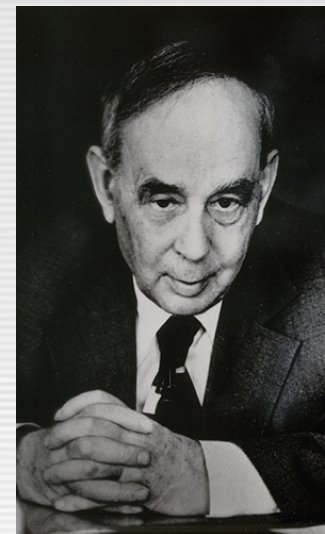


Нейтронный структурный анализ кристаллов (структурная нейтронография)

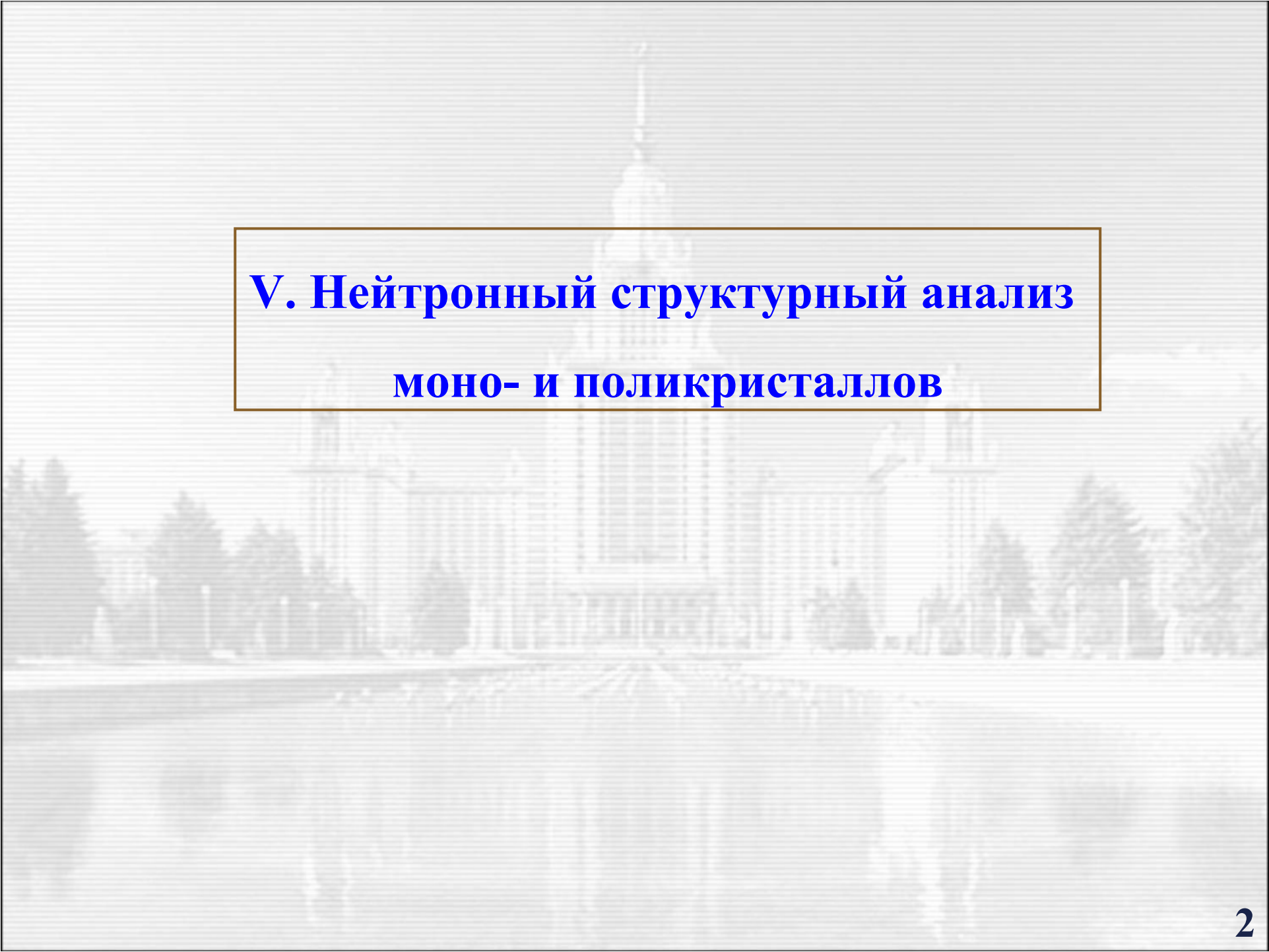
Анатолий Михайлович БАЛАГУРОВ

*Лаборатория нейтронной физики имени И.М.Франка
Объединенный институт ядерных исследований*



**Илья Михайлович
Франк, 1908 - 1990**

- I. Свойства нейтронов и их взаимодействие с веществом**
- II. Дифракция излучения (нейтронов) на кристалле**
- III. Экспериментальная техника (нейтронные дифрактометры)**
- IV. Нейтронная дифрактометрия**
- V. Структурный анализ моно- и поликристаллов**
- VI. Магнитная нейтронография**
- VII. Дифракция нейтронов и наноструктуры**
- VIII. Нейтронография в России**



V. Нейтронный структурный анализ моно- и поликристаллов

Нейтронный структурный анализ

$$I(\mathbf{q}) \sim |f(\mathbf{q})|^2 \sim \left| \int \mathbf{b}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2$$

Наиболее общей задачей является восстановление рассеивающей плотности $\mathbf{b}(\mathbf{r})$ (ядерной или магнитной) по измеренной интенсивности $I(\mathbf{q})$ с атомным ($l_c \leq 0.1 \text{ \AA}$) разрешением.

Определение с помощью дифракционного эксперимента основных характеристик структуры кристалла, к которым относятся:

- ❖ пространственная симметрия,
- ❖ параметры элементарной ячейки,
- ❖ координаты атомов,
- ❖ тепловые параметры атомов,
- ❖ факторы заполнения позиций,
- ❖ микроструктурные характеристики,
- ❖ ...

Сечение рассеяния и структурный фактор

$\sigma(\kappa) = (2\pi)^3 / V_c^2 \cdot |F(\mathbf{H})|^2 \cdot \varphi(\kappa - 2\pi\mathbf{H})$ – дифференциальное сечение рассеяния

$F_{hkl} = \sum b_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \exp(-B_j/4d^2)$ – структурный фактор

$\varphi(\kappa - 2\pi\mathbf{H})$ – форма узла обратной решетки

$\varphi(\kappa - 2\pi\mathbf{H}) \rightarrow \delta(\kappa - 2\pi\mathbf{H})$ – для совершенного кристалла

Интегральная интенсивность пика

$$I(\kappa) = \int R(\kappa' - \kappa) \sigma(\kappa') d\kappa' \text{ - дифракционный пик}$$

$$I_{\text{int}} = \int I(\kappa) d\kappa \sim \int \sigma(\kappa') d\kappa'. \quad \text{Нет зависимости от } R(\kappa) !$$

$$I_{\text{int}} = \int I(\kappa) d\kappa \sim V/V_c^2 \cdot \Phi(\lambda_0) \cdot \lambda_0^4 / 2 \sin^2 \theta_0 \cdot |F(H)|^2 \text{ - TOF дифрактометр}$$

$$I_{\text{int}} = \int I(\kappa) d\kappa \sim V/V_c^2 \cdot \Phi'(\lambda_0) \cdot \lambda_0^3 / 2 \sin 2\theta_0 \cdot |F(H)|^2 \text{ - } \lambda_0 \text{ дифрактометр}$$

$\Phi(\lambda)$ – плотность нейтронного потока,

$\Phi'(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot \Delta\lambda$ – поток в интервале длин волн $\Delta\lambda$,

$\Phi(\lambda) = 2\Phi_0(\lambda_0^4/\lambda^5) \cdot \exp(-\lambda_0/\lambda)^2$ – распределение Максвелла

$$[\Phi_0] = [\Phi'(\lambda)] = \text{n/cm}^2/\text{s}, [\Phi(\lambda)] = \text{n/cm}^2/\text{s}/\text{\AA} = \text{n/cm}^3/\text{s}, [I] = \text{n/s}$$

Определение структурных факторов

$I_{\text{int}} = \int I(\kappa) d\kappa \sim \Phi_{\text{eff}}(\lambda) L(\lambda, \theta) |F_{\text{hkl}}|^2 A(\lambda, \theta) y(\lambda, \theta)$ - интегральная интенсивность пика

$\Phi_{\text{eff}}(\lambda)$ – эффективный спектр,

$L(\lambda, \theta)$ – фактор Лоренца,

$A(\lambda)$ – фактор поглощения,

$y(\lambda)$ - коэффициент экстинкции.

Фактор Лоренца:

$$\lambda = \lambda_0, \quad L_\theta = \lambda^3 / \sin 2\theta$$

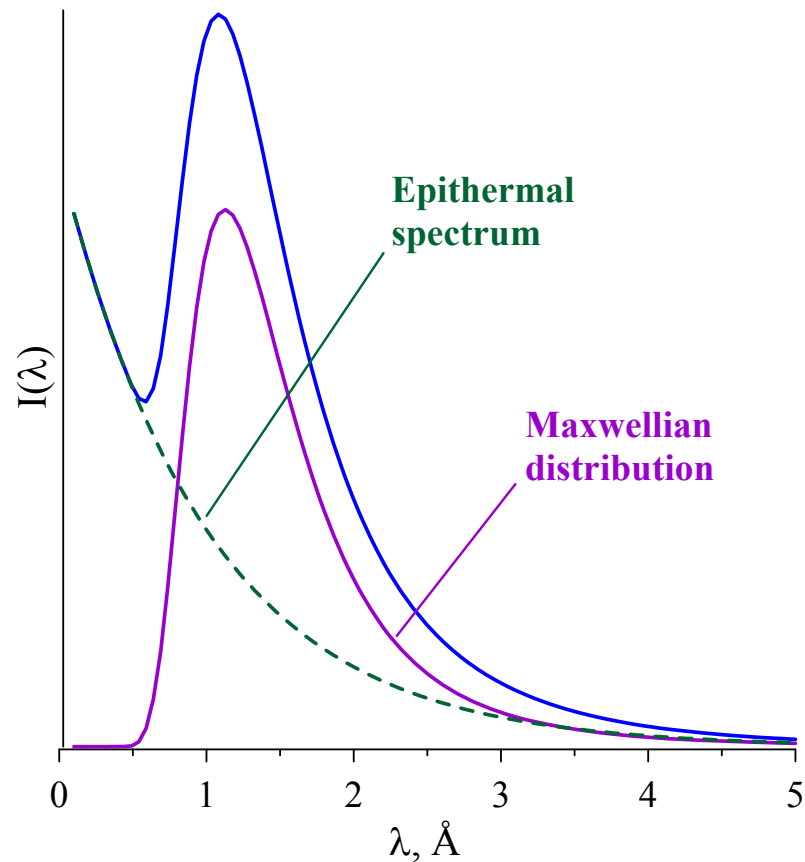
$$\theta = \theta_0, \quad L_\lambda = \lambda^4 / 2 \sin^2 \theta$$

