

# CSNS 通用粉末衍射谱仪

何伦华 陈洁 康乐 张久昶 卢怀乐 罗平

(中国科学院物理研究所 100190; 中国科学院高能物理研究所 100049; 东莞中子科学中心 523803)

通用粉末衍射谱仪 (General Purpose Powder Diffractometer, 简称 GPPD) 是中国散裂中子源 (China Spallation Neutron Source, 简称 CSNS) 首批建设的 3 台谱仪之一。GPPD 的最终目标是尽可能满足大多数潜在用户研究物质晶体结构和磁结构的需求。除了为材料科学、化学、物理、工程、资源环境等领域的基础研究提供强有力的探测手段, 也为服务化工、医药、电子信息、新能源、仪器装备等企业工业的高新技术开发提供重要的技术条件。为实现目标, GPPD 有针对性地进行了物理设计, 使谱仪的最佳分辨率优于 0.2%, 样品处通量达到  $10^7$  量级, 同时预留能装备各种样品环境的设计。文章将具体介绍 GPPD 的科学和设计目标、工作原理、其关键部件的选型和设计、以及应用展望等方面的内容。

## 1. 中子粉末衍射的基本原理

中子衍射技术研究始于 20 世纪 40 年代, 在最近三十年得以迅速发展, 主要得益于中子源、中子探测器、计算机技术、数据处理方法学等方面的长足进步。中子衍射是研究物质晶体结构中子衍射技术和磁结构的重要手段之一。中子衍射的基本原理和 X 射线衍射十分相似, 都是利用中子或 X 射线在晶体物质中的衍射效应进行物质结构分析的技术。衍射谱满足布拉格方程  $2d\sin\theta=n\lambda$ , 其中  $d$  为晶面间距,  $2\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为中子波长,  $n$  为整数。通过对衍射谱的峰位、峰强度、峰型等数据进行分析, 可以测定物质的包括点阵常数、晶粒大小和形状、原子在晶胞中的位置, 以及应力和畸变等晶体结构信息。它们本质上却不一样, 主要的不同之处在于: (1) X 射线是与电子相互作用, 因而它在原子上的散射强度与原子序数成正比。而中子是与原子核相互作用, 它在不同原子核上的散射强度不是随值单调变化的函数, 这样中子就特别适合于

确定点阵中轻元素的位置 (X 射线灵敏度不足) 和值邻近元素的位置 (X 射线不易分辨)。对于同一元素, 中子能区别不同的同位素, 这使得中子衍射在某些方面, 特别在利用氢-氘的差别来标记、研究有机分子方面有其特殊的优越性。(2) 中子具有磁矩, 能与原子磁矩相互作用而产生中子特有的磁衍射, 通过磁衍射的分析可以定出磁性材料点阵中磁性原子的磁矩大小和取向, 因而中子衍射是直接测定磁结构的唯一手段。(3) 中子不带电荷, 因而具有极强的穿透力, 一般说来比 X 射线具有高得多的穿透性。使得中子衍射能够利用厚容器的高低温、高压、磁场等样品环境进行晶体结构研究。正是这些特点, 使得中子衍射能与 X 射线衍射互相补充, 提供物质更完整的结构信息。也使得中子衍射技术在物理、化学、工程材料和能源材料等研究领域得到了广泛的应用。中子衍射的主要缺点是需要特殊的强中子源, 并且由于源强不足而常需较大的样品和较长的数据收集时间。

中子衍射包括中子单晶衍射和中子粉末衍射。前者主要用于研究单晶体的晶体结构, 但是目前研究的大部分材料很难生成实验要求的高质量足够大的单晶体样品, 而足够量的单晶粉末却很容易得到, 这使得中子粉末衍射成为比单晶衍射更普遍的选择。中子粉末衍射实验的试样是单晶或多晶粉末, 由数目极多的小晶粒组成, 且晶粒取向完全无规则, 各晶粒中  $d$  值相同的晶面取向随机分布于空间任意方向。对于同一入射中子波长, 一个晶粒产生一些衍射点, 衍射点出现在不同  $2\theta$  角的圆锥上, 对应着不同  $d$  值。多个晶粒有不同取向, 选区范围内含的晶粒越多, 那么这个圆锥就越平滑。通过统计这些计数, 就可以得到中子粉末衍射谱数据。图 1 展示了中子粉末衍射原理示意图, 假设一样品有 3 个  $d$  值, 对于同一入射中子波长, 分别对应着 3 个  $2\theta$  角。该粉末样品的衍射点则会分

