

# PILATUS@SNBL

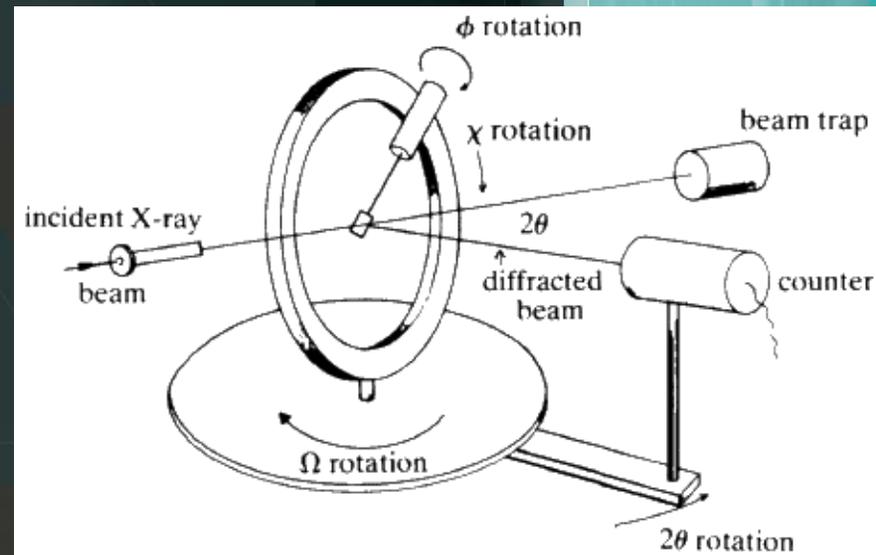
Проект дифрактометра и новые  
возможности дифракционного  
эксперимента

Д.Ю.Чернышов (SNBL at ESRF, Гренобль)



# Что нужно для успешного рентгеноструктурного прибора на синхротронном источнике.

- Современный детектор
- Современный гониометр
- Набор экспериментальных стратегий
- Высокий уровень сервиса
- Новые методики дифракционного эксперимента

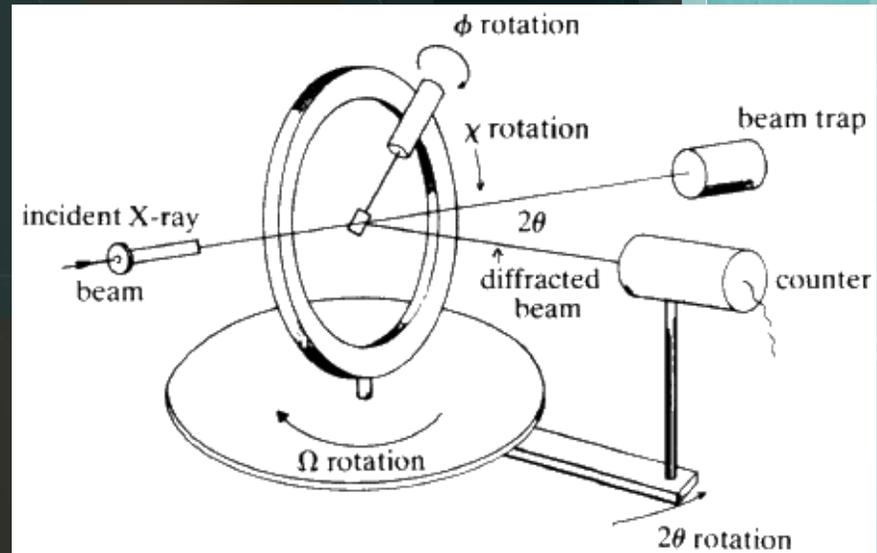


# детектор

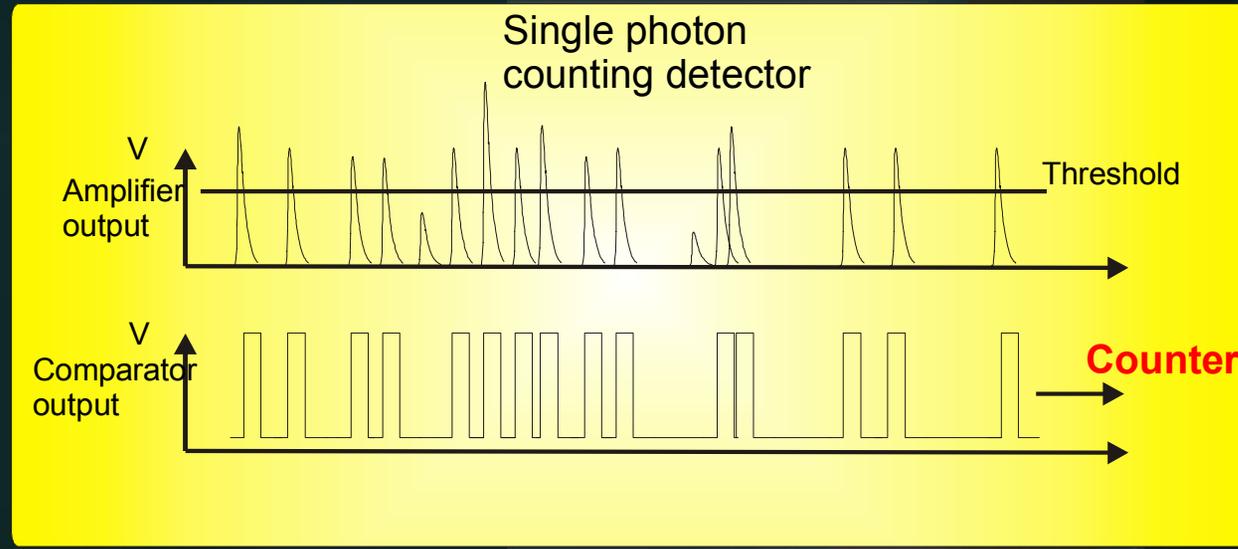
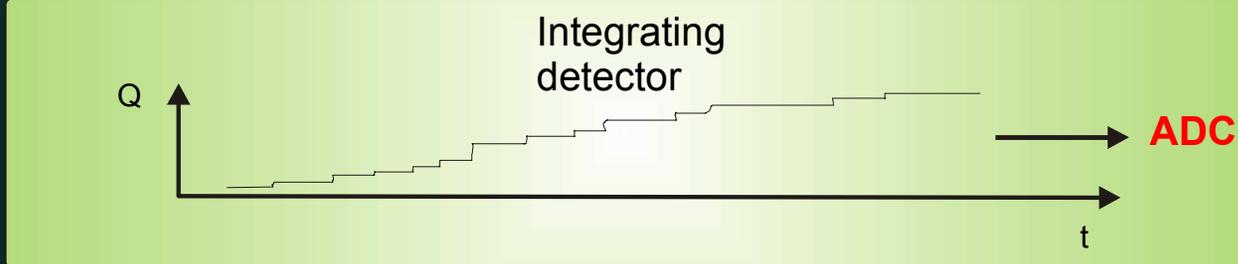
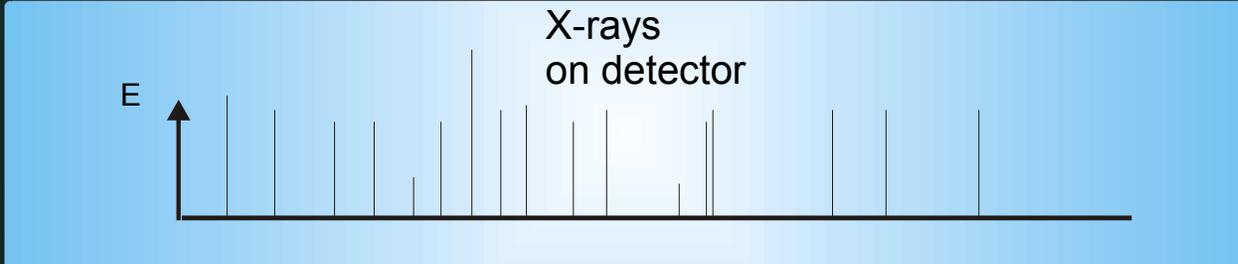


# Регистрация рентгеновского излучения

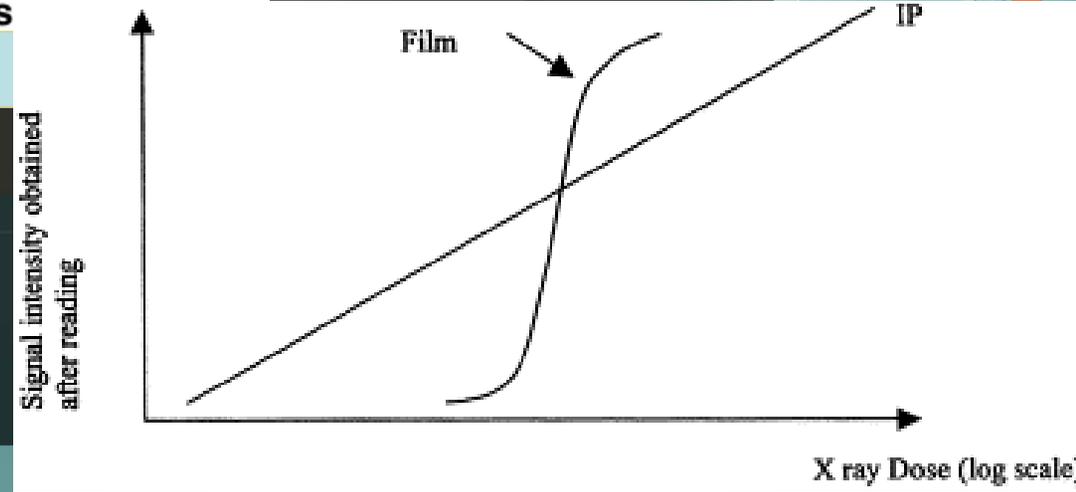
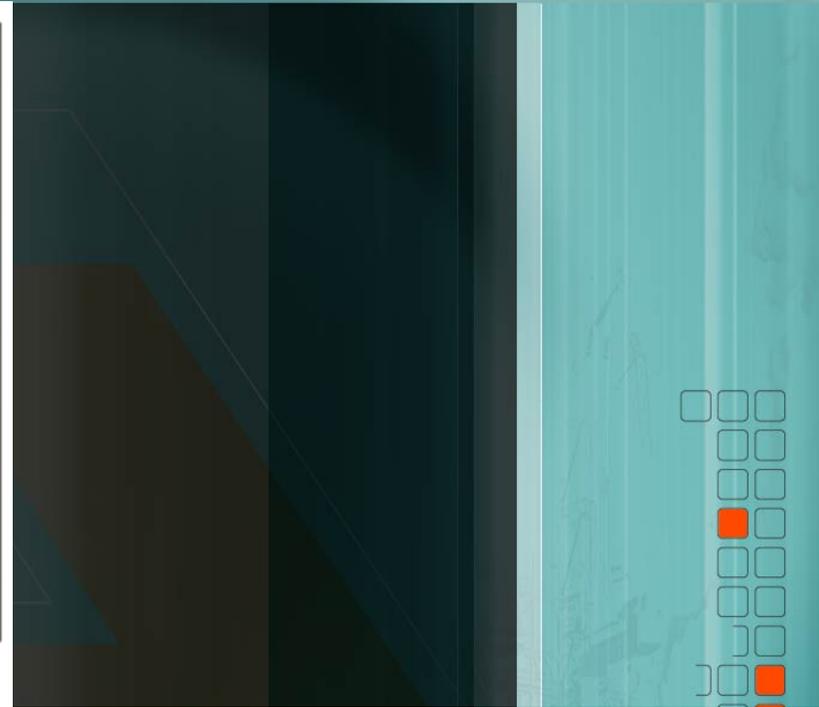
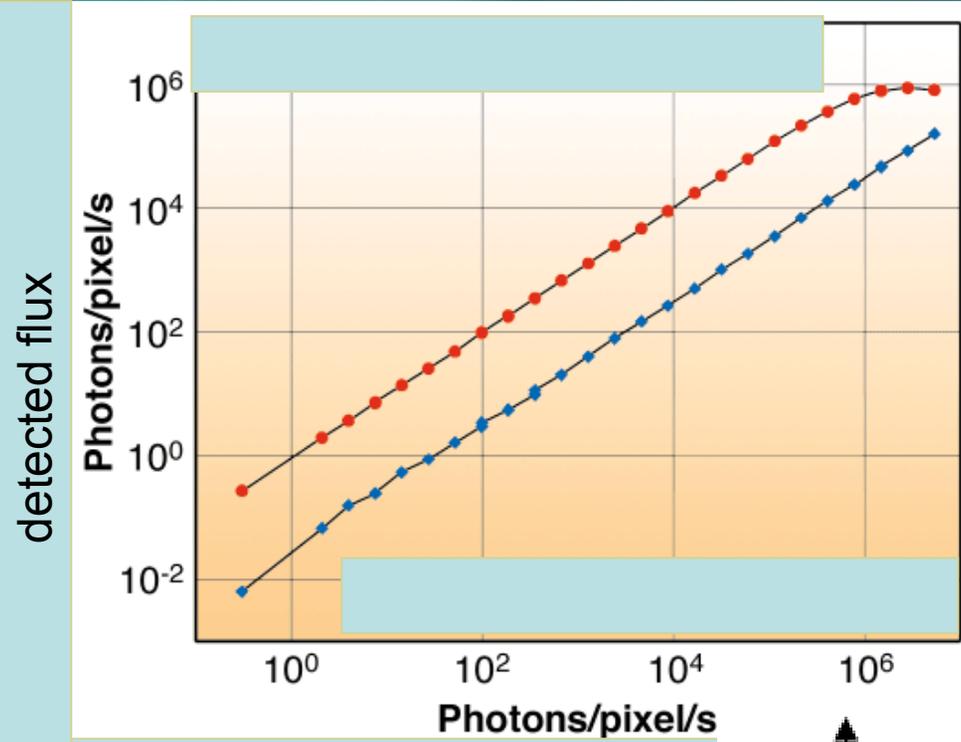
- Фотопленка
- Газоразрядные детекторы
- Сцинтилляционные детекторы
- Полупроводниковые детекторы
- Image Plates
- CCD
- CMOS
- **PILATUS**



