



СПЕКТРИНА - 2016

III Собрание по неупругому рассеянию нейтронов

г. Гатчина

23 – 24 июня 2016 года

<https://oiks.pnpi.spb.ru/events/spektrina-2016>

Нейтронная спектроскопия кристаллического поля в аморфной и кристаллической фазах: особенности локального строения

П.А. Алексеев

НИЦ «Курчатовский институт»

НИЯУ «МИФИ»

На основе совместных работ с :

В.Н. Лазуковым, Е.С. Клементьевым, В.Г. Орловым,

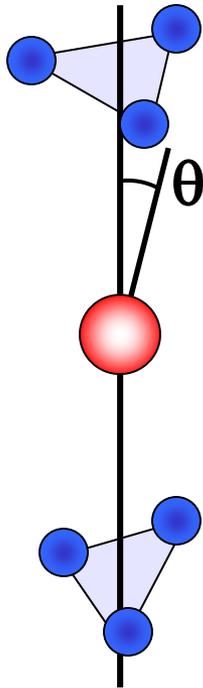
М.Н. Хлопкиным (Курчатовский Институт),

J.-V. Suck (ILL)

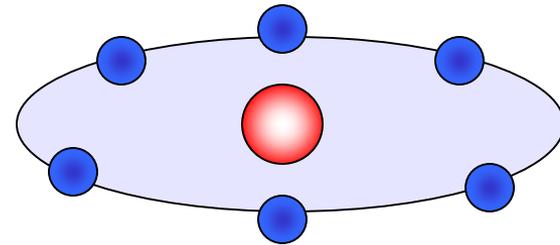
Топологический порядок в ближнем окружении

$$V_{zz} \sim (3\cos^2(\theta) - 1) r^{-1} \sim B_2^0$$

V_{xx}, V_{yy} - анизотропия в плоскости



$$V_{zz} > 0$$



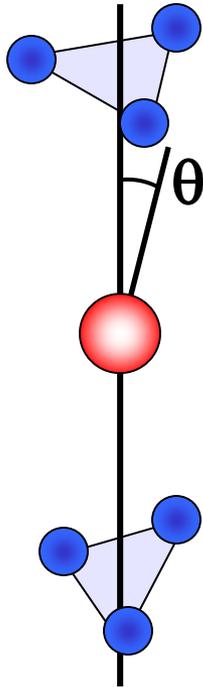
$$V_{zz} < 0$$

$$RDF_{(||)} = RDF_{(--)}$$

Какие методы позволяют охарактеризовать топологический порядок?

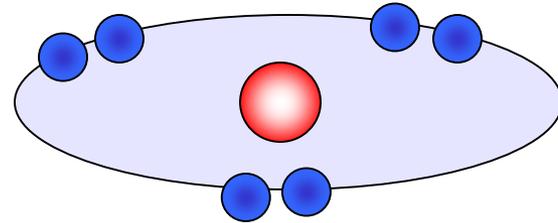
Топологический порядок в ближнем окружении

$$V_{zz} \sim (3\cos^2(\theta) - 1) r^{-1} \sim B_2^0$$



$$V_{zz} > 0$$

V_{xx}, V_{yy} - анизотропия в плоскости



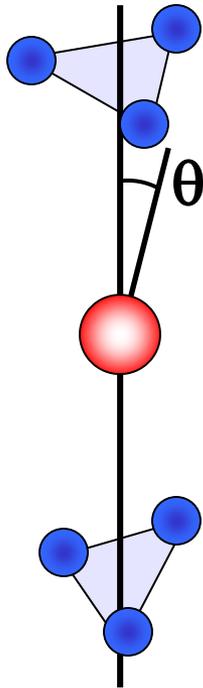
$$V_{zz} < 0$$

$$RDF_{(||)} = RDF_{(--)}$$

Какие методы позволяют охарактеризовать топологический порядок?

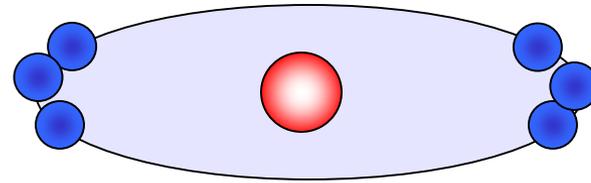
Топологический порядок в ближнем окружении

$$V_{zz} \sim (3\cos^2(\theta) - 1) r^{-1} \sim B_2^0$$



$$V_{zz} > 0$$

V_{xx}, V_{yy} - анизотропия в плоскости



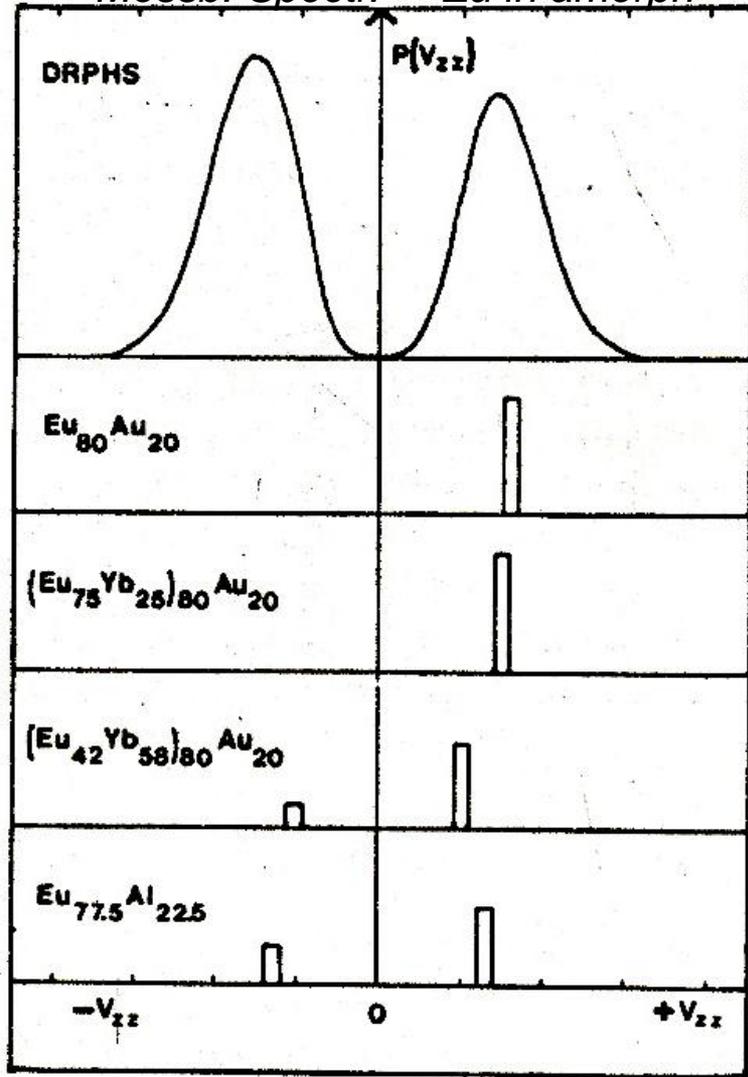
$$V_{zz} < 0$$

$$RDF_{(||)} = RDF_{(--)}$$

Какие методы позволяют охарактеризовать топологический порядок?

Проявления топологического «порядка» в аморфных системах

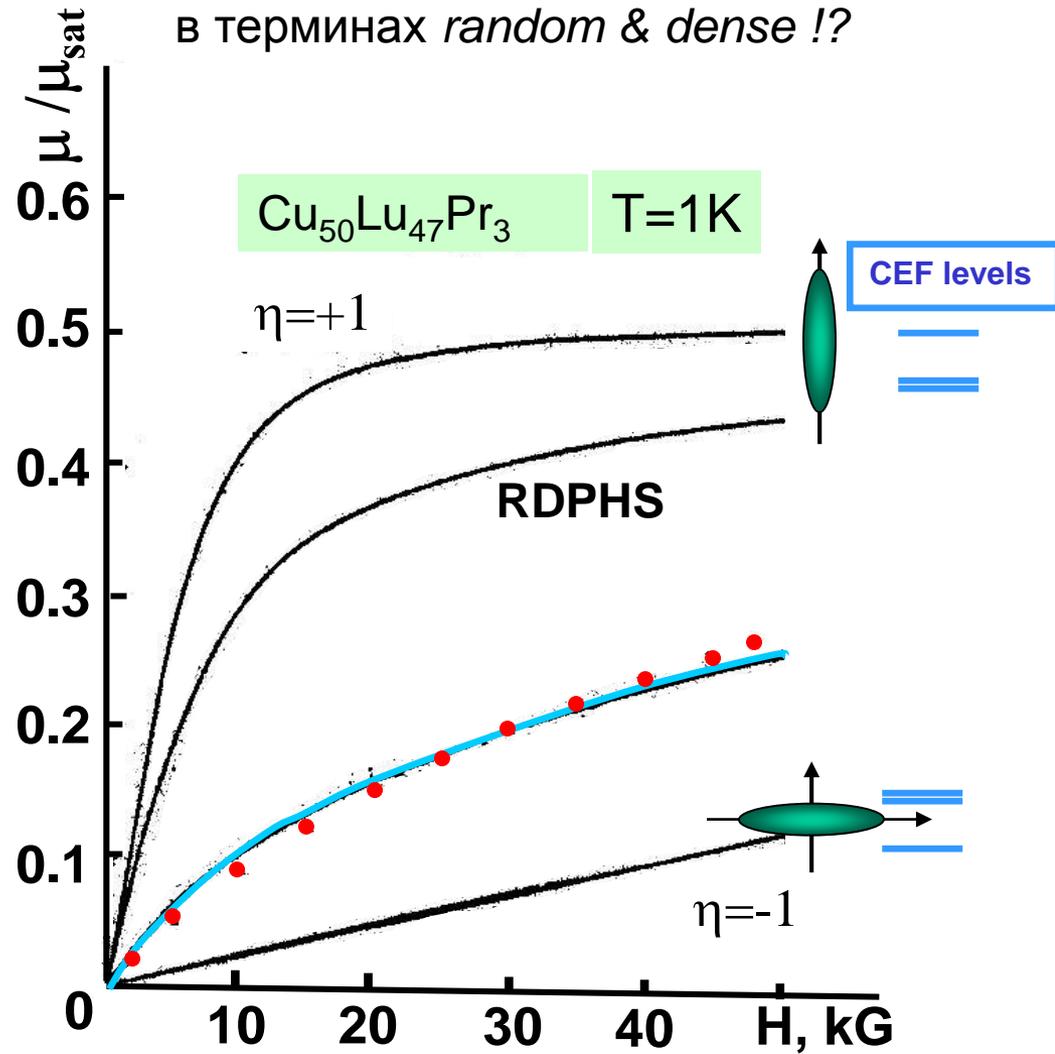
Mossb. Spectr. ^{151}Eu in amorph



$$\mu = (|V_{xx}| - |V_{yy}|) / |V_{zz}| > \sim 0$$

Nucl. Instr. & Meth. 199 (1982)

Похоже, что ситуация не описывается в терминах *random & dense* !?



J.Appl.Phys.53(3) (1982)

Локально-чувствительные методы

EXAFS

Число и расстояние до соседних атомов усредненное по образцу.

Модельно-зависим

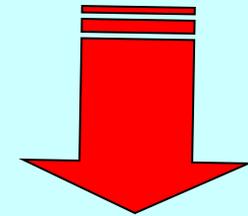
Рассеяние рентгеновских лучей (СИ)

NQR

Эффект Мёссбауэра

Магнитные свойства

Эффекты кристаллического электрического поля



Неупругое магнитное рассеяние нейтронов

Характерные особенности нейтронной спектроскопии

Энергия и длина волны - масштаба характерных для возбуждений в конденсированных средах

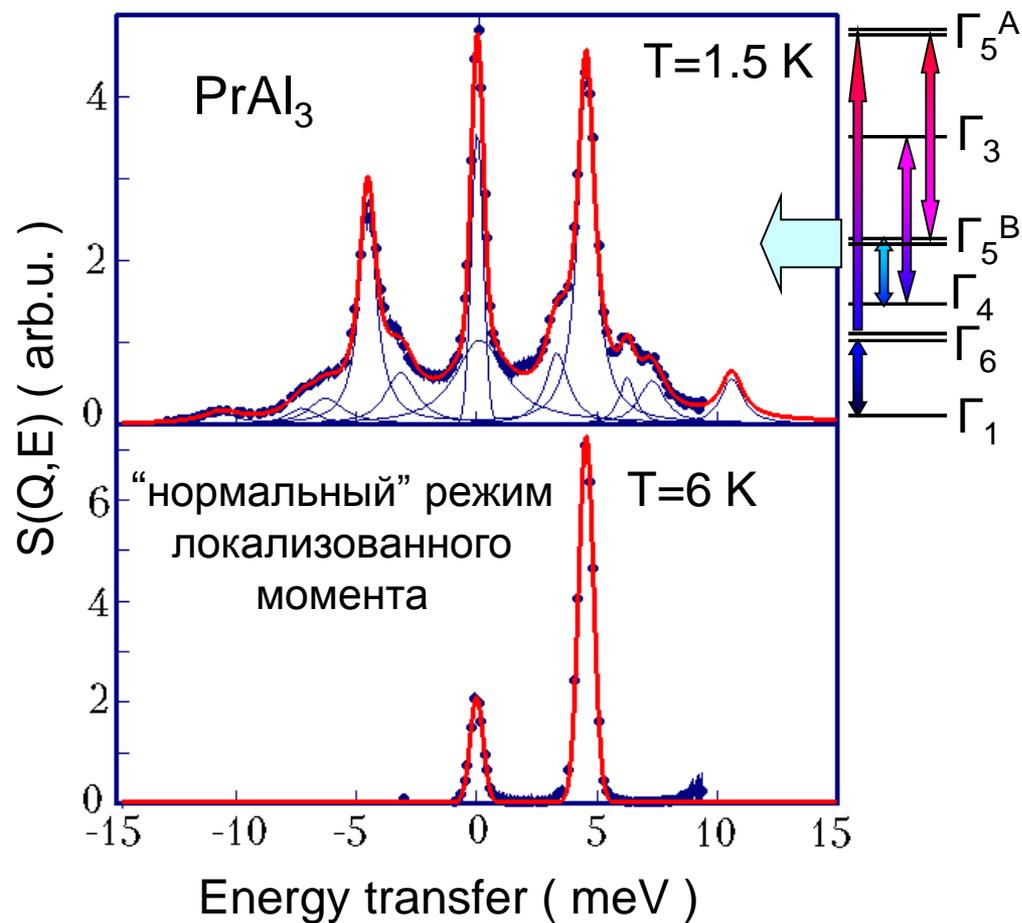
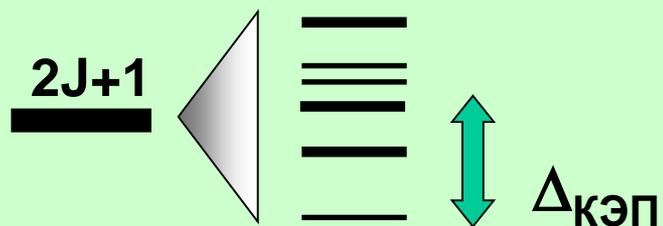
Нейтрон взаимодействует как с ядрами, так и с магнитными моментами