布在以 3 个  $2\theta$  角为顶角的圆锥上。在样品周围布置一圈探测器（图 1 中的圆带），与 3 个圆锥相交的地方就会探测到中子衍射数据，通过处理则可以得到对应 3 个  $2\theta$  角处的衍射峰。特别是随着 Rietveld 分析方法引入粉末衍射的数据分析后，中子粉末衍射成为了衍射技术中使用最多、应用最广泛的方法。因此，目前世界上的不管是反应堆中子源还是散裂中子源，几乎都配备有设计指标不同的中子粉末衍射谱仪。

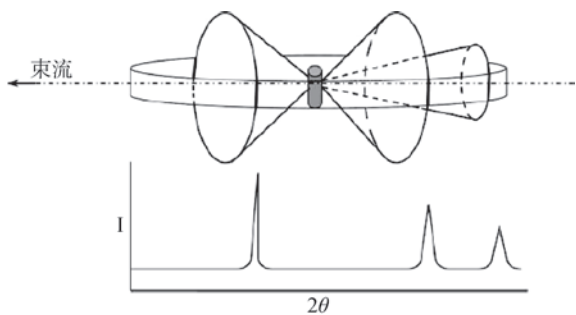


图 1 中子粉末衍射原理示意图

反应堆中子源通过裂变反应产生中子。经过水或重水慢化后的中子从水平孔道射出，各种波长（能量）的中子“混合”在一起形成连续稳定的“白中子”束。散裂中子源是基于加速器的脉冲中子源。它利用经加速器加速的高能脉冲质子轰击重金属靶（例如钨靶）产生的散裂反应来产生脉冲快中子。这种中子的能量过高，不能直接用于中子散射研究，必须将这些高能中子的能量降低到中子散射研究所需的水平。为此在靶的周围放置慢化器来降低中子的能量。这些慢化器就是与其对应的中子散射谱仪的中子源。不同波长的中子具有不同的速度，由于散裂源使用的是脉冲中子，其谱仪可以采用“飞行时间法（Time of Flight, 简称 TOF）”，即利用测量中子通过某一段飞行距离所用的时间来标定该中子波长的方法。

通过在国内举办的多次中子散射会议上与潜在的用户群体讨论，为了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人员，利用粉末衍射谱仪研究物质的晶体结构和磁结构的需求。CSNS 第一台粉末衍射谱仪设计成为通用粉末衍射谱仪。即通过合理的设计，它在样品处将具有高的能量分辨率和合适的中子通量，能提供满足不同实验

要求的条件。

## 2. GPPD 的科学目标 and 设计目标

通过总结潜在用户的需求和对目前中子粉末衍射应用研究的调研，GPPD 的科学目标包括但不限于：磁性材料结构的研究，如高温超导、金属绝缘体相变、电荷和轨道有序相变、分子磁体、磁有序和磁相变等；其他材料如非磁性材料、金属和半导体、电介质、多铁材料、热电材料、催化剂、电池正极材料、储氢材料等的研究；同时包括原子的占有率及热震动参数测定、极小样品的衍射实验、随时间变化的动态测量、高压条件下的衍射实验、完全未知的新结构测定等。

根据科学目标，GPPD 的基本设计目标包括：

- (1) 满足大多数用户研究物质晶体结构和磁结构的要求；
- (2) 最佳分辨率达到  $\Delta d/d = 0.2\%$ ；
- (3) 具有研究小样品的结构、相变和实时化学反应的能力；
- (4) 提供低温、高温和高压等特殊样品环境。

## 3. GPPD 的基本工作原理和物理设计

### 3.1 粉末衍射谱仪的基本工作原理

散裂中子源的粉末衍射谱仪的基本部件包括慢化器、样品室和中子探测器（图 2）。从慢化器引出的中子打到样品上时，会被样品衍射，衍射波会在某些特定的衍射角（满足布拉格方程  $2d\sin\theta = n\lambda$ ）形成干涉加强，即形成衍射峰。衍射峰的位置和强度与晶体中原子的位置、排列方式和种类密切相关。将位置灵敏中子探测器布置在不同的衍射角，通过测量中子的飞行时间来计算出该中子的波长，同时也得到了该波长中子的计数。通过收集数据和相关处理，就可以得到样品的衍射谱。例如图 3 中的例子，最早在美国开展的中子粉末衍射研究时，Wollan 和

