



散裂中子源通用 粉末衍射谱仪 (GPPD)

沈斐然 邓司浩 卢怀乐 郝嘉政 谭志坚 朱可夫 马强涛 陈洁 何伦华*

*Email : lhhe@iphy.ac.cn

2024.11.22

目录

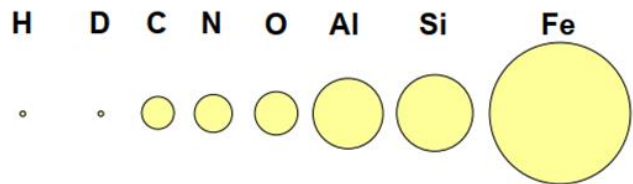
1 ▶ 通用粉末谱仪(GPPD)简介

2 ▶ GPPD谱仪在材料研究中的应用

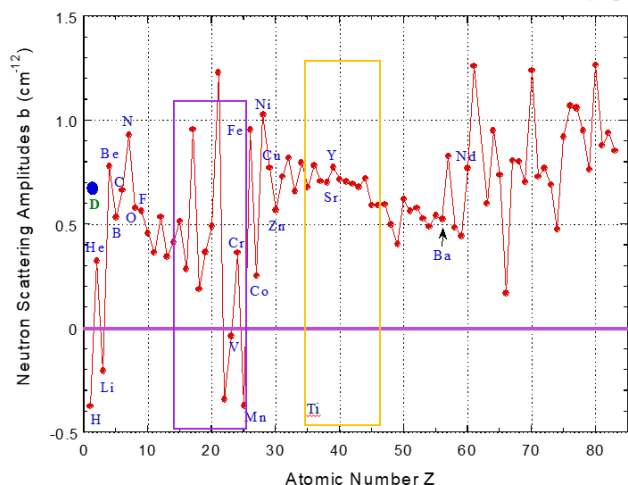
通用粉末谱仪(GPPD)简介-中子散射技术优势



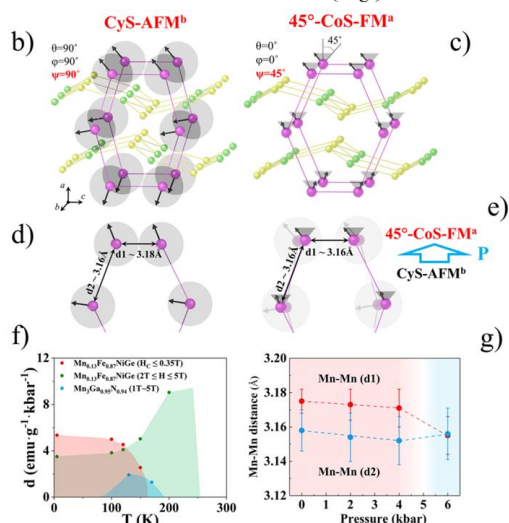
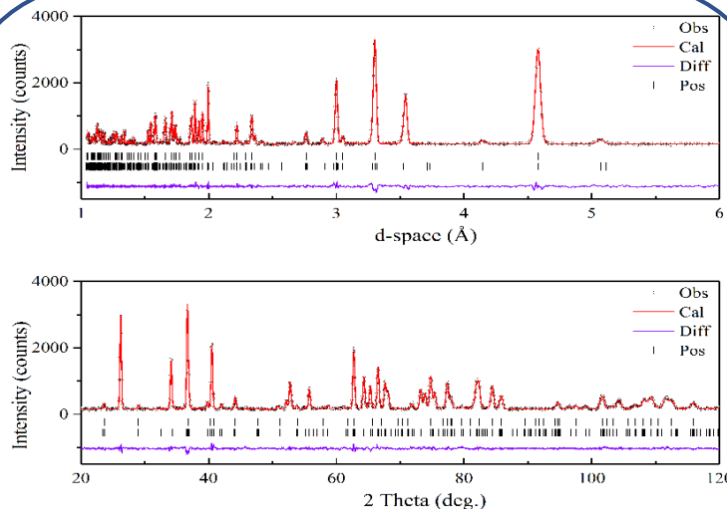
X射线散射截面随 Z^2 变化 ($Q = 0$)



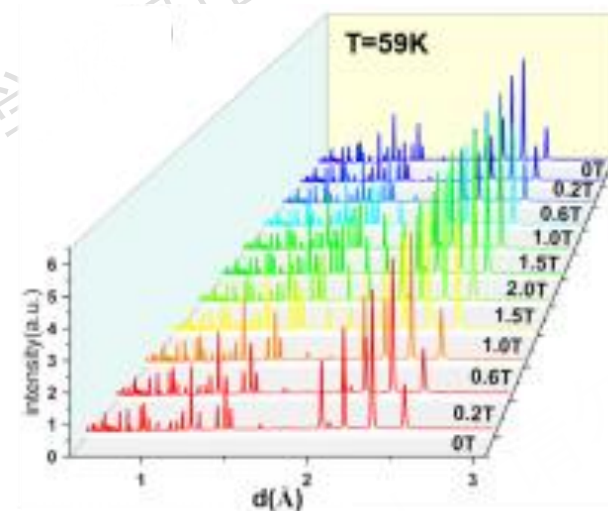
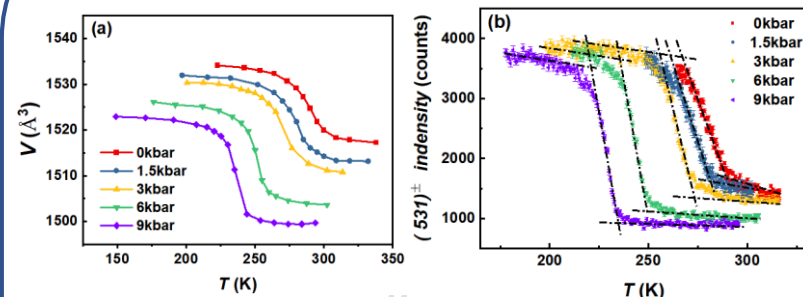
中子散射截面
随 Z 几乎没有系统变化规律



对 H、Li、C、N、O 等轻元素敏感，分辨近邻元素



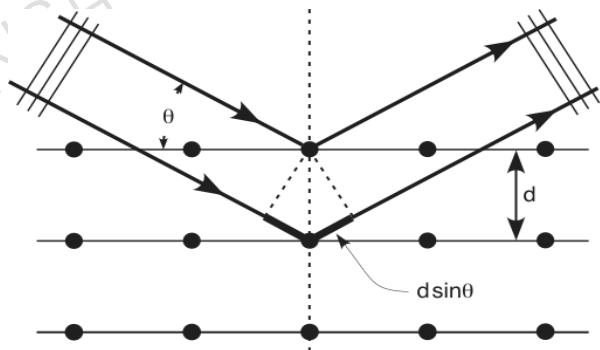
J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 6798–6804
具有天然磁矩，是研究磁结构的
唯一手段



