

III. Einkristalldiffraktion

A) nukleare Strukturen

- I. Prinzipien der Einkristalldiffraktion**
- II. Diffraktometer-Typen**
- III. „high impact“ Beispiele**



III.I. Prinzipien der Einkristalldiffraktion

-von Pulverdiffraktion kennt man die Metrik und (Neutronen) auch Struktur

Wann braucht man Einkristalldiffraktion ?

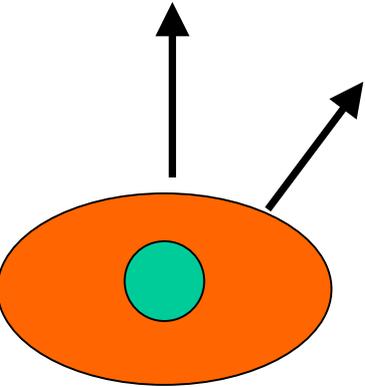
- bessere Präzision (insbesondere bei großen Zellen !)
 - organische Verbindungen
 - große Moleküle
 - Wasserstoff-Positionen
- (anharmonische) anisotrope Temperaturfaktoren
- strukturelle Verzerrungen (schwache Überstruktureflexe)

Nachteile :

- Einkristalldiffraktion benötigt Einkristalle ($\sim 10\text{mm}^3$)
- Messung und Auswertung ist aufwendiger !
 - typisch 3-10 Tage pro Messzeit pro Temperaturpunkt

Analyse der integrierten Intensitäten

Intensitäten der Reflexe → komplette Strukturinformation



$$F_G = \int_{\text{Zelle}} dV n(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad n(\mathbf{r})\text{-Streudichte; Strukturfaktor}$$
$$= \sum_j f_j \cdot \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j)$$

$$f_j = \int dV \cdot n_j(\rho) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \rho) \quad \text{Atomformfaktor}$$

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)]$$

- weitere Verschmierung durch thermische Bewegung oder Unordnung

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] * \exp\left(-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle G^2\right)$$

-aber : man misst $F_{(hkl)}^2$ Verlust der Phaseninformation
bei Zentrosymmetrie nur Vorzeichen !!

Analyse der integrierten Intensitäten

- a) Messung von mehreren hundert, tausend, ... Reflex-Intensitäten
- b) Anpassung eines Strukturmodells mit nicht-linearem Fit
bis heute kein „Einkristall-Rietveld“
Anfitten der $I(hkl)$ oder der $|F(hkl)|$

keine apparativen Parameter
viel stabilerer Fit

Programme : unzählige wegen Röntgen-Einkristall-Bestimmung

speziell für Neutronen : PROMETHEUS
Fullprof
Jana

...

simple Einkristallverfahren : Laue

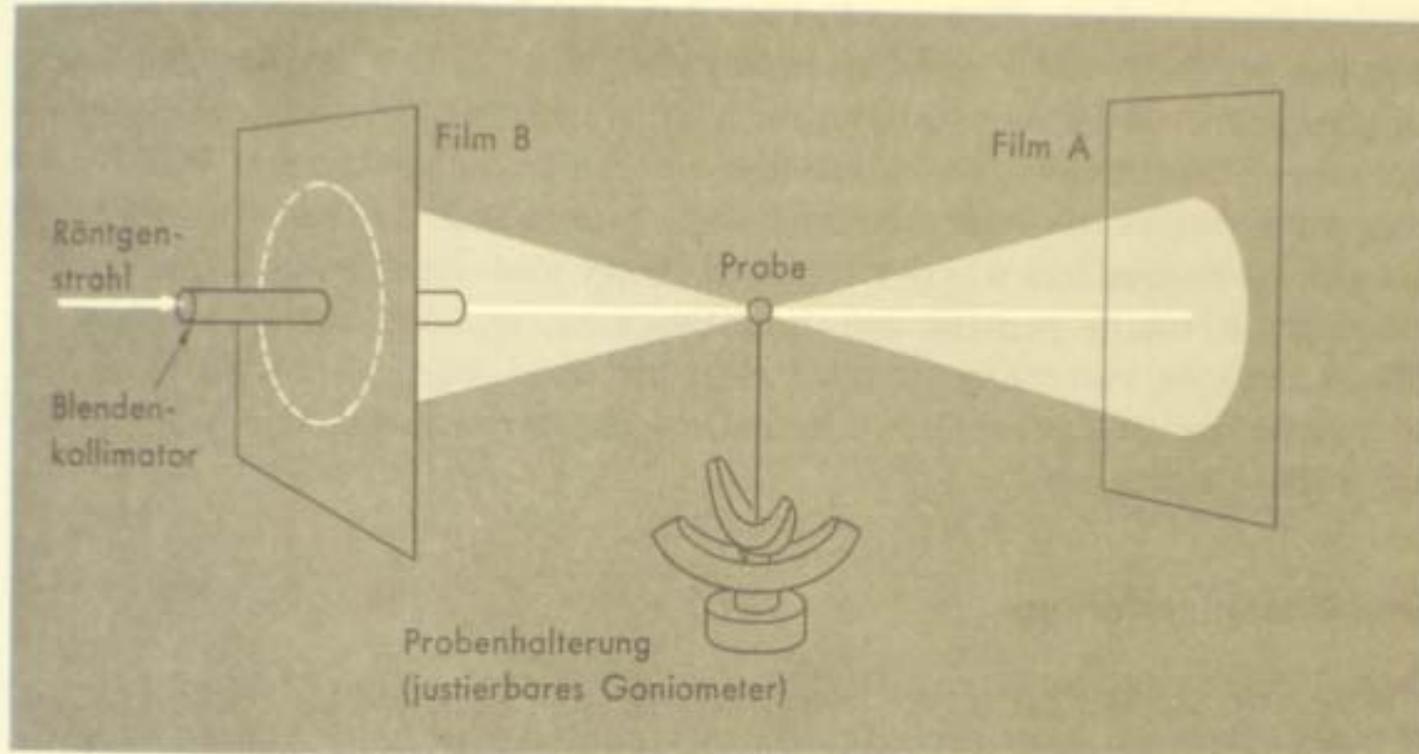


Bild 5 Kamera für Planfilm. Mit Röntgenstrahlung, die ein kontinuierliches Spektrum aufweist, und einem Einkristall als Probe können mit dieser Kamera Laue-Diagramme aufgenommen werden. Die justierbare Halterung erleichtert die Orientierung der Einkristalle, was bei Experimenten in der Festkörperphysik oft nötig ist. Der Film B dient zur Aufnahme der Laue-Diagramme in Rückwärtsreflexion. (Zeichnung: Philips Electronic Instruments.)

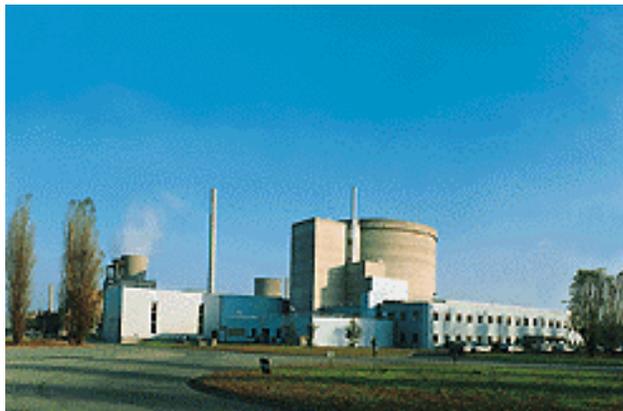
- weisser Strahl \Leftrightarrow Wellenlängenverteilung

Kittel

VIII.4.12.2007

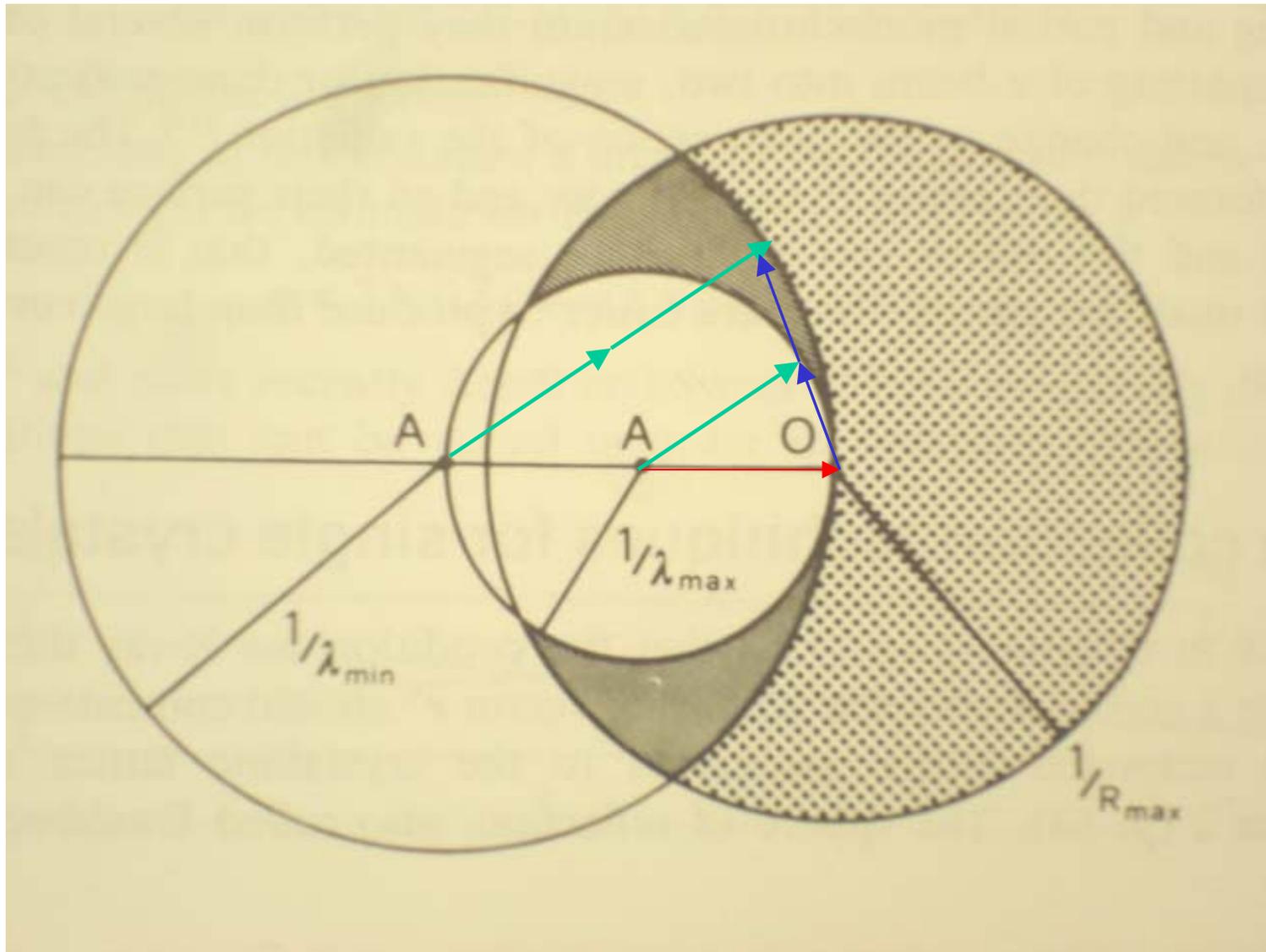


Besichtigung FRM-II
Termin 19.2.2008 ?



Gruppenreise DB ?
→ 238€ -70%

simple Einkristallverfahren : Laue



- weisser Strahl \Leftrightarrow Wellenlängenverteilung

simple Einkristallverfahren : Vierkreis-Diffraktometer

- konstante Wellenlänge

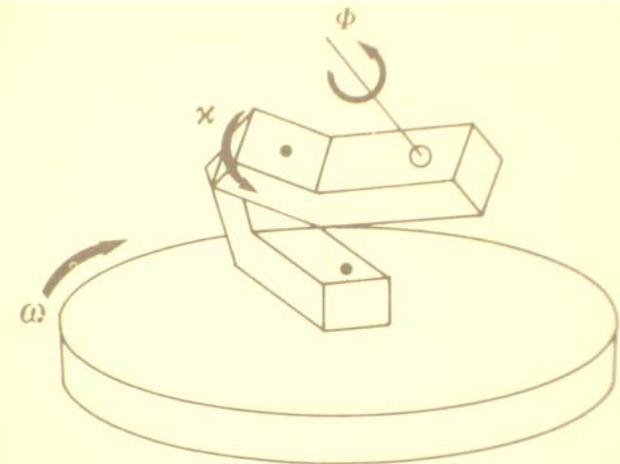
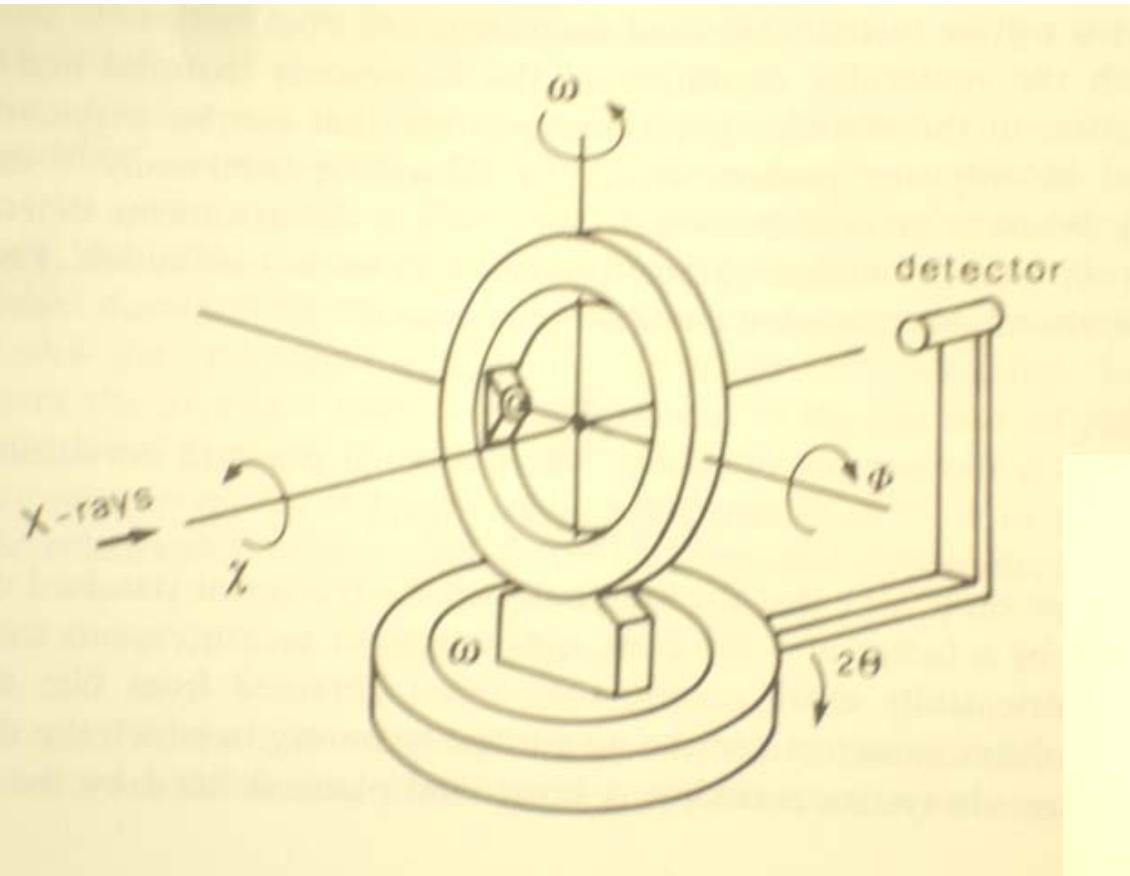


Fig. 4.41. The κ geometry goniostat.

integrierte Intensität : Laue-Verfahren

- Neutronen unterschiedlicher Wellenlänge treffen auf Kristall mit fester Orientierung

$$\mathbf{Int} = \int \Phi(\lambda) \sigma_{\text{tot}-\tau} d\lambda \quad \Phi(\lambda)d\lambda \text{ Fluss der einf. Neutronen}$$

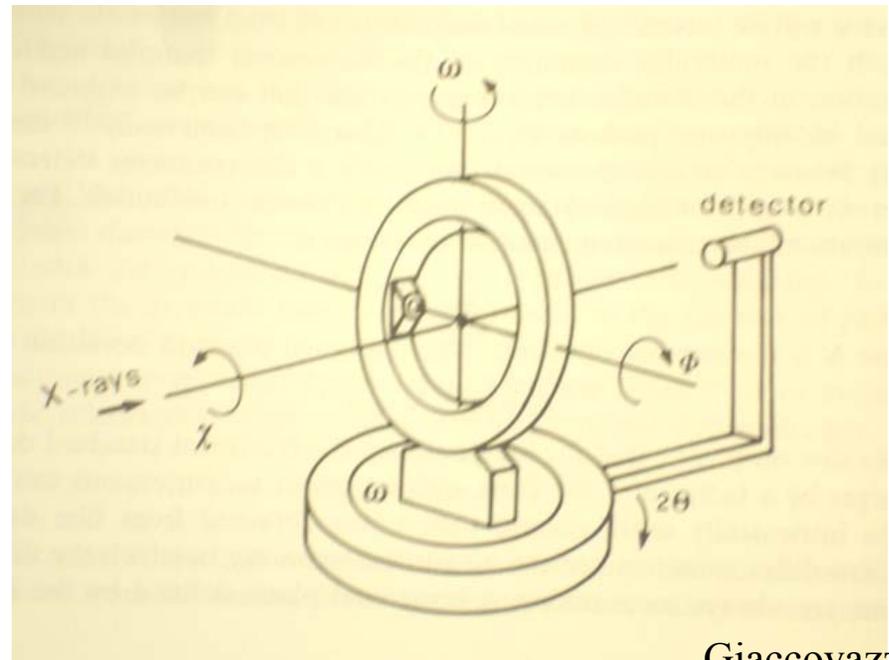
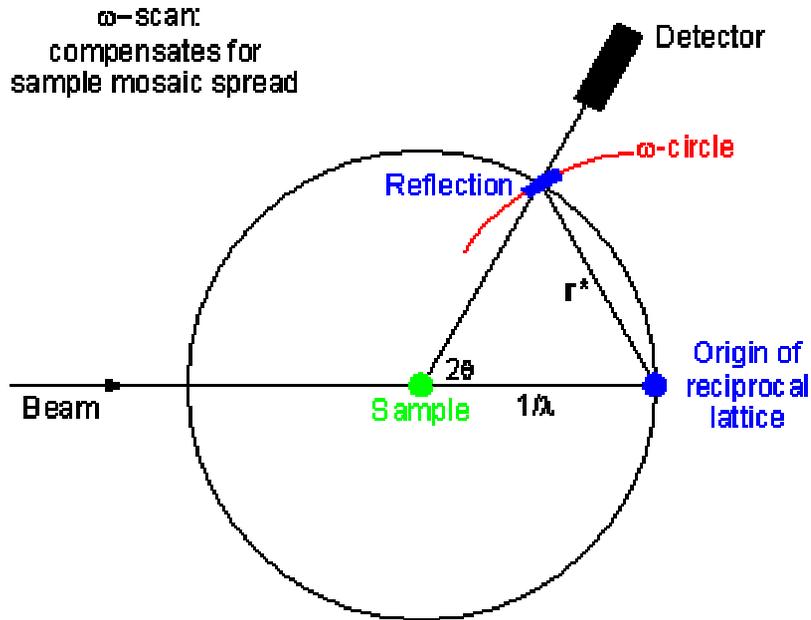
$$= N \frac{(2\pi)^3}{v_0} |\mathbf{F}_N(\tau)|^2 \int \frac{2}{k} \delta(\tau^2 - 2k\tau \sin(\Theta)) \Phi(\lambda) d\lambda$$

$$\tau = 2k \sin(\Theta) \quad \text{Auflösung der Delta-Funktion} \\ \rightarrow \text{Normierungen}$$

$$\mathbf{Int} = \frac{V}{v_0^2} \Phi(\lambda) \frac{\lambda^4}{2 \sin(\Theta)^2} |\mathbf{F}_N(\tau)|^2$$

- Lorentz-Faktor und Wellenlänge hoch 4 !!!

integrierte Intensität : Drehkristall-Verfahren



integrierte Intensität : Drehkristall-Verfahren

- Bragg-Reflex wird durch die Ewald-Kugel gedreht (rocking)

$$\tau = 2\mathbf{k} \sin(\Theta)$$

$$\text{Int} = \int \Phi \sigma_{\text{tot}-\tau} d\varpi \quad \Phi \text{ Fluss der einf. Neutronen}$$

$$= N \frac{(2\pi)^3}{v_0} |\mathbf{F}_N(\tau)|^2 \int \frac{2}{k} \delta(\tau^2 - 2k\tau \cos(\varpi)) \Phi d\varpi$$

$$\mathbf{x} = 2k\tau \cos(\varpi); d\mathbf{x} = -2k\tau \sin(\varpi) d\varpi \quad \begin{array}{l} \text{Auflösung der Delta-Funktion} \\ \rightarrow \text{Normierungen} \end{array}$$

$$\text{Int} = \frac{V}{v_0^2} \Phi \frac{\lambda^3}{\sin(2\Theta)} |\mathbf{F}_N(\tau)|^2$$

- Lorentz-Faktor und Wellenlänge hoch 3 !!!

Messung integrierter Intensitäten : Drehkristall-Verfahren

- Aufintegration der **gesamten** vom Kristall über den Reflex (hkl) gestreuten Intensität
dies ist kein triviales Problem
- a) zunächst : stelle Aperturen vom Detektor (2Θ und vertikal) so groß ein, dass nichts verloren geht
- b) Scantechnik : horizontal divergenter Strahl \rightarrow man muss bei hohen 2Θ -Winkeln zu einem $\Theta/2\Theta$ –Scan wechseln !!!
- c) Scanbreite muss an 2Θ -abhängige Auflösung angepasst werden !