$$L_\lambda = (\lambda / \tan \theta) L_\theta$$

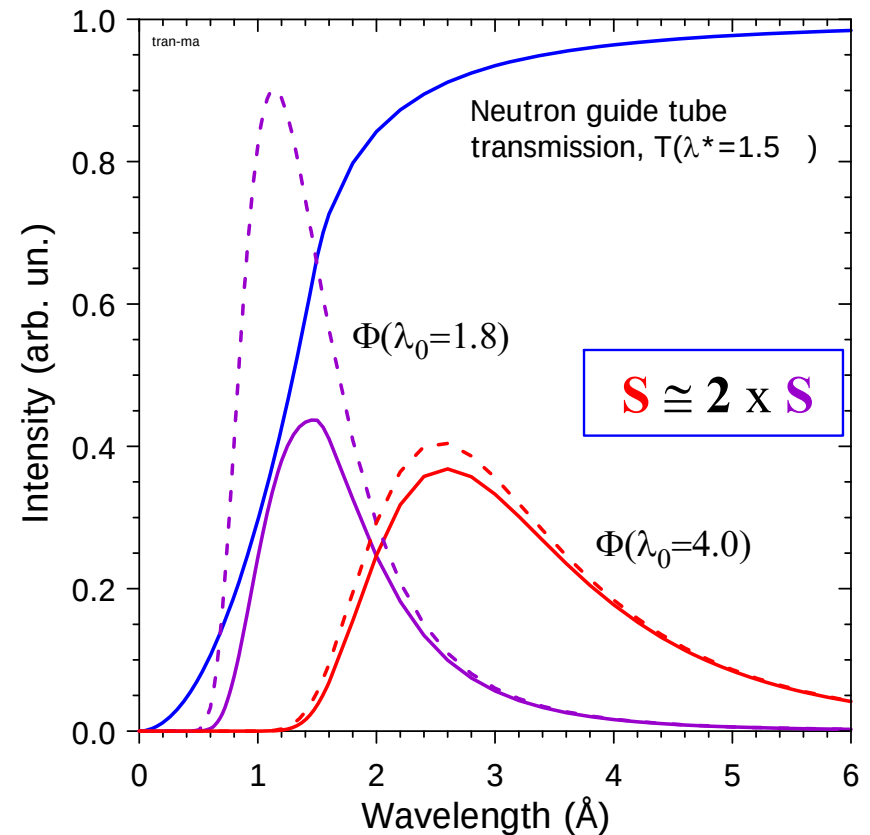
$F_{\text{hkl}} = \sum b_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \exp(-B_j/4d^2)$ – структурный фактор

$$\Phi_{\text{eff}}(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot \eta(\lambda) \cdot v(\lambda) \cdot T(\lambda)$$

Эффективный спектр тепловых нейтронов

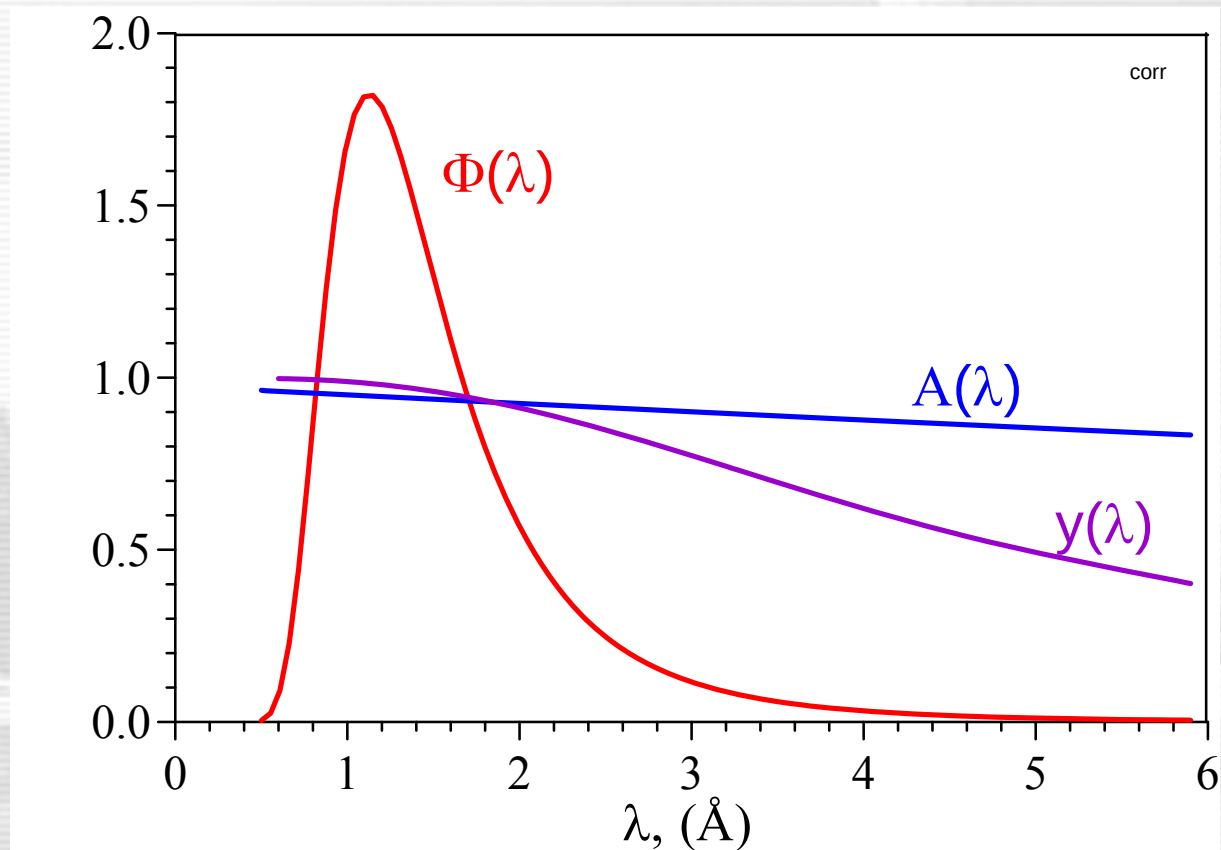


Спектр нейтронов от импульсного источника состоит из равновесного максвелловского распределения и эпитепловых нейтронов.



Эффективный спектр нейтронов зависит от исходного распределения, функции пропускания на пролетной базе и эффективности детектора.

Поправки при определении структурных факторов



$\Phi(\lambda)$ – эффективный
спектр нейтронов

$A(\lambda)$ – фактор
поглощения

$\gamma(\lambda)$ – коэффициент
экстинкции

Структурный анализ монокристаллов

$$F_{hkl} = \sum_j b_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} - \text{структурный фактор.}$$

Разложение в ряд Фурье периодической функции $b(x, y, z)$.

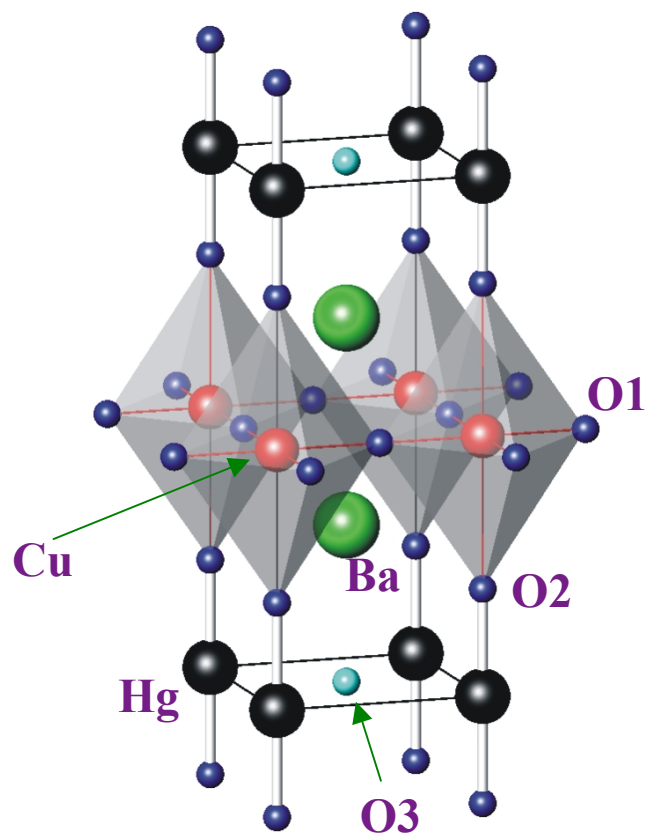
$$b(x, y, z) \sim \sum_{hkl} F_{hkl} \cdot \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} - \text{рассеивающая плотность.}$$

Обратное фурье-преобразование (фурье-синтез).

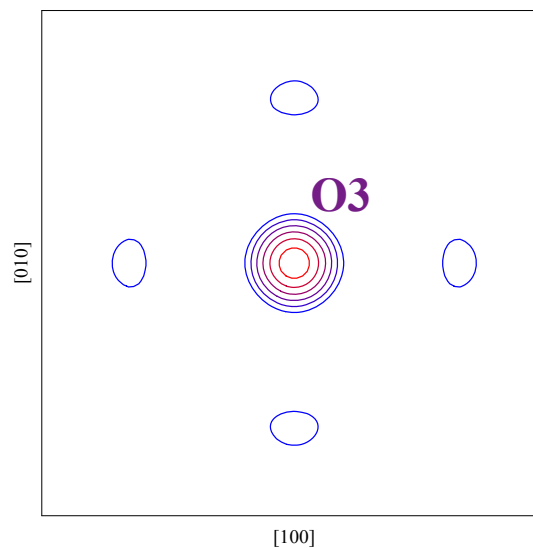
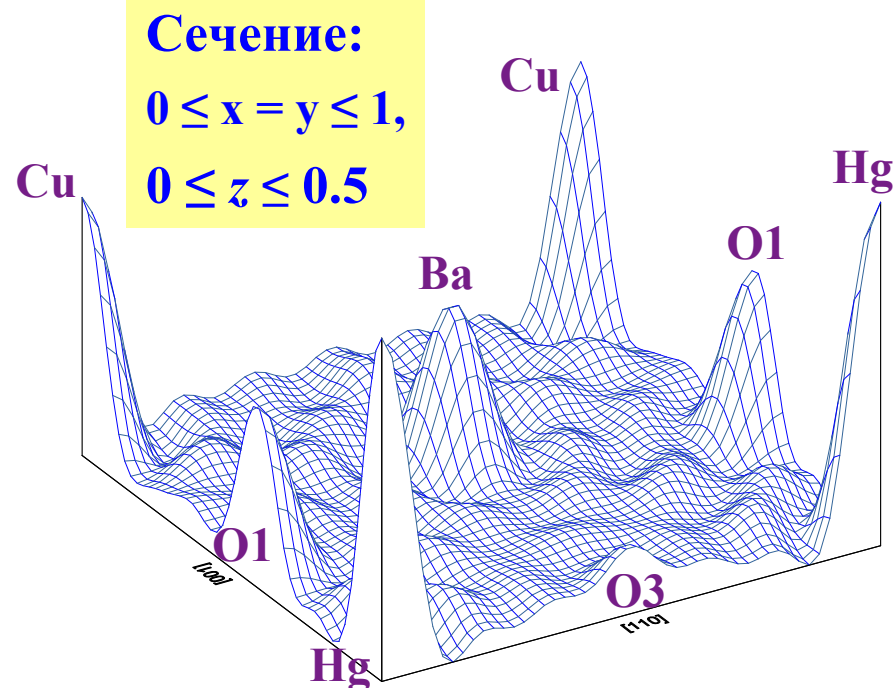
Фазовая проблема структурного анализа

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot \exp(i\varphi_{hkl}), \quad \varphi - \text{фаза структурного фактора, } 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

Фурье-синтез структуры кристаллов



Структура $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.
Позиция O3 заполнена
частично: $n(\text{O3}) = \delta = 0.12$.



