

探究微观世界的多面手 开发新材料的助推器

——中国散裂中子源通用粉末 衍射谱仪的应用

何伦华^{2,3} 赵丹丹^{1,3} 谭志坚^{1,3} 郝嘉政^{1,3} 卢怀乐^{1,3}
邓司浩^{1,3} 陈 洁^{1,3} 沈斐然^{1,3}

(1. 中国科学院高能物理研究所 100049; 2. 中国科学院物理研究所 100190;
3. 散裂中子科学研究中心 523803)

自打物理学迈入微观时代,“一沙一世界,一叶一菩提”这样的说法,便不再只是某种奇思异想,而具有了实际意义。物质的微观结构是其宏观特性的基础,因此,探寻物质微观世界的奥秘,不仅关乎物理学基础理论的进展,更与人们对新材料日益增长的渴望息息相关。中子是基本粒子中的重要成员,如何利用它的特性来获知微观世界的更多细节,科学家们一直有着浓厚兴趣。

质量大、电中性以及具有磁矩,是中子的三个基本特点,也是中子衍射技术产生和发展的基础。中子能够轻松穿透原子的外层电子云,直接与原子核发生相互作用,从而帮助科学家更好地了解原子的相对位置并据此推定物质的微观结构。就像想要知道水底藏着什么东西,靠肉眼是不行的,必须借助能够穿透水面的仪器。具有磁矩使得中子能与原子磁矩相互作用而产生特有的磁衍射,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材料磁结构的唯一手段。此外,中子强穿透的特性使得它能适应高低温、高压、磁场等各种复杂的样品环境,保证获得的实验数据真实可信。

克利福德·沙尔(Clifford Glenwood Shull, 1915

~2001)是中子衍射技术的奠基人之一,并凭此获得1994年诺贝尔物理学奖。他与导师欧内斯特·沃兰(Ernest Wollan)合作,于20世纪40年代晚期在美国橡树岭国家实验室建成了世界上第一台粉末中子衍射仪(沃兰于1985年去世,因诺奖只授予在世的人故与其失之交臂)。之后的20多年间,世界上又有十几家实验室先后建造了同类装置。但是,由于分辨率远不能满足结构研究的要求,以及数据分析方法落后,粉末中子衍射的应用实际上受到严重限制,基本上只适用于一些结构简单的物质。20世纪70年代,法国格勒诺布尔建成了首台高分辨粉末衍射仪,成功解决了上述困扰,极大推动了粉末中子衍射技术研究和广泛应用。其中居功至伟的两名科学家是荷兰晶体学家雨果·里特维尔德(Hugo M Rietveld, 1932~2016)和法国劳厄-朗之万研究所的艾伦·赫瓦特(Alan Hewat)。前者于1966年在莫斯科第七届国际晶体学会议提出了全谱拟合数据分析方法(也就是如今圈内大名鼎鼎的Rietveld精修),这为粉末中子衍射技术的研究对象拓展到结构复杂、对称性低的晶体上提供了可能。后者则在20世纪70年代将前者的思想应用于实践,定义了之后粉末中子衍射技术的发展路线。

中子衍射技术在如今微观物质结构探索方面具有不可替代的作用,沙尔获得诺贝尔奖毫无争议地证明了这一点。目前,粉末衍射谱仪(General Purpose Powder Diffractometer, GPPD)是中子衍射技术应用中最为成熟、适用对象最为广泛的研究平台。中国散裂中子源通用粉末衍射谱仪(见图1和图2)2018年建成并投入使用,其各项技术指标在国际同类型装置中处于先进水平。运行4年来,GPPD开展了200多项实验,覆盖材料科学、化学、物理、工程、资源环境等科研领域的基础研究,以及化工、新能源、仪器装备等工业领域的高新技术开发。从GPPD已经取得的阶段性成果来看,其堪称我国微观物质研究的生力军和多面手。