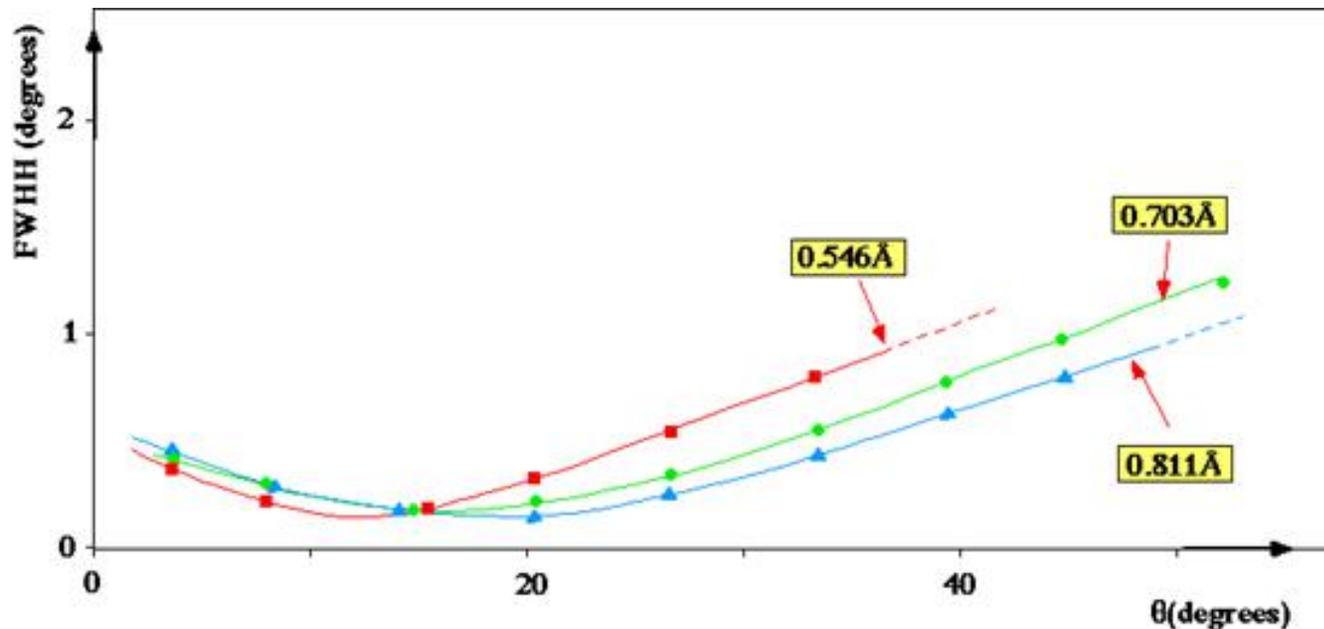
Diffraktometer-Auflösung

Caglioti et al. 1958

$$\text{FWHM}^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W$$

V in der Regel negativ !

→ es gibt ein Minimum in der Nähe
von dem Monochromator-Take-Off



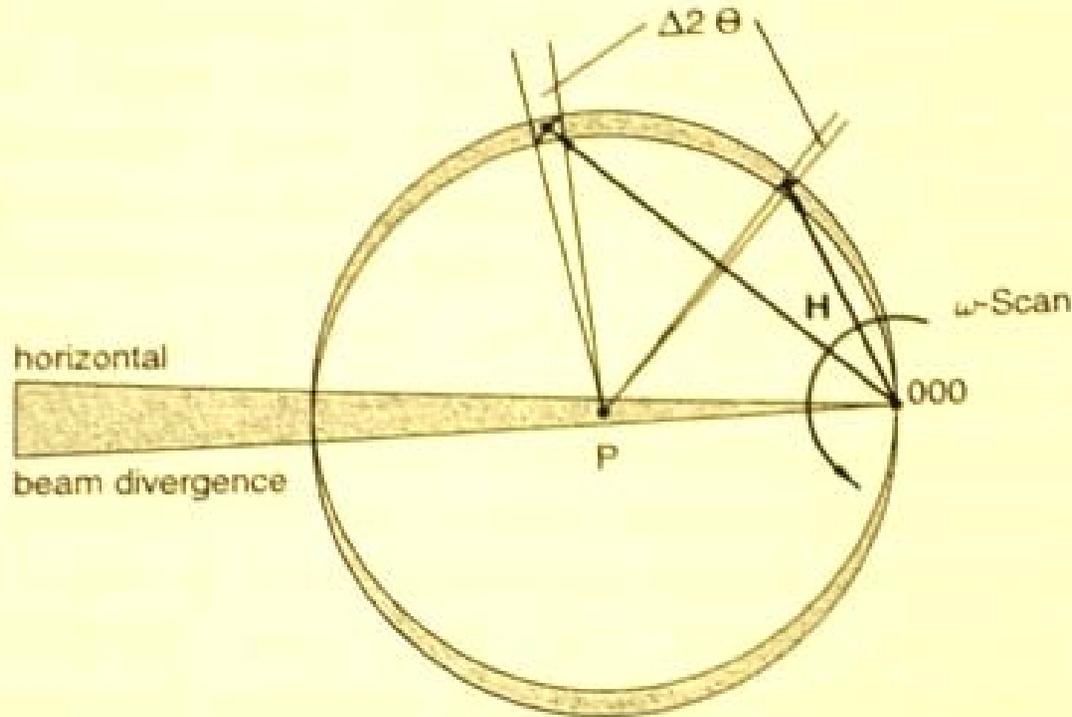
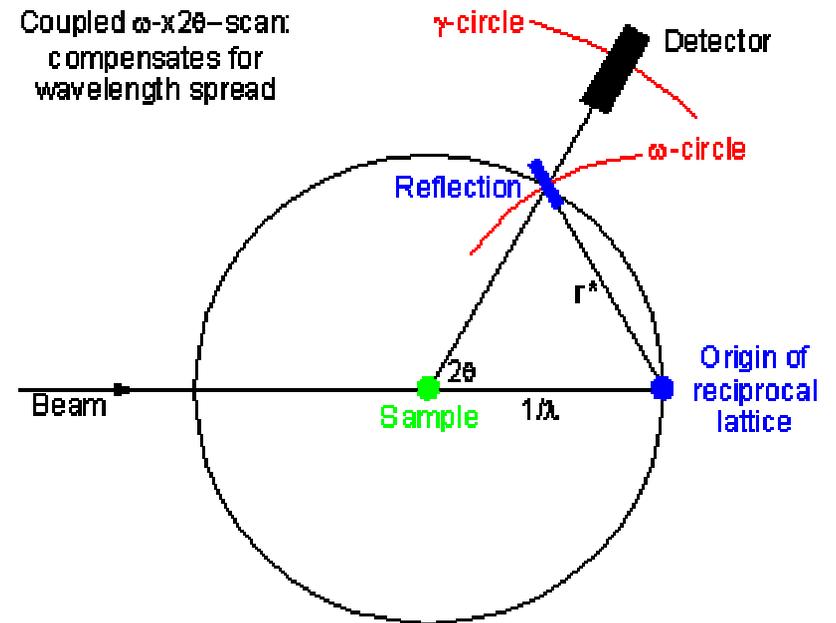
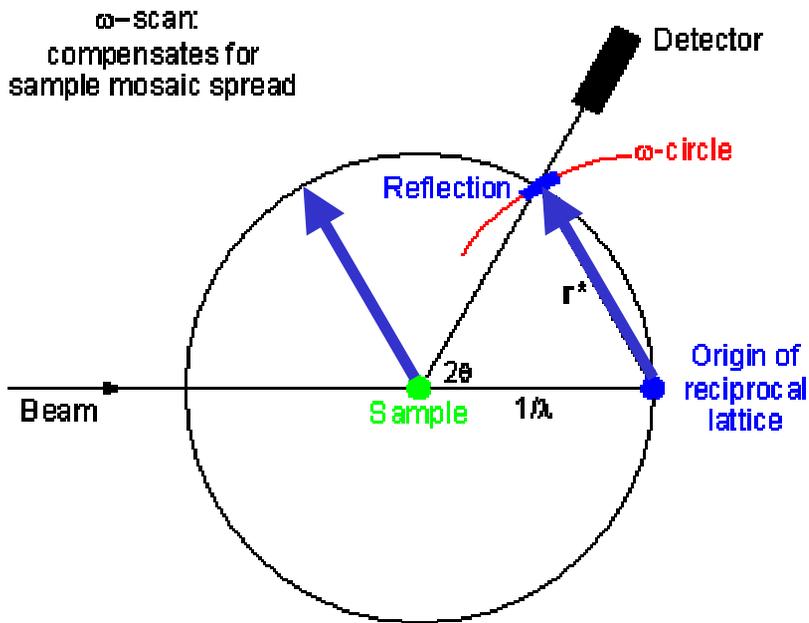


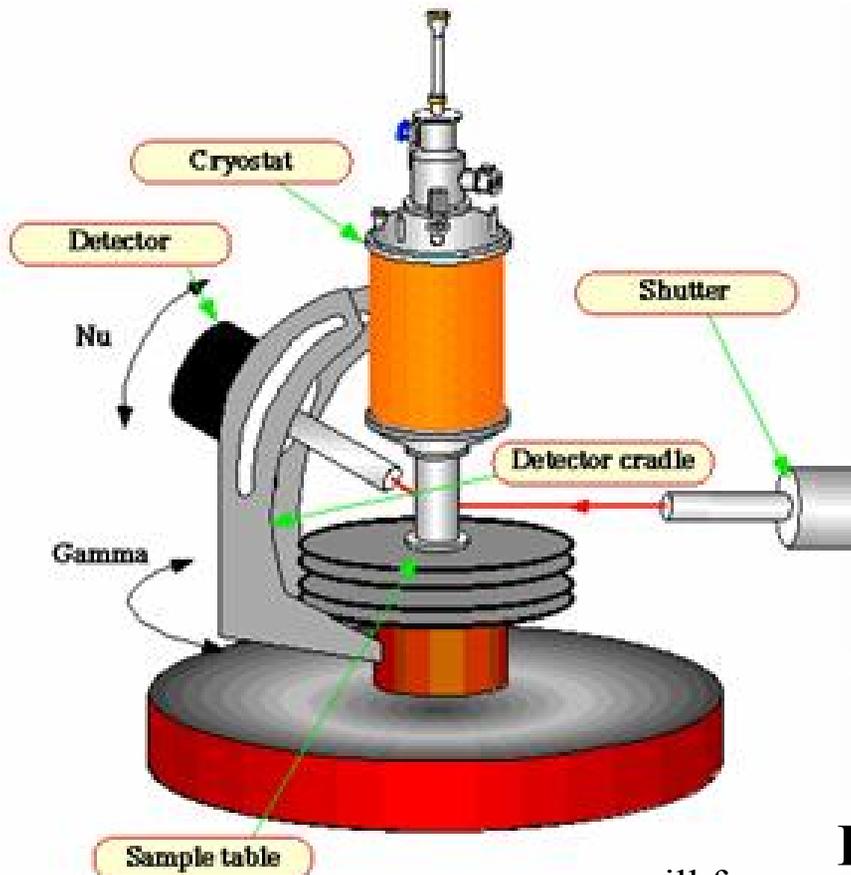
Abb. 8.3: Ewald-Konstruktion: Einfluß der horizontalen Strahldivergenz auf die experimentellen Bedingungen zur Messung von Bragg-Intensitäten.

- 2θ -Verschiebung nimmt zu
wenn sie größer als die Detektor-Appertur wird muss man 2θ mit-scannen
- Probleme : Kristalle mit schlechtem Mosaikspread
oder Verzwilligung



im reziproken Raum entspricht $\Theta/2\Theta$ -Scan : longitudinal

simple Einkristallverfahren : Lifting-Counter-Diffraktometer



www.ill.fr

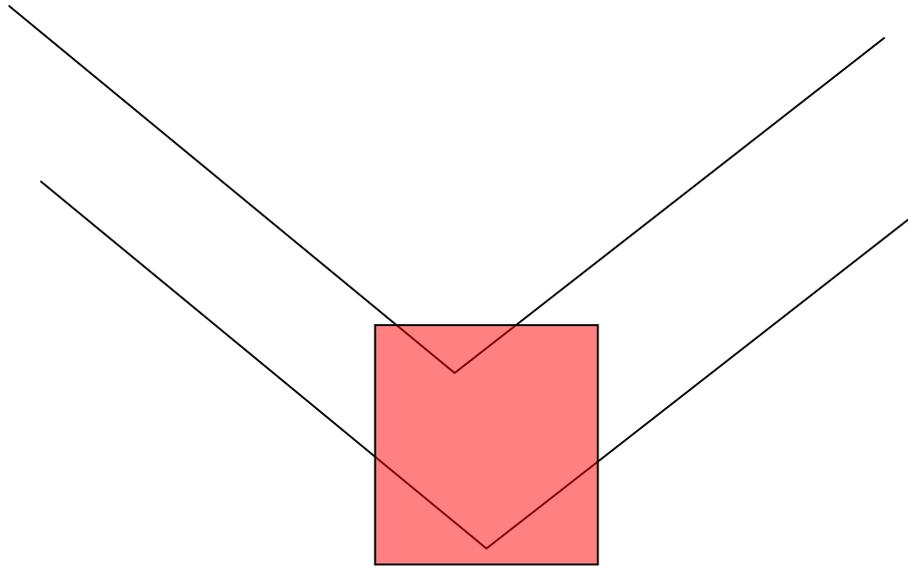
- konstante Wellenlänge

-Vorteil : Probenumgebung
Magnetfeld (0-17T)
Druckzellen
Öfen, . . .

$$\mathbf{Int} = \frac{V}{v_0^2} \Phi \frac{\lambda^3}{\sin(2\Theta) \cos(\nu)} |\mathbf{F}_N(\tau)|^2$$

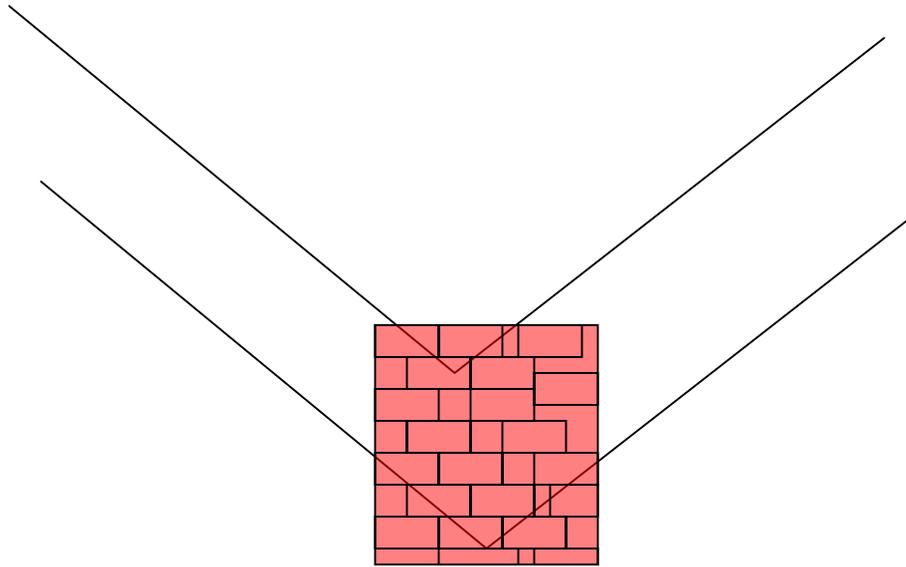
2θ Projektion auf Diffraktionsebene und ν Anhebung des Zählers

weitere Korrekturen : Absorption



- unterschiedliche Bereiche des Kristalls reflektieren mit einer unterschiedlichen Weglänge im Kristall !!!
 - unterschiedliche Absorptionskorrektur
 - Vorgehen : man berechnet numerisch die absorptionsgewichtete Weglänge im Kristall
- dazu muss man die Kristallform bestimmen und eingeben !

weitere Korrekturen : Extinktion



- **kinematische** Beugungstheorie : Kristall **kleine** Störung der Neutronen

Intensität proportional zu F^2

alle Bereiche sehen einen gleich starken einfallenden Strahl

Kristall zu perfekt (oder zu groß) → Schwächung und Interferenzen

a) primäre Extinktion : Schwächung in den Blöcken

b) sekundäre Extinktion : Schwächung unter den Blöcken

weitere Korrekturen : Extinktion

- Bemerkungen : Unterscheidung etwas willkürlich
Extinktion ist DAS Neutronen-Problem
- semi-empirische Korrektur-Algorithmen existieren
Zachariasen (1967)
Becker Coppens (1974) (besser für Neutronen!!!) . . .

Parameter : t Blocklänge

Korrektur

$$Int = Int_0 \cdot \left(1 - 0.666 \cdot Q \cdot (\sin(2\Theta) \frac{t^2}{\lambda}) \right)$$

$$Q = \lambda^3 |F|^2 \frac{\sin(2\Theta)}{v_0^2}$$

Merke : proportional zu λ^3

weitere Korrekturen : Extinktion

-sekundäre Extinktion : Grösse des Gesamtkristalls wichtig
verschiedene empirische Korrektur-Formeln wurden entwickelt

Parameter : Blockgröße und deren Verteilung

Orientierung der Blöcke untereinander und Verteilung

Extinktion kann anisotrop sein (wie Mosaikspread)

Extinktionsparameter korrelieren mit Besetzungen und thermischen
Parametern → Vorsicht !

Merke : für Neutronen benutzt man Becker-Coppens-Formalismus

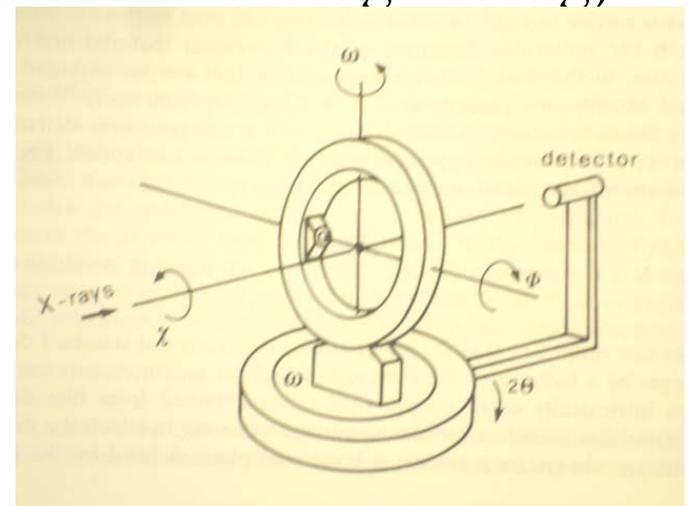
weitere Probleme : Mehrfachbeugung

-weitere Folge einer hohen Kristall-Qualität
zwei Bragg-Reflektionen führen in den Detektor
(betrifft die schwachen Reflexe)

$$\text{d.h. : } (hkl)_{\text{beob.}} = (hkl)_1 + (hkl)_2$$

- nimmt nicht unbedingt mit der Wellenlänge ab
- möglicher Test : Psi-Scan (allerdings oft nicht aussagekräftig)

ABER :
Mehrfachbeugung kann keine
generelle Auslöschungsregel
brechen



Anpassung der Wichtung

- starke Reflexe sind **extinktionsgeschädigt**
- schwache Reflexe sind **mehrfachbeugungsgeschädigt**

→ Korrektur der statistischen Fehler notwendig

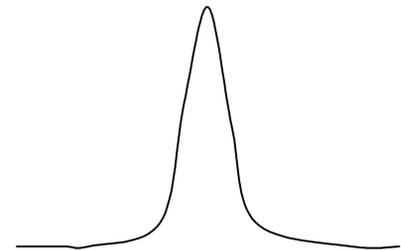
$$\sigma_{\text{korr}} \cdot (hkl)^2 = \sigma_{\text{stat}} (hkl)^2 + (\text{Int}(hkl) * C_1)^2 + C_2$$

Thermisch diffuse Streuung

- akkustische Phononen in der Nähe starker Bragg-Reflexe erzeugen Streuung
- kann prinzipiell korrigiert werden (PROMETHEUS)
input : Auflösung, Geometrie des Diffraktometers,
elastische Konstanten

ABER : wird meist nicht korrigiert

rockingscan → thermische diffuse Streuung im
Untergrund

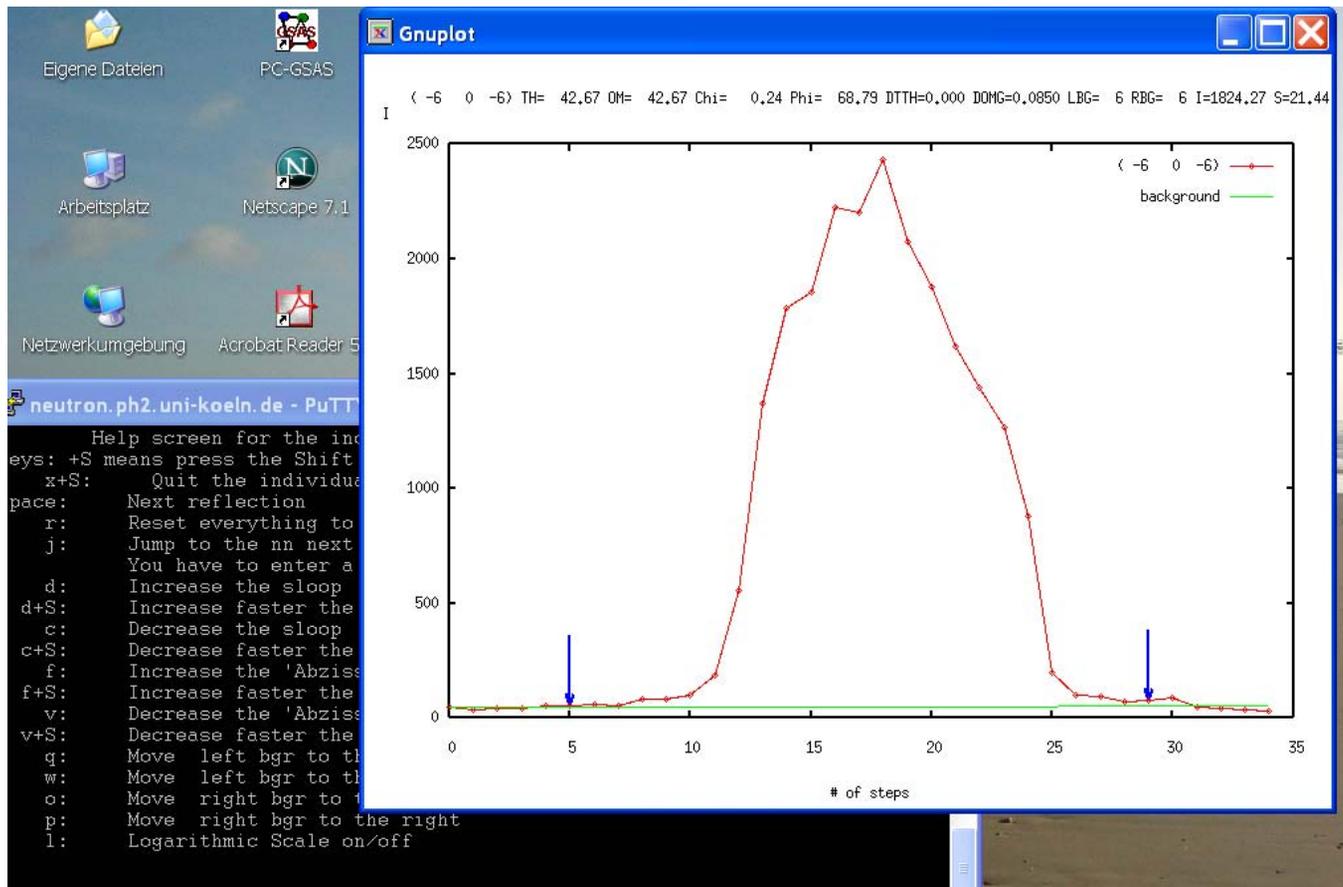


Mess-Strategie

- Messung integrierter Bragg-Reflex-Intensitäten → Strategie
- Sicherstellen als Funktion vom Streuwinkel:
 - a) Auflösung : Scan breit genug
 - b) Integration : Blende vom Detektor grösser bei hohem 2θ
 - c) Integration : $\theta/2\theta$ Scan bei hohem 2θ
- Problem : Kristall-Mosaizität
schlechte Kristalle kann man nur im θ -Scan messen mit weit aufgerissenen Blenden
- Problem : Untergrund bei Öfen oder Kryostaten
stark 2θ -abhängig → $\theta/2\theta$ -Scan ist problematisch

