

P3-2014-94

В. Б. Злоказов¹, Д. А. Балагуров¹, И. А. Бобриков¹,
Н. Ю. Самойлова^{1,2}, А. М. Балагуров¹

**ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И АНАЛИЗ НЕЙТРОННЫХ
ДИФРАКЦИОННЫХ REAL-TIME ДАННЫХ**

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

² Научно-исследовательский институт ядерной физики
им. Д. В. Скобельцына МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Злоказов В. Б. и др.

P3-2014-94

Визуализация и анализ нейтронных дифракционных
real-time данных

Для предварительного анализа и математической обработки больших массивов нейтронных дифракционных данных, получаемых при изучении переходных процессов в кристаллах, создано необходимое программное обеспечение. Оно включает программы визуализации 2D массивов информации, получаемой на нейтронных TOF-дифрактометрах с разверткой спектров по времени пролета, и программный пакет, позволяющий провести анализ изменений атомной структуры образца при переходном процессе в автоматическом режиме. Результатом анализа являются зависимости от времени (или непосредственно от величины внешнего воздействия) структурных характеристик, имеющих или возникающих при фазовых переходах кристаллографических фаз. При необходимости с помощью программного пакета можно вести анализ данных, измеряемых с разверткой по углу рассеяния на дифрактометрах с монохроматическим пучком нейтронов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2014

Zlokazov V. B. et al.

P3-2014-94

Visualization and Analysis of Neutron Diffraction
Real-Time Data

For the preliminary analysis and final mathematical processing of large neutron diffraction data arrays, obtained in studies of transitions processes in crystals, necessary software has been created. It contains the program for visualization of 2D data, obtained at a TOF-diffractometer with time of flight scanning, and the program package, which enables analysis of the atomic structure changes during the transition process in an automatic mode. Results of the analysis are temporal dependences of the structural crystal characteristics of crystal phases, which can be presented as dependences on outer impact. If needed the package enables the analysis of data, measured at a constant wavelength diffractometer with scanning along scattering angle.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2014

ВВЕДЕНИЕ

В ЛНФ ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2 дифракция и малоугловое рассеяние нейтронов используются для изучения переходных процессов в конденсированных средах в реальном времени (real-time процессы) в условиях *in situ*. В стандартной постановке таких экспериментов исследуемый образец подвергается внешнему воздействию, зависящему от времени непрерывно или скачкообразно, и за определенные промежутки времени t_s измеряются спектры рассеяния. При непрерывном сканировании (например, по температуре) длительность времени измерения выбирается достаточной для набора необходимой статистики, но, с другой стороны, должно выполняться условие $t_s \ll \tau$, где τ — характерное время процесса. Если переходный процесс характеризуется экспоненциальным типом изменения параметров, то за время τ параметр изменяется на 0,63 от его величины в конце процесса (рис. 1).

Оценку минимальной величины t_s можно получить из соотношения для скорости счета на спектрометре $J_0 = \Phi_0 \cdot S \cdot \delta \cdot \Omega_d / 4\pi$ [нейтронов/с], где Φ_0 — поток нейтронов на образце; S — доступная площадь образца; δ — его рассеивающая способность (как правило, выбирается $\delta \approx 0,1$); $\Omega_d / 4\pi$ — доля полного телесного угла, охватываемого детектором. Современные нейтронные

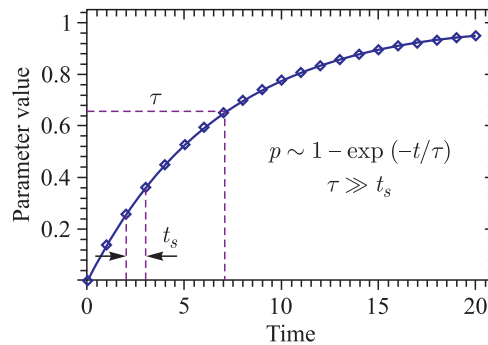


Рис. 1. Схематическая зависимость параметра переходного процесса p от времени. Экспериментальная установка позволяет измерять значение p за время t_s . Если выполняется соотношение $\tau \gg t_s$, то процесс можно проследить с достаточной степенью подробности

дифрактометры способны обеспечить $J_0 \sim 10^5$ нейтронов/с и больше, что позволяет изучать перестройку атомной структуры кристалла при переходных процессах с характерными временами на уровне 10 мин и меньше. Обзор ранних *real-time* исследований, выполненных на реакторе ИБР-2 с использованием метода времени пролета (на ТОФ-дифрактометре) еще в 1980-е гг., приведен в работах [1, 2], где даны примеры экспериментов, в которых величины t_s составляли от 2 с до 5 мин. На высокопоточных стационарных реакторах, на дифрактометрах с монохроматическим пучком нейтронов можно достигать примерно таких же параметров. Так, на установке D20 на реакторе в LL, являющейся одной из наиболее светосильных нейтронных дифрактометров с монохроматическим пучком (λ_0 -дифрактометр), типичное время набора статистики составляет несколько минут, а в некоторых особых случаях его удается уменьшать до 0,5 с [3]. Общее количество дифракционных спектров, накапливаемых в таких экспериментах, составляет, как правило, от нескольких десятков до нескольких сотен.