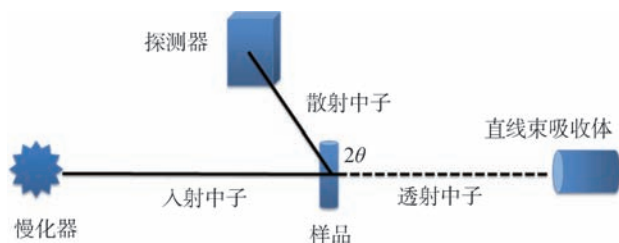


图 2 散裂中子源的粉末衍射谱仪的基本构造示意图

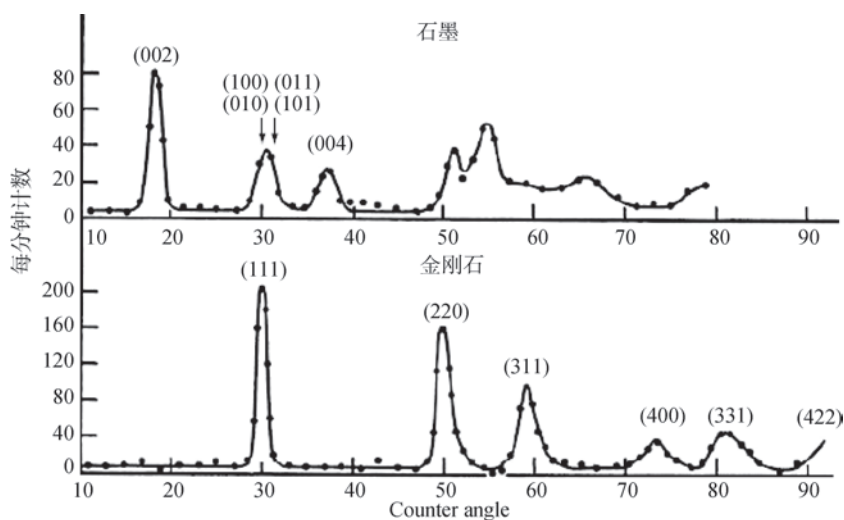


图3 1948年由Wollan和Shull采集到的石墨和金刚石的中子粉末衍射谱

Shull 采集到了石墨和金刚石的中子粉末衍射谱。样品中不同的晶面（例如 111、220、311 等）有着不同的晶面间距  $d$  值，对于同一中子波长，不同的  $d$  值衍射时对应着不同的  $2\theta$  角。因为样品的晶体结构不同，所以即使石墨和金刚石都是由碳原子组成，它们的衍射数据也不同。因此，通过分析衍射数据将可以得到样品的晶体结构信息。

### 3.2 GPPD 的物理设计

为实现谱仪的设计目标，GPPD 的物理设计指标见表 1。为了能够覆盖足够大的  $d$  值范围，使衍射数据包含足够的信息，因此谱仪的中子带宽设计为  $4.8 \text{ \AA}$ 。中子粉末衍射实验的粉末样品一般装在直径为  $0.1\sim 1 \text{ cm}$  和高为  $2\sim 4 \text{ cm}$  的圆柱样品盒中，因此为了

能覆盖样品，样品处最大的中子尺寸为  $2(w) \times 4(h) \text{ cm}^2$ 。为了具有研究小样品的结构、相变和实时化学反应的能力，样品位置的中子通量要达到  $10^7 \text{ n/cm}^2/\text{s}$ 。对于需求高分辨率的实验来说，最佳分辨达到  $0.2\%$  则是必要条件，例如能区分开相临近的衍射峰。

表 1 GPPD 的设计指标

|                          | 指标                              |
|--------------------------|---------------------------------|
| 中子带宽 ( $\Delta\lambda$ ) | $4.8 \text{ \AA}$               |
| 最大中子束尺寸                  | $2(w) \times 4(h) \text{ cm}^2$ |
| 样品位置的中子通量                | $10^7 \text{ n/cm}^2/\text{s}$  |
| 最佳分辨率 ( $\Delta d/d$ )   | $0.2\%$                         |

