



Синхротронное излучение для исследований структуры

(опыт Швейцарско-Норвежской Лаборатории
Европейского Центра Синхротронного Излучения)

Д. Ю. Чернышов

SNBL at ESRF, Grenoble, France

Кафедра кристаллографии, СПбГУ, Санкт-Петербург



как был придуман данный курс...

- растет число экспериментов с участием молодых российских ученых. Необходимо их готовить для современной экспериментальной работы.
- уровень по «физике» часто высок, но структурных знаний почти всегда не хватает, особенно практических, в области структурно-сложных современных материалов.
- молодые ученые часто не имеют опыта работы на современных установках и, как правило, не знают технологии работы с данными.
- Нехватка знаний и опыта отражается на динамике и качестве научных публикаций.

как был придуман данный курс...

SNBL 2008-2010

8 экспериментов, аспиранты ПИЯФ, МГУ, С-ПбГУ, ФТИ

(киральные структуры, фотонные кристаллы, диффузное рассеяние в сегнетоэлектриках, порошковая и монокристаллическая дифракция)

Статей по результатам экспериментов

2008 – 0

2008 ПИЯФ, 3х дневный курс

«Порошковая дифракция синхротронного излучения на наноструктурах »
<http://lns.pnpi.spb.ru/chernishov1.html>

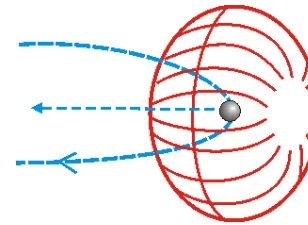
2009 – 3

2010 – пока 3

Немного о синхротронном излучении и источниках

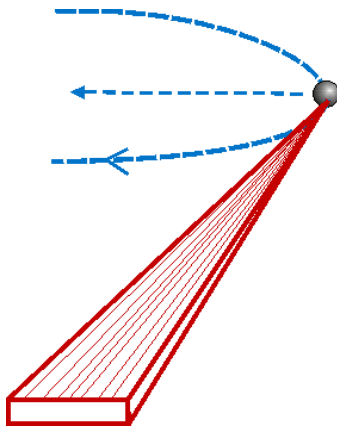
Что такое синхротронное излучение

Alfred LIENARD (1898)



$v/c \ll 1$

$v/c \sim 1$

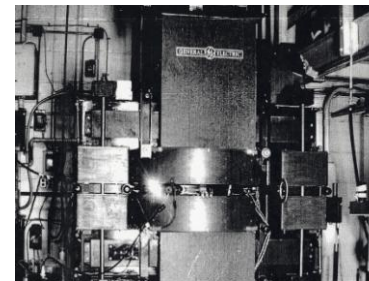


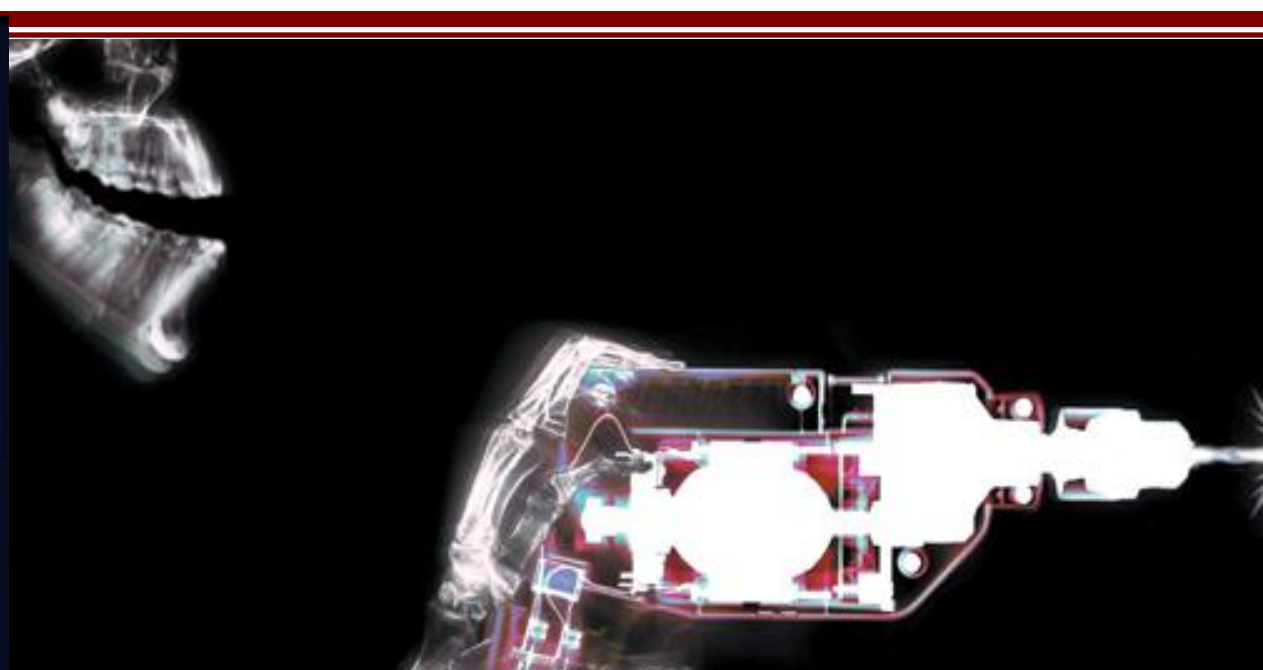
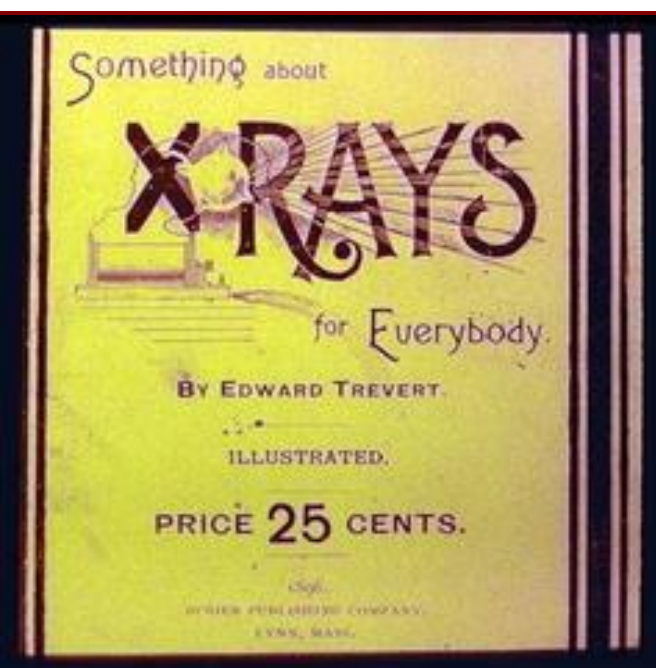
Julian SCHWINGER (1945)



1947

Видимое синхротронное излучение из 70-MeV ускорителя впервые было получено в 1947 году в General Electric Research Laboratory, Schenectady, NY (USA).





Апрель 1995 г.

Том 165, № 4

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

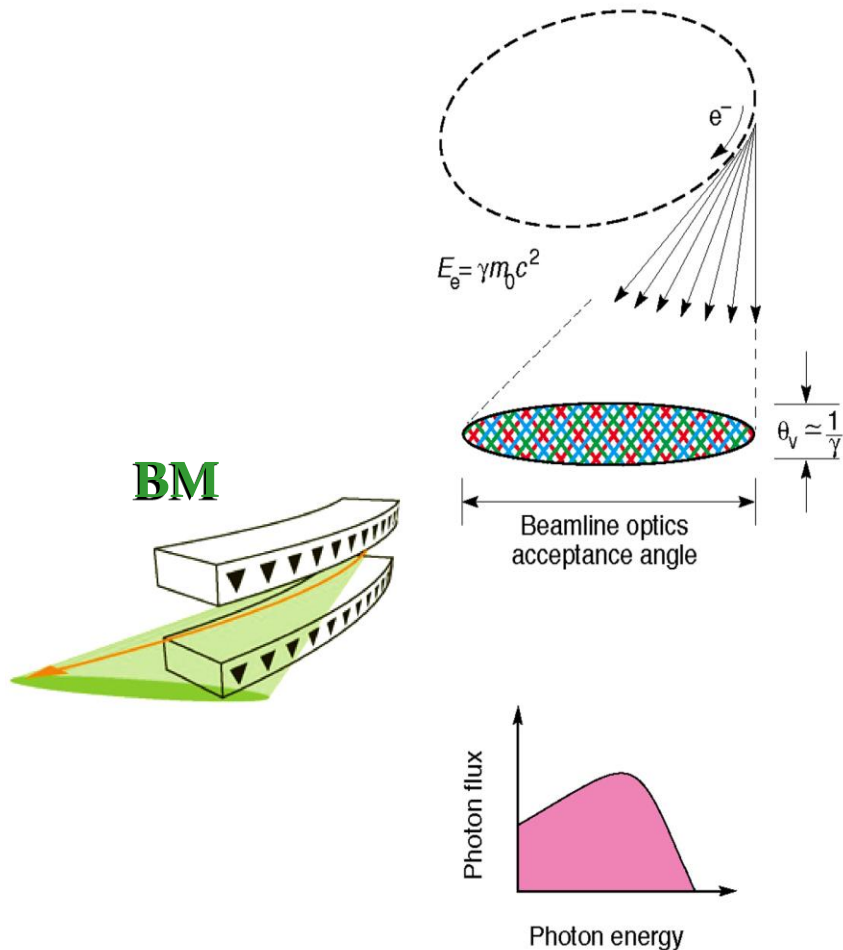
ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Синхротронное излучение

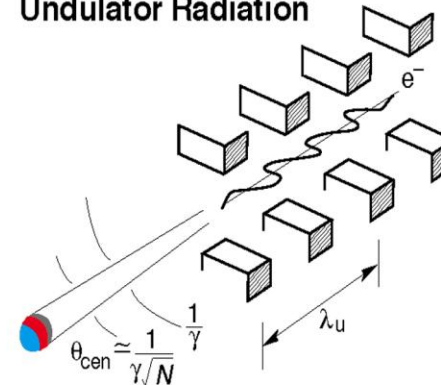
И.М. Тернов

Источники синхротронного излучения

Bend-Magnet Radiation



Undulator Radiation

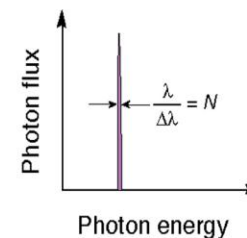


$$\lambda_x = \frac{\lambda_u}{2\gamma^2} \left(1 + \frac{K^2}{2} + \gamma^2 \theta^2 \right)$$

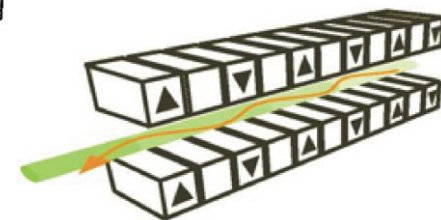
In the central radiation cone:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \approx \frac{1}{N}$$

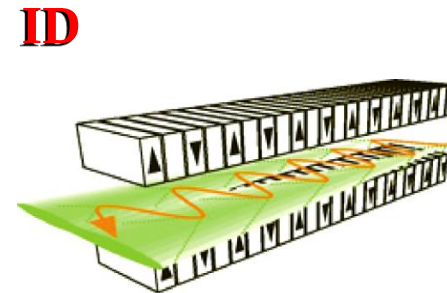
$$\theta_{cen} \approx \frac{1}{\gamma N}$$