Другим типом *real-time* экспериментов, в которых также накапливается большое число спектров, являются исследования поведения материалов при медленно меняющихся условиях, причем зачастую процесс многократно повторяется. В этом случае время t_s в основном определяется из условия необходимой подробности слежения за поведением материала и составляет несколько минут. Типичными процессами такого типа являются изменения структуры электродов источников тока, происходящие при электрохимических реакциях. Например, процесс заряда-разряда стандартного литиевого аккумулятора для мобильных телефонов емкостью 2000 мА · ч, выполненного с электродами из кобальтата лития и графита, может занимать около 8 ч. В ходе этого процесса электроды претерпевают несколько структурных фазовых переходов, детальный анализ которых возможен, если $t_s \approx 5$ мин, т. е. за один цикл заряда-разряда необходимо измерить 96 дифракционных спектров.

Наконец, в некоторых (пока еще уникальных) случаях накопление спектров на реакторе ИБР-2 ведется в течение продолжительного времени (до 1 недели) в режиме *non-stop* с записью информации от каждого импульса мощности, т. е. 5 раз в секунду. Например, в работе [4] приведено описание экспериментов, в которых измерялось до $20 \cdot 10^6$ спектров. Очевидно, что столь большие объемы данных, накапливаемых на современных нейтронных спектрометрах, требуют специальных программ для их визуализации и дальнейших операций с ними.

В любых *real-time* экспериментах их промежуточным результатом является некоторая последовательность файлов, подлежащая дальнейшему анализу сначала на уровне визуализации, затем с применением математической обработки. Например, конечный этап анализа данных, полученных в ходе фазовых превращений поликристаллического образца, должен включать исполь-

зование метода Ритвельда для определения его структурных характеристик. Очевидно, что условиями применимости метода Ритвельда является знание начального структурного состояния и выполнение соотношения $t_s \ll \tau$, так как только в этом случае структурная информация, полученная на i -м шаге анализа, может использоваться как исходная для следующего $(i + 1)$ -го шага. В случае дифракции программный анализ каждого i -го этапа структурной эволюции исследуемого образца включает поиск пиков в спектре, их индексацию, определение положений и площадей и уточнение текущего структурного состояния образца по методу Ритвельда.

В настоящей работе рассматривается программное обеспечение (пакеты MAPS и SPEVA), которое позволяет провести перечисленные действия в почти автоматическом режиме. Успешная реализация автоматического режима во многом зависит от наличия предварительной информации об атомной структуре образца. В частности, помимо структуры исходного состояния предполагаются известными фазы, появление которых возможно в ходе структурной эволюции. Результатом анализа являются зависимости от времени (или непосредственно от величины внешнего воздействия) структурных характеристик фаз — их относительного количества, параметров элементарных ячеек, координат атомов, факторов заполнения структурных позиций и т. д. Оба пакета адаптированы к анализу данных, получаемых на TOF-дифрактометрах с разверткой спектров по времени пролета. Однако при необходимости с их помощью можно вести анализ данных, измеряемых на дифрактометрах с монохроматическим пучком, т. е. когда развертка ведется по углу рассеяния.

1. АНАЛИЗ ДИФРАКЦИОННЫХ REAL-TIME ДАННЫХ

Предварительный этап анализа больших массивов экспериментальной информации состоит в их визуальном контроле и фиксировании некоторых характерных особенностей. Для этого была разработана специализированная программа MAPS, опции которой включают визуализацию всего или части массива измеренных дифракционных спектров (рис. 2), нормировку данных на эффективный поток нейтронов от источника, суммирование соседних спектров в заданном интервале номеров, суммирование повторяющихся циклов, индикацию межплоскостного расстояния и интенсивности дифракционных максимумов, экспорт данных в заданных форматах.

Интенсивность нейтронов, рассеянных на поликристаллическом, в общем случае многофазном, образце, можно представить как

$$I_i(x) = \sum_k A_{ik} S_k(x, P_{ik}) + B_i(x), \quad (1)$$

где интенсивность I_i относится к интервалу времени t_i ; k — номер включенной в анализ фазы; A_{ik} — коэффициенты, характеризующие вклад k -й фазы