GPPD 谱仪的基本结构如图 4 所示，其中主要包括选用的慢化器、中子导管、T0 斩波器、带宽限制斩

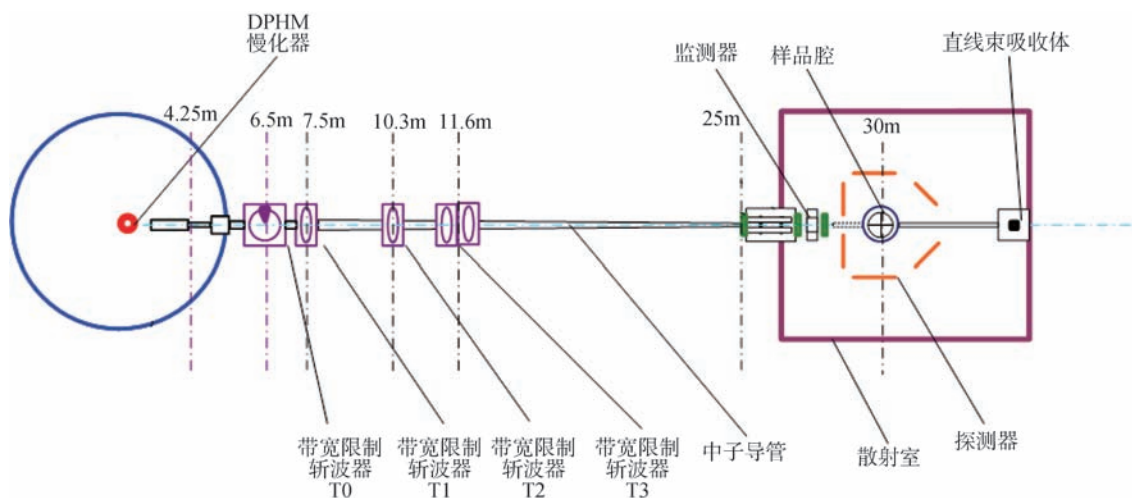


图 4 GPPD 的基本结构设计示意图

波器、样品腔和散射室、监测器、探测器及数据获取系统、数据集成和分析系统、直射束吸收体及屏蔽设施等。在进行物理设计时，主要满足两个最重要的谱仪物理参数：最佳分辨率和样品处中子通量。下文将具体介绍相关部件的选择和设计工作。

### 3.2.1 慢化器的选择

高能质子入射靶后通过散裂反应产生的中子分布在从 MeV 到 1.6 GeV 的范围内，大部分中子能量在 MeV 量级，这些中子进入慢化器经历与氢核（质子）多次弹性碰撞（中子慢化过程），在 0.3 eV（对室温慢化器）以下发生热化过程（与慢化器内的氢核热运动交换能量），能量降至适合中子散射的能量区域（0.01 meV~1 eV），部分中子可从慢化器发射面发射（逸出），进入中子束道，供中子散射实验使用。

散裂中子源粉末衍射仪的分辨率表达式为：

$$R(d) = \Delta d/d = [\Delta\theta^2 \cot^2\theta + (\Delta t/t)^2 + (\Delta L/L)^2]^{1/2} \quad (1)$$

其中  $t$  为总飞行时间， $L$  为总飞行距离。公式（1）中第 3 项的贡献是主要的，谱仪慢化器到样品的距离基本上决定了谱仪的分辨率。但是样品处的中子通量与中子飞行距离的平方成反比。因此为了满足谱仪分辨率和中子通量的要求，谱仪的长度和慢化器的选择显得尤为重要。

GPPD 不仅需要使用波长短至 0.1 Å 的中子，而且需要较好的分辨率和合理的中子通量。根据中子物理组给出的 MCNP 原始数据，谱仪将在退耦合室温水慢化器（DWM）和退耦合窄化氢慢化器（DPHM）之间选择。它们的中子特性如图 5 所示。可以看出，DWM 仅在 0.55~2.0 Å 范围内中子计数率较 DPHM 高。

而在 0.65~6.0 Å 范围内脉冲宽度基本上都较 DPHM 宽，这也就意味着在此范围内其分辨率要比 DPHM 差。超过 2.0 Å，对于粉末衍射而言，无论是中子计数率还是分辨率都是 DPHM 更具优势。综合来说，从分辨率方面考虑，DPHM 要优于 DWM；但若考虑样品环境以及应变等测量，DWM 能在 90 度散射角局域波段提供更高的通量。粉末衍射谱仪更倾向于考虑高分辨率。同时，未来利用粉末衍射技术的研究热点将是解析具有大单胞的晶体结构，因此优秀的粉末衍射谱仪应具备的优点之一：其长波长的衍射谱具有高分辨率和强度。经过分析和比较，GPPD 将选择 DPHM。同时，要达到 0.2% 的最佳分辨率，慢化器到样品的距离应约为 30 米，才能在高散射角区域实现。蒙特卡罗模拟显示样品位置的中子通量可达  $10^7$  n/cm<sup>2</sup>/s。