Besser : 2-dimensionaler Detektor

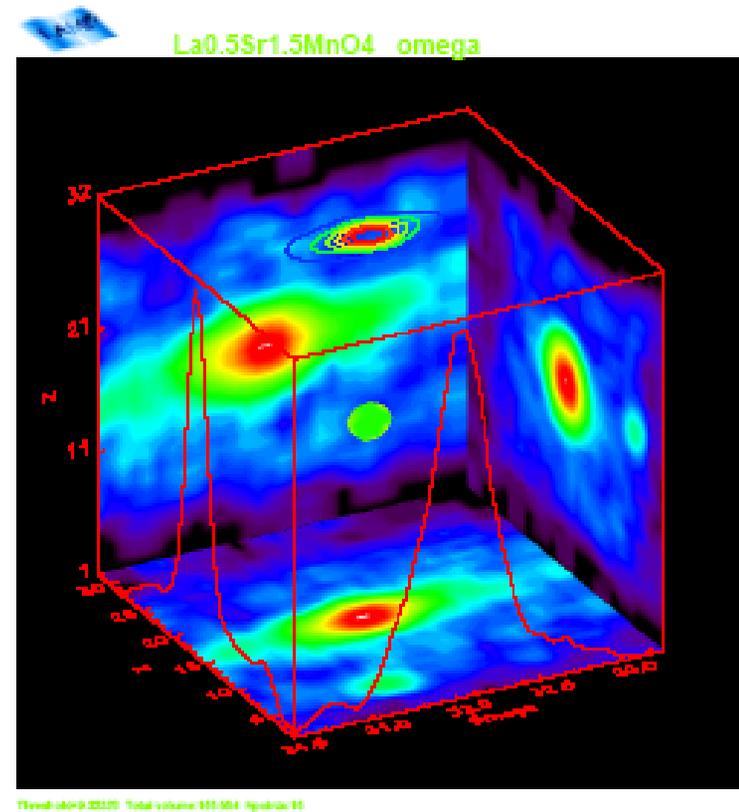
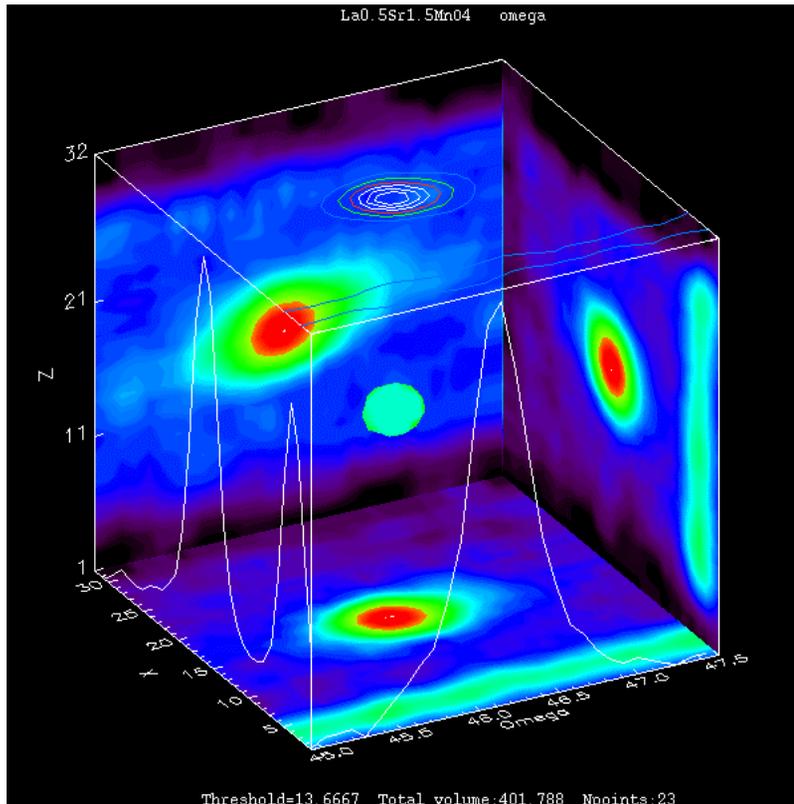
Integration der Peaks



-Einzelzähler-Daten :

numerische Integration nach Festlegen der Grenzen (pron2k)
automatisches Festlegen (coll5, Lehmann-Algorithmus (ILL))

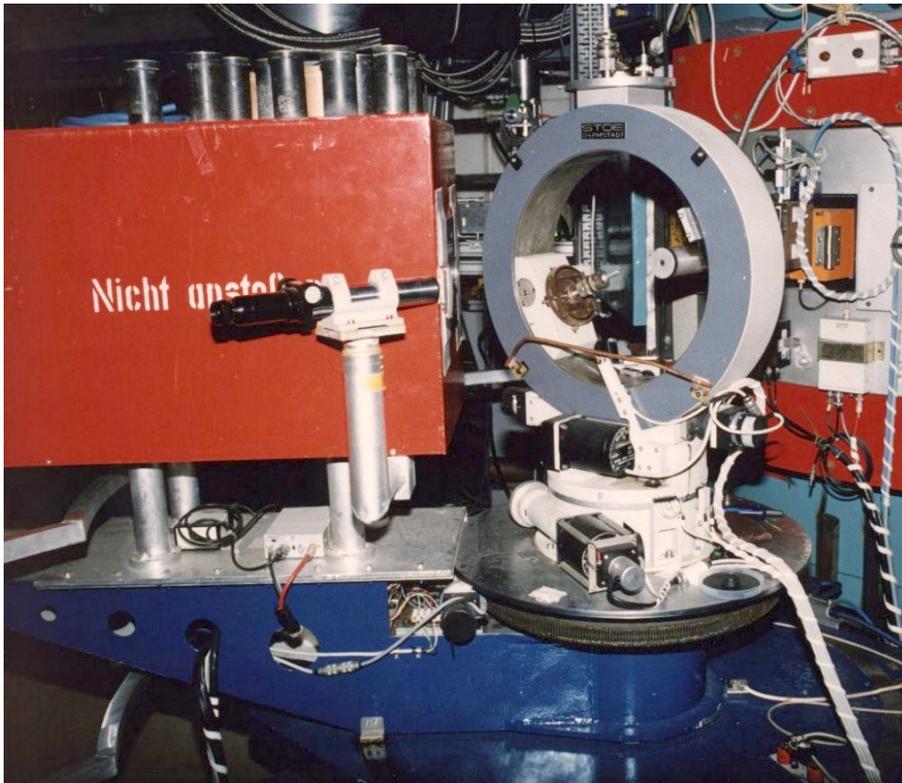
Integration der Peaks



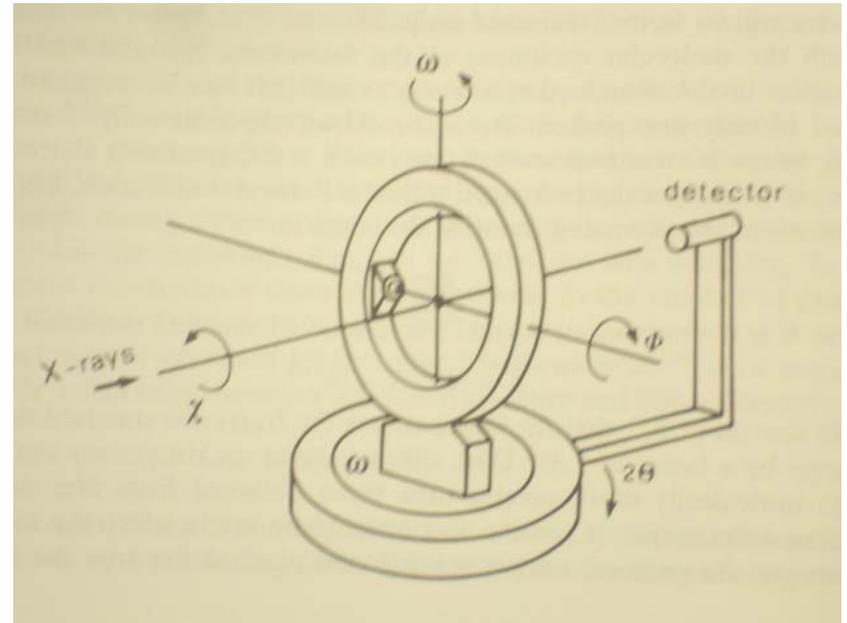
- Flächendetektor-Daten :
 - numerische Integration nach Festlegen der Grenzen (racer)
 - automatisches Festlegen (coll5, Lehmann-Algorithmus (ILL))

III.II Diffraktometer-Typen

a) Vierkreis-Diffraktometer



5C2 Saclay



2) Röntgendiffraktometrie Einkristall



Bruker X8-Apex CCD Diffraktometer

- **Winkelbereich $2\Theta < 130^\circ$**
- **Stickstoffkühlung:
Messungen von 90K bis 300K**
- **schnelles Messen weitreichender Datensätze !**

Erlaubt Bestimmung von :

- **Gitterkonstanten**
- **alle Atompositionen und atomare Verschiebungsparameter**
- **Elektronendichten**

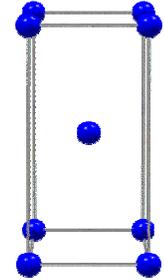
Flächendetektor

- **komplette Abdeckung des reziproken Raums**
- **Suche nach Überstrukturen einfach**

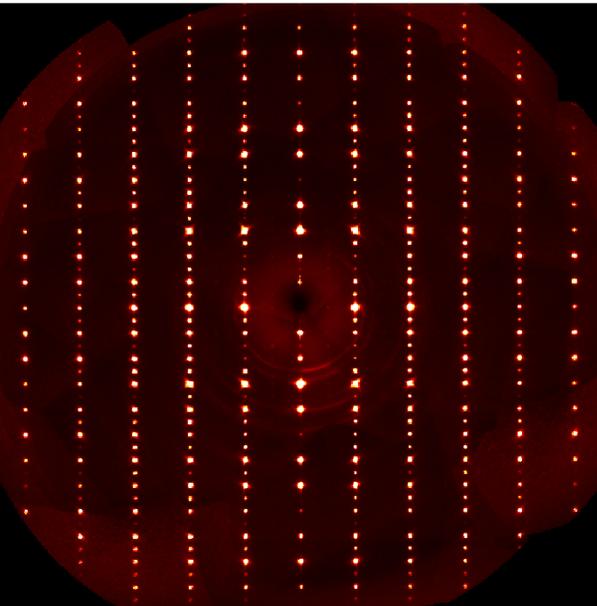
Beispiel : Ca_2RuO_4

Raumgruppe $I4/mmm$: Auslöschungsbedingungen

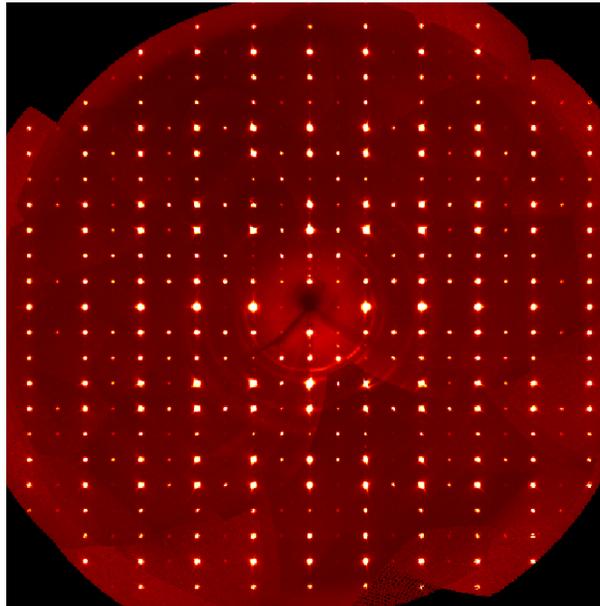
Überstruktur durch Oktaederverkippung



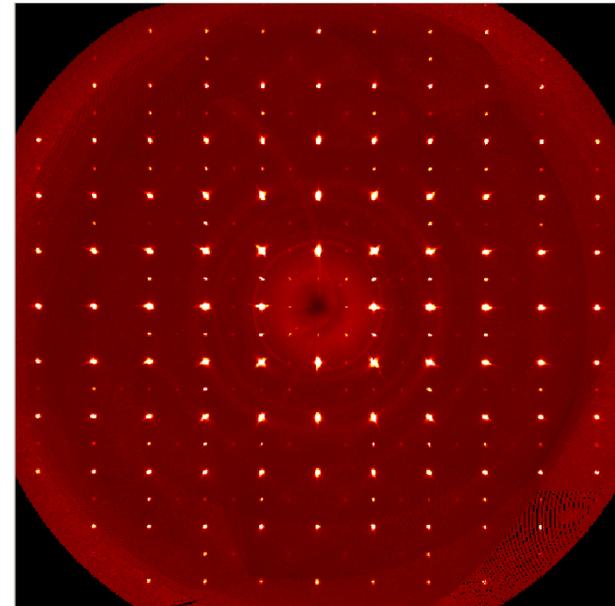
0kl



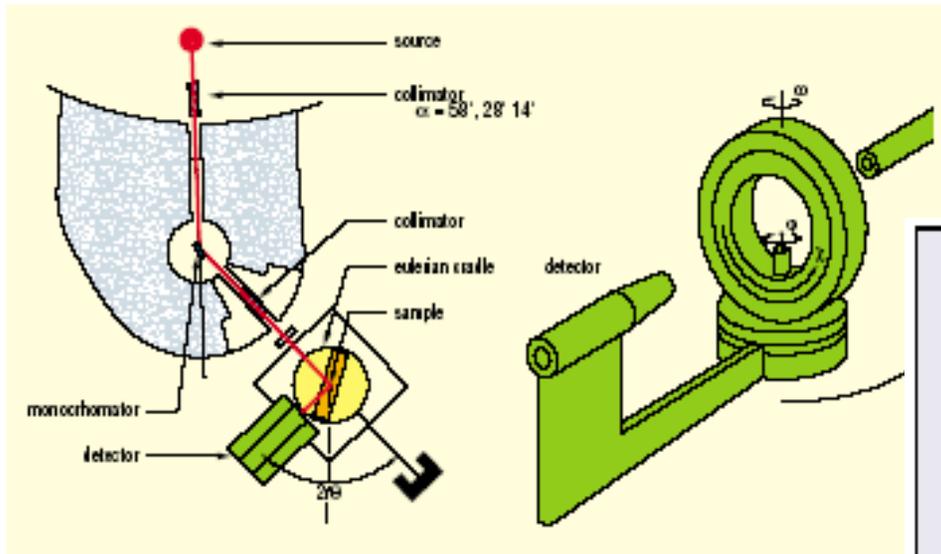
h0l



hk0

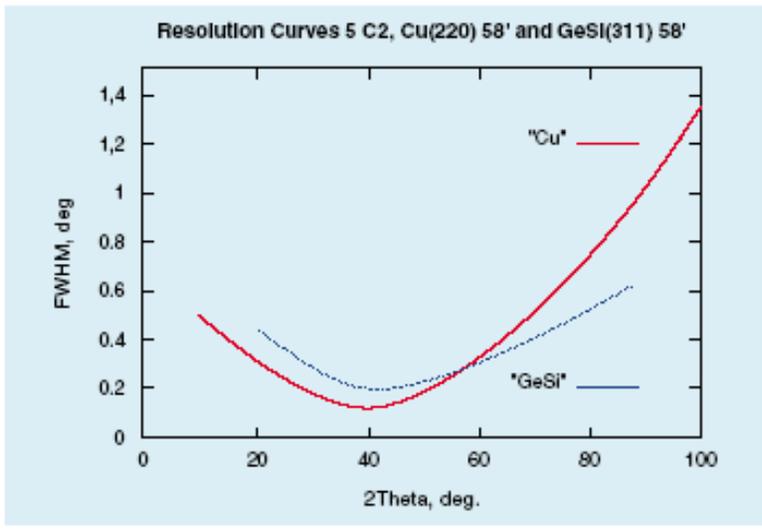


Streukarten entsprechend unterschiedlichen Ebenen im reziproken Raum. Man erkennt starke Fundamental-Reflexe und schwache Überstrukturen aufgrund der strukturellen Verzerrung.



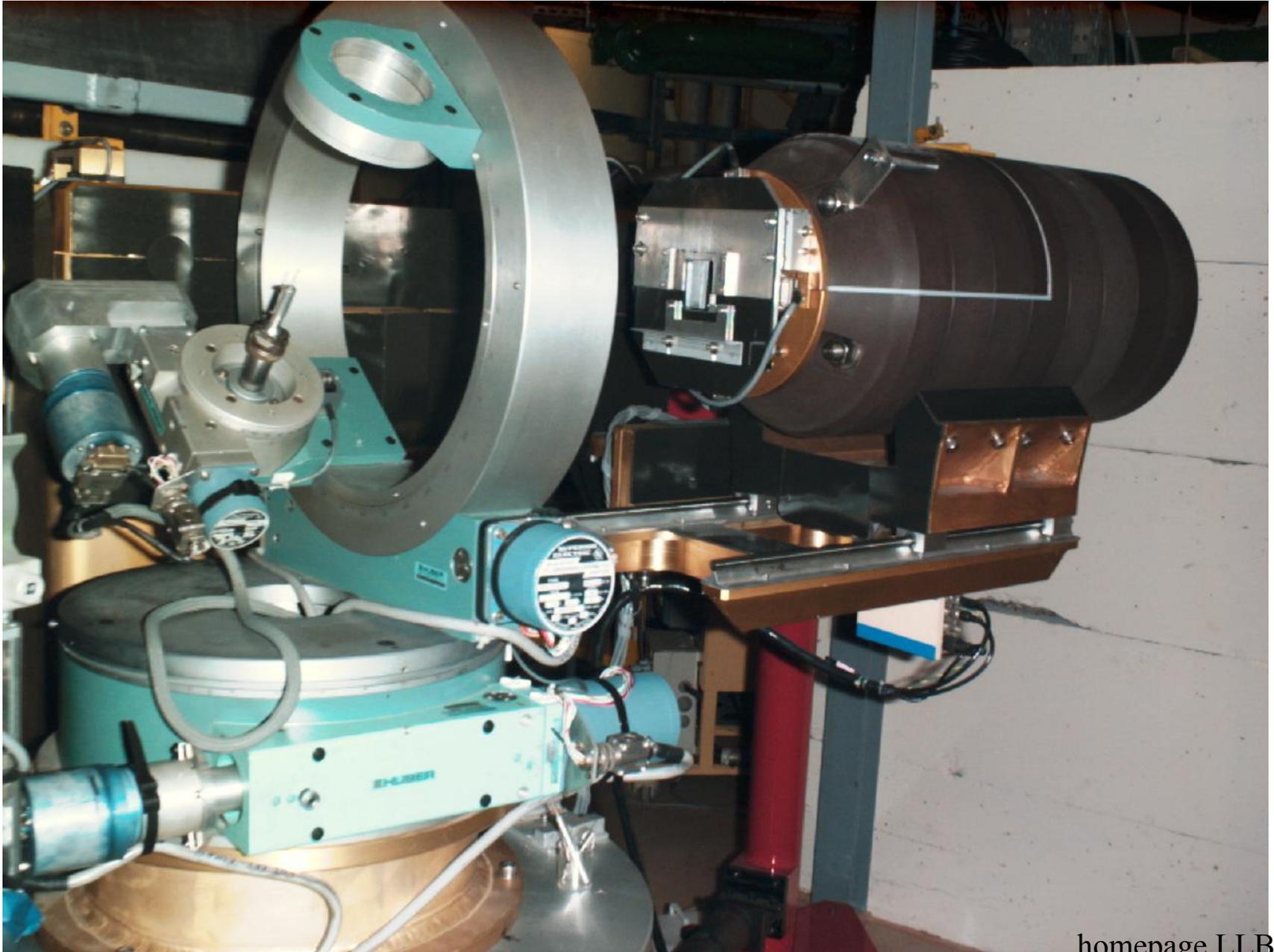
General layout of the diffractometer 5

Beam tube	5 C2 (hot source)
Monochromators	Cu (220) and GeSi (311), adjustable vertical focusing
Type of instrument	centric Eulerian cradle (Stoe)
Max. flux at specimen (n/cm ² s)	5.7 x 10 ⁹ ($\lambda = 0.835 \text{ \AA}$, $\alpha_1 = 58'$) 5.0 x 10 ⁹ ($\lambda = 1.112 \text{ \AA}$, $\alpha_1 = 58'$)
Max. beam size at specimen	$\varnothing = 15 \text{ mm}$
Incident wavelength	0.835 \AA (Cu 220), Erbium filter 1.112 \AA , GeSi (311)
$\lambda/2$ contamination	< 0.1% for $\lambda = 0.835 \text{ \AA}$ 0 for $\lambda = 1.112 \text{ \AA}$
Angular range	$-100^\circ \leq 2\theta \leq 130^\circ$ $-60^\circ \leq \omega \leq 65^\circ$ $-180^\circ \leq \chi \leq 180^\circ$ $-180^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$
Collimation α_1	58', 28' or 14'
Resolution	$\Delta\omega = 0.12^\circ$ (FWHM) at $2\theta = 40^\circ$ for $\lambda = 0.835 \text{ \AA}$ $\Delta\omega = 0.20^\circ$ (FWHM) at $2\theta = 40^\circ$ for $\lambda = 1.112 \text{ \AA}$
Detectors	³ He detector, position sensitive detector under construction
Data collection and instrument control system	PC (LINUX), modified and extended DIF4N software
Auxiliary equipment	* cryostat and furnace (5 K < T < 1400 K)