# Регистрация рентгеновского излучения



# Динамический диапазон детектора



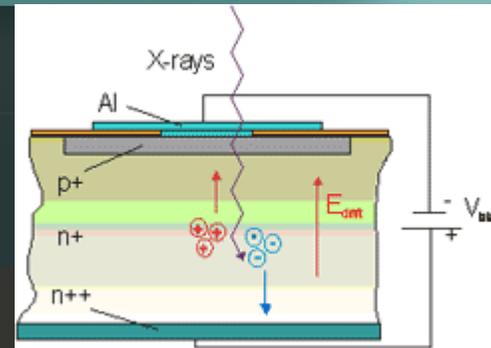
# *Некоторые другие свойства детекторов*

- QE – quantum efficiency
- Noise level
- Pixel (active) size
- Read-out time, dead time
- Lag time (memory effect)
- Point spread function (PSP)
- Energy resolution



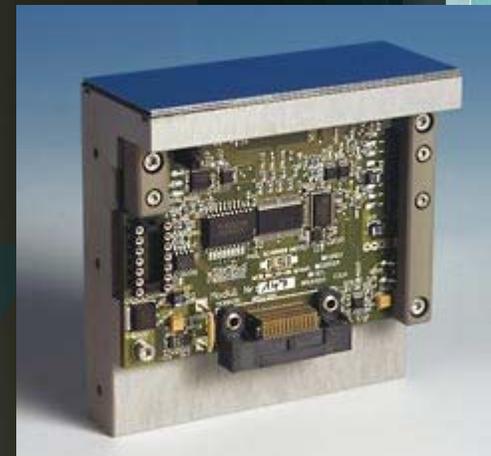
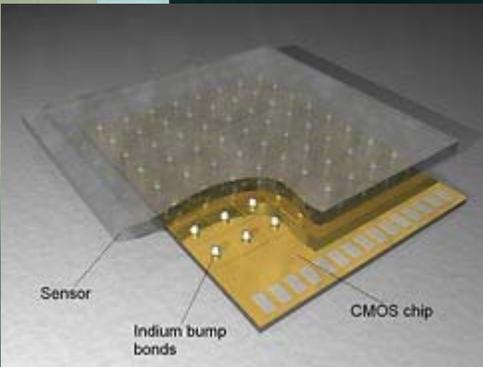
# PILATUS

the X-ray is directly transformed into electric charge and processed in the CMOS readout chips.

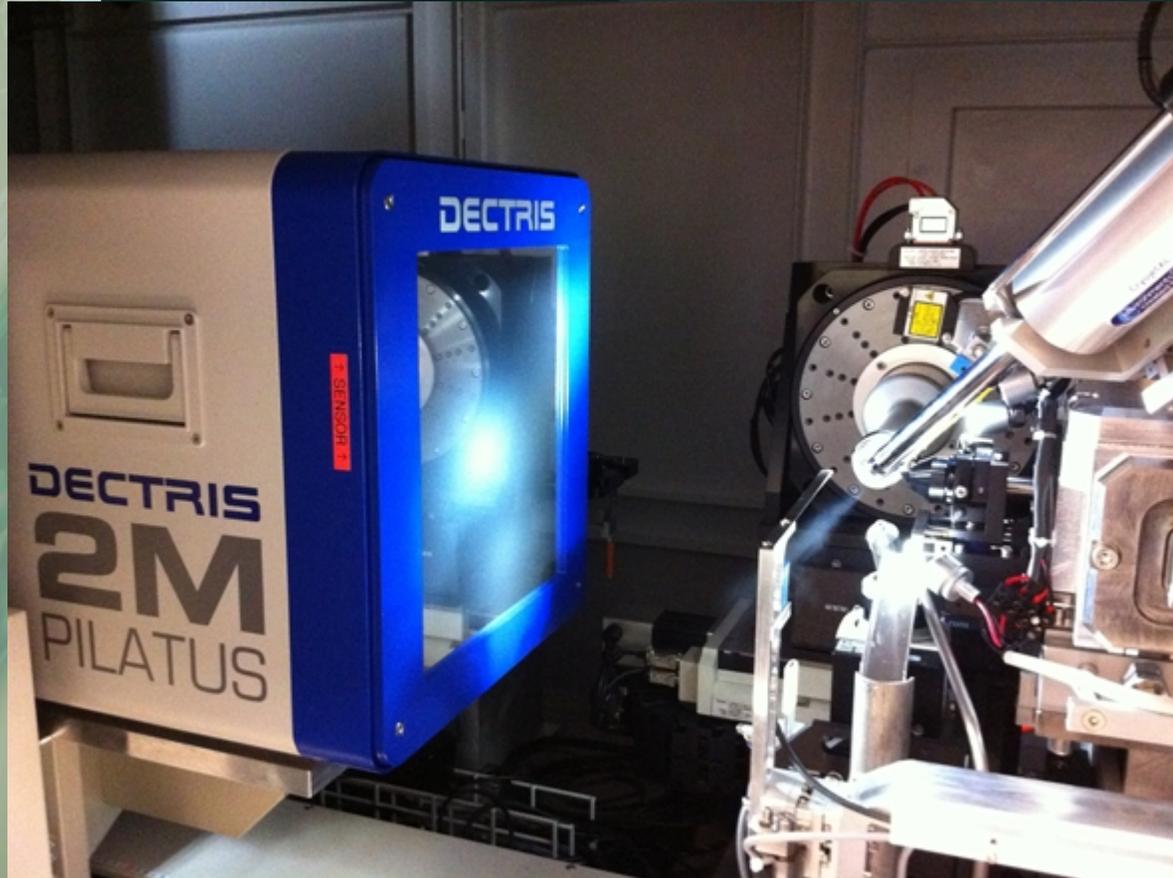
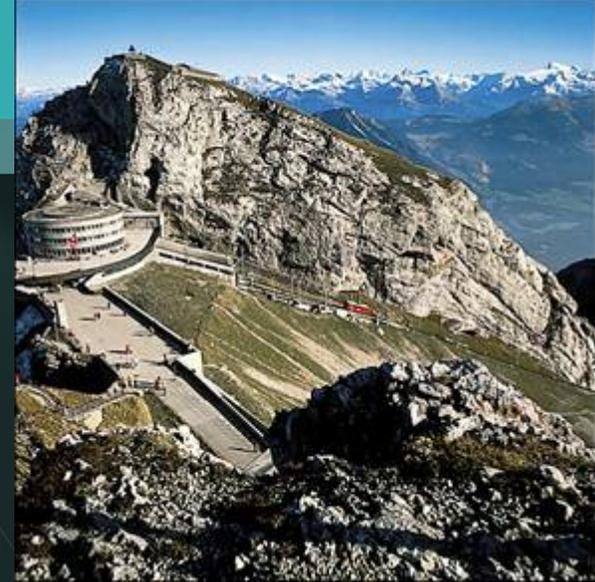


A hybrid-pixel detector is composed of a silicon sensor, which is a two-dimensional array of pn-diodes usually processed in high-resistivity silicon, connected to an array of readout channels designed with advanced CMOS technology. Each readout channel is connected to its corresponding detecting element through a microscopic indium ball, with a typical diameter of 18  $\mu\text{m}$ .

A hybrid pixel which features single-photon counting comprises a preamplifier, which amplifies the charge generated in the sensor by the incoming X-ray, and a discriminator, which produces a digital signal if the incoming charge exceeds a predefined threshold. The discriminator feeds a 20 bit counter, which then leads to a completely digital storage and noiseless readout of the number of detected X-rays per pixel.

