DOI: 10.11858/gywlxb.20230790

中国绵阳研究堆高压中子衍射谱仪在材料研究中的应用

孙嘉程,陈喜平,谢 雷,房雷鸣

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 中国绵阳研究堆(CMRR)的高压中子衍射谱仪(凤凰,HPND)由中子聚焦系统、探测器系统、高压加载与集成系统等部分组成,可进行常压高低温、高压环境下的中子衍射实验,其中子衍射实验的原位室温高压加载最高可达 30 GPa,高温高压加载最高可达 2 000 K、10 GPa。目前,凤凰谱仪已被广泛应用于材料研究领域,如过渡金属氮化物、锂离子材料、磁性材料、含能材料、铁电陶瓷等。利用常规中子衍射、高低温中子衍射以及高压中子衍射技术,获得材料的原子精确占位、磁结构、晶体结构以及相变等信息。

关键词: 高压; 中子衍射; 原子占位; 结构相变

中图分类号: O521.3; O711; O469 **文献标志码:** A

中子散射技术是利用低能中子的散射效应,通过测量中子能量和动量的变化,从原子、分子尺度获取物质微观结构和原子运动规律的一种实验技术,目前已经广泛应用于物理、化学、生物、医药、材料、能源和工业等众多领域,并发挥着越来越重要的作用[1−3]。中子不带电荷,可与原子核发生作用,使得中子散射具有不同于 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、电子衍射的独特性质,如:中子散射长度随原子序数(Z)呈不规则变化,对轻元素和原子序数相近的元素的原子敏感,并且可以区分同位素;中子具有本征自旋磁矩($-1.913\mu_N$, μ_N 为核磁子),在磁结构和磁激发探测方面具有独特优势;中子的波长和能量与凝聚态物质的原子间距及一些元激发能相当(中子波长 0.1～1 nm, 能量 1～100 meV),是一种理想的探针,可用来研究原子与分子水平的结构以及探测凝聚态物质中的各种相互作用;中子不与核外电子发生作用,具有很强的穿透性,使得中子成为唯一真正意义上的体探针,特别适合体材料和极端条件下的物质探测。

高强度的反应堆中子源和散裂中子源是开展中子散射的基础。国际上现有反应堆中子源约 50 座(欧洲 26 座、美洲 8 座、亚太地区 16 座),如法国 Grenoble 的 HFR 堆、美国 Oak Ridge 的 HFIR 堆、日本 JAEA 的 JRR-3 堆、澳大利亚 ANSTO 的 OPAL 堆等。基于散裂中子源的实验设施有美国 Argonne 的 SNS、英国 Rutherford 实验室的 ISIS、日本 KEK 的 J-PARC、欧洲在建的 ESS 等,形成了国际上著名的中子散射中心。我国的中国散裂中子源(CSNS)、中国先进研究堆(CARR)、中国绵阳研究堆(CMRR)及其中子散射设施相继建成并投入运行。其中,CMRR 坐落于中国工程物理研究院核物理与化学研究所,于 2012 年通过国家验收并对用户开放。CMRR 中子科学平台包括冷、热 2 个大厅,含一期的 8 台谱仪(中子衍射、反射、小角、应力、冷三轴、照相等)和二期的 7 台谱仪(自旋回波、超小角、热三轴、

* **收稿日期:** 2023-11-10; **修回日期:** 2023-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(12075215, 11427810)

作者简介: 孙嘉程(1999—),女,硕士研究生,从事材料的高压合成与表征研究.
E-mail: giasun413@163.com

通信作者: 房雷鸣(1980—),男,博士,研究员,主要从事高压材料及高压中子衍射研究.
E-mail: flmyaya2008@163.com

工程应力、工程小角、织构应力等），每年为用户提供 200 d 左右的束流时间[4−5]。CMRR 建有 2 台中子衍射谱仪——高压中子衍射谱仪（high pressure neutron diffractometer, HPND, 中文名：凤凰）[6] 和高分辨中子衍射谱仪（high resolution neutron diffractometer, HRND, 中文名：玄武）[7]。玄武谱仪具有Ge (511) 和 Si (311) 双单色器，可实验需求进行高分辨（最佳分辨率 0.16%，样品处中子强度 1.75×10^5 n·cm^{-2}·s^{-1}）或高强度（最佳分辨率 0.38%，样品处中子强度 2.39×10^6 n·cm^{-2}·s^{-1}）探测模式的自由切换，在镧氢化物[8]、铁电陶瓷[9−10]、锂离子电池[11] 等材料的结构探测方面发挥了重要作用。凤凰谱仪为国内首台具备高压加载能力的中子衍射谱仪，通过发展中子聚焦装置、超高压关键部件、高压加载与衍射集成等技术，已实现高/低温、高压环境下的中子衍射实验[12−13]。本文仅针对近年来基于凤凰谱仪开展的部分材料研究工作进行介绍。

1　凤凰谱仪及高压中子衍射技术

1.1　中子衍射原理及中子衍射谱仪

中子衍射是中子散射技术的一种，主要利用中子与晶体物质产生的相干弹性散射来获取材料的晶体结构（包括磁性材料的磁结构）参数。根据 Bragg 公式$2d\sin\theta = n\lambda$（d 为晶面间距，θ 为衍射角，n 为衍射级数，λ 为入射波波长），中子在某些特定的散射角（2θ）出现相干增强，形成 Bragg 衍射峰。由衍射峰的位置可确定晶面间距 d，进而通过全谱精修得到晶胞的形状和大小。准确测量衍射峰的相对积分强度 I，可以获得原子在晶胞中的位置和占位数等信息。中子粉末衍射方法已成为现今研究材料晶体结构和磁结构的标准实验技术。反应堆中子源的中子衍射谱仪一般由附加闸门、第一准直器（或导管）、单色器、第二准直器、样品台、第三准直器、探测器和屏蔽系统组成。反应堆水平孔道出口处的白光中子以一定的掠射角入射到单色器上，由单色器的 Bragg 反射获得单色中子束（固定波长），单色中子通过第二准直器（可选）后投射到放置在样品台中心的样品上，中子经样品散射后通过第三准直器进入探测器。第三准直器和探测器作为一个整体可绕以样品台为中心的垂直轴在轨道上转动，从而在不同的散射角（2θ）进行扫描记录散射中子，获得衍射中子强度随 2θ 变化的中子衍射谱。