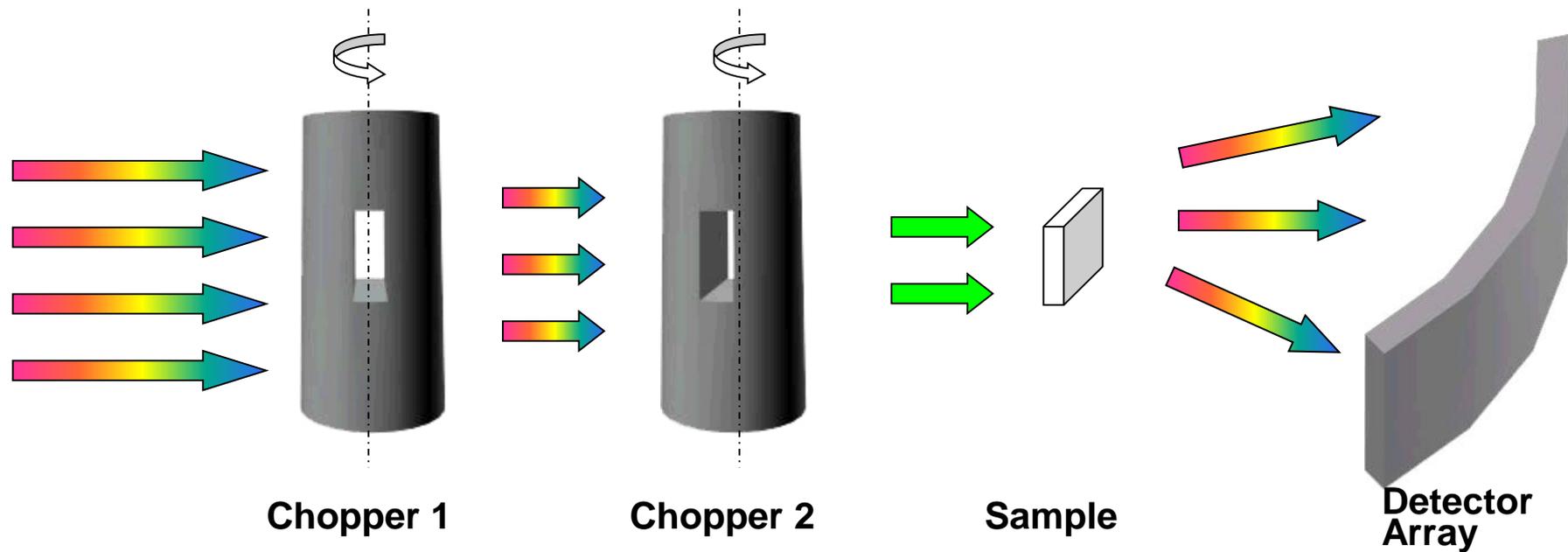
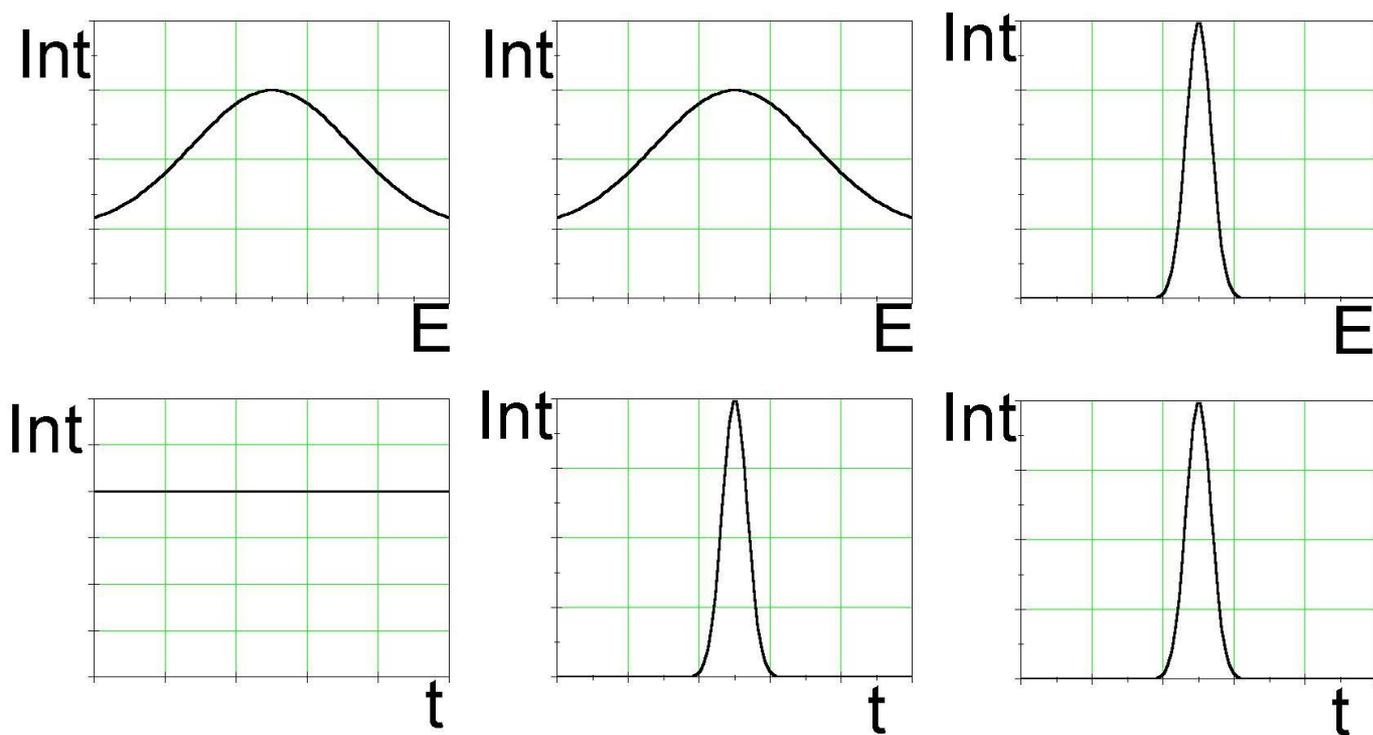
Легко проникает в объем вещества, так как электрически нейтрален

Комплиментарность с другими ядерно-физическими методами

Нейтронные спектры кристаллических РЗ-систем (СКЭС)

4f-оболочка под
действием КЭП

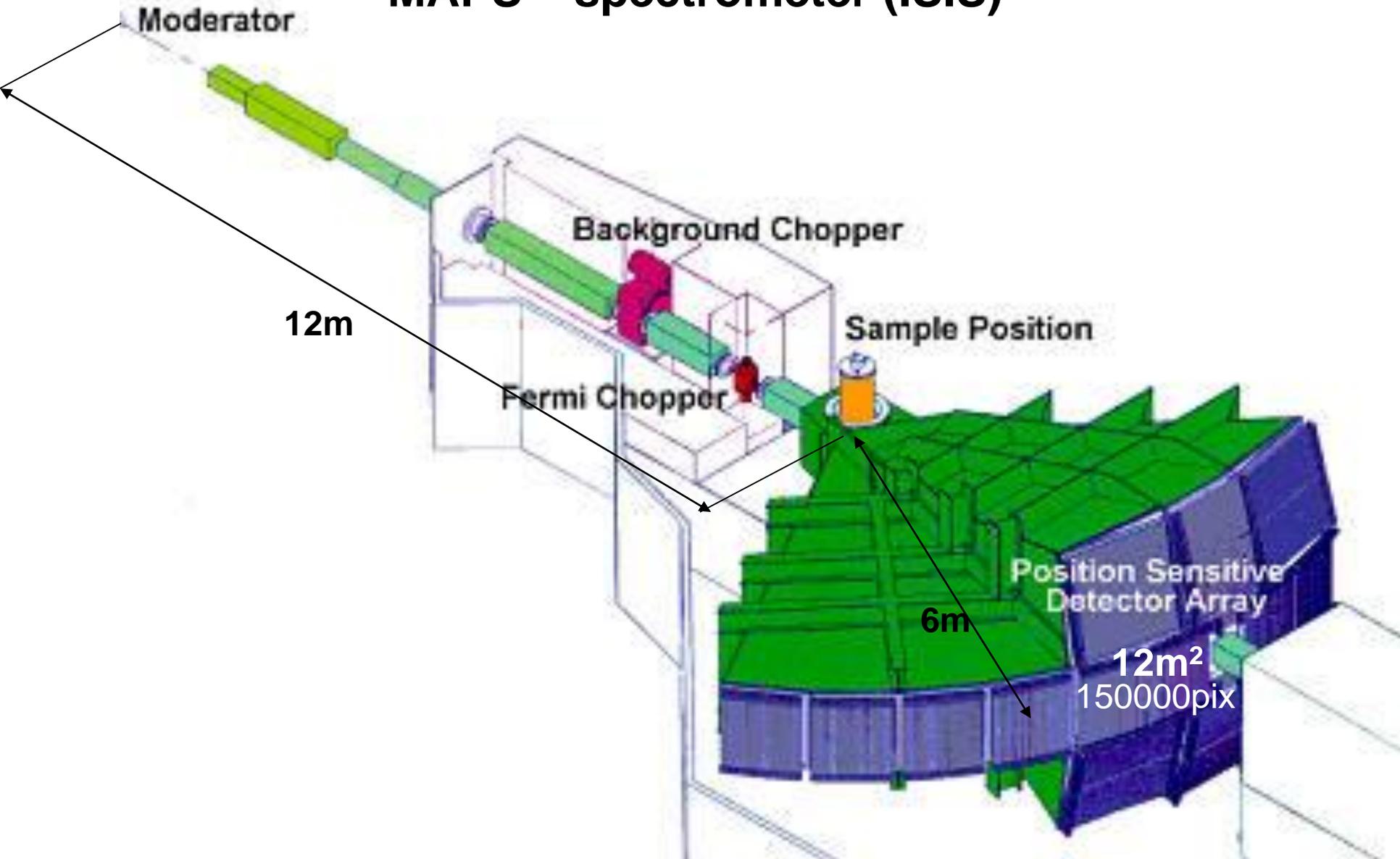




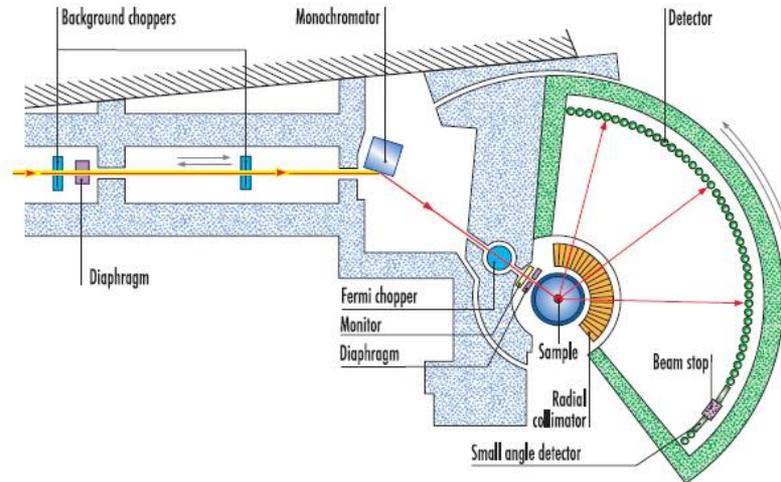
FOT

FOR FORMER

MAPS – spectrometer (ISIS)



ILL: IN-4C, IN-6 – TOF instruments



Instrument Data

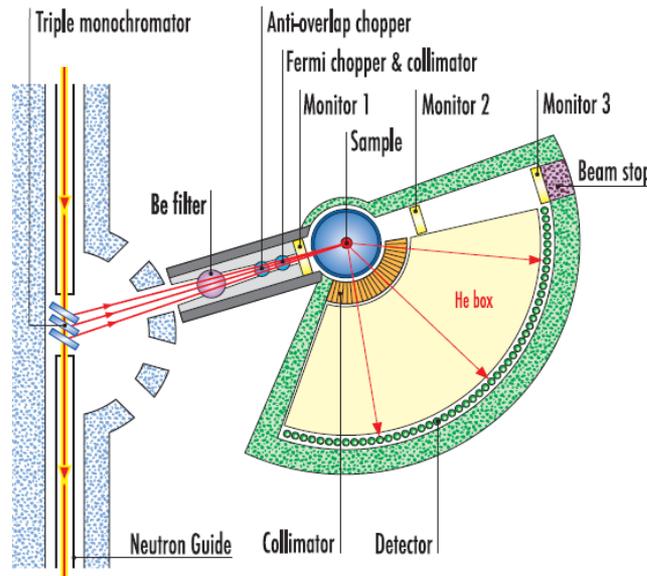
Reactor hall, thermal beam H12

monochromator

PG 002:	2.00 ... 3.8 Å
PG 004:	1.00 ... 1.9 Å
Cu 111:	1.25 ... 2.4 Å
Cu 220:	0.80 ... 1.5 Å
take-off angle $2\theta_M$	35° ... 70°
resolution $\Delta E_i / E_i$	2 ... 5 %
flux on sample	$5 \times 10^5 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
background choppers ν max.	5 000 rpm
Fermi chopper ν max.	40 000 rpm
duty cycle	3×10^{-3}
beam size	$3 \times 8 \text{ cm}^2$
primary collimation $\Delta\theta$	1°

web: www.ill.eu/in4/

Instrument layout



monochromator

composite, vertically focusing
pyrolitic graphite crystals

incident wavelength in Å	4.1, 4.6, 5.1, 5.9
--------------------------	--------------------

sample

elastic energy resolution	
at 4.1 Å	170 μeV
at 4.6 Å	120 μeV
at 5.1 Å	70 μeV
at 5.9 Å	50 μeV
max. energy loss of neutrons	3 meV
max. energy gain of neutrons	200 meV
max. momentum transfer	2.6 \AA^{-1}
vertical divergence	100 mrad
beam size at the sample	$3 \times 5 \text{ cm}^2$
flux at the sample at 4.1 Å	$8.9 \times 10^4 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
Fermi chopper speed	3000 - 15000 rpm
Be-filter	total thickness 12 cm

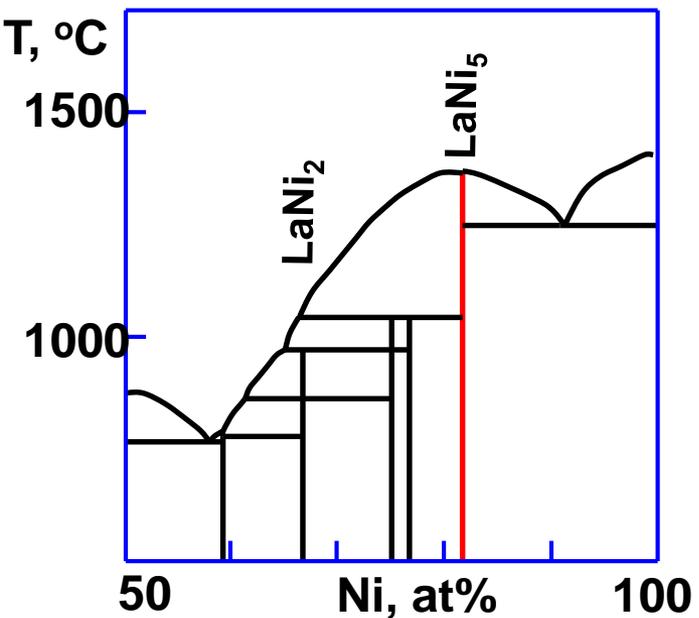
В чем различие структур аморфного и кристаллического состояний для одной и той же системы?

Основные требования к системе, используемой для изучения влияния аморфизации на локальную топологию с помощью эффектов кристаллического электрического поля (КЭП)

- 1) «Сенсорный» РЗ-ион должен присутствовать в качестве структурного элемента кристаллической решетки;**
- 2) Желательно иметь прямой переход (по температуре, например) из метастабильной аморфной в кристаллическую стабильную фазу;**
- 3) Схема расщепления в КЭП кристаллического состояния должна быть надежно установленной и достаточно простой, то есть:
 - РЗ-ион должен занимать только один тип структурных позиций;**
 - симметрия позиции должна быть достаточно высокой;**
 - полный момент f-оболочки должен быть небольшим и целым (т.е. желательно использовать не-крамерсовский ион из первой половины ряда).****

Свойства соединений типа $RENi_5$

Диаграмма состояний

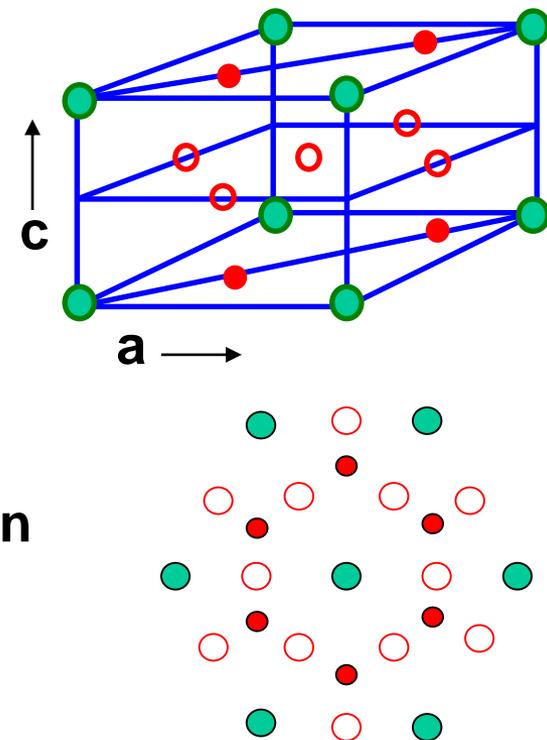


Структура

$$a = 4.957 \text{ \AA}$$

$$c = 3.976 \text{ \AA}$$

-  Ni
-  Ni
-  RE-ion



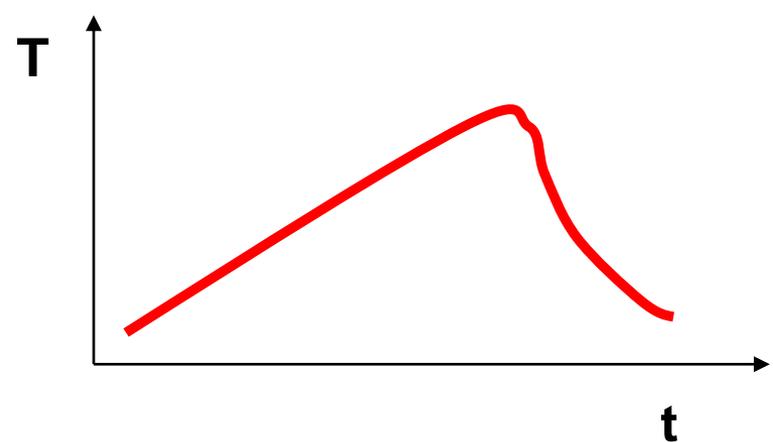
Один из вариантов получения аморфного материала