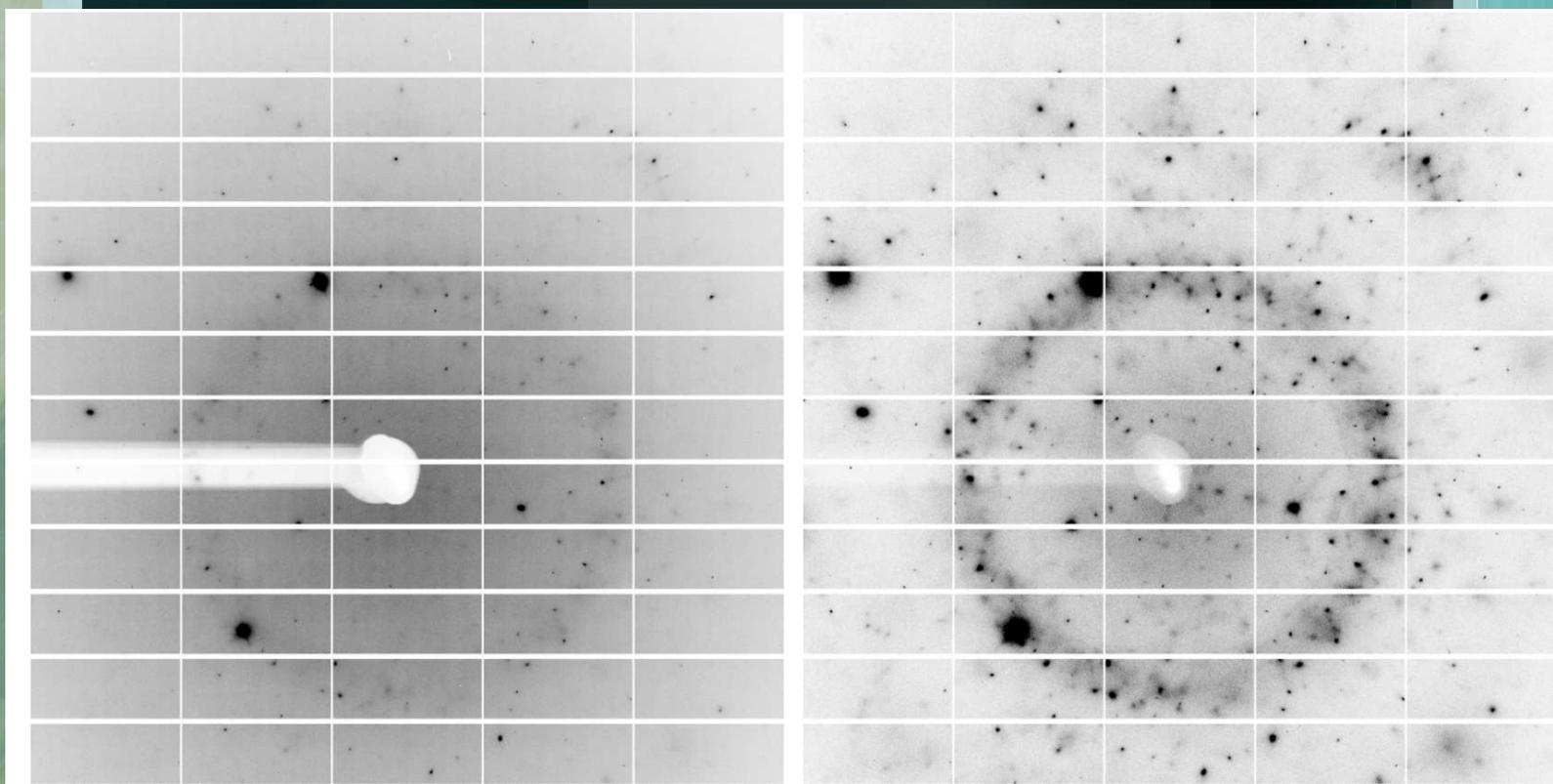


# PILATUS 2M



Number of modules	3 x 8 = 24
Sensor thickness	320 $\mu\text{m}$
Pixel size	172 x 172 $\mu\text{m}^2$
Format	1475 x 1679 = 2,476,525 pixels
Area	254 x 289 $\text{mm}^2$
Intermodule gap	x: 7 pixels, y: 17 pixels, 8.0% of total area
Dynamic range	20 bits (1: 1,048,576)
Counting rate per pixel	> 2 x 10 <sup>6</sup> X-ray/s
Energy range	3 – 30 keV
Quantum efficiency (calculated)	3 keV: 80% 8 keV: 99% 15 keV: 55%
Adjustable threshold range	2 – 20 keV
Readout time	3.6 ms
Framing rate	30 Hz
Point-spread function	1 pixel
Cooling	Close-circuit water cooling unit for temperature stabilization
Power consumption	200 W
Dimensions (WHD)	384 x 424 x 458 mm
Weight	42 kg

# Отсечка флуоресценции и полезный сигнал



$E=8\text{keV}$

$E=10\text{keV}$

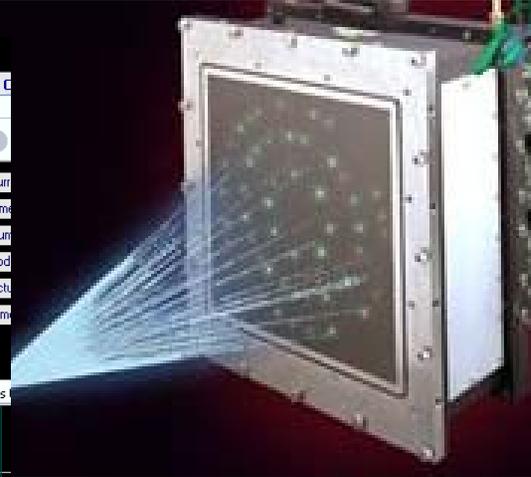
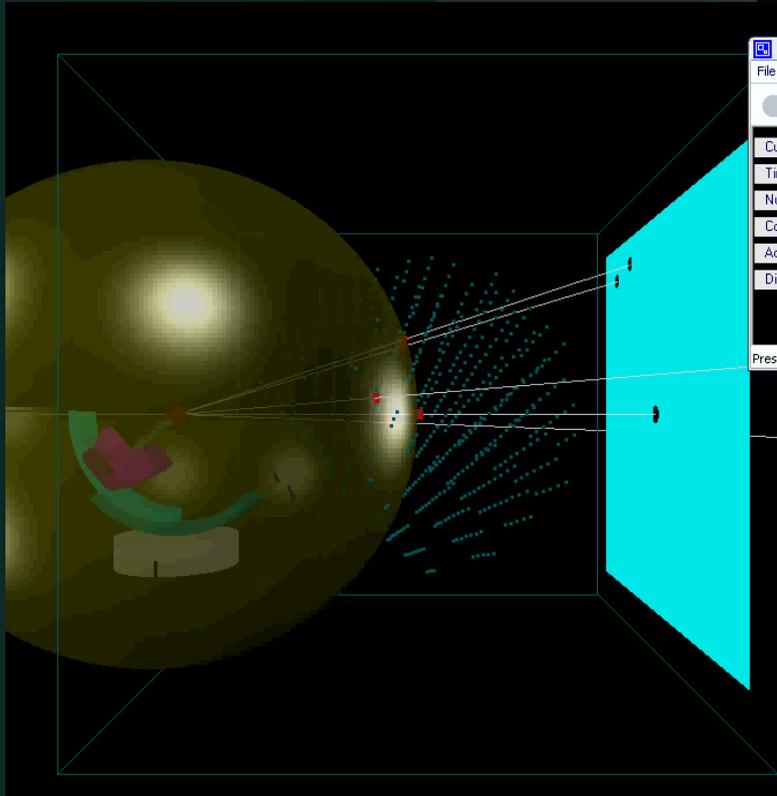


## Итого:

- Низкий уровень шума, возможность отсечки по энергии
- Большой динамический диапазон
- Быстрый детектор, до 200 фреймов/сек.
- PSP=1 pixel
- Большая рабочая область
- Радиационно стойкий
- Тяжелый и требует водного охлаждения



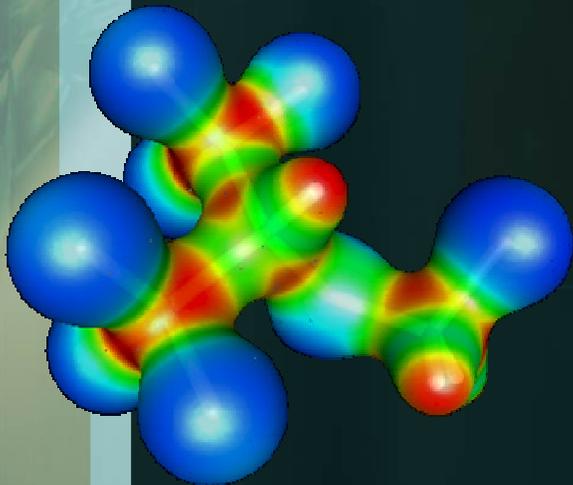
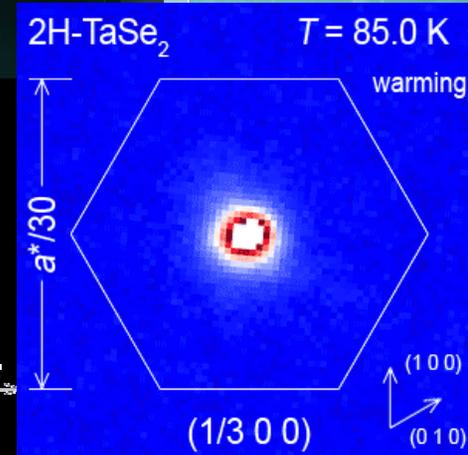
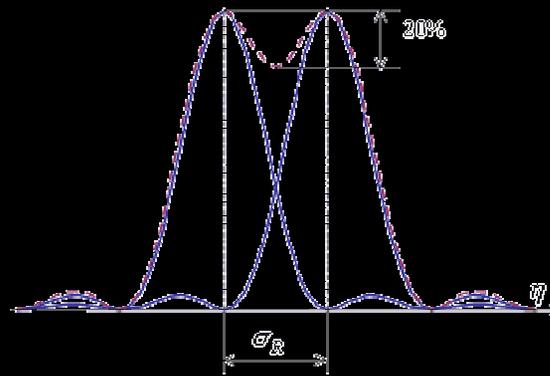
# Традиционная схема использования 2D детектора



Единственный варьируемый параметр – расстояние от образца до детектора.  
Позволяет оптимизировать захватываемый угол и разрешение прибора

# Разрешение дифрактометра и эксперимента

- Разрешение детектора – разрешающая способность по Релею.
- Определяется геометрией съемки, размером пикселя, свойствами детектора (PSP)
- Определяет детальность дифракционной картины



- Разрешение структурного эксперимента определяет детальность структуры (электронной плотности)
- Определяется максимальным углом Брегга где еще наблюдается дифракция



# Разрешение дифрактометра с плоским 2D детектором в классической схеме

We start from the Bragg's law for a reflection HKL detected at the radius R for a sample of diameter  $\delta D$  at the distance D.

$$\Theta = \frac{1}{2} \cdot \text{atan}\left(\frac{R}{D}\right) \quad \text{is corresponding Bragg angle}$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\left(\frac{1}{2} \cdot \text{atan}\left(\frac{R}{D}\right)\right)} \quad \text{Bragg's law expressed via R and D}$$

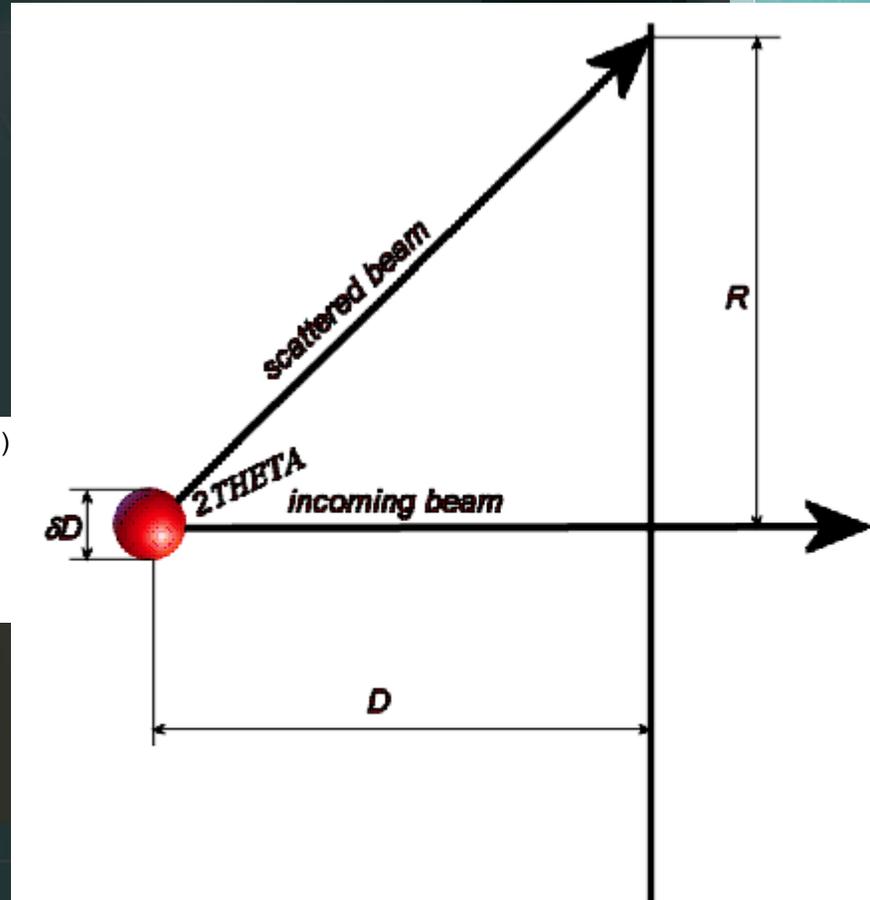
The uncertainty in d can be expressed as follows ("error propagation")

$$\delta d^2 = \left(\frac{\delta d}{\delta D} \cdot \delta D\right)^2 + \left(\frac{\delta d}{\delta R} \cdot \delta R\right)^2 \quad (1)$$

$$\frac{\delta d}{\delta D} = \frac{d}{2 \tan(\Theta) \cdot D \cdot (1 + \tan(2\Theta)^2)}$$