1.2　凤凰谱仪

高压等样品极端环境是中子散射研究的“助推器”，对于拓展中子散射研究能力和研究领域、促进重大成果产出具有极其重要且独特的作用。目前，世界上先进的中子散射平台，如 ILL、ISIS、SNS 和 J-PARC 等，都建有专门的高压样品环境线站，用于地球科学、武器物理、新材料及能源等领域的研究[14−20]。受中子通量较低的影响，高压中子衍射所需样品体积较大，导致实验的加载压力一般在 25 GPa 以内[21−22]。凤凰谱仪建在 CMRR 的高压中子衍射实验线站，可进行常规中子衍射及高压中子衍射实验。凤凰谱仪由中子聚焦系统、探测器系统、高压加载与集成系统组成，如图 1 所示。凤凰谱仪的中子聚焦系统包括具有可调狭缝的椭圆形复合导管和垂直聚焦锗单晶单色器[6]。通过聚焦系统使样品处的中子束流强度达到 2.8×10^6 n·cm^{-2}·s^{-1}，满足小样品（毫米量级）原位高压中子衍射实验对中子束流的需求。探测器由 70 支^{3}He 管组成，采用完全位置扫描模式（superposition scanning mode）进行数据采集，即每支^{3}He 管都测量一个全谱然后叠加起来。这种模式的优点是不需要对每支^{3}He 管进行效率标定，而且如果某些^{3}He 管的信号异常（电子学放电或损坏等），叠加时可以直接去掉而不会影响整体信号[6]。经过多年的技术发展，凤凰谱仪配有气体压腔、活塞圆筒型压腔、紧固型压腔、巴黎-爱丁堡压机（VX4）、带加热和水冷系统的两面顶压机（HP3-1500）、压机的调节与定位系统等装置，实现了原位高温高压中子衍射综合实验能力，具体内容参见本课题组的前期报道[23−30]。目前，凤凰谱仪的室温高压加载可达 30 GPa 以上，高温高压加载可达 2 000 K、10 GPa 以上，并可同时获得样品有效的中子衍射信号。两面顶压机的衍射窗口（衍射方向开角）大于 160°，可对直径 200 mm、高 120 mm 以内的各种压腔或压砧组装进行加载。对于巴黎-爱丁堡压机或两面顶压机，样品可以以液体、粉末或固体的形式填充到体积为 20～100 mm^3 的球形样品腔内（对应的压力为 1～30 GPa）。对于气体压腔、活塞圆筒型压腔

及紧固型压腔(最高压力分别为 0.1、0.7 和 2.0 GPa)，可以以液体、粉末或固体的形式填充到体积为 200～1 000 mm^3 的圆柱形样品腔内。凤凰谱仪的主要仪器参数列于表 1。

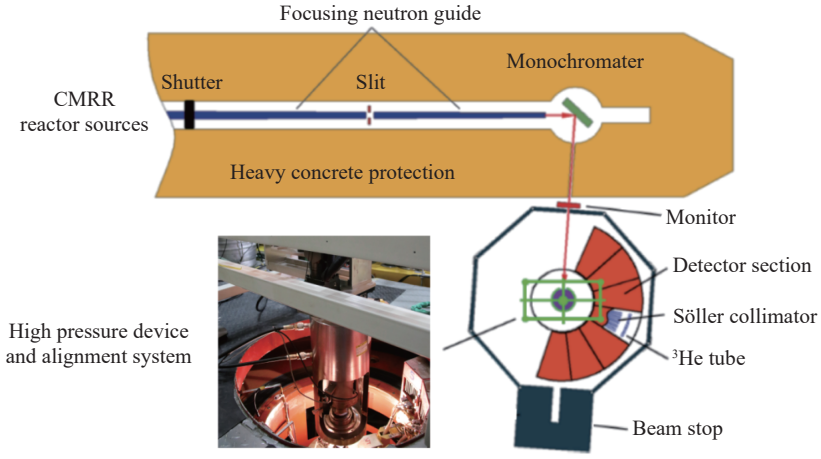


图 1　凤凰谱仪及 HP3-1500 高压加载装置

Fig. 1　FENGHUANG diffractometer and HP3-1500 high pressure device

表 1　凤凰谱仪的主要参数

Table 1　Main instrumental parameters of FENGHUANG diffractometer

Take-off-angle/(°)	Wavelength/Å	Scan angle/(°)
94	1.59	3−153
In-situ high pressure environment	Flux at sample position/(n·cm^{-2}·s^{-1})	Minimum resolution/%
> 30 GPa/room temperature, 10 GPa/2 000 K	2.8×10^6	0.35

2　凤凰谱仪在材料研究中的应用

到目前为止，基于凤凰谱仪已对过渡金属氮化物、锂离子材料、磁性材料、含能材料、铁电陶瓷等材料开展了中子衍射或高压中子衍射研究，获得了材料在常温常压、高/低温、高压等状态下的原子精确占位、磁结构、晶体结构相变等信息。以下将列举近年来利用凤凰谱仪在材料科学领域中开展的部分工作，以说明中子衍射技术在不同材料中的应用场景。

2.1　过渡金属氮化物

过渡金属氮化物因在化学、光学、电学、磁学、催化等领域具有重要应用价值而备受关注[31]。N 原子在过渡金属氮化物中的位置对于准确确定氮化物的结构模型进而认识其结构稳定性、力学性能、热学性能及电子性能至关重要。较轻的 N 原子具有与大多数过渡金属相近的中子相干散射长度(N: 9.36 fm, Fe: 9.45 fm, Ni: 10.3 fm, W: 4.86 fm)，因此，中子衍射技术可以准确定位氮原子的位置信息，非常有利于研究过渡金属氮化物的结构。