具有极强的穿透性，复杂外场样品
环境下的原位表征

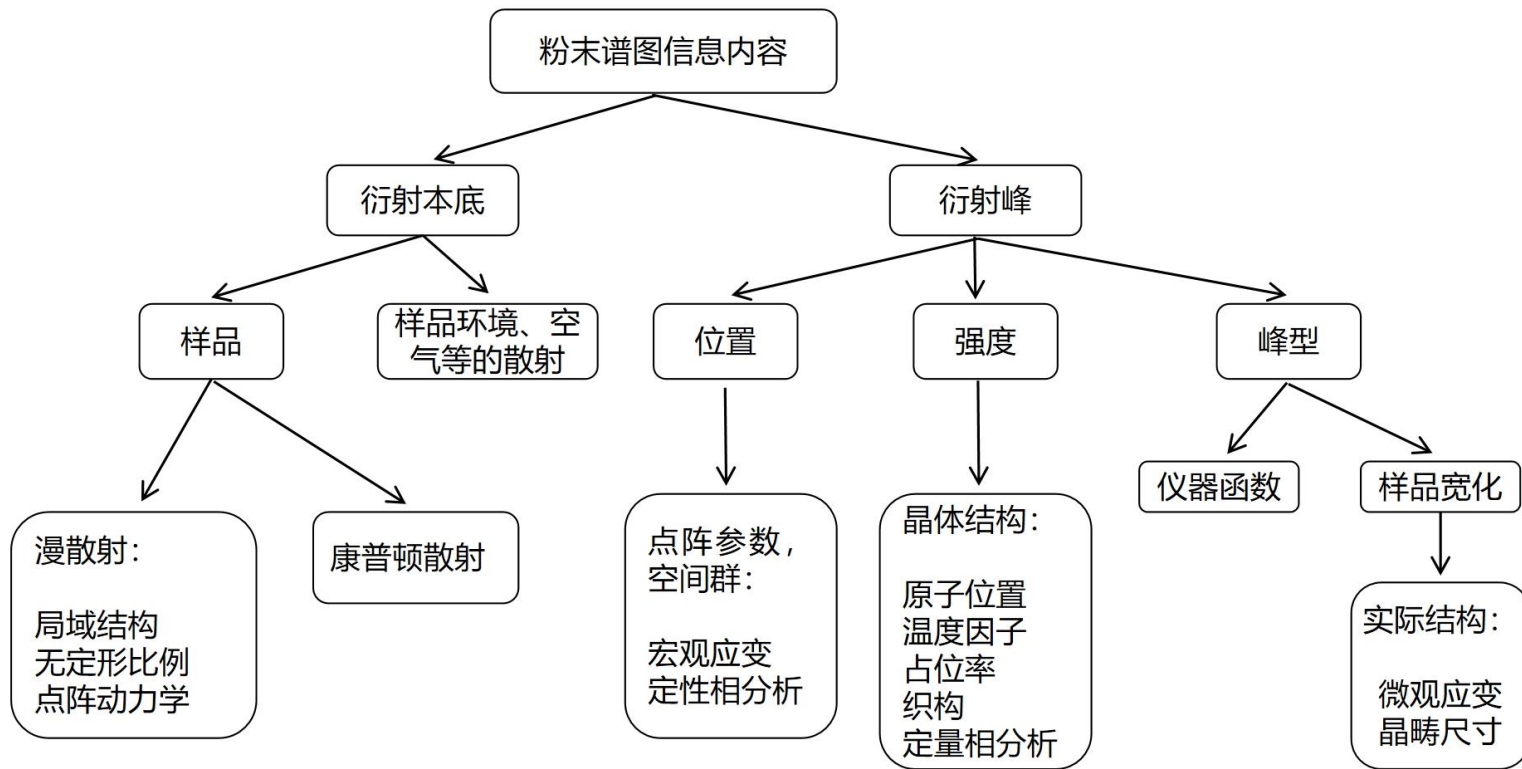
Bragg diffraction

$$2d\sin\theta = n\lambda$$



不同能量（速度）的中子具有不同的波长， $\lambda = h/mv$.

粉末衍射谱图可提供的一般信息内容



通用粉末衍射仪(GPPD) 现同时具备粉末衍射和先进应力/应变测试条件。

粉末衍射



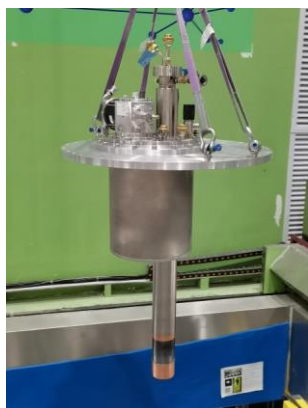
单杆/旋转杆



自动换样

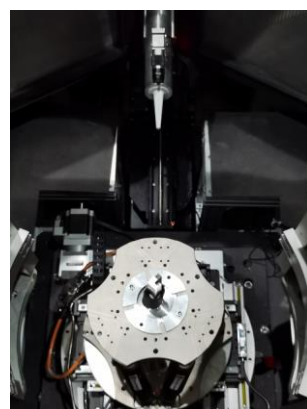


磁体环境



高/低温环境

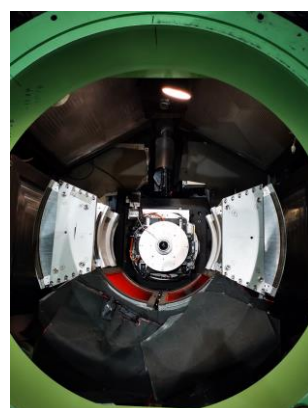
应力/应变测试



KB聚焦系统



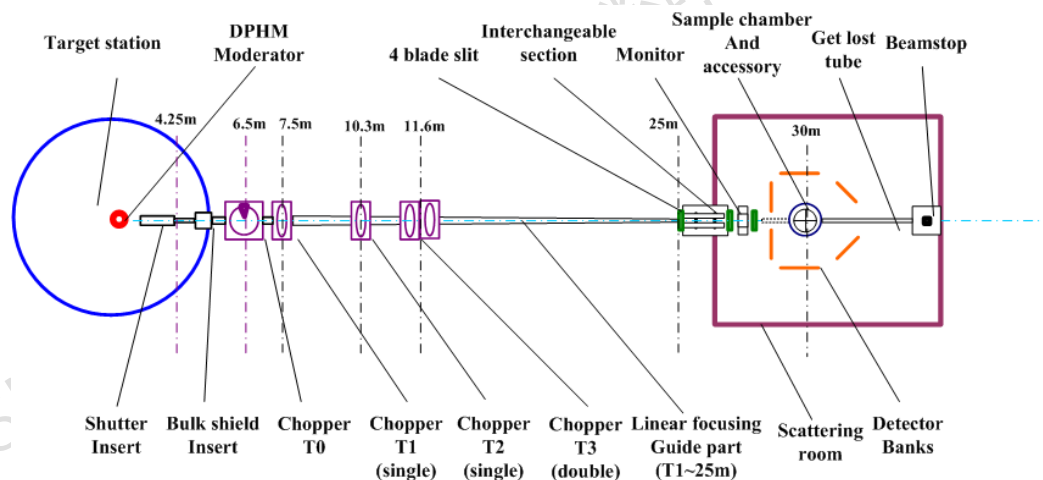
机械关节臂定位系统



六维台/重载台样品平台



通用粉末谱仪(GPPD)简介-中子粉末衍射系统



✓ 仪器最佳分辨率 $\Delta d/d$ 为 0.15%，达到**高分辨水平**。

Table 1
General specifications of GPPD.

Beamline	BL18
Moderator	Decoupled poisoned hydrogen moderator (20 K)
Bandwidth ($\Delta\lambda$)	4.8 Å (0.1–4.9 Å, 4–8.8 Å)
Max. Beam Size	40(h) × 20(w) mm ²
Best Resolution ($\Delta d/d$)	0.15% at $2\theta = 150^\circ$
Source to sample distance	30 m
Sample-detector distance ($2\theta = 150^\circ \pm 20^\circ$)	1.4 m
Sample-detector distance ($2\theta = 90^\circ \pm 20^\circ$)	2.0 m
Sample-detector distance ($2\theta = 30^\circ \pm 20^\circ$)	2.0 m



✓ 中子带宽为 4.8 Å，d 空间检测范围达到 **0.05 - 50.48 Å**，特别是可以表征具有**大磁胞的磁性材料的磁结构**。

Table 2

Detector giving the sizes for both installation and total array and the corresponding $d(Q)$ coverage.

Detector	Sizes (m ²) Installation/total array	λ (Å)	d (Å)	Q (Å ⁻¹)
Bank 1 ($2\theta = 150^\circ \pm 20^\circ$)	1.75/6.75	0.1–4.9 4–8.8	0.05–2.70 2.01–4.85	2.32–125.19 1.29–3.13
Bank 2 ($2\theta = 90^\circ \pm 20^\circ$)	2.25/5.25	0.1–4.9 4–8.8	0.06–4.27 2.44–7.67	1.47–102.94 0.82–2.57
Bank 3 ($2\theta = 30^\circ \pm 20^\circ$)	2.25/3.75	0.1–4.9 4–8.8	0.12–28.11 4.73–50.48	0.22–53.11 0.12–1.33

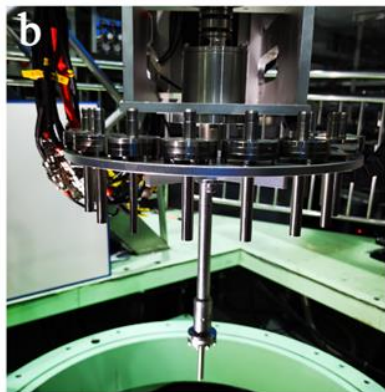
✓ 多种样品环境，满足**温度-磁场-压力场**等多场耦合的**原位中子衍射**表征条件。