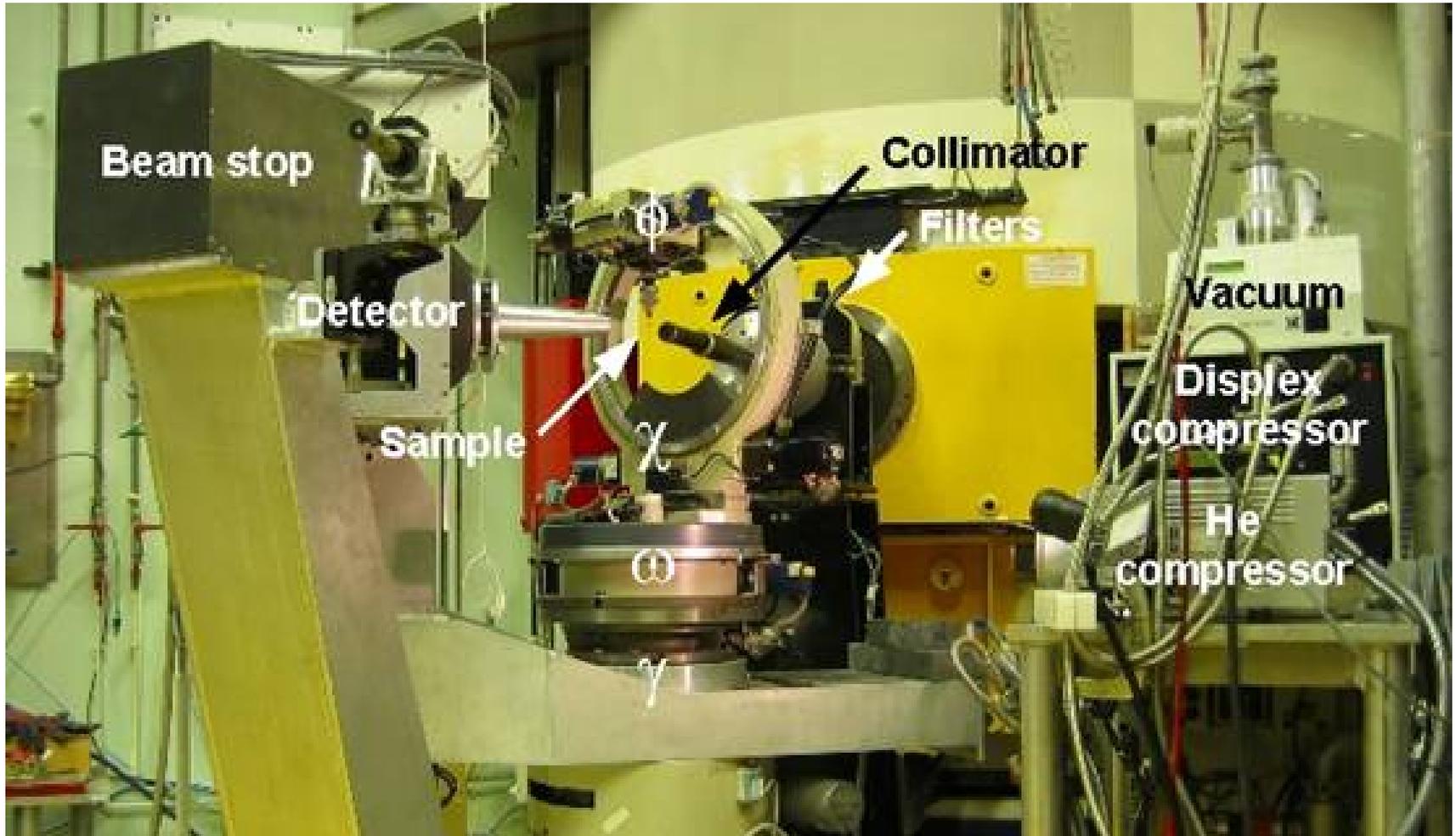


Resolution Curves 5 C2, Cu (220) 58' and GeSi (311) 58'.

6T2 Vierkreiser – Lifting-Counter



ILL D9 und D10 Vierkreis-Diffraktometer

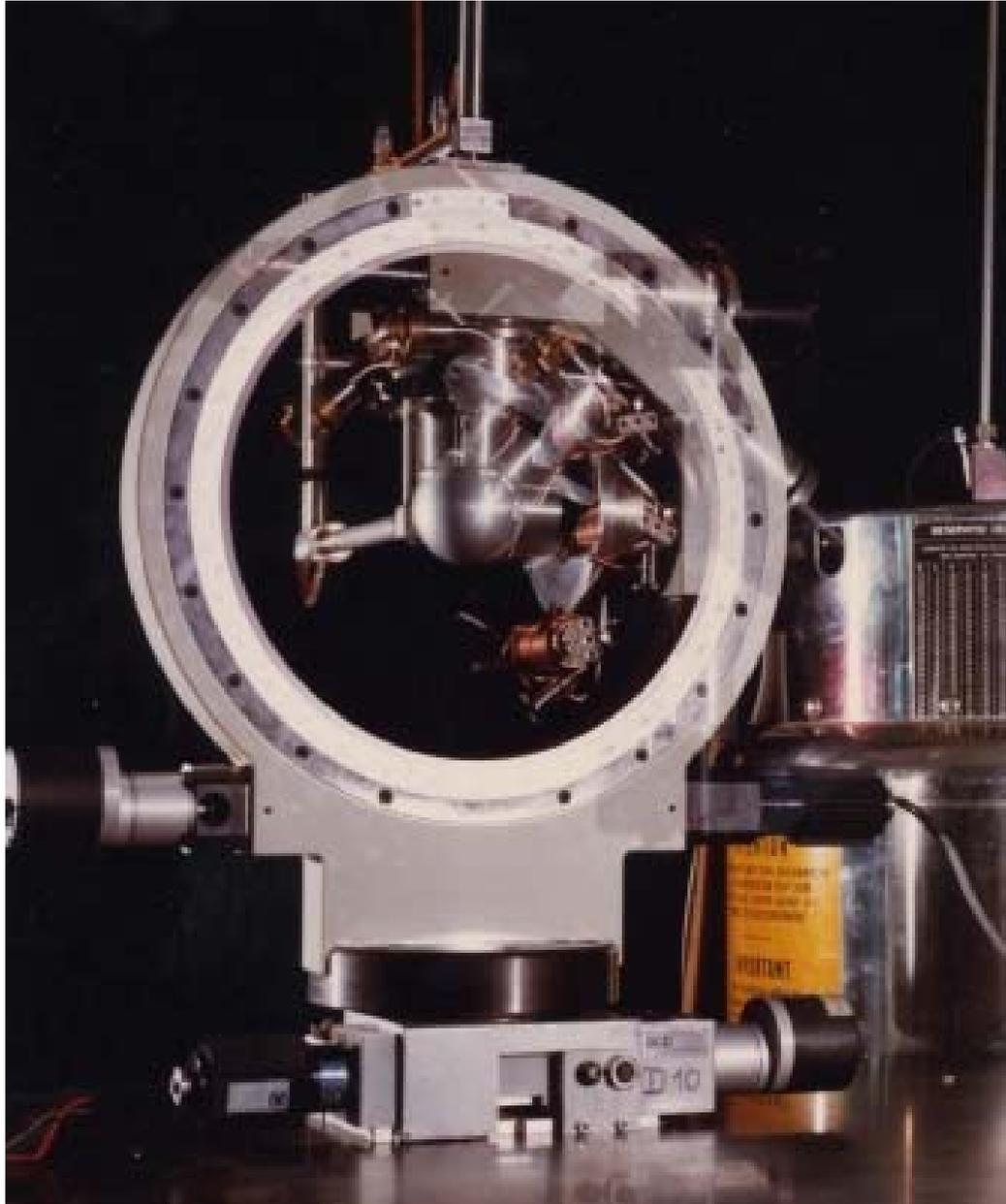


ILL D9 und D10 Vierkreis-Diffraktometer



-Vorteil D10 : thermischer Guide → sauberer Strahl
geringer Untergrund
2D-Detektor
Analysator möglich

ILL D9 und D10 Vierkreis-Diffraktometer Kryostat



Fernandez-Diaz

beam tube SR-9,

max. Q -value $0.8/\text{\AA} < Q < 2.9/\text{\AA}$

cross section of beam tube nose $140 \times 90 \text{ mm}^2$ (w*h)

maximum usable divergence 1° horizontal, 2° vertical

collimators horizontal divergence $15'$, $30'$, $60'$

monochromator crystals Cu-(220), Cu-(420),

Ge-(311) (available at summer 2005)

diffractometer

double goniometer for cryomagnet (optional) $2\theta_{\text{sample}}$ -40° bis $+120^\circ$

sample environment air cooled furnace $T_{\text{max}}=1000^\circ\text{C}$

closed cycle cryostat $T_{\text{min}}=4 \text{ K}$

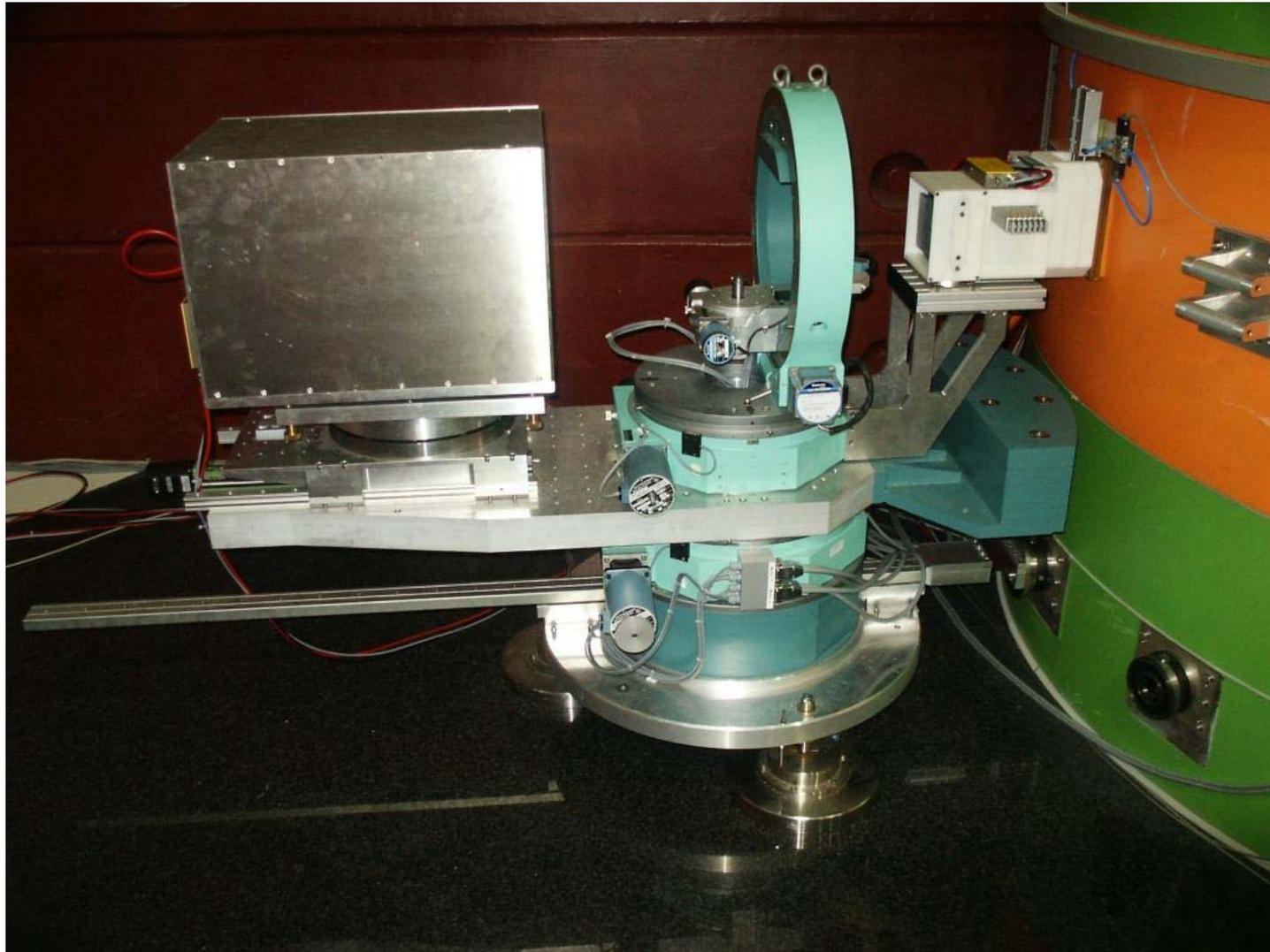
analyser crystal PG-(002), area $150 \times 30 \text{ mm}^2$ (w*h), thickness 2 mm

detector distance sample-detector $0,35 \text{ m} - 0.6 \text{ m}$

single counter ^3He -counter tube, optimized for short wavelengths

2D-detector sensitive area $200 \times 200 \text{ mm}^2$, available at summer 2005

FRM-II Heidi und Resi Einkristall-Diffraktometer



FRM-II **Resi** Einkristall-Diffraktometer

neutron guide length 12 m

monochromator type

lamella monochromator, 8 lamella individually adjustable

material Cu (422)