Insertion Devices

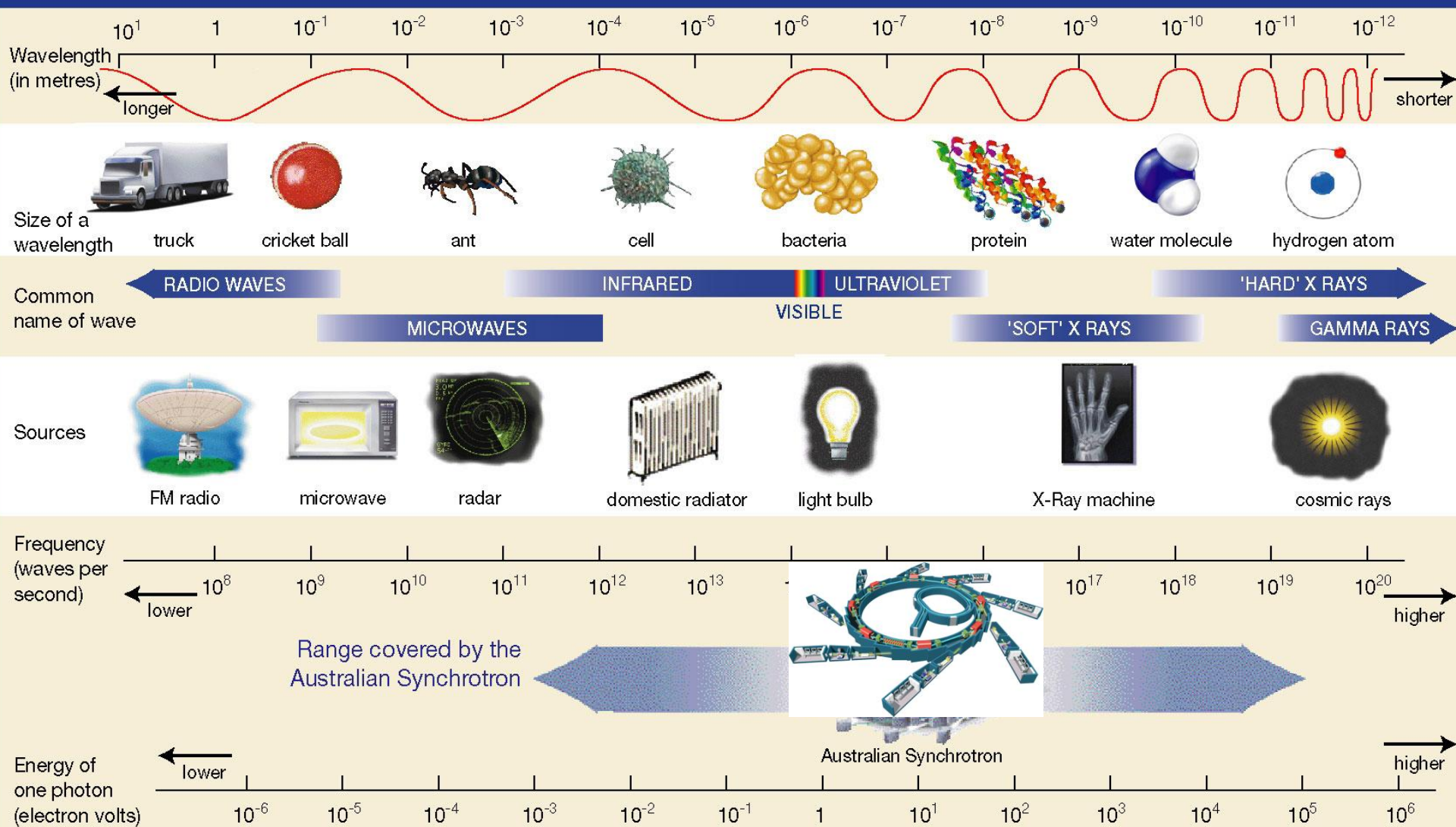


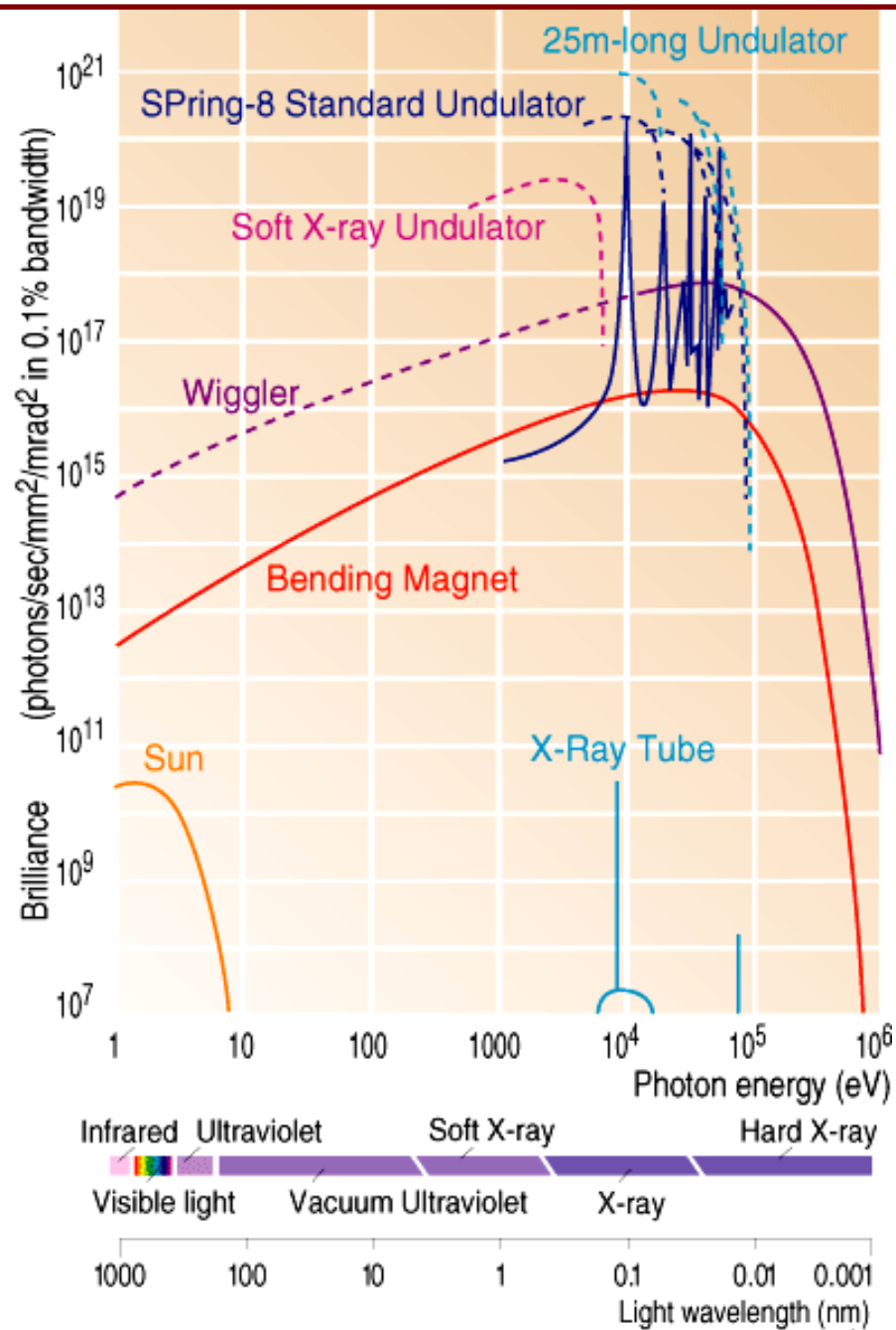
Undulator



Wiggler

The Electromagnetic Spectrum





Источники синхротронного излучения: Три основных этапа развития

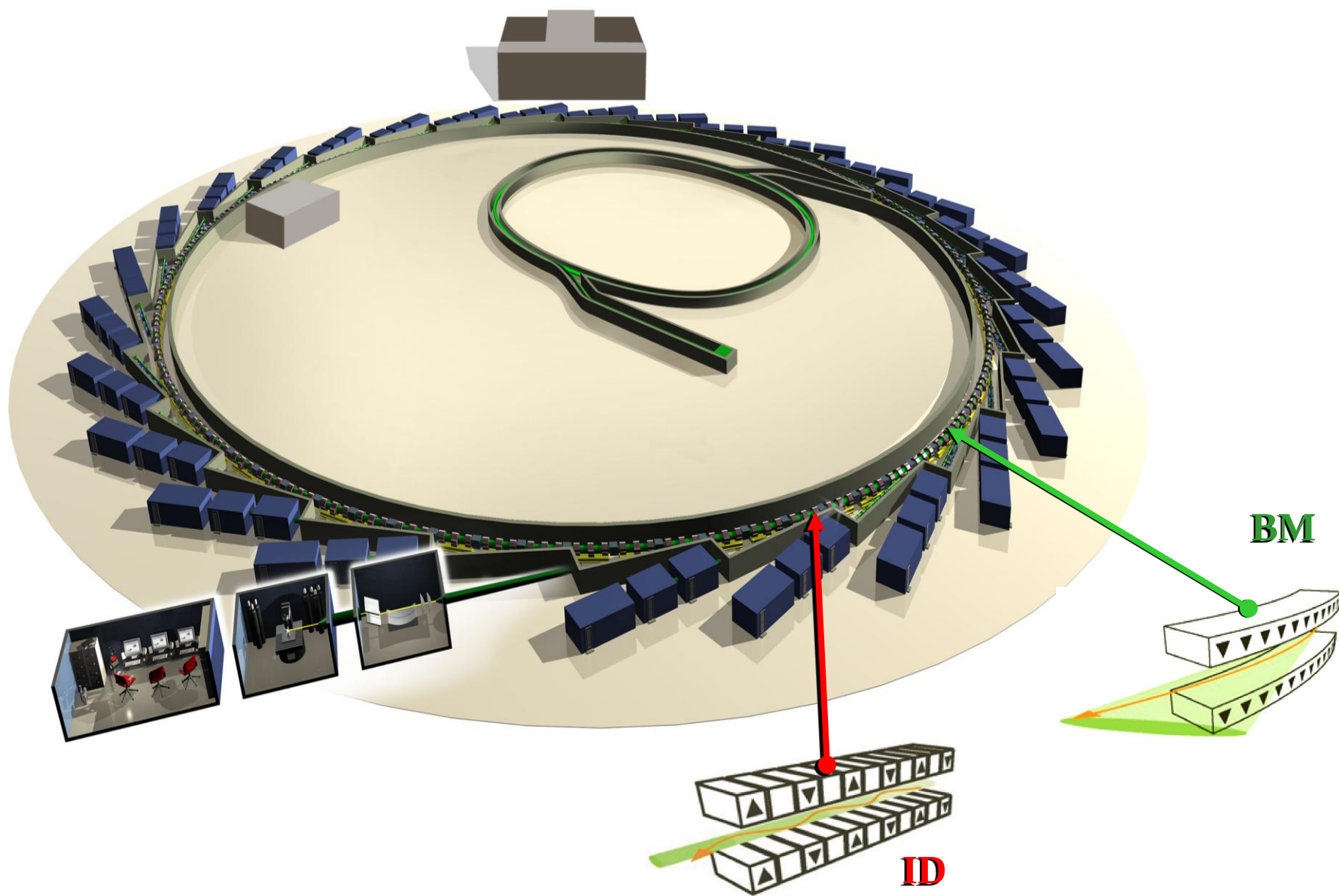
Первое поколение : паразитное излучение
The First Generation: parasitic radiation

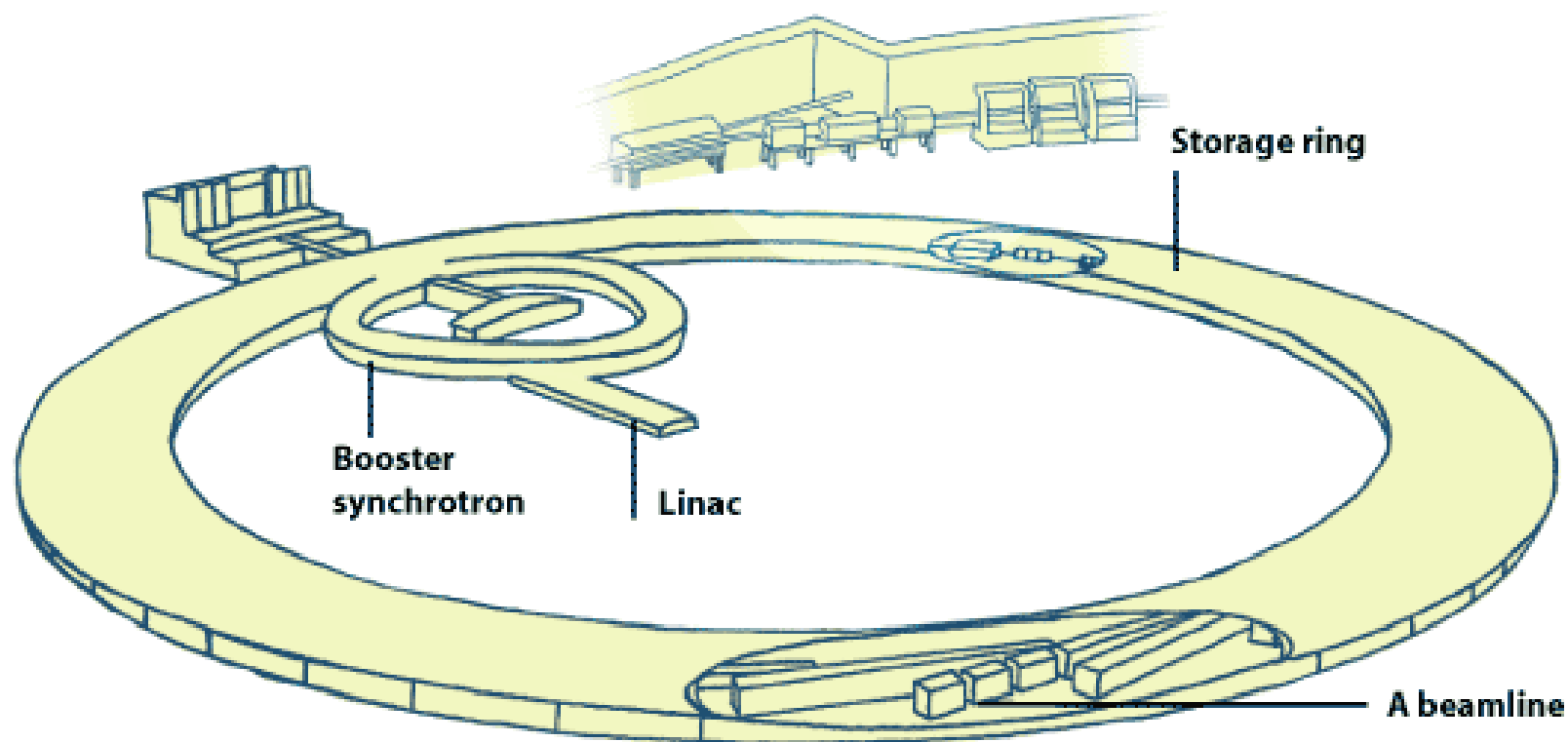
Накопительное кольцо
Storage ring

Второе поколение : специализированные источники
The Second Generation : dedicated sources