Разностный синтез.

Сечение:

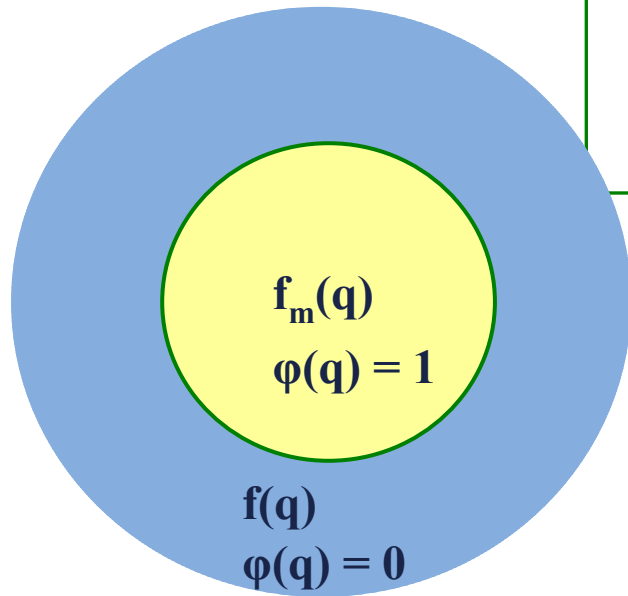
$$0 \leq x \leq 1,$$

$$0 \leq y \leq 1,$$

$$z = 0$$

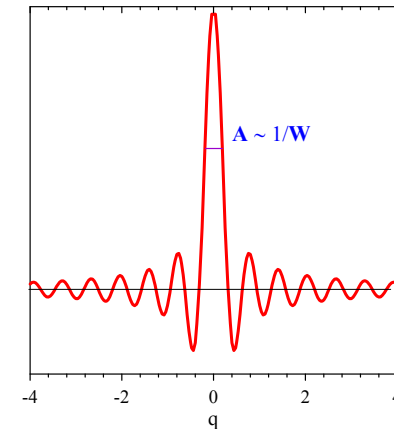
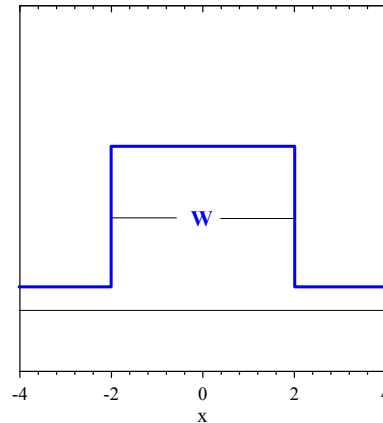
Разрешение в прямом пространстве

$$b_m(r) \sim \int_0^Q e^{-iqr} f(q) dq$$



$$f_m(q) = f(q) \cdot \varphi(q),$$
$$\varphi(q) = 1 \text{ при } q \leq Q,$$
$$\varphi(q) = 0 \text{ при } q > Q.$$

$$b_m(r) = b(r) \otimes T(r),$$
$$b(r) = F[f(q)],$$
$$T(r) = F[\varphi(q)].$$

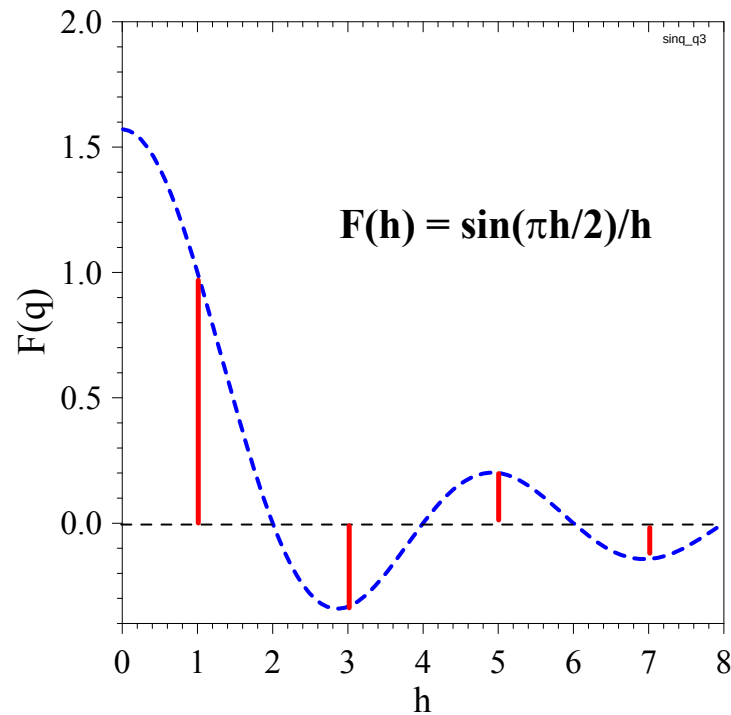


Измерение $f(q)$ только при $q \leq Q$ приводит к:

- размытию δ -образных распределений,
- появлению модуляции.

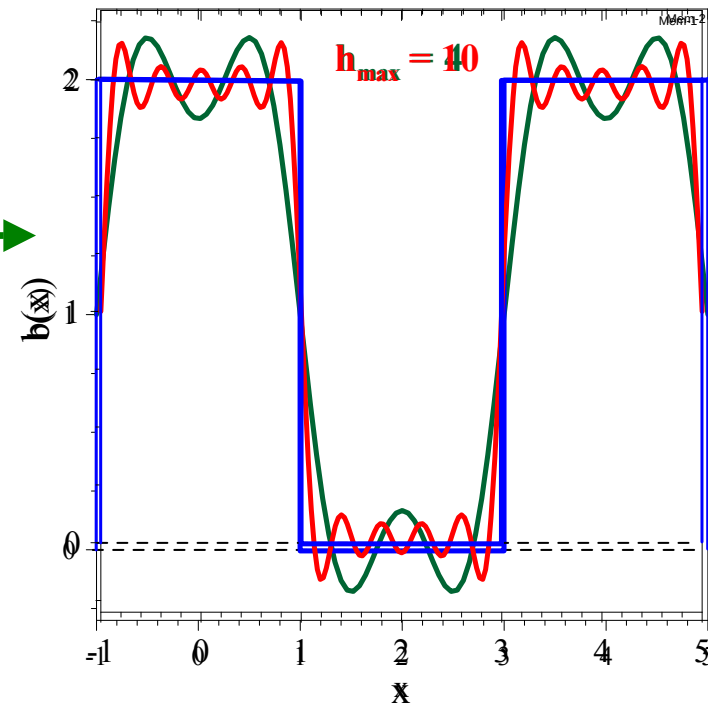
Восстановление слоевой структуры

$$b_m(r) \sim \int_0^Q e^{-iqr} f(q) dq$$



Структурные факторы слоевой структуры

$$b(x) = \sum F(h) \cdot \cos(\pi h x/2)$$



Распределение плотности, полученное по нескольким структурным факторам

Разрешение (размытие) синтеза Фурье: $W = 3.8/2\pi h_{\max} \approx 0.6d_{\min}$

Параметрическая задача – структура поликристалла

Модель структуры известна, задачей является ее уточнение.

$I(hkl) \sim j_{hkl} |F_{hkl}|^2 L_{hkl}$ – интенсивность дифракционного пика

$\chi^2 = \sum \omega_i (J_i - I_i)^2 \rightarrow \min$ – функционал для минимизации,

J_i – измеренные интенсивности пиков,

I_i – рассчитанные интенсивности пиков.

Параметры для минимизации:

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ параметры элементарной ячейки,

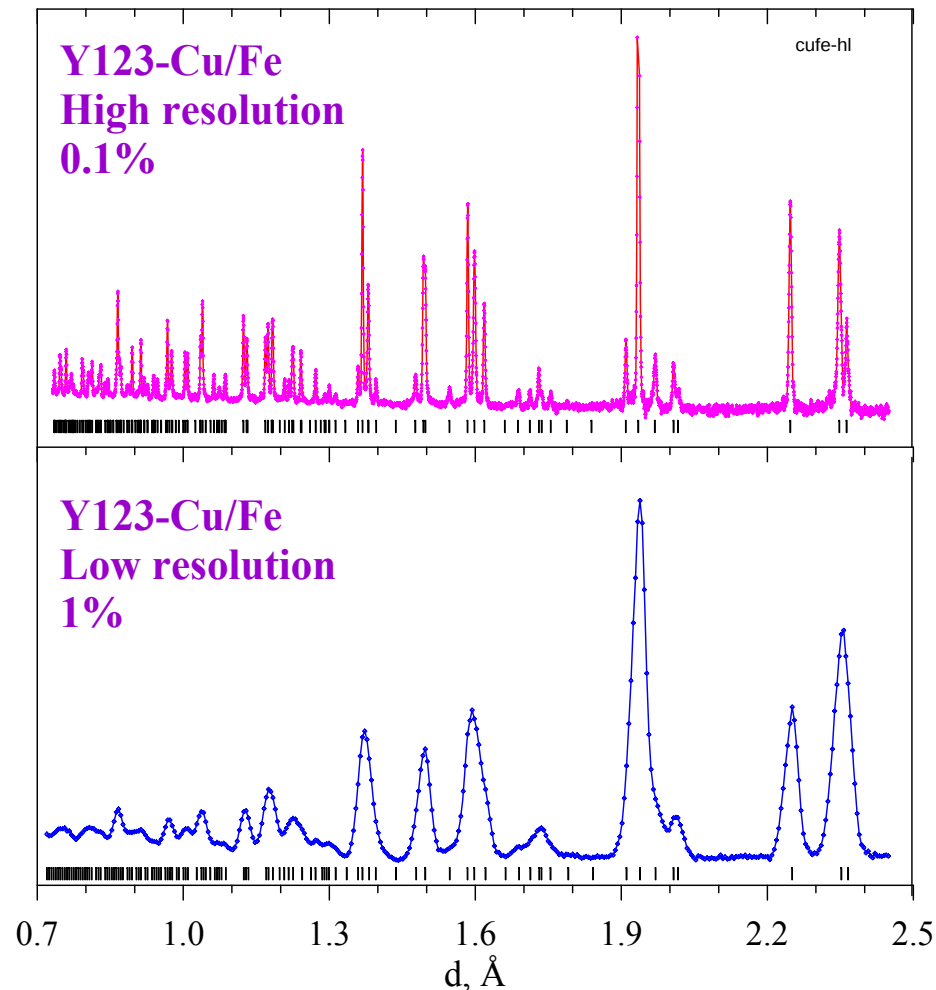
n_j фактор заселенности j -го атома,

x_j, y_j, z_j координаты j -го атома,

B_j изотропный тепловой фактор j -го атома,

β_{ij} анизотропные тепловые факторы j -го атома.

