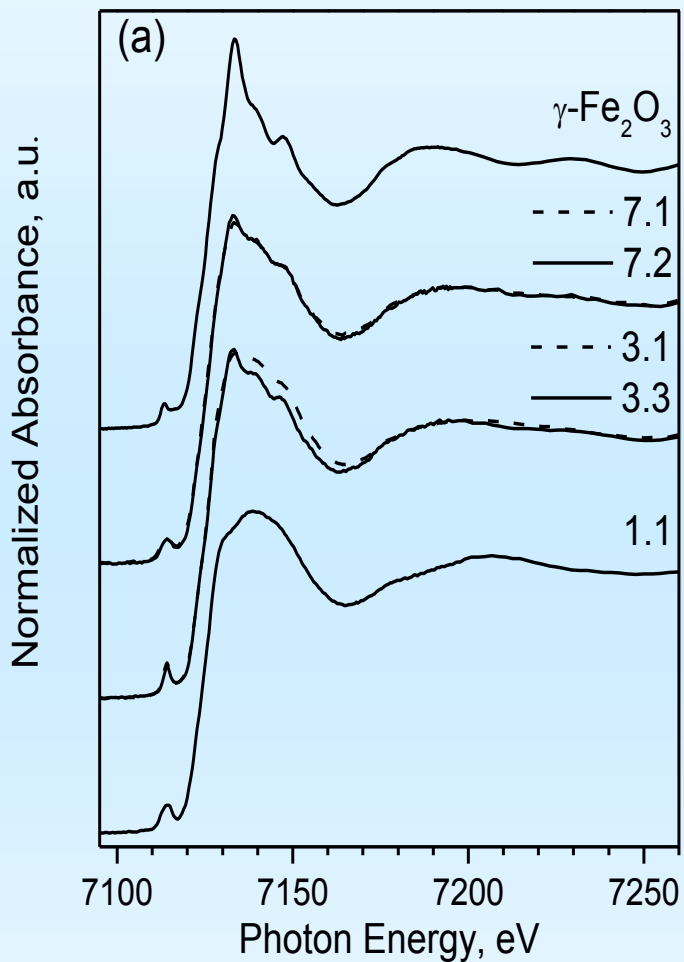
Разностные кривые
«Отожж. стекло – исх. стекло»