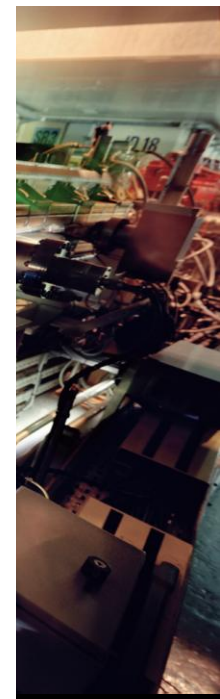
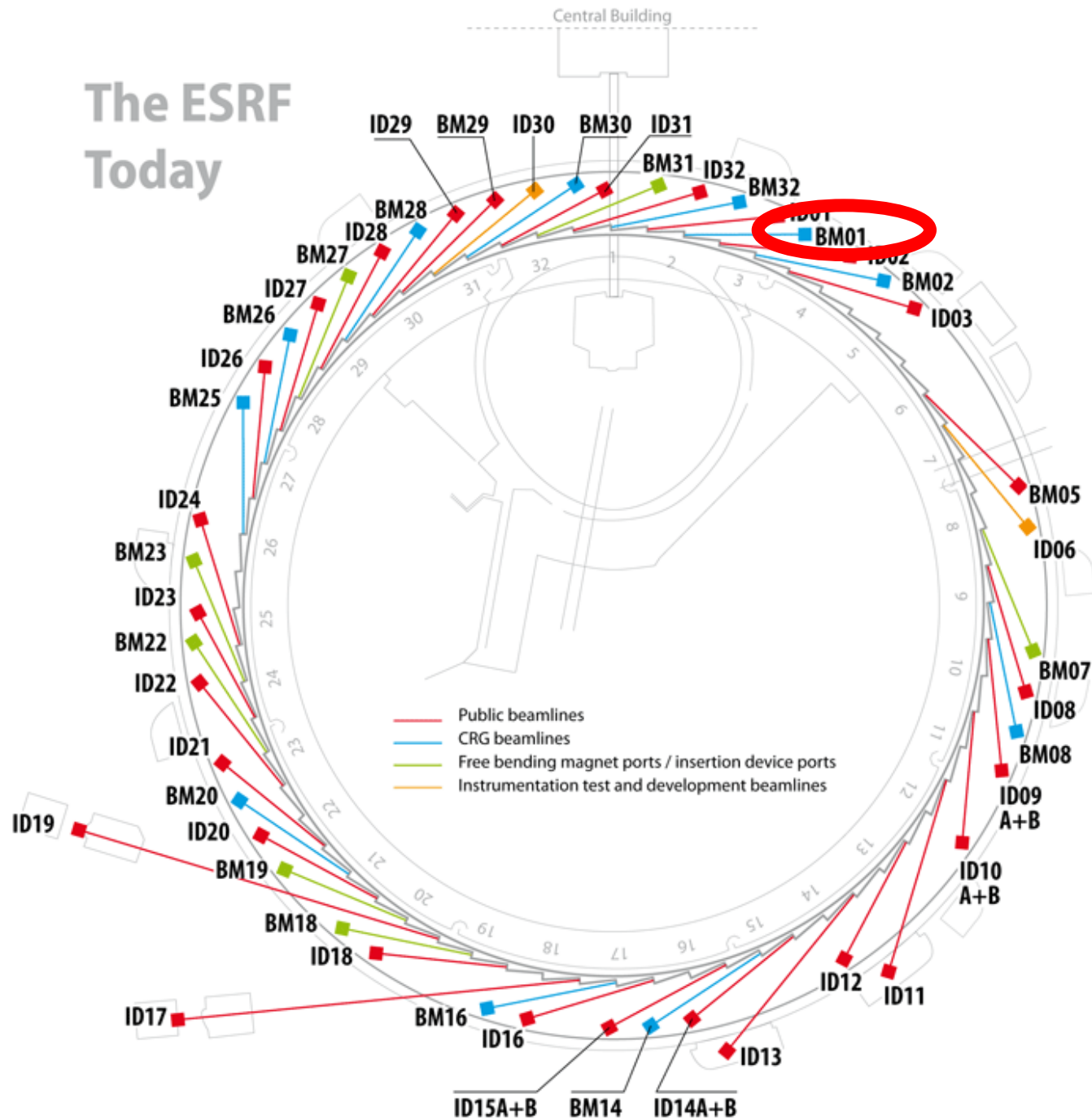
Insertion Devices

Третье поколение : оптимизированная яркость
The Third Generation : optimized for brightness



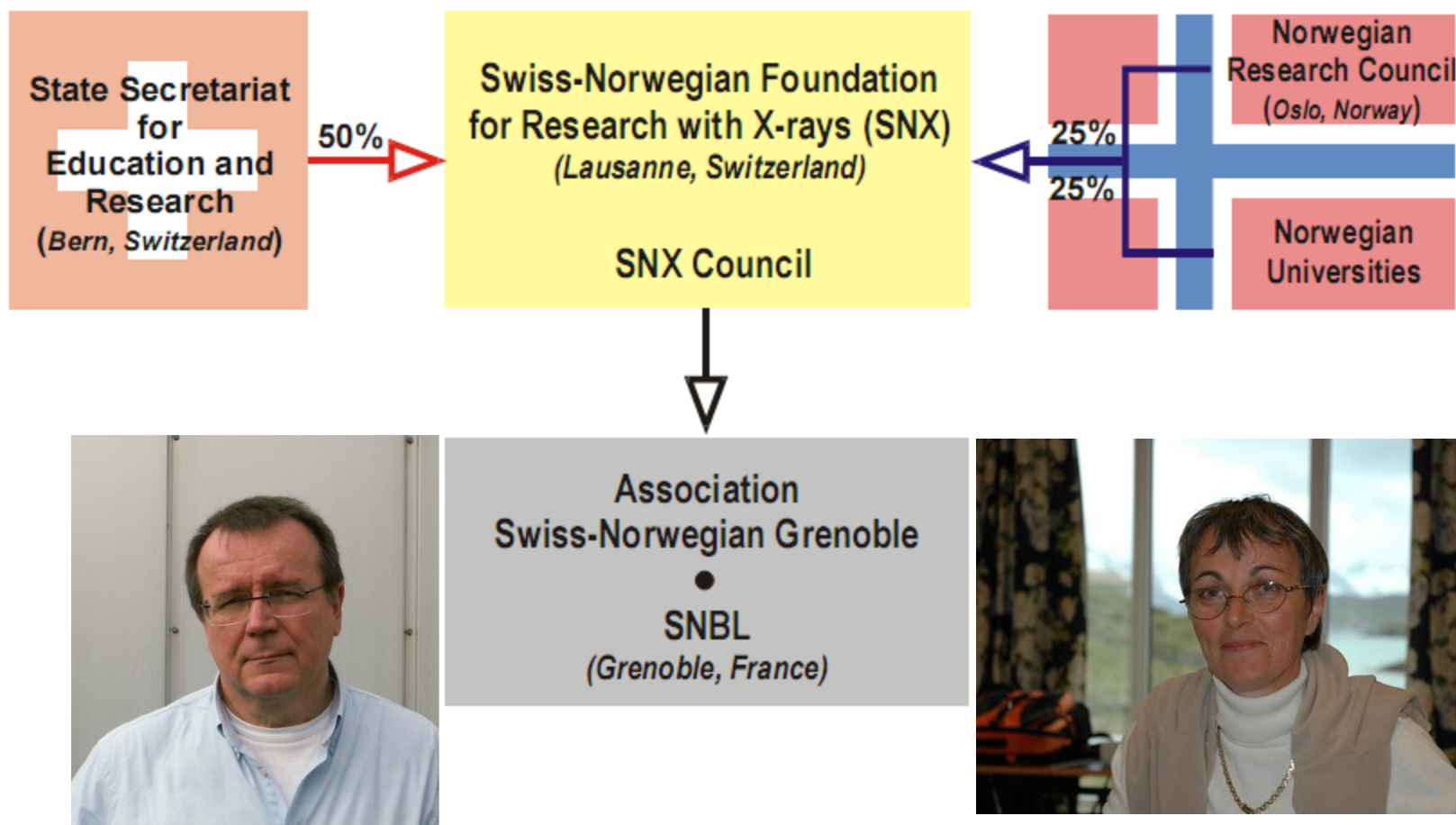


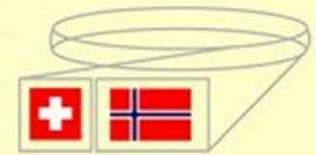
The ESRF Today



Немного о Лаборатории «Швейцарско-Норвежские Линии»

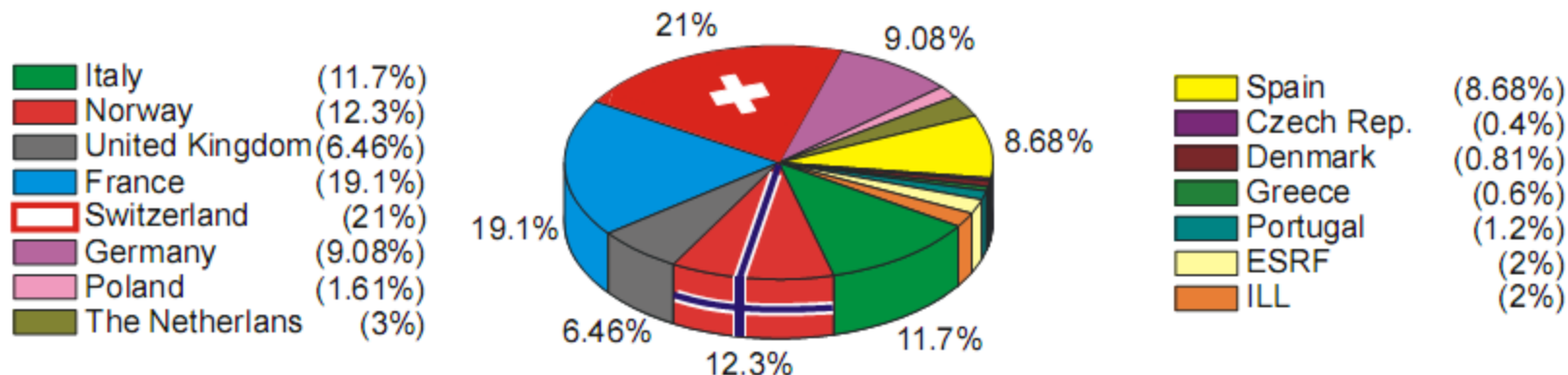
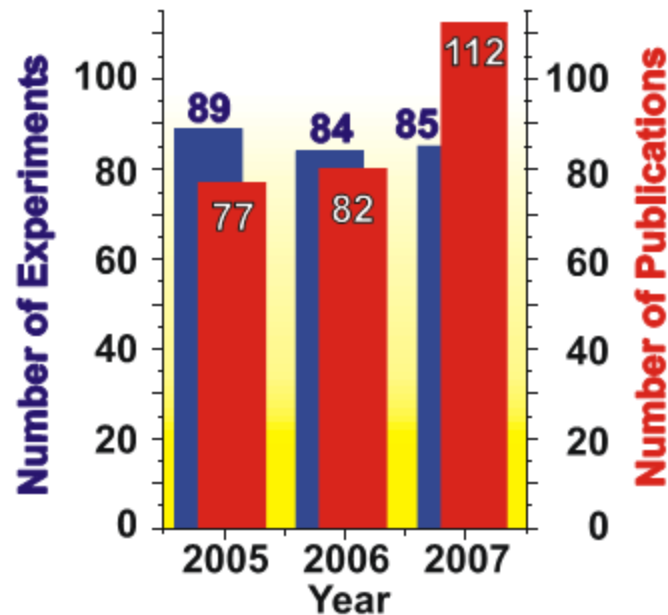
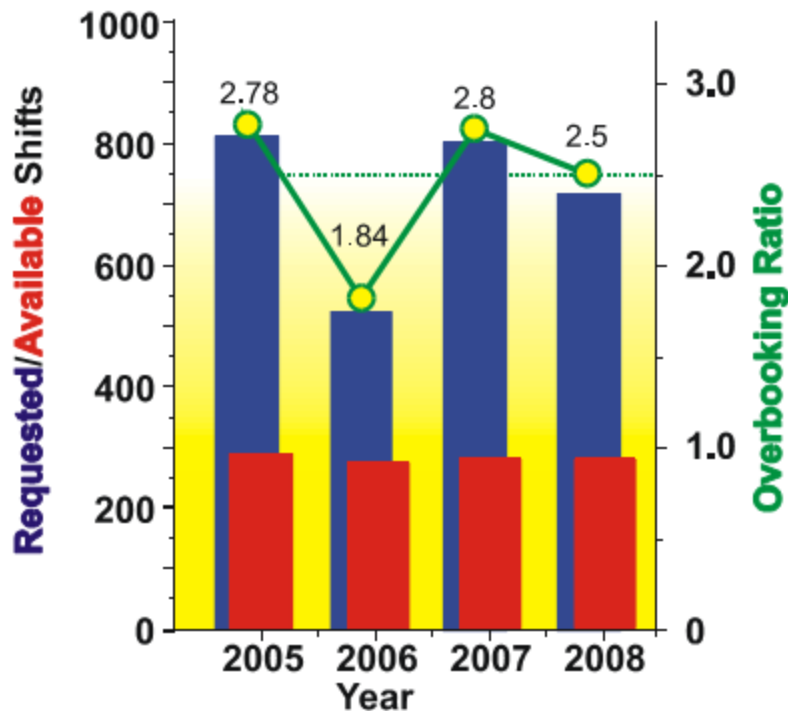
Лаборатория «Швейцарско-Норвежские Линии»

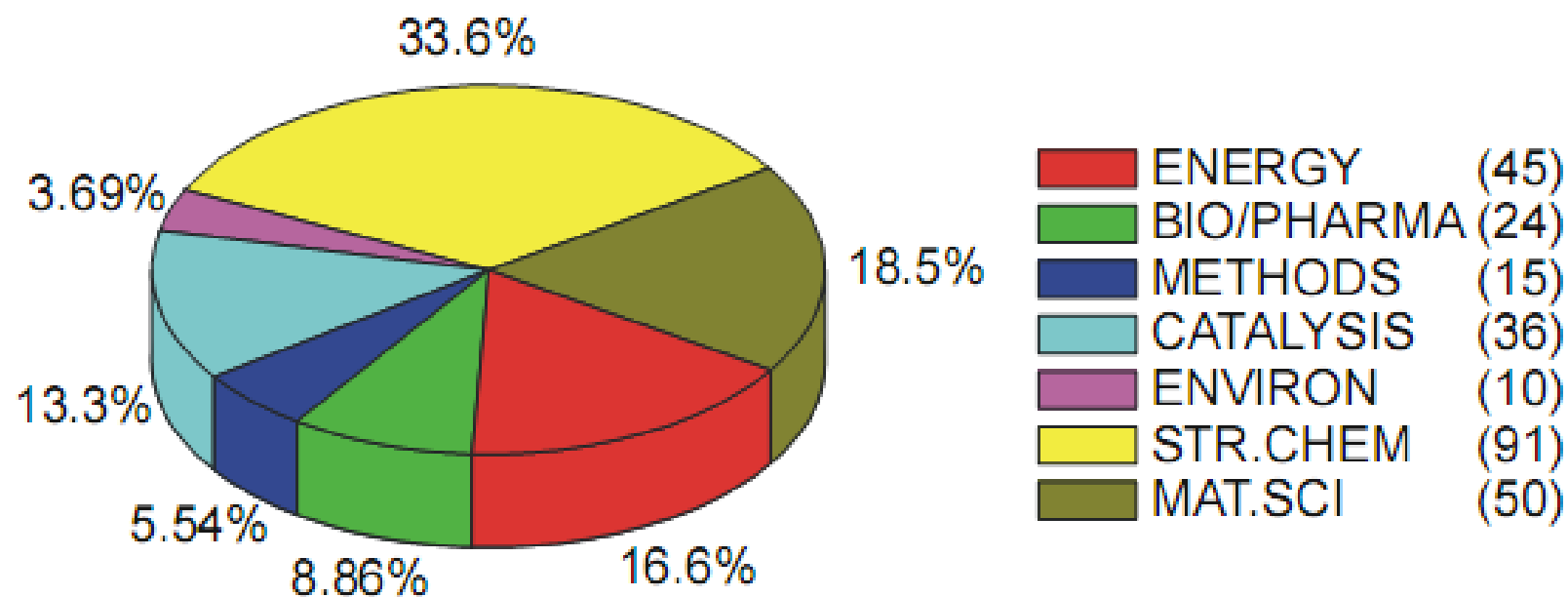




- The mission of the **SNBL** is to provide scientists from both Norway and Switzerland, academia and industry, with increased access to synchrotron radiation. This implies we have to cater for a wide range of experimental techniques and are a **multipurpose** beam lines.
- 70% to SNBL review (Swiss and Norwegian users)
- 30% to ESRF review (All European users)