基于凤凰谱仪，开展了高压合成新型二元或三元过渡金属氮化物研究，确定了其晶体结构，特别是 N 原子的位置和占位率，如 $LaWN_{3-\delta}$、c-WN、ε-Fe_3N、ε-$Fe_{3-x}Co_xN$、FeNiN 等。其中，利用中子衍射结合 XRD 和电子衍射技术，精确确定了 $LaWN_{3-\delta}$ 化合物的结构和组成，即 $Pna2_1$-$LaWN_{2.6}$(δ = 0.4 是由 N1 和 N2 位的空位引起的)[32]；c-WN 化合物的结构和组成为 $cF8$-$W_{0.92}N_{0.61}$ 和 $cP6$-$WN_{0.94}$(N 位上存在的少量空位)[33]。对于二元 ε-$Fe_3N_{1.098}$ 和三元 ε-$Fe_{2.322}Co_{0.678}N_{0.888}$ 铁氮化合物，根据中子衍射实验，确定了其晶体结构及 N 原子的占位情况，结果表明：N 原子在 ε-Fe_3N 和 ε-$Fe_{3-x}Co_xN$ 中无序占据间隙位置；在 ε-$Fe_{3-x}Co_xN$ 中，Co 取代部分 Fe 原子(金属原子混排)，但 Co 对 Fe 的取代没有降低 6g 位置上金属原子

的平均磁矩，反而略有增加[34]，说明氮原子的含量和无序程度强烈影响铁基氮化物的原子占位率和局部磁矩。中子衍射对铁镍氮化合物的研究结果[35]如图 2 所示。研究发现，该化合物含有 3 个相，分别为 γ-$FeNi_3$、γ-Fe_4N 和ε-Fe_3N。精修结果显示，在 γ-$FeNi_3$ 和γ-Fe_4N 相中，Ni 原子部分取代 3c 位的 Fe 原子，Fe 原子部分取代 1a 位的 Ni 原子，为完全阳离子无序化。N 原子占据 1b 位，说明间隙 N 原子仍能进入 γ-$FeNi_3$ 晶格，形成间隙固溶体。在ε-Fe_3N 相中，Ni 原子部分取代 6g 位的 Fe 原子，N 原子占据 2c、2b 和 2d 位，占位率分别为 0.552、0.313 和 0.133。

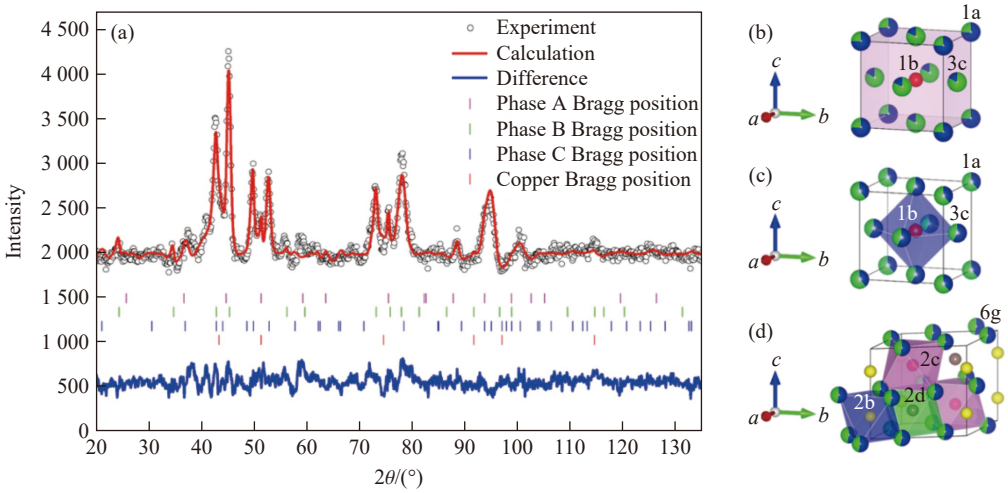


图 2　(a) 铁镍氮化合物的中子衍射精修图谱以及 (b) γ-$FeNi_3$ 相、(c) γ-Fe_4N 相、(d) ε-Fe_3N 相 3 种铁镍氮化合物的晶体结构[35]

Fig. 2　(a) Rietveld-refined NPD patterns for iron-nickel nitrides; crystal structures of three iron-nickel nitrides as determined from NPD refinement, corresponding to phases (b) γ-$FeNi_3$, (c) γ-Fe_4N, and (d) ε-Fe_3N[35]

2.2　锂离子材料

锂(Li)离子的位置及迁移对于锂离子电池、固体氚增殖材料等材料应用具有重要意义。由于 Li 的原子序数很小($Z = 3$)，XRD 很难得到 Li 离子材料准确的结构信息，但是 Li 原子具有较大的中子散射截面，因此，中子衍射成为研究锂离子材料的有效手段。

γ-$LiAlO_2$ 陶瓷在核聚变中作为固体氚的增殖材料，在熔融碳酸盐燃料电池中作为基体材料，Li 离子的扩散对于氚释放和相稳定性都起着关键作用。针对 γ-$LiAlO_2$ 中的 Li 离子扩散，利用凤凰谱仪开展了高温中子衍射实验研究。结果显示：873 K 时，γ-$LiAlO_2$ 的部分 Li 离子发生无序，一部分占据 4a 位的 Li 离子被热激活并跃迁到八面体间隙 8b 位中；继续加热时，更多的 Li 离子占据 8b 位。结构的有序至无序转变进一步导致 Li 离子在 γ-$LiAlO_2$ 晶体中的扩散[36]。$Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$(LCBO)是一种 Li 离子电池的固态电解质，具有很好的化学稳定性。结合单晶 XRD 实验结果和密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算，结果表明，除了大部分 Li 离子占据的 Li1 位外，还可能存在 3 种 Li 离子间隙位，即 Li2(8f)、Li3(8f)和 Li4(8f)，而且晶格参数及 Li 离子占位率均随 x 的变化而变化(Li_2CO_3 相，$0 \leqslant x < 0.35$)。通过粉末中子衍射实验，对单晶 XRD 获得的空间群和对称结构进行确认，确定了存在这 3 种 Li 离子间隙位的可能性，如图 3[37] 所示。从图 3 中可以看出，在波长相当的情况下，中子衍射可以获得更多的衍射峰，特别是在高 2θ 角。这是因为中子衍射峰的原子散射因子不随 2θ 变化，而 X 射线的散射因子随 2θ 的增大而减小。