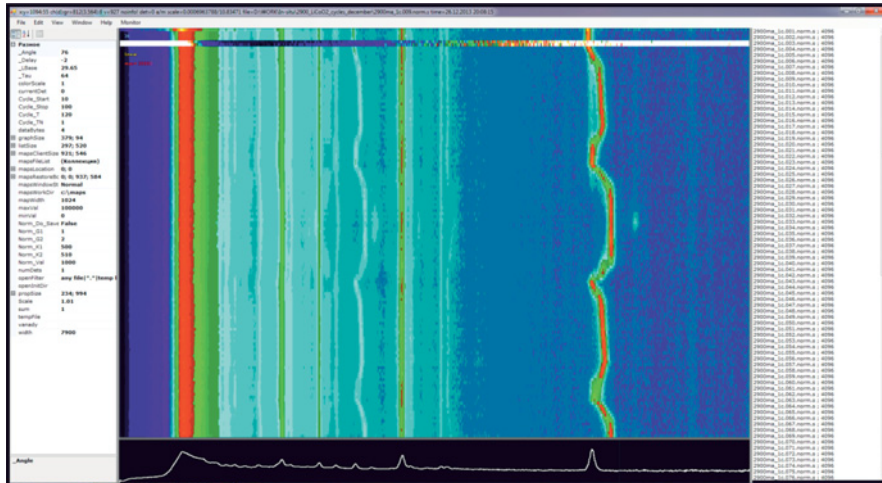


Рис. 2 (цветной в электронной версии). Пример изображения 2D массива real-time дифракционных данных программой MARS, полученного в ходе процессов заряда-разряда Li-аккумулятора на дифрактометре ФДВР (реактор ИБР-2). Горизонтальная ось соответствует времени пролета нейтронов (межплоскостному расстоянию), вертикальная ось — астрономическому времени (сверху вниз). Массив включает 76 спектров, дифракционные пики в которых изменяются по положению и интенсивности (градиация интенсивности по цвету, от темно-синего до ярко-красного). Спектр внизу соответствует текущему положению курсора. Слева и справа располагается служебная информация

в интервале времени t_i ; S_k — дифракционный спектр k -й фазы, зависящий от дискретной экспериментальной переменной x и набора параметров P_{ik} , характеризующих текущее структурное состояние образца. Фоновая компонента $B_i(x)$ может быть включена в рассмотрение как отдельная фаза или вычтена из полной интенсивности до анализа.

Обычно в качестве переменной x используется номер канала анализатора или ячейки памяти, однозначно связанные с физической переменной, по которой проведено сканирование обратного пространства кристалла (переданный импульс, угол рассеяния, время пролета). В частности, для TOF-дифрактометра номер канала анализатора времени пролета N связан с величиной межплоскостного расстояния d в кристалле соотношением $N = 505,556Ld \sin \theta / \Delta + N_0$, где L (в метрах) — полное пролетное расстояние от источника до детектора; Δ (в микросекундах) — ширина канала анализатора; N_0 — задержка времени запуска анализатора относительно импульса нейтронов от источника; d выражается в ангстремах.

Конечной задачей анализа выражения (1) является определение для всех времен t_i наборов параметров P_{ik} , их статистических ошибок и некоторых величин (χ^2 , R -факторов), характеризующих соответствие между экспериментальными данными и структурной моделью изучаемого материала. Она относится к классу некорректных нелинейных задач, соответственно, для ее решения должно быть задано достаточно хорошее начальное приближение по величинам параметров для каждого интервала времени t_i . Поскольку структурные характеристики исходного состояния образца предполагаются известными, при выполнении соотношения $t_s \ll \tau$ и отсутствии резких скачков в его структурной эволюции последовательный анализ с использованием информации, полученной на i -м шаге для следующего $(i + 1)$ -го шага, позволяет решить эту задачу в принципе.

В пакете SPEVA алгоритм автоматического анализа последовательности спектров учитывает имеющуюся априорную информацию и осуществляет несколько типовых операций:

- автоиндексацию [5], т. е. поиск пиков, перевод их положений в межплоскостные расстояния (d_{hkl}) и определение начальных значений параметров элементарных ячеек заданных фаз;

- определение положений и интегральных интенсивностей найденных пиков и получение на их основе уточненных значений некоторых параметров путем минимизации соответствующего функционала (этот режим далее обозначается как UPEAK-mode);

- описание всего профиля спектра для определения структурных характеристик отдельных фаз (набора параметров P_{ik}) и коэффициентов A_{ik} (далее обозначается как Rietveld-mode).

Далее рассмотрены некоторые специфические особенности используемых алгоритмов.

1.1. Поиск пиков ведется с помощью метода, основанного на понятии квазикривизны q_c функции, описывающей профиль пика $y(x)$, под которой понимается приближенное значение отношения 2-й и 1-й производных функции $y(x)$: $q_c(x) = -y''(x)/\sqrt{1 + y'^2(x)}$ [6]. Наличие пика в точке x формально связывается со статистически значимым локальным максимумом функции $q_c(x)$ в точке x . Квазикривизна $q_c(x)$ амплитудно независима, от частоты шума зависит только линейно, соответственно, подавляет линейный фон и придает пику более «пикообразный» вид. Она имеет локальные экстремумы в тех же самых точках, что и исходная функция, но их ширина заметно меньше, чем у $y(x)$, и, таким образом, поиск пиков осуществляется легче. Фон формально определяется как низкочастотная компонента спектра, являющаяся огибающей пиков снизу. Алгоритм сглаживания фона основан на методе дискретной сплайн-интерполяции и детально описан в [6]. Работа программы поиска пиков регулируется двумя параметрами Sens и Res, величины которых зависят от уровня статистики и подбираются в тестовых

прогонах программы. Параметр Sens регулирует уровень статистической значимости интенсивности пика и позволяет отсеивать слишком слабые пики. Параметр Res регулирует допустимую близость положений двух соседних пиков, т. е. позволяет отсеивать пики, слишком близко расположенные.