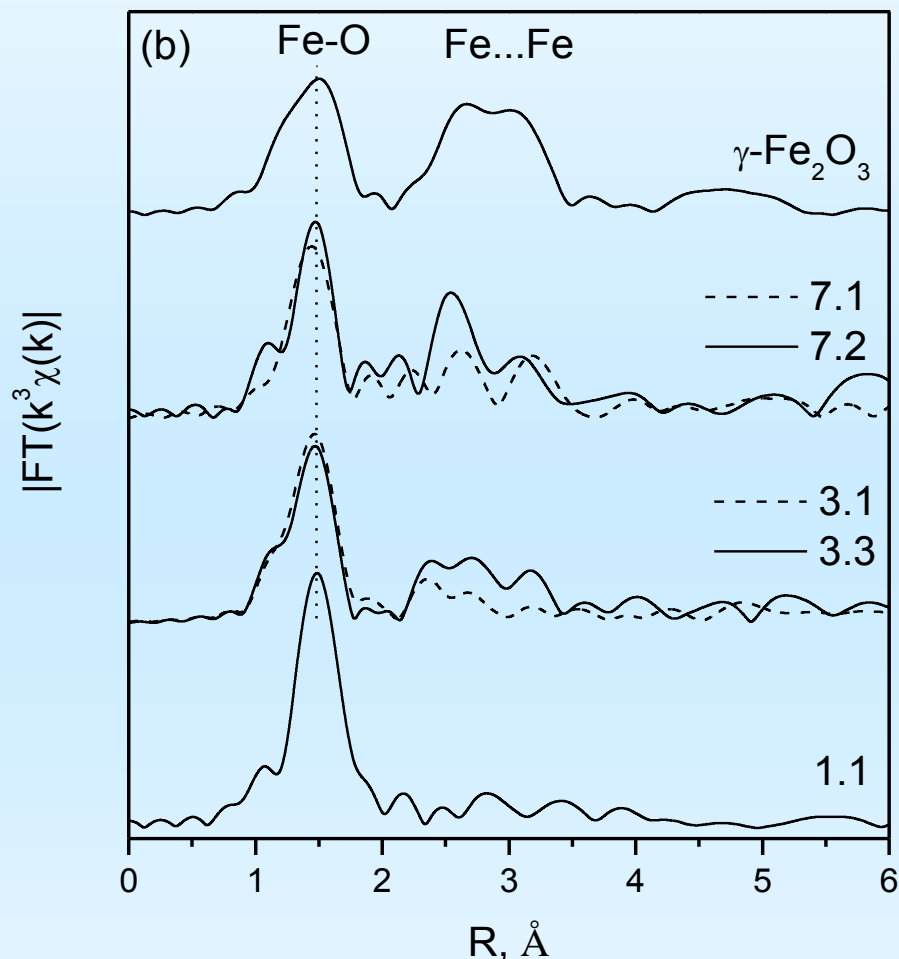
Распределение
частиц по размерам



Структура отождженных стекол: Fe XANES & EXAFS

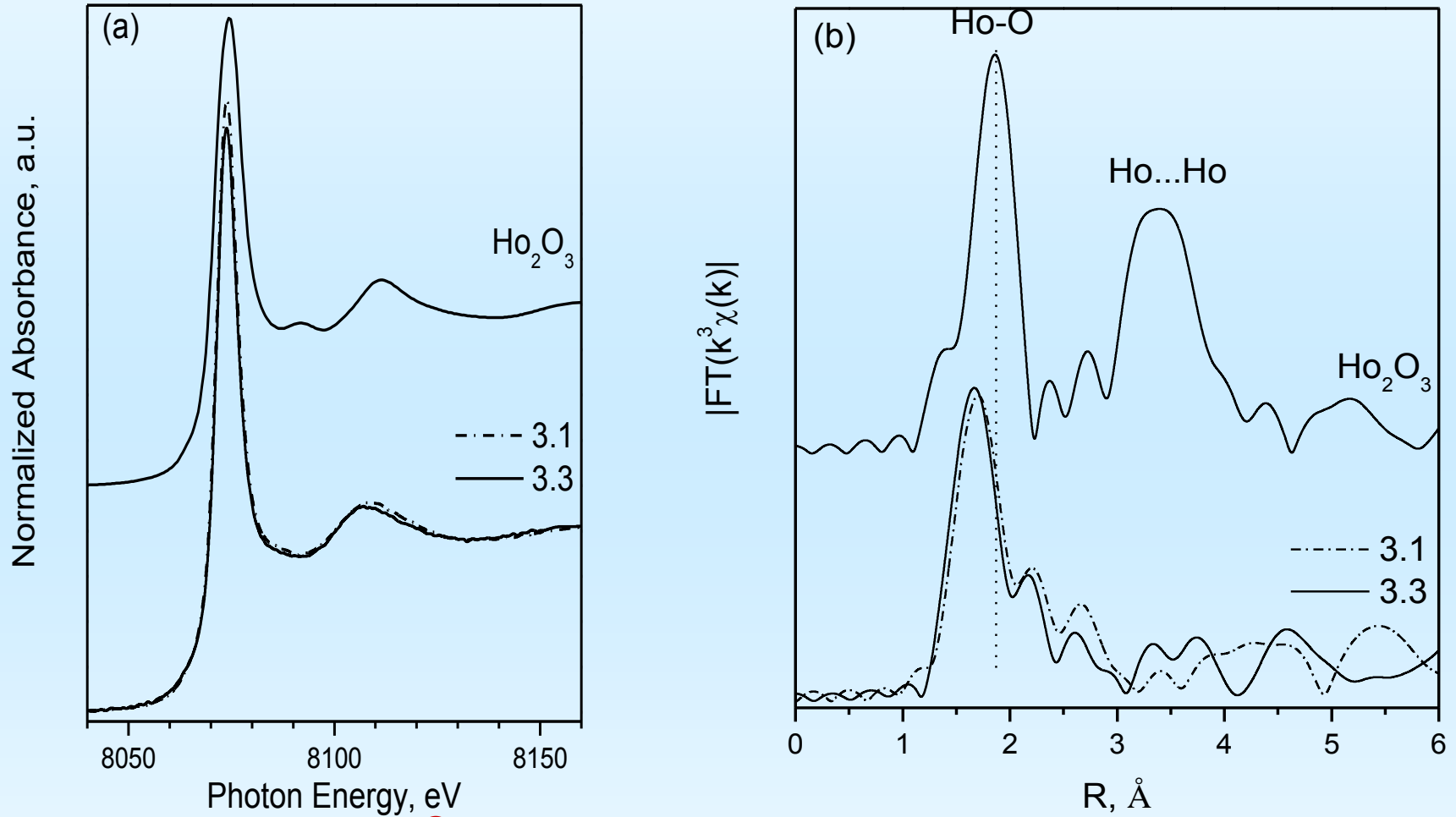


Приближение характера тонкой структуры спектра к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Появление и рост второй координационной сферы Fe...Fe