2.3　二维磁性材料

磁性材料包含结构有序和磁有序 2 种有序结构。通常而言，晶体结构可通过常规的 XRD 测定。但是，X 射线受穿透深度和电子散射等因素限制，在磁结构测量方面无法发挥作用。中子具有本征磁矩，是研究磁性材料的有力手段，常用来探究磁性材料的微观磁结构和磁涨落等信息。

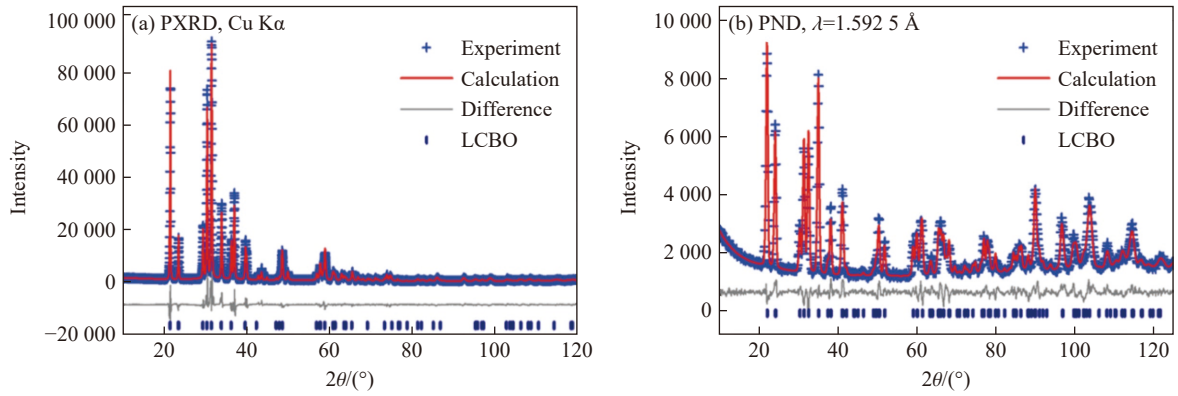


图 3　$Li_{2.1}C_{0.9}B_{0.1}O_3$ 的粉末 X 射线衍射 (a) 和粉末中子衍射 (b) 精修谱[37]

Fig. 3　Refined powder X-ray diffraction (PXRD) (a) and PND (b) profiles of the polycrystalline samples of $Li_{2.1}C_{0.9}B_{0.1}O_3$[37]

二维磁体因其稳定的长程磁序和在二维极限下的反常磁物理特性而引起了极大的关注。二维过渡金属化合物是一类重要的功能材料，其中 $CrCl_3$ 因其奇特的电子和磁性行为而受到特别关注。凤凰谱仪的低温中子衍射结果显示：293 K 时，$CrCl_3$ 为单斜结构（$C2/m$），4 个 Cr 原子占据 4g 位，12 个 Cl 原子占据 4i 位和 8j 位；而 100 K 时，部分单斜结构的 $CrCl_3$ 转变为菱方结构（$R\bar{3}$）[38]。另外，低温下未发现额外的磁结构峰，说明磁结构没有与晶体结构同时发生相变。自旋玻璃态（spin glass state）通常在自旋阻挫的无序体系中发现，在二维晶体材料中则很少被发现。通过 XRD、扫描电子显微镜、透射电子显微镜等表征技术以及磁性测量，发现合成的 Cr_2Se_3 纳米片存在冻结温度为 28 K 的自旋玻璃态。为了探寻 Cr_2Se_3 纳米片磁性行为的起源，利用凤凰谱仪的低温中子衍射技术获得了 Cr_2Se_3 纳米片在低温下的磁结构，结果表明，一部分 Cr 原子磁矩消失，导致 Cr_2Se_3 从一个反铁磁相（10 K）到另外一个反铁磁相（40 K）的相变（图 4）[39]。基于中子衍射的磁结构分析从原子层面确定了 Cr_2Se_3 纳米片在低温下是一种短程磁有序的自旋玻璃态。该结果对于构建自旋玻璃态的理论模型及理解三维到二维晶体材料的自旋玻璃态行为具有重要意义。

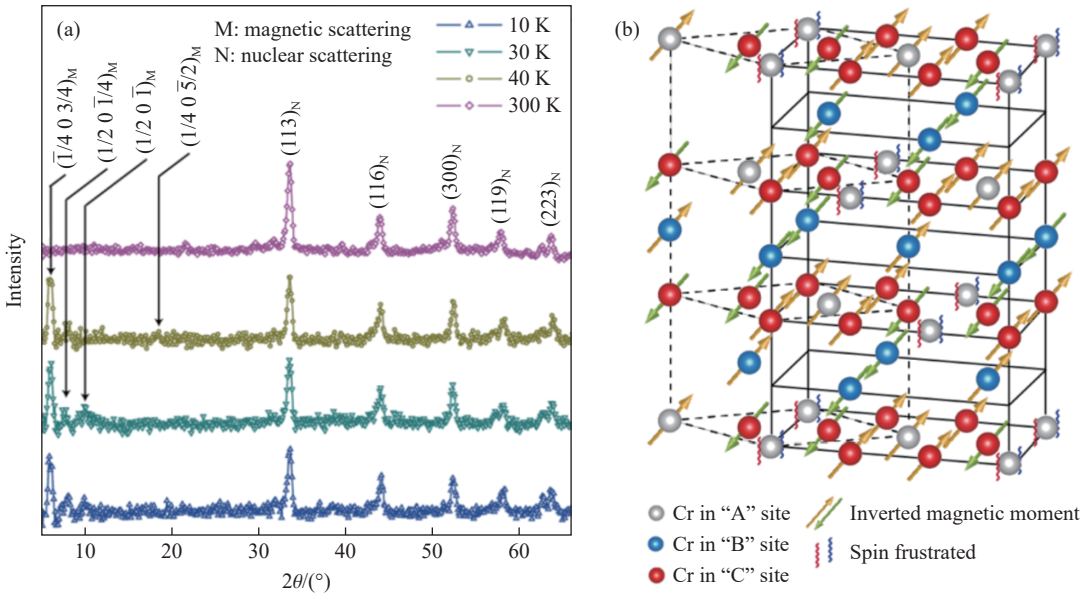


图 4　Cr_2Se_3 的低温中子衍射谱 (a) 及得到的磁结构 (b)（虚线和实线分别对应晶体结构和磁结构单元）[39]