### 3.2.2 斩波器的设计

中子斩波器分为 TO 斩波器、带宽限制斩波器、费米斩波器三种，在 TOF 型中子散射谱仪中，分别起到去除快中子本底、选择某波段范围的中子、选择单色中子的作用。利用散裂源产生的极窄脉冲中子束具有 TOF 展宽特性，斩波器的转动周期一般与散裂源周期相同，具有时间窗和相位同步调制，通过机械式阻挡来实现对中子束的斩波。TO 斩波器是通过转动的康镍合金阻挡块吸收设计时间窗内的快中子和  $\gamma$  射线。带宽限制斩波器则是通过厚度为几毫米的转盘，涂有碳化硼或氧化钐等中子吸收材料（主要用于吸收低能中子），其转轴平行于中子束方向。转盘上有扇形开口对应着设计的时间窗，只有在转盘开口时间内的中子束才能通过，否则就被中子吸收材料挡住吸收。费

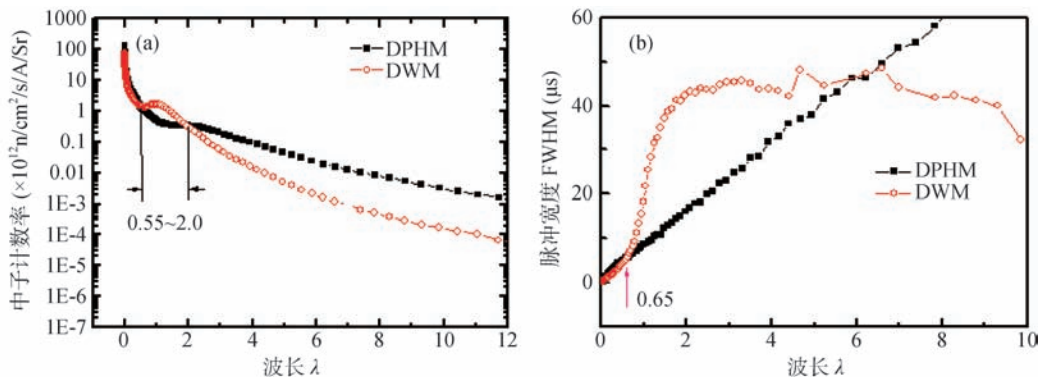


图5 DWM 和 DPHM 的中子计数率 (a) 和脉冲宽度 (b)

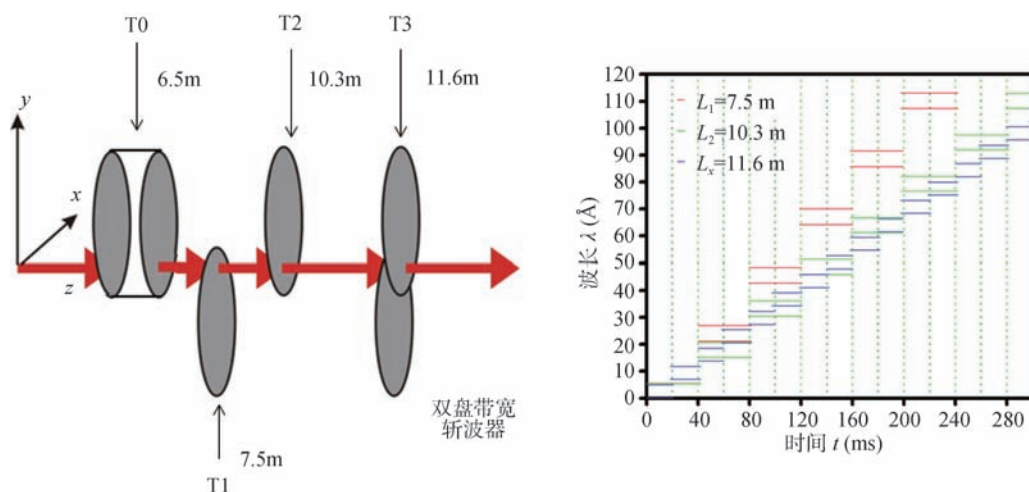


图6 GPPD 中子斩波器的设计

米斩波器则是通过设计特别的狭缝，只让某一波长的中子穿过，从而到达单色中子的目的。

GPPD 采用一台 T0 斩波器 (T0)、两台单盘带宽限制斩波器 (T1 和 T2) 和一台双盘带宽限制斩波器 (T3-D1, T3-D2) 的设计。图 6 展示了这些斩波器距离慢化器的位置，T0 斩波器用于去除快中子本底和  $\gamma$  射线，T1 的安装位置紧跟在 T0 斩波器之后，用于决定所用中子波段的宽度，T2 和 T3 的位置根据 T1 的位置合理配置，主要用于减少能通过 T1 的长波中子本底。图 6 中右边的计算结果表示，第一个脉冲中的 47.84~48.48 Å 的中子会在第三个脉冲的时间窗内出现，让探测器会混淆这些中子的波长，但这个范围的中子通量很低（几乎没有），引起的误差可忽略不计。