Структура отожденных стекол: REE XANES & EXAFS



Отсутствие выраженных изменений

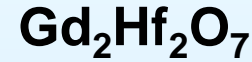
Нейтрон-поглощающие керамические материалы для корпусов ядерных реакторов

(В.В.Попов, В.Ф. Петрунин, А.П. Менушенков НИЯУ МИФИ)

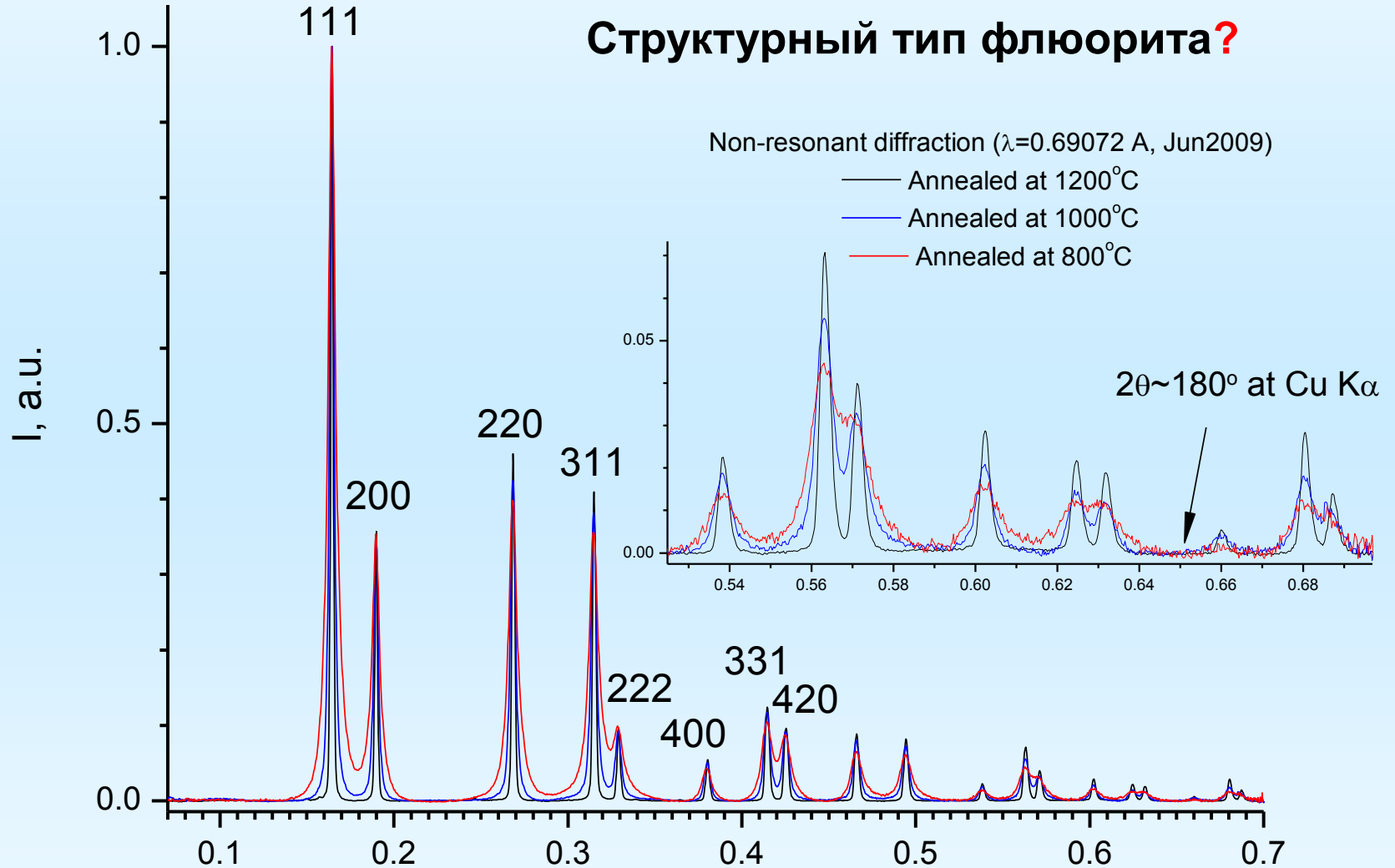
Золь-гель синтез и контролируемое укрупнение кристаллитов $Gd_2Hf_2O_7$, $DyHfO_5$