Fig. 4　Neutron diffraction patterns (a) and speculative magnetic structures (b) of Cr_2Se_3 (The dashed and solid lines show the crystal unit cell and the magnetic unit cell, respectively.)[39]

2.4　含能材料

含能材料是一类含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物、能独立进行化学反应并输出能量的化合物或混合物，是军用炸药、发射药和火箭推进剂的重要组成部分。由于中子的穿透性强且对样品系统扰动小，加之炸药晶体主要由 C、H、N、O 等轻元素组成，因此，中子衍射是研究含能材料微观结构变化的有力手段。

HMX（奥克托金）在相变过程中的晶体结构变化明显，对其缺陷和裂纹的影响显著[40]。利用凤凰谱仪研究了 HMX 和 PBX（由质量分数分别为 95% 和 5% 的 HMX 和氟橡胶组成）的晶格应变。通过中子衍射实验数据及精修结果，确定了从 δ-HMX 到 β-HMX 的相变过程。同时，通过研究晶间应力随压力的演化过程，发现 HMX 的 (110) 面在 380 MPa 发生不正常的应变释放[41]。TATB（三氨基三硝基苯）是一种高敏感的高能量炸药，虽然人们对其力学性能有了一定的了解，但是相关的实验结果很少。利用凤凰谱仪研究了 TATB 在压力作用下的结构演化，结果显示，TATB 在 4 GPa 压力下发生结构相变。另外，通过分析由中子衍射数据获得的晶格参数，确定了每层 TATB 分子沿 (010) 平面的法线移动，从而完成从常压 $P\bar{1}$ 相到高压 $I2/a$ 相的转变[42]。因为中子对氢元素有很强的非相干散射，所以实验中 HMX 和 TATB 晶体都对氢原子进行了氘代。四氮唑（1H-tetrazoles）作为潜在的高能量密度材料引起了广泛关注。为了研究四氮唑在高压下的结构相变，在凤凰谱仪上收集了 4、6 和 8 GPa 压力下的中子衍射数据，如图 5 所示，其中：R_{wp} 为加权图形方差因子，Q 为拟合优度。中子衍射获得的晶格参数（键长、键角等）印证了同步辐射 XRD 和理论计算对四氮唑相变发生路径的分析，证实四氮唑在 10 GPa 发生了有氢键参与的结构相变[43]。

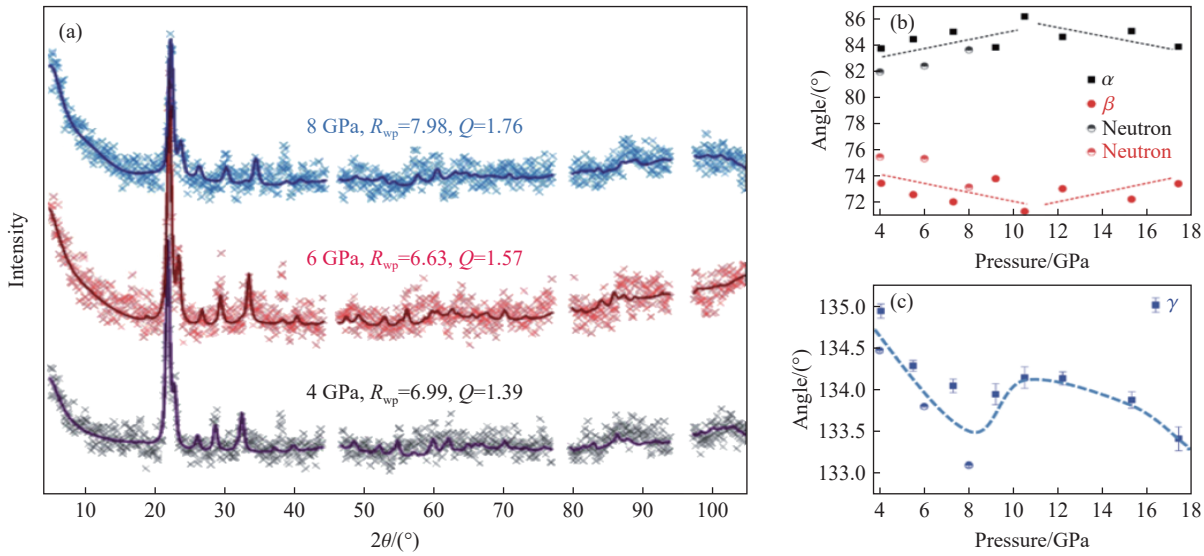


图 5　四氮唑的高压中子衍射结果[43]

Fig. 5　High pressure neutron diffraction results of 1H-tetrazoles[43]

2.5　铁电陶瓷

铁电材料是指在一定温度范围内具有自发电极化且极化方向能被外加电场改变的材料。铁电陶瓷具有储能密度高、放电速度快、贮存性能稳定等特点，在近代科学和高新技术领域中具有重要应用，如铁电材料在冲击载荷下的去极化行为可以将机械能转化为电能而被应用于脉冲功率器件。由于中子本身不带电且具有高穿透性，非常适用于研究铁电材料特别是块体铁电陶瓷的晶体结构和相变。

BFO（$BiFeO_3$）基铁电陶瓷的电击穿场强是锆钛酸铅（PZT95/5）的 2 倍，输出功率密度远高于其他商用储能材料，在高压器件中有巨大的应用前景。为了揭示 BFO-BT（$0.9BiFeO_3$-$0.1BaTiO_3$）铁电陶瓷的冲击诱导去极化机制，利用凤凰谱仪详细研究了其高压相变及晶体结构，结果显示，在 3.0～3.8 GPa 压力