1.2. Идентификация пиков. Результатом этапа поиска является набор пиков, которые необходимо корректно идентифицировать на принадлежность той или иной фазе и присвоить им индексы Миллера. Для этого положения найденных рефлексов пересчитываются в межплоскостные расстояния d_m , где m — номер найденного пика, и из наборов межплоскостных расстояний d_{hkl} , определенных по заданным параметрам элементарных ячеек всех включенных в анализ структурных фаз, для каждого d_m ищется ближайшая к нему величина. Пик d_m считается идентифицированным, если установлено соответствие $d_m = d_{hkl} \pm \delta_m$, где величины δ_m характеризуют качество индексации.

Если все δ_m не превышают заранее заданный уровень отклонения (регулируется параметром Ucr), то далее производится уточнение величин параметров элементарных ячеек заданных фаз по положениям идентифицированных пиков.

1.3. Описание фона и профиля пика. Для корректного нахождения геометрических характеристик дифракционного пика (площади, положения, ширины) и для обработки спектров по методу Ритвельда требуются адекватные модели для задания фоновой подложки и профиля дифракционных пиков. В используемых нами программах есть возможность выбора для описания профиля пиков нескольких стандартных функций — Гаусса, Лоренца или псевдофункции Войта. Однако зачастую более надежным методом является использование в качестве профиля пиков модели, измеренной экспериментально. В частности, именно с помощью этого метода удается описать профиль пиков, получаемых на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР, [7]), в котором, как правило, вследствие корреляционной природы накапливаемых данных присутствуют отрицательные провалы с одной или обеих сторон пика. В этом случае один из наиболее интенсивных пиков спектра выбирается как модель профиля $m(x)$ и делается предположение, что любой другой пик $f(x)$ может быть описан этой моделью путем преобразования:

$$f(x) = Am \left(\frac{x - C}{W} \right), \quad (2)$$

где A — амплитуда; C — положение; W — ширина пика. Спектр в целом является суммой таких функций и некоторой функции фона, а параметры $\{A, C, W\}_i$ для каждого пика имеют свои значения. Иногда приходится использовать более сложное преобразование и вводить в ширину пиков зависимость от x . Зачастую именно этот метод позволяет выполнить удо-

влетворительное описание профиля пика с минимально допустимым числом физически прозрачно интерпретируемых параметров.

Такой подход может быть применен и к модели фоновых функций, но обычно в качестве модели фона проще и надежнее использовать полиномы.

1.4. Режимы UPEAK-mode и Rietveld-mode. С помощью первого из них уточняются основные геометрические характеристики отдельных дифракционных пиков — площади, положения и ширины. Для этого с помощью метода наименьших квадратов (МНК) минимизируется стандартный функционал:

$$\chi^2 = \sum_j \omega_j (I_{\text{exp},j} - I_{\text{cal},j})^2, \quad (3)$$

где $I_{\text{exp},j}$ — интенсивность, измеренная в j -й точке спектра; $I_{\text{cal},j}$ — вычисленное для этой точки с помощью параметрической модели (2) значение интенсивности; ω_j — статистический вес точки. Для модели, как правило, выбирается одиночный дифракционный пик, измеренный в предварительном эксперименте со стандартным образцом, например Al_2O_3 . Пример описания участка спектра в режиме UPEAK-mode с заданием экспериментально определенной модели показан на рис. 3. Предварительно было известно, что на этом участке находятся 5 пиков. Обработка позволила уточнить их положения, определить ширины и площади.

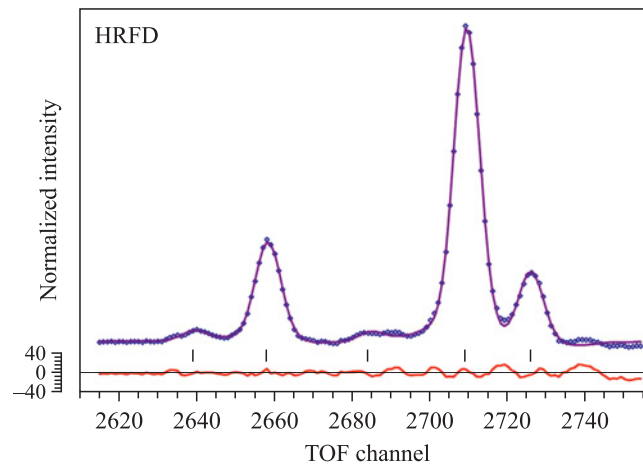


Рис. 3. Участок дифракционного спектра порошка бариевого гексаферрита, измеренный на ФДВР, содержащий несколько сильных и слабых пиков. Описание профиля проведено в UPEAK-mode с заданием экспериментально определенной модели ($\chi^2 = 2,14$). Показаны экспериментальные точки, рассчитанный профиль и разностная кривая (внизу). Уточненные положения пиков обозначены вертикальными штрихами