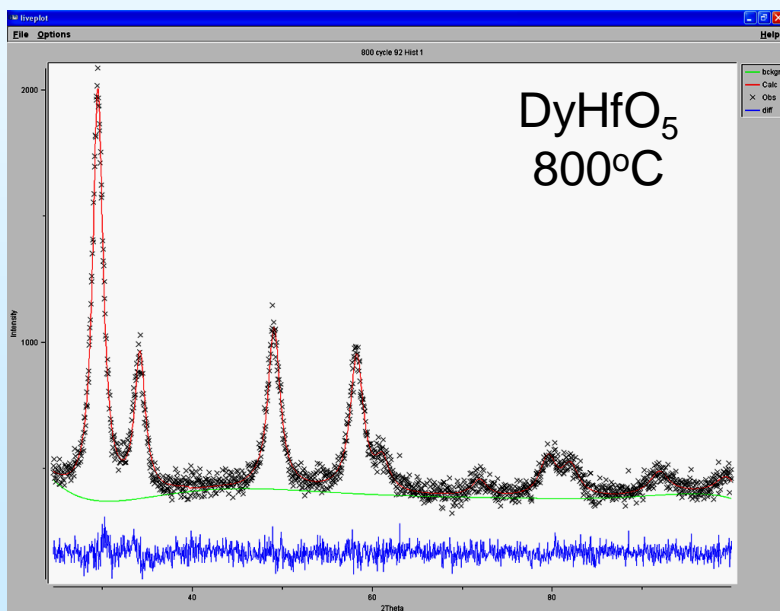
Влияние температуры отжига на размер кристаллитов



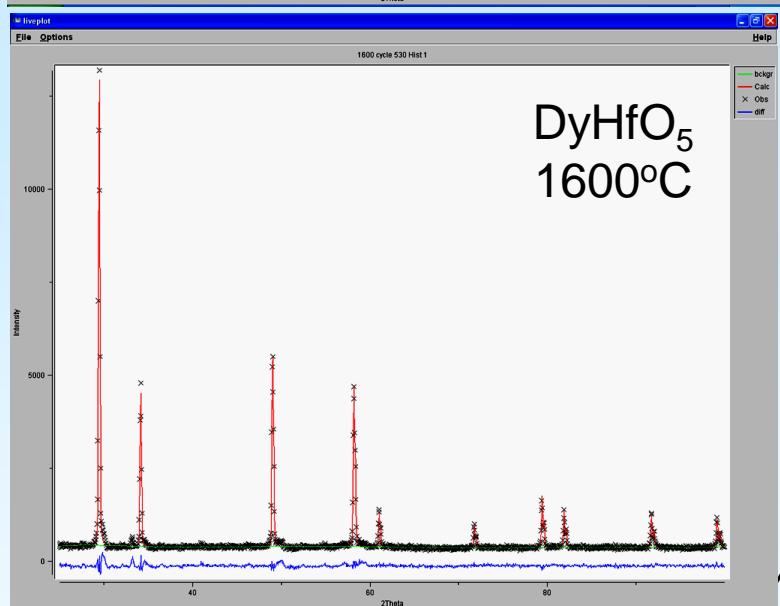
Структурный тип флюорита?



Оценка размера ОКР из полнопрофильного анализа



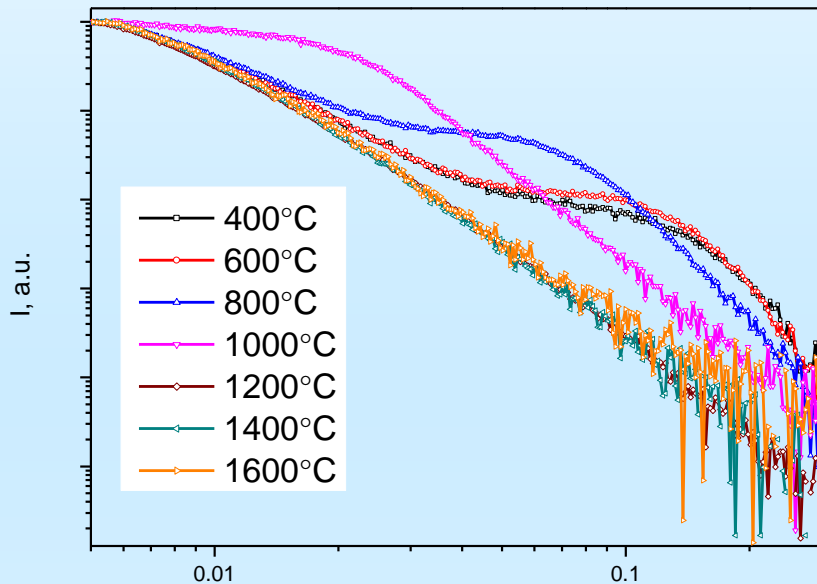
$Gd_2Hf_2O_7$	$a, \text{Å}$	ОКР, нм	Микронапряжения, %
	~ 5.25	-	-
600°C	5.236(2)	7	0.8
800°C	5.2317(8)	12	1.1
900°C	5.2364(6)	18	1.2
1000°C	5.2396(3)	35	0.8
1200°C	5.2505(2)	160	0.3