GPPD在磁性材料的研究方面作用显著。某些

铁磁物质在外界机械力的作用下,其内部产生机械应力,从而引起磁导率的改变,这种现象称为“压磁效应”。它在智能仪表、传感器、制动器和磁电器件等领域具有相当广泛的应用前景。GPPD提供的原子在晶体中的位置等微观结构信息,对科学家们了解这一效应的机制,以及开发此类材料的新方向具有很好的促进作用。一个经典的例子是对含Mn的三元金属间化合物MnMX(其中M为过渡族元素,X为主族元素)的研究。科学家们在此类物质中并未观察到压磁效应,但如果用Fe替代Mn,情况就会发生改变。沈斐然等^①利用中子衍射技术研究了(Mn,Fe)NiGe化合物的自旋结构及稳定性(如图3所示),发现它具有明显的压磁效应,并进行了定量分析,初步阐明了其成因及效果。这为压磁材料的研发提供了新思路。

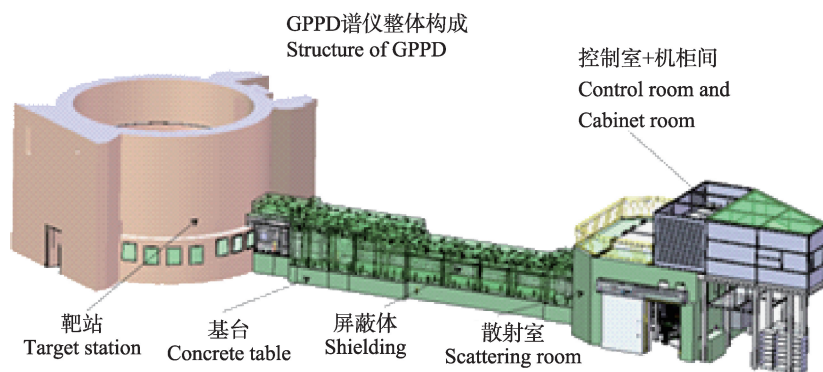


图1 中国散裂中子源GPPD结构示意图

另一个典型的例子就是利用中子衍射研究化学掺杂对晶格畸变和负热膨胀的影响。负热膨胀是一种反常的热膨胀行为,可通过化学调控与颗粒尺寸效应进行调节,例如调节负热膨胀的幅度和温



图2 建成后的GPPD

区。沈斐然等^②利用中子衍射技术研究了(Mn,Fe)NiGe化合物中自旋结构导致的晶格畸变和负热膨胀效应,如图4所示。中子衍射谱的Rietveld精修和磁结构的分析结果有力地证明了Mn_{1-x}Fe_xNiGe在较低的温度下的负热膨胀行为比MnCoGe_{0.99}In_{0.01}在较高温度下的负热膨胀行为更加明显。这为有效调节负热膨胀行为提供了新策略。

锂离子电池在近几十年来得到了快速的发展,开发高能量密度的锂离子电池是当下能源领域研究的焦点。然而,复杂的缺陷工程合成方法限制了其实际应用。国内科学家利用GPPD在这一领域做出了许多出色的工作。例如,Li₂MnO₃是锂离子电