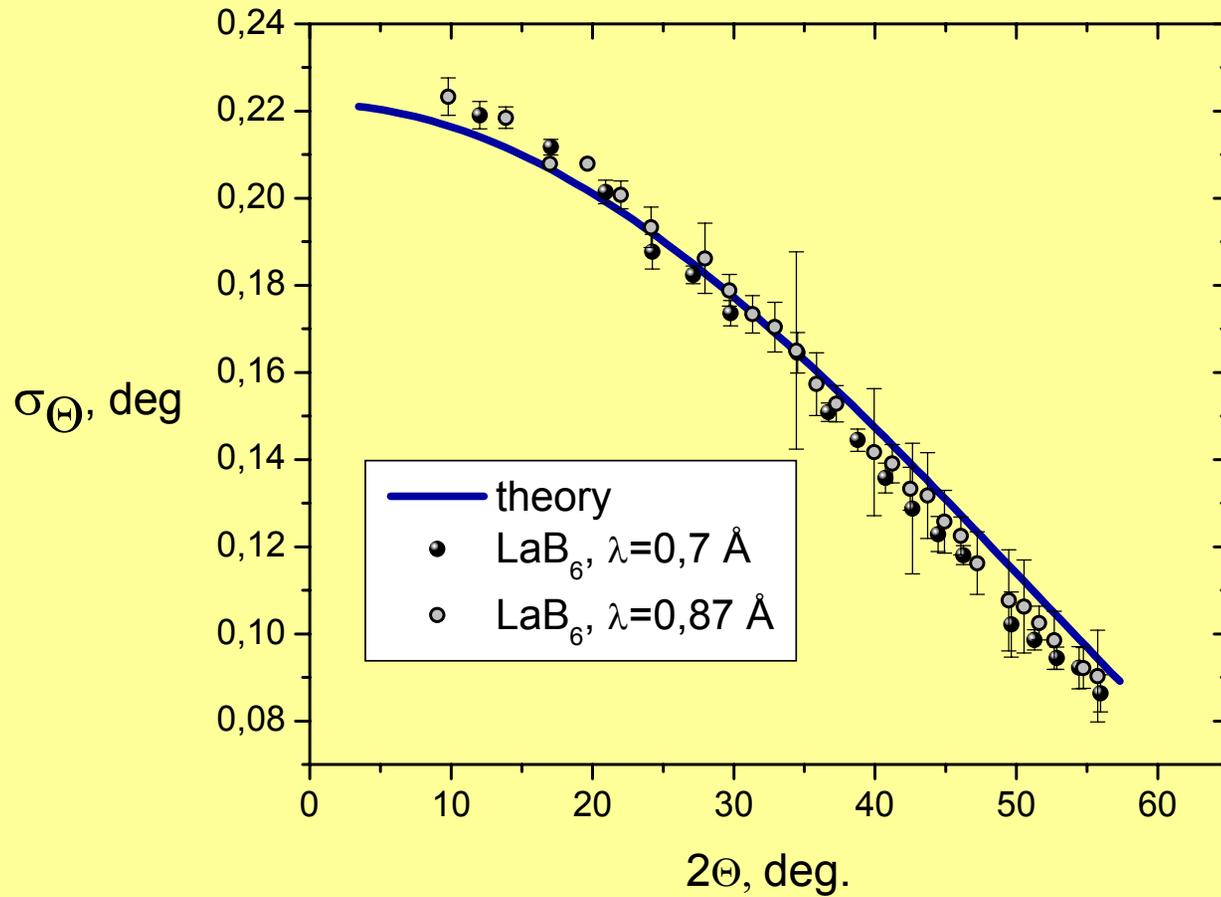
$$\frac{\delta d}{\delta R} = \frac{-d}{2 \tan(\Theta) \cdot (1 + \tan(2\Theta)^2)} \cdot \frac{R}{D}$$

$$\delta d^2 = \left[ \frac{d}{2 \tan(\Theta) \cdot (1 + \tan(2\Theta)^2)} \right]^2 \cdot \left[ \left(\frac{\delta D}{D}\right)^2 + \left(\frac{\delta R}{D}\right)^2 \right]$$

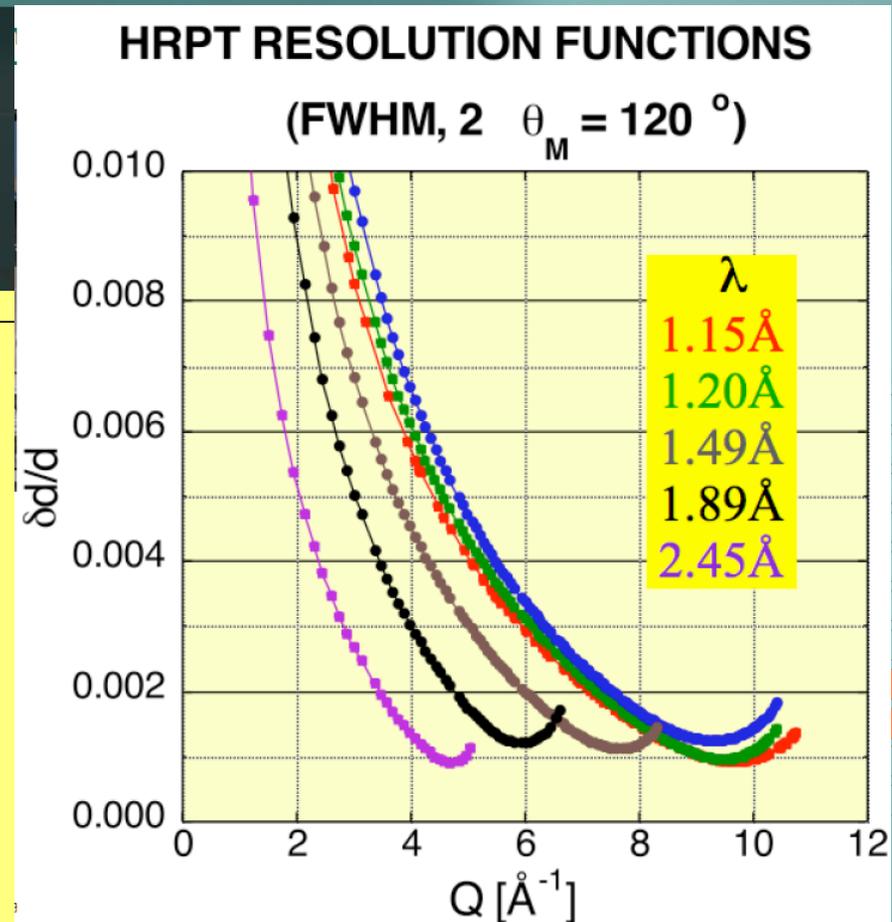
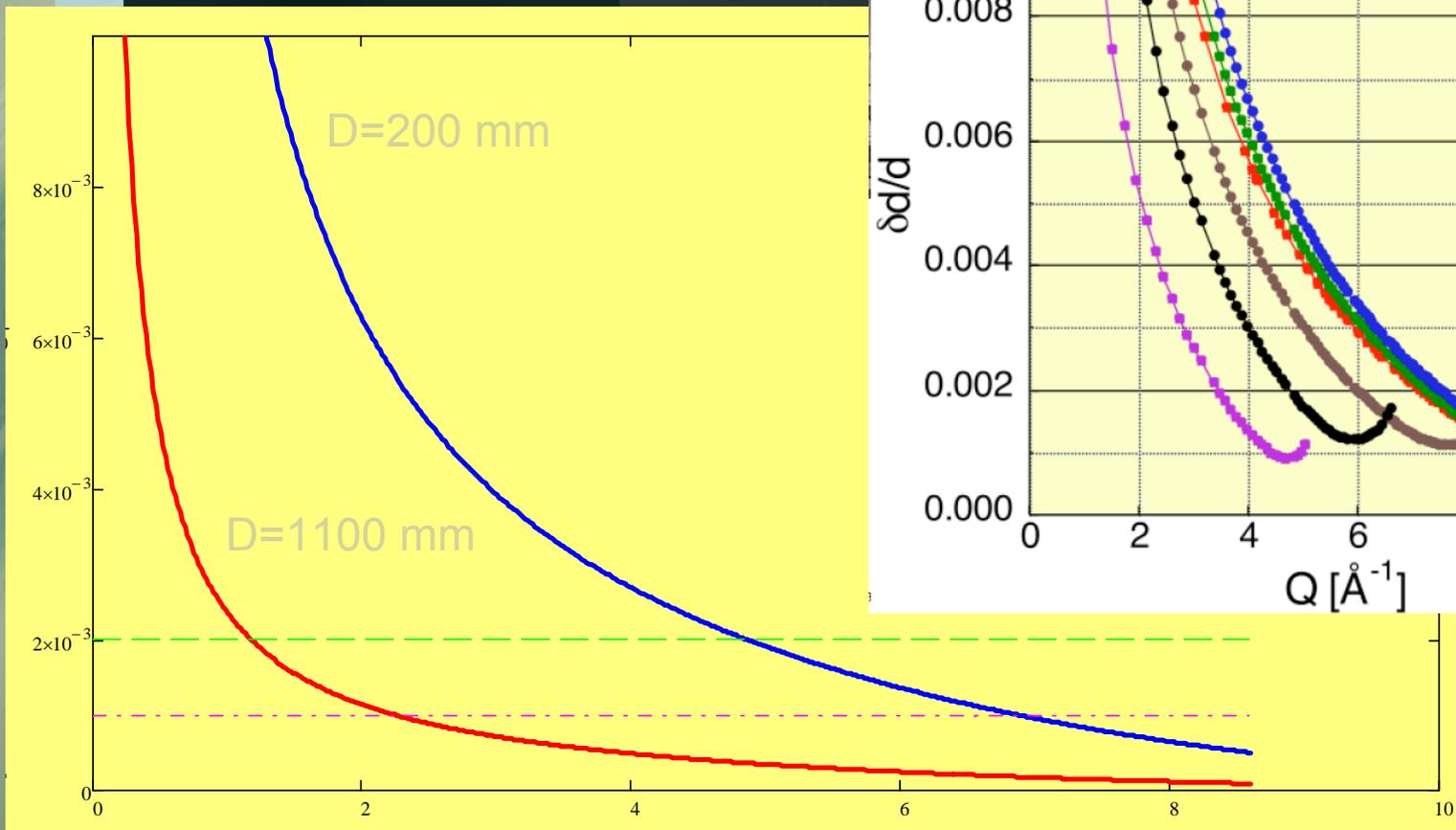


$$\left(\frac{\delta d}{d}\right)^2 = \left[ \frac{1}{2 \tan(\Theta) \cdot (1 + \tan(2\Theta)^2)} \right]^2 \cdot \left[ \left(\frac{\delta D}{D}\right)^2 + \left(\frac{\frac{\delta D}{\cos(2\Theta)} + r}{D}\right)^2 \right]$$

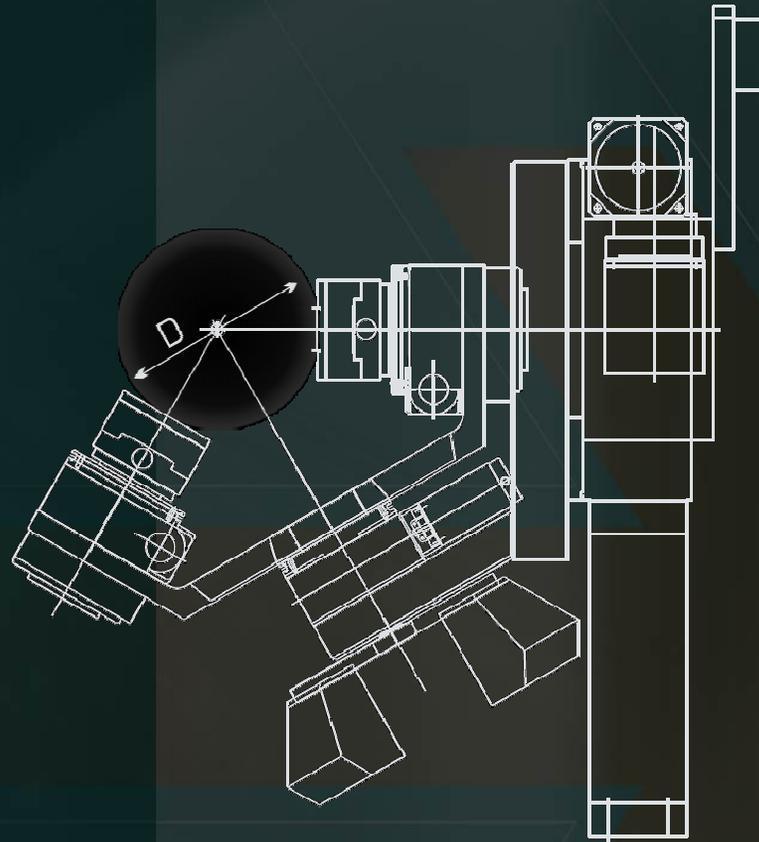
$$\Delta 2\Theta = 2 \frac{\delta d}{d} \tan(\Theta) = \frac{1}{1 + \tan(2\Theta)^2} \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta D}{D}\right)^2 + \left(\frac{\frac{\delta D}{\cos(2\Theta)} + r}{D}\right)^2}$$