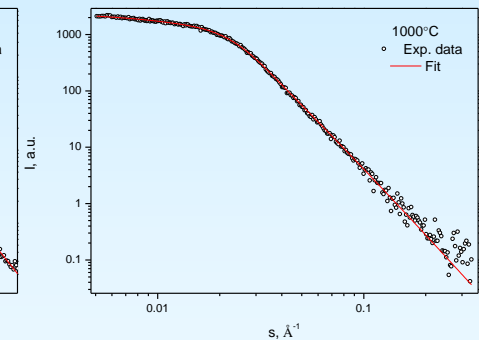
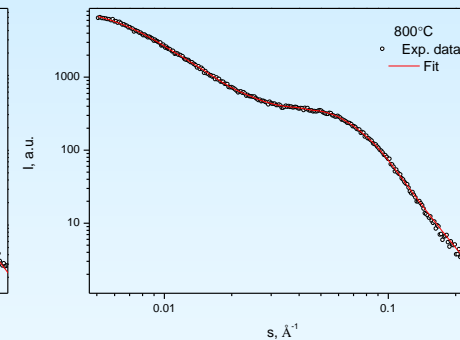
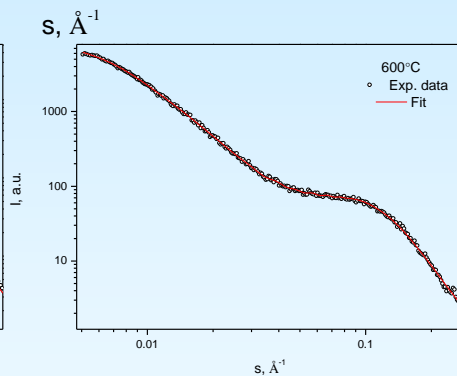
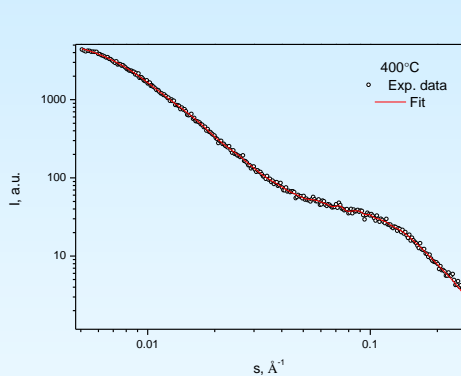
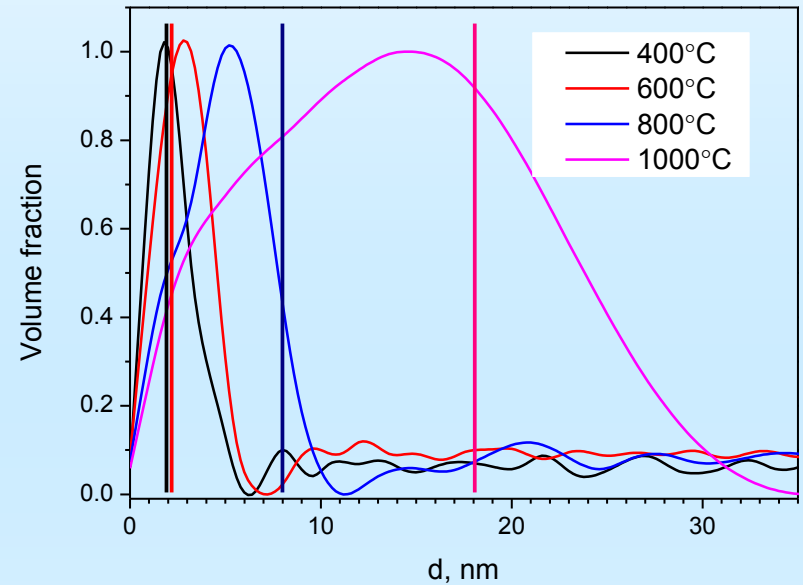
$DyHfO_5$	$a, \text{Å}$	ОКР, нм	Микронапряжения, %
400°C	~ 5.25	<2	-
600°C	~ 5.25	<2	-
800°C	5.258(2)	8	1.6
1000°C	5.2570(6)	18	0.6
1200°C	5.2602(2)	62	0.3
1400°C	5.2604(1)	270	0.1
1600°C	5.2622(1)	330	<0.1