✓ 优异的峰型及信噪比可用于**质量低至100毫克量级样品**的晶体结构和磁结构的测量分析，满足绝大多数先进材料**精细结构的高精度表征**。

通用粉末谱仪(GPPD)简介-GPPD测试条件



单杆/旋转杆



自动换样



CCR-05



CCR-03



CCR-04



MAG-01



HOT-02

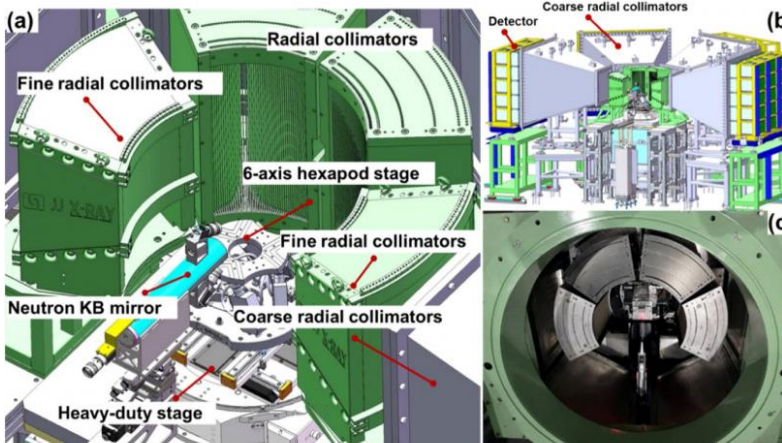


GP-01

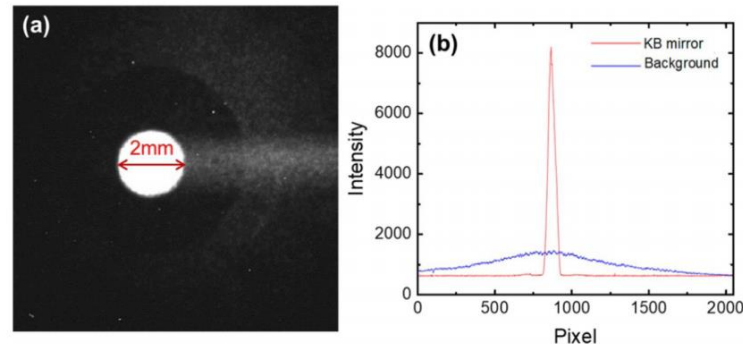
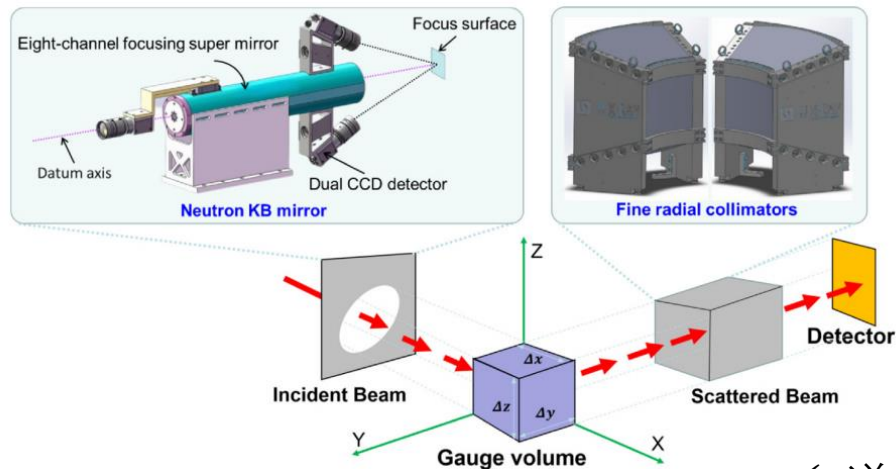
	Code	Name	Parameters
1	单杆/旋转杆	室温样品杆	室温
2	自动换样01/02		
3	CCR02	顶部装样低温恒温器	4.2-800K
4	CCR03		1.5-300K
5	CCR06		4.2-700K
6	CCR04	底部装样低温恒温器	4.2-300K
7	CCR05		5-500K
8	HOT02	高温炉	1000°C
9	MAG-01	超导磁体	9.0T,2-320K

CSNS中子学校内部资料, 请勿外传

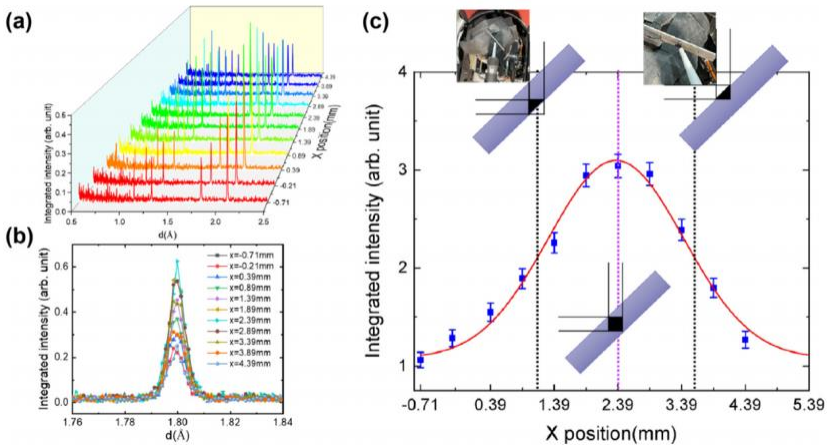
残余应力表征系统



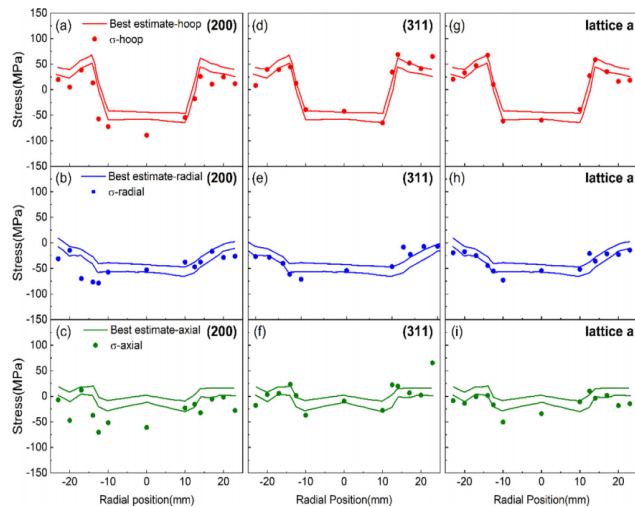
微区衍射体积定义



中子扫描定位



应力标样测试



✓ 谱仪具备分辨应力梯度分布的能力，分辨精度小于50MPa。

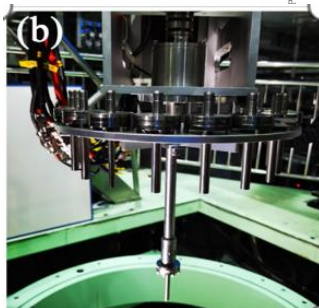
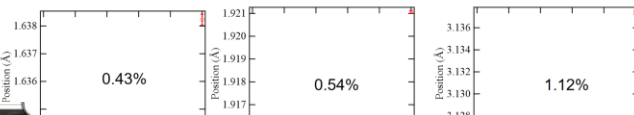
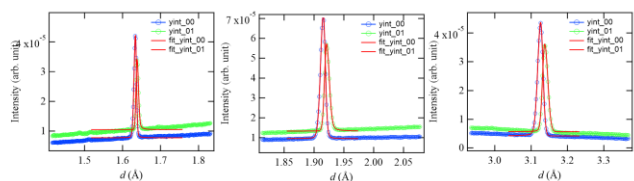
应力/应变测试参数

衍射测量体积	$\Phi 2 \times 2 \text{mm}^3$
	$\Phi 5 \times 2 \text{mm}^3$
	$2 \times 2 \text{mm}^3$
	$1 \times 5 \text{mm}^3$
样品定位精度	$\pm 0.5 \text{mm}$
KB镜聚焦中子增益倍数	~10倍
应力/应变分辨率 ($\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$)	50MPa/100 $\mu\varepsilon$

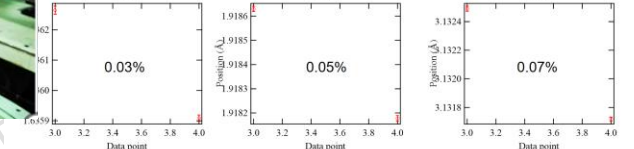
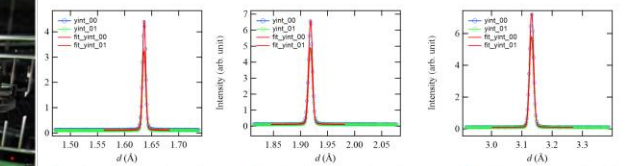
通用粉末谱仪(GPPD)简介-GPPD谱仪性能评估和优化工作