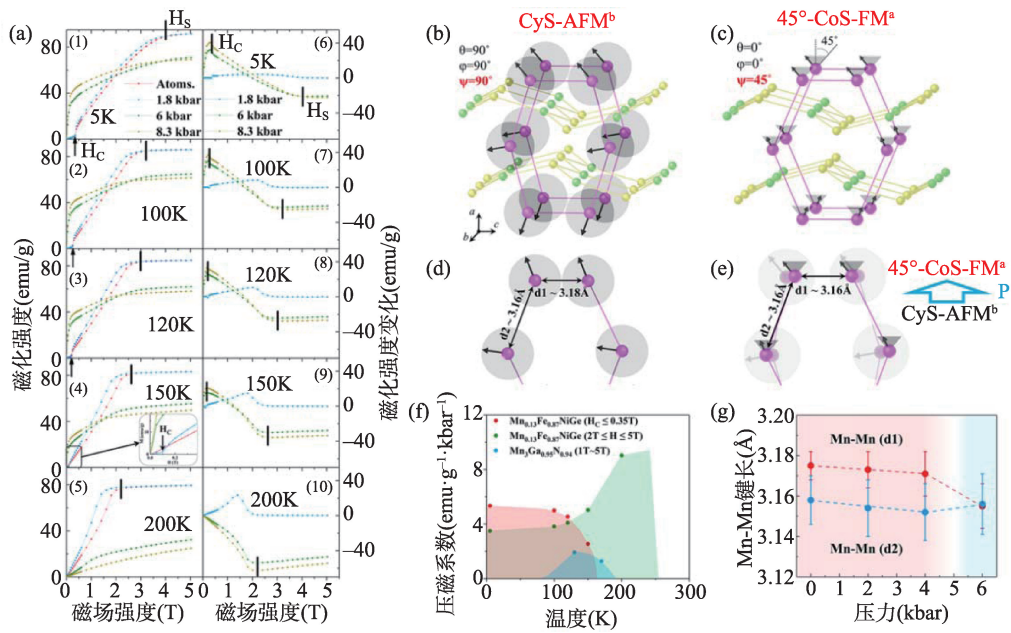


图3 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 化合物的中子衍射结果。磁化强度、磁结构、压磁系数和Mn-Mn键长的变化说明了材料具有明显的压磁效应 (a)磁化强度及其变化值随磁场强度的变化;(b)~(e)磁结构;(f)压磁系数随温度变化;(g)Mn-Mn键长随压力变化