wave length 1 Å

take-off angle 90°

goniometer type kappa-Goniostat

manufacturer BrukerNonius

detector type **online imaging-plate scanner**

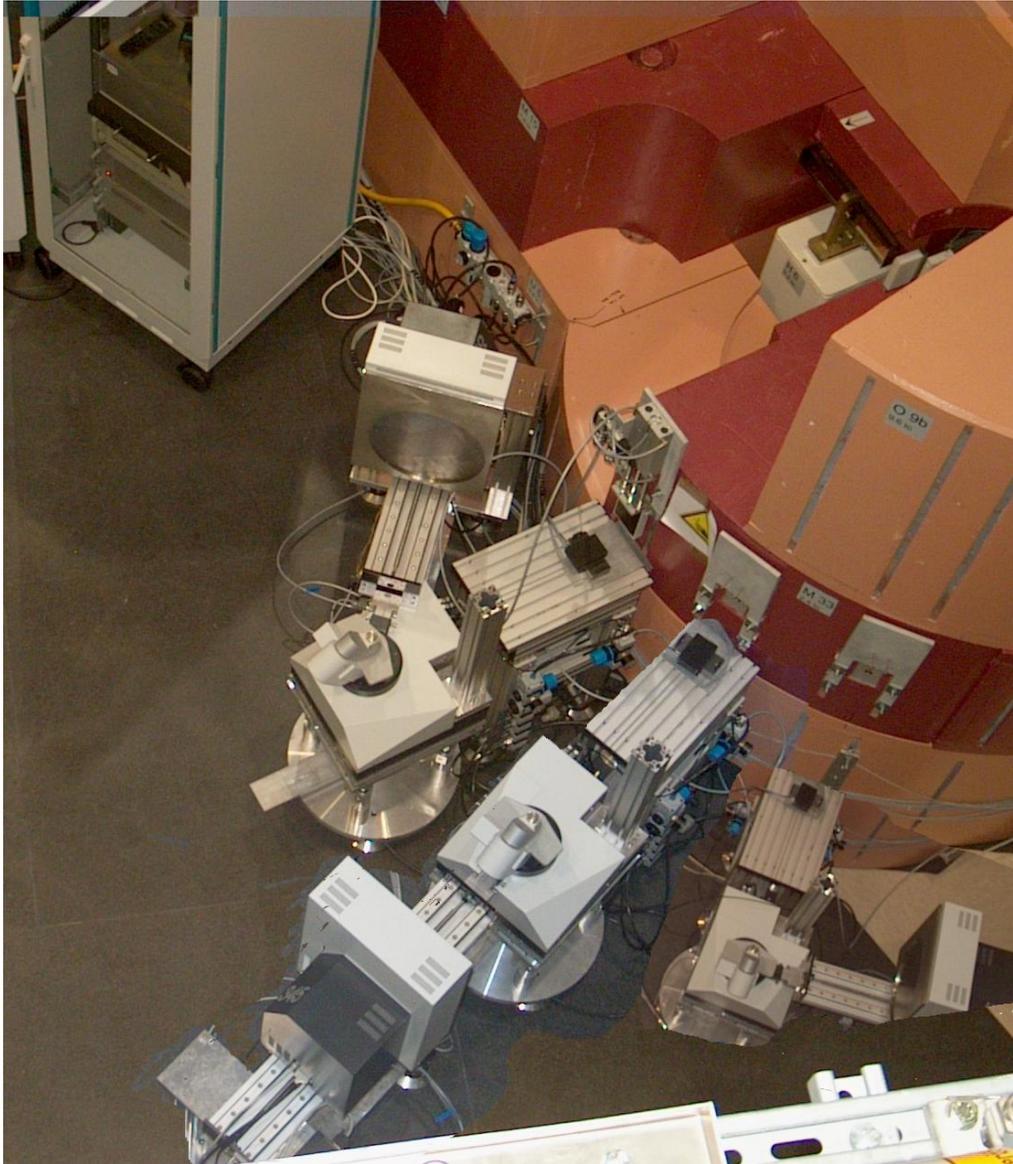
manufacturer marresearch

Imaging-plate FUJI BAS-ND

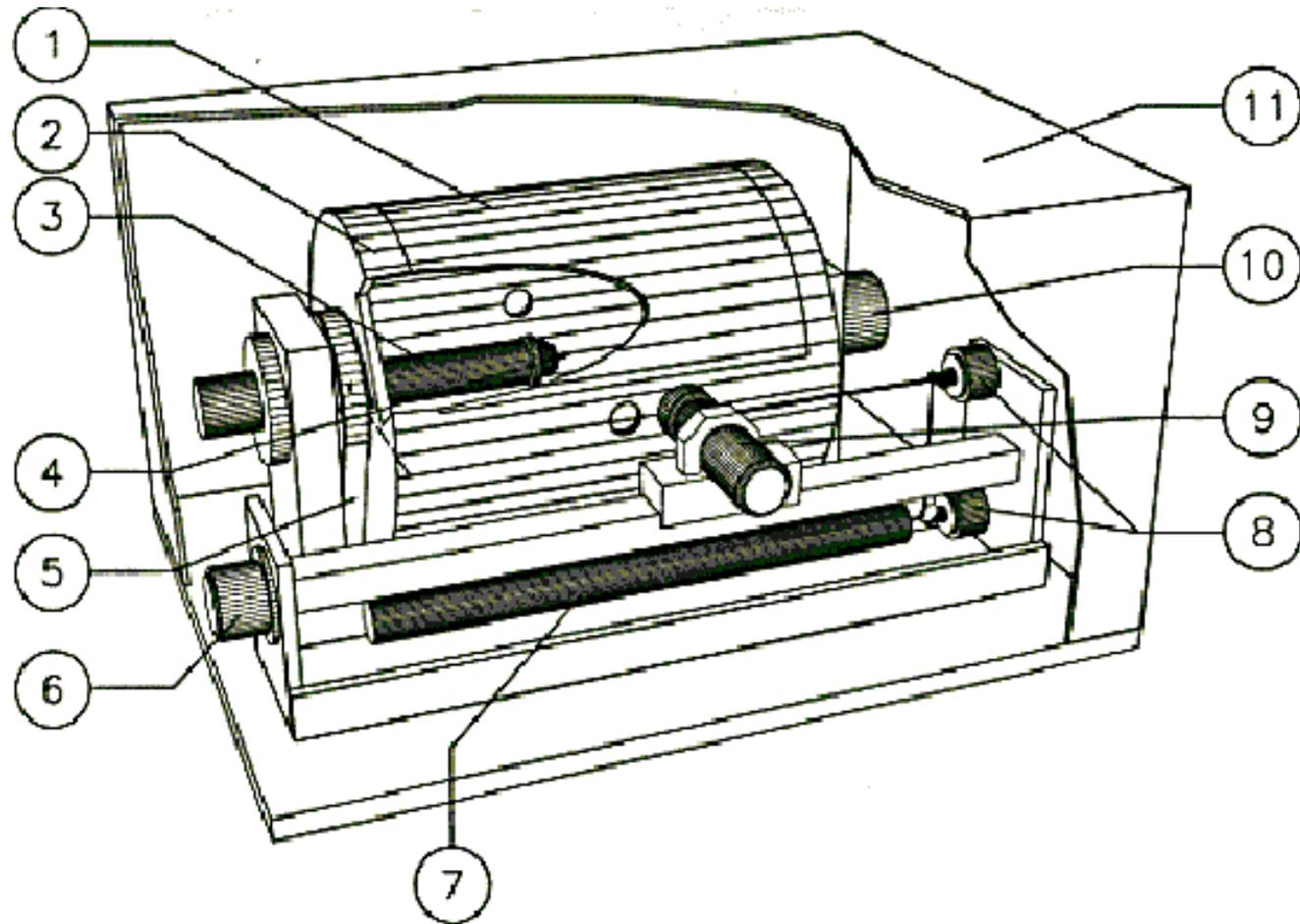
size 345 mm diameter

optical resolution 100 µm or 150 µm

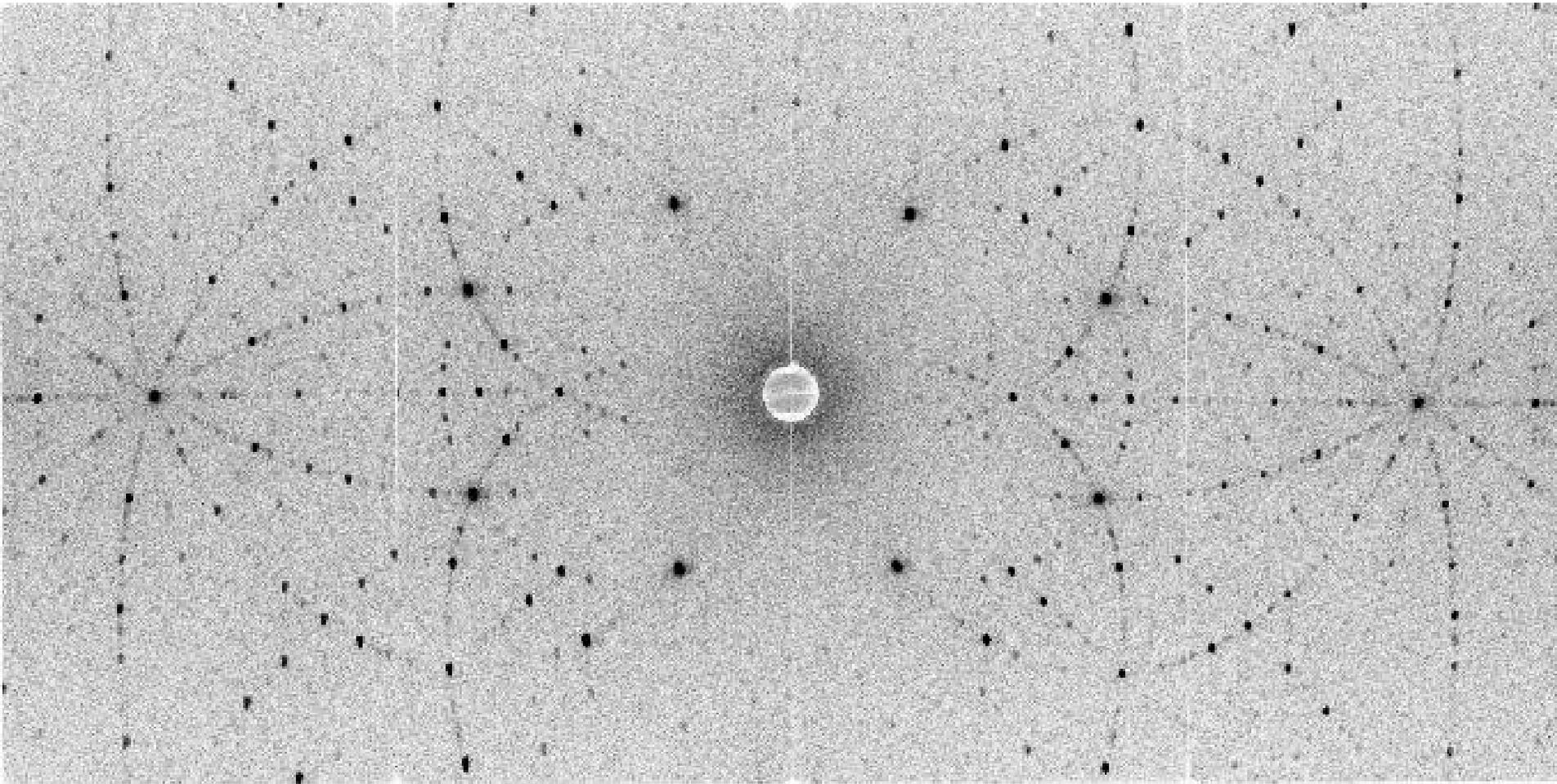
FRM-II *Resi* Einkristall-Diffraktometer



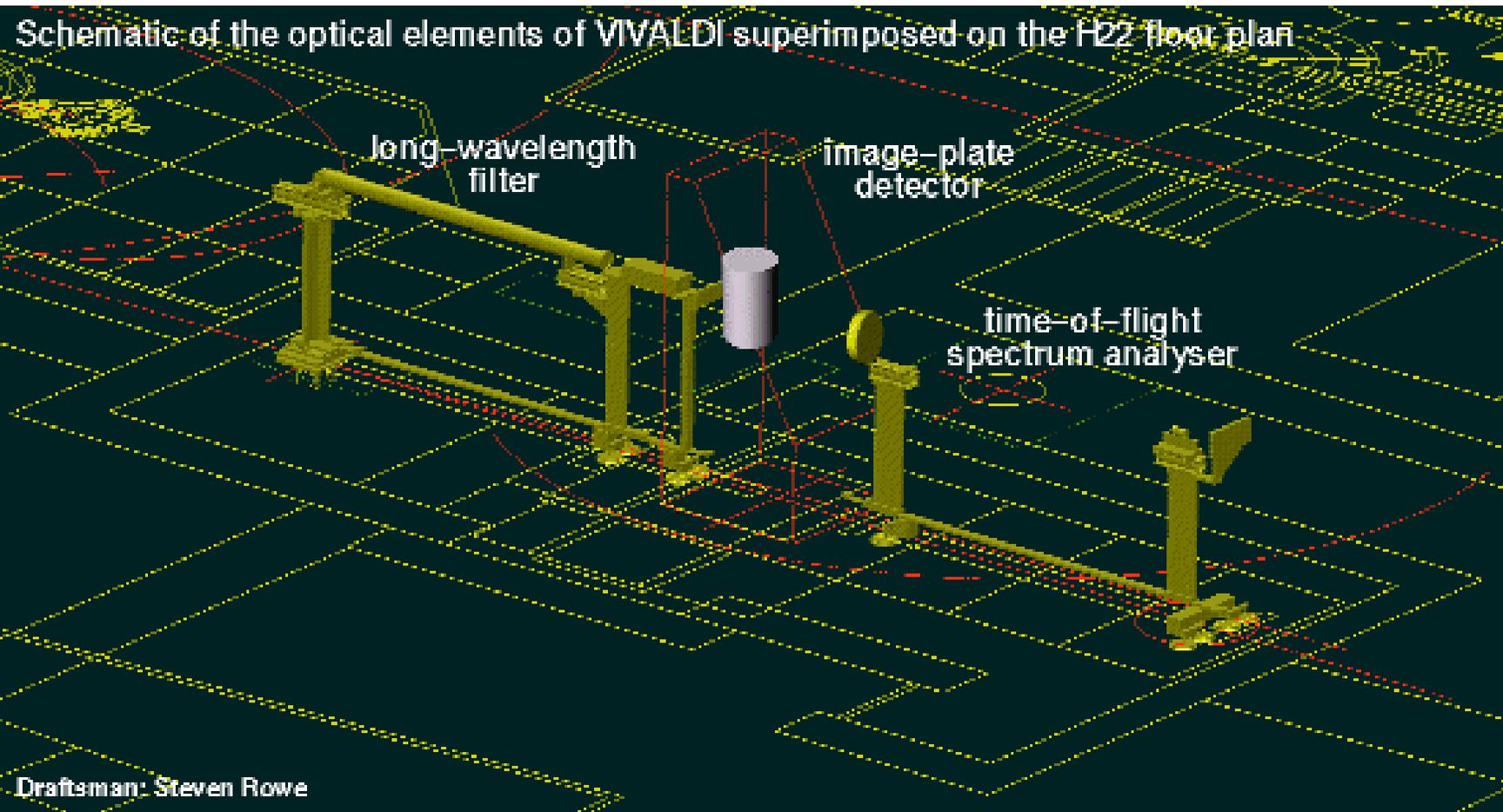
Laue-Diffraktometer LADI und VIVALDI (ILL)



Laue-Diffraktometer LADI und VIVALDI (ILL)



Laue-Diffraktometer LADI und VIVALDI (ILL)



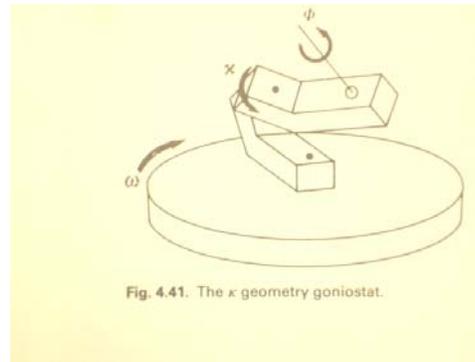
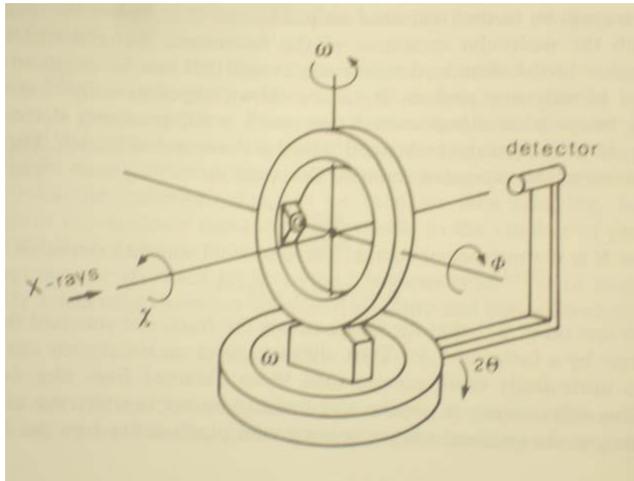
LADI : kalter Neutronen-Leiter → Makromoleküle bis Proteine

VIVALDI : thermischer Leiter → kleine Moleküle; Oxide ?

Vorteile : schnelle Messungen – kleine Kristalle

homepage ILL

IX.11.12.2007



- Einkristalldiffraktion → präziseste Strukturbestimmung !!!
aber Korrekturen : Lorentz, Absorption, Extinktion, . . .

- starke Reflexe sind **extinktionsgeschädigt**
- schwache Reflexe sind **mehrfachbeugungsgeschädigt**

→ Korrektur der statistischen Fehler notwendig

$$\sigma_{\text{korr}} \cdot (hkl)^2 = \sigma_{\text{stat}} (hkl)^2 + (\text{Int}(hkl) \cdot C_1)^2 + C_2$$

III.3 Anwendungen : high impact Beispiele

$$F_{(hkl)} = \sum_j f_j \exp[-i2\pi(x_j h + y_j k + z_j l)] * \exp\left(-\frac{1}{3}\langle u^2 \rangle G^2\right)$$

a) Debye-Waller Faktoren (ADP atomic displacement parameters)

- Vorteil Neutronen : wegen Formfaktor
- Q^2 –Abhängigkeit → kurze Wellenlängen

Fragestellungen :

- anharmonische Effekte in der Nähe von Phasenübergängen
- lokale Verzerrung (diffus)

- Phononenbeiträge : ADP sind temperaturabhängig
- Unordnung : temperaturunabhängiger Offset

Analysis of the local structure by single-crystal neutron scattering in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$

M. Braden,^{1,2} M. Meven,³ W. Reichardt,¹ L. Pintschovius,¹ M. T. Fernandez-Diaz,⁴ G. Heger,³ F. Nakamura,⁵
and T. Fujita⁵

¹*Forschungszentrum Karlsruhe, IFP, Postfach 3640, D-76021 Karlsruhe, Germany*

²*Laboratoire Léon Brillouin, C.E.A./C.N.R.S., F-91191-Gif-sur-Yvette CEDEX, France*

³*Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, D-52056 Aachen, Germany*

⁴*Institut Laue Langevin, F-38042 Grenoble, Cedex 9, France*

⁵*Department of Quantum Matter, ADSM, Hiroshima University, Higashi-Hiroshima, 739-8526 Japan*

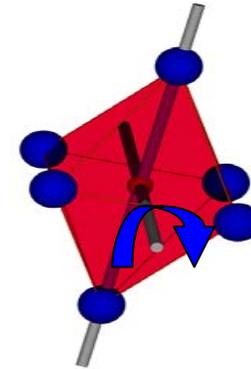
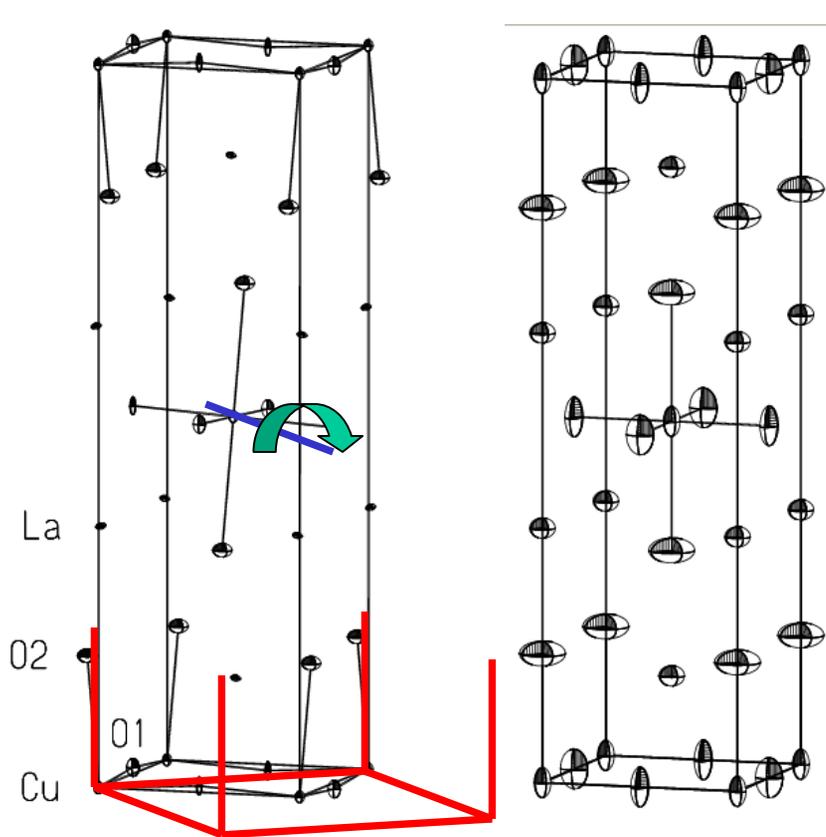
(Received 6 September 2000; published 23 March 2001)

We have determined the anisotropic Debye-Waller parameters of $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ with high precision using neutron diffraction on single crystals. The mean-square displacements are explained well by the contribution due to phonons and disorder induced by the mixing of La and Sr ions; the latter was simulated by relaxing the structure locally. Our analysis puts rather low upper boundaries on the amplitude of possible hidden local structural distortions; in particular, there is no evidence for in-plane charge inhomogeneities related to stripe correlations. Further, we conclude that the tilt transition in $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ is essentially displacive and continuous in nature.

DOI: 10.1103/PhysRevB.63.140510

PACS number(s): 74.72.Dn, 74.25.Dw, 61.12.Ex

Struktureller Phasenübergang in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$



HTT high temperature tetragonal
LTO low temperature orthorhombic

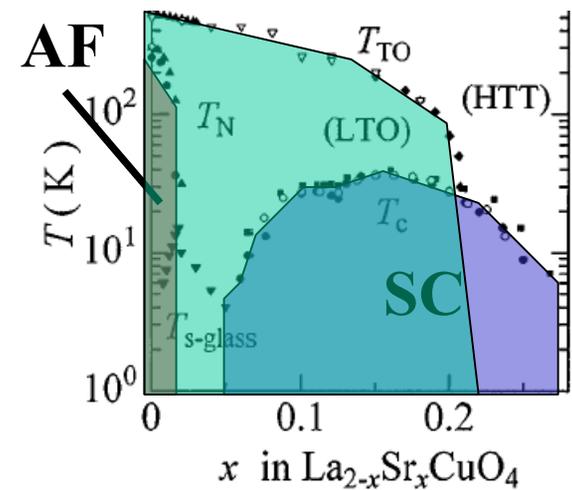
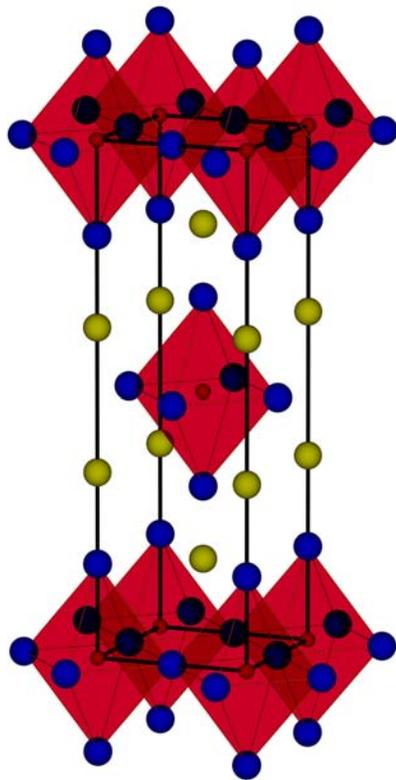


TABLE I. Results of the structural refinements for $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ for 20 and 200 K: La/Sr at $(x,0,z)$, Cu at $(0,0,0)$, O1 at $(0.25,0.25,z)$, and O2 at $(x,0,z)$. U_{ij} is given in 10^{-5} \AA^2 , U_{22} was constrained to U_{11} for La, Cu, and O2 at 200 K, in the orthorhombic phase at 20 K, U_{11} and U_{22} for O2 were refined independently to $824(24)$ and $1146(24) \times 10^{-5} \text{ \AA}^2$, respectively (in the table we give the average in order to compare to the calculations); U_{\parallel} and U_{\perp} denote the thermal parameters of O1 in the ab plane parallel and perpendicular to the CuO bond. The values in square brackets give the calculated mean-square displacements, first the phonon contribution, second the additional contribution induced by the mixing of La and Sr, and third the sum of these both. Statistical errors are given in parentheses corresponding to the last digits and do not include any systematic contribution.



T (K)	20	200
symmetry	<i>Abma</i>	<i>F4/mmm</i>
Reflections	2384	1459
$R_w(I)/R_u(I)$	5.05%, 3.67%	3.48%, 2.65%
La/Sr- x	0.00450(6)	/
z	0.36073(1)	0.36071(1)
U_{11}	180(4)[138/32/170]	424(3)[421/25/446]
U_{33}	126(5)[108/20/128]	293(4)[288/20/308]
U_{13}	-54(9)/[]	0
Cu- U_{11}	142(5)[114/2/116]	218(4)[204/3/207]
U_{33}	278(8)[231/37/268]	613(7)[548/36/584]
U_{13}	13(14)/[]	0
O1- z	0.00449(3)	0
U_{\parallel}	261(5)[199/19/218]	317(4)[285/18/303]
U_{\perp}	409(5)[358/19/377]	607(5)[541/18/559]
U_{33}	676(9)[519/71/590]	1147(8)[907/51/958]
O2- x	-0.02162(11)	0
z	0.18210(3)	0.18200(2)
U_{11}	985(17)[561/345/906]	1650(8)[1321/300/1621]
U_{33}	367(8)[316/40/356]	523(7)[452/37/489]
U_{13}	-45(12)/[]	0

Static and dynamic displacements in $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Y, Ho}$; $\delta = 0.05, 0.5$): A neutron-diffraction study on single crystals

P. Schweiss

*Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik, 76021 Karlsruhe, Germany
and Laboratoire Léon Brillouin (Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre National de la Recherche Scientifique),
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

W. Reichardt

Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Nukleare Festkörperphysik, 76021 Karlsruhe, Germany

M. Braden, G. Collin, and G. Heger

*Laboratoire Léon Brillouin (Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre National de la Recherche Scientifique),
91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

H. Claus

*Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Physik, 76021 Karlsruhe, Germany
and Department of Physics, University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois*

A. Erb

Kristall- und Materiallabor, Universität Karlsruhe, 76131 Karlsruhe, Germany

(Received 26 July 1993)

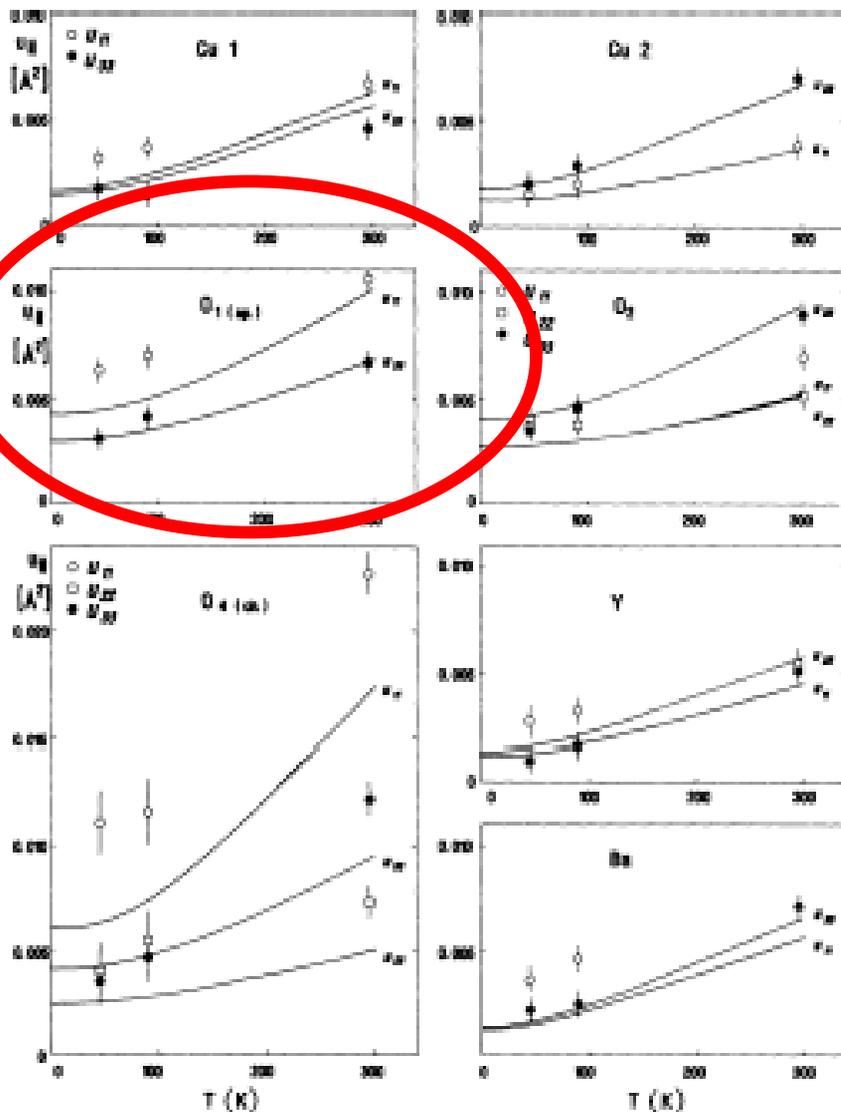


FIG. 3. The measured mean-square displacements of YBCO-6.98 as function of temperature compared with the pure dynamical displacements obtained by a lattice-dynamics model. The solid lines correspond to the calculations.