### 3.2.3 中子超镜导管的设计

中子导管是利用中子的全反射性质传输中子束的一种中子光学器件。利用导管可以把低能中子较少损失地从慢化器传输到几十米，甚至上百米以外的地方，提供实验使用。当中子在超镜薄膜表面的入射角小于临界角  $\theta_c$  时，产生全反射，这个临界角  $\theta_c$  为

$$\theta_c = m\alpha\lambda, \quad (2)$$

其中系数  $\alpha$  为与材料特性相关的参数，系数  $m$ （一般为 1、2、3 甚至更高）是中子在超镜薄膜表面与在天然 Ni 表面两者的全反射临界角的比值，临界角  $\theta_c$  的值正比于波长  $\lambda$ 。采用超镜薄膜镀层后，全反射临界角增大  $m$  倍，导管出口的中子通量将增加  $m^2$  倍。导

管对不同波长的中子的传输能力是不同的，波长越长的中子，全反射临界角越大，传输率越高。中子的波长越短，对导管的表面质量及安装精度要求越高。这里已经解释了导管传输中子的原理，靠的是导管内部镀膜的全反射。

GPPD 谱仪选择  $m=3$  的超镜导管，为得到高中子通量，在起始于 T1 斩波器到 25 米的位置采用线性聚焦导管，这将要比采用直导管的中子通量高 50% 以上。但使用聚焦导管会引起中子分布不均匀和增加发散度，因此在 25~28 米的位置会安置一准直管/直导管来降低聚焦导管带来的影响（图 7）。

### 3.2.4 探测器的设计

GPPD 谱仪探测器系统包括一台 neutron beam monitor 以及三个不同散射角度的探测器组。中子束强度监测器的主要功能为实时测量入射中子束强度。入射中子束斑尺寸是 2 cm×4 cm，因此监视器的有效探测面积为这一尺寸。为减小中子束监测器对入射中子束的干扰，它应具有高传输因子以及低探测效率，因此探测效率设计为 0.1‰，采用中子散射截面低的 Al 作为窗口材料。

对于热中子，一般利用核反应法进行探测。较常用的材料包括  $^3\text{He}$ 、 $^{10}\text{B}$  和  $^6\text{Li}$ ，因为这三种材料对热中子的反应截面很大。中子与这些材料反应都会产生次级带电粒子，通过探测出射的次级带电粒子从而可探测中子的入射位置和入射时间。由于  $^{10}\text{B}$  存在的状态不适合用在高效率探测场合，近年来  $^3\text{He}$  管价格飞