Rietveld-mode используется для определения по методу Ритвельда структурных характеристик каждой фазы, в которые, как правило, включаются параметры элементарной ячейки, координаты атомов, факторы заселенности позиций и относительное содержание фазы в образце. Подробное описание используемых при этом алгоритмов содержится в работе [8]. Так же как в УРЕАК-mode минимизируется функционал (3), для I_{cal} используется формула

$$I_{\text{cal}}(d_j) = A \sum_{hkl} r_{hkl} |F_{hkl}|^2 Q_L f(d_{hkl} - d_j), \quad (4)$$

где A — нормирующая постоянная; r_{hkl} — факторы повторяемости; Q_L — фактор Лоренца; все характеристики атомов кристалла входят в структурные факторы F_{hkl} , в которых тепловые колебания учитываются в изотропном приближении; f — профильная функция, заданная в соответствии с (2). Пример использования Rietveld-mode для уточнения структурных характеристик кубической фазы феррита меди показан на рис. 4.

Автоматическая обработка спектров с сильными флуктуациями их физических характеристик требует большой устойчивости МНК-процедур по отношению к точности задания начальных значений параметров. Математически это означает необходимость использования робастных процедур минимизации, например метода обобщенных весов [9] в функционале (3). Кроме того, важным условием успеха автоматического анализа последовательности $I_i(x)$ является наличие априорной информации об ожидаемых значениях

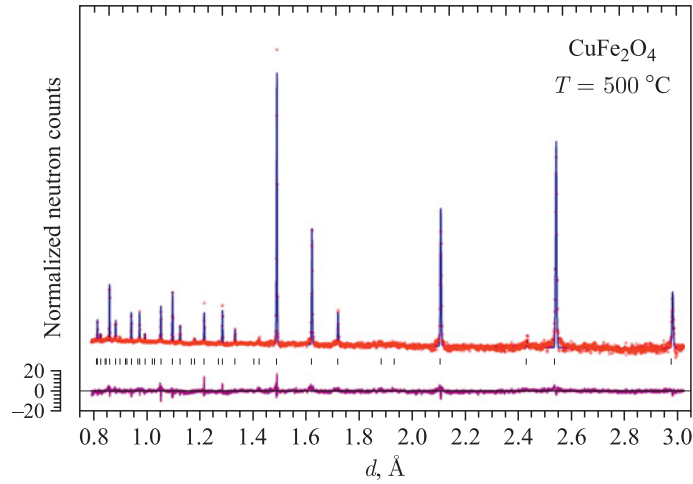


Рис. 4. Дифракционный спектр CuFe_2O_4 , измеренный при $500\text{ }^\circ\text{C}$ (кубическая фаза) и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая, нормированная на статистическую ошибку. Вертикальные штрихи — рассчитанные положения дифракционных пиков

параметров P_i для различных фаз. Эта информация задает грубый контур ожидаемой эволюции параметров и позволяет контролировать ход их определения и исправлять его, если на каком-то шаге обработка сбивается. Критериями правильной обработки спектра служат допустимые значения статистических характеристик (χ^2 , R -факторов), надежность индексации, т. е. хорошее соответствие рассчитанных и измеренных положений пиков и хорошая сходимость процесса минимизации. Дополнительной гарантией правильности полученного сценария структурных превращений служит совпадение результатов при обработке серии спектров в прямом и обратном направлениях изменения экспериментального параметра, задающего их эволюцию.

1.5. Некоторые особенности пакета SPEVA. Программный пакет SPEVA (Spectra EVolution Analysis) интегрирован в программу VMRIA (Visual Multiphase Rietveld Analysis). Запуск пакета осуществляется вызовом VMRIA и введением входного файла (в 2-/4-байтном или ASCII-формате), в котором содержится необходимая первоначальная кристаллографическая информация об образце, установочные параметры и имя файла, содержащего информацию о последовательности обрабатываемых спектров. Ввод параметров, регулирующих обработку, производится через диалоговые окна графического интерфейса. В том числе выбирается режим обработки: UPEAK-mode или Rietveld-mode. В первом из них проводится анализ отдельных пиков и определяются их геометрические параметры — положения, ширины, площади. Второй режим используется для определения структурных характеристик фаз.

Для визуального контроля качества обработки пакет обеспечивает последовательный графический вывод результатов обработки каждого дифракционного спектра, а результаты обработки экспортируются в выходной файл (в ASCII-формате). При этом есть возможность отобразить структурные фазы, изменения параметров которых необходимо проследить, и выделить наиболее значимые рефлексы, изменения положения и интенсивности которых наиболее интересны.

2. ПРИМЕР АНАЛИЗА СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

В качестве примера работы программного пакета SPEVA рассмотрим изменение структуры полностью инвертированной шпинели CuFe_2O_4 в интервале температур 20–500 °С.

В экспериментах, проведенных на ФДВР в режиме высокого разрешения ($\Delta d/d \approx 0,001$), было установлено, что в ходе охлаждения феррита меди от 500 °С при $T_C \approx 440$ °С начинается структурный фазовый переход из высокотемпературной кубической фазы (пространственная группа $Fd\bar{3}m$) в тетрагональную фазу (пространственная группа $I4_1/amd$) [10]. Равновесное сосуществование обеих фаз наблюдается до температуры 400 °С, ниже которой остается только тетрагональная модификация.