Изложница, готовая мишень LaNi_5 , мишень после 50 ч работы установки МИР

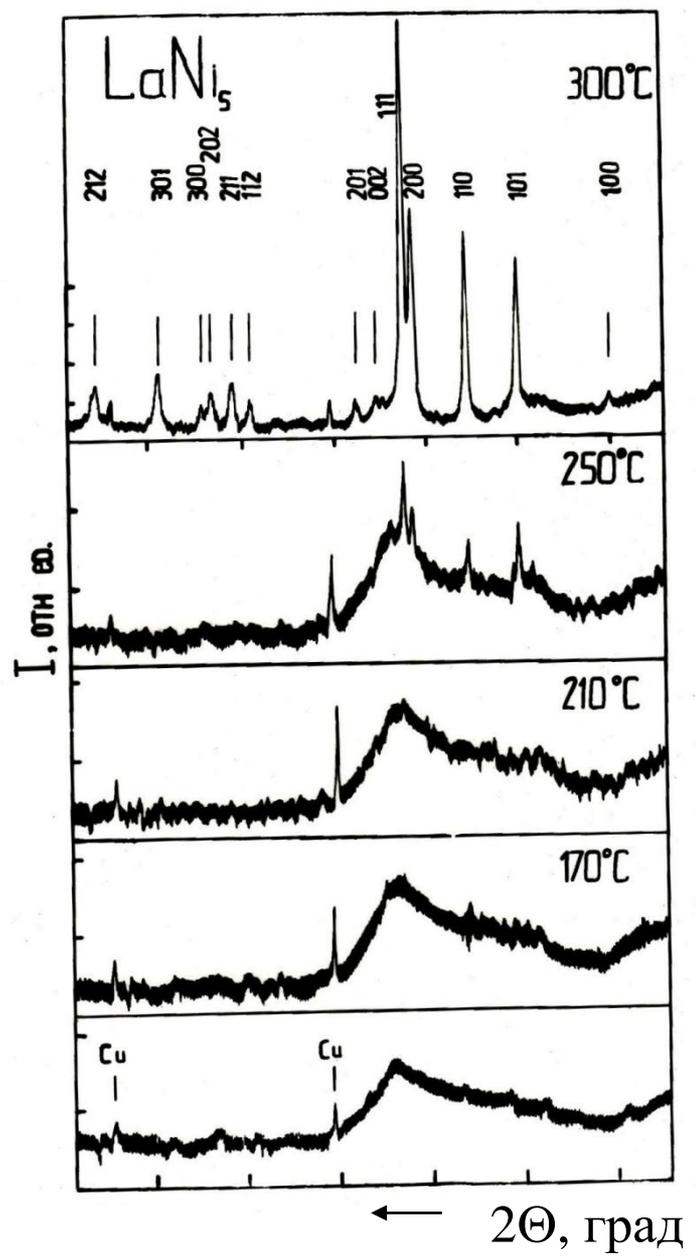
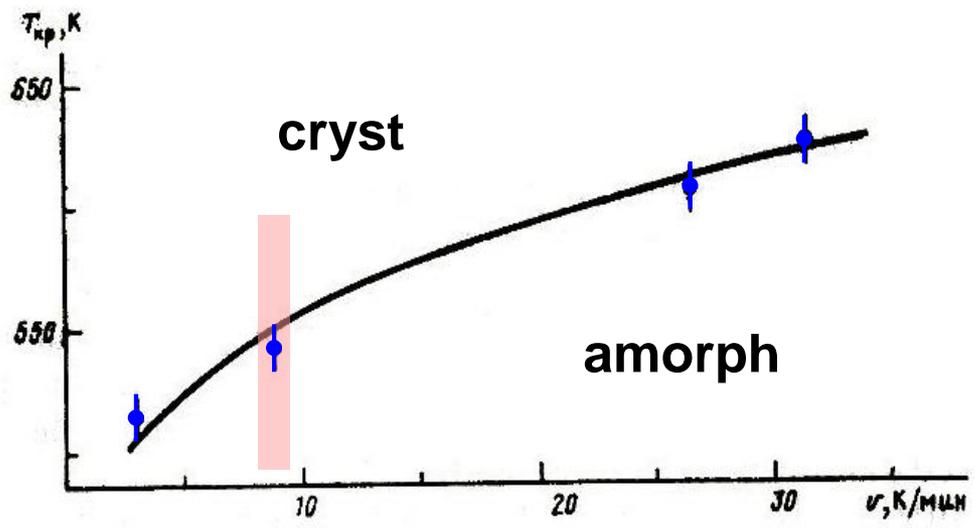


(ИАЭ им И.В. Курчатова)

Структурная релаксация аморфного $(La,Pr)_{0.17}Ni_{0.83} / RENi_5$



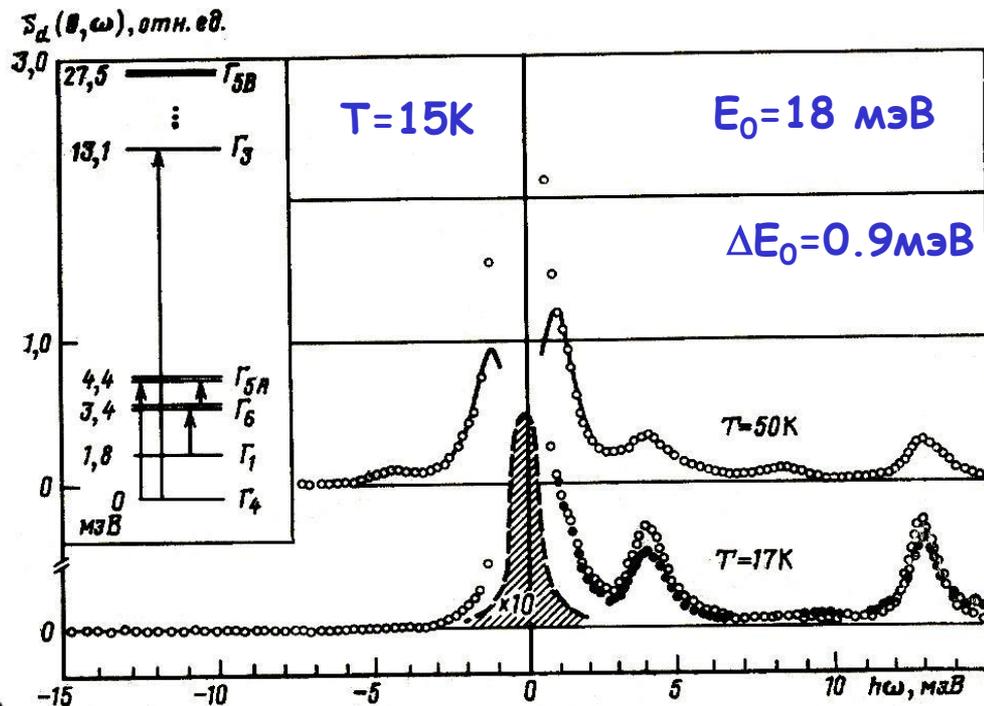
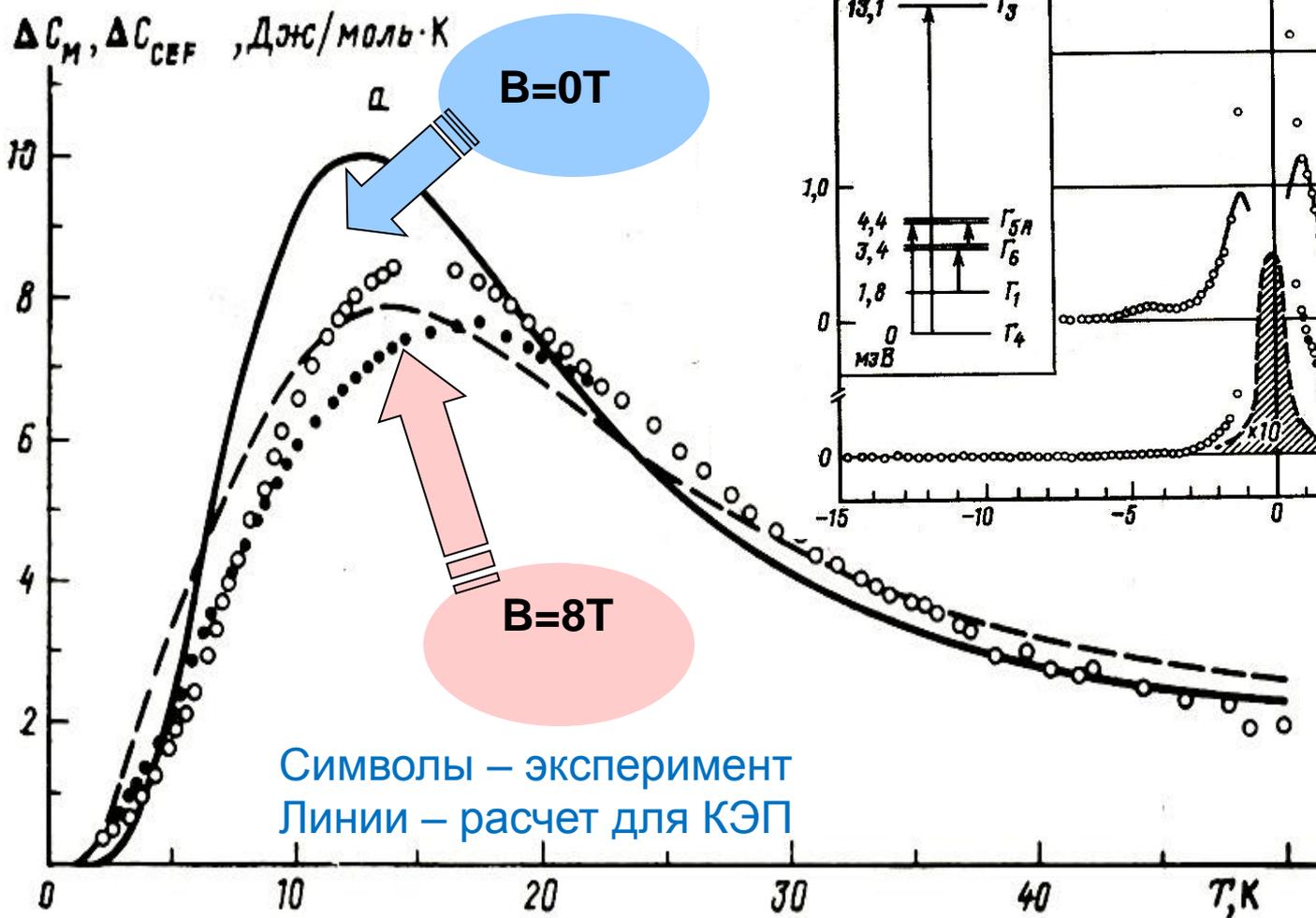
Прямой переход аморфное – кристаллическое состояние при нагреве



Свойства кристаллического $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$ (PrNi_5)

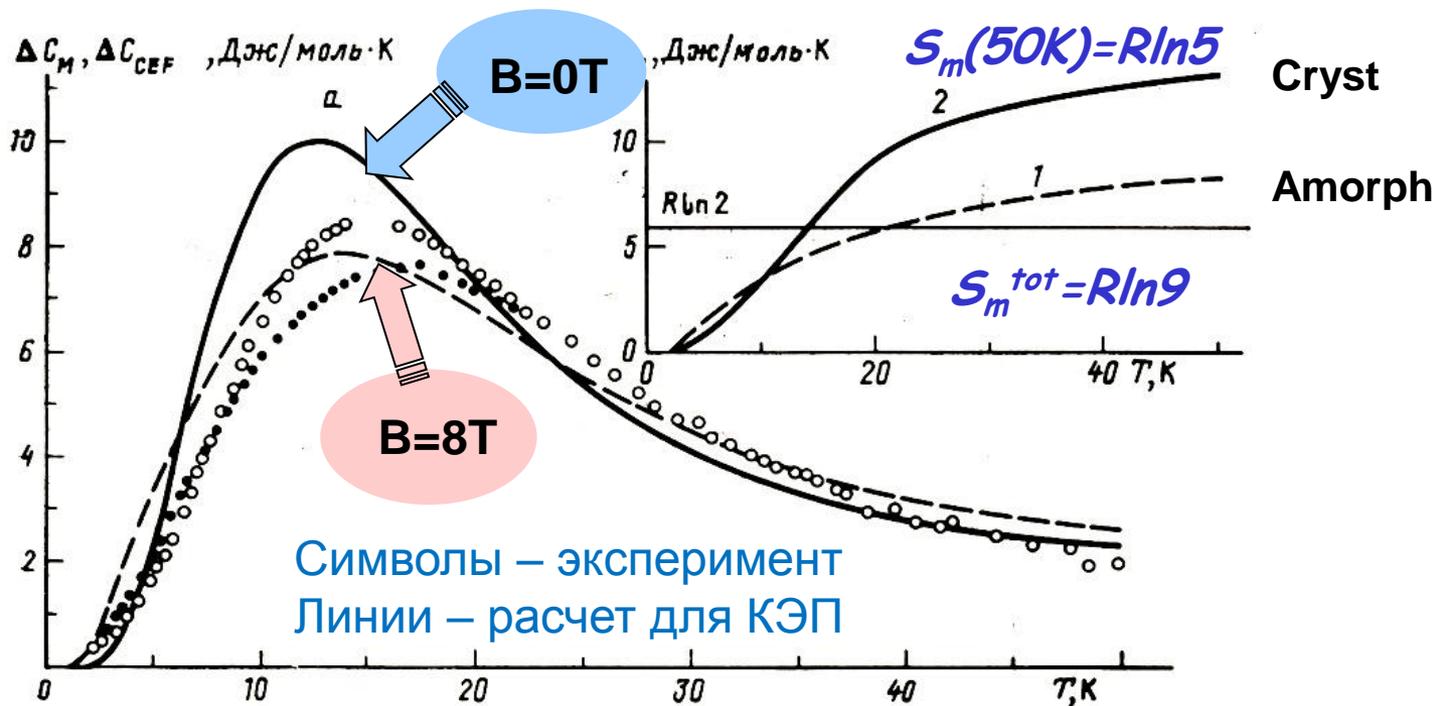
Магнитная теплоемкость

Спектр магнитного рассеяния нейтронов

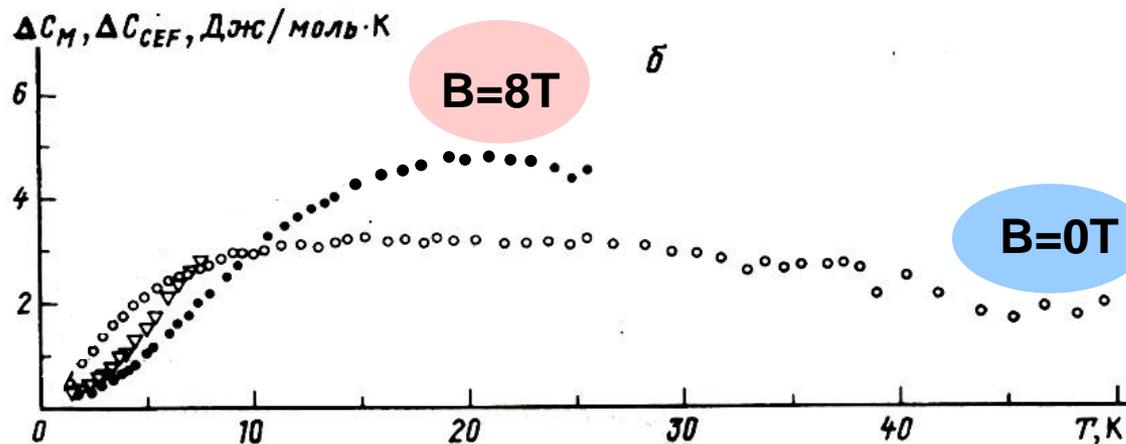


Влияние аморфизации на теплоемкость $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$

Crystall



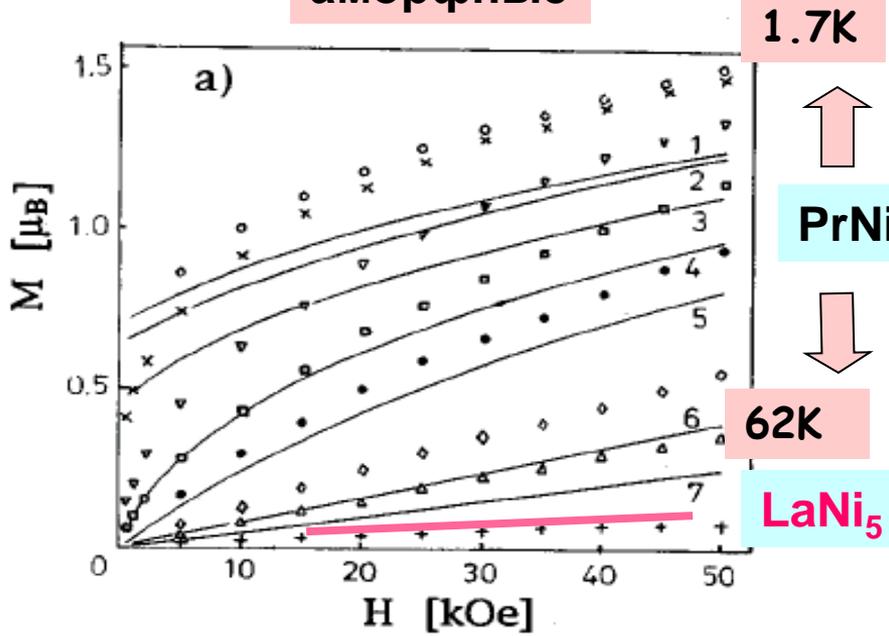
Amorph.