Figures and numbers



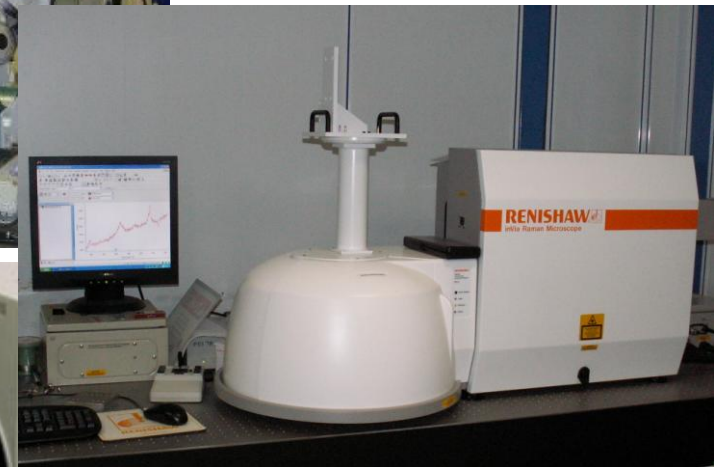
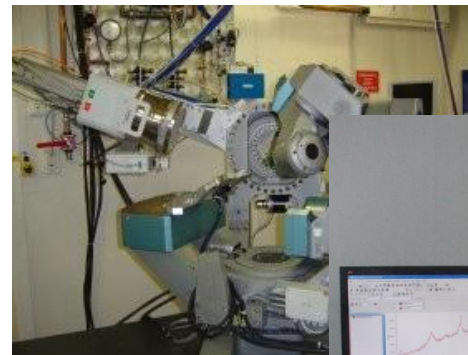
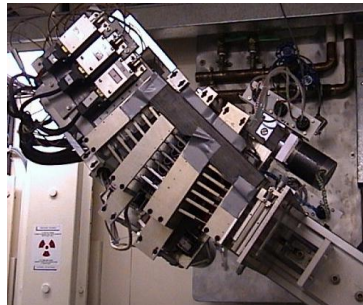
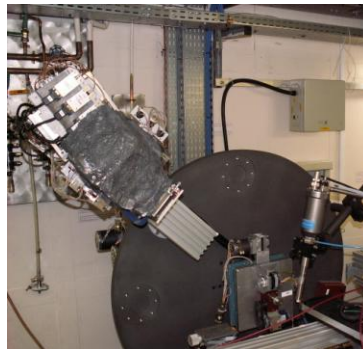
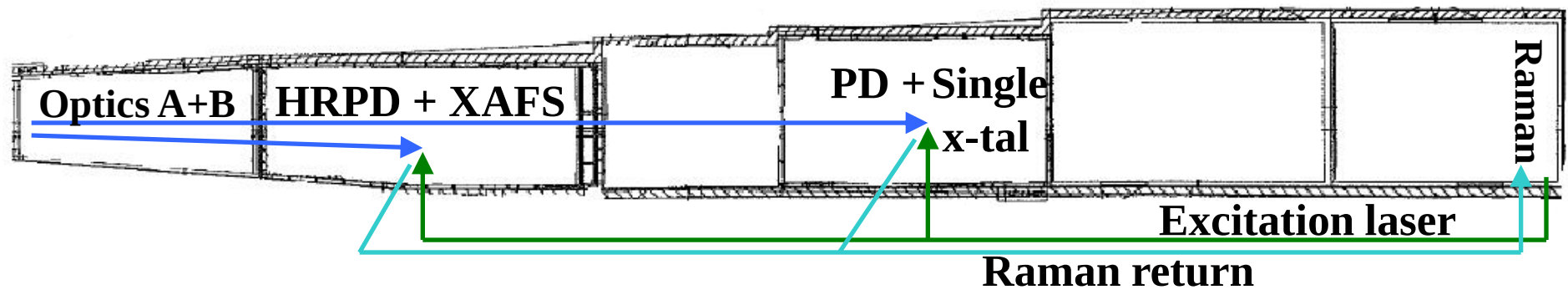


Beamlines layout

B-Hutch

A-Hutch

Prep-lab

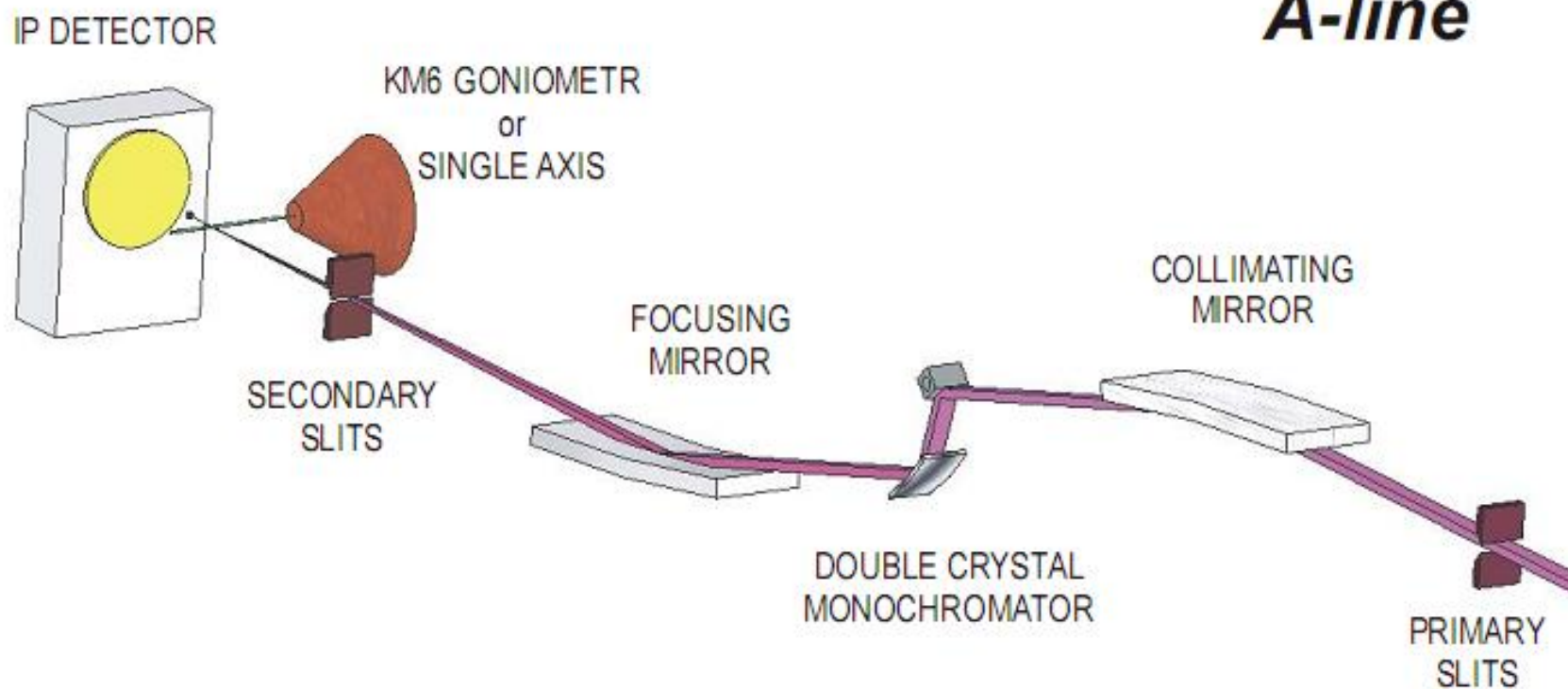


Line A

- Single crystal diffraction
- Crystallography and Diffuse Scattering
- Thin films
- Powder diffraction
- In-situ experiments
- High-pressure diffraction
- + Raman scattering

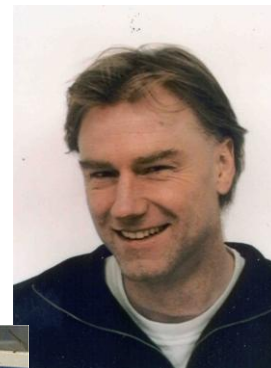


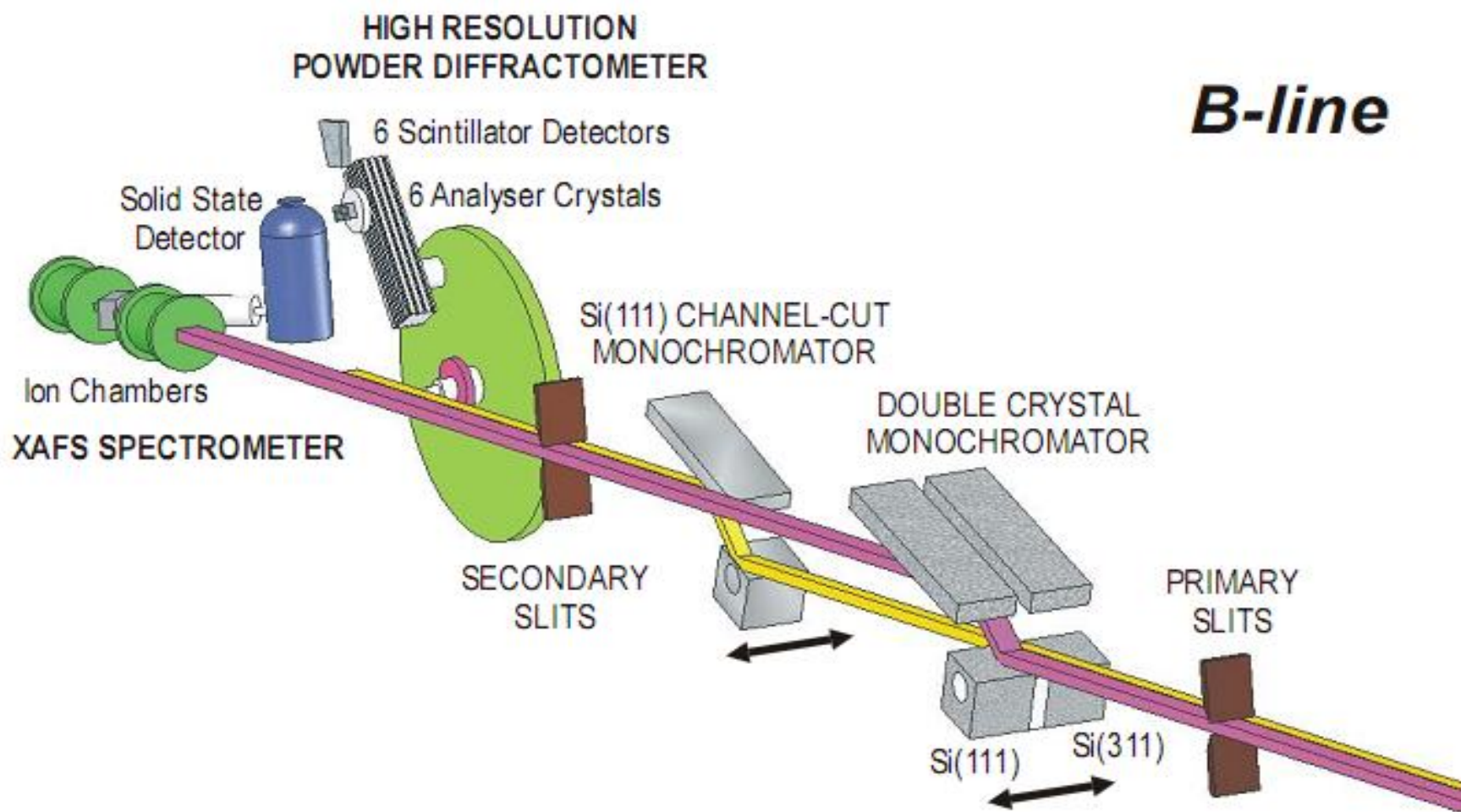
A-line



Line B

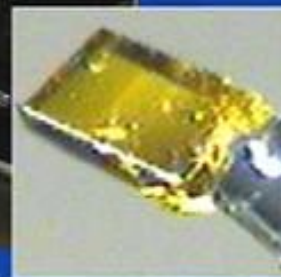
- High-resolution powder diffraction
- EXAFS
- Combination of different techniques
- + Raman scattering