Необходимость высокого разрешения



В структуре $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{6+\delta}$

18 независимых параметров:

(a, b, c) – ячейка,

$B_Y, (z, B)_{\text{Ba}}, (n, B)_{\text{Cu1}}, (n, z, B)_{\text{Cu2}},$

$(z, B)_{\text{O1}}, (z, B)_{\text{O2}}, (z, B)_{\text{O3}}, \delta.$

Для надежного уточнения

необходимо иметь ~ 5 точек на

параметр, т.е. ~ 90 интенсивностей

пигов.

Необходимо высокое разрешение!

Нейтронные дифрактометры для поликристаллов

Разрешение	$\Delta d/d$	Основные задачи
Низкое	≥ 0.01	Высокая светосила Реальное время, выс. давление
Среднее	~ 0.003	Структуры высшей и средней категорий
Высокое	~ 0.001	Структуры средней и низшей категорий, анизотропные V_T

Дифрактометры с $\Delta d/d \approx 0.001$:

D2D (<i>ILL, France</i>)	$\lambda = \text{const}$	1986
HRPD (<i>RAL, UK</i>)	TOF	1986
HRFD (<i>JINR, Russia</i>)	RTOF	1995

Уточнение структуры поликристаллов. Метод Ритвельда (H. Rietveld)

$$I(d) \sim \Phi(d)A(d) \sum j_n |F_n|^2 d_n^4 \varphi(d_n - d)$$

– профиль дифракционного спектра

$$\chi^2 \sim \sum \omega_i (J_i - I_i)^2 \rightarrow \min$$

– функционал для минимизации

Параметры для минимизации:

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки

n_j – фактор заселенности j -го атома

x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома

B_j – тепловой фактор j -го атома

экспериментальные (константы, фон,...)

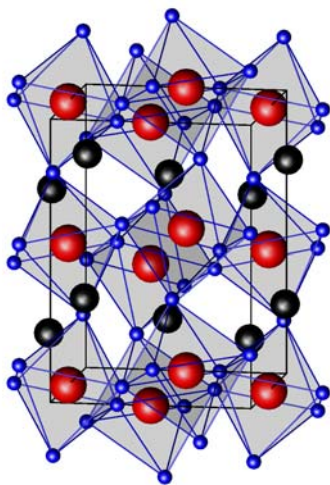
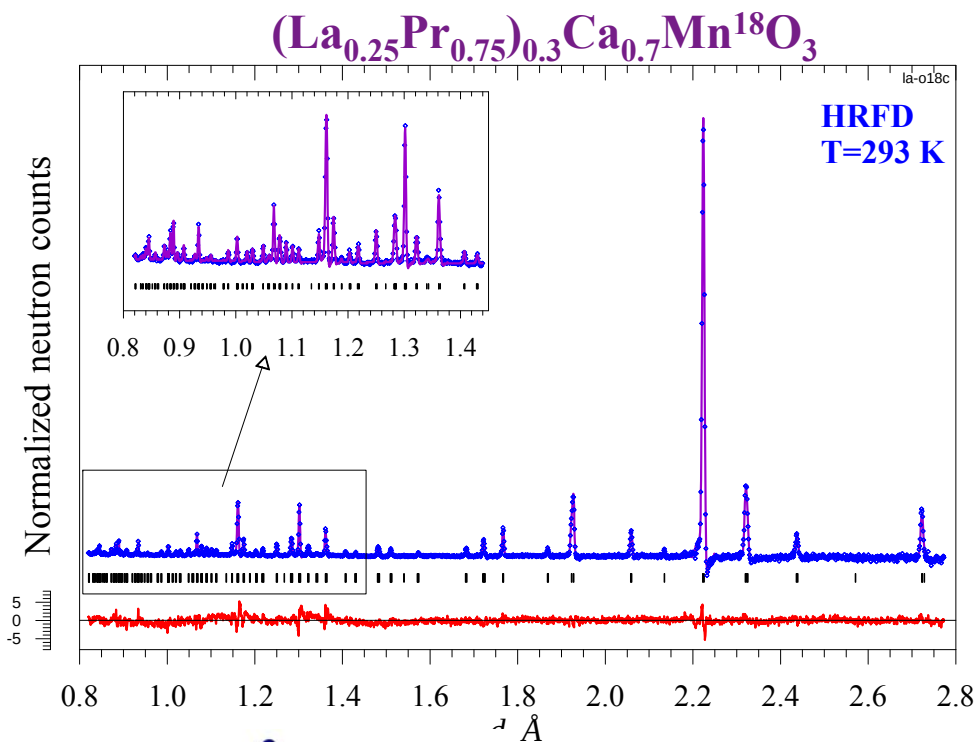


Hugo Rietveld
7 March 1932
The Netherlands



King Carl Gustaf of Sweden, in Stockholm,
31 March 1995 awarded Dr. Rietveld with
the Aminoff prize

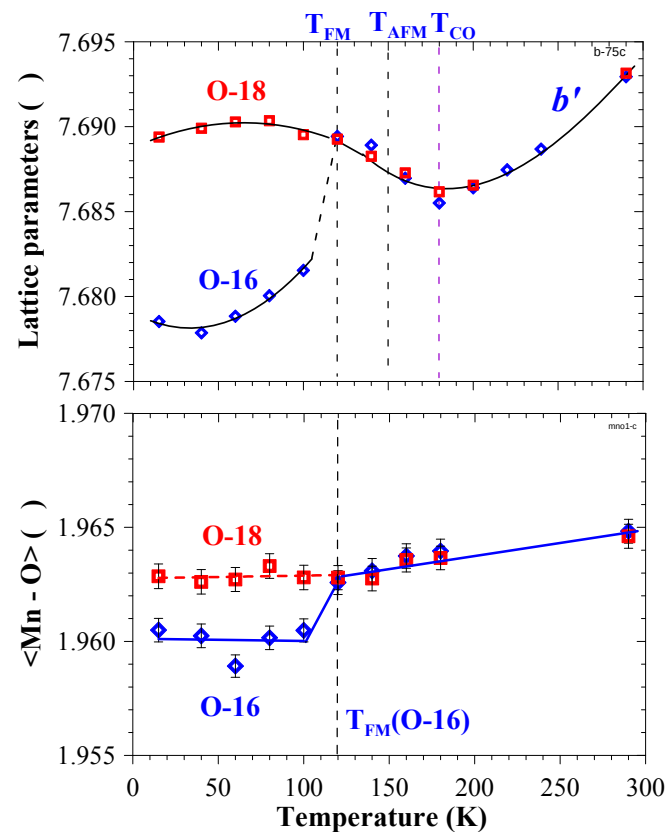
Уточнение структуры поликристаллов



$$a = 5.45657(7) \text{ \AA}, \quad \text{Mn} - \text{O1} = 1.965(1) \text{ \AA}, \quad \text{Mn-O1-Mn} = 156.43(5)^\circ$$

$$b = 7.69294(9) \text{ \AA}, \quad \text{Mn} - \text{O21} = 1.959(2) \text{ \AA}, \quad \text{Mn-O2-Mn} = 157.8(2)^\circ$$

$$c = 5.44788(8) \text{ \AA}, \quad \text{Mn} - \text{O22} = 1.971(2) \text{ \AA}$$



Уточнение структуры поликристаллов

$$\chi^2 = 1/N \cdot \sum \omega_i (J_i - I_i)^2 = 1/N \cdot \sum 1/\sigma_i^2 (J_i - I_i)^2 \approx 1 \quad \chi \text{ (хи) - квадрат}$$

$$R_p = 100 \cdot \sum |J_i - I_i| / \sum J_i \quad \text{- профильный R-фактор}$$

$$R_w = 100 \cdot [\sum \omega_i (J_i - I_i)^2 / \sum \omega_i J_i^2]^{1/2} \quad \text{- весовой R-фактор}$$

Программы:

FullProf J. Rodriguez-Carvajal

GSAS R.B. Von Dreele

MRIA В.Б. Злоказов, В.В. Чернышев

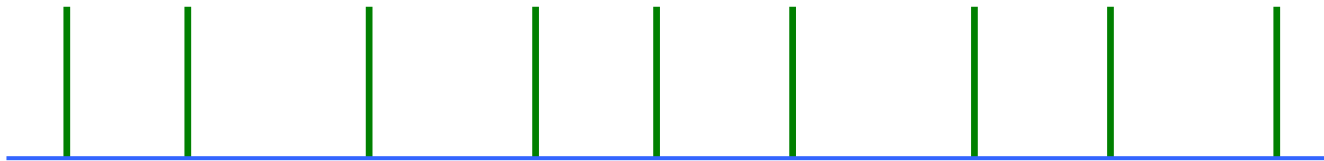
Периодичность кристаллической структуры

Дальний порядок (атомный, магнитный) – корреляция положения атомов или ориентации магнитных моментов на макроскопических (~100 нм) расстояниях.