下发生了从极性(*R*3*c*)到非极性(*Pbam*)的一阶结构相变[44]。此外，中子衍射数据还给出了 BFO-BT [110] 晶向 G 型反铁磁结构，揭示了其冲击诱导去极化和动态电响应机理。无铅 KNN($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$)铁电材料具有高压电系数、高居里温度和类似于商用铅基陶瓷的多晶相转变边界，明确压力诱导相变对于 KNN 铁电陶瓷来说非常重要。为了研究 KNN 的相变过程及压力作用下的晶体结构，利用凤凰谱仪开展了高压中子衍射研究，实验结果表明，KNN 在高压下发生了 2 次结构相变，随着压力的升高，其结构依次为正交相(*Amm*2)、四方相(*P*4*mm*)和立方相($Pm\bar{3}m$)[45]，如图 6 所示。高压中子衍射实验结果对于高性能脉冲功率器件的设计和优化具有一定的指导意义。

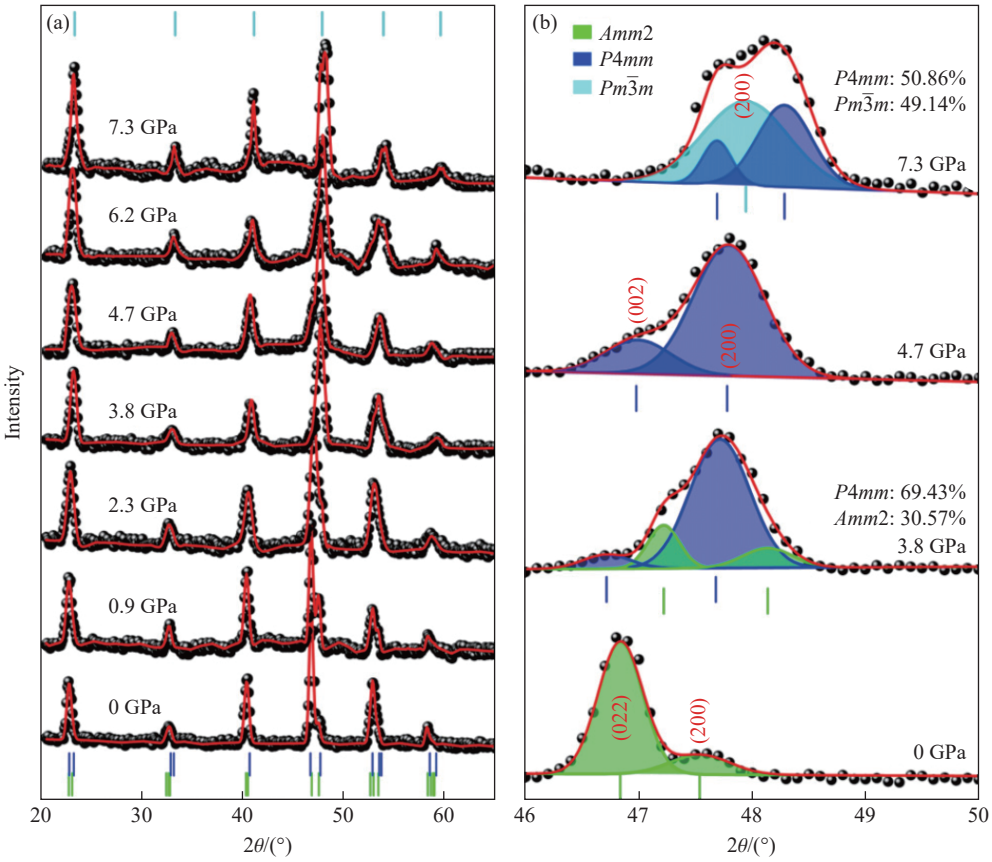


图 6　KNN 铁电陶瓷材料的室温高压中子衍射结果[45]

Fig. 6　High pressure neutron diffraction results of KNN ferroelectric ceramics at ambient temperature[45]

3　总结与展望

凤凰谱仪是 CMRR 中子散射大科学装置上的一台高压中子衍射谱仪。凤凰谱仪配有高压原位加载装置，可进行常规、高/低温、高压环境下的中子衍射实验。对于原位高压中子衍射实验，凤凰谱仪可在大尺寸样品(大于 10 mm^3)上实现室温高压(达 30 GPa 以上)、高温高压(达 2 000 K、10 GPa 以上)中子衍射实验。利用凤凰谱仪，已获得了过渡金属氮化物、锂离子材料、磁性材料、含能材料、铁电陶瓷等材料的原子占位、磁结构、晶体结构及相变等信息，为确定其结构和性能提供了重要帮助。

目前，针对凤凰谱仪正开展两方面工作。(1) 凤凰谱仪的^{3}He 管完全位置扫描模式需要很长的采谱时间，一般常规中子衍射实验需要 10～20 h。为了缩短数据采集时间，本课题组正在更换高效率探测器。新探测器采用基于一维位敏^{3}He 探测管的中子信号采集技术，可大大提高数据采集效率。探测器的中子信号采集系统采用 3 组一维位敏^{3}He 探测管阵列，每个阵列可覆盖 25°，探测器阵列只需移动 1 次便可实现 150°的衍射谱测量。采集 1 个衍射全谱的时间可从 10～20 h 大大缩短至 10～20 min，对

于开展高温高压实验、观测反应过程中的中间状态非常有利。目前，该工作已基本完成，即将投入使用。(2) 利用高压声速测量技术可以获得材料的弹性力学信息，将其与同步辐射 XRD 结合后，通过 X 射线成像可原位获得样品长度，由此可同时获得材料在高压下的结构、密度、横波及纵波声速、体弹模量、剪切模量等丰富的信息，该技术已在美国 APS、日本 SPring-8 等同步辐射光源的高压线站上应用。目前，本课题组已在六面顶（二级）大腔体压机及高压声速测量方面开展了大量研究工作[46−52]，下一步将高压声速测量技术集成到凤凰谱仪上，使凤凰谱仪在材料研究领域具有更加丰富的表征能力。

参考文献：

[1] KISI E H, HOWARD C J. Applications of neutron powder diffraction [M]. Oxford: Oxford University Press, 2008.

[2] SHULL C G, STRAUSER W A, WOLLAN E O. Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances [J]. Physical Review, 1951, 83(2): 333–345.

[3] GUTHRIE M, BOEHLER R, TULK C A, et al. Neutron diffraction observations of interstitial protons in dense ice [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(26): 10552–10556.

