Нейтронный структурный анализ кристаллов (структурная нейтронография)



Илья Михайлович Франк, 1908 - 1990

- I. Свойства нейтронов и их взаимодействие с веществом
- **П.** 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

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

Наиболее общей задачей является восстановление рассеивающей плотности b(r) (ядерной или магнитной) по измеренной интенсивности I(q) с атомным ( $l_c \leq 0.1$  Å) 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

 $\sigma(\kappa) = (2\pi)^3 / V_c^2 \cdot |F(H)|^2 \cdot \phi(\kappa - 2\pi H) - дифференциальное сечение рассеяния$ 

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

**ф(к-2πH**) – форма узла обратной решетки

 $\phi(\kappa - 2\pi H) \rightarrow \delta(\kappa - 2\pi H)$  – для совершенного кристалла

#### Интегральная интенсивность пика

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

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

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

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

 $\Phi(\lambda)$  – 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

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

### Определение структурных факторов

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

Φ<sub>eff</sub>(λ) – эффективный спектр, L(λ,θ) – фактор Лоренца, A(λ) – фактор поглощения, y(λ) - коэффициент экстинкции.

 $\frac{\Phi актор Лоренца:}{\lambda = \lambda_0, L_0 = \lambda^3 / \sin 2\theta}$  $\theta = \theta_0, L_\lambda = \lambda^4 / 2 \sin^2 \theta$  $L_\lambda = (\lambda / tg \theta) L_0$ 

6

 $\mathbf{F}_{hkl} = \Sigma \mathbf{b}_j \exp\{2\pi i(\mathbf{h} \mathbf{x}_j + \mathbf{k} \mathbf{y}_j + \mathbf{l} \mathbf{z}_j)\}\exp(-\mathbf{B}_j/4d^2) -$ структурный фактор

 $\Phi_{\rm eff}(\lambda) = \Phi(\lambda) \cdot \eta(\lambda) \cdot \nu(\lambda) \cdot T(\lambda)$ 

### 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



### Структурный анализ монокристаллов

 $\mathbf{F}_{hkl} = \sum_{j} \mathbf{b}_{j} \exp\{2\pi i (\mathbf{h} x_{j} + \mathbf{k} y_{j} + \mathbf{l} z_{j})\} - \text{структурный фактор.}$ Разложение в ряд Фурье периодической функции b(*x*, *y*, *z*).

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

### Фазовая проблема структурного анализа

 $\mathbf{F}_{hkl} = |\mathbf{F}_{hkl}| \cdot \exp(i\phi_{hkl}), \phi - \phi$ аза структурного фактора,  $0 \le \phi \le 2\pi$ 

### Фурье-синтез структуры кристаллов



Структура HgBa<sub>2</sub>CuO<sub>4+ $\delta$ </sub>. Позиция O3 заполнена частично: n(O3) =  $\delta$  = 0.12.





Разностный синтез. Сечение:  $0 \le x \le 1$ ,  $0 \le y \le 1$ , z = 0



Измерение f(q) только при q ≤ Q приводит к: - размытию δ-образных распределений, - появлению модуляции.



Распределение плотности, полученное по нескольким структурным факторам

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

Модель структуры известна, задачей является ее уточнение.

 $I(hkl) \sim j_{hkl} |F_{hkl}|^2 L_{hkl}$  – интенсивность дифракционного пика  $\chi^2 = \Sigma \omega_i (J_i - I_i)^2 \rightarrow \min$  – функционал для минимизации,  $J_i$  – измеренные интенсивности пиков,  $I_i$  – рассчитанные интенсивности пиков.

Параметры для минимизации:

a, b, c, α, β, γпараметры элементарной ячейки,n<sub>j</sub>фактор заселенности j-го атома,x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub>координаты j-го атома,B<sub>j</sub>изотропный тепловой фактор j-го атома,β<sub>ij</sub>анизотропные тепловые факторы j-го атома.