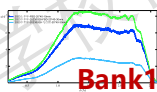
不同打靶功率、样品环境下背底、样品中心位置调试及分析



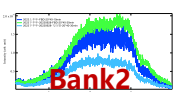
自动换样



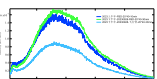
不同测试条件样品中心位置调试对比



Bank1

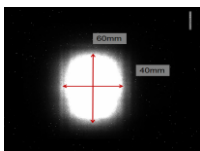


Bank2

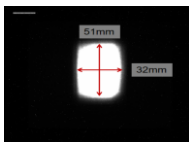


Bank3

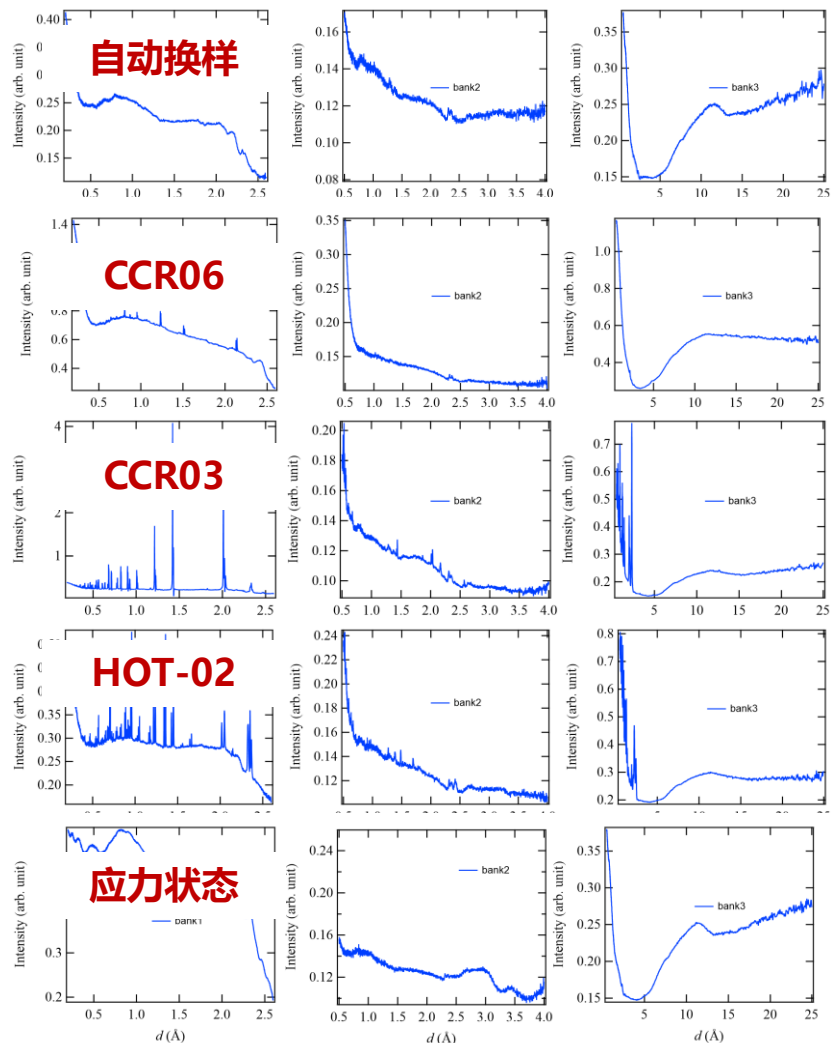
谱仪背底优化



出射端中子CCD成像



添加飞行管后出射端中子CCD成像



不同测试条件背底调试对比

请勿外传

仪器参数标准化

Zero不能修

$$T_{ph} = DIFC d_p + DIFA d_p^2 + ZERO.$$

The three parameters DIFC, DIFA and ZERO are characteristic of a given counter bank on a TOF powder diffractometer. The values of these constants as used in GSAS yield TOF in μsec . DIFC may be calculated with good precision from the flight paths, diffraction angle, and counter tube height by use of the de Broglie equation.

GSAS手册中指出了DIFC DIFA ZERO的由来, 但是并没有明确在精修用户数据时, Zero是否要修? **修了ZERO的 χ^2 值更小!**

T(K)	Zero		Refine-Rwp		Zero	Fix-Rwp
5	-7.1033	0.5036	4.6		3.897	5.76
100	-7.7053	0.496	4.44			5.64
200	-9.1573	0.7216	6.63			9
300	-9.5563	0.5809	5.33			7.31

精修Zero 固定zero

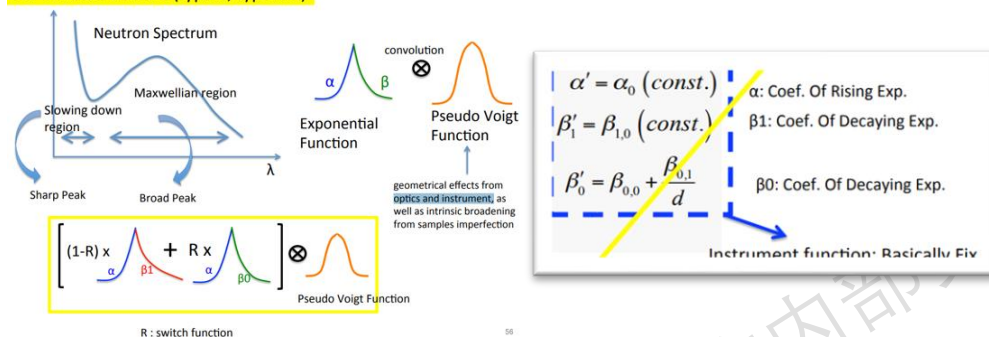
一般认识:

- 1、仪器的零点原则上是仪器参数, 但与样品的位置以及机械加工精度 (固定波长有移动探测器)。
- 2、对我们的情况, 样品的位置偏差应该会影响峰的位置。
- 3、仪器的设计、加工、安装和使用不可能达到理论值。校正后得到的仪器参数在环境等影响都可能变化。我们的仪器也在不断地更新, 完善, 磨合, 老化中, 不可能有不变的。

ZERO - is instrument dependent and must remain FIXED.

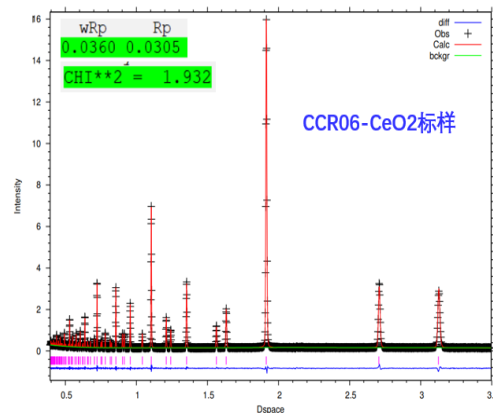
Ron Smith, Crystallography Group, ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory
H. E. Brand, *et al.* Phys. Chem Minerals 2009, 36: 29
B. Hunter, <http://www.ccp14.ac.uk>

TOF Profile Function (type 0, type 0m)



在之前A、B和C精修过程中, A和B都未考虑Bet数值, 所以转换参数更接近; C考虑了bet, 但是峰型的数值没有全放开, 所以这次折中一下:

- 1-1if bet0 bet1都放开;
- 2-gam和sig精修了其中三个, 可以得到收敛结果。



Diffractometer Constants

Refine DIFC	<input checked="" type="checkbox"/>	DIFC	11467.02
Refine DIFA	<input checked="" type="checkbox"/>	DIFA	-6.28
Refine zero	<input checked="" type="checkbox"/>	Zero	4.82