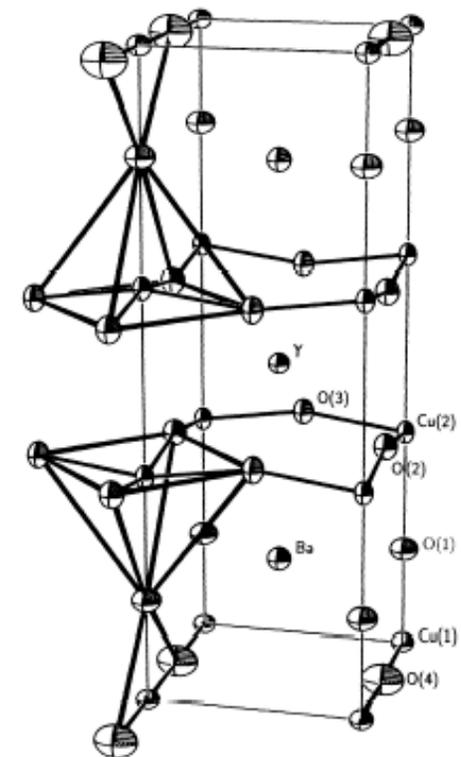


FIG. 1. Ortep plot of the structure of YBCO-6.98 at room temperature; the ellipsoids correspond to 90% occupation probability.

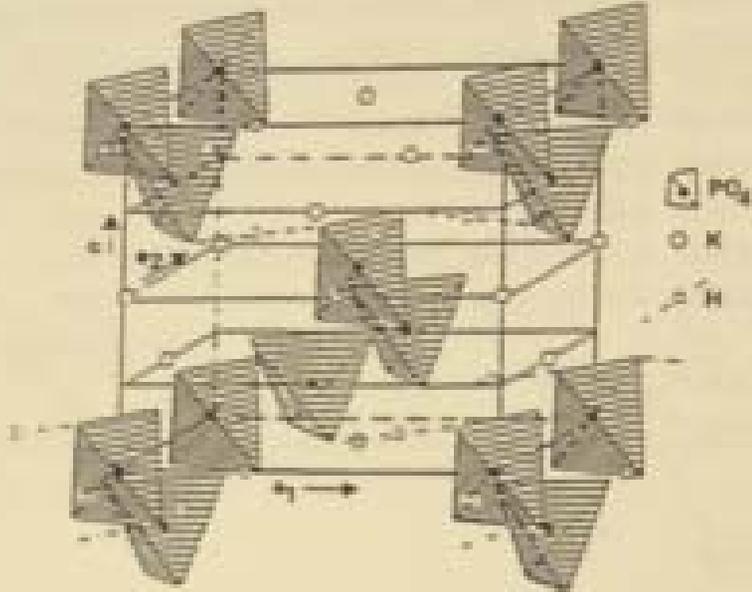
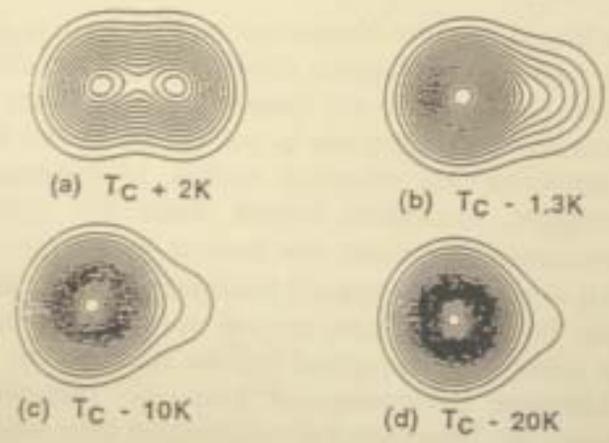


Abb. 13.4: Kristallstruktur von KH_2PO_4 (nach West, 1930, [2]).

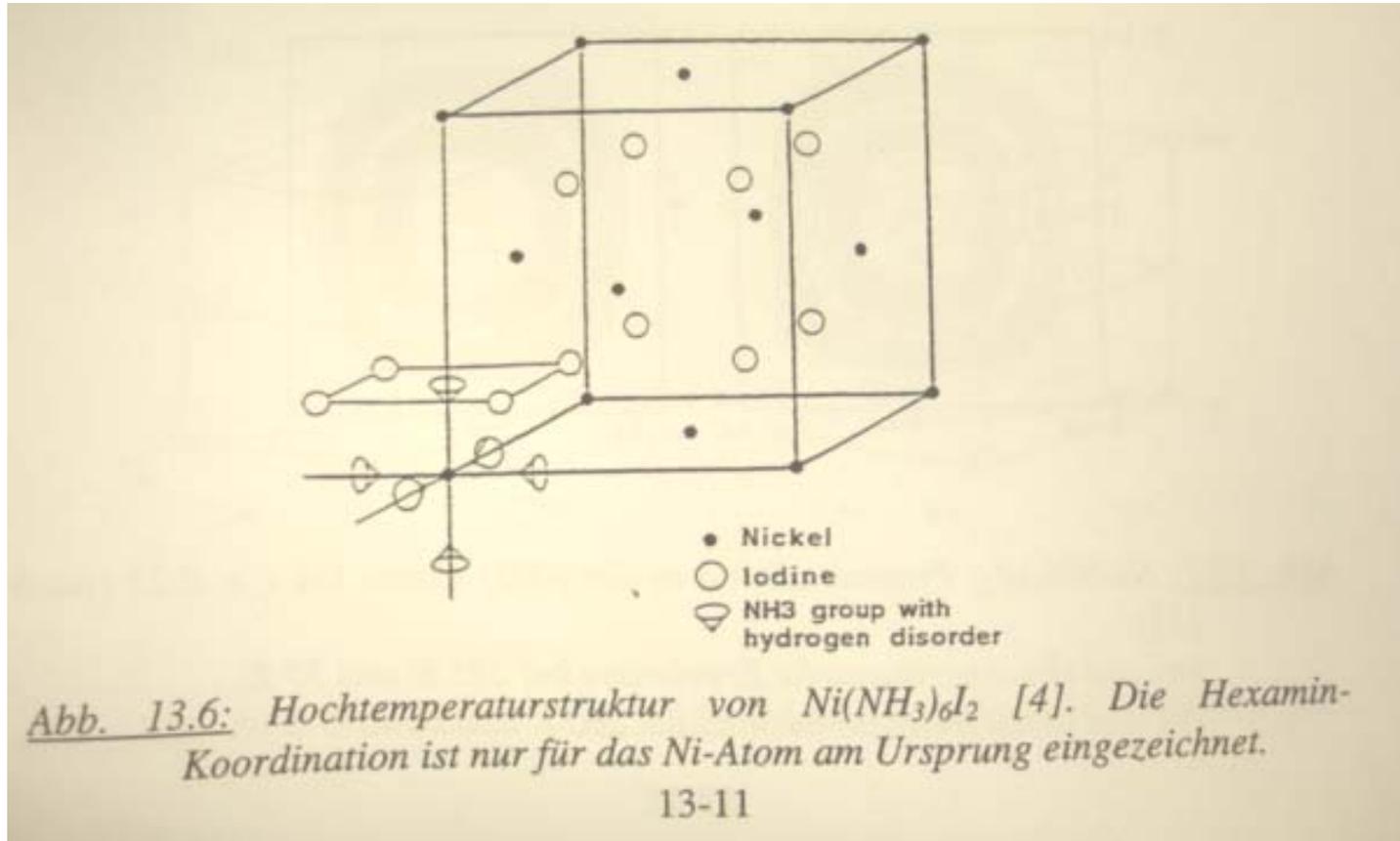
- KH_2PO_4
 Modell-Ferroelektrikum
 Drehung der PO_4
 Verschiebung der H's



G. Heger

Abb. 13.5: Contour plots der Protonenverteilungen in KH_2PO_4 bei: (a) $T_c + 2 K$, (b) $T_c - 1.3 K$, (c) $T_c - 10 K$ und (d) $T_c - 20 K$ [3].

Moleküldrehungen : Rotationsgruppen NH_3 oder CH_3
 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$



Moleküldrehungen : Rotationsgruppen NH_3 oder CH_3
 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$

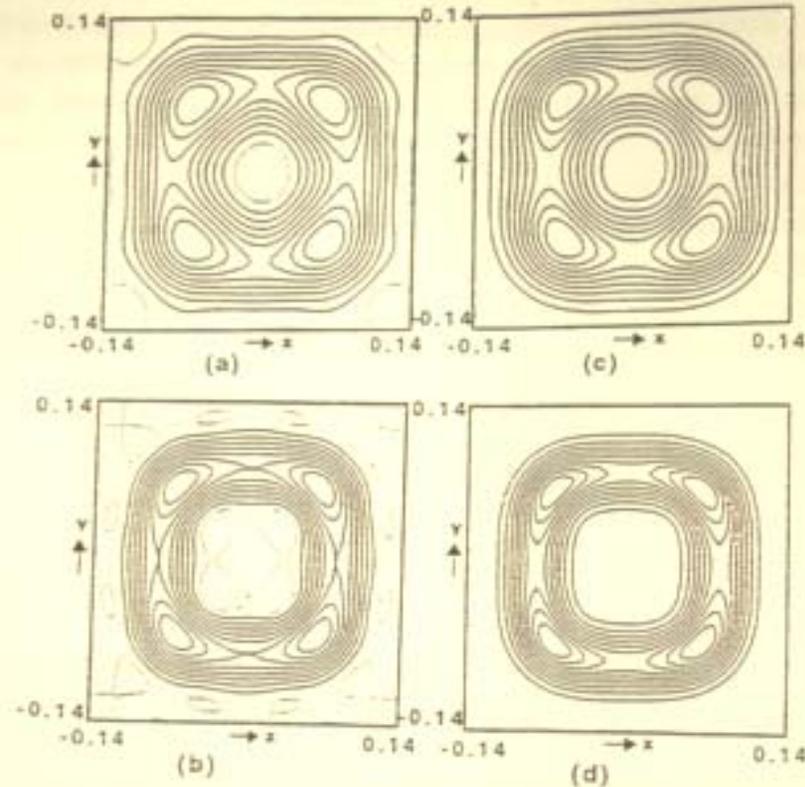


Abb. 13.7: $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$: Protonendichte in der (001) Ebene bei $z = 0.23$ (nach [5]).

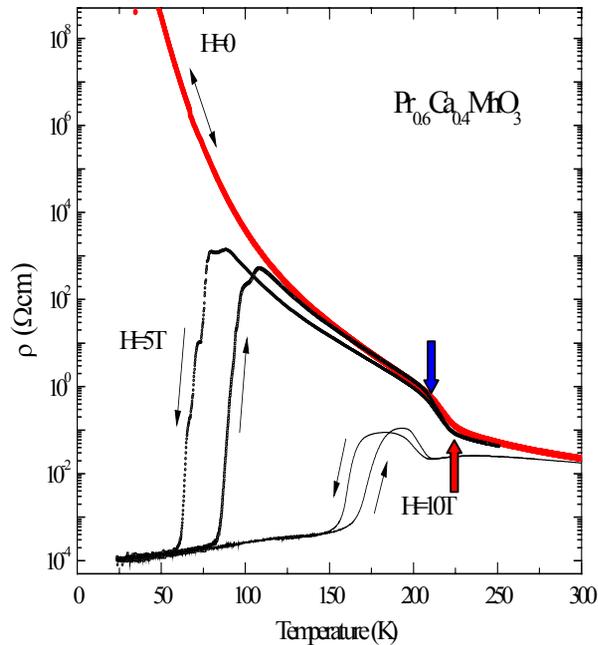
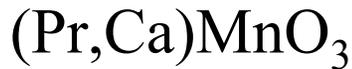
*(a) und (b) experimentelle Ergebnisse bei 295 K und 35 K,
(c) und (d) berechnete Dichten bei 295 K und 35 K.*

III.III Anwendungen : high impact Beispiele

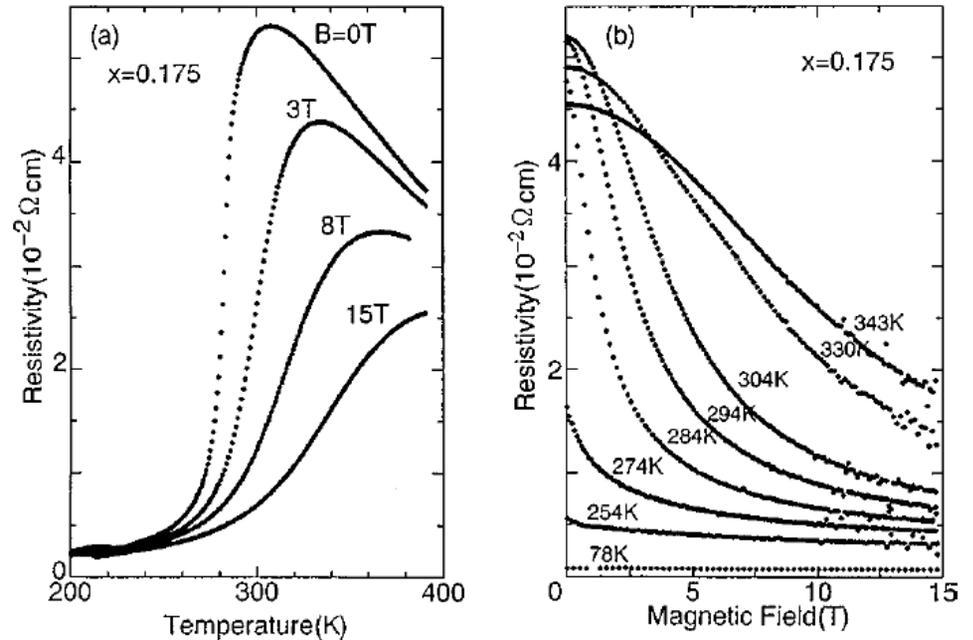
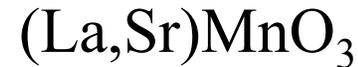
b) schwache Überstrukturen

- mit Neutronen-Pulverdiffraktion sind Überstrukturreflexe, die 100 mal schwächer als starke Hauptreflexe sind, leicht messbar
- bei Faktor 1000 nur noch mit Hoch-Fluß-Gerät
- Einkristalldiffraktometer ohne Analysator
Faktor 10000 messbar bei ausreichender Auflösung
- Einkristalldiffraktometer mit Analysator :
10⁶ machbar, aber . . .

Kolossaler Magnetwiderstand



T. Lorenz (Köln)



Y. Tokura *et al.*, JPSJ, 1994
R. v. Helmolt *et al.*, PRL 1993

Konkurrenz von zwei ähnlichen Zuständen
FM metallisch \leftrightarrow AFM isolierend

Halb-dotierte Manganites ($x=0.5$)

Charge Ordering

$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ ratio 1:1 \Rightarrow checkerboard

$$q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

Orbital Ordering

Mn^{3+} e_g occupied \rightarrow orbital degree of freedom

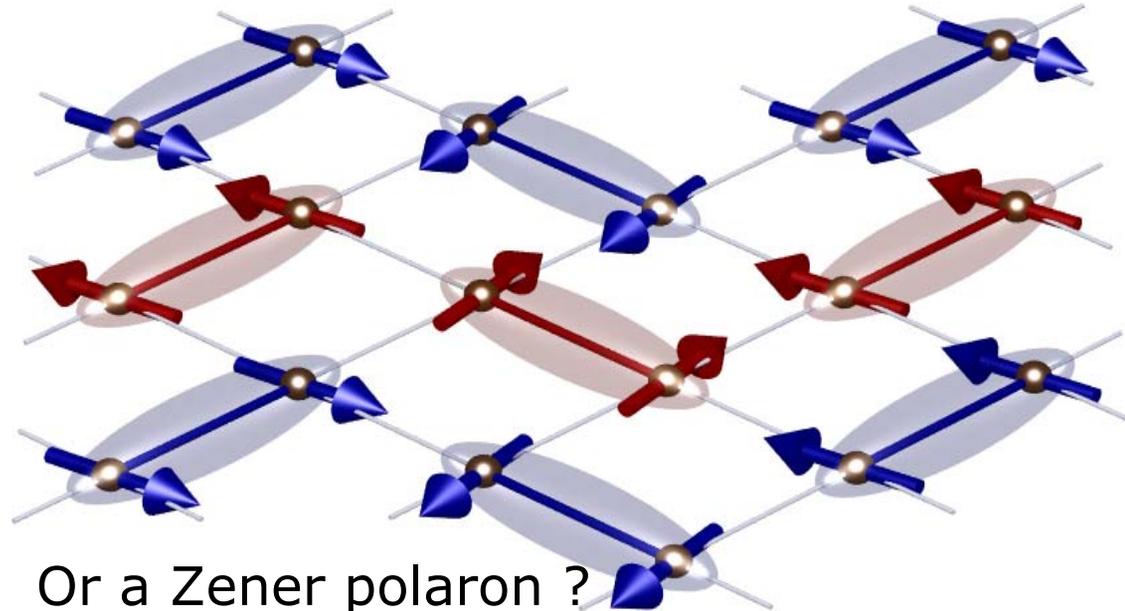
$$q = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$$

Spin Ordering

Spin coupled to orbital occupancy

$$q = (\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0) \quad \text{Mn}^{3+}$$

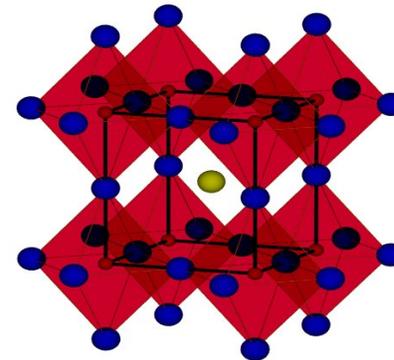
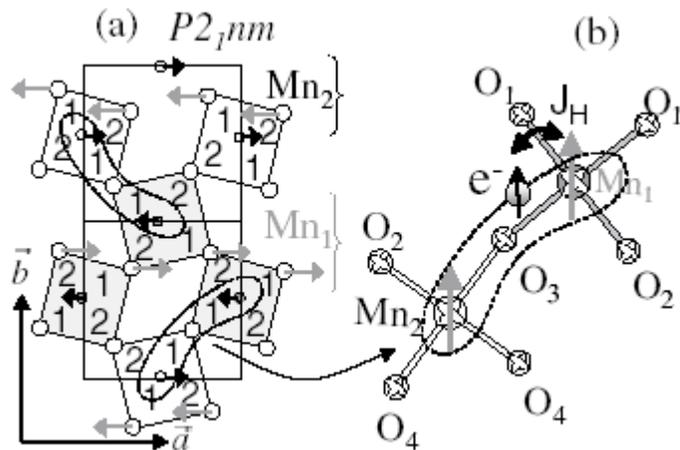
$$q = (\frac{1}{2}, 0, 0) \quad \text{Mn}^{4+}$$



Or a Zener polaron ?

Daoud-Aladine *et al.*, PRL **89**, 97205 (2002);

Kubisches Manganat ($\text{Pr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$)



Einkristallneutronenbeugung

Daoud-Aladine *et al.*, PRL89(2002)97205

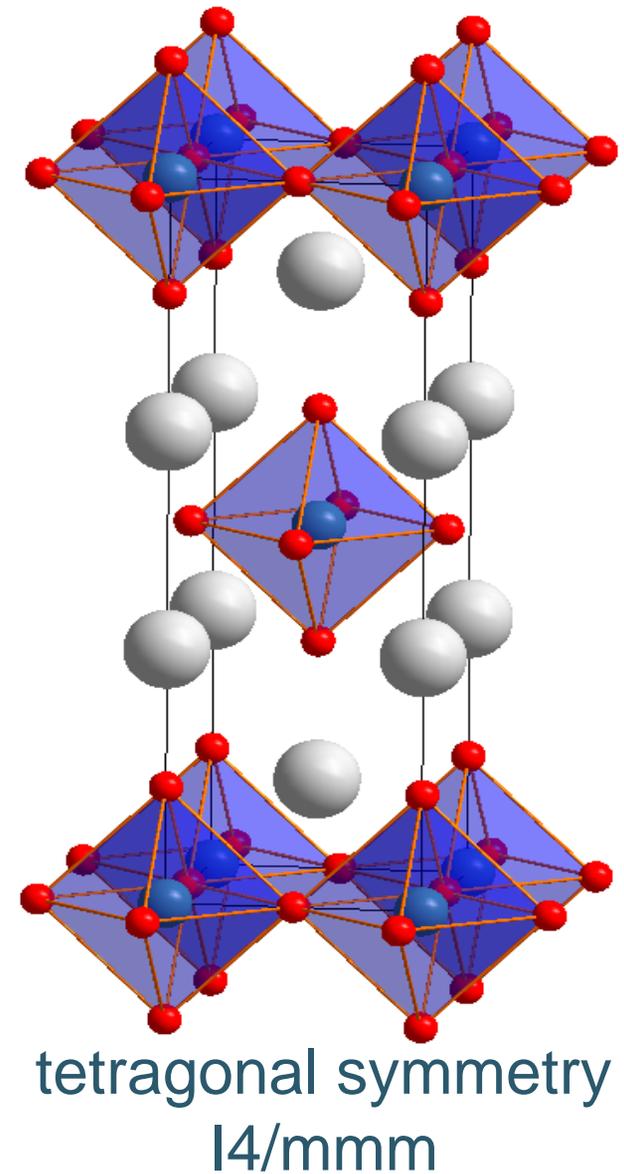
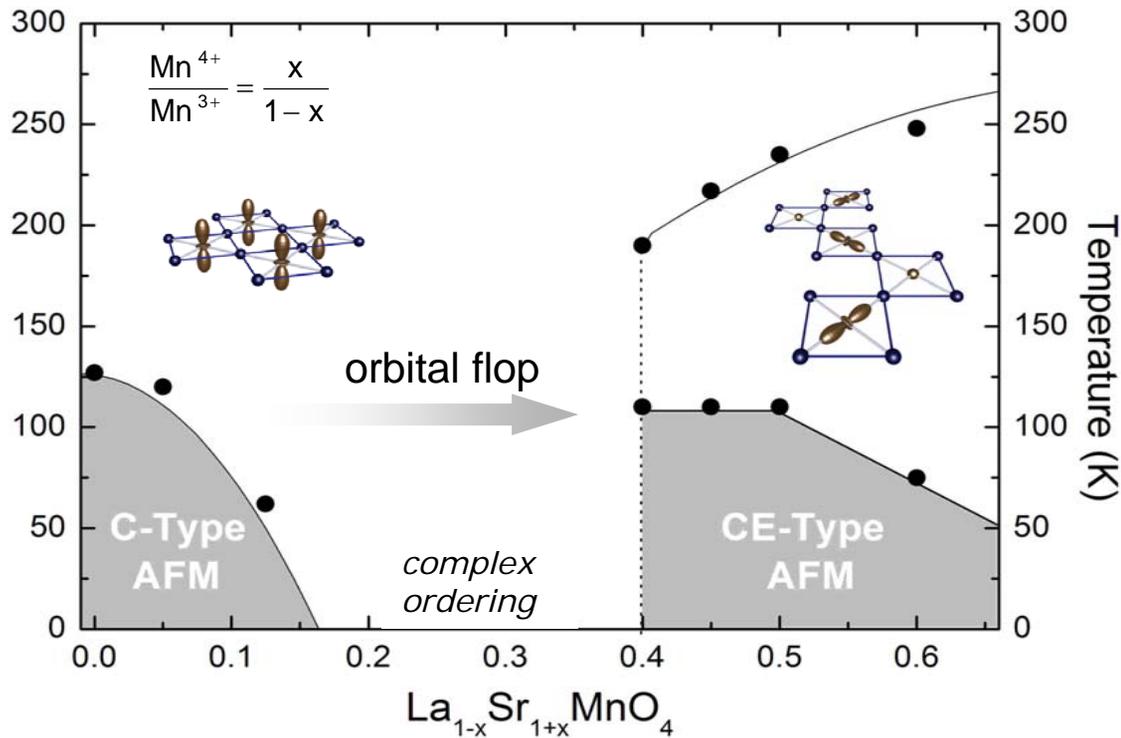
TABLE I. Octahedral distortions in $\text{Pr}_{0.60}\text{Ca}_{0.40}\text{MnO}_3$. $\Delta = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \left| \frac{d_{\text{MnO}_i} - \langle d_{\text{MnO}} \rangle}{\langle d_{\text{MnO}} \rangle} \right|^2$ measure the octahedral distortion. The bond valence sums (BVS), uses the $\text{Mn}^{3+} d_0$ parameter for all sites (see Ref. [16] for definitions).