Электронный спектр:
- распределен.
- непрерывен
вблизи 0

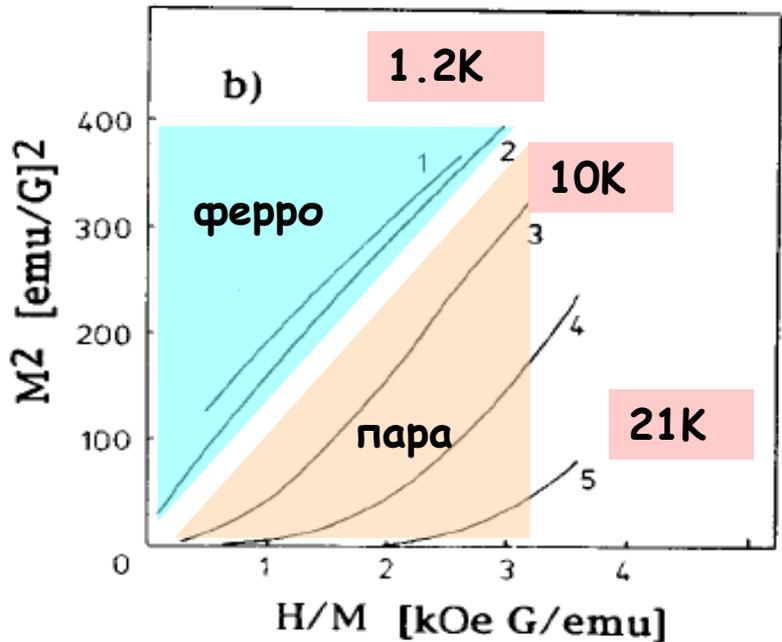
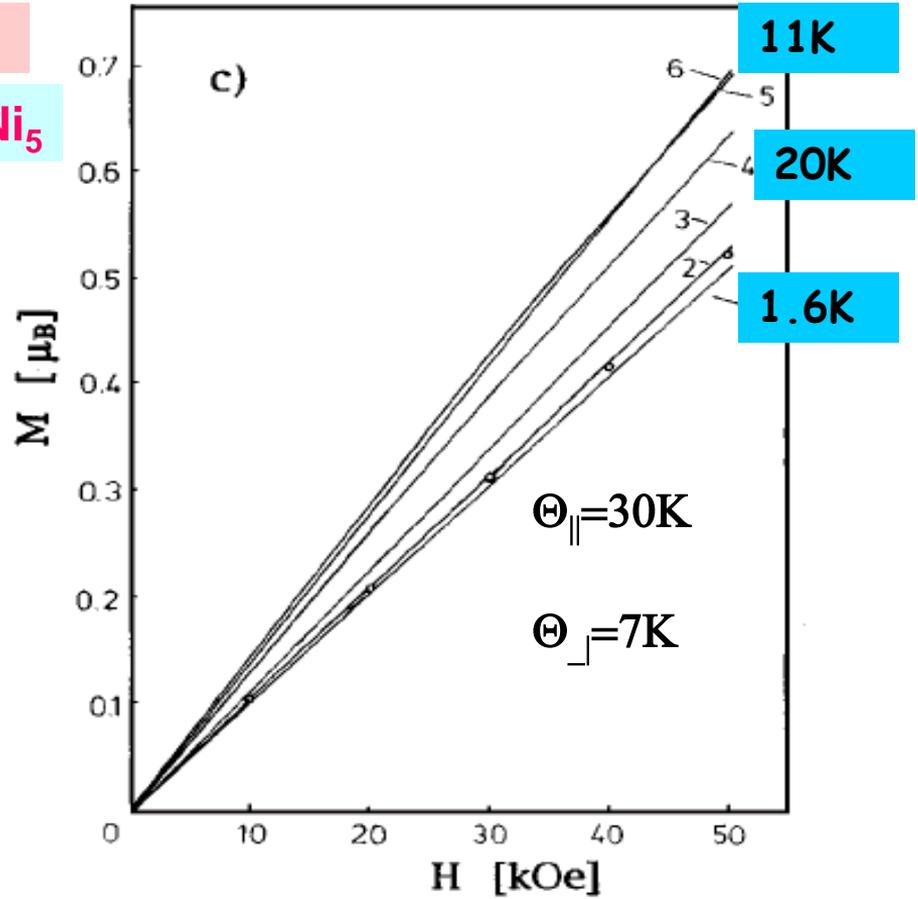
Магнитные свойства $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$

аморфные



- Резкий рост м.м. иона Pr
 «Размораживание» магнитного момента и упорядочение при аморфизации
 -нелинейность при низких T ($<10\text{K}$)
 -наличие магнитных корреляций!

Кристаллич. PrNi_5

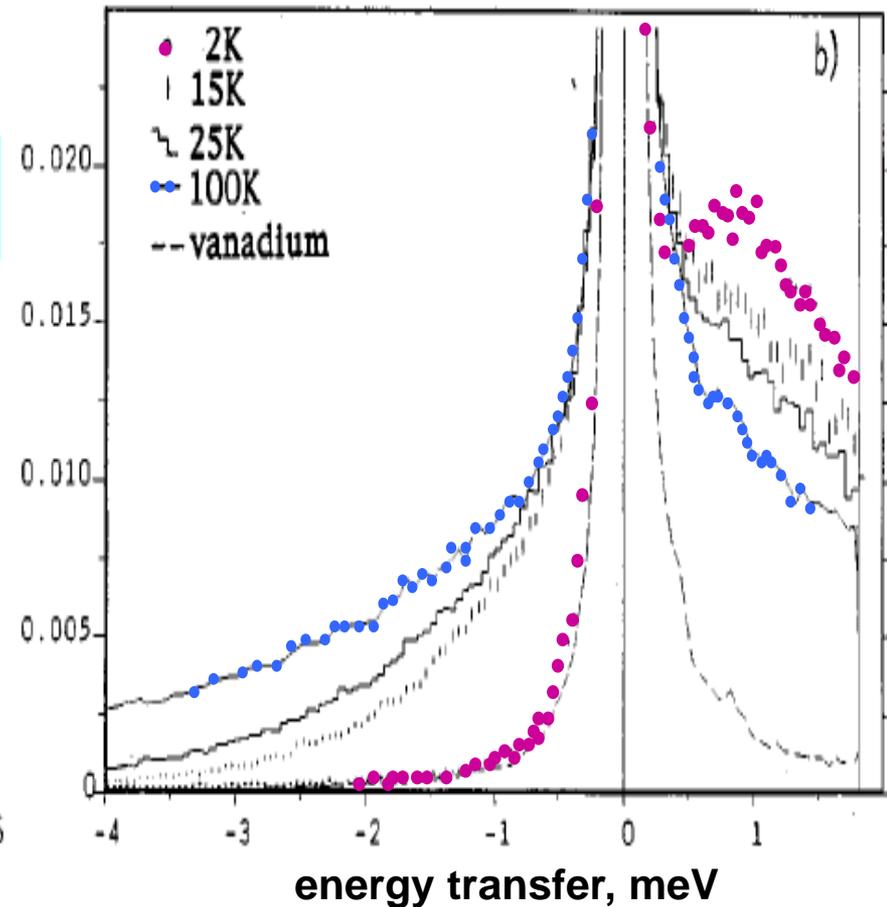
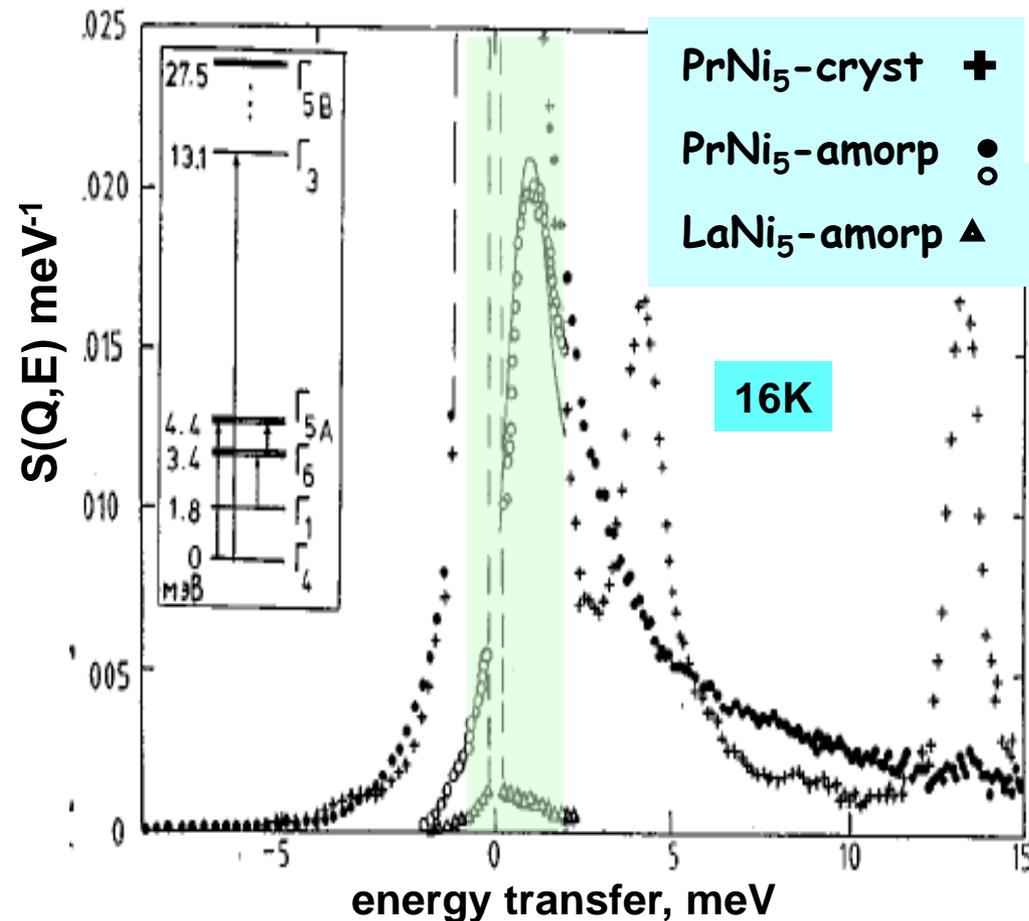


Нейтронная спектроскопия f-электронных состояний в «КЭП» $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$

IN4: $E_0=18$ meV
 $\Delta E_0=0.9$ meV

Experiments at ILL

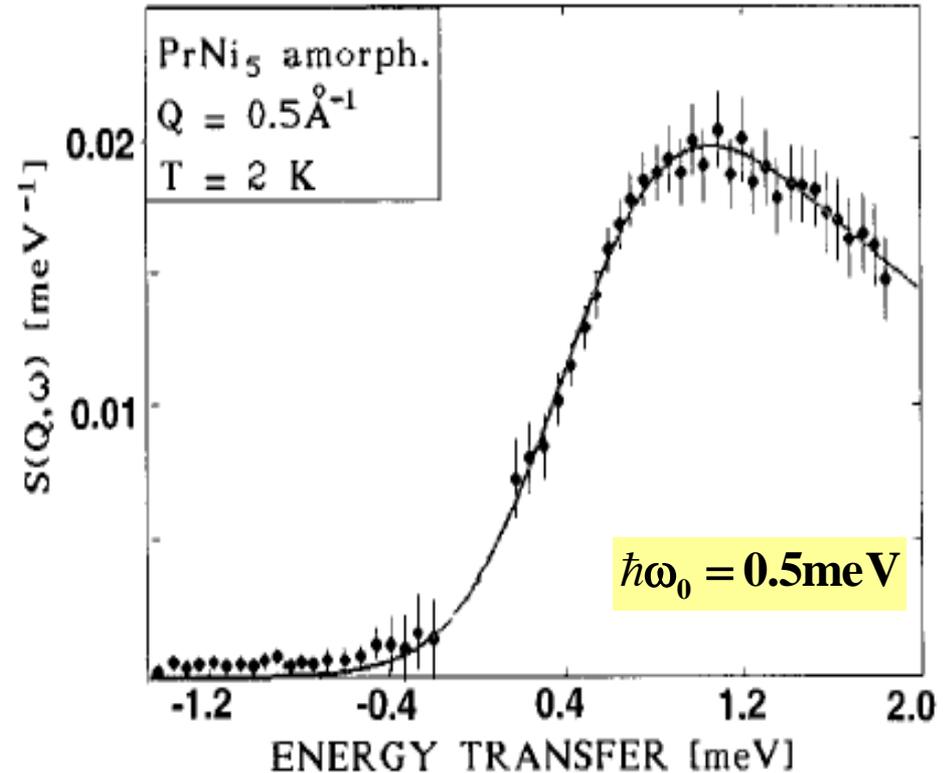
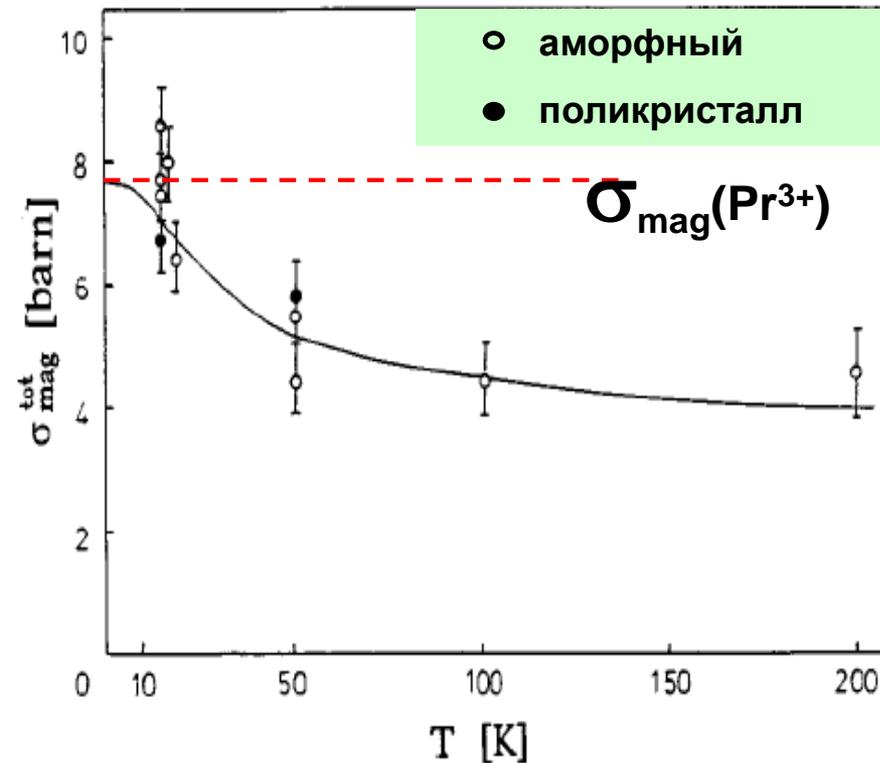
IN6: $E_0=3.1$ meV
 $\Delta E_0=0.1$ meV
 $Q=0.5\dots 2$ \AA^{-1}



Особенности нейтронных спектров $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$ в аморфном и кристаллическом состояниях

$$S(\omega, Q, T) \Rightarrow \frac{\hbar\omega}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} \cdot \frac{(\Gamma/2)}{(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

$$\sigma_{\text{mag}} = \sum_{\omega} \{S(\omega > 0, Q, T)\}$$



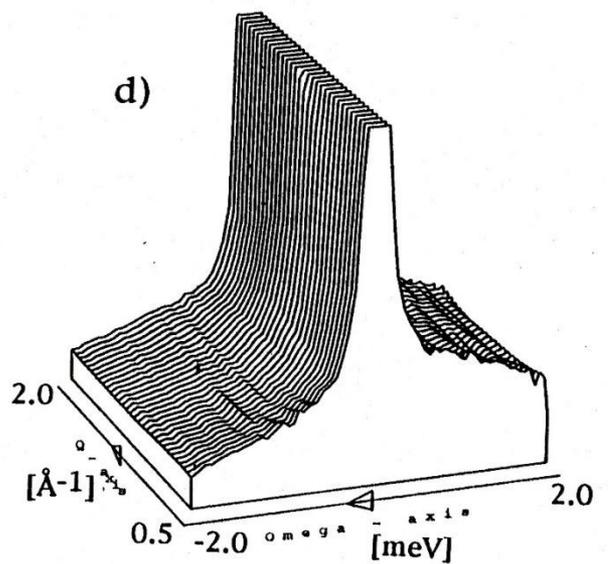
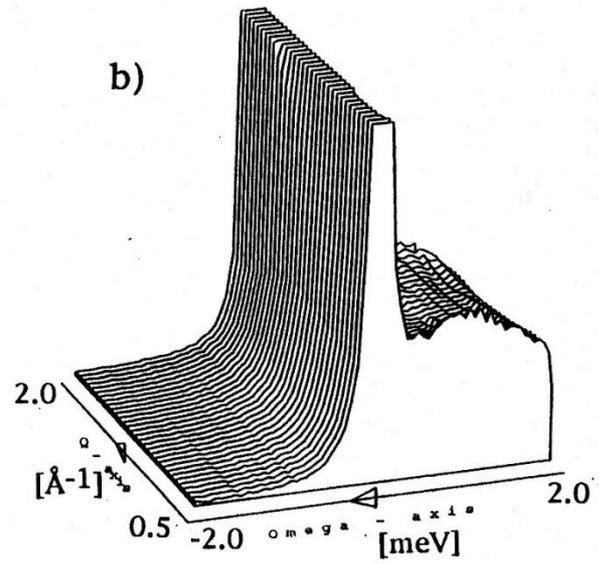
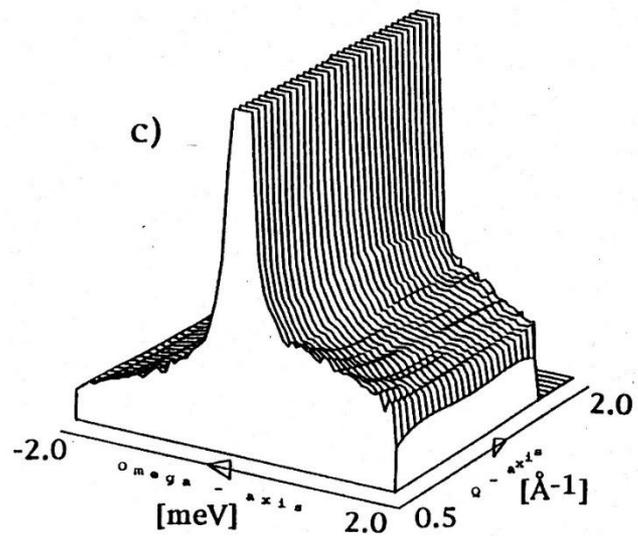
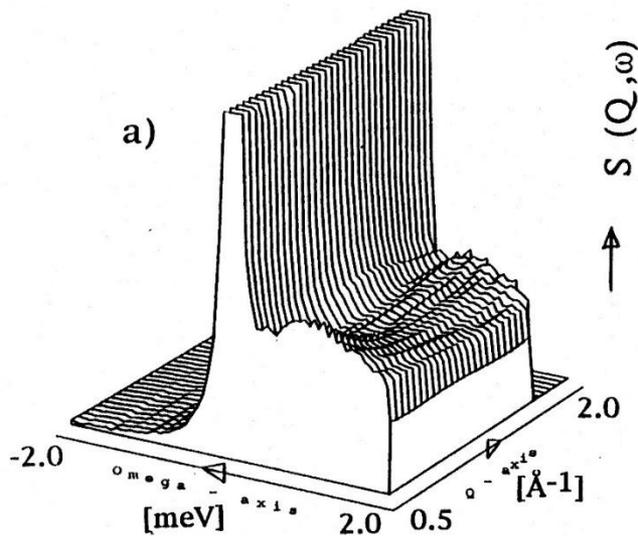
В аморфной фазе есть «эффекты КЭП»

Распределение состояний КЭП неоднородно по энергии в аморфном состоянии: спектр f-электронов разумно соотносится с теплоемкостью

Нейтронные спектры аморфного $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$ в E-Q координатах