Анализируемая далее последовательность дифракционных спектров была измерена на ФДВР в режиме среднего разрешения ($\Delta d/d \approx 0,01$) при нагревании образца в интервале температур 20–500 °С с шагом по температуре 20 °С и временем измерения в каждой точке 2 мин. Автоматическая обработка с помощью пакета SPEVA осуществлялась сначала в этой же последовательности, т. е. при нагревании от 20 до 500 °С, затем был проведен анализ в обратной последовательности. В обоих случаях обработка проводилась при задании обеих структурных фаз в интервале межплоскостных расстояний 1,0–3,3 Å. Дифракционные пики, связанные с магнитной структурой (упорядочиваются магнитные моменты ионов меди и железа), которые присутствуют в спектрах во всем интервале температур (кроме 500 °С), были относительно слабыми и в обработку не включались.

В качестве исходных использовались следующие величины параметров элементарной ячейки тетрагональной (P_T) фазы: $a = b = 5,812$ Å, $c = 8,711$ Å при 20 °С в ходе прямой последовательности обработки и $a = b = 5,936$ Å, $c = 8,427$ Å при 440 °С в ходе обратной последовательности обработки. Для кубической (P_C) фазы фиксировалось только значение $a = 8,416$ Å при 500 °С. Величины тепловых параметров и факторы заселенности атомов обеих фаз были фиксированы.

На первой стадии анализа обработка проводилась в режиме UPEAK-mode, включающей автоматический поиск, индексацию и определение параметров отдельных пиков, затем — в режиме Rietveld-mode, т. е. уточнение структуры по методу Ритвельда.

2.1. Результаты обработки в режиме UPEAK-mode. Для предварительного определения эволюции структурных фаз при фазовом переходе достаточно проследить за изменением нескольких отдельных наиболее интенсивных рефлексов от этих фаз.

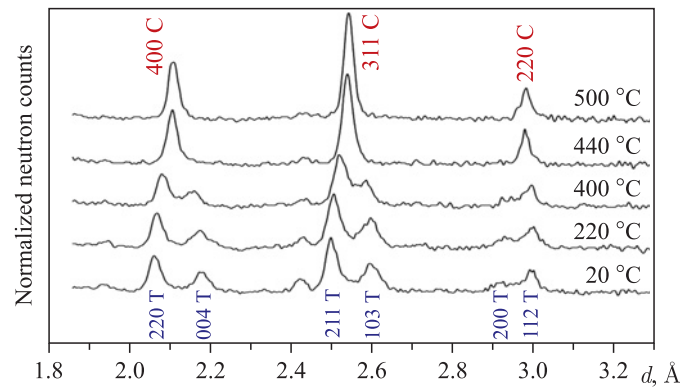


Рис. 5. Участок дифракционных спектров, измеренных при различных температурах, с указанием рефлексов тетрагональной (обозначены значком Т) и кубической (обозначены значком С) фаз

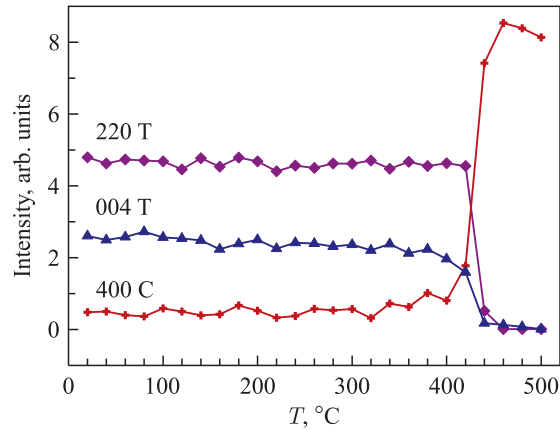


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивностей рефлексов (220) и (004) тетрагональной фазы и (400) кубической фазы

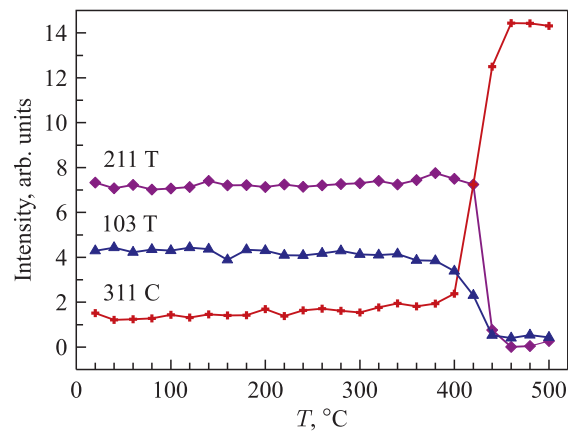


Рис. 7. То же, что на рис. 6, для рефлексов (211) Т, (103) Т и (311) С

На рис. 5 представлен участок дифракционных спектров, измеренных в ходе нагревания образца, с отмеченными выбранными пиками, для которых анализировалась эволюция их параметров. Температурные зависимости их интенсивностей представлены на рис. 6, 7. О фазовом переходе из тетрагональной фазы в кубическую можно судить по резкому падению интенсивностей рефлексов фазы P_T и возрастанию интенсивностей пиков фазы P_C в области температур 420–450 °С.