### Необходимость высокого разрешения



В структуре YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub> 18 независимых параметров: (*a*, *b*, *c*) – ячейка, B<sub>Y</sub>, (*z*, B)<sub>Ba</sub>, (n, B)<sub>Cu1</sub>, (n, *z*, B)<sub>Cu2</sub>, (*z*, B)<sub>O1</sub>, (*z*, B)<sub>O2</sub>, (*z*, B)<sub>O3</sub>, δ.

Для надежного уточнения необходимо иметь ~5 точек на параметр, т.е. ~90 интенсивностей пиков.

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 В <sub>Т</sub>

<u>Дифрактометры с ∆d/d ≈ 0</u>	<u>.001:</u>	
D2D (ILL, France)	λ=const	1986
HRPD (RAL, UK)	TOF	1986
HRFD (JINR, Russia)	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*, α, β, γ – параметры элементарной ячейки
n<sub>j</sub> - фактор заселенности j-го атома
x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub> – координаты j-го атома
B<sub>j</sub> – 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 16

### Уточнение структуры поликристаллов



c = 5.44788(8) Å, Mn – O22 = 1.971(2) Å

### Уточнение структуры поликристаллов

 $\chi^2 = 1/N \cdot \Sigma \omega_i (J_i - I_i)^2 = 1/N \cdot \Sigma 1/\sigma_i^2 (J_i - I_i)^2 \approx 1 \chi$  (хи) - квадрат

 $\mathbf{R}_{\mathbf{p}} = 100 \cdot \mathbf{\Sigma} |\mathbf{J}_{\mathbf{i}} - \mathbf{I}_{\mathbf{i}}| / \mathbf{\Sigma} |\mathbf{J}_{\mathbf{i}}|$  - профильный R-фактор

 $\mathbf{R}_{\omega} = 100 \cdot [\Sigma \omega_i (\mathbf{J}_i - \mathbf{I}_i)^2 / \Sigma \omega_i \mathbf{J}_i^2]^{1/2}$  – весовой R-фактор

<u>Программы</u> :	
FullProf	J. Rodriguez-Carvajal
GSAS	<b>R.B. Von Dreele</b>
MRIA	В.Б. Злоказов, В.В. Чернышев

### Локальные искажения структуры 1-го рода



### 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

$$\mathbf{G}(r) \sim \int e^{-iqr} \mathbf{S}(q) dq \longrightarrow \mathbf{G}(r) = \int 2/\pi \cdot \mathbf{q} [\mathbf{S}(q) - 1] \sin(qr) dq$$



Приведенный структурный фактор F(Q) кристаллического Ni, измеренный до  $Q_{max} \approx 30 \ A^{-1}$  (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

 $J_{z}$ 

Магнитный момент:

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

J - механический момент,

Нейтрон: 
$$\mu_n = -1.91 \mu_{R0}, \ \mu_{R0} = \frac{e\hbar}{2m_p c}$$
  
Электрон:  $\mu = 2 \left( \frac{e}{2m_e c} \right) \vec{S}, \ \mu_e = \frac{e\hbar}{2m_e c} = \mu_B$  - магнетон Бора  
 $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} \frac{3p2}{2c}$  (в системе СГС)

### Магнитные свойства вещества



I и II - некооперативный магнетизм III и IV - кооперативный магнетизм III и IV - коллинеарные магнетики с соразмерной структурой

"Обменное" взаимодействие:

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

 $\varphi$  - С-функция,  $\chi$  - АС-функция, *S***=** $\theta$  (синглет)

*ф* - АС-функция, *х* - С-функция, *S*=1 (триплет)

Энергия зависит от спинового состояния!

$$E = E_{\theta} \pm I$$

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

### Описание магнитных структур

### I. Симметрийный анализ

Черно-белая симметрия  $R \equiv 1'$   $\mu_0$   $\mu_1$ 

Решетки	$14 \rightarrow 36$
Точечные группы	$32 \rightarrow 122$
Пр. группы	$230 \rightarrow 1651$