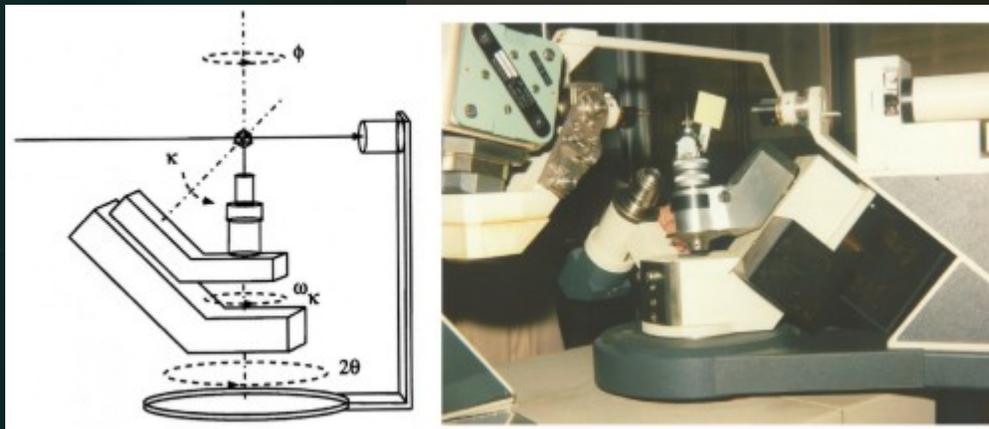
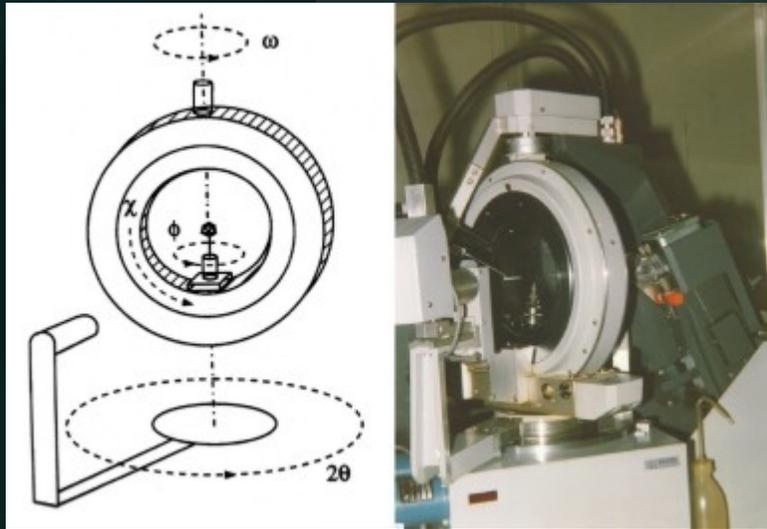
# Разрешение PILATUS 2M в классической схеме



# Гониометр – узел позиционирования образца



# «Эйлер» или «каппа»?



# «Эйлер» или «каппа»?



Travel range [°]:	360	360
Resolution [°] <sup>1</sup> :	0,001/0,002 <sup>2</sup>	0,001
Accuracy ["]:	30	30

Sphere of confusion [mm] <sup>3</sup>: 0,02

Parallelity ["] <sup>3</sup>: ≤ ± 10  
(chi-plane to phi-axis)

Weight [kg]: 64



Ask Huber engineers



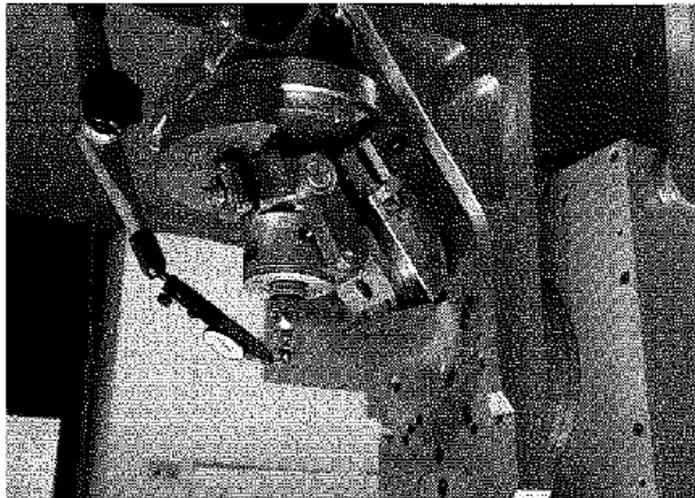
# Error Report

Kappa Goniometer 0515.201-102

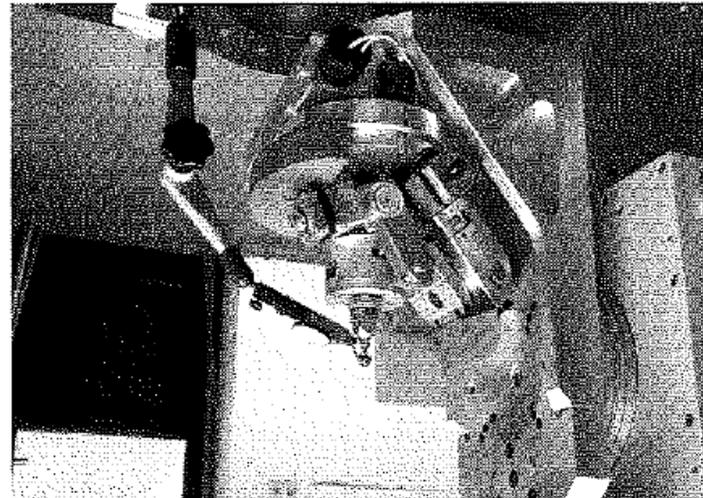
Page 1

Phi-concentricity 408-stage:  $\mu\text{m}$

5



**vertical deviation**



**horizontal deviation**

**410 (Omega): 0°**

				0					
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	0	-2	-1	1	1	-1	-5	-5	0

**410 (Omega): 45°**

				1					
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	1	-2	-1	2	3	0	-1	-2	1

**410 (Omega): 90°**

					3				
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	3	1	2	5	6	4	1	-2	3

**410 (Omega): 135°**

						4			
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	4	7	7	6			6	4	4

**410 (Omega): 180°**

							5		
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	5	8	10			9	6	3	5

**410 (Omega): 225°**

								5	
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	5	8	11		11	6	5	3	5

**410 (Omega): 0°**

								0	
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	0	0	3	2	0	1	2	0	0

**410 (Omega): 45°**

									1
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	1	3	2	1	6	7	6	1	1

**410 (Omega): 90°**

									2
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	2	4	2	-4	-1	4	2	4	2

**410 (Omega): 135°**

									4
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	4	4	-1	-2	0		4	5	4

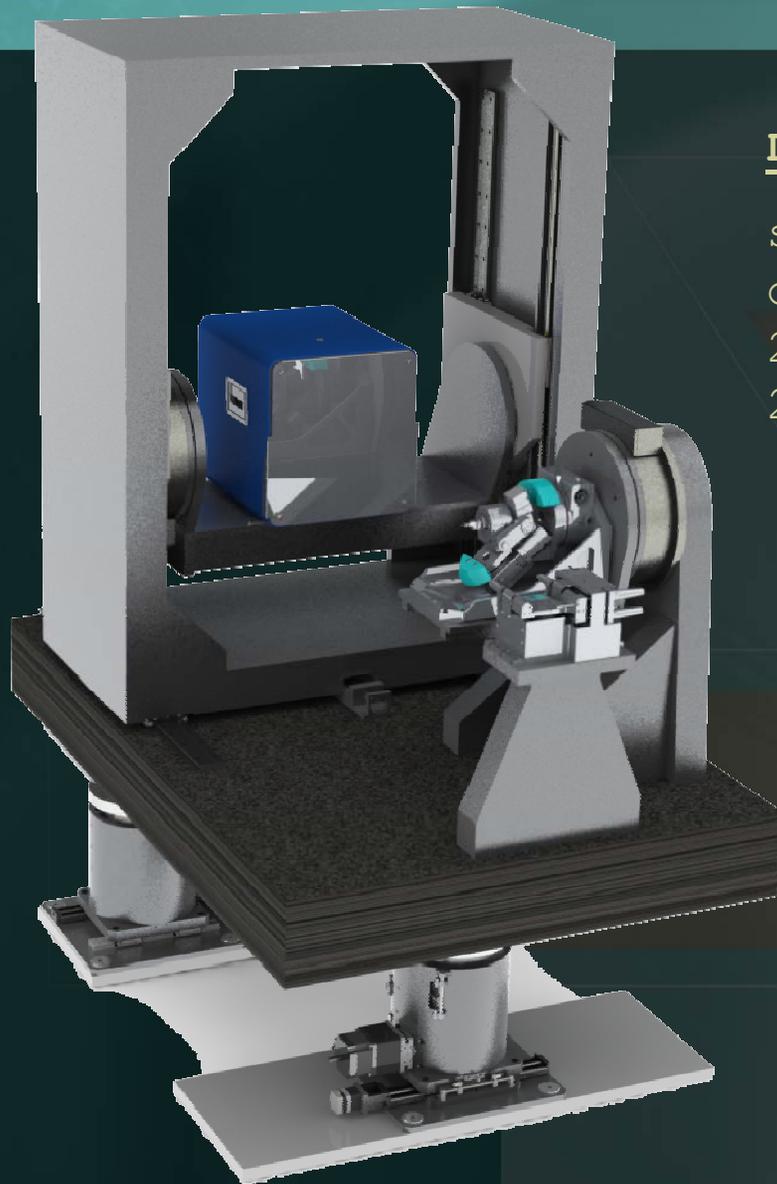
**410 (Omega): 180°**

									3
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	3	3	2			5	2	3	3

**410 (Omega): 225°**

									0
K	0°	45°	90°	135°	180°	225°	270°	315°	360°
Dev. [µm]	0	1	1		4	2	3	1	0

# PILATUS@SNBL

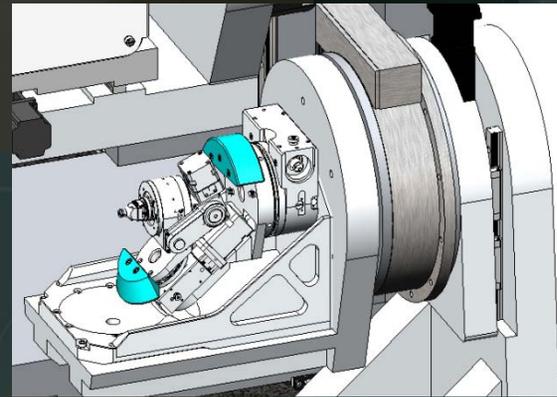


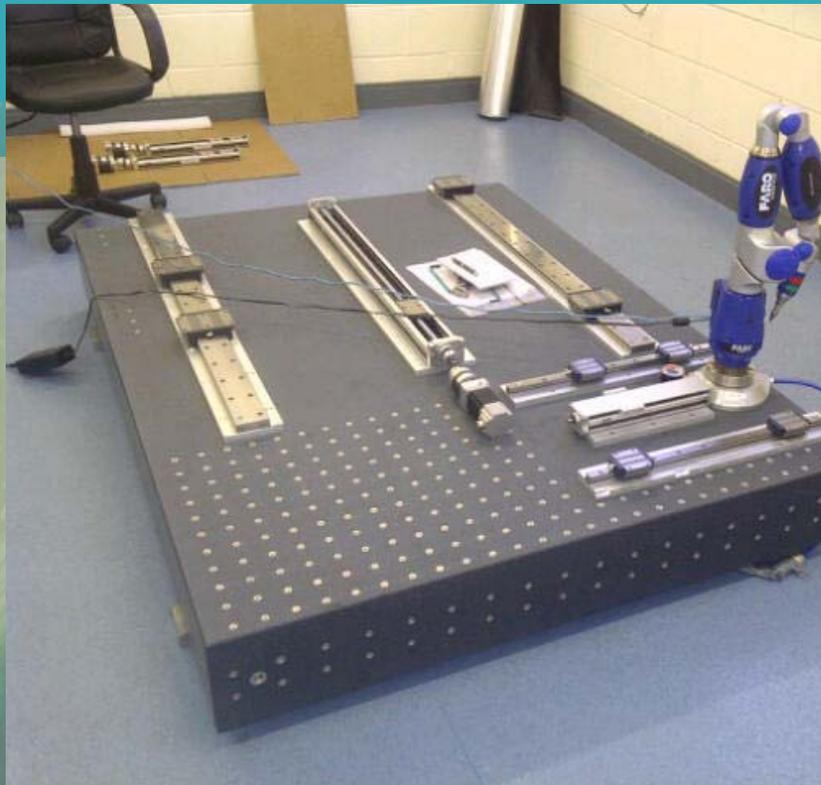
## Подвижный 2D детектор

sample-to-detector  
distance ~ 200-1000mm  
 $2\theta \sim -15 \text{--} +45\text{deg}$   
 $2\theta \sim -5 \text{--} +30\text{deg}$