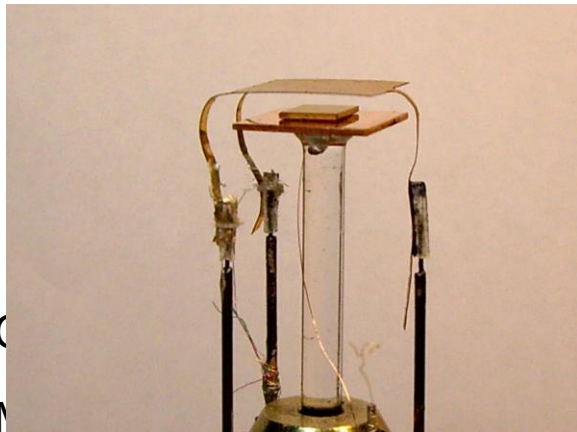




H

an





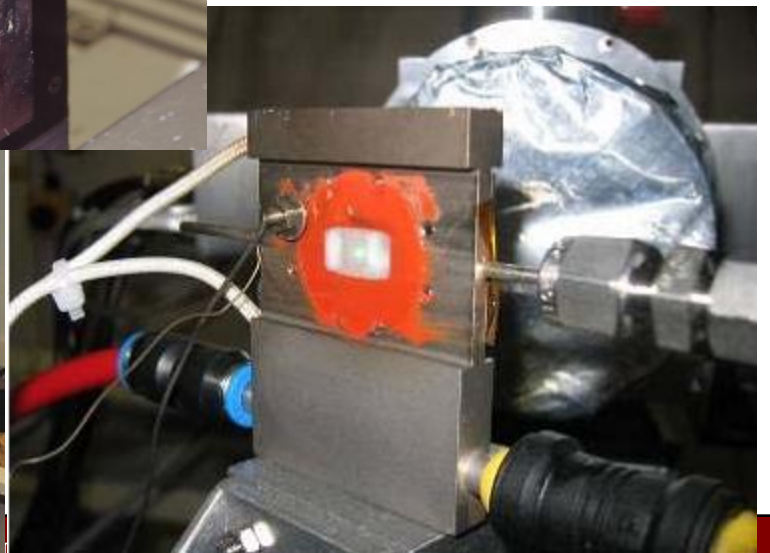
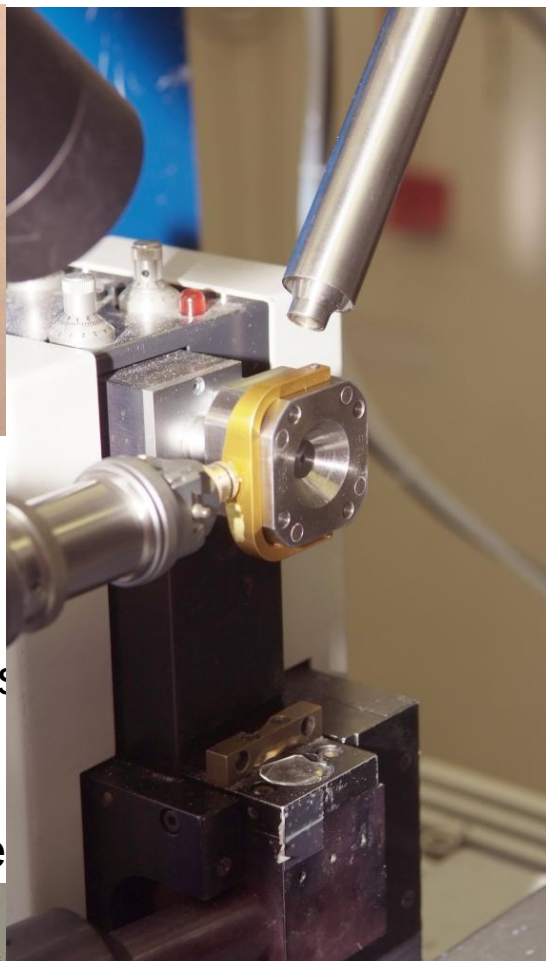
Absorption spec.

High-pressure cells

Cooling and heating blowers

Flow cryostats

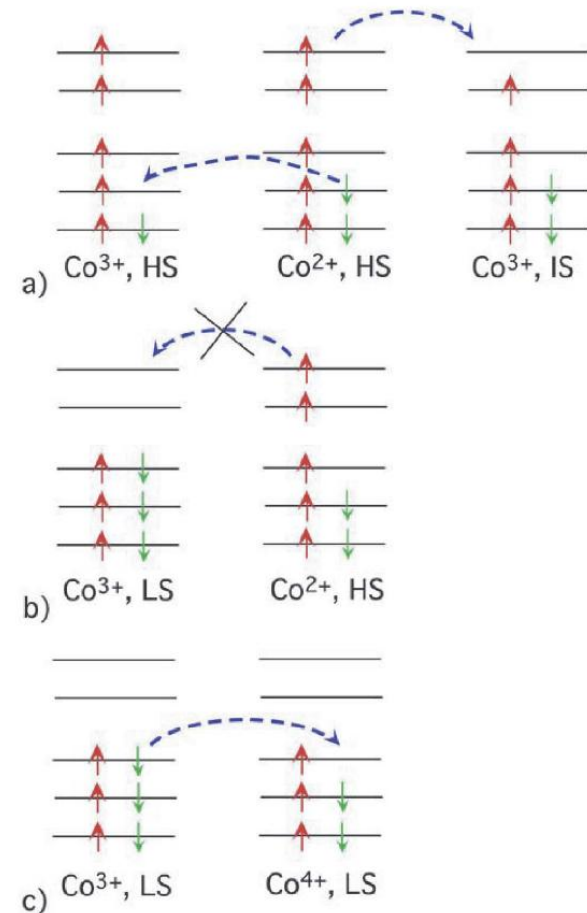
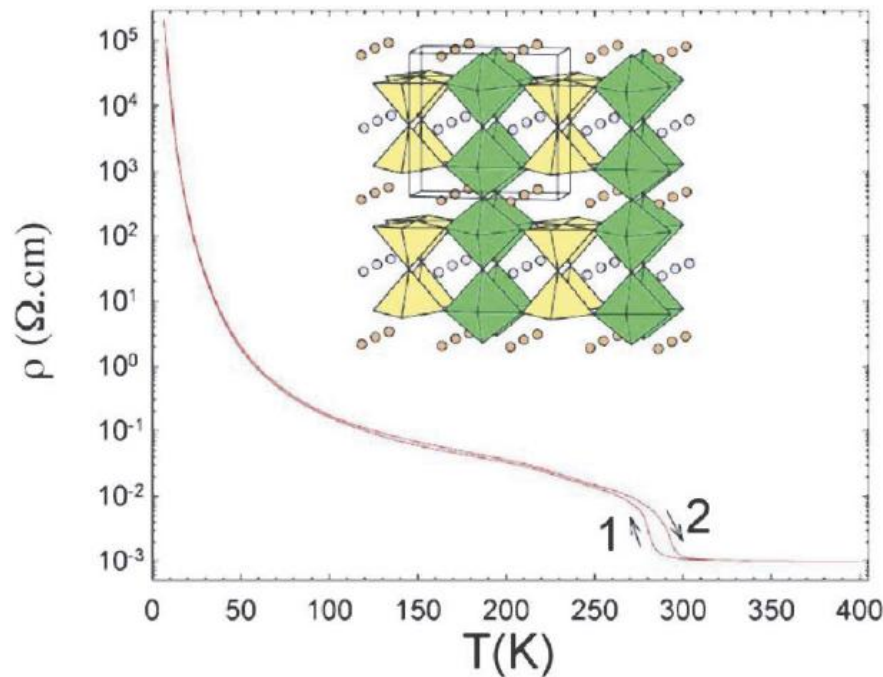
....whatever you bring there



Зачем физикам надо
изучать кристаллическую
структуру на синхротроне.

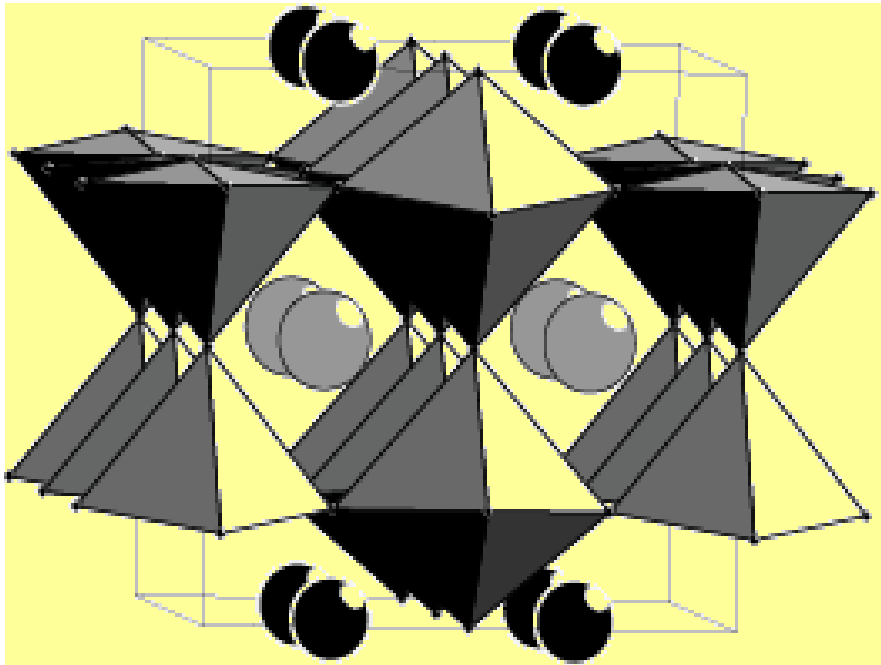
(пример)

Когда слабые структурные искажения вызывают сильные изменения физических свойств - кобальтиты редких земель

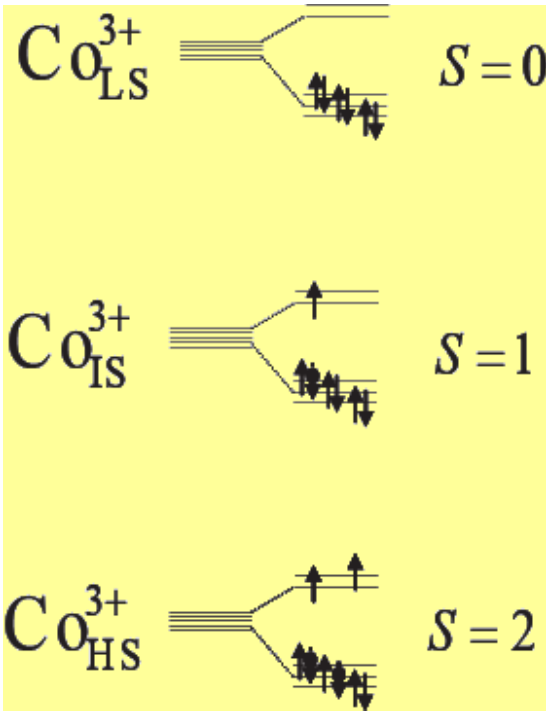


A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii and G. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004), p. 026401

1. Перовскит $ABO_3 \rightarrow (AA')BO_3$, $a_c \times a_c \times a_c$
2. Упорядочение катионов $\rightarrow AA'B_2O_6$, $a_c \times a_c \times 2a_c$
3. Упорядочение вакансий $\rightarrow AA'B_2O_{5.5}$, $a_c \times 2a_c \times 2a_c$



Еще одна степень свободы – спиновое состояние кобальта



$$Pmma(2a_c \times 2a_c \times 2a_c)$$

Y. P. Chernenkov, V. P. Plakhty, V. I. Fedorov, S. N. Barilo, S. V. Shiryayev, and G. L. Bychkov, Phys. Rev. B **71**, 184105 (2005).

Как различить «двойники» $Pmmm$ $a \times 2a \times 2a + 2a \times a \times 2a$ и
 $Pmma$ $(2a \times 2a \times 2a + 2a \times 2a \times 2a)$?

$Pmmm$

No. 47

D_{2h}^1

$P \ 2/m \ 2/m \ 2/m$

Reflection conditions

General:

no conditions

mmm

Orthorhombic

Patterson symmetry $Pmmm$

$Pmma$

No. 51

D_{2h}^5

$P \ 2_1/m \ 2/m \ 2/a$

Reflection conditions

General:

$hk0 : h = 2n$

$h00 : h = 2n$

mmm

Orthorhombic

Patterson symmetry $Pmmm$

$Pmmm$

D_{2h}^1

mmm

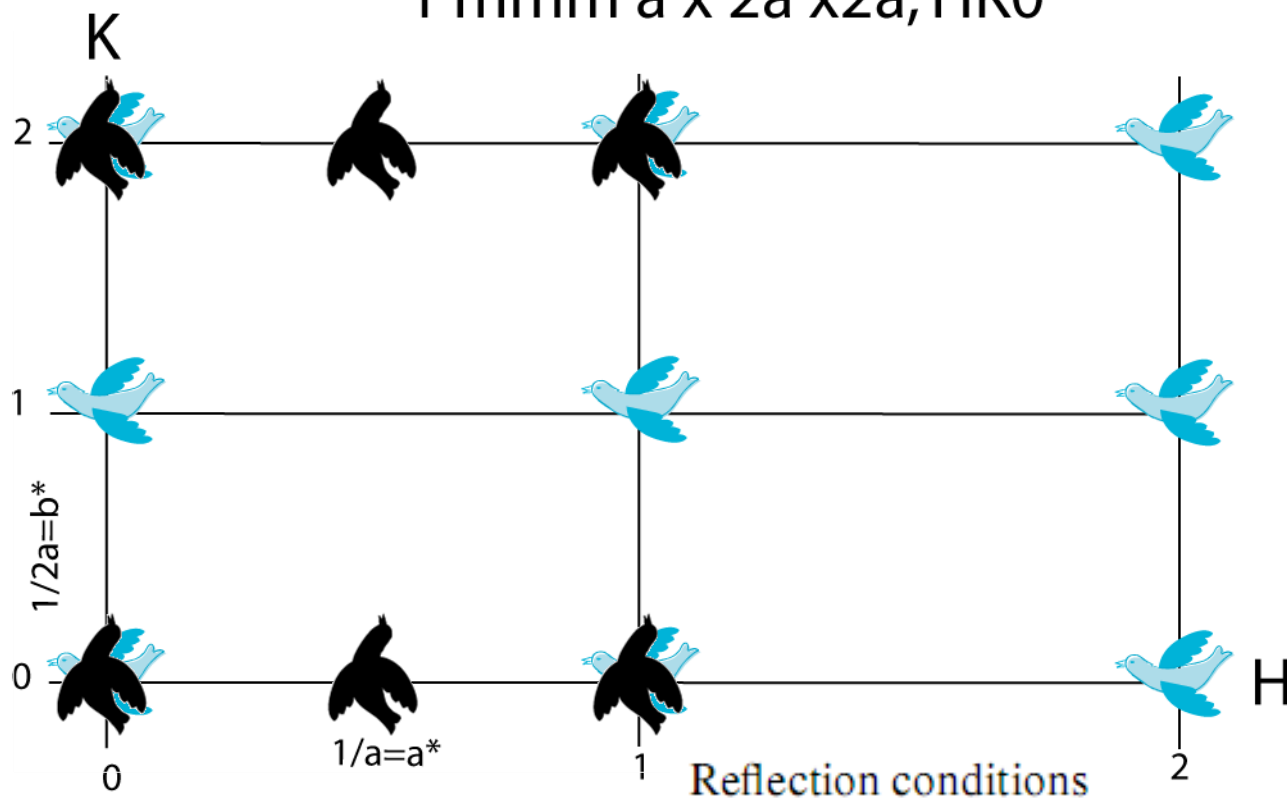
Orthorhombic

No. 47

$P 2/m 2/m 2/m$

Patterson symmetry $Pmmm$

$Pmmm$ $a \times 2a \times 2a$, HK0



Reflection conditions

General:

no conditions

$Pmma$

D_{2h}^5

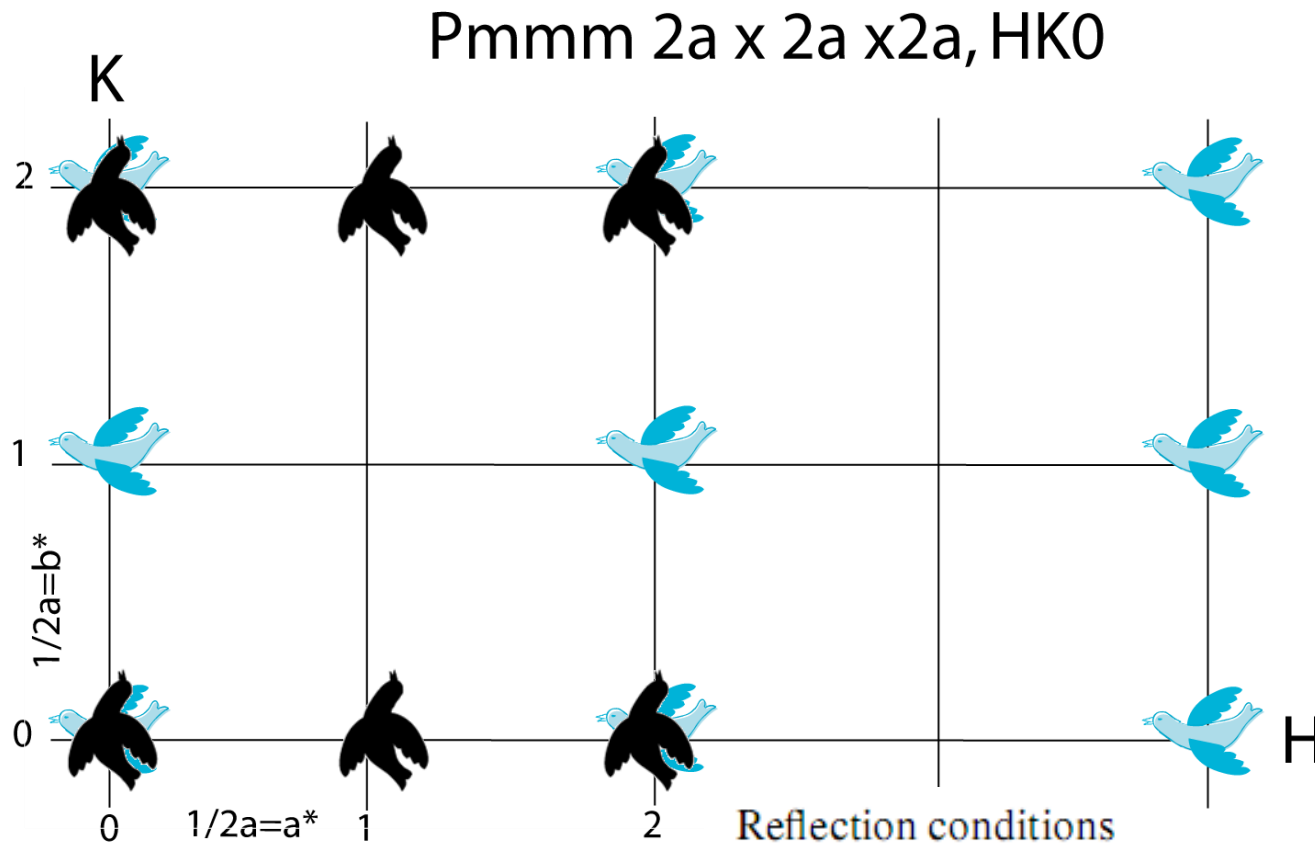
mmm

Orthorhombic

No. 51

$P 2_1/m 2/m 2/a$

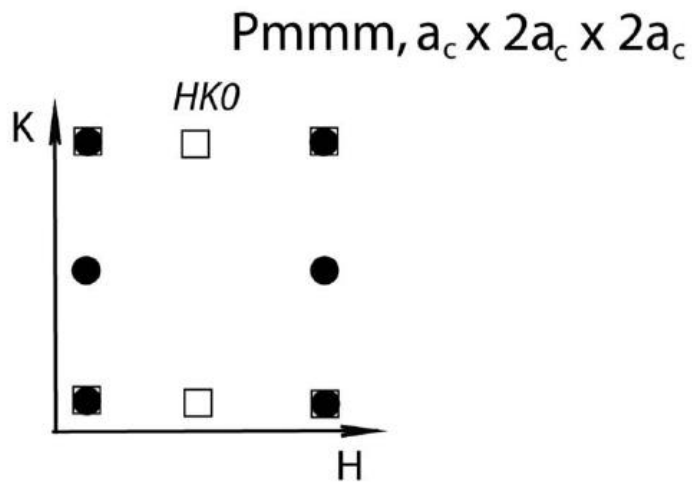
Patterson symmetry $Pmmm$



General:

$hk0 : h = 2n$

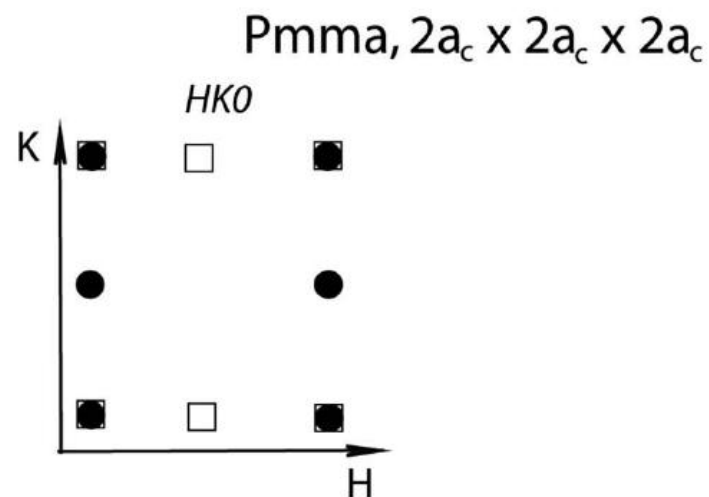
$h00 : h = 2n$



Reflection conditions

General:

no conditions



Reflection conditions

General:

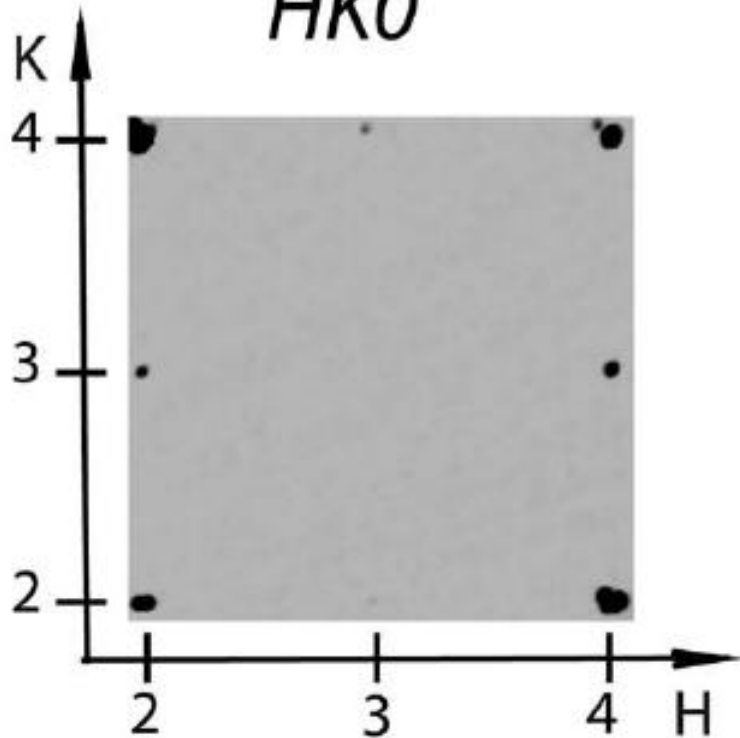
$hk0 : h = 2n$

$h00 : h = 2n$

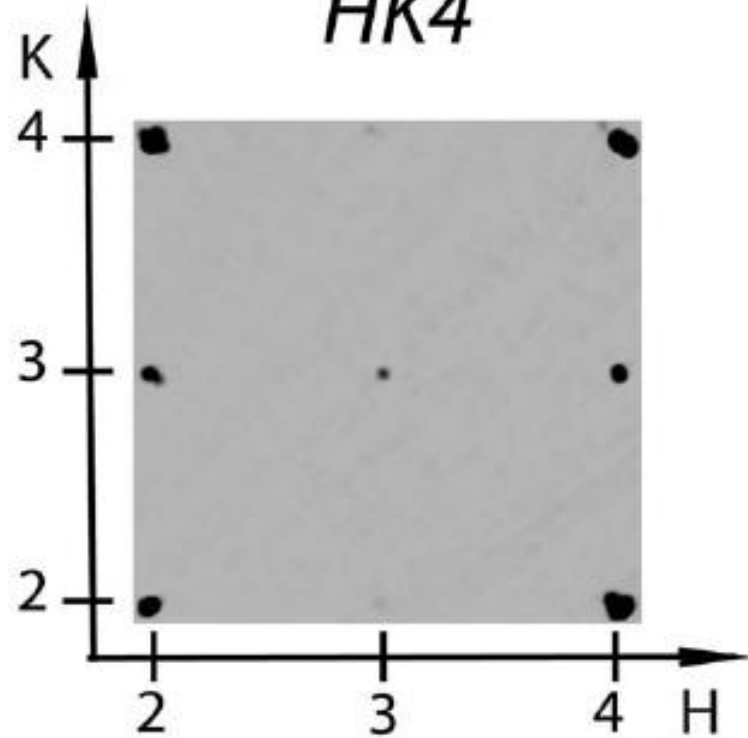
PHYSICAL REVIEW B **78**, 024105 (2008)

$T=300\text{K}$, SNBL MAR345, $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$

HK0



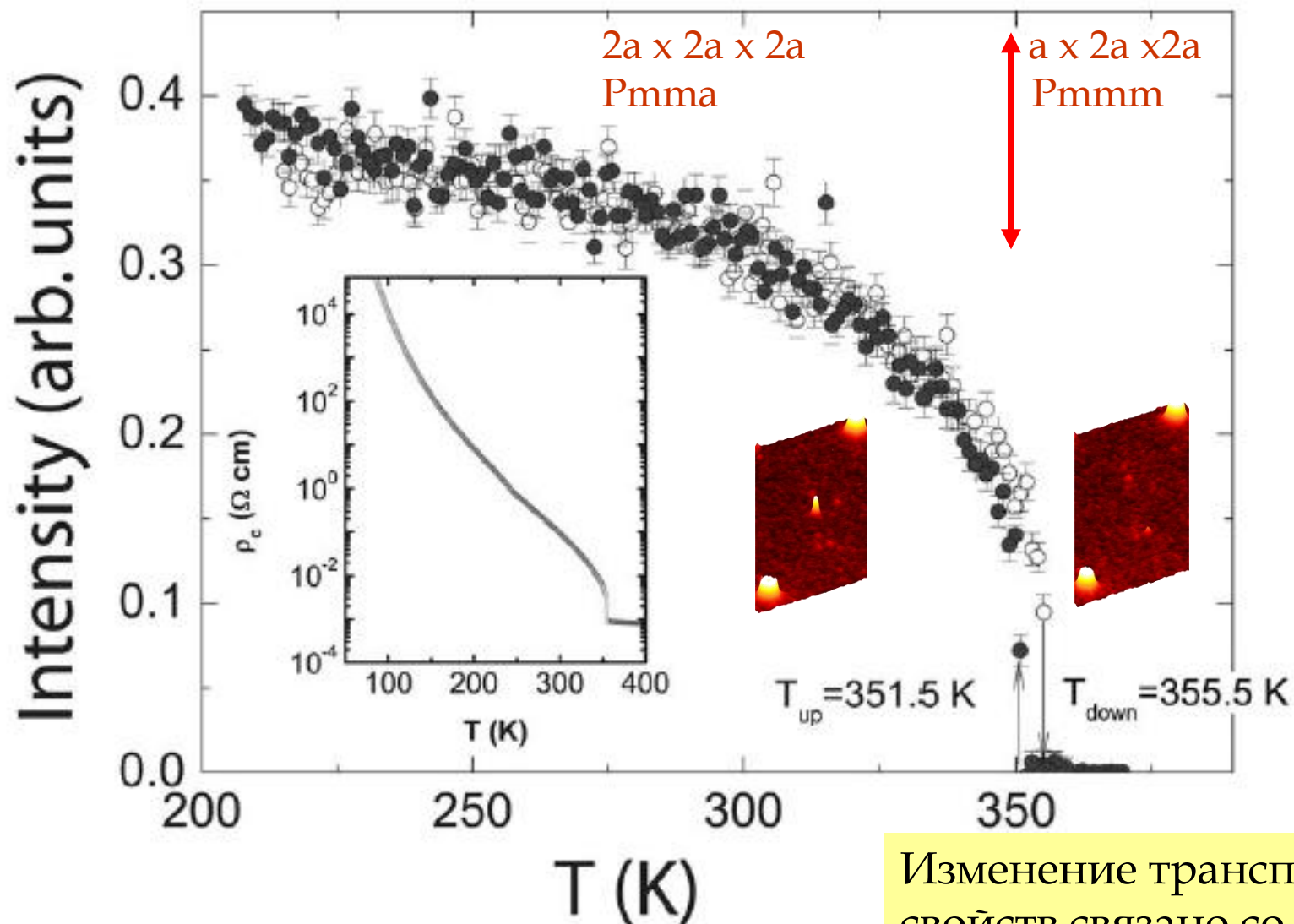
HK4



$Pmma(2a_c \times 2a_c \times 2a_c)$

- Правильная симметрия!