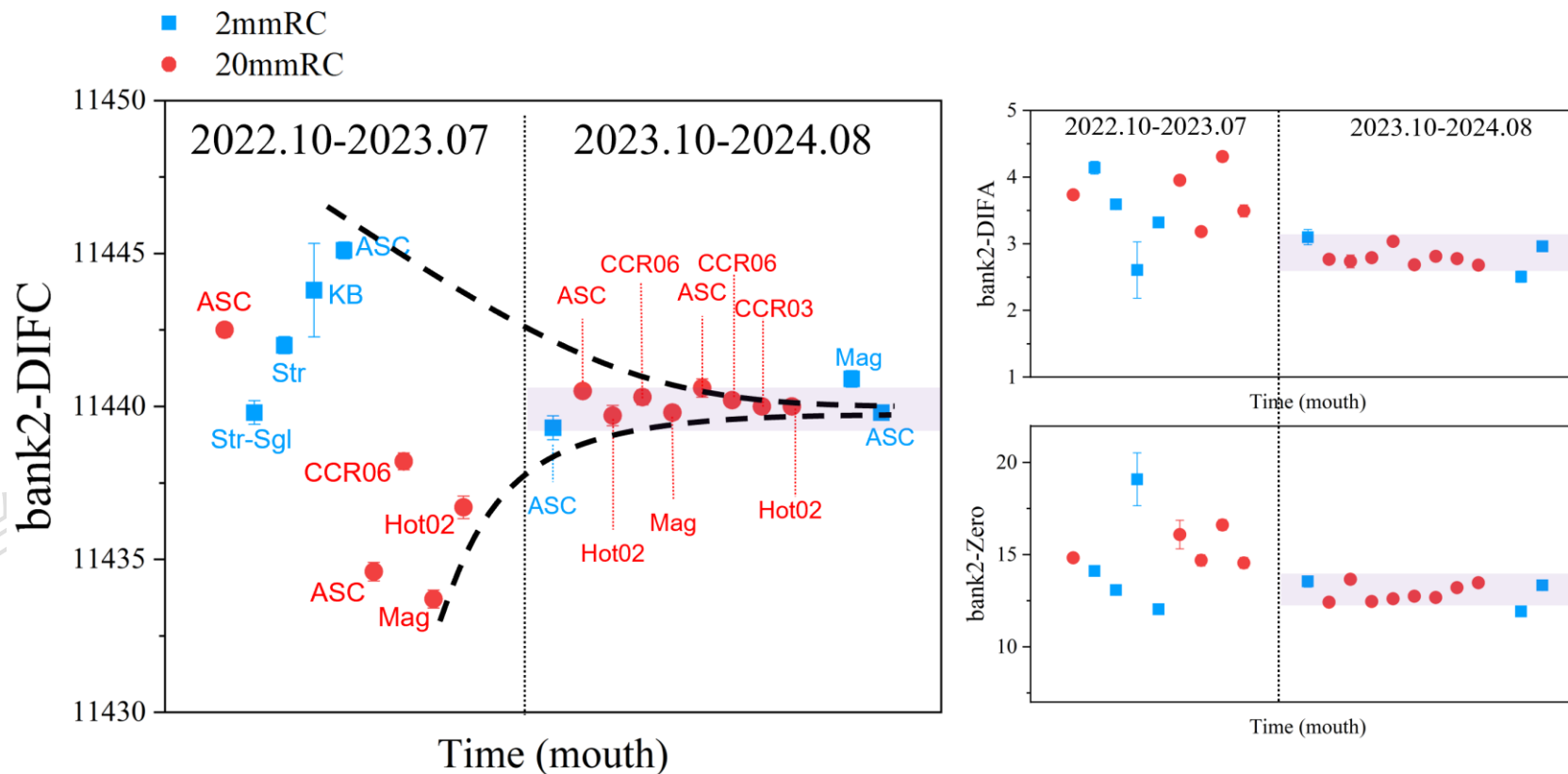
Add Phase	a	5.411851	b	5.411851	c	5.411851	Edit Cell
	α	90.0000	β	90.0000	γ	90.0000	

* name	type	ref/damp	fractional coordinates	Mult Occupancy	Dislo
1 O	0	0 0 0	0.250000 0.250000 0.250000	8	1.0000 0.0034
2 Ce	CE	0 0 0	0.000000 0.000000 0.000000	4	1.0000 0.0042

Damping	0	Peak cutoff	0.00100	Change Type				
alp	<input checked="" type="checkbox"/>	0.242870E+00	bet-0	<input checked="" type="checkbox"/>	0.134903E-01	bet-1	<input checked="" type="checkbox"/>	0.630986E+00
sig-0	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	sig-1	<input checked="" type="checkbox"/>	0.291123E+03	sig-2	<input checked="" type="checkbox"/>	0.140077E+02
gam-0	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	gam-1	<input checked="" type="checkbox"/>	0.643890E+01	gam-2	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00
gsf	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	g1ec	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	g2ec	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00
rstr	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	rsta	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	rscs	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00
L11	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	L22	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	L33	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00
L12	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	L13	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00	L23	<input type="checkbox"/>	0.000000E+00

仪器参数对比

经过几年软硬件的优化，不同条件下所测得的仪器参数已经趋于一致



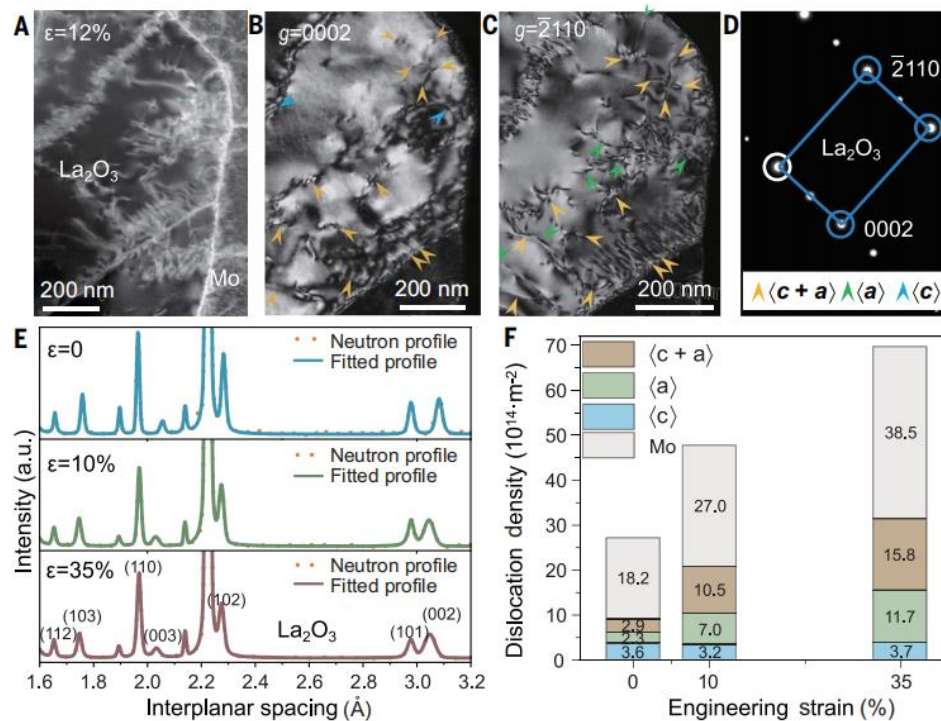
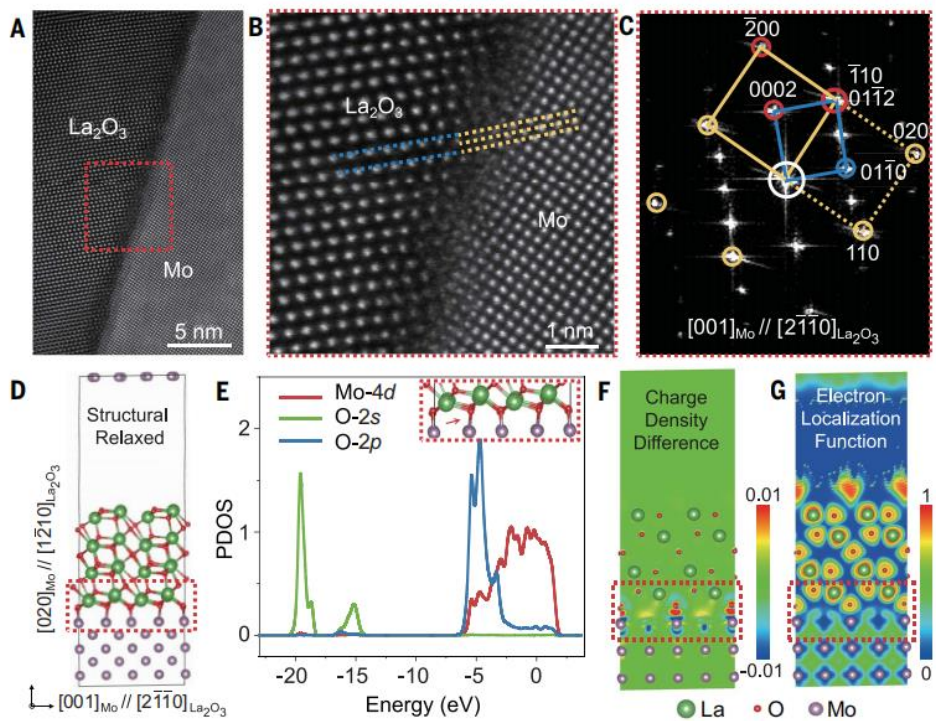
目录