[4] 孙光爱, 刘栋, 龚建, 等. 中国绵阳研究堆 CMRR 中子散射平台及应用 [J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51(9): 092009.
SUN G A, LIU D, GONG J, et al. The neutron scattering platform of China Mianyang Research Reactor (CMRR) and recent applications [J]. Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica, 2021, 51(9): 092009.

[5] SUN G A, ZHANG C S, CHEN B, et al. A new operating neutron scattering facility CMRR in China [J]. Neutron News, 2016, 27(4): 21–26.

[6] XIE L, CHEN X P, FANG L M, et al. Fenghuang: high-intensity multi-section neutron powder diffractometer at CMRR [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2019, 915: 31–35.

[7] XIA Y H, LI H, CAO X F, et al. Upgrade of Xuanwu: a dual-mode neutron powder diffractometer at CMRR [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2022, 1042: 167452.

[8] ZHANG W J, CUI J R, WANG S S, et al. Deforming lanthanum trihydride for superionic conduction [J]. Nature, 2023, 616(7955): 73–76.

[9] FU Z Q, CHEN X F, NIE H C, et al. Atomic reconfiguration among tri-state transition at ferroelectric/antiferroelectric phase boundaries in $Pb(Zr,Ti)O_3$ [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1390.

[10] LI T Y, LIU C, SHI P, et al. High-performance strain of lead-free relaxor-ferroelectric piezoceramics by the morphotropic phase boundary modification [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(32): 2202307.

[11] ZHU L, WANG Y W, CHEN J C, et al. Enhancing ionic conductivity in solid electrolyte by relocating diffusion ions to under-coordination sites [J]. Science Advances, 2022, 8(11): eabj7698.

[12] FANG L M, CHEN X P, XIE L, et al. The neutron diffraction experiments under high pressure and high temperature on FENGHUANG diffractometer at CMRR [J]. Nuclear Analysis, 2022, 1(3): 100023.

[13] 房雷鸣, 陈喜平, 谢雷, 等. CMRR 中子科学平台的高压中子衍射技术及应用 [J]. 高压物理学报, 2020, 34(5): 050104.
FANG L M, CHEN X P, XIE L, et al. High pressure neutron diffraction technology and applications at CMRR [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2020, 34(5): 050104.

[14] BULL C L, FUNNELL N P, TUCKER M G, et al. PEARL: the high pressure neutron powder diffractometer at ISIS [J]. High Pressure Research, 2016, 36: 493–511.

[15] BESSON J M, NELMES R J, HAMEL G, et al. Neutron powder diffraction above 10 GPa [J]. Physica B: Condensed Matter, 1992, 180/181: 907–910.

[16] HATTORI T, SANO-FURUKAWA A, ARIMA H, et al. Design and performance of high-pressure PLANET beamline at pulsed neutron source at J-PARC [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2015, 780: 55–67.

[17] ANDERSEN K H, ARGYRIOU D N, JACKSON A J, et al. The instrument suite of the European Spallation Source [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment,

2020, 957: 163402.

[18] BOEHLER R, GUTHRIE M, MOLAISON J J, et al. Large-volume diamond cells for neutron diffraction above 90 GPa [J]. High Pressure Research, 2013, 33(3): 546–554.

[19] MCWHAN D B, BLOCH D, PARISOT G. Apparatus for neutron diffraction at high pressure [J]. Review of Scientific Instruments, 2003, 45(5): 643–646.

[20] KLOTZ S, BESSON J M, HAMEL G, et al. Neutron powder diffraction at pressures beyond 25 GPa [J]. Applied Physics Letters, 1995, 66(14): 1735–1737.

[21] LE GODEC Y, DOVE M T, REDFERN S A T, et al. Recent developments using the paris-edinburgh cell for neutron diffraction at high pressure and high temperature and some applications [J]. High Pressure Research, 2003, 23(3): 281–287.

[22] GUTHRIE M. Future directions in high-pressure neutron diffraction [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015, 27(15): 153201.

[23] FANG L M, WANG Y, CHEN X P, et al. A pressure calibration method for a portable wide-access “panoramic” cell [J]. Chinese Physics B, 2014, 23(11): 110701.

[24] 房雷鸣, 陈喜平, 谢雷, 等. 吉帕压力下原位中子衍射技术及其在铁中的应用 [J]. 高压物理学报, 2016, 30(1): 1–6.
FANG L M, CHEN X P, XIE L, et al. High pressure *in-situ* neutron diffraction under gigapascal of iron [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2016, 30(1): 1–6.

[25] NI X L, FANG L M, LI X, et al. Neutron diffraction of large-volume samples at high pressure using compact opposed-anvil cells [J]. Chinese Physics Letters, 2018, 35: 040701.

[26] XIANG C J, HU Q W, WANG Q, et al. The design of 2/8-type high-pressure cell applied to *in situ* neutron diffraction [J]. Chinese Physics B, 2019, 28(7): 070701.

[27] 史钰, 陈喜平, 谢雷, 等. 基于巴黎-爱丁堡压机的高压中子衍射技术 [J]. 物理学报, 2019, 68(11): 116101.
SHI Y, CHEN X P, XIE L, et al. High-pressure neutron diffraction techniques based on Paris-Edingburgh press [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(11): 116101.

[28] HU Q W, FANG L M, LI Q, et al. Enhancing the pressure limitation in large-volume Bridgman-anvil cell used for *in situ* neutron diffraction [J]. High Pressure Research, 2019, 39(4): 655–665.

[29] 江明全, 李欣, 房雷鸣, 等. 基于 PE 型压机中子衍射高温高压组装的优化设计与实验验证 [J]. 物理学报, 2020, 69(22): 226101.
JIANG M Q, LI X, FANG L M, et al. Optimal design and experimental verification of high-temperature and high-pressure assembly of neutron diffraction based on PE-type press [J]. Acta Physica Sinica, 2020, 69(22): 226101.

[30] 杨功章, 谢雷, 陈喜平, 等. 巴黎-爱丁堡压机中子衍射高压下温度加载实验 [J]. 物理学报, 2022, 71(15): 156101.
YANG G Z, XIE L, CHEN X P, et al. Experimental study of simultaneous high-temperature and high-pressure assembly of Paris-Edinburgh press for neutron diffraction [J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(15): 156101.