$T = 280 \text{ K}$	$T = 195 \text{ K}$	$T = 195 \text{ K}$
Mn site	Mn ₁ site	Mn ₂ site
Mn-O _{ap} : 1.953(1)(×2)	Mn ₁ -O ₁ ' : 1.951(3)	Mn ₂ -O ₃ ' : 1.957(3)
Mn-O _{eq} : 1.967(2)(×2)	Mn ₁ -O ₂ ' : 1.942(3)	Mn ₂ -O ₄ ' : 1.940(3)
Mn-O _{eq} : 1.953(1)(×2)	Mn ₁ -O ₁ : 1.879(2)	Mn ₂ -O ₄ : 1.899(2)
	Mn ₁ -O ₁ : 2.053(2)	Mn ₂ -O ₄ : 2.028(2)
	Mn ₁ -O ₃ : 1.980(2)	Mn ₂ -O ₃ : 2.011(2)
	Mn ₁ -O ₂	Mn ₂ -O ₂ : 1.899(2)
$d_{\text{Mn-O}} = 1.957(1) \text{ \AA}$	$d_{\text{Mn-O}} = 1.960(1) \text{ \AA}$	$d_{\text{Mn-O}} = 1.955(1) \text{ \AA}$
BVS = 3.52	BVS = 3.53(1)	BVS = 3.50(1)
$\Delta(\times 10^{-4}) = 0.12$	$\Delta(\times 10^{-4}) = 0.99$	$\Delta(\times 10^{-4}) = 0.506$

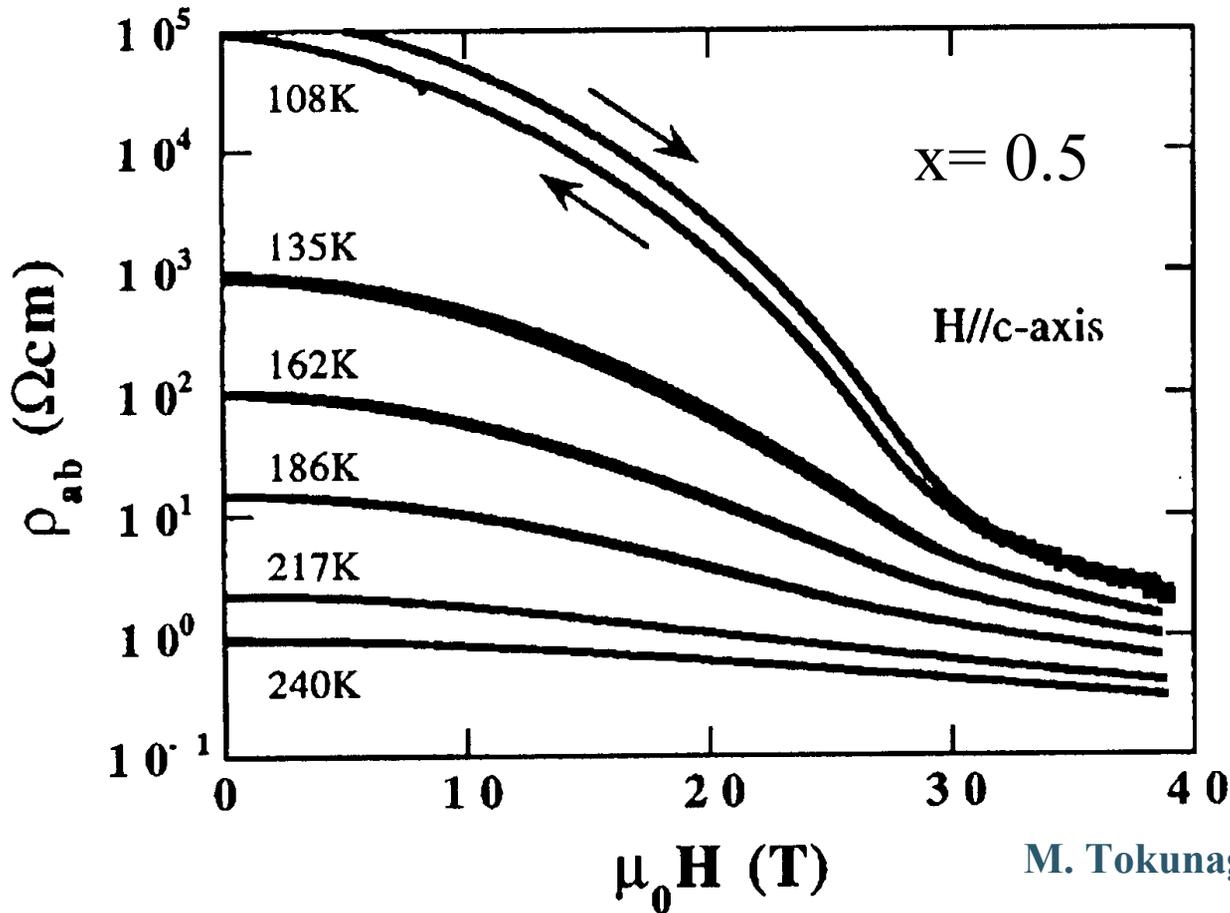
- Raumgruppe war falsch
- **P11m oder P2₁nm**
- Bond-Valence-Sum :
- fast kein Unterschied

Schicht-Manganate

Wechselspiel von :
Spin Ladung und Orbital !



Magnetwiderstand in Schicht-Manganaten



Isolierende Phase scheint stabiler als in den 113'ern zu sein.

Halb-dotierte Manganites ($x=0.5$)

Charge Ordering

$\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{4+}$ ratio 1:1 \Rightarrow checkerboard

$$q = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

Orbital Ordering

Mn^{3+} e_g occupied \rightarrow orbital degree of freedom

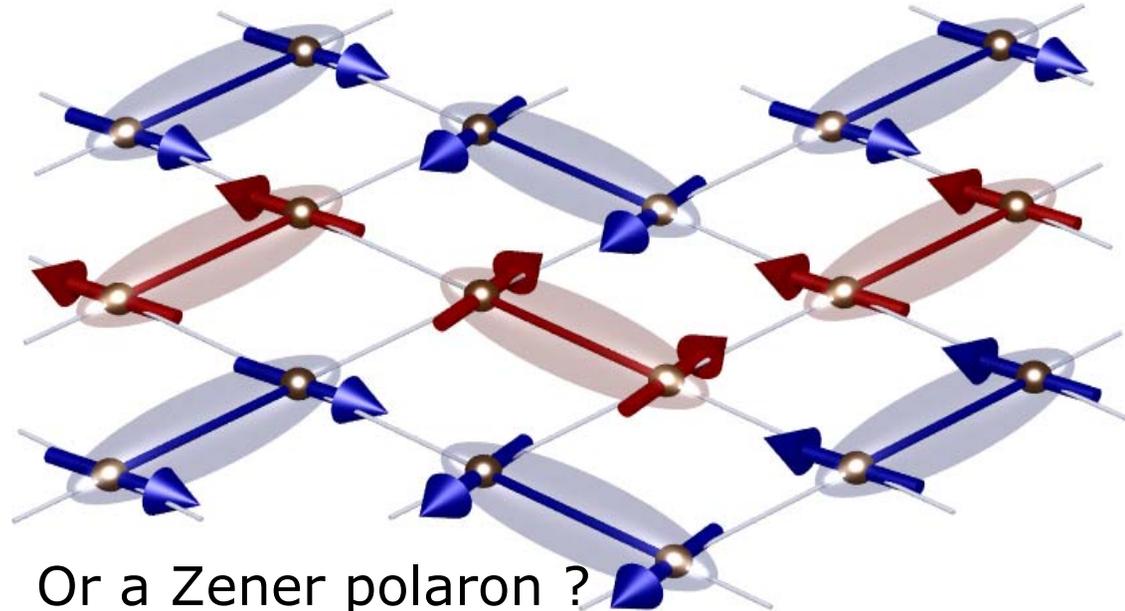
$$q = (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$$

Spin Ordering

Spin coupled to orbital occupancy

$$q = (\frac{1}{4}, -\frac{1}{4}, 0) \quad \text{Mn}^{3+}$$

$$q = (\frac{1}{2}, 0, 0) \quad \text{Mn}^{4+}$$



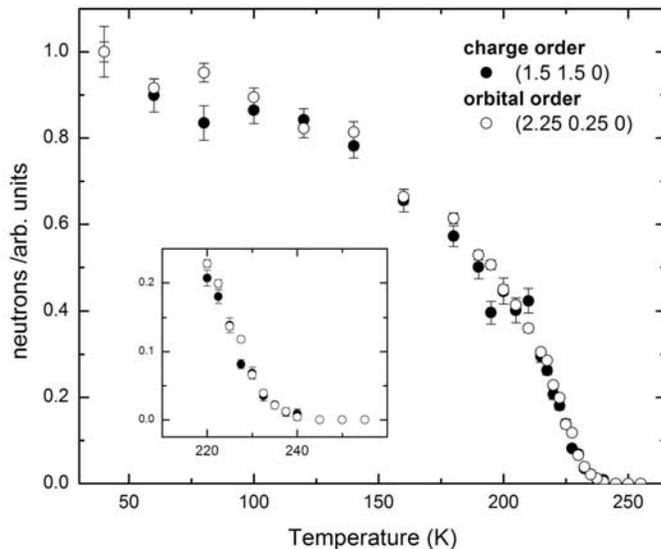
Or a Zener polaron ?

Daoud-Aladine *et al.*, PRL **89**, 97205 (2002);

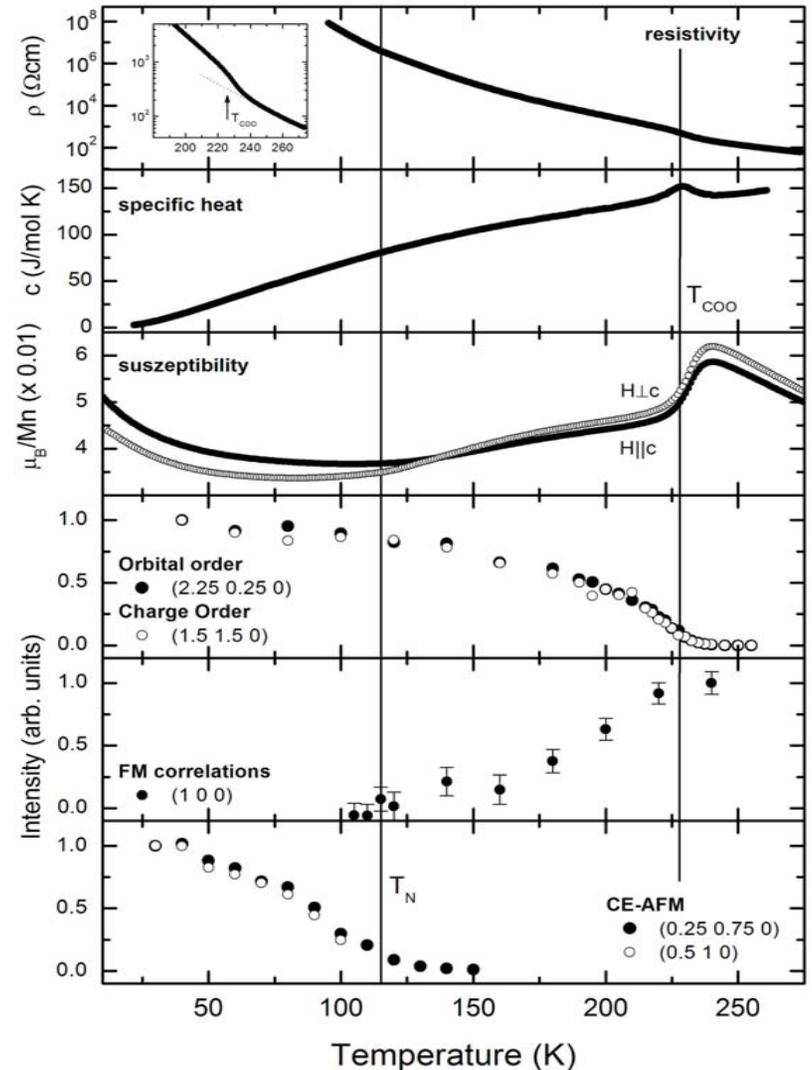
Ladungs- und orbitale Ordnung



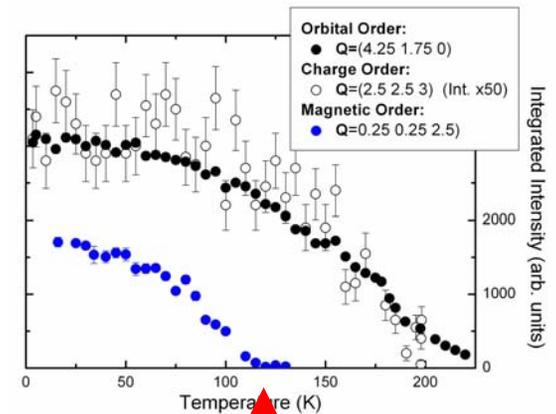
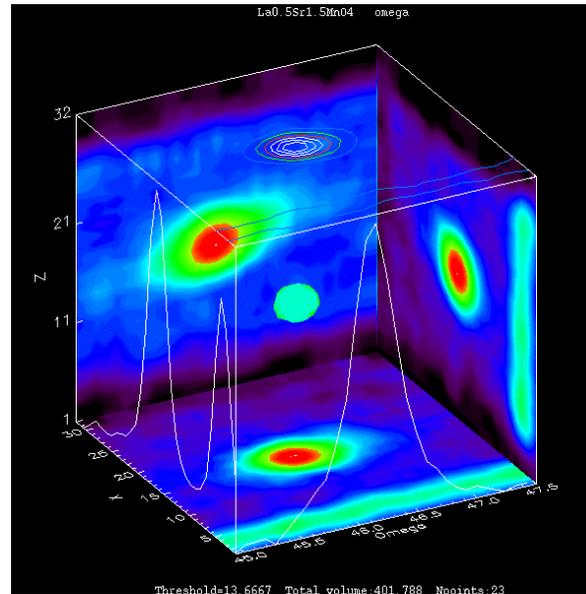
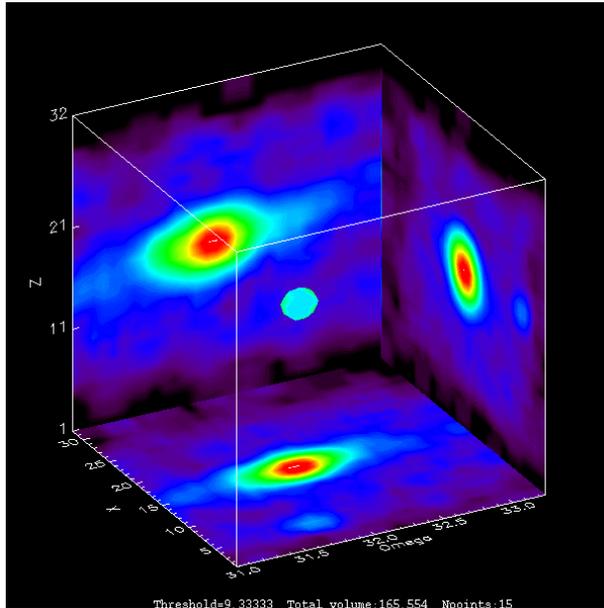
Ladungs- & orbitale Ordnung
eng gekoppelt



- B.J. Sternlieb et al., Phys. Rev. Lett. 76, 2169 (1996).
 P. Mahadevan et al., Phys. Rev. Lett. 87, 066404 (2001).
 S. Larochelle et al., Phys. Rev. Lett. 87, 095502 (2001).
 S.B. Wilkins et al., Phys. Rev. Lett. 91, 167205 (2003).
 S.S. Dhesi et al., Phys. Rev. Lett. 92, 056403 (2004).



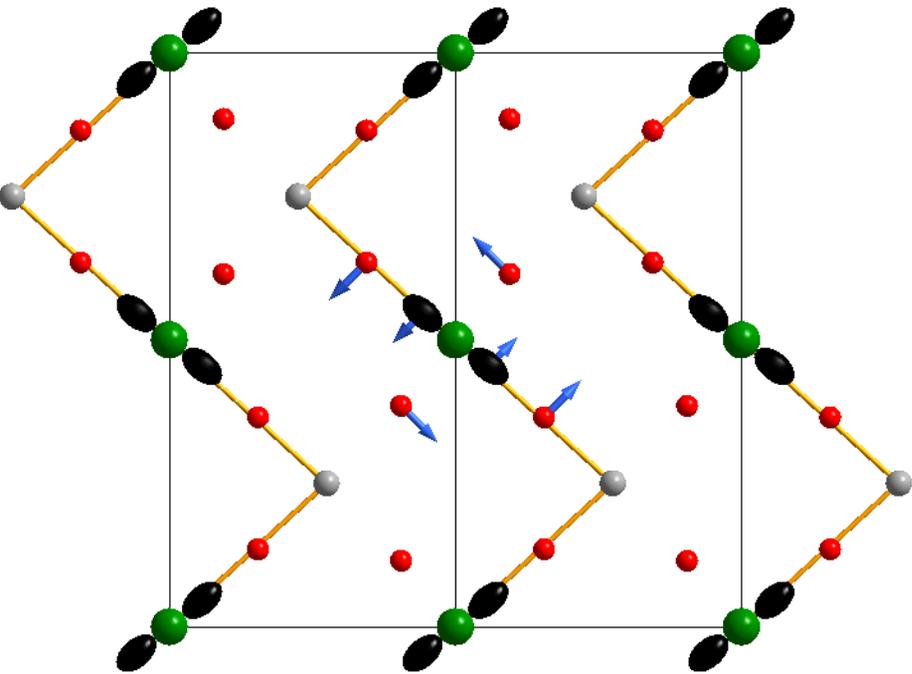
Strukturuntersuchung von $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$



$(-2.75\ 1.25\ -4.00)$ $(-3.25\ 2.75\ -4.00)$

- Vier-Kreis-Diffraktometer : D10 ILL : $T=120\text{K}$
809 fundamentale und 1040 Überstruktur-Reflexe
 $R_w(F^2)=4.2\%$
- stärkste Überstruktureflexe besitzen $\sim 1\%$ der Intensität der stärksten Reflexe

Strukturuntersuchung von $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$



- **Bbmm** ($5.3 \cdot 10.9 \cdot 12.4 \text{ \AA}^3$)

- atomare Verschiebungen:

La/Sr along **a** 0.026Å

Mn' along **a** 0.035Å

O2' along **a** 0.032Å

O1 in-plane 0.064Å

O1' in-plane 0.043Å

- Bindungen @ two Mn-sites :

Mn³⁺ : 1.9873/1.9006/2.0007

Mn⁴⁺ : 1.9301/1.8926/1.9997

Bond-Valence-Sum 3.46 – 3.67

Conclusions : Kovalente Beschreibung !

qualitative Übereinstimmung zu „conventional“ CE-type model

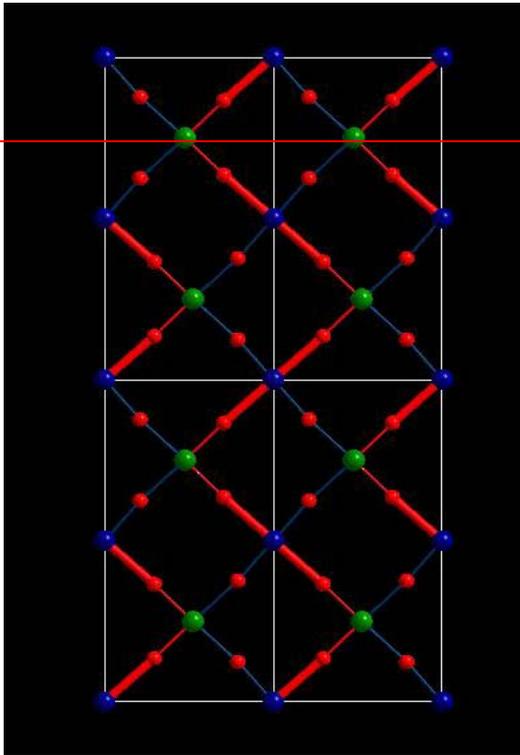
Mn-Ladungsordnung (nicht komplett) $\Delta Z = 0.2e^-$

ein Mn-Platz verhält sich wie Mn³⁺ (orbitale Ordnung)

Rotation um c-Achse 0.7° !