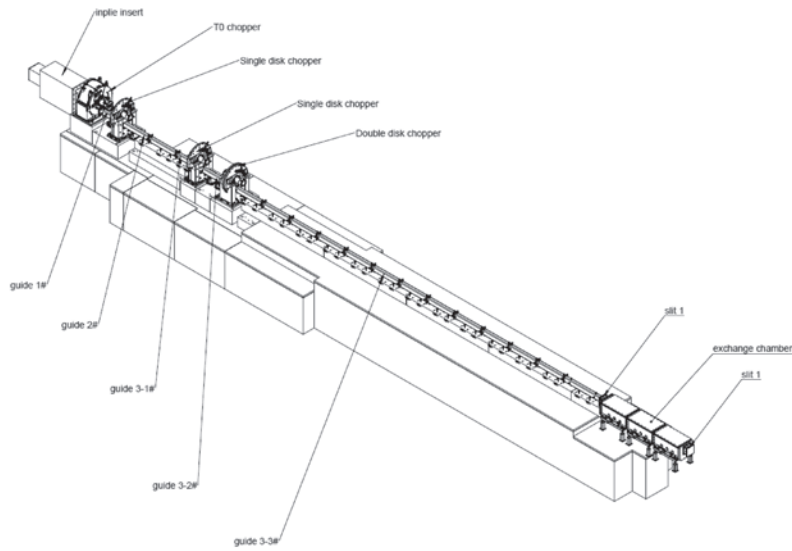


图7 GPPD 中子超镜导管的设计

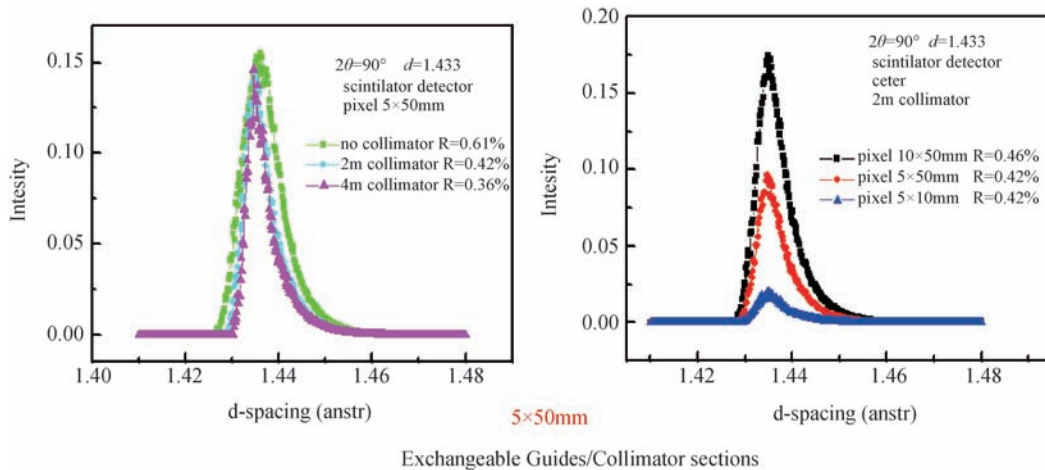


图8 探测器像素尺寸对谱仪分辨率影响的蒙特卡罗模拟结果

涨，GPPD 决定选用掺杂适当  ${}^6\text{Li}$  的闪烁体探测器。 ${}^6\text{Li}$  与中子发生核反应会产生  $\alpha$  粒子，在闪烁体中沉积能量产生闪烁光，通过波移光纤阵列和光电倍增管读出闪烁光的发光位置，从而得到入射中子的二维位置信息和入射时间。通过模拟探测器像素尺寸对谱仪分辨率的影响（图8），可以看出像素尺寸在  $5 \times 50 \text{ mm}$  能满足谱仪高分辨率模式的需求。由于使用飞行时间法来判定中子的波长，中子探测器的时间分辨率应优于  $2 \mu\text{s}$ 。散裂中子源的脉冲频率是  $25 \text{ Hz}$ ，对应的时间窗口则为  $0 \sim 40 \text{ ms}$ 。为了得到高的数据计数率，探测器的效率要高于  $50\%$ 。为了覆盖大的  $d$  值范围，在以  $30^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $150^\circ$  为中心的衍射角范围，排布了3组探测器（图9）。其空间分布及  $Q(d)$  覆盖范围见表2。

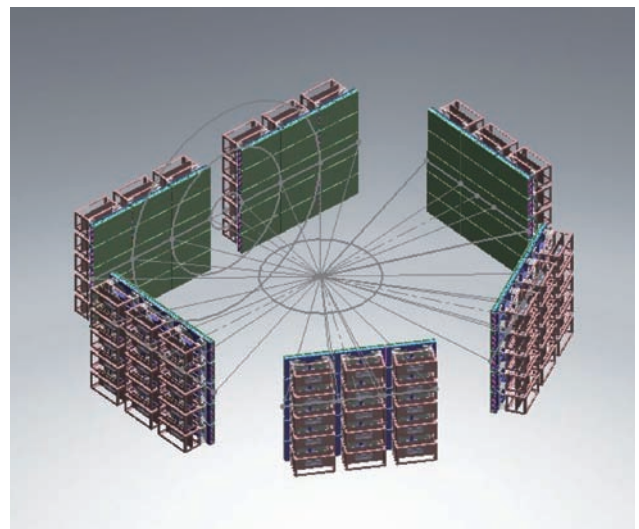


图9 GPPD 谱仪探测器的空间分布

表 2 GPPD 谱仪探测器空间分布及  $Q(d)$  覆盖范围

| 探测器 | $2\theta$ ( $^\circ$ ) | 样品到探测器距离 (m) | 面积 ( $\text{m}^2$ ) | $d$ ( $\text{\AA}$ ) | $Q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) |
|-----|------------------------|--------------|---------------------|----------------------|---------------------------|
| 第一组 | $30\pm 20.5$           | 2.00         | 3.75                | 0.117~29.586         | 0.212~53.604              |
| 第二组 | $90\pm 20.5$           | 2.00         | 3.75                | 0.061~4.298          | 1.462~103.251             |
| 第三组 | $150\pm 20.5$          | 1.40         | 3.75                | 0.050~2.709          | 2.320~125.664             |