2.2. Результаты обработки в режиме Rietveld-mode. На рис. 8 показан пример обработки дифракционного спектра, измеренного при 420 °С

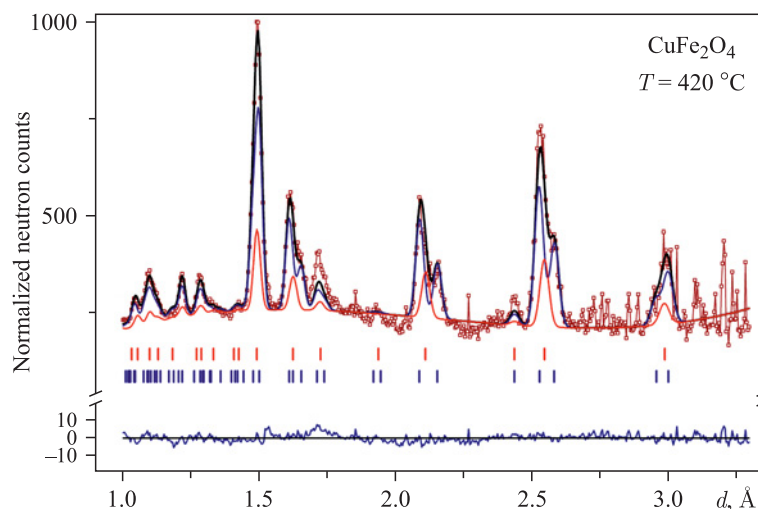


Рис. 8 (цветной в электронной версии). Дифракционный спектр CuFe_2O_4 , измеренный при $T = 420\text{ °C}$ и обработанный по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки, вклады в интенсивность от кубической (верхний ряд штрихов, красная кривая) и тетрагональной (нижний ряд штрихов, синяя кривая) фаз и разностная кривая

в режиме Rietveld-mode. Несмотря на пренебрежение магнитным вкладом, качество описания двухфазного состояния образца достаточно хорошее ($\chi^2 = 5,03$).

Обработка спектров в этом режиме очень чувствительна к параметру Sens. При задании Sens = 0,5 достигается наилучший результат обработки при прямом ходе, если судить по критерию обработки χ^2 , имеющему значения в интервале от 3,91 до 5,02. Однако при обратном ходе для корректной обработки всех спектров необходимо использовать Sens = 1.

Зависимости параметров элементарной ячейки кубической и тетрагональной фаз в интервале температур 20–500 °C, полученные при обработке последовательности дифракционных спектров, представлены на рис. 9. Сравнение температурных зависимостей для параметров фаз P_T и P_C , рассчитанных при индивидуальной обработке дифракционных спектров, измеренных в режиме высокого разрешения [10], с аналогичными зависимостями, полученными при автоматической обработке, хорошо соответствуют друг другу. Об относительном содержании в образце P_T - и P_C -фаз можно судить по температурным зависимостям масштабных факторов этих фаз (рис. 10). Эти результаты точно соответствуют установленному в работе [10] интервалу сосуществования кубической и тетрагональ-

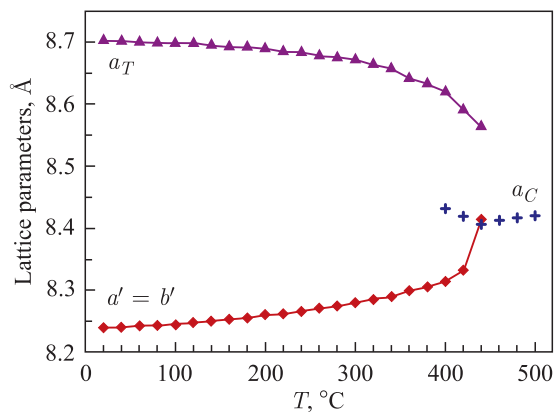


Рис. 9. Зависимости параметров элементарных ячеек тетрагональной ($a' = b' = a\sqrt{2}$) и кубической фаз от температуры, полученные при обработке в режиме Rietveld-mode

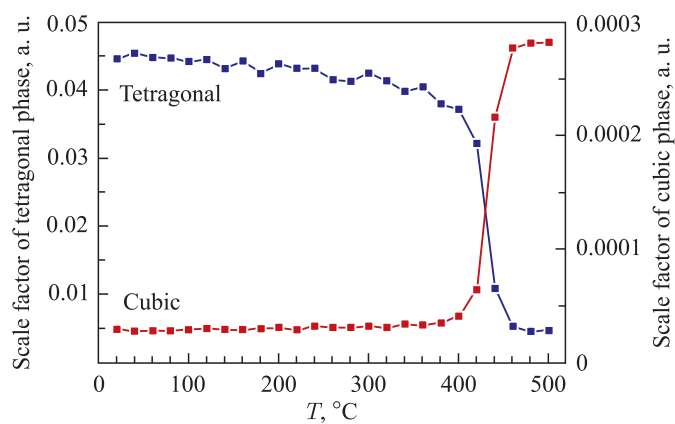


Рис. 10. Зависимости масштабных факторов (в произвольных единицах) тетрагональной (левая шкала) и кубической (правая шкала) фаз от температуры при обработке в режиме Rietveld-mode