## 3-х кругный гониометр

$\Omega$ ,  $\phi$ ,  $\kappa$   
+ XY трансляции





Февраль 2012 – установка контроллеров моторов, прокладка кабелей

Март 2012 – доставка дектора, PPU, компьютеров, моторов стола

Апрель 2012 – доставка и установка стола, арки дифрактометра и узла образца

Май 2012 – старт прибора в тестовом режиме. Проверка простых стратегий и качества данных

Июнь 2012 – начало эксплуатации в пользовательском режиме

# Стратегии дифракционного эксперимента

- Resolution
- completeness
- redundancy
- accuracy
- precision
- R-factors
- Scaling, merging, averaging the data



**Great for cocktail parties or impressing future employers**

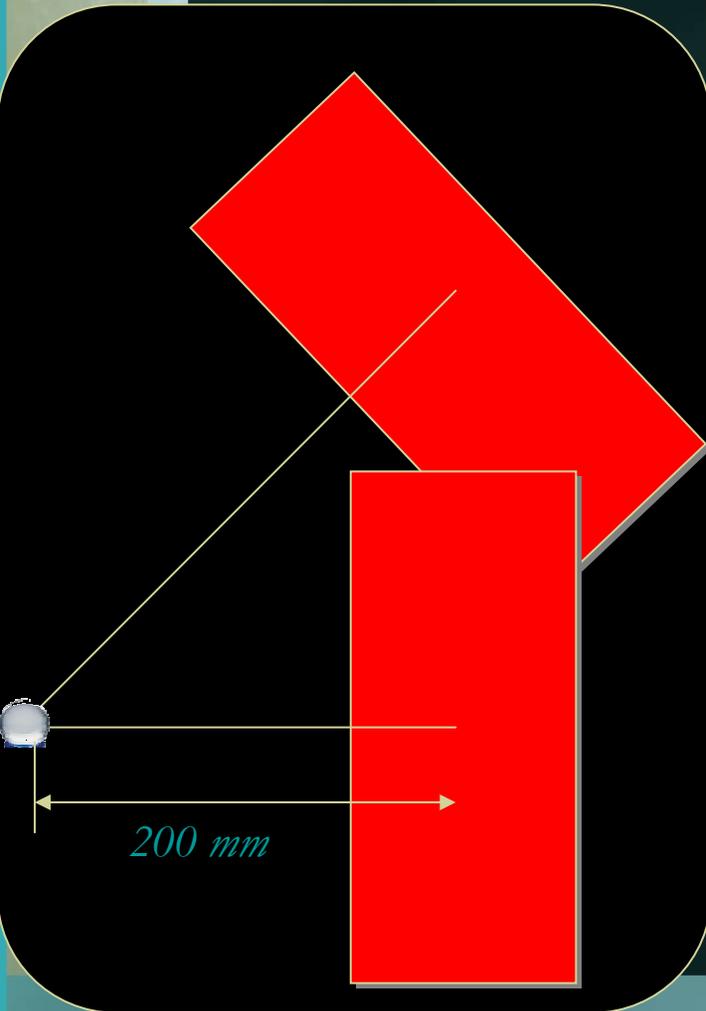
- Программа измерения часто определяет (навсегда) качество данных
- Качество данных описывается статическими дескрипторами.
- Выбор стратегии подразумевает выбор последовательности экспериментальных шагов необходимых для достижения требуемого качества.



# Хороший кристалл, хорошие структурные данные, «до больших углов»

$$2\Theta_{\max} \sim 72^\circ, \text{ for } \lambda = 0.65 \text{ \AA} \rightarrow d_{\text{hkl}} = 0.55 \text{ \AA}$$

2 detector positions X 3 omega runs at fixed kappa  
for Phi=0,90,180 ~ “full sphere”



- \* Structure solution and refinement
- \* Temperature evolution of crystal structure
- \* Atomic Displacement Parameters
- \* Kinetics – on scale of minutes for full data, seconds for partial datasets
- \* Low-resolution maps of large volumes in Reciprocal Space



# ...с хорошим угловым разрешением

$2\Theta_{\max} \sim 40^\circ$ , for  $\lambda = 0.65 \text{ \AA} \rightarrow d_{\text{hkl}} = 0.95 \text{ \AA}$

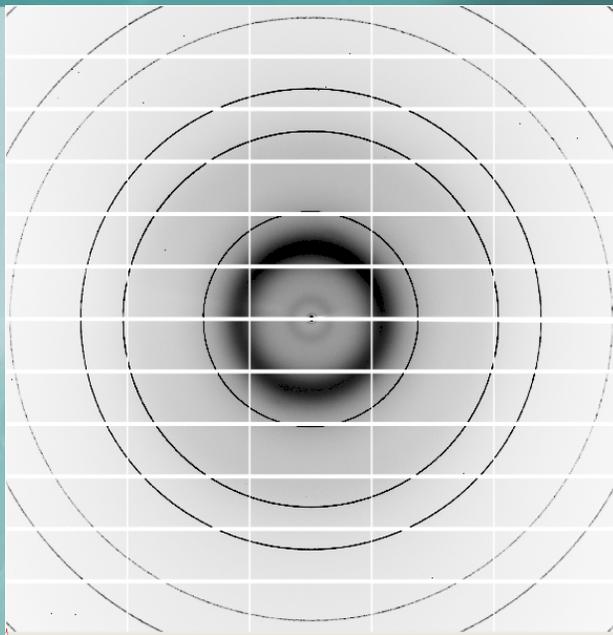
1 detector positions **X** 1 short omega run ~

A full sphere near selected Bragg node

- \* Twinning phenomena – splitting of Bragg reflections
- \* Thermal diffuse scattering near Bragg nodes
- \* Phase transitions - nucleation and grows
- \* Ordered arrays of nanoparticles, photonic crystals – small-angle diffraction
- \* Local high-resolution maps of Reciprocal Space

1000 mm

# Порошковая дифракция



## Особенности порошковой дифракции с 2D детектором

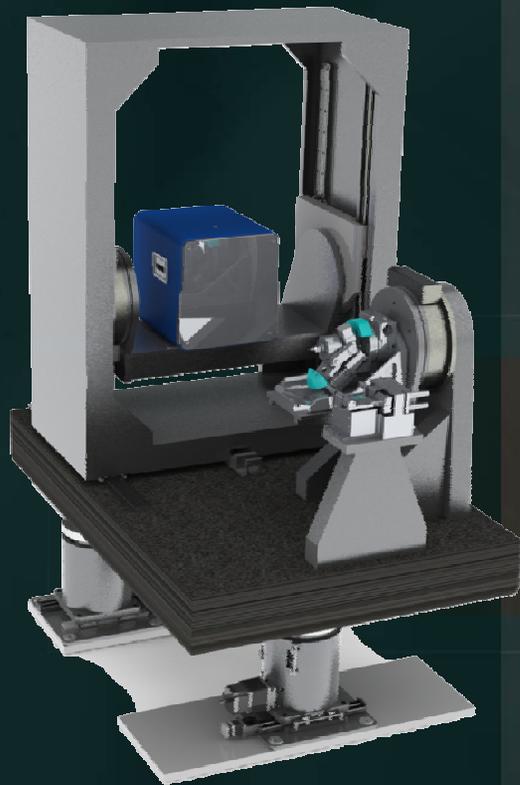
- Хорошее порошковое усреднение
- Визуальное различение фаз
- Лучшая статистика на больших углах

$$\sigma(R) = \sqrt{\frac{\bar{I}}{N(R)}}$$

1. Детектор перпендикулярно пучку
  - in-situ эксперименты
  - Кинетика структурных и химических превращений
  - Дифракция при высоком давлении
2. Несколько положений детектора
  - Решение структур из порошковых данных
  - Анализ электронной плотности
  - Анализ температурных факторов
  - PDF, ограничен до  $22 \text{ \AA}^{-1}$ .



# User Service



Научные результаты

- Публикации
- Презентации на конференциях и семинарах
- Дипломы и диссертации



- 2012 – классическая схема для порошка и монокристаллов
- 2013 – использование каппа гониостата и комбинации разных положений детектора
- 2014 – новые возможности

---

До того как новый этап сервиса будет доступен

1. Разработка стратегии в SNBL вместе с экспертами – пользователями
2. Тестирование стратегии, пробные эксперименты с пользователями разной квалификации
3. Описание стратегии, подготовка документации (local Wiki)

---

Главное условие – пользователи должны иметь возможность проводить те же эксперименты что и раньше - сервис должен только расширяться



# Примеры экспериментов

## Proposal Title ( 175 chars maximum.)

Precise diffraction pattern measurements of decagonal Zn-Mg-Dy and Al-Ir-Os quasicrystals.

Order parameter competition and diffuse scattering in antiferroelectric PbZrO<sub>3</sub> single crystal

Crystallization of ALD-grown thin films

Understanding the Role of Water in Methanol to Olefin Catalyst Deactivation

CO<sub>2</sub> interactions with synthetic Na-fluorohectorite clay.

Evaluation of Debye-Waller factor and the role of phonon dispersion in the thermal conductivity of thermoelectric material skutterudite and “filled skutterudite”

Structural studies of hydrogen storage materials

Crystal structure study of superconducting X<sub>y</sub>Fe<sub>2-x</sub>Se<sub>2</sub>

Crystal structure determination of weakly diffracting large pore metal-organic framework compounds

Temperature-dependent phase transitions in BaVS<sub>3</sub>

In situ kinetic diffraction / Raman study of Li(4-2y)NH

Reverse-LIESST experiments on a truly light-induced bistable system prepared via solid state reaction from (1-y)Li<sub>4</sub>NH + Li<sub>2</sub>NH

Structural characterization of the new superconducting material BiOCu(1-y)S

Synthesis and structural characterisation of novel metal borohydrides for hydrogen storage and lithium batteries.

Characterisation of the photochromic effect in metal hydride thin films

Crystallographic characterization of crocidolite and erionite fibres incorporated in biological tissues

Pressure-induced phase-changes of functionalized flexible MIL-53(Cr)-(X) Metal Organic Frameworks (with X=Cl, CO<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>H)

Negative thermal expansion and compression mechanisms in the M(CN)<sub>2</sub> family (M=Zn,Cd,Hg): polyhedral distortions or rigid unit motion?

Do amyloid fibrils buckle under compression?

# Новые методики дифракционного эксперимента

Когда вагоновожатый ищет новых путей, трамвай сходит с рельсов.