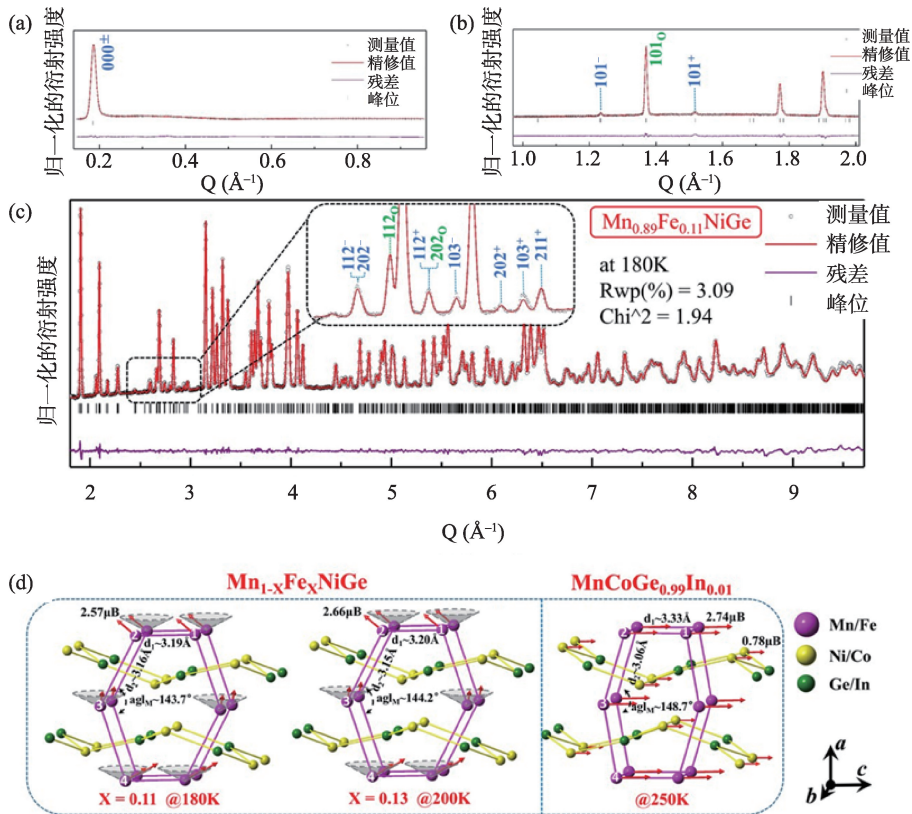


图4 $\text{Mn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{NiGe}$ 化合物的中子衍射结果及不同化合物的磁结构。通过低、中和高角的Rietveld精修结果证明了 $\text{Mn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{NiGe}$ 发生了晶格畸变,且比高温下的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 显示出显著的负热膨胀行为 (a)低角衍射谱;(b)中角衍射谱;(c)高角衍射谱;(d)磁结构

池的电极材料,研究其化学组成、微观结构和活化之间的基本关系,是锂离子电池的性能提升必不可少的基础研究。尹充等^③利用中子确定晶体点阵中轻元素位置的优势,采用基于时间飞行的中子粉末衍射研究了富Li的NiCoMn(LR-NCM)层状材料和化学计量学NiCoMn(NCM)层状材料的长程结构特征。中子衍射实验获得的粉末衍射谱及Rietveld精修结果如图5所示。这一工作,加深了对超高浓度电解质的微观结构和所涉及的独特的锂导电机理的认识。

这方面另一个有代表性的研究是杨勇团队和刘浩东团队对高能量密度锂离子电池阴极材料的研究^④。由于高容量所需的离子氧化还原过程往往伴随着氧的损耗,这会导致严重的容量退化和电压衰减,大幅降低电池的寿命。如何克服这一困难在科学界和工业界均备受关注。两个团队合作,通过添加氟合成了一系列的Li过剩的阳离子无序阴极材料。他们发现, $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 具有较高的可逆容量,循环性和电压保持性。但是,其中的奥秘何在呢? 利用中子衍射可确定轻元素位置的特点,他们获得了粉末样品的点阵常数和原子参数,如图6所示。对比分析表明,氟替代后过渡族金属和O之间形成的Mn/Ti-O键更稳定,减少了氧离子

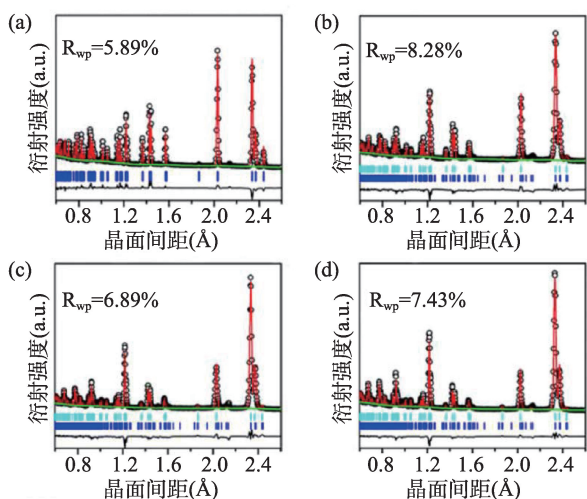


图5 不同成分的LR-NCM层状材料的中子衍射谱,通过Rietveld精修明确显示了不同成分样品的晶胞参数变化即相组成的变化 (a)NCM111;(b)LR-NCM112;(c)LR-NCM113;(d)LR-NCM114

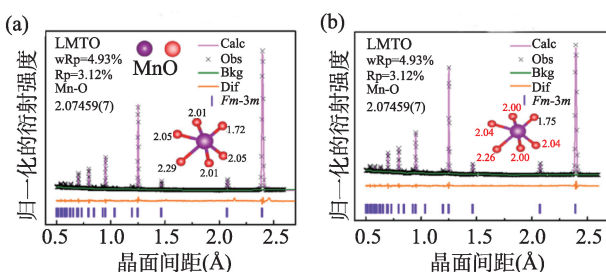


图6 中子粉末衍射谱精修。精修结果明确表明了F替代后TM-O键长明显减小 (a) $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$; (b) $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$