ной фаз в диапазоне температур 400–440 °C и переходу в кубическую фазу при 440 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданы программные пакеты MAPS и SPEVA, предназначенные для визуализации, предварительного анализа и математической обработки больших массивов нейтронных дифракционных данных, получаемых при изучении пе-

реходных процессов в кристаллических материалах. Они показали свою эффективность и позволили в значительной степени автоматизировать обработку десятков и сотен спектров, регистрируемых в ходе real-time экспериментов в условиях *in situ* на нейтронных TOF-дифрактометрах. В принципе, с их помощью возможен анализ аналогичных данных, получаемых на дифрактометрах с монохроматическим пучком нейтронов. Более того, при некоторой модификации реализованных в MAPS и SPEVA алгоритмов они могут быть использованы для анализа и обработки данных, получаемых в других типах real-time экспериментов, например их можно применить для автоматизированной обработки спектров, измеряемых при сканировании объемных материалов при анализе внутренних напряжений в них.

Обработка температурной последовательности дифракционных спектров шпинели CuFe_2O_4 с помощью пакета SPEVA показала устойчивую работу всех основных стадий анализа — поиска и индексации пиков, определение их геометрических характеристик, уточнение структурных параметров. Предполагается, что дифракционная мода пакета SPEVA будет широко использоваться для анализа структурных переходов в новых электродных материалах для литий-ионных аккумуляторов при электрохимическом циклировании в экспериментах, которые ведутся на ФДВР в рамках гранта РФФИ.

В ходе real-time экспериментов зачастую требуется проследить не только за изменениями атомной структуры химических соединений, но и за крупномасштабными неоднородностями кристаллической среды. Это можно сделать, регистрируя одновременно спектры дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Такой эксперимент на TOF-дифрактометре может быть организован сравнительно просто. Для этого достаточно использовать умеренно коллимированный первичный пучок и один или несколько детекторов, установленных на малых углах рассеяния на сравнительно небольшом расстоянии от образца. Благодаря широкому спектру первичного пучка диапазон переданных импульсов получается достаточно большим, чтобы уверенно регистрировать малоугловое рассеяние. Алгоритмы обработки спектров МУРН заметно отличаются от случая дифракции нейтронов на кристаллическом материале, но общая стратегия остается прежней. Работа по их включению в пакет SPEVA будет завершена в 2015 г.

Представленные в работе экспериментальные данные получены на дифрактометре ФДВР на реакторе ИБР-2. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 14-12-00896.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балагуров А. М., Миронова Г. М. Нейтронографические исследования в реальном масштабе времени // Кристаллография. 1991. Т. 36. С. 314–325.
2. Balagurov A. M. et al. The Application of the Neutron TOF Technique for Real-Time Diffraction Studies // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 1009–1014.

3. *Hansen T. C.* Future Trends in High Intensity Neutron Powder Diffraction // *Materials Sci. Forum.* 2004. V. 443–444. P. 181–186.
4. *Кутузов С. А. и др.* Система непрерывной записи потока данных на пучке импульсного реактора ИБР-2 при регистрации спектров от каждого импульса мощности. Сообщение ОИЯИ Р13-2009-140. Дубна, 2009.
5. *Zlokazov V. B.* AUTOX — a Program for Autoindexing Reflections from Multiphase Polycrystals // *Comp. Phys. Commun.* 1995. V. 85. P. 415–422.
6. *Zlokazov V. B., Utyonkov V. K., Tsyganov Yu. S.* VSHEC — a Program for the Automatic Spectrum Calibration // *Comp. Phys. Commun.* 2013. V. 184. P. 428–431.
7. *Balagurov A. M.* High Resolution Fourier Diffraction at the IBR-2 Reactor // *Neutron News.* 2005. V. 16. P. 8–12.
8. *Zlokazov V. B., Chernyshev V. V.* MR1A — a Program for a Full Profile Analysis of Powder Multiphase Neutron-Diffraction Time-of-Flight (Direct and Fourier) Spectra // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 447–451.
9. *Zlokazov V. B., Morozov V. A.* Robust Fitting for the Estimation of Hidden Parameters in Experimental Distributions on the Plane // *Part. Nucl., Lett.* 2014. V. 11, No. 4(188). P. 483–485.
10. *Балагуров А. М. и др.* Структурный фазовый переход в шпинели CuFe_2O_4 // *Кристаллография.* 2013. Т. 58, № 4. С. 622–629.

Получено 15 декабря 2014 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 16.03.2015.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,12. Уч.-изд. л. 1,35. Тираж 235 экз. Заказ № 58495.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/