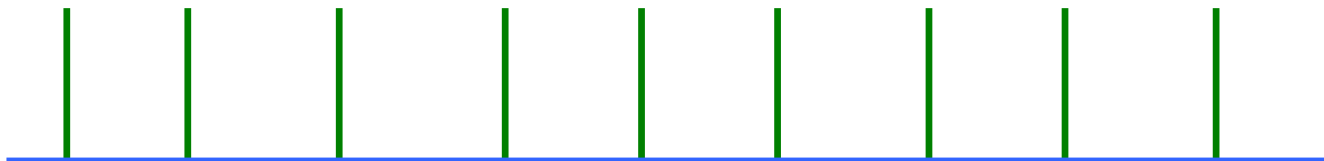
$$\langle \Delta x \rangle = 0, \langle \Delta x^2 \rangle = 0$$

Идеальный дальний порядок. $T = T_0$



$$\langle \Delta x \rangle = 0, \langle \Delta x^2 \rangle = \text{Const}$$

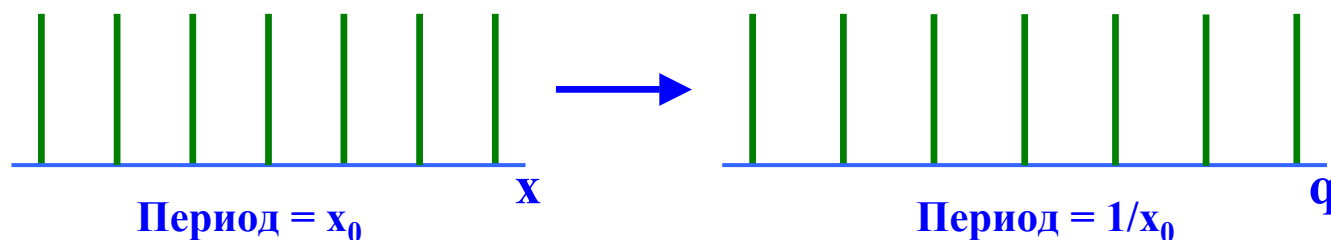
Нарушенный дальний порядок. $\langle T \rangle = T_0/n$
Беспорядок 1-го рода.



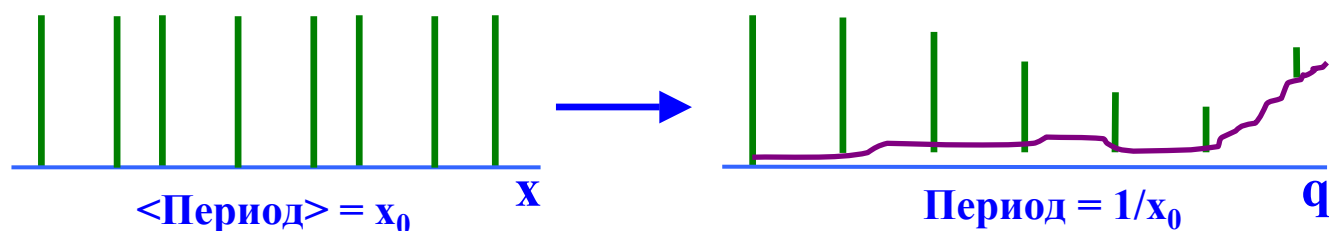
$$\langle \Delta x \rangle \rightarrow \infty, \langle \Delta x^2 \rangle \rightarrow \infty$$

Нет дальнего порядка.
Беспорядок 2-го рода.

Локальные искажения структуры 1-го рода



Идеальный дальний порядок. Узкие, δ -образные пики.



Беспорядок 1-го рода. Узкие пики. Диффузный фон.

Идеальный порядок



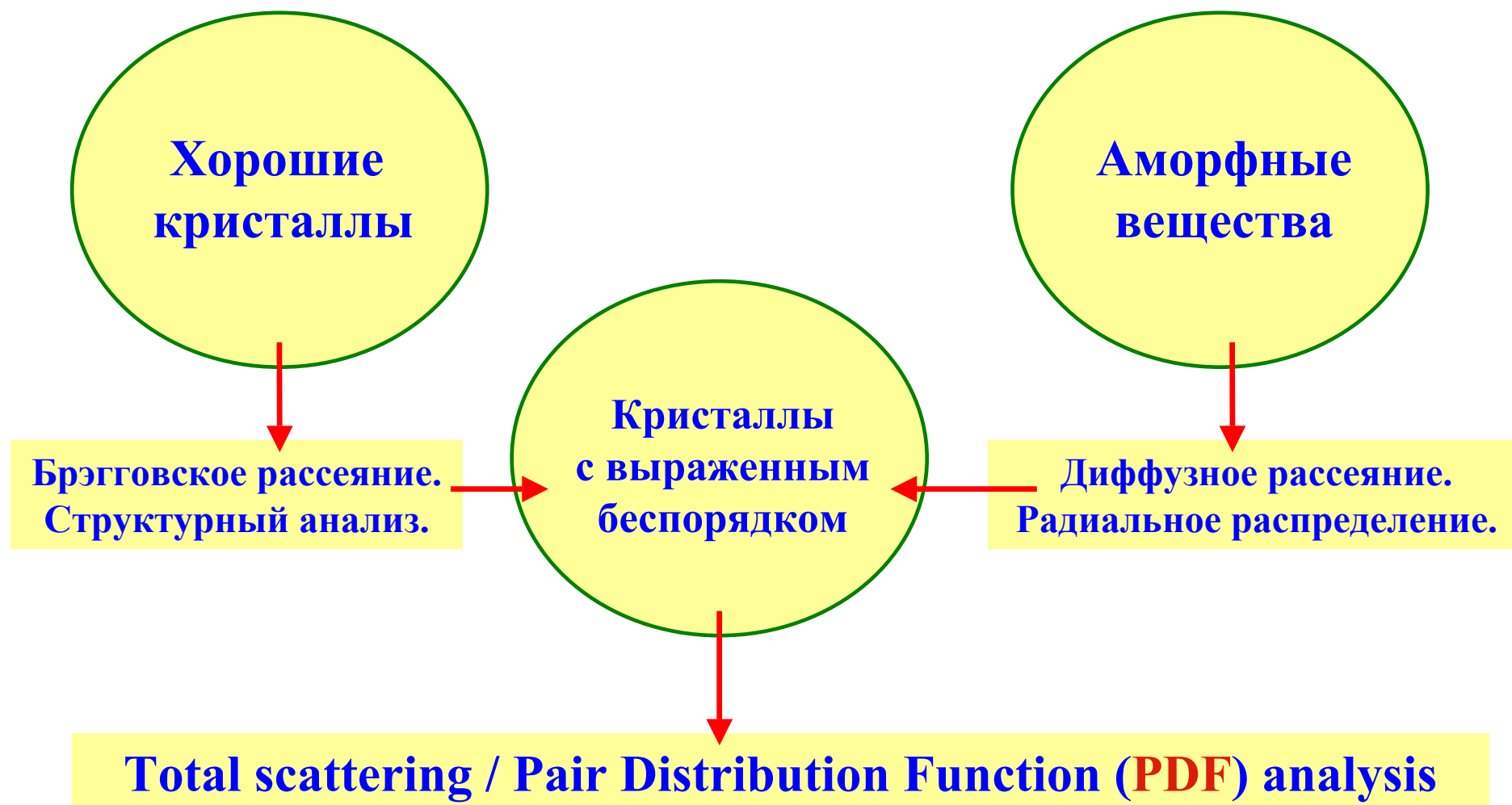
$$I(hkl) \sim |F_{hkl}|^2 \delta(q - 2\pi H)$$

Беспорядок 1-го рода

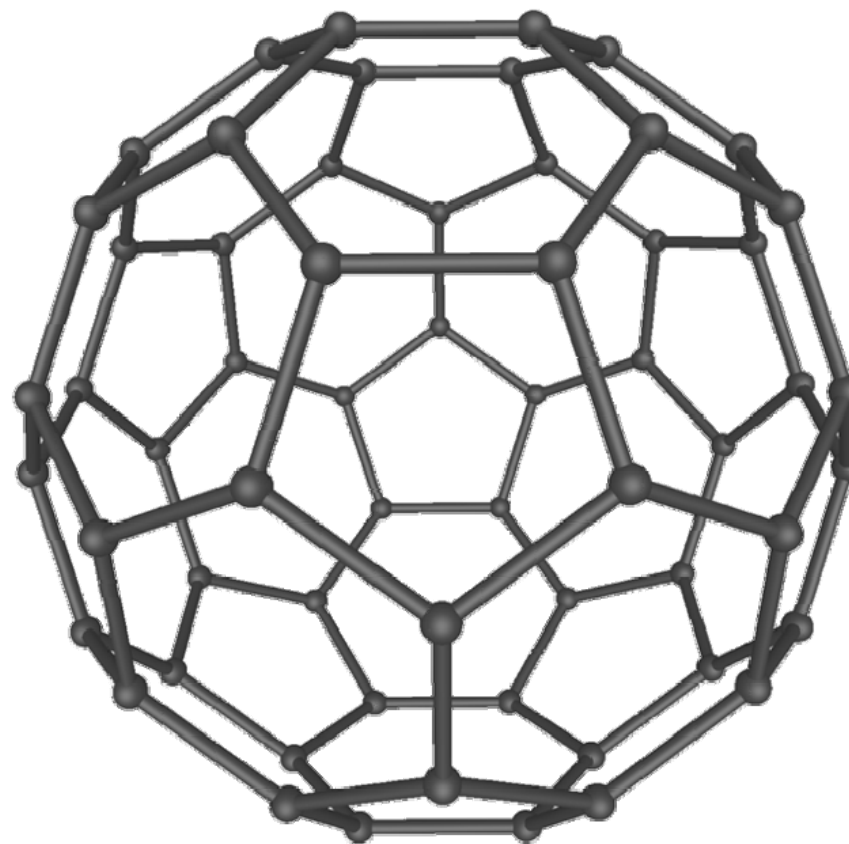
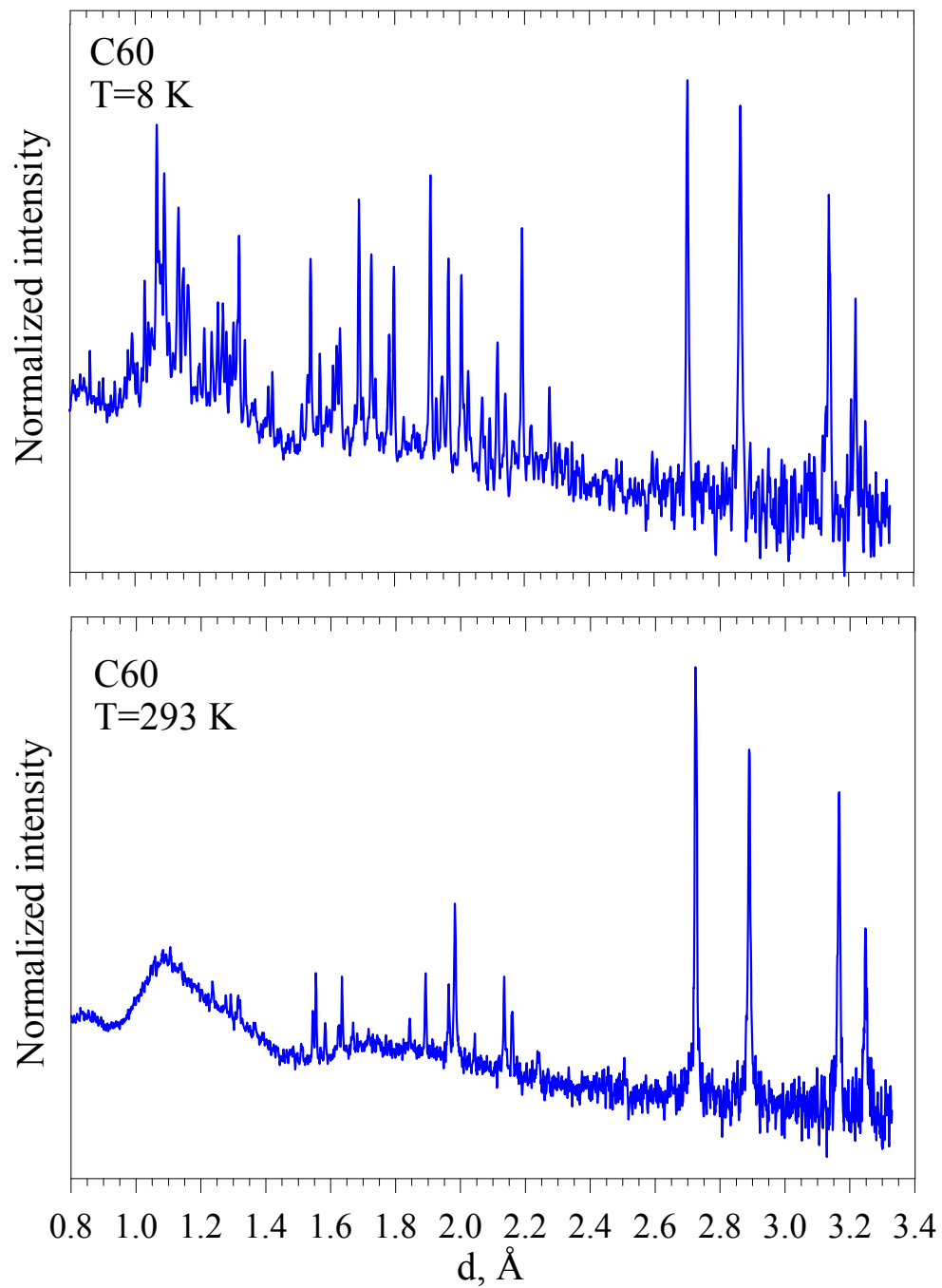