的消耗。这很好地揭示了氟替代后阴极材料具有良好的循环性和电压保持性能的原因,对未来锂电池的设计有很好的启发性。

储氢材料的研究是新能源研究领域内另一热点。当前,由于存储氢气的气缸对于氢气的体积和重量密度有一定的局限性,其安全性尚不能完全得到保障。因此,开发通常环境条件下的高容量储氢材料是储氢领域的长期目标。水江澜团队^⑤利用中子衍射对轻元素比较敏感的特点,对储氢材料中较轻元素氢在材料中的位置进行分析表征,如图7所示。结果表明,储存的氢只吸附在 Ti_2CT_x 表面上,而不是进入到 Ti_2CT_x 层的晶格中。这种氢与 Ti_2CT_x 的相互作用,使得化学法吸附的氢更容易分解。这一结果为 Ti_2CT_x 吸氢机制的认识提供了关键证据,也为储氢材料未来大规模商业运用提供了思路。

GPPD在热电材料研究中的表现也可圈可点。热电材料是一种将热能转化为电能的功能材料,因此可以用来发电。近年来,半赫斯勒合金作为热电材料受到了国内外学者的广泛关注。载体运输能

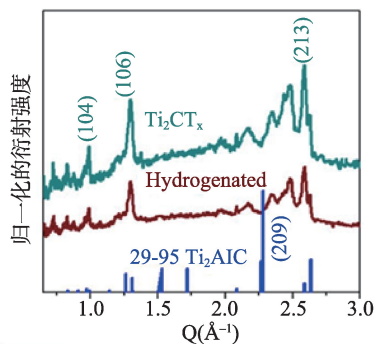


图7 吸氢前和吸氢后 Ti_2CT_x 的中子粉末衍射结果。氢化作用后, Ti_2CT_x 的结构未发生明显变化,氢并未进入 Ti_2CT_x 的晶格内

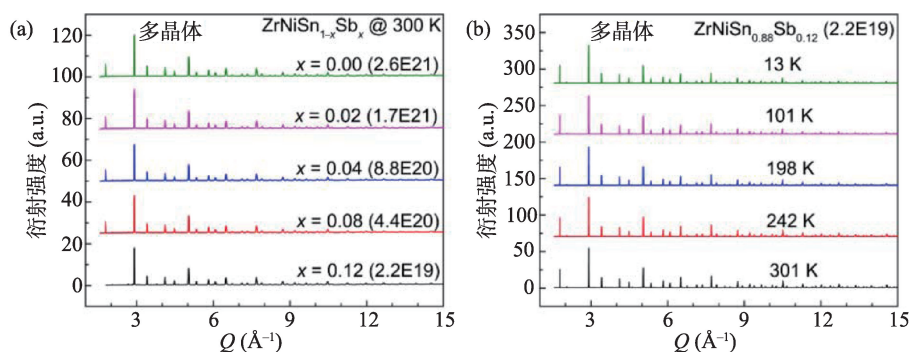


图8 Sb掺杂的ZrNiSn基半赫斯勒合金的中子衍射谱。精修可获的Sb掺杂和温度升高后Ni的位置
(a)不同Sb含量合金在室温的衍射谱;(b)高Sb含量合金在不同温度下的衍射谱

力是决定热电材料性质的关键因素。化学掺杂可以有效调节热电材料的导电性^⑥。但是,化学掺杂除了可以优化载体浓度外,是否具有其他潜在的影响尚未可知。马杰团队^⑦认为,化学掺杂对半赫斯勒热电材料的电子和声子的运输性质都有影响。他们利用中子衍射可以区分近邻元素的特点,测量了不同Sb含量的ZrNiSn基半赫斯勒合金中Sb在晶格上的占位,并分析了合金结构随温度的变化规律。获得的中子衍射谱如图8所示。Rietveld精修表明,所有样品在 $4d(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ 空位位置都包含Ni,且占有率在4.9%到6.4%之间。这些中子衍射结果为其建立载体散射相图提供了重要依据。