[31] 高上攀, 雷力, 胡启威, 等. 三元铁基金属氮化物的高压复分解反应合成 [J]. 高压物理学报, 2016, 30(4): 265–270.
GAO S P, LEI L, HU Q W, et al. High-pressure solid-state metathesis synthesis of ternary iron-based metal nitrides [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2016, 30(4): 265–270.

[32] ZHOU X F, XU W W, GUI Z G, et al. Polar nitride perovskite LaWN(3–δ) with orthorhombic structure [J]. Advanced Science, 2023, 10(19): 2205479.

[33] ZHOU X F, GU C, SONG G Z, et al. Synthesis, crystal structures, mechanical properties, and formation mechanisms of cubic tungsten nitrides [J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(20): 9261–9269.

[34] LEI L, ZHANG L L, GAO S P, et al. Neutron diffraction study of the structural and magnetic properties of ε-$Fe_3N_{1.098}$ and ε-$Fe_{2.322}Co_{0.678}N_{0.888}$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 752: 99–105.

[35] WU B B, LEI L, ZHANG F, et al. Pressure-induced disordering of site occupation in iron-nickel nitrides [J]. Matter and Radiation at Extremes, 2021, 6(3): 038401.

[36] HU Q W, FANG L M, MA S G, et al. Observation of specific optical phonon modes dominating Li ion diffusion in γ-$LiAlO_2$ ceramic [J]. Ceramics International, 2021, 47(13): 17980–17985.

[37] FENG X Y, WANG C H, PAN H J, et al. Interstitial Li^+ and Li^+ migrations in the $Li_{2+x}C_{1-x}B_xO_3$ solid electrolyte [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2022, 126(43): 18466–18474.

[38] AHMAD A S, LIANG Y, DONG M, et al. Pressure-driven switching of magnetism in layered $CrCl_3$ [J]. Nanoscale, 2020, 12(45): 22935–22944.

[39] ZHU X K, LIU H, LIU L, et al. Spin glass state in chemical vapor-deposited crystalline Cr_2Se_3 nanosheets [J]. Chemistry of

Materials, 2021, 33: 3851–3858.
[40] PALMER S J P, FIELD J E, HUNTLEY J M. Deformation, strengths and strains to failure of polymer bonded explosives [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A: Mathematical and Physical Sciences, 1993, 440(1909): 399–419.
[41] LI H, LI Y, BAI L F, et al. Acceleration of δ- to β-HMX-D8 phase retransformation with D_2O and intergranular strain evolution in a HMX-based polymer-bonded explosive [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(12): 6958–6964.
[42] LI H, BAI L F, CHEN X P, et al. Strain-induced structural change and mechanical properties of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene probed by neutron diffraction [J]. Bulletin of Materials Science, 2021, 44(1): 53.
[43] LIU Y, DU H F, FANG L M, et al. Pressure-driven electronic phase transition in the high-pressure phase of nitrogen-rich 1H-tetrazoles [J]. RSC Advances, 2021, 11(35): 21507–21513.
[44] ZHOU Z Y, GAO Z P, XIONG Z W, et al. Giant power density from $BiFeO_3$-based ferroelectric ceramics by shock compression [J]. Applied Physics Letters, 2022, 121(11): 113903.
[45] ZHOU Z Y, FANG L M, XIONG Z W, et al. Phase transition of potassium sodium niobate under high pressures [J]. Applied Physics Letters, 2023, 123(1): 012904.
[46] LI Q Z, YANG X X, PENG F, et al. Elasticity, mechanical and thermal properties of submicron h-AlN: *in-situ* high pressure ultrasonic study [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(9): 4788–4793.
[47] LIANG H, FANG L M, GUAN S X, et al. Insights into the bond behavior and mechanical properties of hafnium carbide under high pressure and high temperature [J]. Inorganic Chemistry, 2021, 60(2): 515–524.
[48] XU C W, LI Y, INOUE T, et al. Elastic properties of Mg-phase D at high pressure [J]. High Pressure Research, 2021, 41(3): 233–246.
[49] HE R Q, FANG L M, HAN T X, et al. Elasticity, mechanical and thermal properties of polycrystalline hafnium carbide and tantalum carbide at high pressure [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2022, 42(13): 5220–5228.
[50] CHENG Y S, HE R Q, XIA Y H, et al. Sound velocities, and mechanical and electronic properties of the intermetallic compound $CeAl_2$ at high pressure [J]. Physical Review B, 2022, 105(6): 064106.
[51] LI Q Z, CHEN X P, XIE L, et al. *In-situ* ultrasonic calibrations of pressure and temperature in a hinge-type double-stage cubic large volume press [J]. Chinese Physics B, 2022, 31(6): 060702.
[52] HE R Q, FANG L M, CHEN X P, et al. Experimental study of covalent Cr_3C_2 with high ionicity: sound velocities, elasticity, and mechanical properties under high pressure [J]. Scripta Materialia, 2023, 224: 115146.

Application of the High-Pressure Neutron Diffractometer at CMRR in Materials Research

SUN Jiacheng, CHEN Xiping, XIE Lei, FANG Leiming

（*Institute of Nuclear Physics and Chemistry*, *China Academy of Engineering Physics*, *Mianyang* 621999, *Sichuan*, *China*）

Abstract: High pressure neutron diffractometer (HPND), also known as FENGHUANG, at China Mianyang Research Reactor's (CMRR) neutron science platform, which include neutron focusing system, detector system, high-pressure devices and integrated system, can be constructed to *in situ* neutron diffraction experiments under ambient, high/low temperature, and high-pressure conditions. For *in situ* high-pressure neutron diffraction experiments, the pressure can reach to over 30 GPa at room temperature, and 10 GPa at 2000 K. FENGHUANG diffractometer has been widely applied in the field of materials researches, to provide precise information on atomic occupation, magnetic structure, crystalline structure and phase transitions, such as transition-metal nitrides, Li-containing materials, magnetic materials, energetic materials, ferroelectric ceramics.

Keywords: high pressure; neutron diffraction; atomic occupancy; structural phase transition