From the Newsletter of the International Union of Crystallography  
Vol. 19, nr. 4

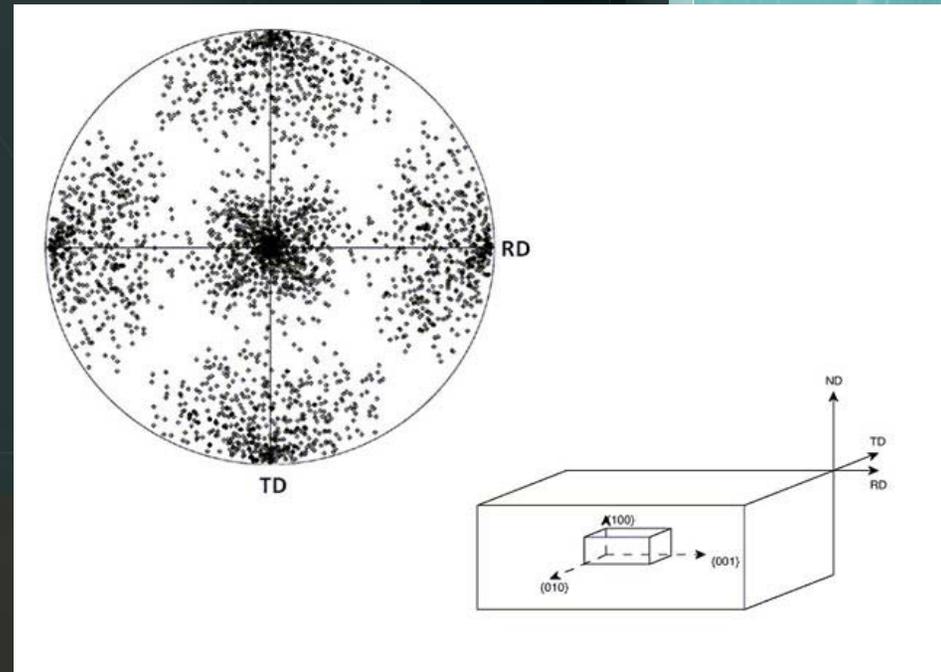
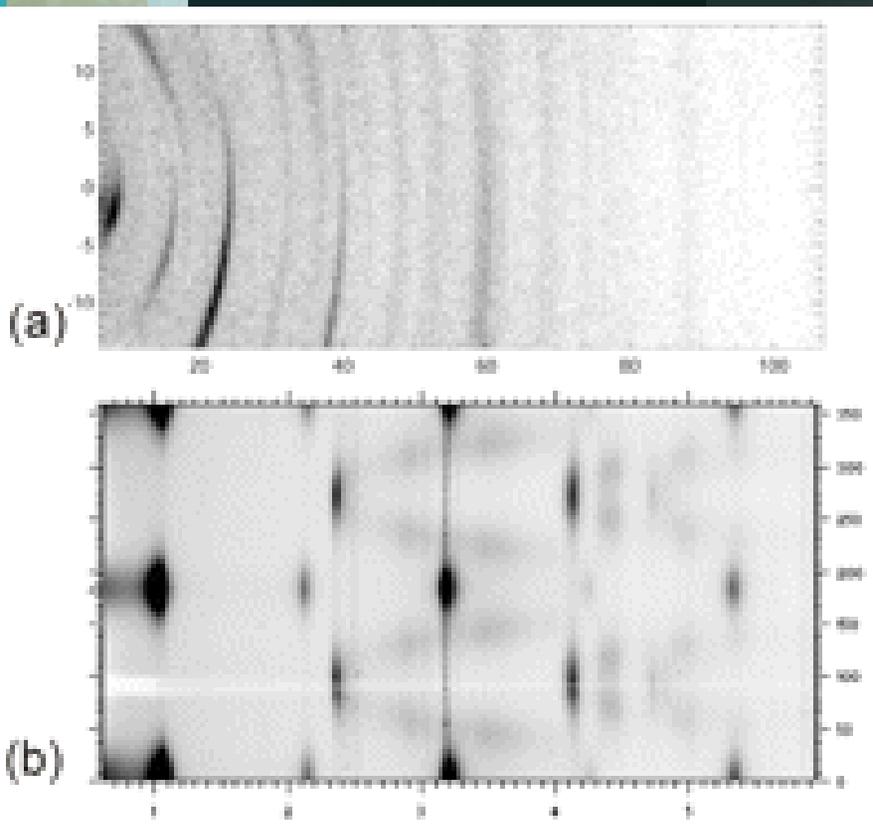


Gautam R. Desiraju

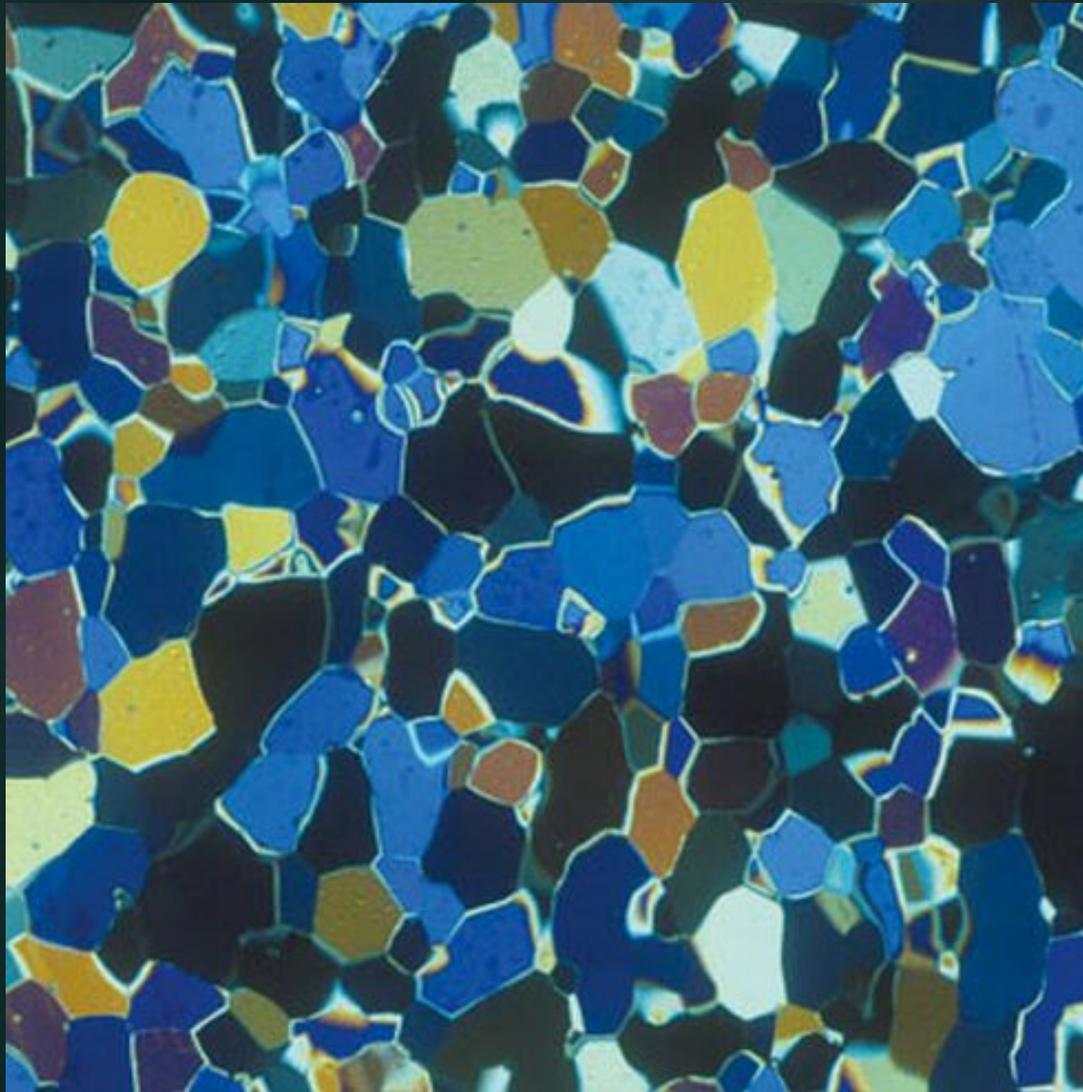
.....What of the future? Can we envisage a time when less ordered materials can be more routinely studied by diffraction methods? Diffraction of X-rays, neutrons and electrons by single crystals is such a powerful means of structure determination that we often do not stop to ask if the very effectiveness of this technique has limited our understanding of less ordered forms.



# Порошок – текстура в 3D



# *Поликристал – между порошком и монокристаллом*



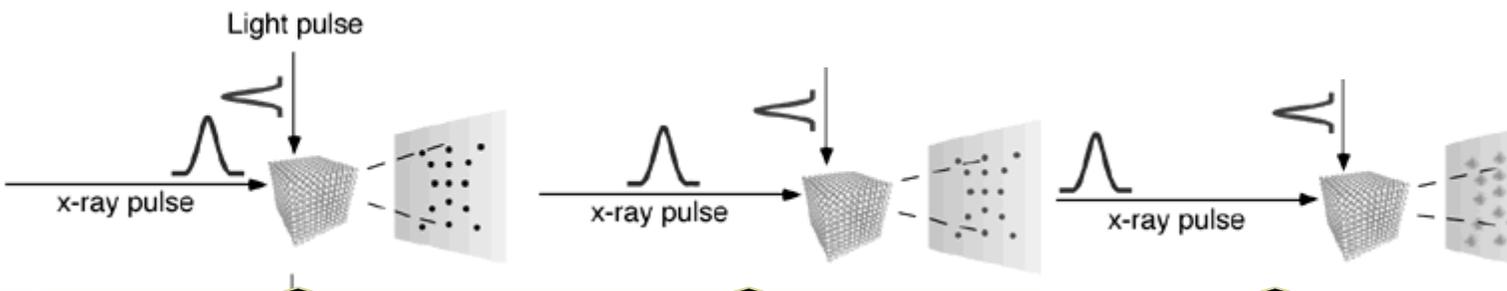
# Кинетика, временная эволюция

## In-situ порошковая или монокристалльная дифракция

порошок – 1 сек, монокристалл – несколько минут,  
фрагмент монокристалльного набора,  
сильнорассеивающий порошок – 0,1сек

## Pump and Probe

фрагмент монокристалльного набора, порошок –  
несколько микросекунд



Повторить при новом  
угловом положении  
кристалла

Повторить при новом  
угловом положении  
кристалла

Повторить при новом  
угловом положении  
кристалла



## X-ray diffractometer combining synchrotron radiation and pulsed magnetic fields up to 40 T

Y. Narumi,<sup>a\*</sup> K. Kindo,<sup>a</sup> K. Katsumata,<sup>b</sup> M. Kawauchi,<sup>c</sup> Ch. Broennimann,<sup>d</sup> U. Staub,<sup>d</sup> H. Toyokawa,<sup>e</sup> Y. Tanaka,<sup>b</sup> A. Kikkawa,<sup>b</sup> T. Yamamoto,<sup>c</sup> M. Hagiwara,<sup>c</sup> T. Ishikawa<sup>b</sup> and H. Kitamura<sup>b</sup>

<sup>a</sup>ISSP, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-858, Japan, <sup>b</sup>RIKEN SPring-8 Center, Harima Institute, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan, <sup>c</sup>KYOKUGEN, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531, Japan, <sup>d</sup>Swiss Light Source, Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen, Switzerland, and <sup>e</sup>SPring-8/JASRI, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan. E-mail: narumi@issp.u-tokyo.ac.jp

A synchrotron X-ray diffractometer incorporating a pulsed field magnet for high fields up to 40 T has been developed and a detailed description of this instrument is reported. The pulsed field magnet is composed of two coaxial coils with a gap of 3 mm at the mid-plane for passage of the X-rays. The pixel detector PILATUS 100K is used to store the diffracted X-rays. As a test of this instrument, X-ray diffraction by a powder sample of the antiferromagnet CoO is measured below the Néel temperature. A field-dependent lattice distortion of CoO due to magnetostriction is observed up to 38 T.