GPPD另一个非常有前景的应用是工程材料领域。工程结构材料通常希望高强度和高韧性兼具,但事实却与此相反,大多数结构材料在获得高强度的同时通常伴随着韧性的降低。因此,开发同时具

有高塑性、高韧性和成本效益的超高强度钢在结构材料领域备受关注。为了研究晶界分层对超高强度钢韧性的影响,黄明欣团队^⑧利用中子穿透能力强和时间飞行方法的高空间分辨率优势,利用GPPD对Fe-9.95%Mn-0.44%C-1.87%Al-0.67%V(均为质量百分数)的高强度钢开展了先进表征,获得的衍射谱如图9所示。通过Rietveld精修,他们确定奥氏体的体积分数为47.5%(图9(a))。此外,他们还发现(220)衍射峰的位置发生了明显的偏移(图9(b))。这种偏移表明,奥氏体的点阵常数发生了变化。基于这一实验结果,他们得出了马氏体向奥氏体转变中伴随着C元素的重新分配。在这项研究中,中子衍射实验为阐明残余奥氏体更具力学稳定性的机理提供了重要信息。此外,赖庆全团队和帕顿(Pardoen)团队合作^⑨,对具有高强、高韧的FeMn合金在热处理过程中的结构变化进行了中子衍射研究,获得了

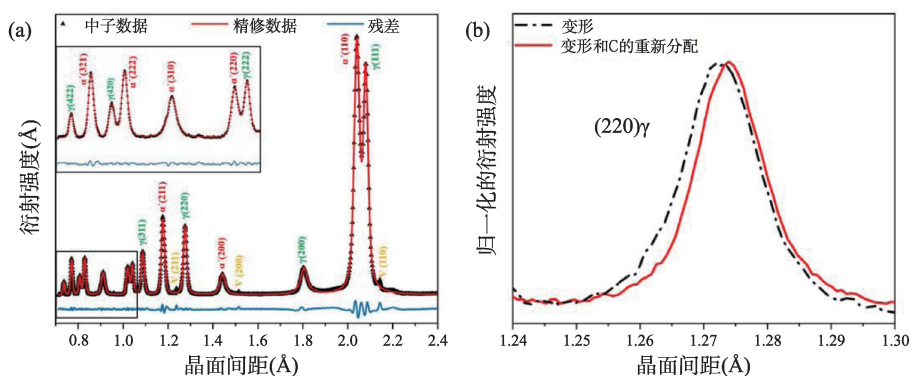


图9 超高强度钢的中子衍射谱及(220)衍射峰。Rietveld精修获得了奥氏体体积分数,衍射峰偏移证明C的固溶度发生了变化
(a)衍射谱精修;(b)C重新分配引起的(220)衍射峰变化

衍射峰宽化等结构变化信息。通过结构精修,确定了FeMn合金奥氏体热处理中相组成、相的体积分数等的变化,为揭示这类材料的塑性相变机制提供了重要的实验证据。

石墨烯是一种单原子厚度的先进材料,具有 sp^2 杂化连接的蜂窝状晶格结构。由于其具有高比表面积、高本征载流子迁移率、优异的导热性、强的机械强度和长时间的化学稳定性,在储能、离子、气体分离、保护涂层、分子传感器、固体电极等方面具有巨大的应用潜力,自发现以来一直是材料科学的宠儿。但是,石墨烯与水的相互作用会影响其性能,使其应用受到限制。因此,有必要研究水在石墨烯基材料表面的动力学和热力学性质的原子细节信息及潜在的分子机制。洪亮团队^⑩利用中子衍射对轻元素灵敏的优势,采用时间飞行方法研究了水在石墨烯表面的存在位置及不同温度下的形态。他们获得的中子衍射谱如图10所示。分析表明,水分子在石墨烯片的表面以三种形式存在:未凝结成冰的水,凝结成冰的水和块状的水。水化水平为0.1时,水在石墨烯表面的形态为水。水化水平为0.6时,则以冰的形式存在。这项研究中,GPPD的中子衍射数据为揭示水与石墨烯交互作用机理提供了重要依据。