Цветная симметрия Модулированные структуры Несоразмерные структуры

### **II. Теория представлений групп**

1. Разложение по неприводимым представлениям пр. группы

 $\mathbf{M}_{0} = \sum_{\nu} \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\nu} \mathbf{M}_{\lambda}^{\kappa\nu},$  $\mathbf{M}_{\lambda}^{\kappa\nu} - \text{базисные функции}$ 

2. Выбор единственного НП

 $\mathbf{M}_0 = \sum_{\lambda} C_{\lambda}^{\nu} \mathbf{M}_{\lambda}^{\kappa \nu}, \quad \nu = \nu_0$ 

# Описание магнитных структур (практическая реализация)

#### <u>Два этапа</u>:

- определение волнового вектора структуры К

 $\mathbf{M}_{j} = \exp(2\pi i \mathbf{K} \mathbf{T}_{j}) \cdot \mathbf{M}_{0}$  или  $\mathbf{M}_{j} = \mathbf{M}_{0} \exp(2\pi i \mathbf{K} \mathbf{T}_{j}) + \mathbf{M}_{0}^{*} \exp(-2\pi i \mathbf{K} \mathbf{T}_{j});$ - анализ интенсивностей для определения  $\mathbf{M}_{0}$  (метод Ритвельда).



### Интенсивность дифракционных пиков

Для коллинеарной магнитной структуры (неполяризованные нейтроны):

$$\begin{split} \mathbf{I_{hkl}} &\sim |\mathbf{F_{hkl, nuc}}|^2 + \mathbf{M_{hkl}}^2 \cdot |\mathbf{F_{hkl, mag}}|^2, \\ \mathbf{F_{hkl, nuc}} &= \sum_j \mathbf{b_j} \cdot \exp[2\pi i(h\mathbf{x_j} + k\mathbf{y_j} + l\mathbf{z_j}) \cdot \mathbf{T_j}, \\ \mathbf{F_{hkl, mag}} &= 0.539 \ \mathbf{P}(\mathbf{Q}) \sum_j \mathbf{S_j} \cdot \exp[2\pi i(h\mathbf{x_j} + k\mathbf{y_j} + l\mathbf{z_j}) \cdot \mathbf{T_j}, \\ \mathbf{M_{hkl}}^2 &= [1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{m})^2] = \sin^2 \gamma_{hkl}, \end{split}$$

 $\mathbf{e}=\mathbf{Q}/\mathbf{Q}=\mathbf{H}_{hkl}/\mathbf{H}_{hkl}$   $\mathbf{I}_{mag}=0, \quad eсли \ e||\mathbf{m}|$  $\mathbf{I}_{mag}=max, \ ecли \ e \perp \mathbf{m}$ 

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

 $I(d) \sim \Phi(d)A(d) \Sigma j_n L_n (F_{n, nuc}^2 + M_n^2 \cdot F_{n, mag}^2) \varphi(d_n - d)$ – профиль дифракционного спектра

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

<u>Параметры для минимизации</u>: *a, b, c,* α, β, γ – параметры элементарной ячейки n<sub>j</sub> - фактор заселенности j-го атома x<sub>j</sub>, y<sub>j</sub>, z<sub>j</sub> – координаты j-го атома B<sub>j</sub> – тепловой фактор j-го атома μ<sub>j</sub> – магнитный момент j-го атома φ<sub>a</sub>, φ<sub>b</sub>, φ<sub>c</sub> – ориентация момента относительно осей

### Дифракционный спектр от поликристалла



LPCM

### LPCM-75, <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O magnetic moments (in $\mu_B$ )



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

### Несоизмеримо модулированные структуры



### Модуляция магнитных моментов по величине и направлению



#### Модуляция в гексагональном феррите Ва(TiCo)<sub>2</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>19</sub> (простая спираль)

Синусоидальная и прямоугольная модуляция величин и направления моментов урана в U(Pd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, (x≈0.02). Показаны 4 элементарные ячейки. Сателлиты (006)<sup>±</sup> у пика (006) при T = 290 К (вверху) и T = 77 К (внизу) и зависимость периода спирали от температуры.

## Конец 3-й части