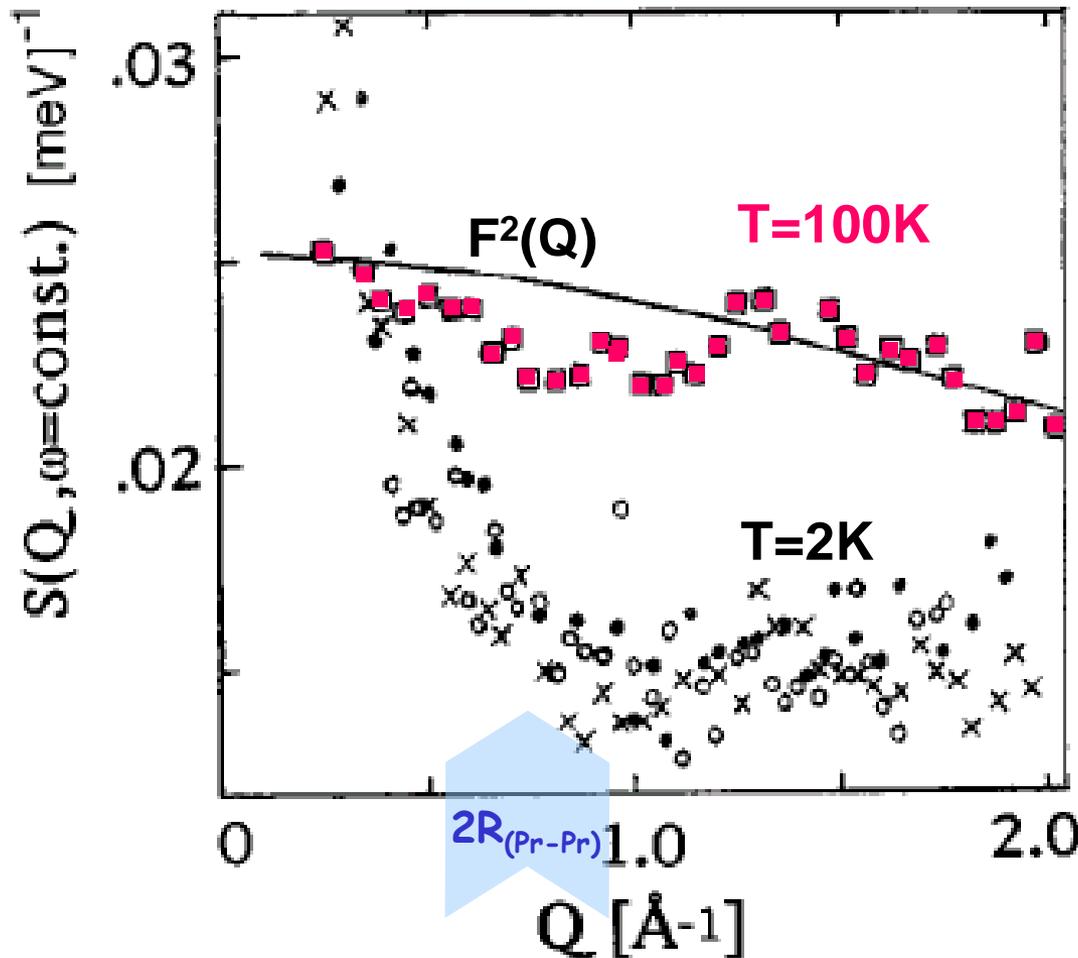
T=2K

T=25K



Усиление магнитных корреляций в аморфном $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$

Для поликристалла $\Theta > 0$, т.е. корреляции ферромагнитные, ~30...50% от необходимой для упорядочения величины



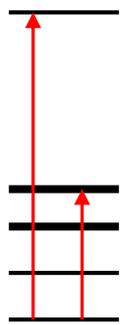
Q-зависимость при $\hbar\omega = \text{const}$

- $\hbar\omega = 1.5 \text{ meV}$
- $\hbar\omega = 0.8 \text{ meV}$
- × $\hbar\omega = 0.5 \text{ meV}$
- $\hbar\omega > 0.2 \text{ meV}$

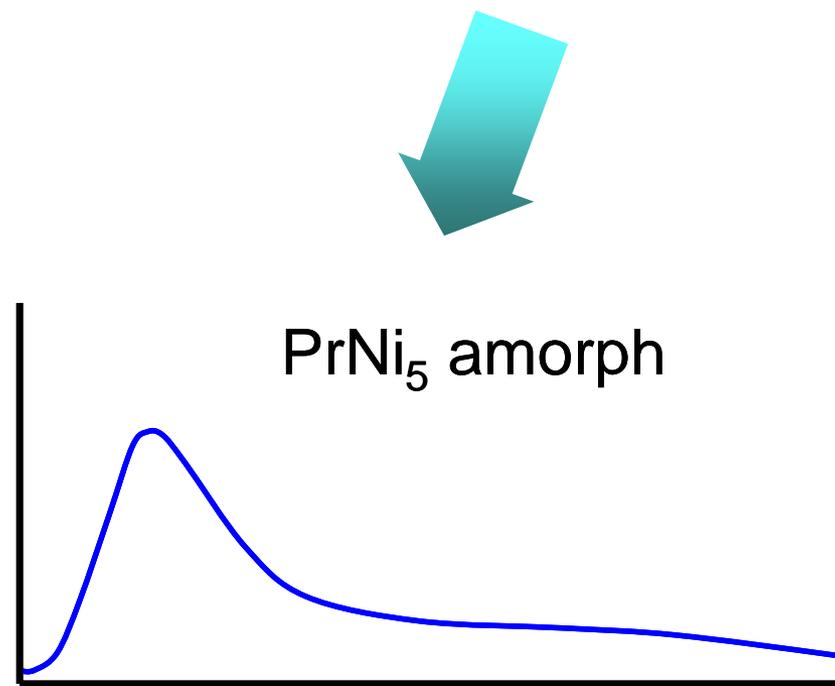
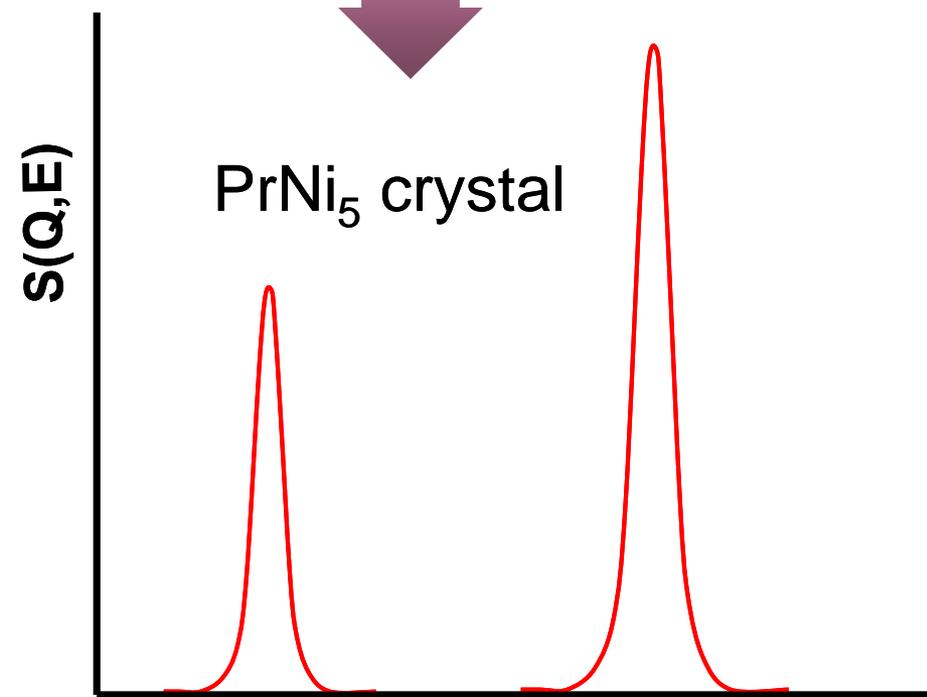
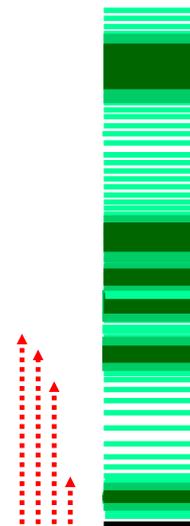
В результате аморфизации и радикального изменения характера расщепления в «КЭП» формируется неоднородное ФМ основное состояние

Попробуем представить, какие структурные изменения минимально-необходимы для наблюдаемой перестройки физических свойств PrNi_5 ?

Неупругое магнитное рассеяние нейтронов

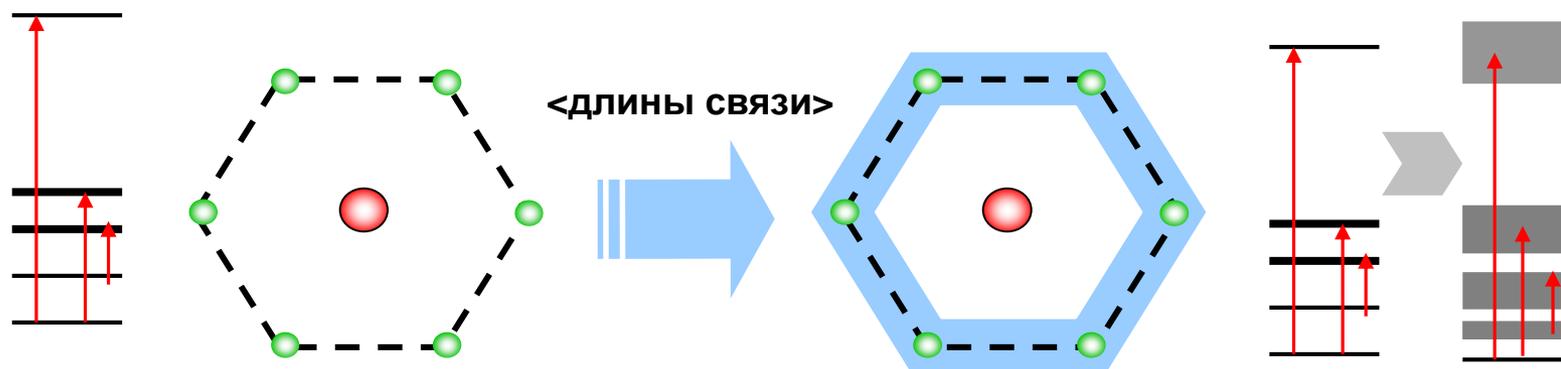


Неупругое рассеяние нейтронов - ключ к пониманию микроскопической природы качественной перестройки свойств PrNi_5 при аморфизации

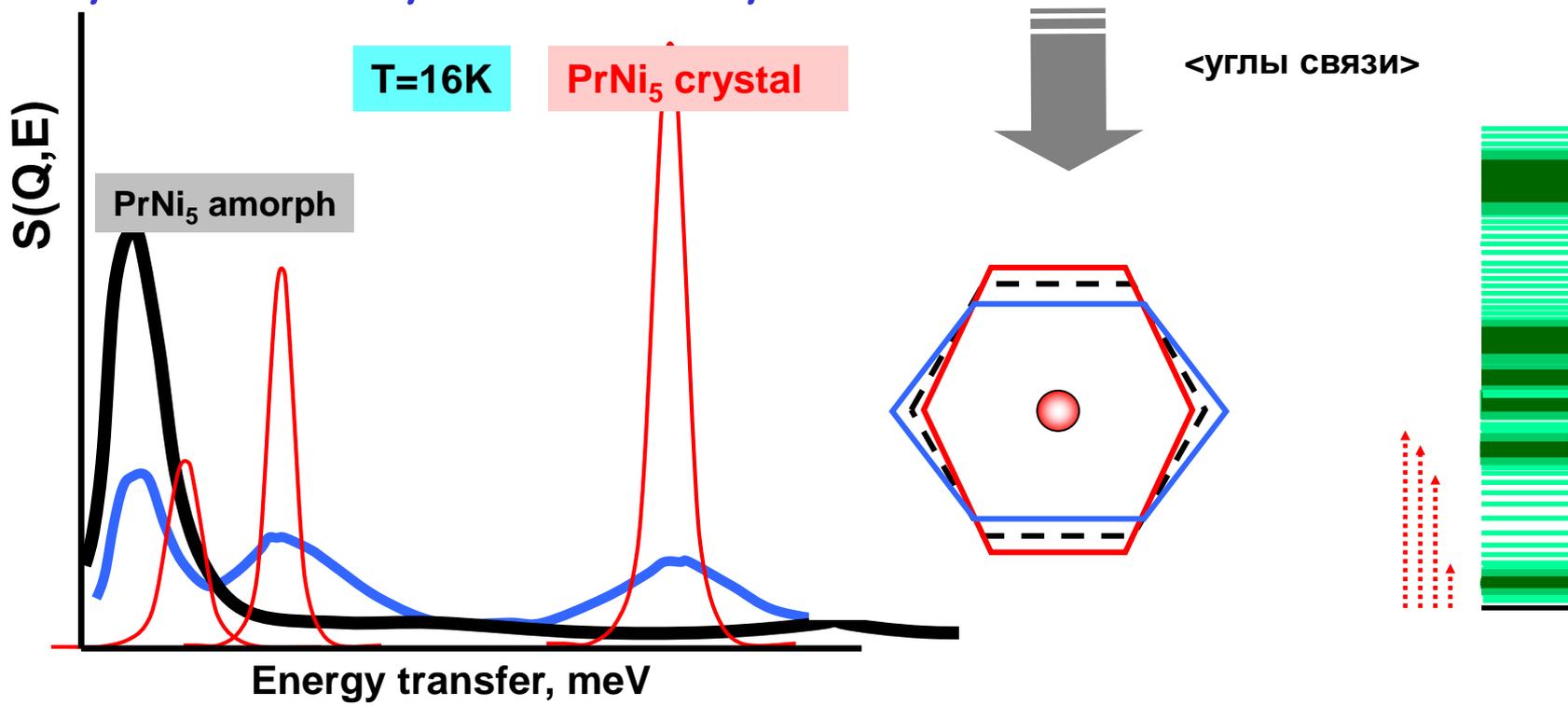


Energy transfer, meV

Влияние различных видов разупорядочения на расщепление основного мультиплета Pr^{3+} в КЭП



Спектр магнитного рассеяния нейтронов



Модель для учета локального разупорядочения в эффектах КЭП

$$\mathbf{H}_{\text{CF}} = \mathbf{H}_{\text{CF}}^{\text{hex}} = \mathbf{B}_2^0 \mathbf{O}_2^0 + \mathbf{B}_4^0 \mathbf{O}_4^0 + \mathbf{B}_6^0 \mathbf{O}_6^0 + \mathbf{B}_6^6 \mathbf{O}_6^6$$

$\langle \text{bond length} \rangle \Rightarrow \Delta(\text{RDF}) \sim 0.35 \text{ \AA} \Rightarrow (\langle a \rangle + \langle c \rangle)_{\text{PrNi5 lattice}}$

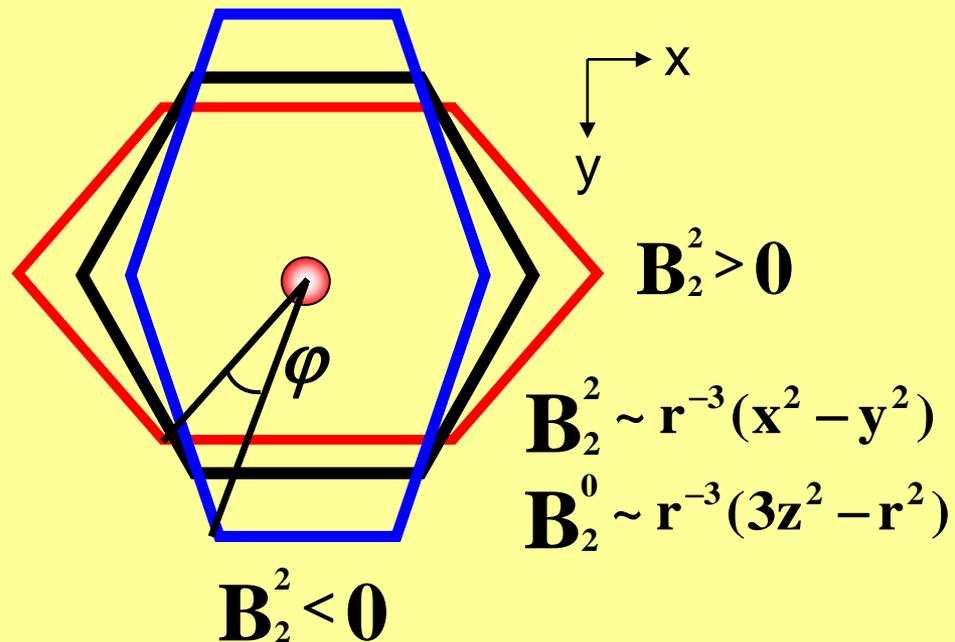
$$S(E) = \langle S(E) \rangle_{a,c}$$

Lowering the symmetry: full orthorhombic \mathbf{H}_{CF} is replaced in calculations by “reduced” one:

$$\mathbf{H}_{\text{CF}} = \mathbf{H}_{\text{CF}}^{\text{hex}} + \mathbf{B}_2^2 \mathbf{O}_2^2$$