$$I(hkl) \sim |F_{hkl}|^2 \delta(q - 2\pi H) + I_{\text{dif}}$$

Определение локальных искажений структуры



T. Egami & S.J.L. Billinge “UNDERNEATH THE BRAGG PEAKS. Structural Analysis of Complex Materials” Pergamon Materials Series, 2003.



Buckminsterfullerene C₆₀

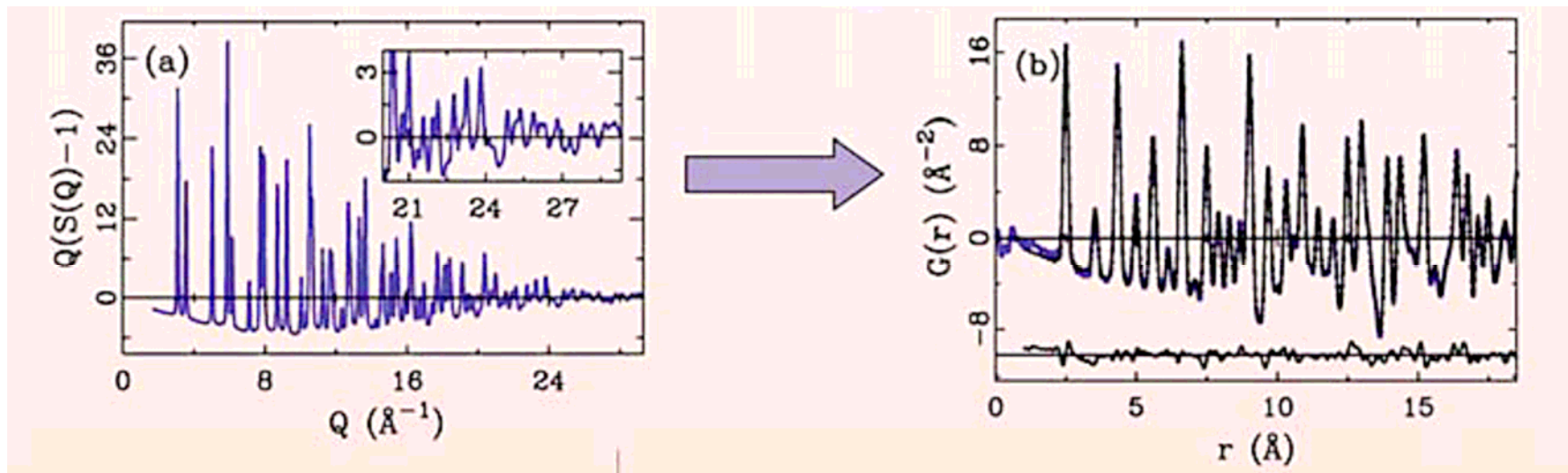
Локальный беспорядок в кристалле C₆₀ подавляется при понижении температуры.

Определение локальных искажений структуры

$$G(r) \sim \int e^{-iqr} S(q) dq$$



$$G(r) = \int 2/\pi \cdot q [S(q) - 1] \sin(qr) dq$$



Приведенный структурный фактор $F(Q)$ кристаллического Ni, измеренный до $Q_{\text{max}} \approx 30 \text{ \AA}^{-1}$ (слева). На вставке показана область больших Q , где видны дифракционные пики, которые необходимо учитывать при вычислении преобразования Фурье. Справа показана функция $G(r)$ (точки), полученная фурье-преобразованием $F(Q)$, и вычисленная (гладкая кривая) по структурной модели функция PDF. Внизу показана разностная кривая.



VI. Анализ магнитной структуры (магнитная нейтронография)

Магнитная нейтронография

(нейтронный дифракционный анализ магнитной структуры)

Определение с помощью дифракционного эксперимента основных характеристик магнитной структуры кристалла, к которым относятся:

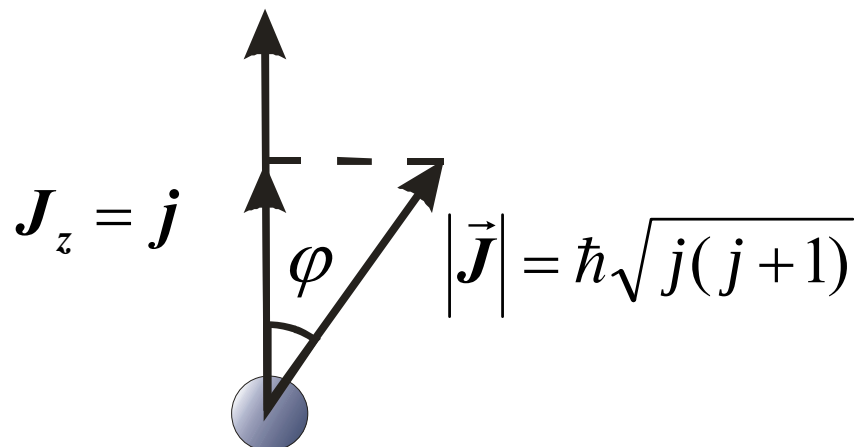
- ❖ **параметры магнитной элементарной ячейки,**
- ❖ **волновой вектор магнитной структуры,**
- ❖ **координаты магнитных атомов,**
- ❖ **величина магнитных моментов,**
- ❖ **направление магнитных моментов,**
- ❖ **...**

Магнитные свойства нейтрона и электрона

Магнитный момент:

$$\vec{\mu} \sim \left(\frac{q}{2mc} \right) \vec{J}$$

J - механический момент,



Нейтрон:

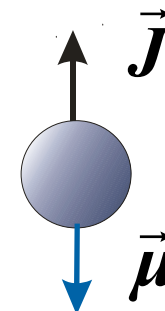
$$\mu_n = -1.91 \mu_{\text{яд}}, \quad \mu_{\text{яд}} = \frac{e\hbar}{2m_p c}$$

Электрон:

$$\mu = 2 \left(\frac{e}{2m_e c} \right) \vec{S}, \quad \mu_e = \frac{e\hbar}{2m_e c} = \mu_B - \text{магнетон Бора}$$

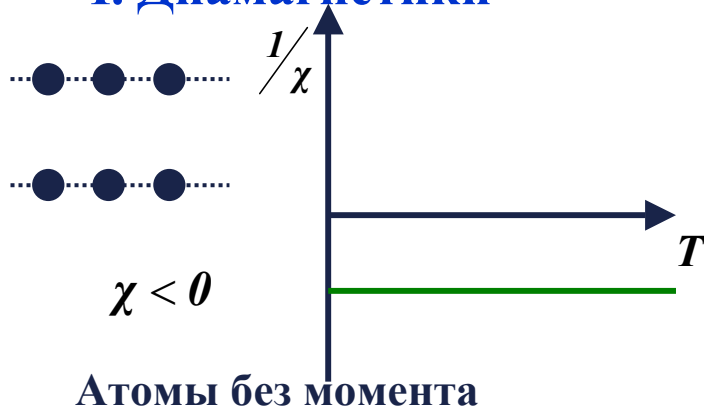
$$S = \pm \hbar/2$$

$$\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} \frac{\text{эрг}}{\text{гс}} \quad (\text{в системе СГС})$$