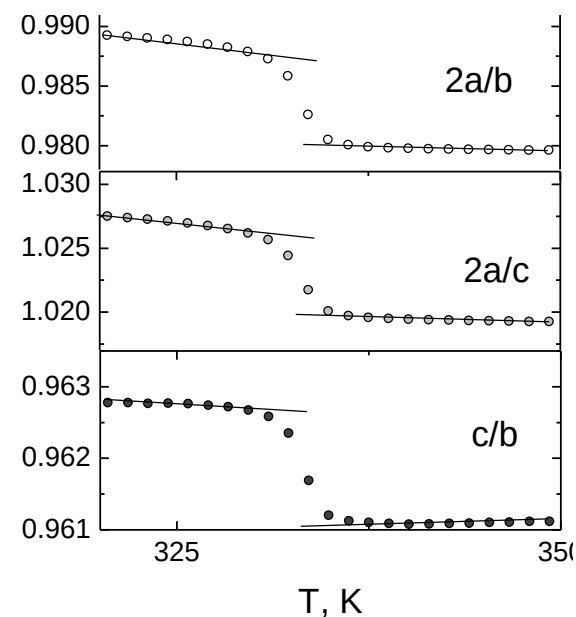
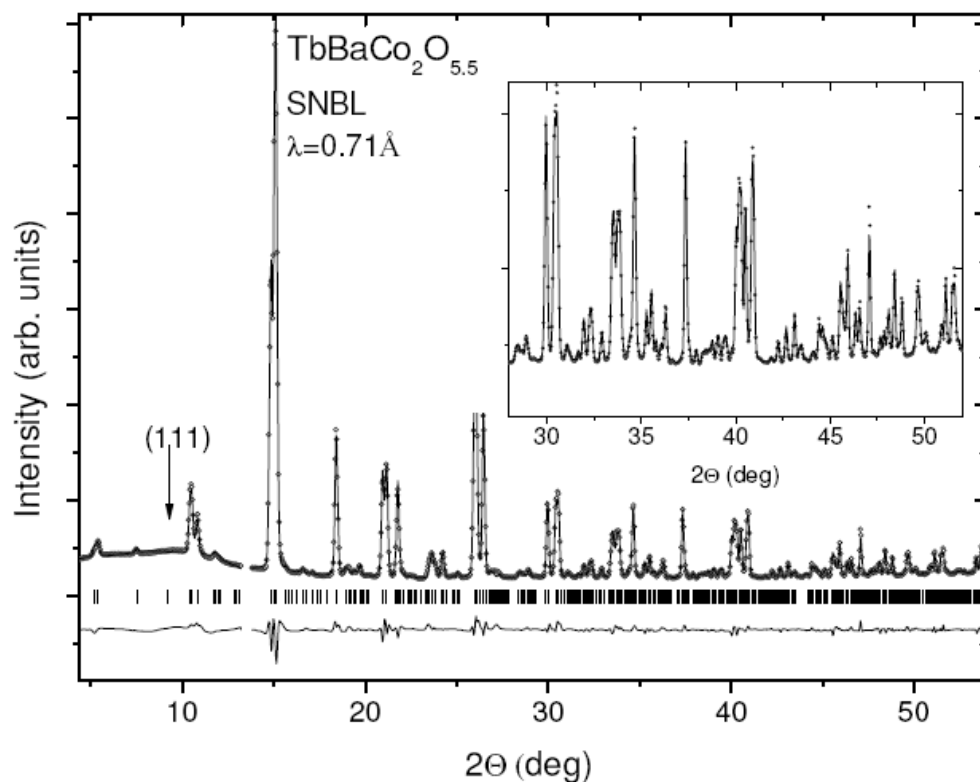
PHYSICAL REVIEW B 78, 024105 (2008)



PHYSICAL REVIEW B 78, 024105 (2008)

Изменение транспортных свойств связано со структурным фазовым переходом

Порошковая дифракция?



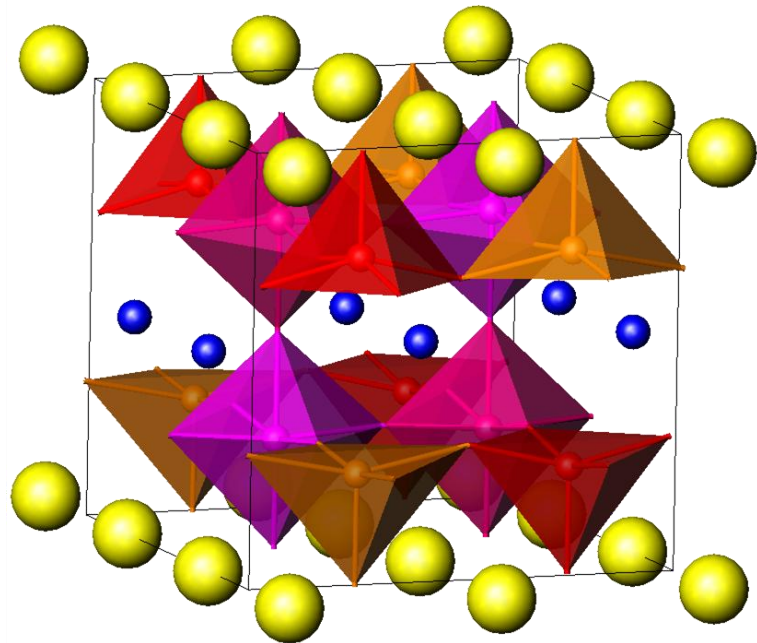
- Порошковые данные ОДИНАКОВО ХОРОШО описываются R_{mmm} $a \times 2a \times 2a$ и R_{mta} $2a \times 2a \times 2a$ моделями.
- Порошковая дифракция регистрирует ИЗМЕНЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ постоянных решетки

PHYSICAL REVIEW B 78, 024105 (2008)

TABLE II. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
Nd(1)	0	2712(2)	5000	7(1)
Ba(1)	0	2515(1)	0	7(1)
Co(1)	2500	0	2508(2)	7(1)
Co(2)	2500	0	7466(2)	9(1)
Co(3)	2500	5000	2538(2)	6(1)
Co(4)	2500	5000	7528(2)	7(1)
O(1)	2500	0	−18(12)	16(3)
O(2)	2500	5000	9988(11)	8(3)
O(3)	2500	5000	5008(13)	18(4)
O(4)	138(9)	0	3071(12)	13(2)
O(5)	51(9)	5000	2692(12)	12(3)
O(61)	2500	2508(11)	2818(13)	11(2)
O(62)	2500	2298(10)	7052(13)	10(2)

4 структурно-независимых (разных) иона кобальта ниже T_c
 2 структурно-независимых (разных) иона кобальта выше T_c



Есть ли спиновый переход
 LS(IS) → HS?
 Структура слишком
 сложна для
 однозначного
 ответа....

Дифракционный эксперимент под давлением

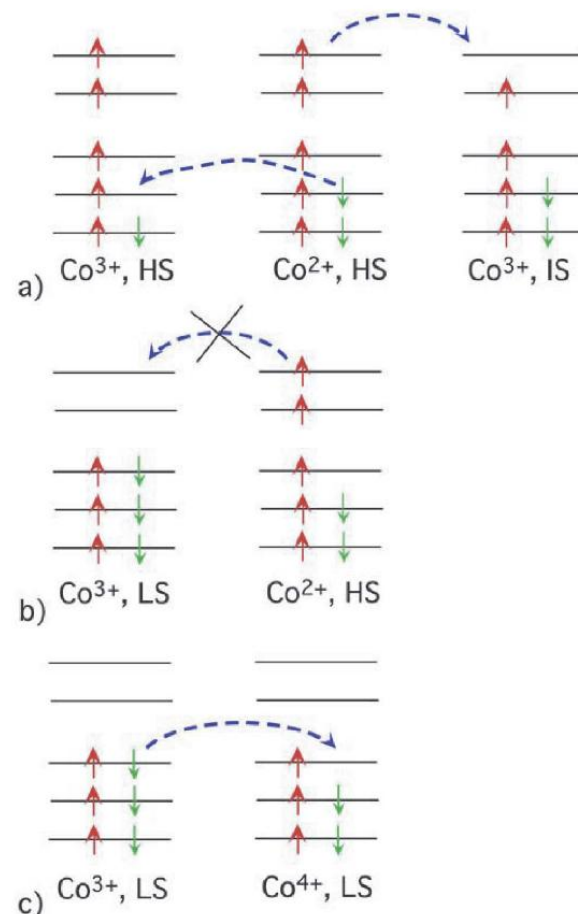
Co(III) в октаэдрической координации
LS(IS) $R=0.685$ Ang.
HS $R=0.75$ Ang.

Механизм спиновой блокады предполагает образование высокоспиновых состояний выше перехода.

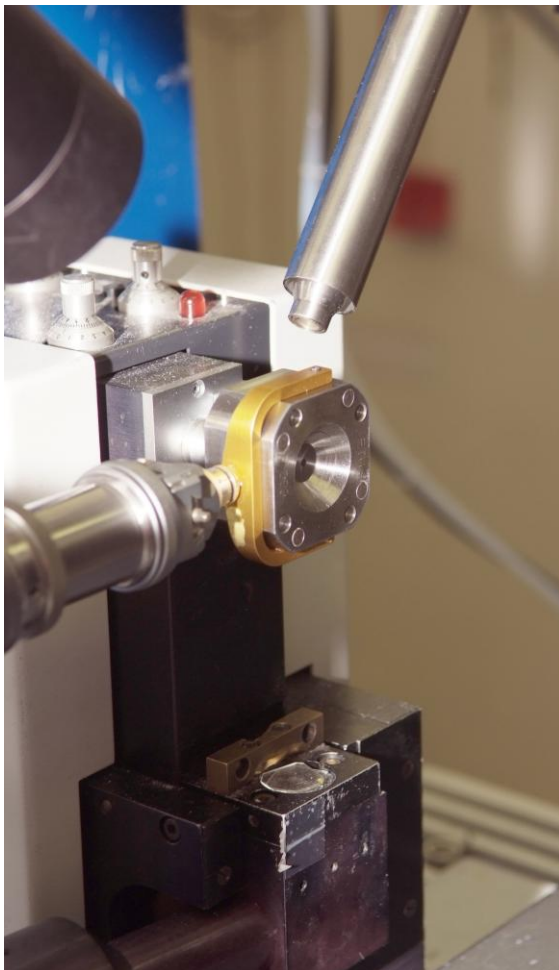
Давление подавляет образование ионов большего радиуса.

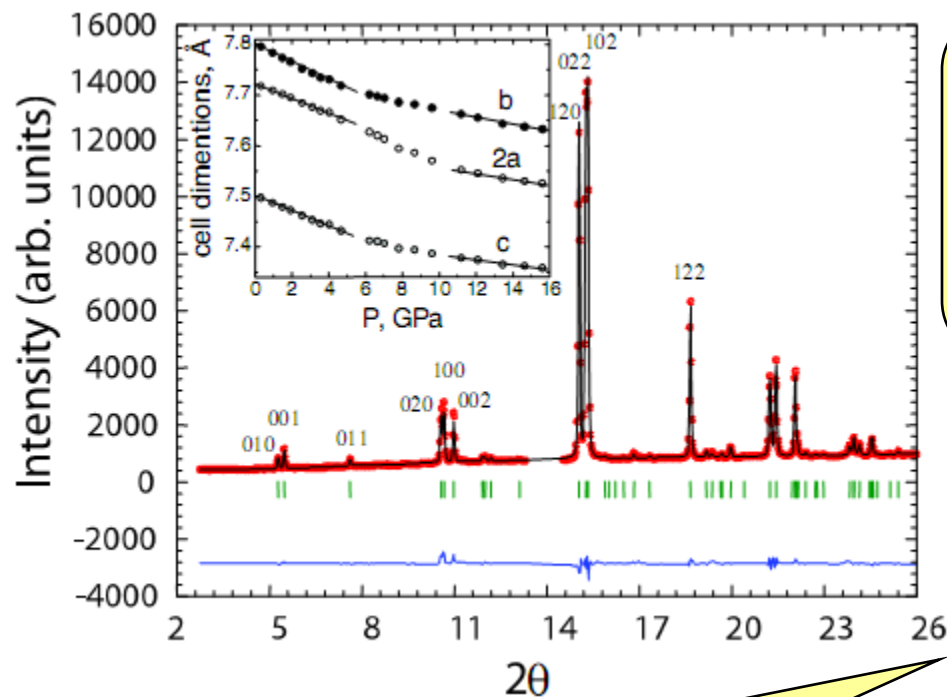
Если механизм спиновой блокады реализуется - перехода изолятор-металл под давлением не будет.