$\langle \text{bond angles} \rangle \Rightarrow -|\mathbf{B}_2^0| < \mathbf{B}_2^2 < |\mathbf{B}_2^0|$

$$S(E) = \langle \langle S(E) \rangle_{a,c} \rangle_{B_2^2}$$



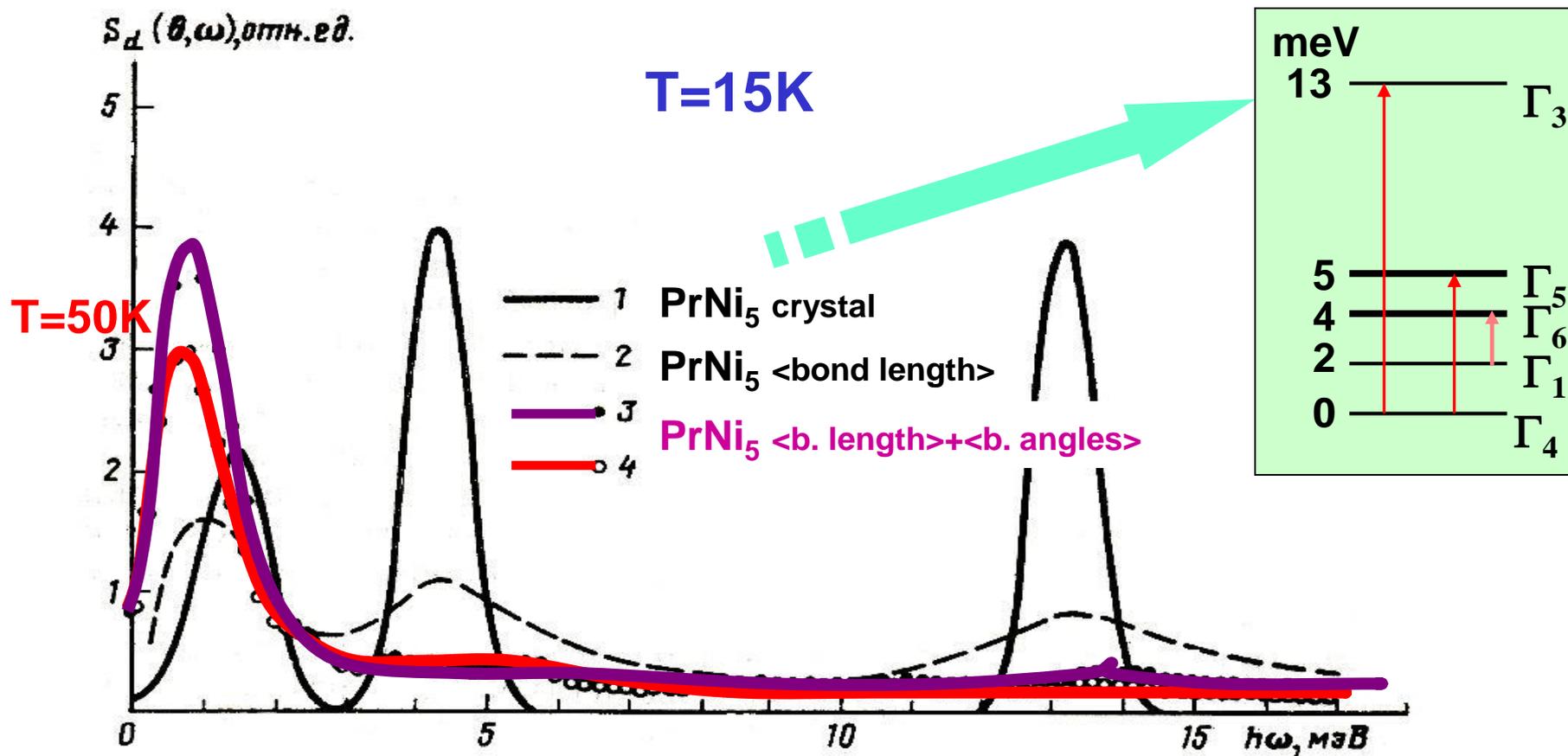
Разумное соответствие с экспериментом

$$|\mathbf{B}_2^2| \sim 0.5 \text{ meV}$$

$$\Delta\varphi \sim 3 \dots 5^\circ$$

$$\Delta(\text{RDF}) \sim 0.35 \text{ \AA}$$

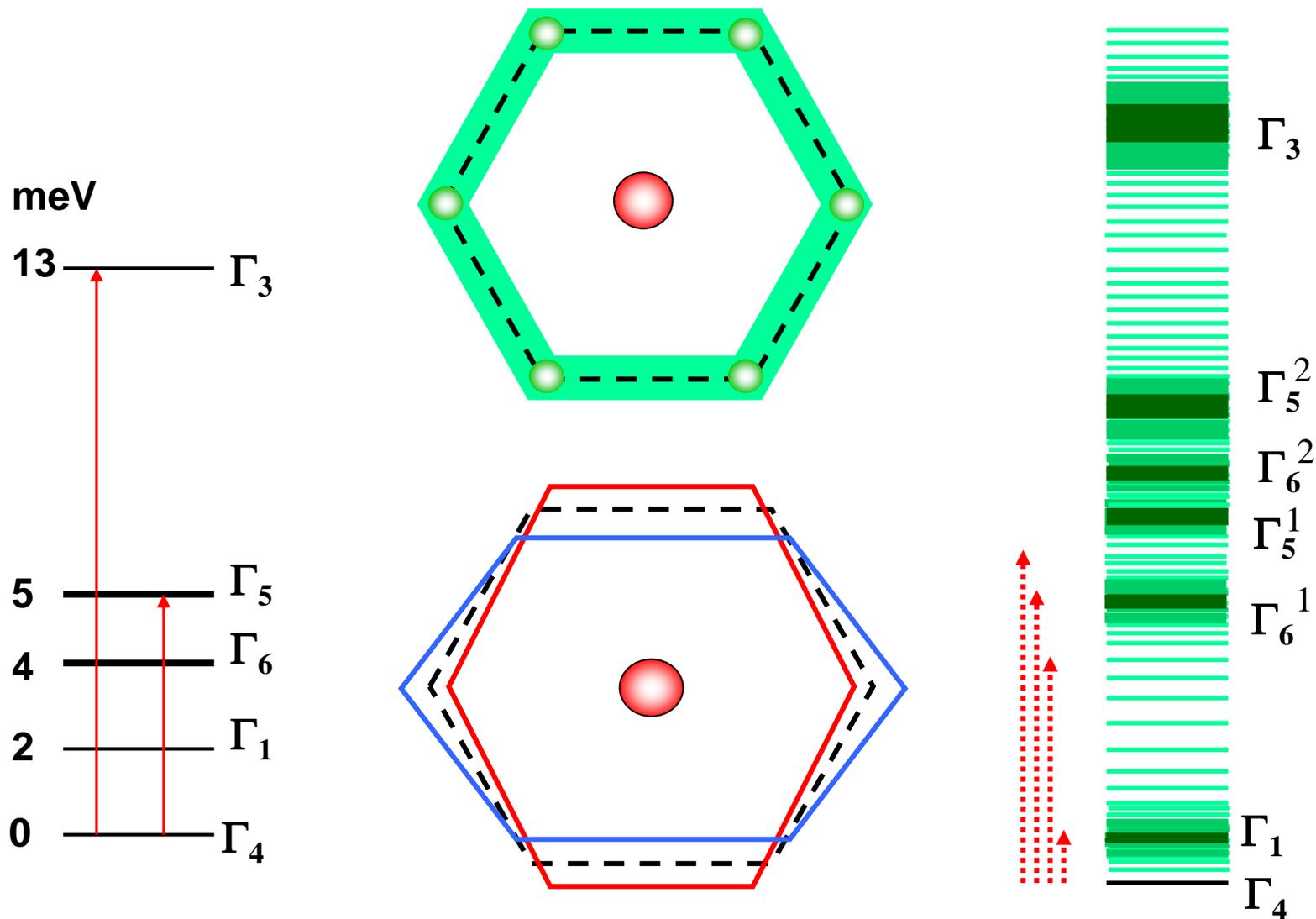
Модельные расчеты спектра магнитного рассеяния нейтронов



$$\sigma_{\langle \text{bond length} \rangle} = 0.35 \text{ \AA}$$

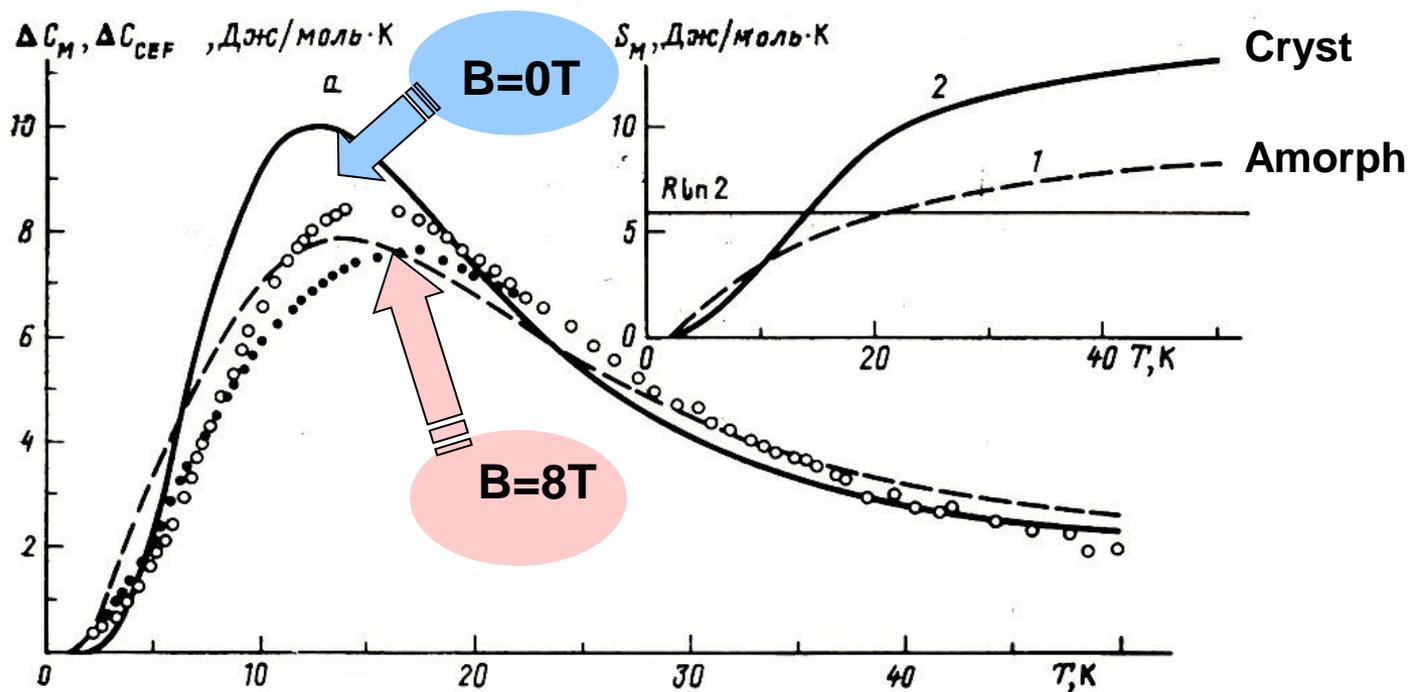
$$\Delta\varphi \sim 3 \dots 5^\circ$$

Аморфизация и расщепление в КЭП

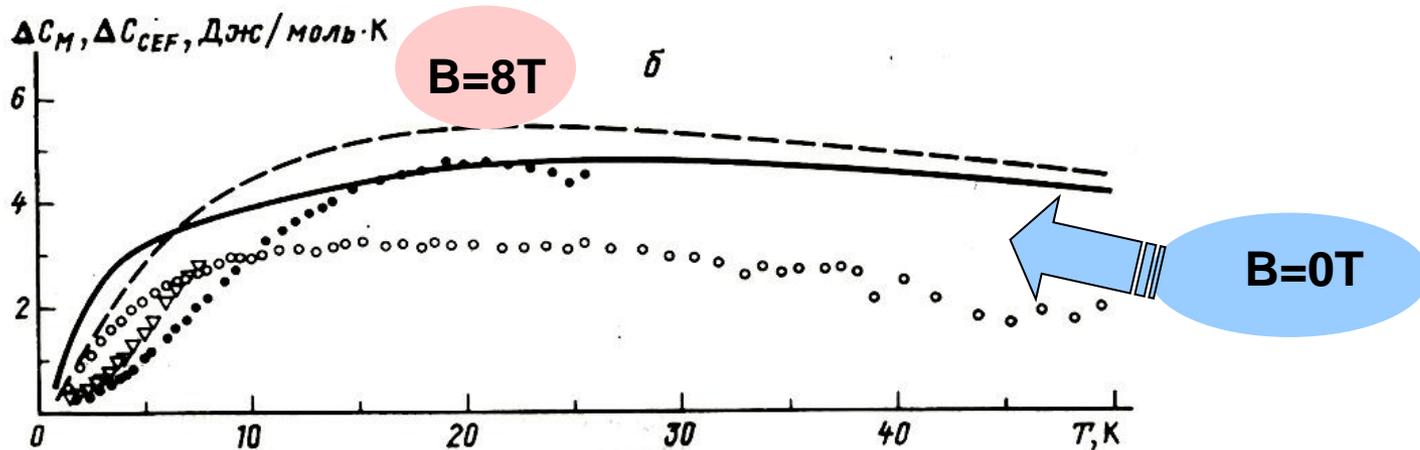


Влияние аморфизации на теплоемкость $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$

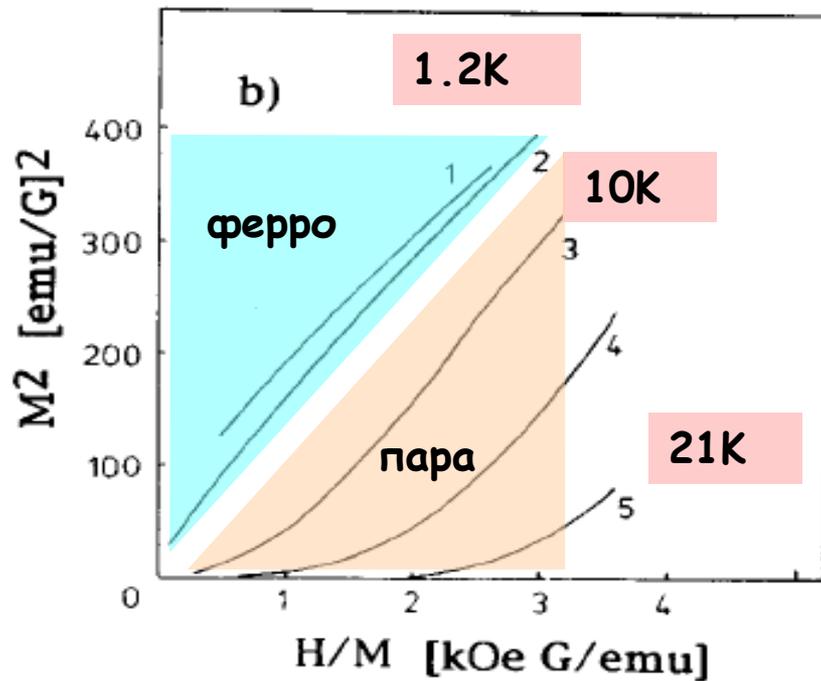
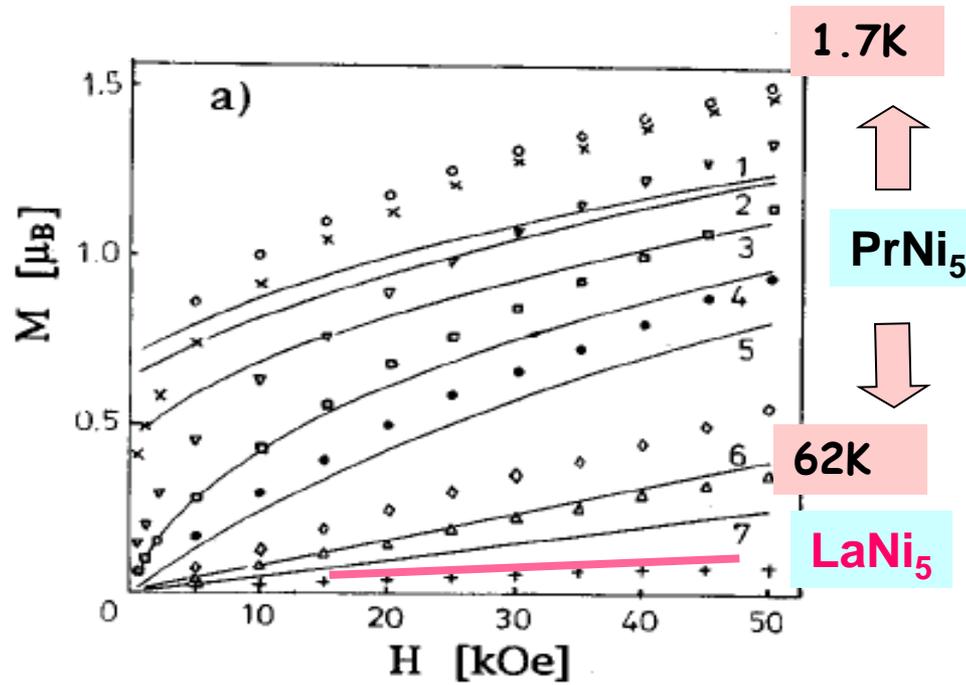
Crystall