### 3.3 GPPD 设计小结

GPPD 选用退耦合窄化氢慢化器，慢化器到样品距离为 30 米，以保证实现分辨率和中子通量的设计指标。本底斩波器 T0 用于吸收超快中子，以提高谱仪的信噪比。三个不同位置上的盘状斩波器用以选择适合实验需要的中子波长范围，常用的波长范围是 0.1~4.9  $\text{\AA}$ 。超镜导管 ( $m=3$ ) 高效地把中子从慢化器传输到样品位置。粉末样品安放在样品腔的中心，每个脉冲中的中子根据其波长的长短先后入射到样品上，散射后依次进入中子探测器。探测器相匹配的数据采集系统纪录到达探测器的中子数目，同时记录下其飞行时间，据此得到中子计数随中子波长变化的曲线。利用“波长扫描”，一个脉冲在一个探测器中生成一条完整的粉末衍射谱，多个脉冲使得衍射谱达到足够的计数。相同散射角上的探测器得到的衍射谱具有相同的  $d$  值范围，多个探测器的使用可以提高计数率。每个脉冲中的中子都有相同的波长范围，反射后其对应的  $d$  值范围因散射角  $2\theta$  不同而不同。经过数据处理系统的有针对性的处理，最终形成中子计数随晶面间距变化的曲线，即中子粉末衍射谱。为保证工作人员和用户的安全，谱仪束线和散射室必须有足够的屏蔽。

### 4. GPPD 应用展望

世界上目前正在运行的散裂中子源有英国的 ISIS、美国的 SNS 以及日本的 J-PARC。ISIS 目前拥有 10 台中子衍射谱仪，SNS 拥有 4 台，J-PARC 拥有 5 台。中子粉末衍射谱仪的应用非常广泛，上述中子源装置的相关谱仪都取得了非常丰硕的研究成果。其中 J-PARC 的中子粉末衍射谱仪 iMATERIA 和 CSNS 的 GPPD 设计和性能最为相似。表 3 列出了两台谱仪性能参数的比较。

表 3 GPPD 和 iMATERIA 的性能参数比较

|                            | GPPD        | iMATERIA      |
|----------------------------|-------------|---------------|
|                            | 退耦合窄化氢慢化器   | 退耦合窄化氢慢化器     |
| 慢化器                        |             |               |
| 慢化器到样品距离 (m)               | 30          | 26.5          |
| 最佳分辨率                      | < 0.2%      | ~0.16%        |
| 探测器组                       | 高角、90 度、低角  | 高角、90 度、低角、小角 |
| $d$ 值覆盖范围 ( $\text{\AA}$ ) | 0.05~29.586 | 0.09~800      |

其中值得一提的是 iMATERIA 是由日本的 Ibaraki 当地政府和企业牵头投资设计和建造的，目的是服务当地企业的技术研究和产业升级。目前，其 70% 的机时都用于满足企业的需求，包括电子信息、化工、钢铁、工程材料、仪器装备、新能源材料、医药、食品等行业。例如研发高性能的燃料电池和储氢材料、研发新一代的高容量高倍率的锂离子电池、研发高密度磁存储材料、研究高温超导材料、研究适用于人类的生物材料等。由于涉及公司专利，很多研究成果没有公布。但由此可见日本甚至是本地政府和企业都很重视中子衍射技术，特别是其龙头支柱行业如锂离子电池，最近就建造了一台专门用于研究锂离子电池的中子粉末衍射谱仪。GPPD 与 iMATERIA 的设计性能相似，因此除了能满足潜在科学家用户的需求之外，完全有能力服务中国和广东本地众多的相关企业。

## 5. 总结

GPPD 目前正在进行紧张的关键部件加工和安装调试工作，将计划于 2017 年 9 月进行第一次中子粉末衍射实验，并于 2018 年 3 月验收。GPPD 具有高分辨率、合适的中子通量、能够装备多种样品环境、覆盖的  $d$  值范围大，待其正式运行后，将能够为大多数的科学家用户和工业企业界用户提供需求的探测手段。