Оценка размера частиц из SAXS

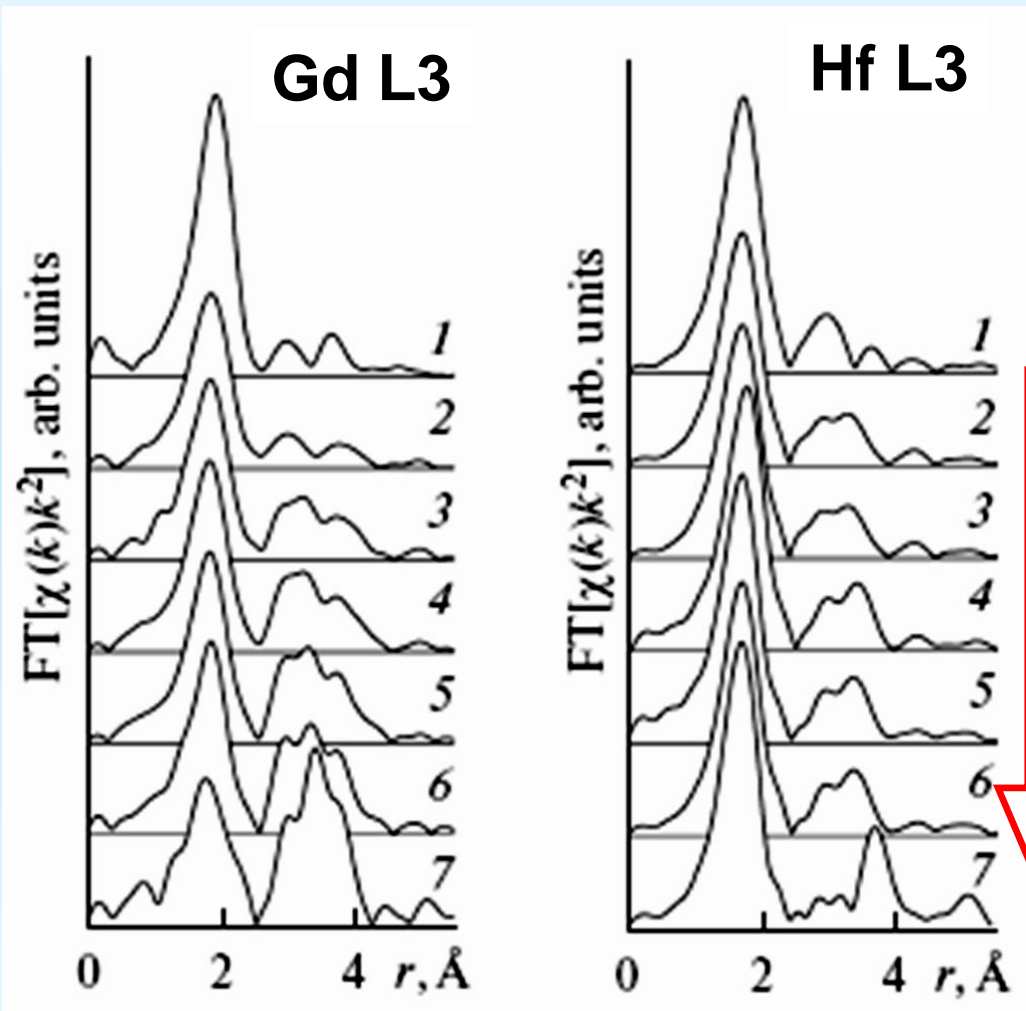
Сопоставление экспериментальных кривых



Распределение неоднородностей эл. плотности по размерам



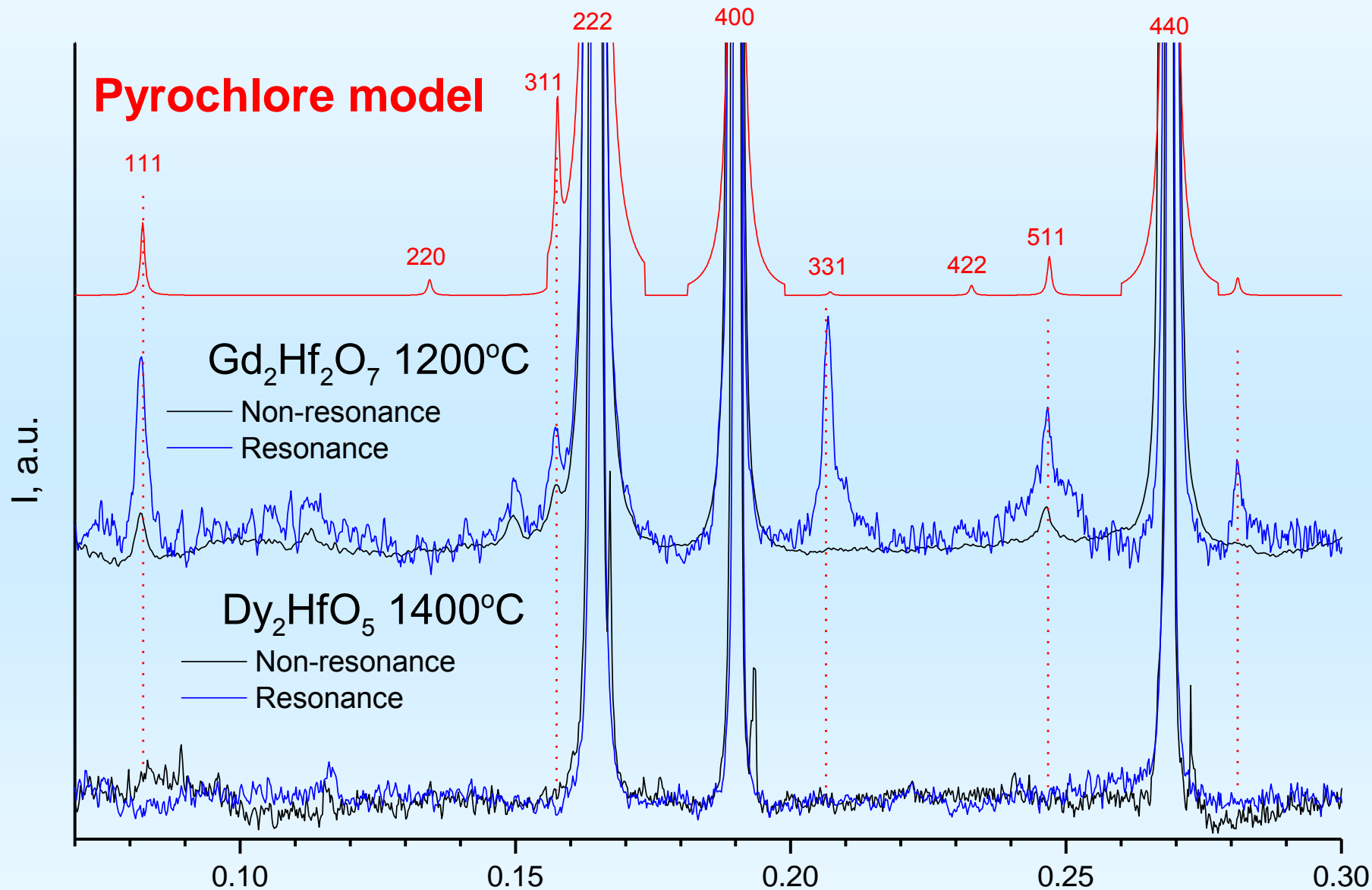
Данные EXAFS для $Gd_2Hf_2O_7$



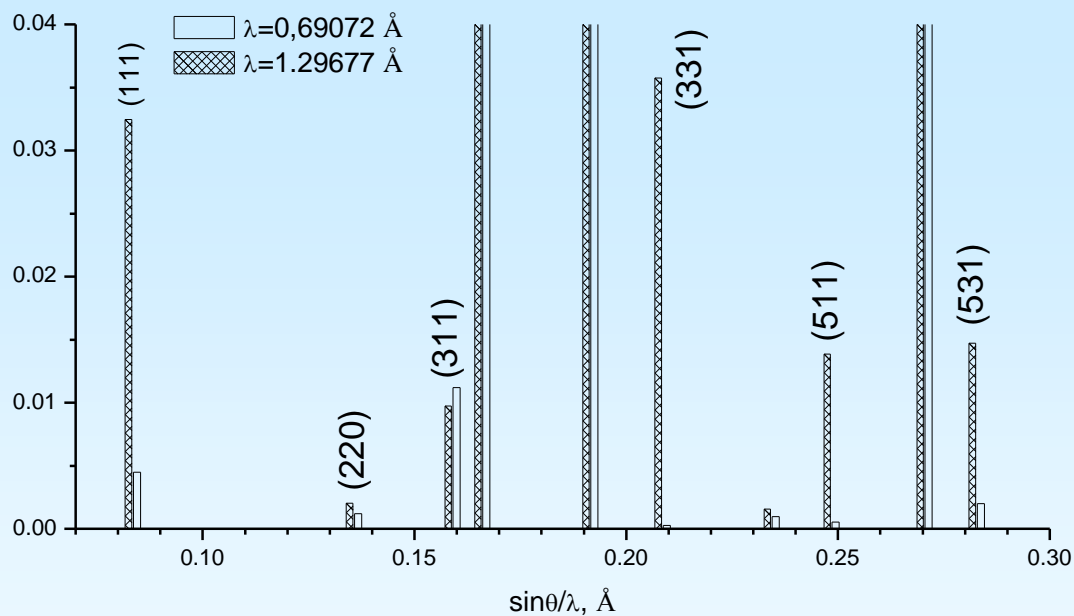
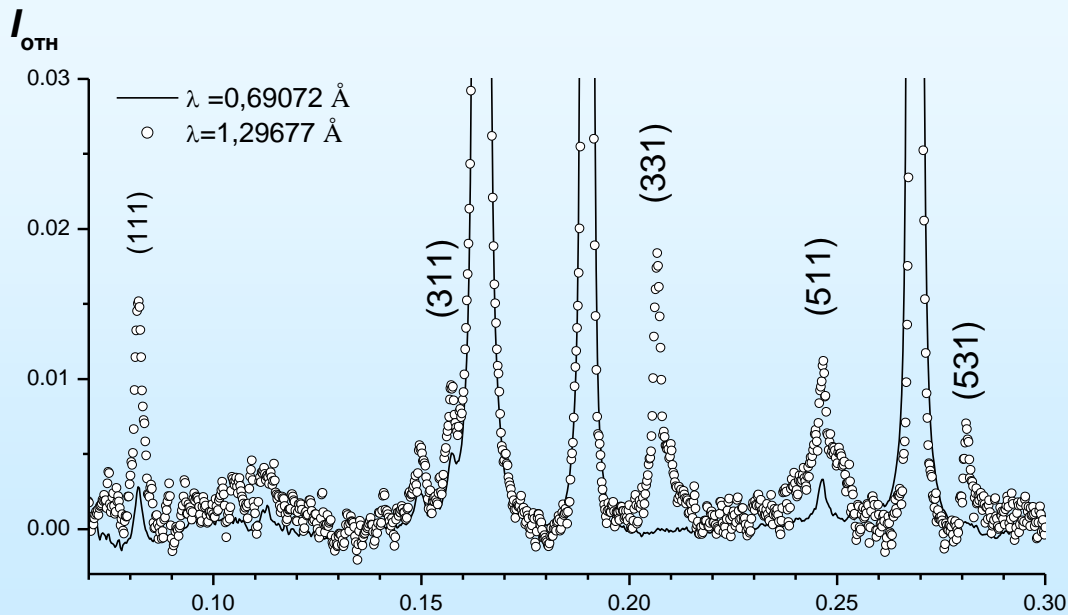
Gd-O ~2.4 Å
Hf-O ~2.1 Å

**Для
разупоряд.
Флюоритной
структуры
M-O 2.27 Å**

Аномальная (резонансная) дифракция



Прямой учет аномально-дисперсионных поправок



Выводы

- Синхротронное излучение – мощный инструмент структурной диагностики сложных слабоупорядоченных материалов
- Станция «Структурное материаловедение» в числе других станций КИСИ готова к проведению рутинных исследований (и обладает уникальными в масштабах России опытом и техническими возможностями)
- Мы открыты к сотрудничеству с любыми группами как в вопросах проведения измерений, так и реализации новых методик / модернизации оборудования

Лаборатория структурных исследований некристаллических материалов, Курчатовский НБИК-центр, НИЦ «Курчатовский институт»: Ольга Белякова, Алексей Велигжанин, Елена Гусева, Вадим Мурзин, Евгений Храмов, Альфред Чернышов, Александра Шуленина



Спасибо за внимание!

46-я Школа ПИЯФ по ФКС, 12-17 марта
2012, Ленинградская область