Нет перехода до 1.2 GPa →



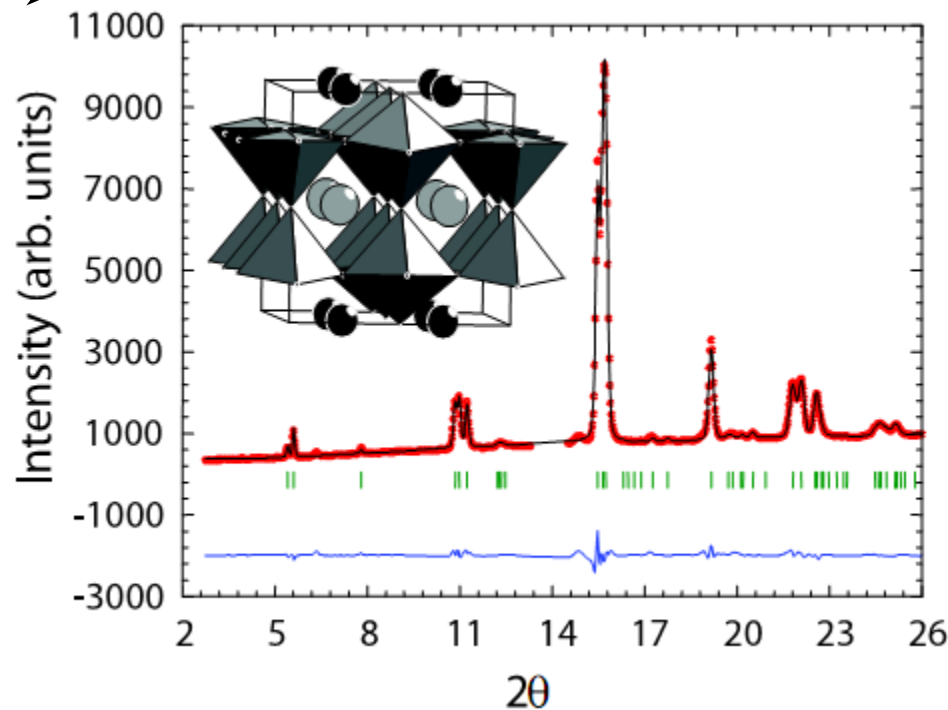
A. Podlesnyak, S. Streule, K. Conder, E. Ponijakushina, J. Mesot, A. Mirmelstein, P. Schutzendorf, R. Lengsdorf, and M.M. Abd-Elmeguid, *Physica (Amsterdam)* **378B**, 537 (2006).





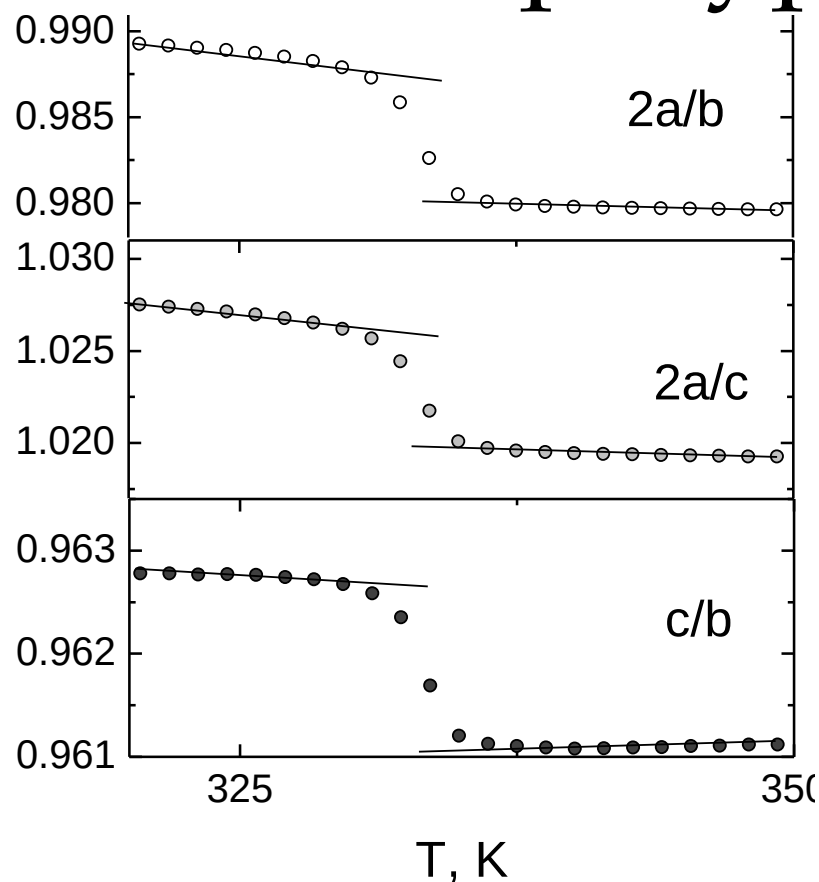
Очевидного перехода нет при давлениях до 16 GPa. Данные удовлетворительно описываются $R\bar{m}mm$ ($a \times 2a \times 2a$)

Но порошковая дифракция, как мы видели, не позволяет надежно различить две структурные модели. Температурные измерения показали что ОТНОШЕНИЯ постоянных решетки чувствительны к переходу...

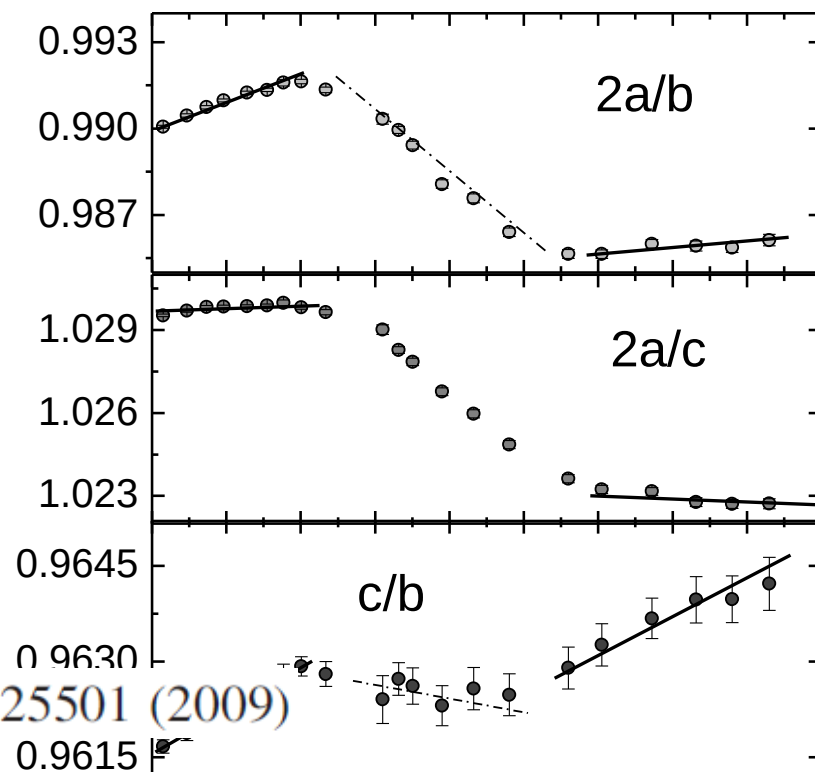


PRL 103, 125501 (2009)

Температура и Давление

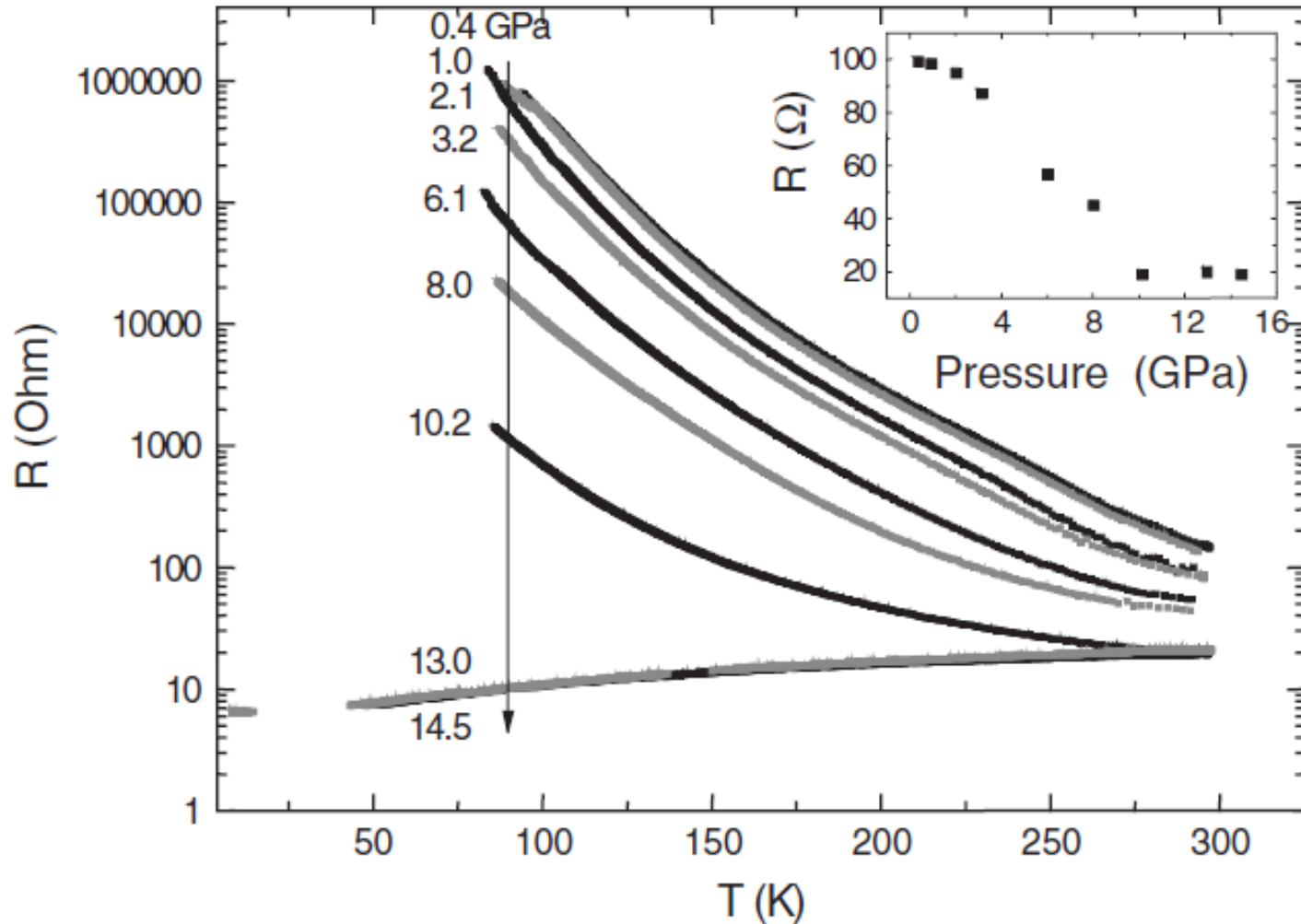


PRL 103, 125501 (2009)



Надо проверить транспортные свойства – похоже на переход!

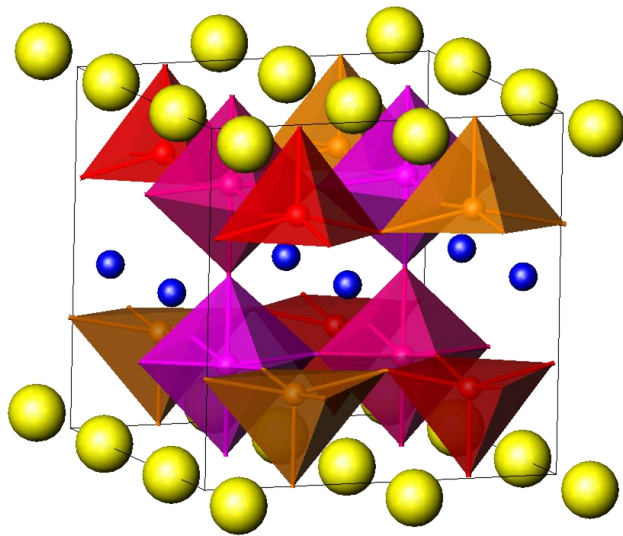
Переход под давлением.



PRL **103**, 125501 (2009)

Итого.....

- изменение спинового состояния кобальта не является основным механизмом фазового перехода в сложных кобальтитах редких земель.
- изменение транспортных свойств связано со структурными деформациями – изменением Co-O связей Co-O-Co углов. Последние отражают орбитальное упорядочение и изменение (в модели малых поляронов) ширины e_g зоны.



PHYSICAL REVIEW B **78**, 024105 (2008)

PRL **103**, 125501 (2009)

Дифракционные подходы....

- Восстановление слоев в обратном пространстве по данным 2D детекторов
- Анализ двойникования
- Определение симметрии по погасаниям брегговских рефлексов
- Измерение температурной зависимости слабых сверхструктурных рефлексов при помощи 2D детектора
- Порошковая дифракция как функция температуры и давления

План оставшихся лекций

- ❖ Основные сведения о симметрии кристаллов необходимые для работы со структурными данными
- ❖ Дифракционный эксперимент на пучке синхротронного излучения
- ❖ Переход от данных позиционно-чувствительного детектора к структурным факторам.
- ❖ Беспорядок и диффузное рассеяние в монокристаллах.

....и практических занятий

- ❖ Анализ набора монокристалльных дифракционных данных.
Индицирование, интегрирование данных. Определение пространственной группы. Програмное обеспечение: CrysAlis, SADABS, XPREP
- ❖ Решение и последовательное уточнение структуры на основании экспериментальных данных, учет экстинкции, анализ тепловых параметров, особенности анализа нецентросимметричных и киральных структур; программное обеспечение: SHELX, WinGX.
- ❖ Работа с диффузным рассеянием: визуализация, построение 2-мерных и 3-хмерных распределений интенсивности.. Програмное обеспечение: CrysAlis, MAR2BIN .

Спасибо за внимание!

Thanks to

*Коллегам из SNBL и ESRF
С. Б. Вахрушеву
Фонду ДИНАСТИЯ*