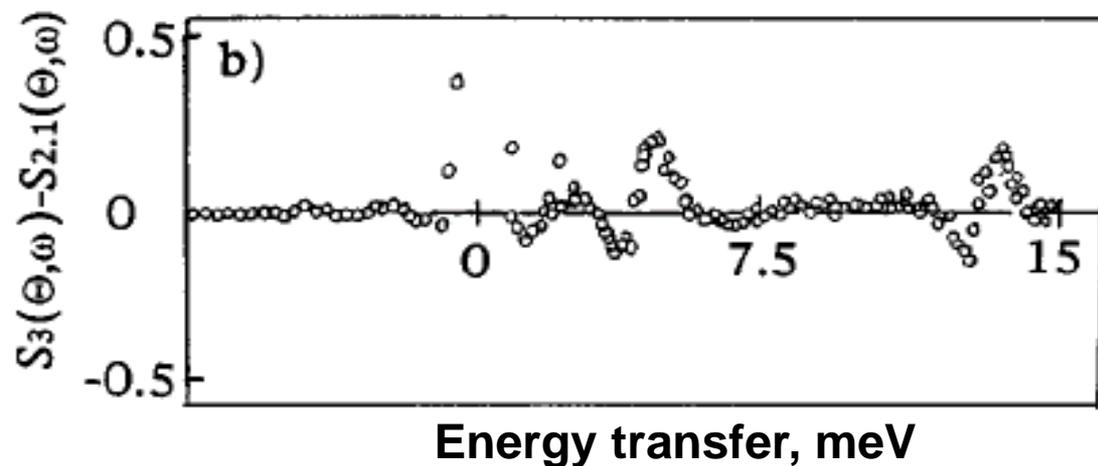
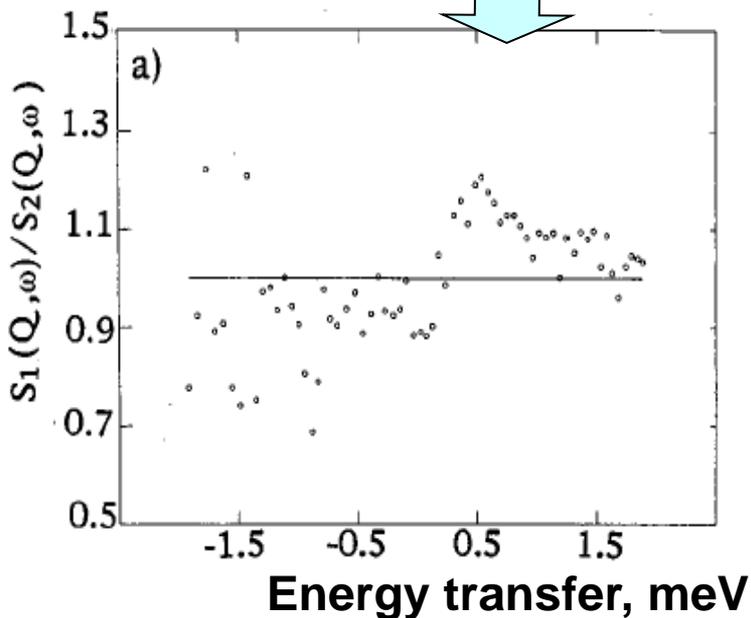
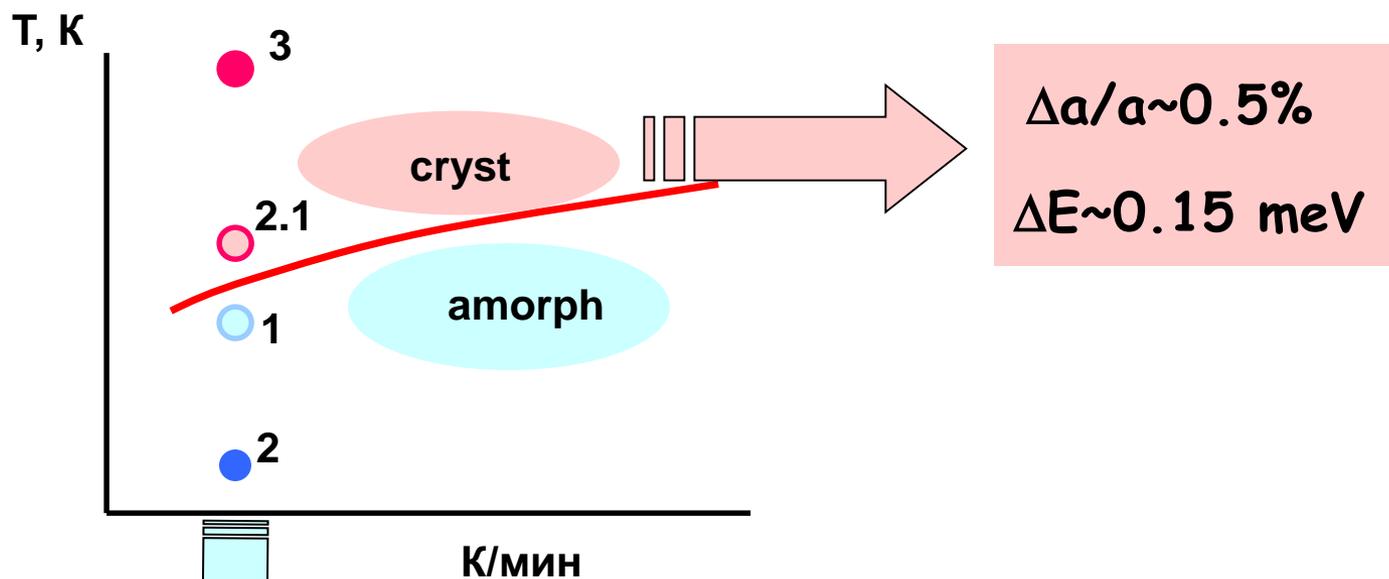
Amorph.



Магнитные свойства аморфного $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$



Структурная релаксация в аморфном и кристаллическом состояниях $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$

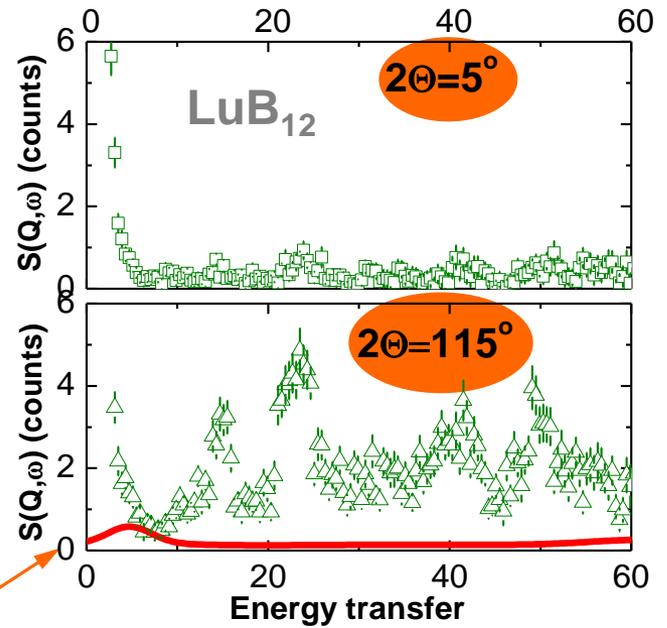
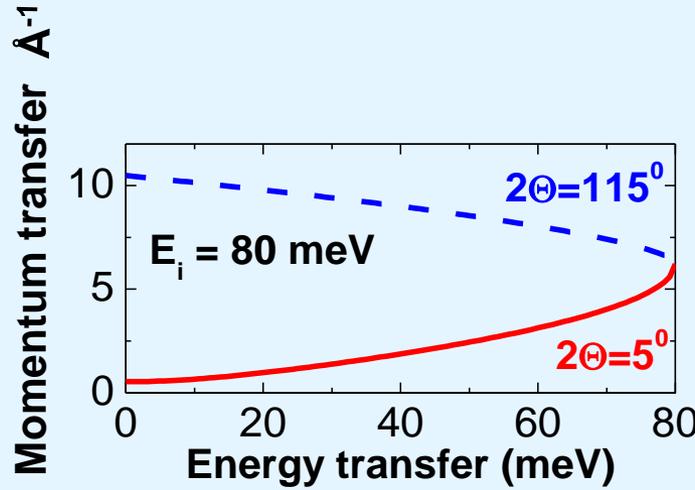
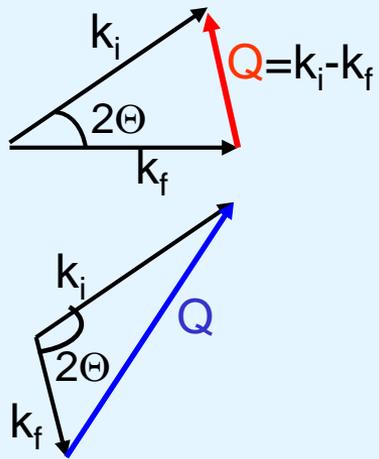


Основные результаты

- между аморфной (А) и кристаллической (К) фазами $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$ имеются качественные различия физических свойств, определяемые изменением спектра состояний f-электронов (теплоёмкость, ФМ-корреляции...);
- тем не менее, аморфизация не приводит к полному «размытию» спектра состояний в локальном «кристаллическом поле» - сохраняется определенная структура;
- наблюдается ряд особенностей структурной релаксации как в А- так и в К- фазах $\text{Pr}_{0.17}\text{Ni}_{0.83}$:
 - резкий (по температуре, $\Delta T \sim 10 - 2 T_{\text{cryst}}$) переход между этими состояниями,
 - «гомогенизация» структуры А-фазы вблизи T_{cryst} ,
 - ближайшие расстояния между атомами в А-фазе немного меньше (на $\sim 0.5\%$), чем в равновесной К-фазе
- наблюдаемые эффекты удастся понять на основе модели «деформированного кристалла», предполагающей разброс как длин межатомных «связей», так и их ориентаций;

Благодарю за внимание

Выделение магнитной составляющей из экспериментальных спектров НРН поликристаллического образца (спектрометр по времени пролета)



Фононная составляющая

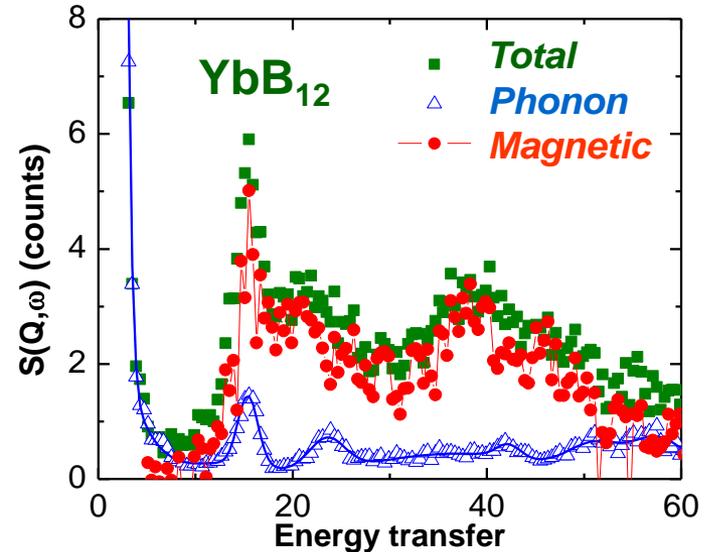
$N+M$ = образец с f -электронами

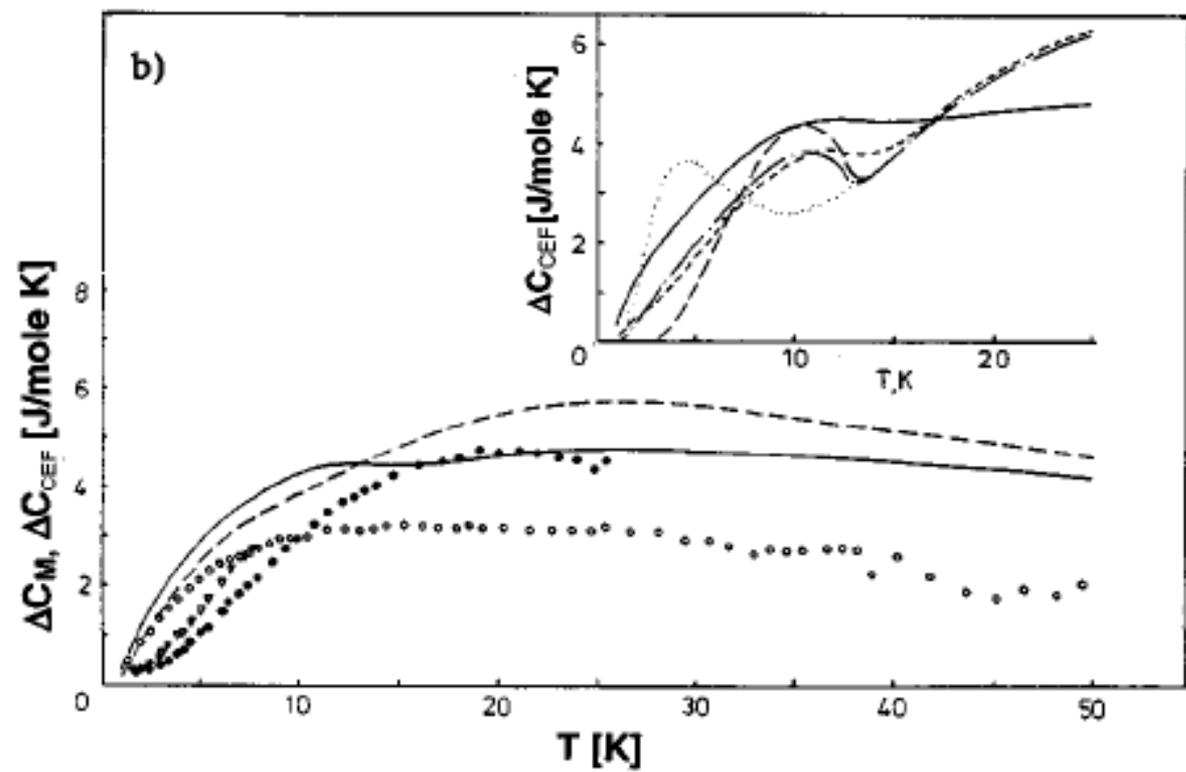
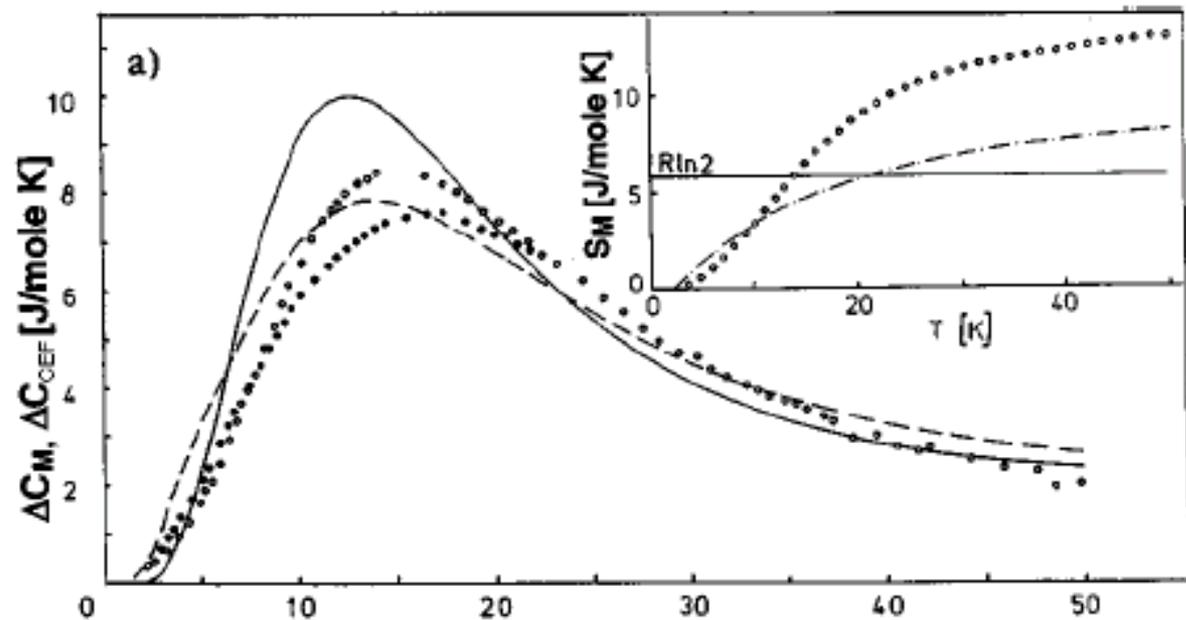
N = немагнитный аналог (La, Lu, Y...)

$$\frac{S_{M+N}^{Ph}(\Theta^{Low}, \omega)}{S_{M+N}(\Theta^{High}, \omega)} = \frac{S_N(\Theta^{Low}, \omega)}{S_N(\Theta^{High}, \omega)}$$