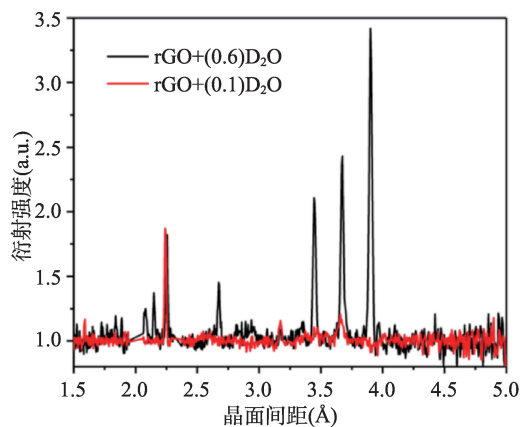


图10 不同水和等级的石墨烯的中子粉末衍射谱,不同水化水平时,水在石墨烯表面的结构发生显著变化

除了上述案例,GPPD在导电矿物、应力测试、化工催化等方面的应用也十分丰富。总体来说,它为我国前沿科技的发展提供了必要的支撑,丰富了我国在微观世界基础研究和材料研发的手段。随着GPPD在运行中的进一步性能优化和完善,以及我国高水平科研团队的不断涌现,它将为我国科学技术发展提供更多助力。

参考文献

- ① Shen, F.; Zhou, H.; Hu, F. et al. A Distinct Spin Structure and Giant Baromagnetic Effect in MnNiGe Compounds with Fe-Doping[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(18): 6798-6804.
- ② Shen, F.; Zhou, H.; Hu, F. et al. Cone-spiral magnetic ordering dominated lattice distortion and giant negative thermal expansion in Fe-doped MnNiGe compounds[J]. *Materials Horizons*, 2020, 7(3): 804-810.
- ③ Yin, C.; Wei, Z.; Zhang, M. et al. Structural insights into composition design of Li-rich layered cathode materials for high-energy rechargeable battery[J]. *Materials Today*, 2021, 51: 15-26.
- ④ Zhou, K.; Zheng, S.; Ren, F. et al. Fluorination effect for stabilizing cationic and anionic redox activities in cation-disordered cathode materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 32: 234-243.
- ⑤ Liu, S.; Liu, J.; Liu, X. et al. Hydrogen storage in incompletely etched multilayer Ti_3CT_x at room temperature[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(3): 331-336.
- ⑥ Fu, C.; Wu, H.; Liu, Y. et al. Enhancing the figure of merit of heavy-band thermoelectric materials through hierarchical phonon scattering[J]. *Advanced Science*, 2016, 3(8): 1600035.
- ⑦ Ren, Q.; Fu, C.; Qiu, Q. et al. Establishing the carrier scattering phase diagram for ZrNiSn-based half-Heusler thermoelectric materials[J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 1-9.
- ⑧ Liu, L.; Yu, Q.; Wang, Z. et al. Making ultrastrong steel tough by grain-boundary delamination[J]. *Science*, 2020, 368(6497): 1347-1352.
- ⑨ Lai, Q.; Yang, H.; Wei, Y. et al. Transformation plasticity in high strength, ductile ultrafine-grained FeMn alloy processed by heavy ausforming[J]. *International Journal of Plasticity*, 2022, 148: 103151.
- ⑩ Liu, Z.; Yang, C.; Zhang, L. et al. Heterogeneity of water molecules on the free surface of thin reduced graphene oxide sheets[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(20): 11064-11074.