# Для когерентного излучения

Journal of  
Synchrotron  
Radiation  
ISSN 0909-0495

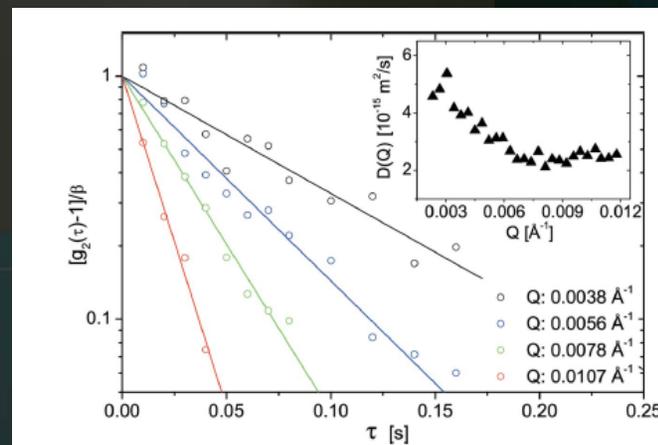
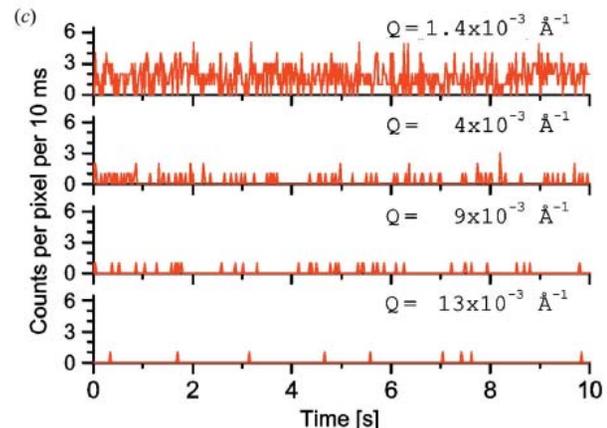
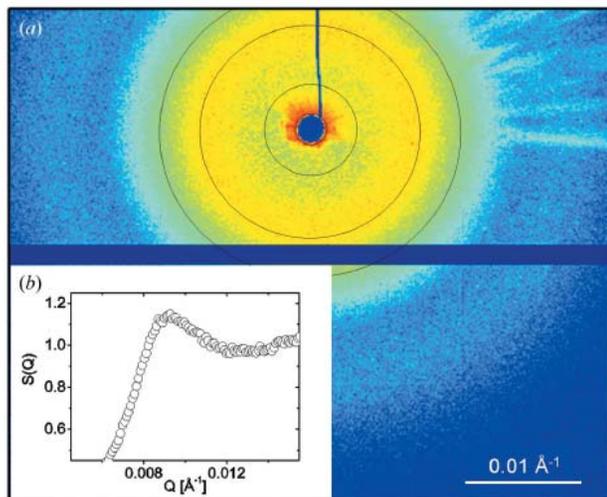
Received 12 December 2008  
Accepted 17 June 2009

## Fast two-dimensional detection for X-ray photon correlation spectroscopy using the PILATUS detector

Fabian Westermeier,<sup>a\*</sup> Tina Autenrieth,<sup>b</sup> Christian Gutt,<sup>a</sup> Olaf Leupold,<sup>a</sup> Agnes Duri,<sup>c</sup> Andreas Menzel,<sup>d</sup> Ian Johnson,<sup>d</sup> Christian Broennimann<sup>e</sup> and Gerhard Grübel<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Deutsches Elektronen-Synchrotron, HASYLAB, 22607 Hamburg, Germany, <sup>b</sup>Katholieke Universiteit Leuven, 3001 Heverlee, Belgium, <sup>c</sup>SupAgro – INRA – Université Montpellier, 34060 Montpellier, France, <sup>d</sup>Paul Scherrer Institut, 5232 Villigen PSI, Switzerland, and <sup>e</sup>DECTRIS Ltd, 5232 Villigen PSI, Switzerland.  
E-mail: fabian.westermeier@desy.de

The first X-ray photon correlation spectroscopy experiments using the fast single-photon-counting detector PILATUS (Paul Scherrer Institut, Switzerland) have been performed. The short readout time of this detector permits access to intensity autocorrelation functions describing dynamics in the millisecond range that are difficult to access with charge-coupled device detectors with typical readout times of several seconds. Showing no readout noise the PILATUS detector enables measurements of samples that either display fast dynamics or possess only low scattering power with an unprecedented signal-to-noise ratio.



# Комбинация со спектроскопией

- Дифракция + комбинационное рассеяние света + спектроскопия поглощения + **рентген-флуоресцентный анализ**
- В одном эксперименте, на одном объекте, при тех же внешних параметрах.
- **Структура, колебательные спектры, состав.**
- Как функция внешнего воздействия

## Применения

- Новые минералы и синтетические материалы
- Эволюция состава и структуры в процессе изменения внешних условий – материалы для энергетики, электрохимия, процессы кристаллизации и фазового расслоения....



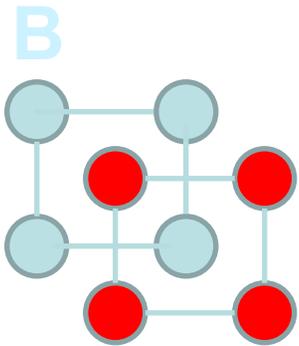
# Модуляционная дифракция

Acta Crystallographica Section A  
 Foundations of  
 Crystallography  
 ISSN 0108-7673

Received 11 January 2011  
 Accepted 22 March 2011

Kinematic diffraction on a structure with  
 periodically varying scattering function

Dmitry Chernyshov,<sup>a\*</sup> Wouter van Beek,<sup>a,b</sup> Hermann Emerich,<sup>a</sup> Marco Milanesio,<sup>b</sup>  
 Atsushi Urakawa,<sup>c</sup> Davide Viterbo,<sup>b</sup> Luca Palin<sup>b</sup> and Rocco Caliendo<sup>d</sup>

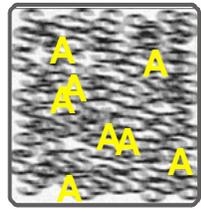
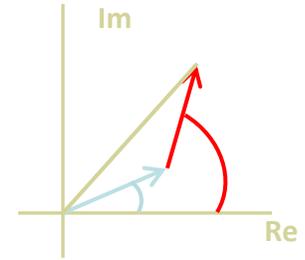


$A \mu(t)$

In detector  
 $|F_B + \mu F_A|^2$

$F_A = Ae^{i\phi a}$

$F_B = Be^{i\phi b}$



$F_B^2 + 2\mu F_A F_B \cos(\phi a - \phi b) + \mu^2 F_A^2$

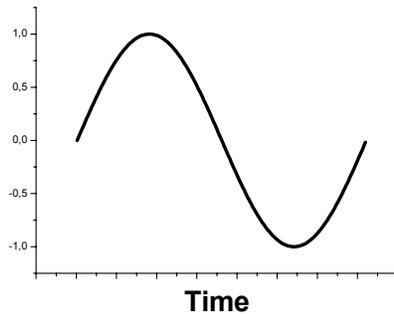
Time dependence

~~X~~ no

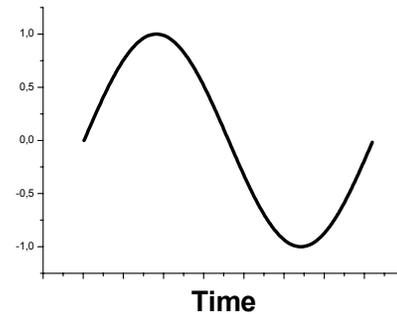
↑ yes

↑ yes

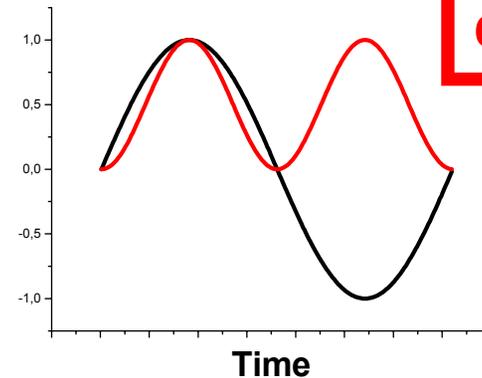
Frequency doubling!



\*

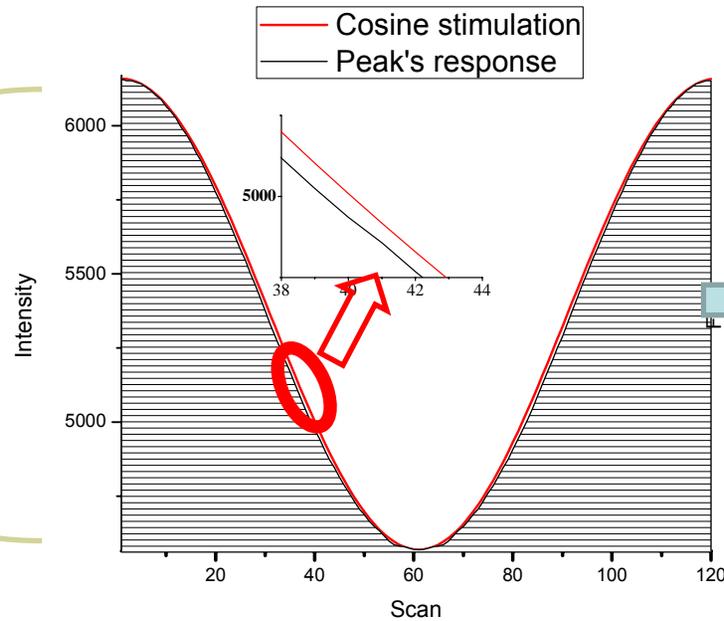
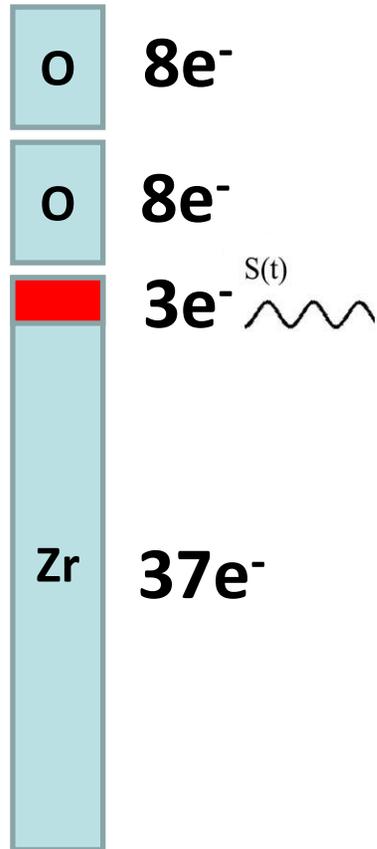


=



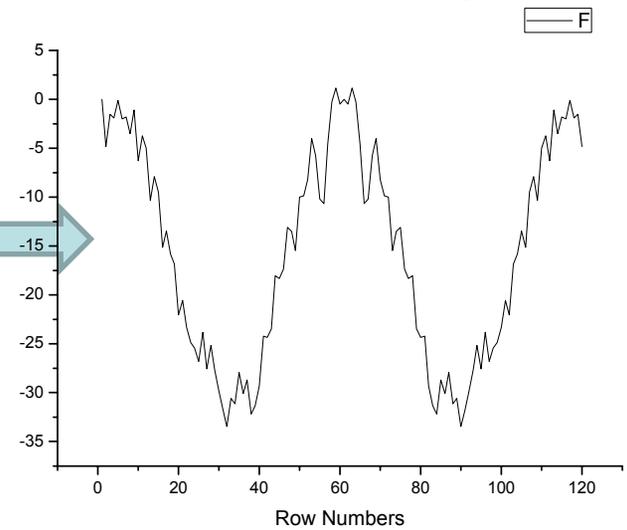
# Модуляция и слабые дифракционные сигналы

ZrO<sub>2</sub>  
58 electrons



1 omega term ~10%

Difference between Stimulation and response



2 omega term ~0.2%

# Заключение

- PILATUS@SNBL - комбинация подвижного детектора, 3-х круглого гониометра и мультисчетчикового двумерного детектора последнего поколения
- Прибор обеспечит резкое ускорение рутинных дифракционных экспериментов
- Прибор открывает новые возможности, многие из которых еще требуют дополнительных исследований
- Конструкция PILATUS@SNBL позволяет легко переключаться между разными типами экспериментов (монокристаллы, порошки, тонкие пленки, камеры высокого давления и пр.).
- Многофункциональные дифрактометрические приборы типа PILATUS@SNBL очень востребованы.
- Конструкция PILATUS@SNBL позволяет подключать дополнительное оборудование, в частности спектроскопическое, что еще больше повышает востребованность прибора.



# BM01A