Charge & Orbital vs. Zener

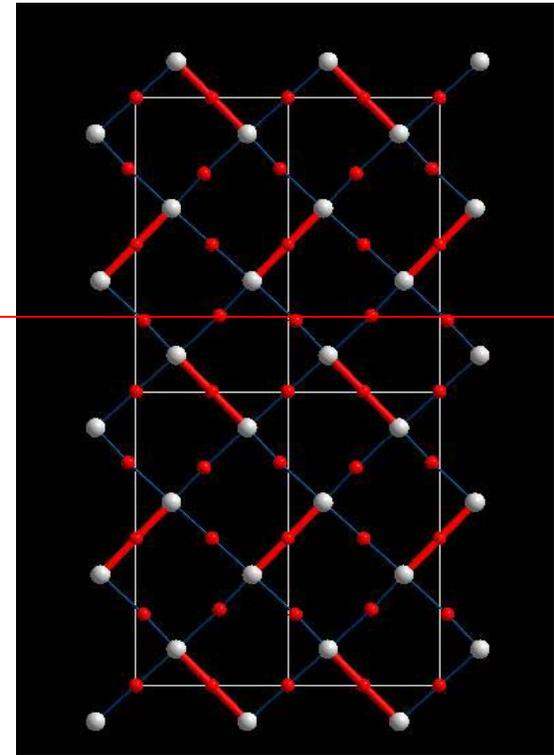
CE-order *4
 $R_w=4.2\%$ Bbmm



m

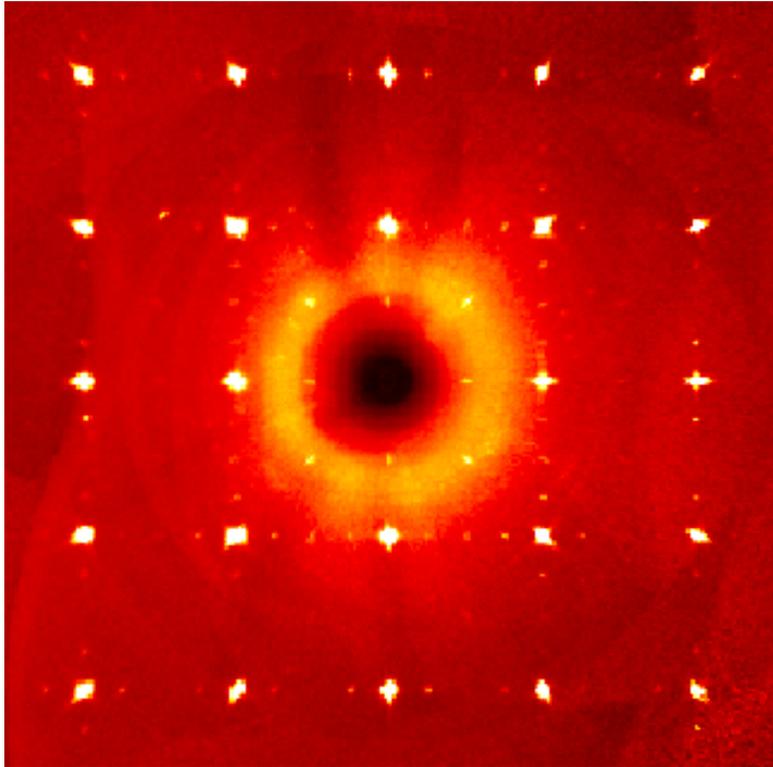
b
 a

Zener *4
 $R_w=5.3\%$ Bbam



a

X-Ray Struktur-Bestimmung



Bruker X8 Apex, 120K
540 principal / 1959 super

Bbmm (Verfeinerung der Matrix)

atomic displacements

La/Sr` along **a** 0.04 Å

Mn` along **a** 0.047 Å

O2` along **a** 0.047 Å

O1 in-plane 0.10 Å

O1` in-plane 0.05 Å

BVS 3.44 – 3.82 , $\Delta Z = 0.38e^-$
Rotation 1.08°

Verzerrung stärker !!!

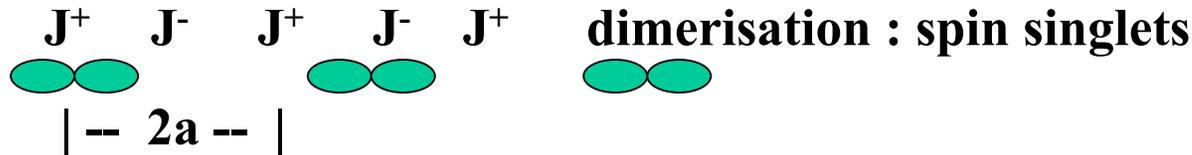
CE gives better description

R_w 4.11% vs. 4.72%

Spin-Peierls Übergang in CuGeO_3

Peierls transition : one-dimensional electronic system is unstable towards a **charge density wave** with $q=2k_F$: opening of a gap !

spin-Peierls transition : spins $\frac{1}{2}$ -chain coupled by an interaction J



The structural distortion yields a modulation of the magnetic interaction : formation of spin pairs

structural energy \rightleftharpoons magnetic energy

also : gap in the magnetic excitation spectrum

First anorganic spin-Peierls compound CuGeO_3

VOLUME 70, NUMBER 23

PHYSICAL REVIEW LETTERS

7 JUNE 1993

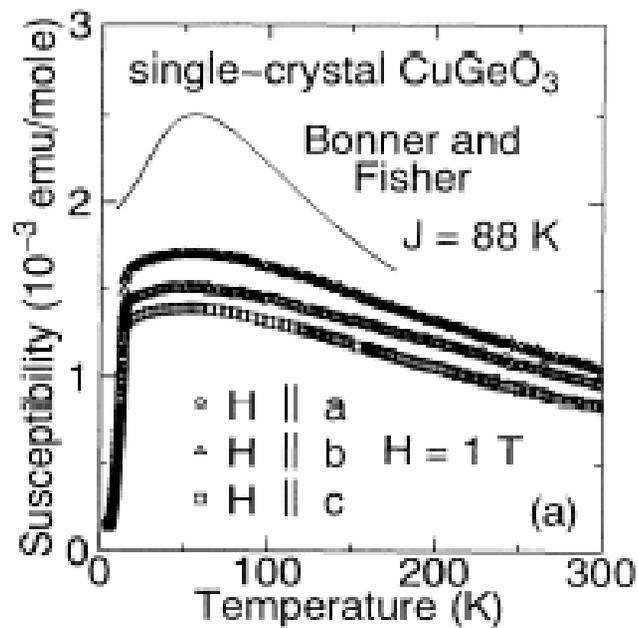
Observation of the Spin-Peierls Transition in Linear Cu^{2+} (Spin- $\frac{1}{2}$) Chains in an Inorganic Compound CuGeO_3

Masashi Hase, Ichiro Terasaki, and Kunimitsu Uchinokura

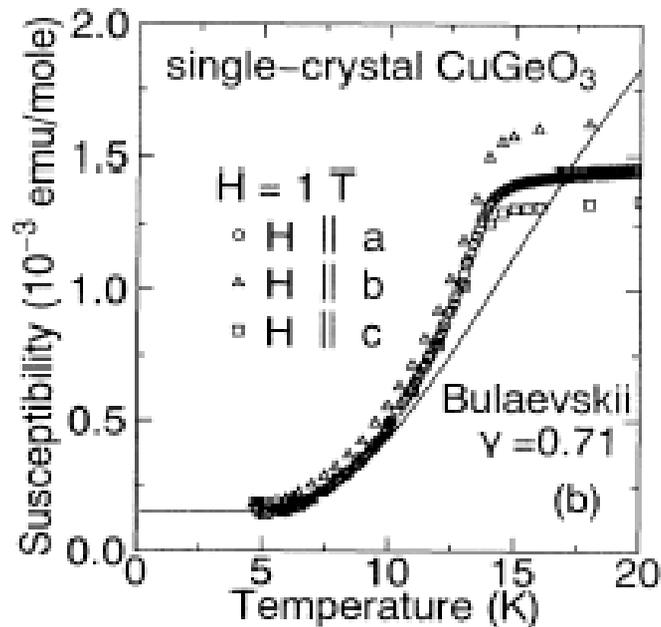
Department of Applied Physics, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-Ku, Tokyo 113, Japan

(Received 4 January 1993)

The magnetic susceptibility of single-crystal CuGeO_3 , a linear Cu^{2+} (spin- $\frac{1}{2}$) chain compound, was measured. The susceptibilities in all the directions rapidly drop to small constant values with decreasing temperature below a phase transition temperature near 14 K. The magnetic-field dependence of the transition temperature quantitatively agrees with both theoretical predictions and experimental results for organic spin-Peierls systems. This Letter is the first report of an unambiguous determination of the existence of the spin-Peierls transition in an inorganic compound.



$$H = J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$$



First anorganic spin-Peierls compound



structure at ambient conditions : $Pbmm$

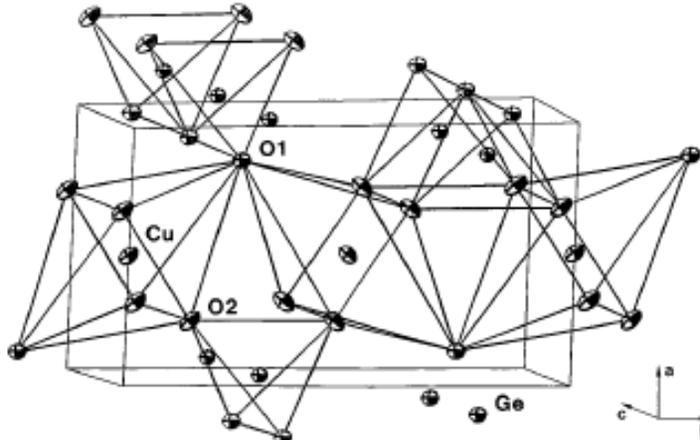
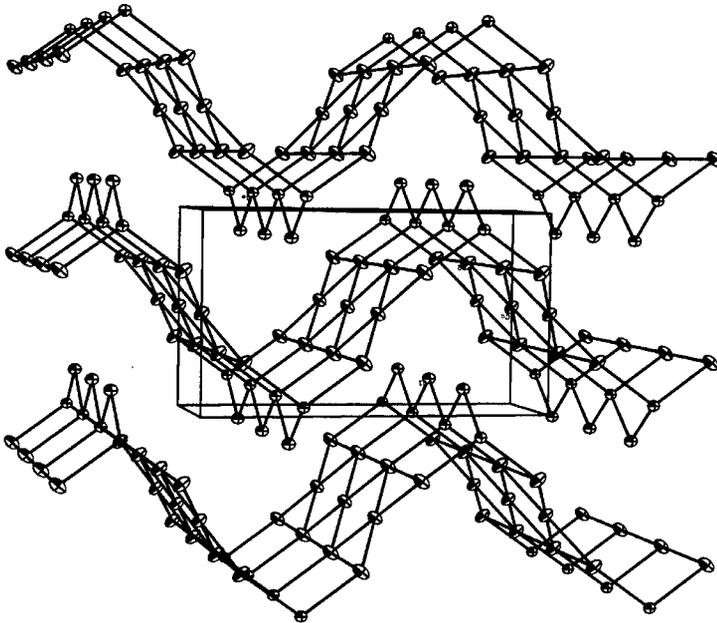


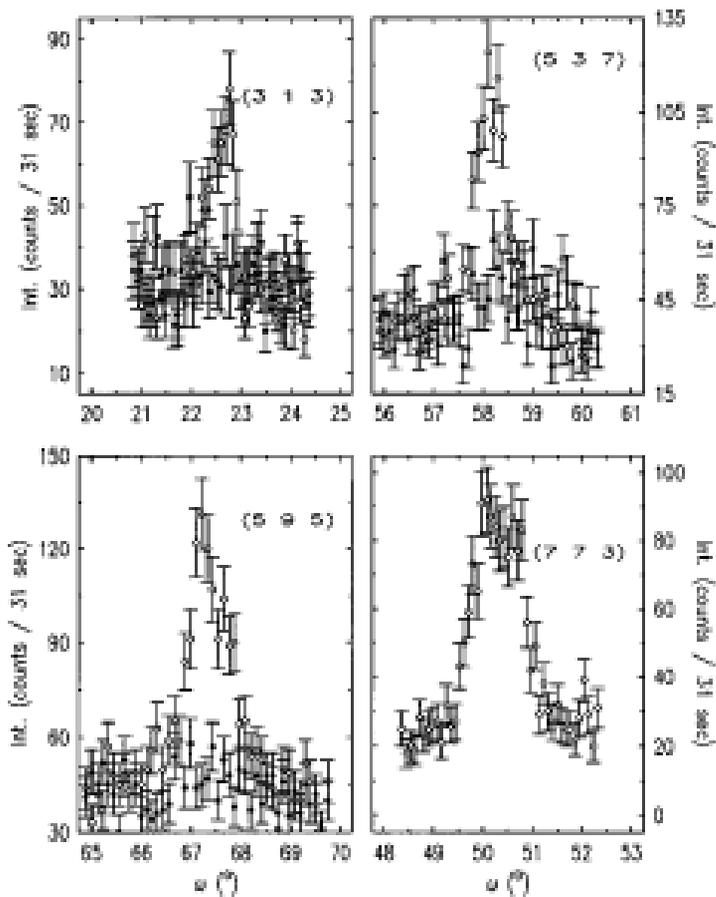
FIG. 1. ORTEP plot of the room-temperature structure of CuGeO_3 as determined by neutron diffraction. The ellipsoids represent 40% probability density. The lines indicate the lattice according to $Pbmm$; for clarity a set of atoms is shown which corresponds to more than one unit cell.



10 atoms / prim. cell : $4.8 \times 8.5 \times 2.9 \text{ \AA}^3$

Cu-O1 2.75 \AA / Cu-O2 1.93 \AA

Ge-O1 1.77 \AA / Ge-O2 1.73 \AA



Messung D10 III Einfachzähler

-spezieller Aufwand, um Untergrund zu reduzieren !

FIG. 2. Intensity distribution of the ω scans through some superstructure reflections of the spin-Peierls phase; above (20 K, closed circles), and below T_{SP} (4 K, open circles).

spin-Peierls distortion : Bbcm 2a*b*2c

$$T < T_{SP} = 14.3\text{K}$$

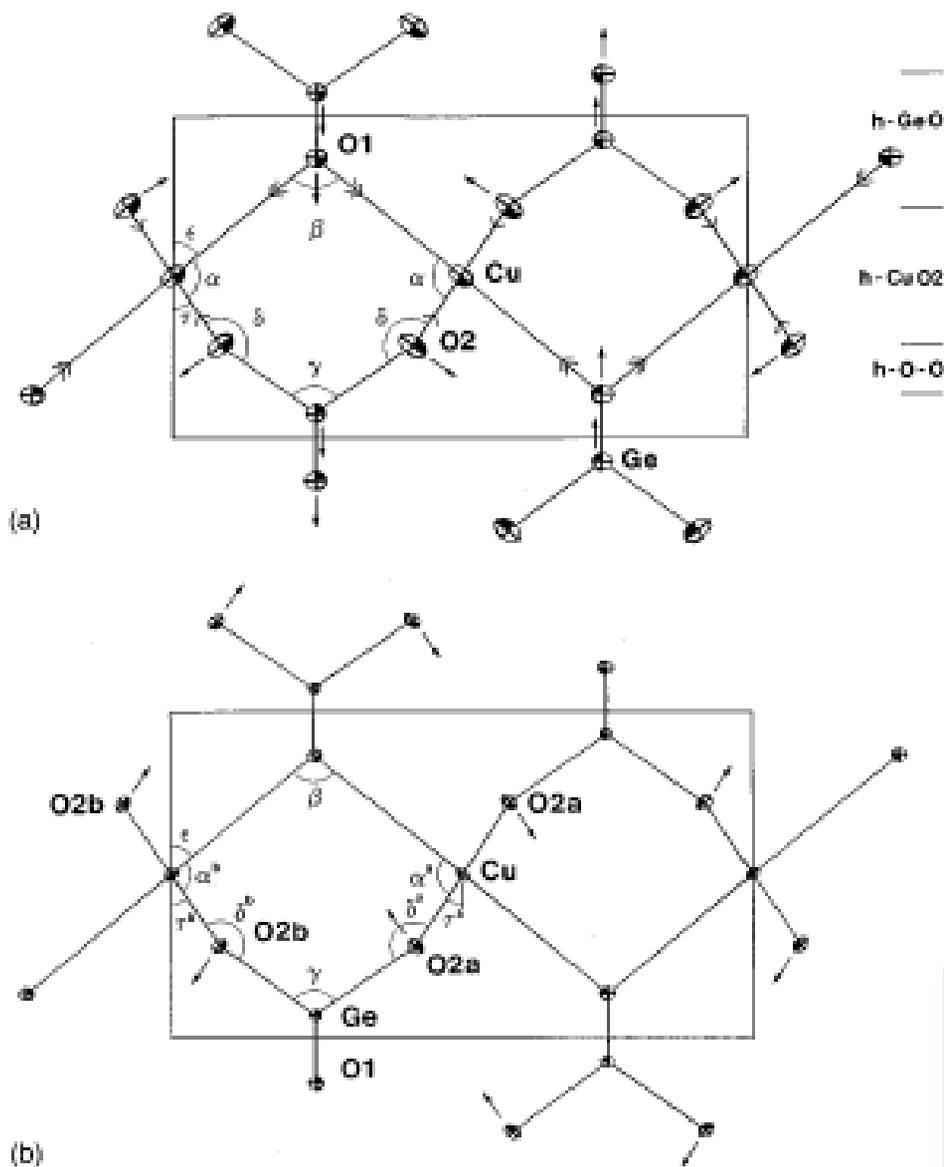


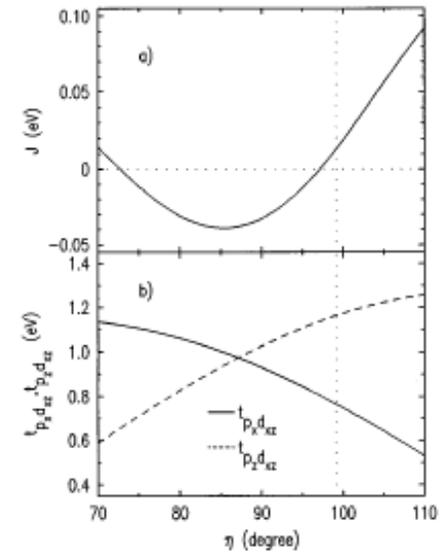
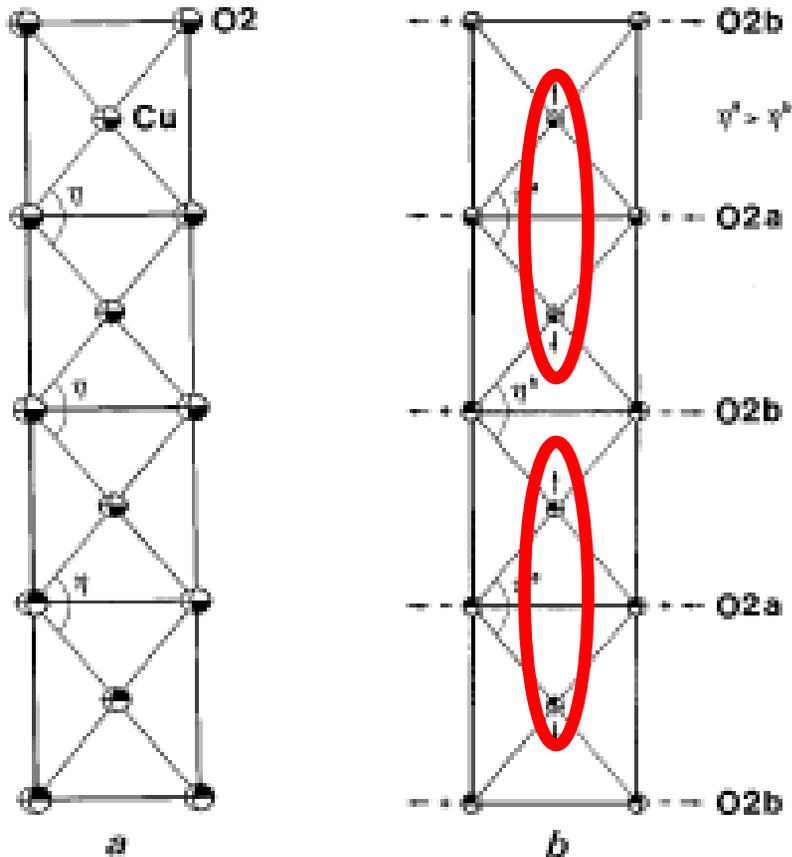
FIG. 4. (a) Projection of the CuGeO_3 structure at room temperature on the a, b plane in form of an ORTEP plot (the a direction is vertical); the arrows indicate qualitatively the shift of the atomic positions on cooling to 20 K. Note, that the deformation on cooling is accompanied by a strong reduction of the b lattice parameter. (b) identical as (a) for the low-temperature structure at 4 K in the spin-Peierls phase. The symbols represent the exact atomic positions, the arrows illustrate the displacements with respect to the high-temperature $Pbmm$ phase. The figure presents only atoms with $0.25 < z < 0.5$. In both figures the lines indicate the high-temperature $Pbmm$ lattice.

4 parameters : Cu-z, Ge-y, O2-x,y

modulation of the bond angles

spin-Peierls distortion : Bbcm $2a*b*2c$

$$T < T_{SP} = 14.3K$$



**In the 90° configuration :
 J is determined by η
=
magneto-elastic coupling**

-exakte Struktur & Phononen \rightarrow quantitative Beschreibung des Übergangs