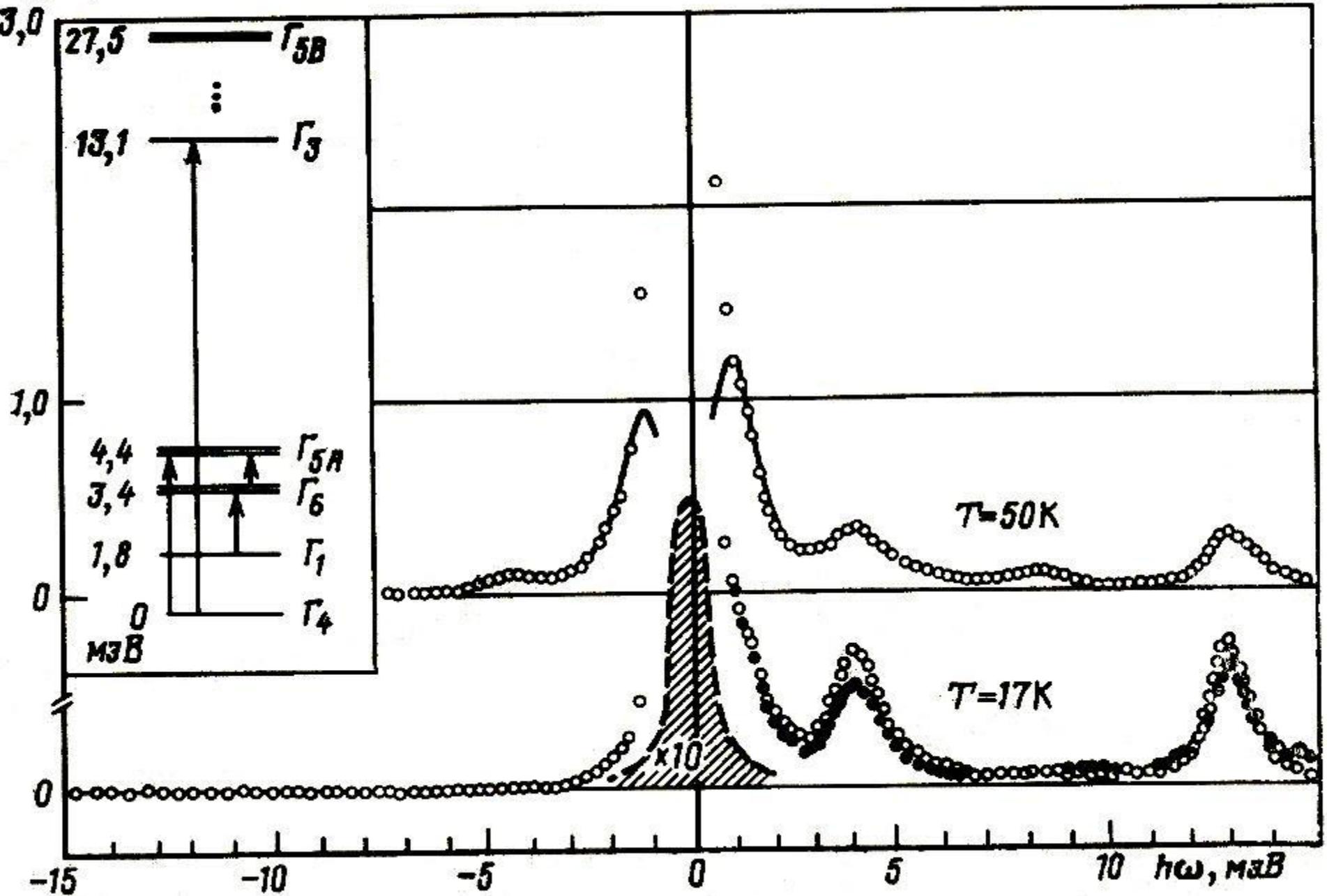
Немагнитный аналог

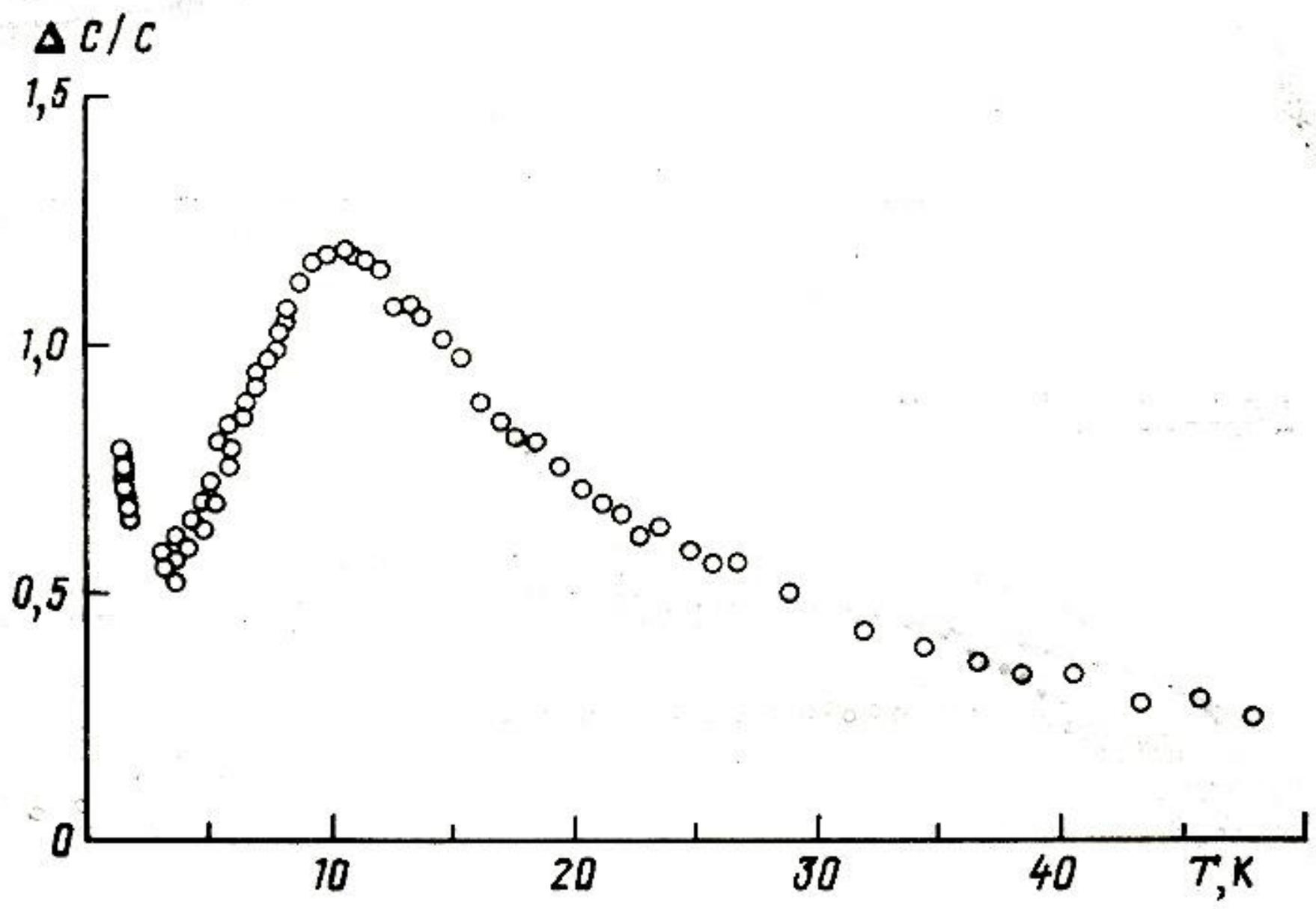
$$S_{M+N}^{phon}(\Theta^{Low}, \omega) = \frac{S_N(\Theta^{Low}, \omega)}{S_N(\Theta^{High}, \omega)} S_{M+N}(\Theta^{High}, \omega)$$





$S_d(\theta, \omega)$, отн. ед.

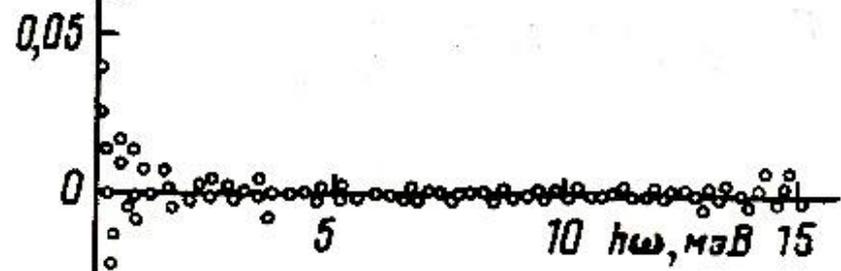




$S_d(\theta, \omega), 1/\text{мэВ}$

- 1
- 2
- △ 3
- 4

$DS(\theta, \omega)$



0,020

0,015

0,010

0,005

0

-5

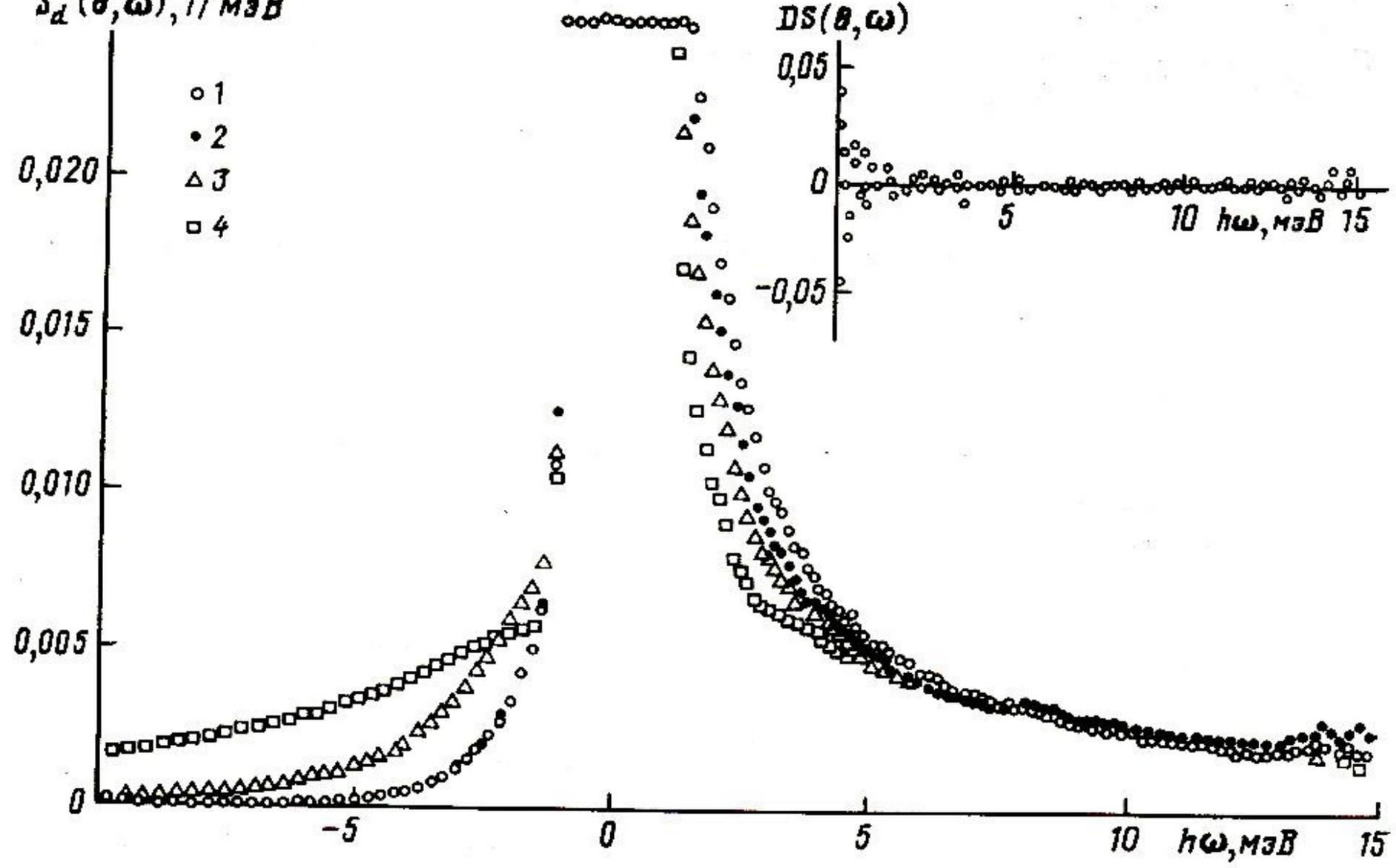
0

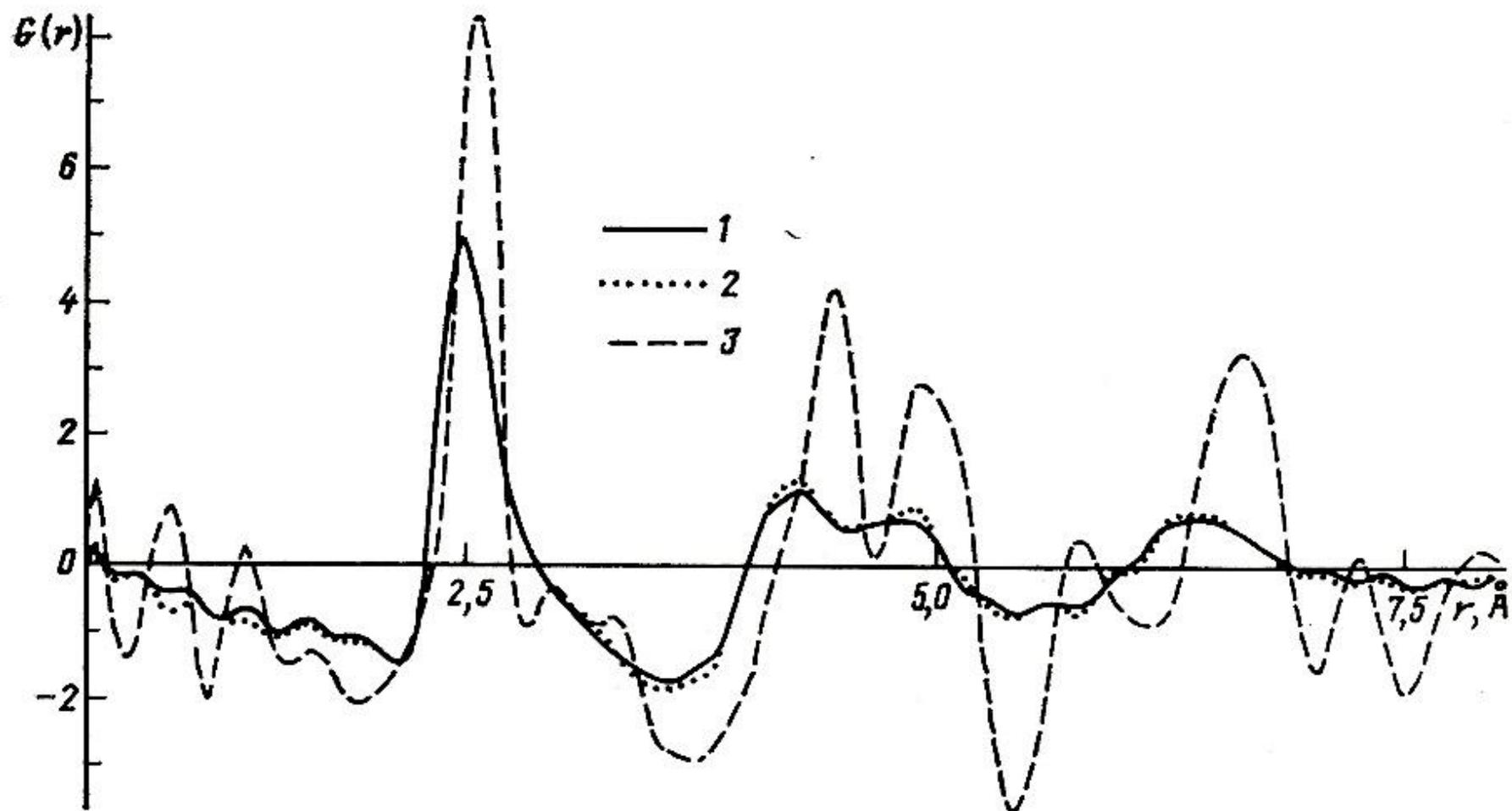
5

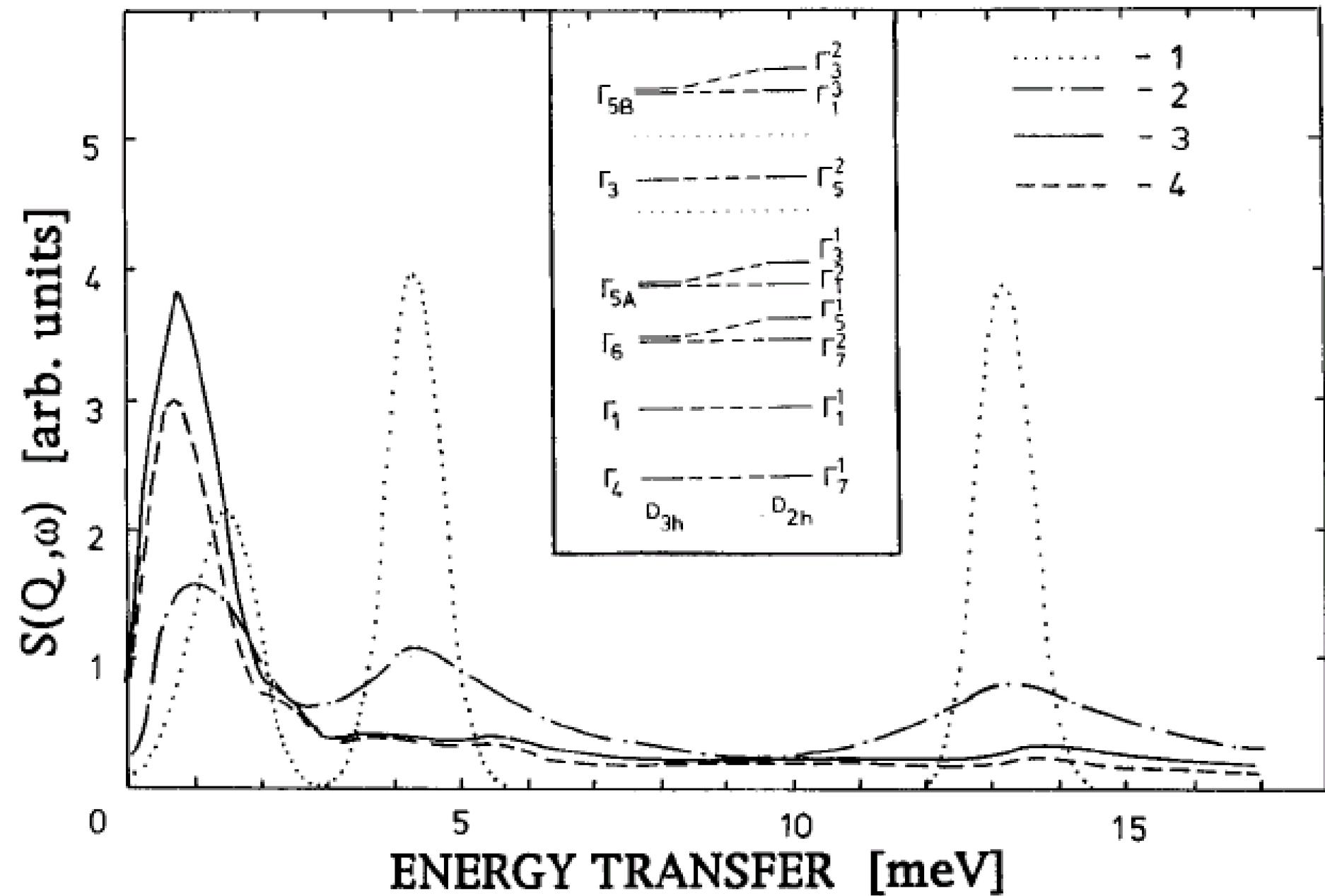
10

15

$h\omega, \text{мэВ}$







Нейтронные спектры кристаллических РЗ-систем (СКЭС)