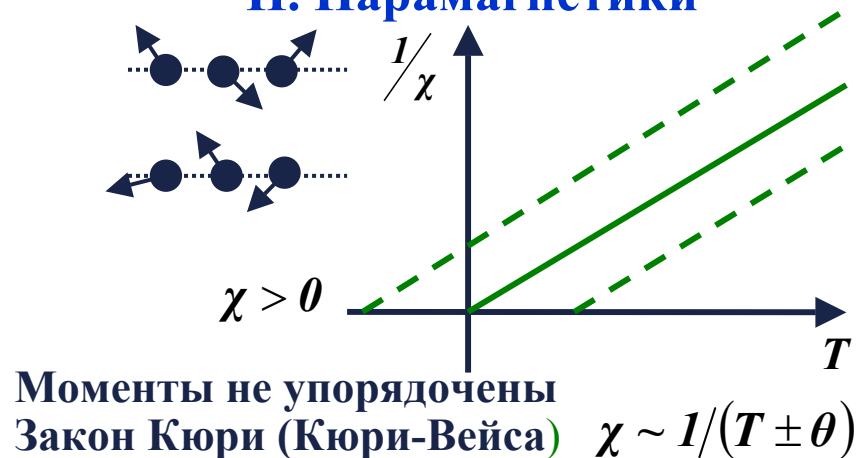


Магнитные свойства вещества

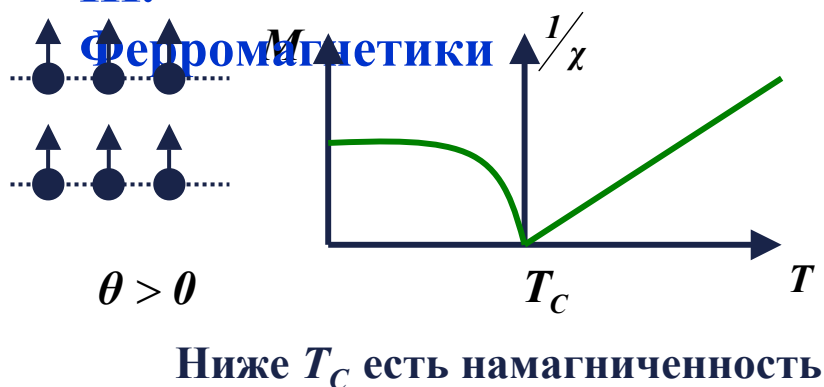
I. Диамагнетики



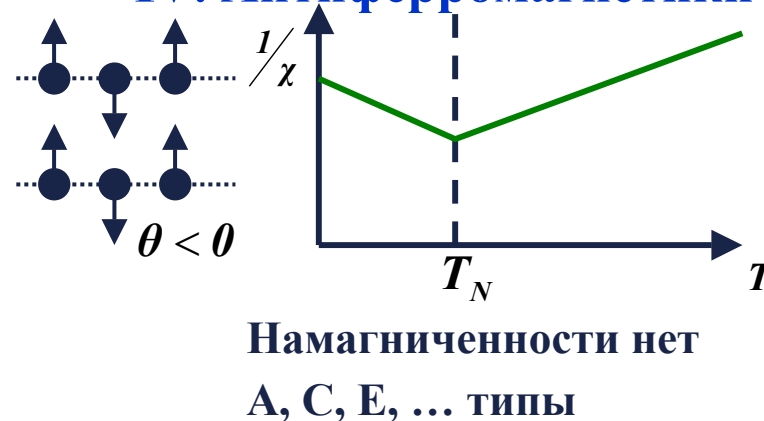
II. Парамагнетики



III. Ферромагнетики



IV. Антиферромагнетики



I и II - некооперативный магнетизм III и IV - кооперативный магнетизм

III и IV - коллинеарные магнетики с соразмерной структурой

Природа магнитного упорядочения

“Обменное” взаимодействие:

- электростатическое взаимодействие (кулоновское)
- принцип Паули (антисимметрия ψ для электронов)
- принцип неразличимости тождественных частиц

$$\psi = \varphi(\vec{r}) \cdot \chi(\vec{r}) \quad - \text{антисимметрична}$$

φ - С-функция, χ - АС-функция, $S=0$ (синглет)

φ - АС-функция, χ - С-функция, $S=1$ (триплет)

Энергия зависит от спинового состояния!

$$E = E_0 \pm I$$

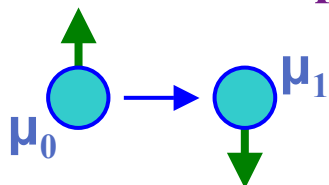
$$I = \iint \varphi_a^*(\vec{r}_1) \varphi_b^*(\vec{r}_2) V_{ab} \varphi_a(\vec{r}_2) \varphi_b(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad - \text{обменный интеграл}$$

Описание магнитных структур

I. Симметричный анализ

Черно-белая симметрия

$$R \equiv 1'$$



Решетки	14 → 36
Точечные группы	32 → 122
Пр. группы	230 → 1651

Цветная симметрия

Модулированные структуры

Несоразмерные структуры

II. Теория представлений групп

1. Разложение по неприводимым представлениям пр. группы

$$\mathbf{M}_0 = \sum_v \sum_\lambda C_\lambda^v \mathbf{M}_\lambda^{kv},$$

$\mathbf{M}_\lambda^{kv}$ – базисные функции

2. Выбор единственного НП

$$\mathbf{M}_0 = \sum_\lambda C_\lambda^v \mathbf{M}_\lambda^{kv}, \quad v = v_0$$

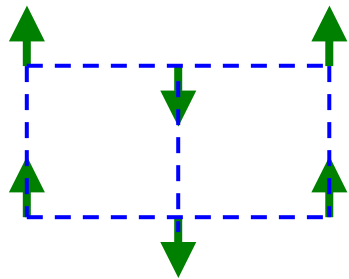
Описание магнитных структур (практическая реализация)

Два этапа:

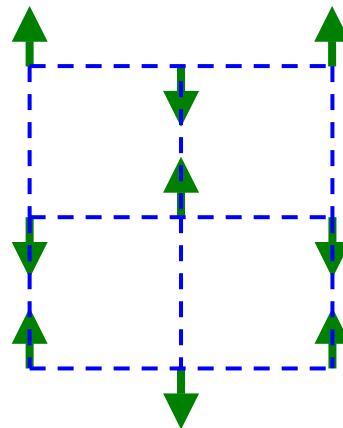
- определение волнового вектора структуры K

$$M_j = \exp(2\pi i K T_j) \cdot M_0 \quad \text{или} \quad M_j = M_0 \exp(2\pi i K T_j) + M_0^* \exp(-2\pi i K T_j);$$

- анализ интенсивностей для определения M_0 (**метод Ритвельда**).



$$K = (1/2, 0, 0)$$
$$a' = 2a, b' = b, c' = c$$



$$K = (1/2, 1/2, 0)$$
$$a' = 2a, b' = 2b, c' = c$$

Для ФМ структуры
 $K = (0, 0, 0)$

Интенсивность дифракционных пиков

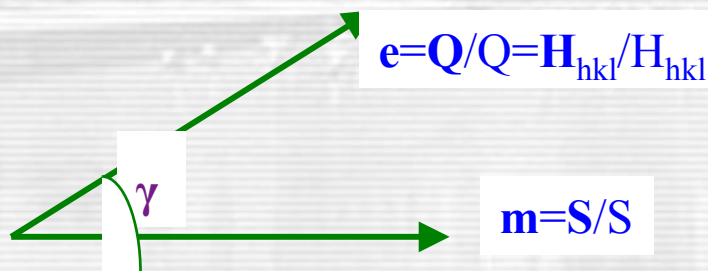
Для коллинеарной магнитной структуры (неполяризованные нейтроны):

$$I_{hkl} \sim |F_{hkl, nuc}|^2 + M_{hkl}^2 \cdot |F_{hkl, mag}|^2,$$

$$F_{hkl, nuc} = \sum_j b_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot T_j,$$

$$F_{hkl, mag} = 0.539 P(Q) \sum_j S_j \cdot \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \cdot T_j,$$

$$M_{hkl}^2 = [1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})^2] = \sin^2 \gamma_{hkl},$$



$$I_{mag} = 0, \quad \text{если } \mathbf{e} \parallel \mathbf{m}$$

$$I_{mag} = \max, \quad \text{если } \mathbf{e} \perp \mathbf{m}$$

Уточнение магнитной структуры. Метод Ритвельда. (GSAS, FullProf)

$$I(d) \sim \Phi(d)A(d) \sum_j n_j L_n (F_{n, \text{nuc}}^2 + M_n^2 \cdot F_{n, \text{mag}}^2) \varphi(d_n - d)$$

– профиль дифракционного спектра

$$\chi^2 = \sum \omega_i (J_i - I_i)^2 \rightarrow \min$$
 – функционал для минимизации

Параметры для минимизации:

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметры элементарной ячейки

n_j – фактор заселенности j -го атома

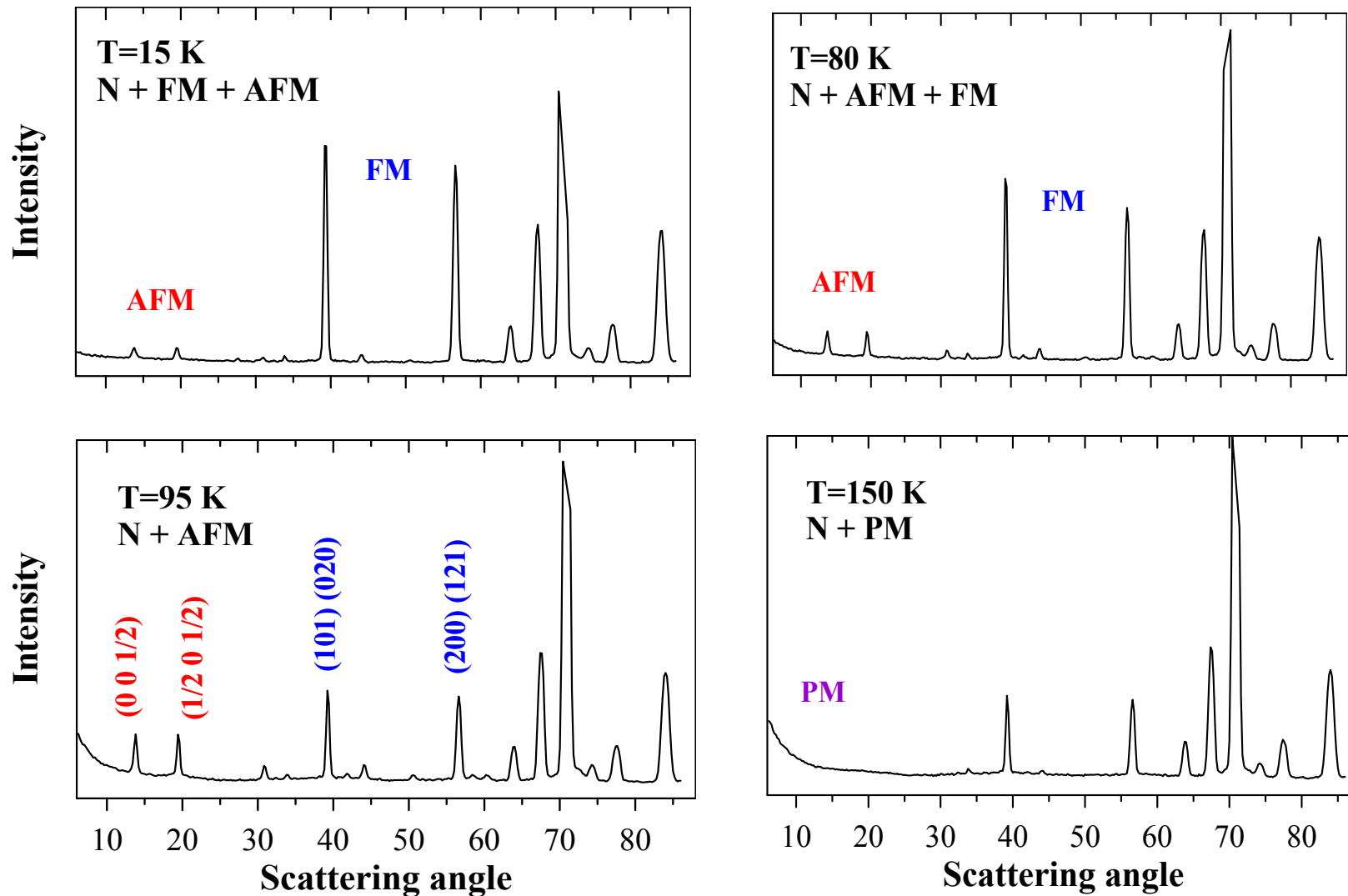
x_j, y_j, z_j – координаты j -го атома

B_j – тепловой фактор j -го атома

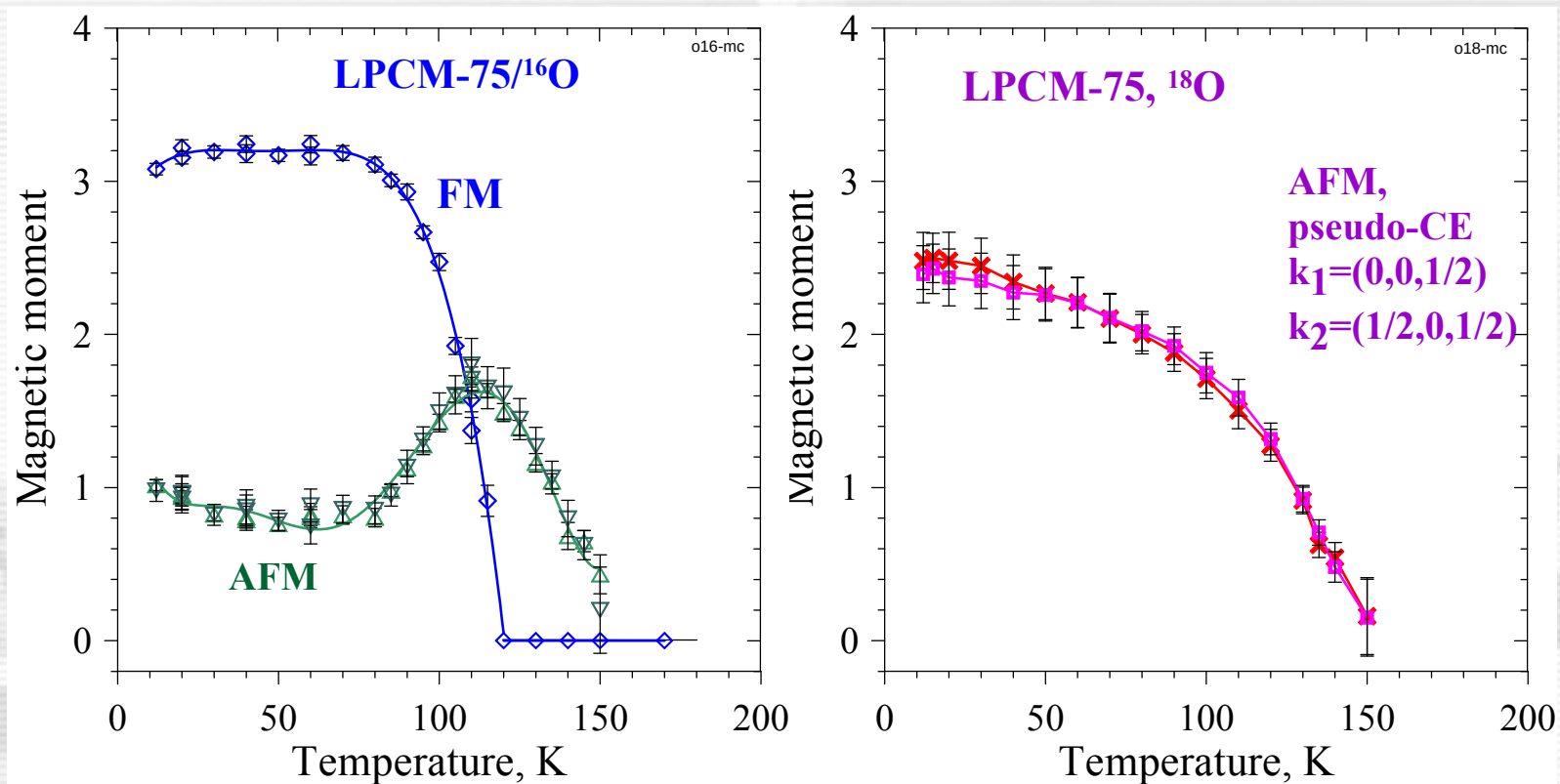
μ_j – магнитный момент j -го атома

$\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ – ориентация момента относительно осей

Дифракционный спектр от поликристалла



LPCM-75, $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ magnetic moments (in μ_B)



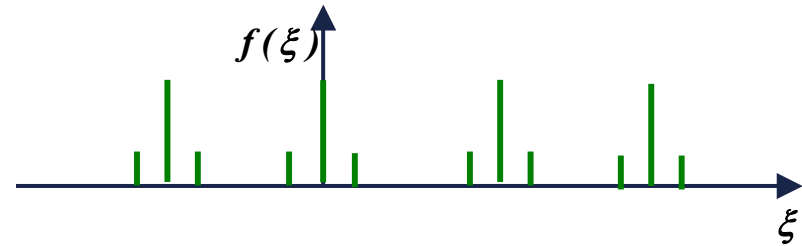
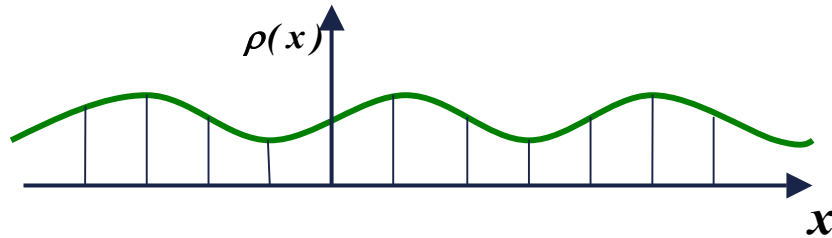
M_{FM} in (ac)-plane, M_{AFM} along b axis.

Несоизмеримо модулированные структуры

Модуляция:

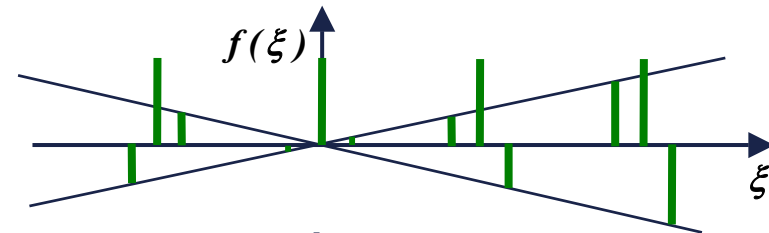
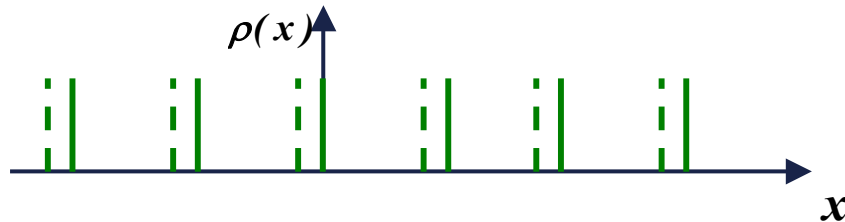
- амплитуды

$$\rho(x) = b(x) \cdot \rho_0(x) = b_0 [1 + \alpha \sin(2\pi x/T_2)] \cdot \sum \delta(x - nT_1)$$



- положения

$$\rho(x) = \rho_0 \cdot \sum \delta[x - (nT_1 + \alpha \sin(2\pi nT_1/T_2))]$$

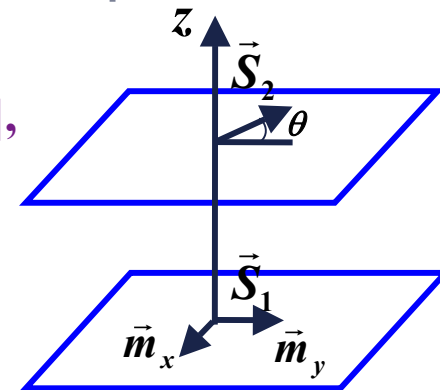


- направления

$$S_j = S [m^+ \exp(-ik_0 R_j) + m^- \exp(ik_0 R_j)],$$

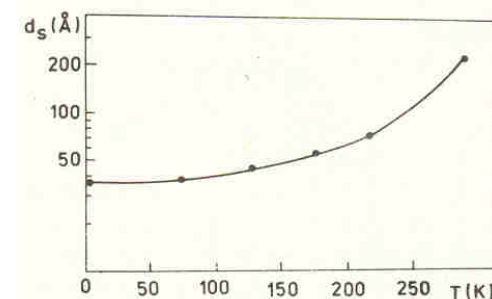
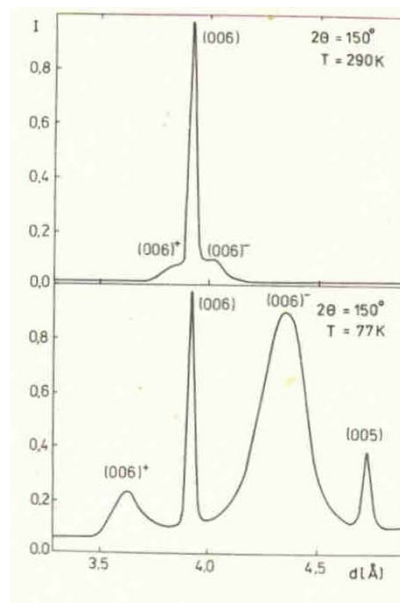
$$m^\pm = m_x \pm i m_y$$

Простая спираль (SS)



Модуляция магнитных моментов по величине и направлению

Модуляция в гексагональном феррите $\text{Ba}(\text{TiCo})_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$ (простая спираль)



Синусоидальная и прямоугольная модуляция величин и направления моментов урана в $\text{U}(\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Ge}_2$, ($x \approx 0.02$). Показаны 4 элементарные ячейки.

Сателлиты $(006)^\pm$ у пика (006) при $T = 290 \text{ K}$ (вверху) и $T = 77 \text{ K}$ (внизу) и зависимость периода спирали от температуры.



Конец 3-й части