1 ▶ 通用粉末谱仪(GPPD)简介

2 ▶ GPPD谱仪在材料研究中的应用

陶瓷材料增韧和增塑的研究一直是该领域的核心内容和前沿技术，也是难度最大、最具挑战性的课题之一。

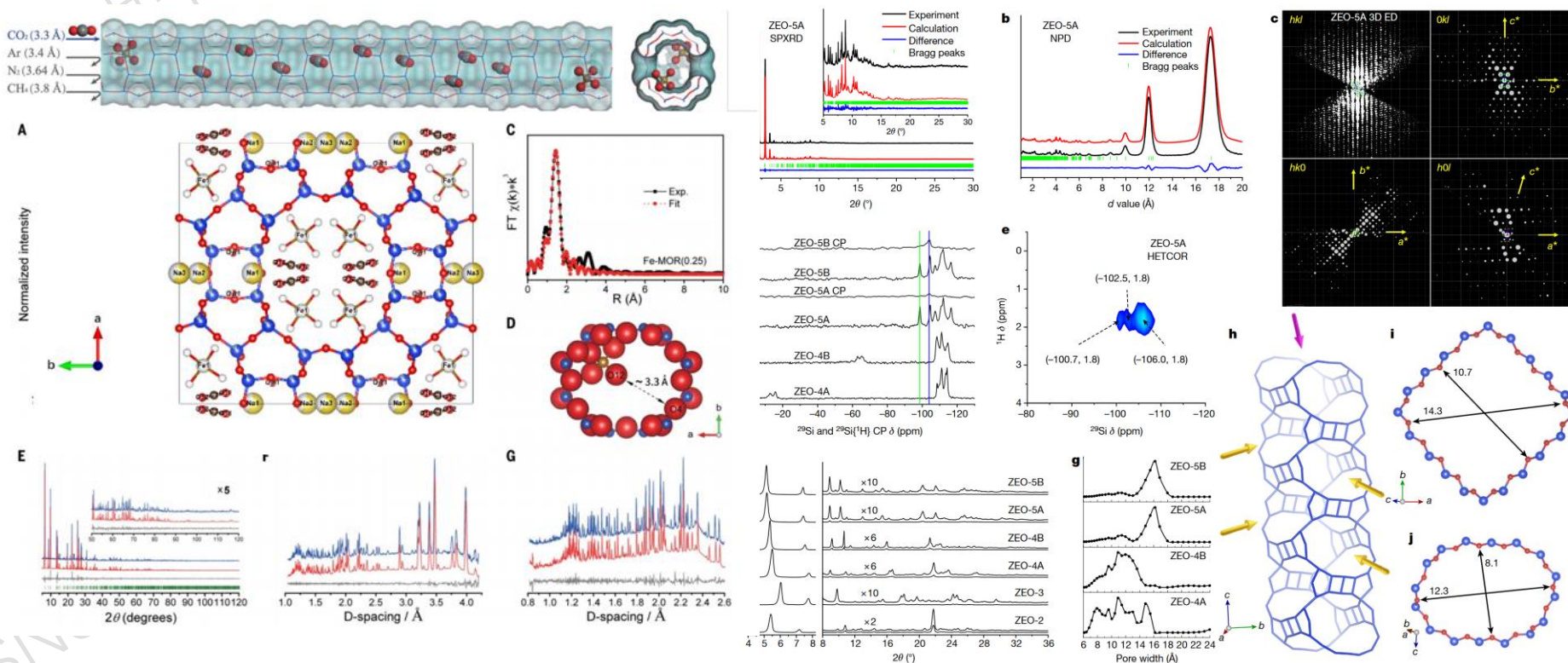
该工作**首创性地提出了向金属“借位错”的策略**，进一步实现了陶瓷的大变形拉伸塑性，陶瓷的拉伸形变量可达39.9%，强度约为2.3 GPa，颠覆了人们关于“陶瓷不可能具有拉伸塑性”的一贯认知。**基于GPPD的中子衍射数据定量计算得到陶瓷内的位错密度，为其陶瓷材料增韧和增塑机制提供强有力的支撑。**



能源材料研究-分子筛自成型吸附剂



得益于CSNS通用粉末衍射仪**宽d值探测范围、高分辨率以及良好的信噪比**，用户通过对GPPD中子衍射、三维电子衍射、同步辐射粉末X射线衍射数据的精确解析，成功获取了沸石分子筛材料更精确的键长和键角等精细结构信息。这些结果一方面这对于**深入认识材料的构效关系和吸附机制**具有重要意义。另一方面**突破了传统分子筛晶化理论极限**，颠覆了分子筛水热合成的固有认识。



杂原子沸石分子筛
(*Science*, 2021, 373, 315-320)

南京工业大学 王军

沸石分子筛高效捕集二氧化碳
(*Nature*, 2024, 628, 99-103)

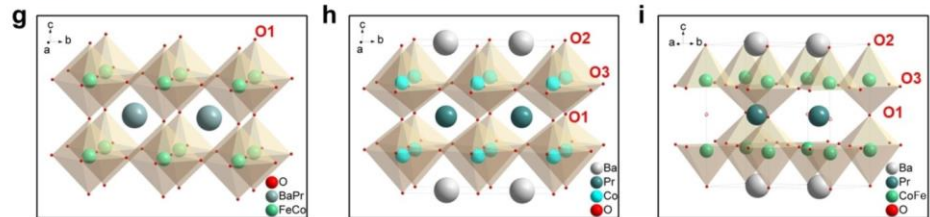
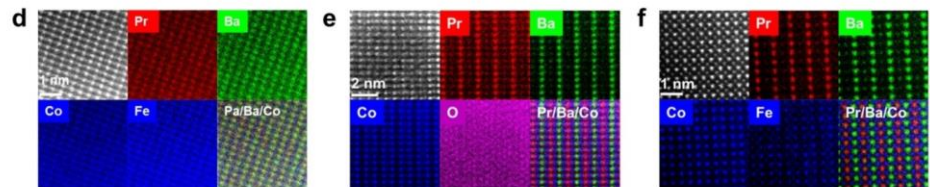
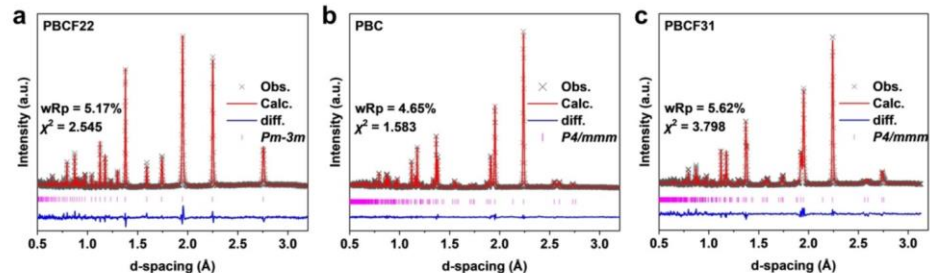
吉林大学 于吉红院士、华东师范大学 吴鹏、南京大学 黎建



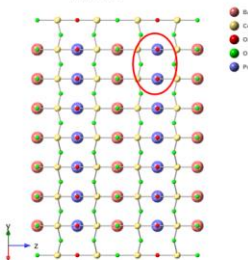
稀土基无机化合物材料研究-建立氧空位-材料性能构效关系



基于GPPD谱仪优异的空间分辨率性能以及对轻元素(O)的高敏感性, 支持固体氧化物燃料电池、氧化物离子传导材料、磁性氧化物材料的用户对于氧空位含量, 氧空位占位及有序度相关信息的精确解析, 为氧空位与材料离子传输性能、电导率及复杂磁性能的构效关系机理解释提供了有力支撑。

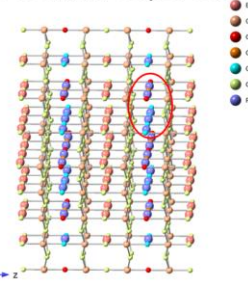


PBC结构-normal

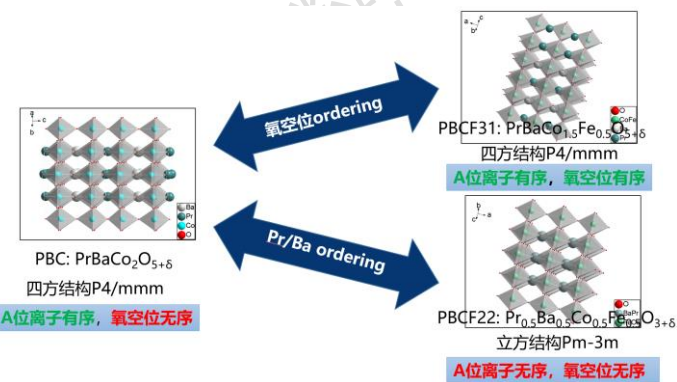


Atom	site	x	y	z	occ	Uiso
Ba	1c	0.5	0.5	0	1	0.05228
Pr	1d	0.5	0.5	0.5	1	0.03261
Co	2g	0	0	0.2537(6)	0.753(4)	0.03912
Fe	2g	0	0	0.2537(6)	0.247(4)	0.03912
O1	1b	0	0	0.5	0.60(1)	0.00806
O2	1a	0	0	0	1.00(1)	0.03872
O3	4i	0	0.5	0.2710(2)	1.00(1)	0.05327

PBC结构-Supercell



Atoms	x	y	z	occ	Uiso
Ba	0.25	0.25	0	1 (fix)	0.03049
Pr	0.25	0.25	0.5	1 (fix)	0.00069
Co1	0	0	0.2527(5)	0.7527 (fix)	0.00613
Co2	0.5	0.5	0.2527(5)	0.7527 (fix)	0.00613
Co3	0.5	0	0.2527(5)	0.7527 (fix)	0.00613
Fe1	0	0	0.2527(5)	0.2473 (fix)	0.00613
Fe2	0.5	0.5	0.2527(5)	0.2473 (fix)	0.00613
Fe3	0.5	0	0.2527(5)	0.2473 (fix)	0.00613
O1	0	0	0	1 (fix)	0.00507
O2	0.5	0.5	0	1 (fix)	0.00507
O3	0	0.5	0	1 (fix)	0.00507
O4	0	0	0.5	0.40(3)	0.00645
O5	0.5	0.5	0.5	0.40(3)	0.00645
O6	0	0.5	0.5	0.80(3)	0.00645
O7	0.24300	0	0.28284	1 (fix)	0.02207
O8	0.23900	0.5	0.25959	1 (fix)	0.02207



利用超胞模型的分析方式, 成功解析出了 $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ 系列材料中A原子位的原子有序度以及氧空位有序度上的差异, 直接揭示了氧原子迁移率、表面输运能力以及氧原子分解反应等性能的构效关系机理

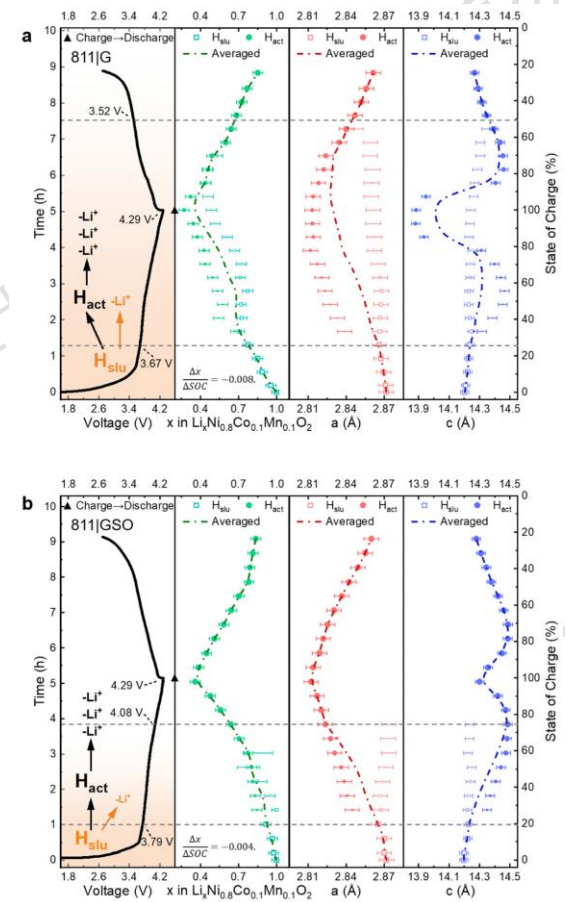
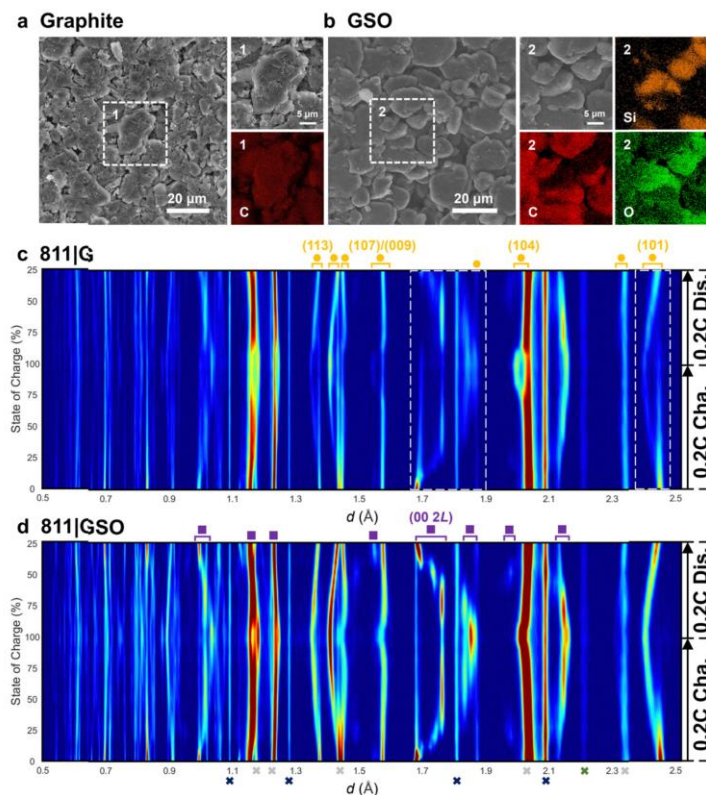
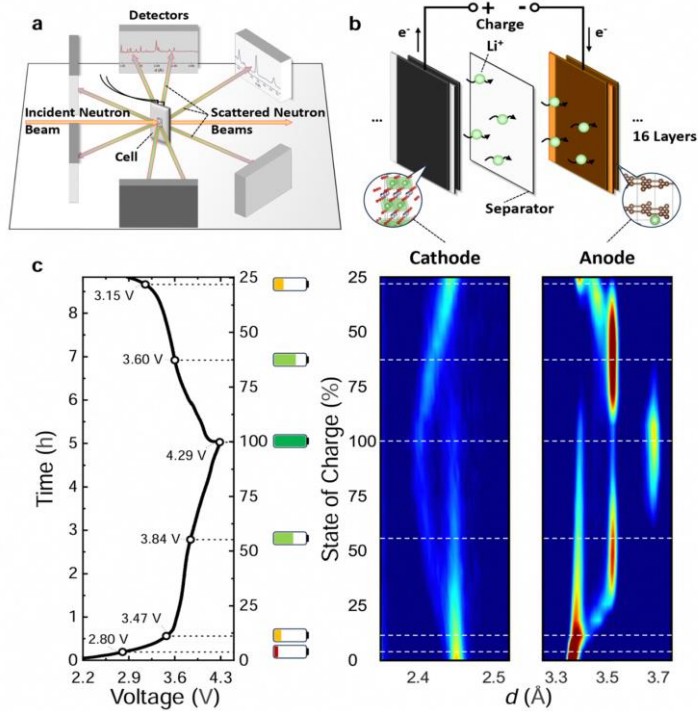
大连化物所 包信和

Angew. Chem. Int. Ed. 2023, 62, e202307057

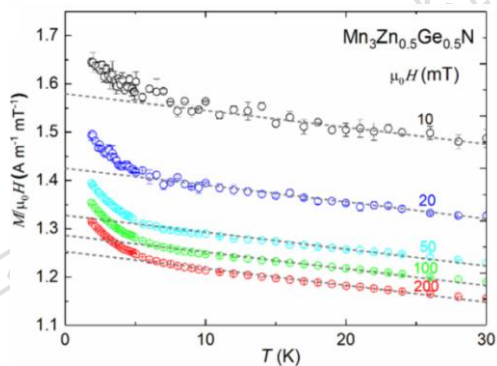
能源材料研究-全电池非均匀结构演变机制及动力学研究



该研究采用了原位工况中子衍射 (operando neutron diffraction) 和四维扫描透射电子显微镜 (4D-STEM) 两种互补的先进表征手段, 借助中子的强穿透性、对轻元素的敏感性, 以及4D-STEM技术的相结构空间分辨能力, 从全局与局域角度, 对搭配了不同负极的锂离子高镍软包全电池在首圈循环中的非均匀结构演变进行了细致追踪和机制研究。研究结果清晰地揭示出高镍层状正极在充电初期受Li/Ni混排、微裂纹等微观缺陷空间分布演化影响而发生的非均匀脱锂过程。

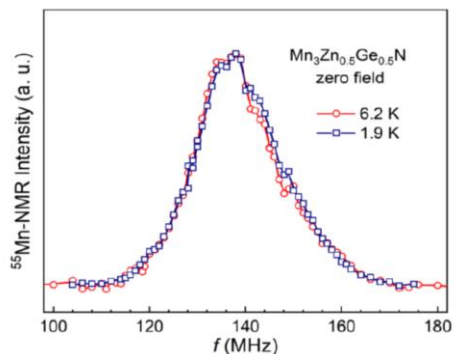


磁性材料研究-高奈尔温度非共线反铁磁材料

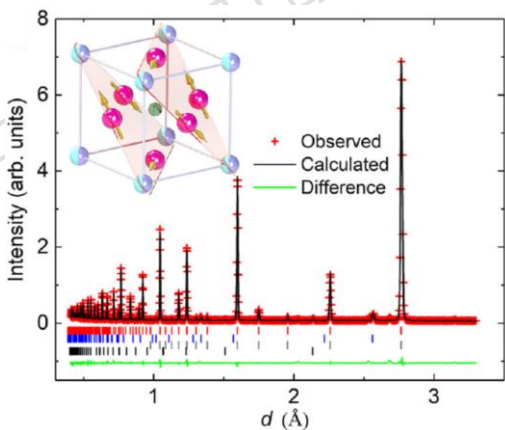


宏观磁性测量
非常弱

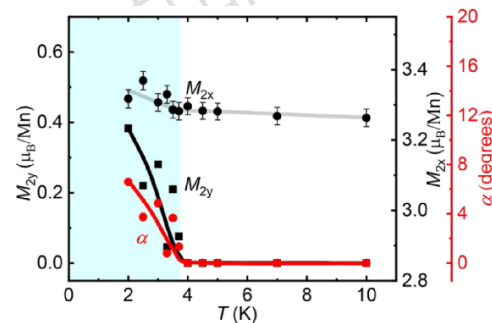
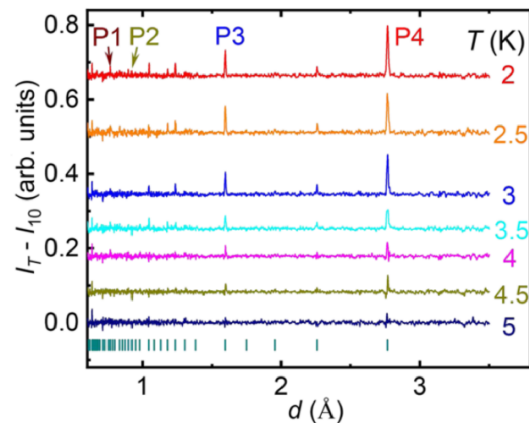
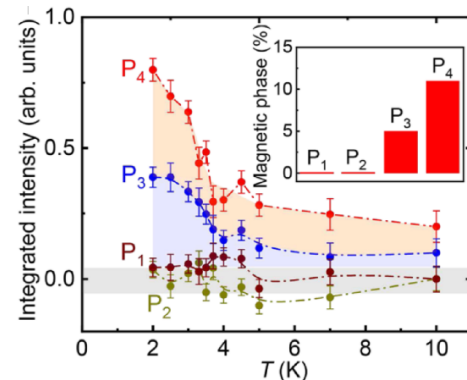
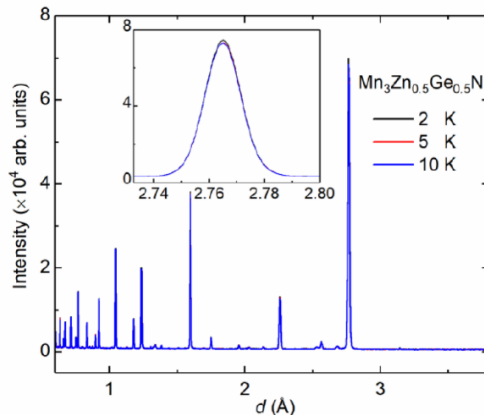
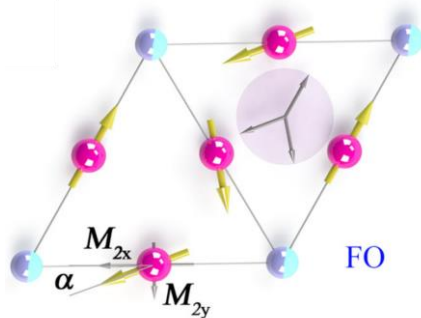
$3.6 \times 10^{-5} \mu_B/\text{Mn}$
in 10 mT at 2 K



核磁共振
难分辨



GPPD中子衍射
可分辨!



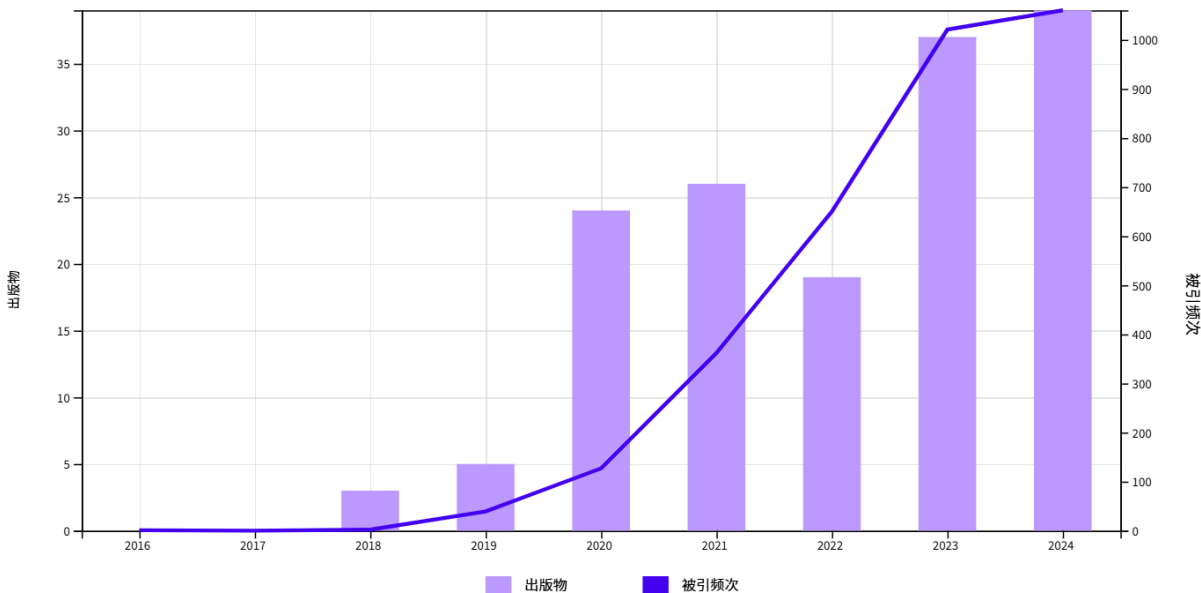
揭示磁矩变化-对称性破坏-宏观性能之间的构效关系。微弱磁矩变化，磁矩变化的分辨能力（变化1%，磁矩方向转动0-6°）。

通用粉末谱仪(GPPD)简介-科研成果



- ✓ 完成来自于南京大学、北京大学、中科院金属所、东北大学以及北科大等**60**余所科研单位的**500**余项残余应力及中子衍射的用户课题。
- ✓ 共产出研究论文**163**篇，总影响因子达到**1875.9**，平均影响因子为**11.51**。

出版物 153 合计 来自 1637 至 2024	施引文献 3,014 分析 合计 2,945 分析 去除自引	被引频次 3,267 合计 3,167 去除自引	21.35 篇均被引频次	31 h-index
--	---	---	------------------------	----------------------



GPPD@CSNS文章产出及引用率

- 🏆 Highly Cited Papers 7
- 🔥 Hot Papers 1

亮点工作:

1. [Science](#), 2021, 373, 315-320. IF=63.7
2. [Science](#), 2020, 368, 1347-1352. IF=63.7
3. [Science](#), 2024, 385, 422-427. IF=63.7
4. [Nature](#), 2024, 628, 99-103. IF=64.8
5. [Nature Communications](#), 2024, 15, 2815. IF=14.7

.....

结束语

作为CSNS首台粉末衍射谱仪，GPPD的科学定位和建设目标是尽可能满足大多数来自材料科学、纳米科学、凝聚态物理和化学等众多领域的科学研究和工业应用的需求，推广中子粉末衍射的应用。未来，GPPD谱仪将持续提升实验条件，完善样品环境，发展更多更丰富的实验方法，继续为解决诸多领域世界前沿科学问题和满足国家重大战略需求等方面提供重要科技支撑。

希望GPPD能够为专家们提供一个优秀的科研平台，
共同努力，争取产出高水平的研究成果



Thank You !