

На правах рукописи



Чернышов Дмитрий Юрьевич

**Структурные исследования функциональных материалов методами рассеяния
синхротронного излучения**

01.04.04 физическая электроника
01.04.07 физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2019

Работа выполнена в Высшей инженерно - физической школе Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Федерального Государственного Автономного Образовательного Учреждения Высшего Образования «Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого» (ФГАОУ ВО «СПбПУ»), г. Санкт-Петербург, Россия

Научные консультанты:

Филимонов Алексей Владимирович, доктор физико-математических наук, доцент, профессор Высшей инженерно - физической школы, Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого»

Вахрушев Сергей Борисович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник - заведующий лабораторией Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

Голосовский Игорь Викторович, доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова», Национального исследовательского центра «Курчатовский Институт», г. Гатчина.

Белушкин Александр Владиславович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, начальник отделения нейтронных исследований и разработок в области конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного Института Ядерных Исследований, г. Дубна.

Усачёв Дмитрий Юрьевич, доктор физико-математических наук, доцент, старший научный сотрудник кафедры электроники твердого тела, Физического факультета федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "МИРЭА - Российский технологический университет" (РТУ МИРЭА), г. Москва.

Защита состоится «19» декабря 2019 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д212.229.01 при Санкт-Петербургском политехническом университете Петра Великого по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул. д.29, IV учебный корпус, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО СПбПУ и на сайте <https://www.spbstu.ru/dsb/0769-thesis.pdf>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д212.229.01
доктор технических наук, профессор

А.С.Коротков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы.

Очевидные ограничения кремниевых технологий стимулировали активный поиск материалов, процессов, и явлений, которые будут обеспечивать основу будущей электроники. С этой целью исследуются новые материалы, которые позволяют на структурном уровне управлять проводимостью, поляризацией, деформацией, осуществлять функции переключателей, служить компонентами разнообразных устройств, в частности транзисторов, запоминающих устройств, дисплеев и разного рода датчиков и индикаторов. Создание таких материалов, а также устройств на их основе, требует знания и базовой структурной информации, и физических явлений, лежащих в основе функционального поведения.

Рациональное управление свойствами и поведением вещества основано на понимании структуры на атомном уровне, электронной структуры, особенностей межатомных взаимодействий. Для материалов, имеющих практический интерес, основным всегда остается вопрос о контроле функционального отклика на внешнее воздействие; такой контроль, как правило, ограничен, а зачастую и невозможен без надежной информации о соответствующей реакции иерархических структур – от атомной до мезоскопической – определяющих требуемое поведение материала. Основная цель экспериментов по рассеянию проникающих излучений - получение такой структурной информации. В настоящей работе представлены результаты исследования методом дифракции синхротронного излучения перспективных материалов и процессов, представляющих интерес для физической электроники, а также результаты разработки и реализации экспериментальных методик структурного исследования таких материалов.

Структурные исследования опираются на развитый инструментарий, в основе которого лежат методы дифракции и спектроскопии, основанные на рассеянии и поглощении рентгеновского, нейтронного и электронного излучений. Одним из необходимых условий для понимания микроскопических механизмов является измерение структурного отклика на контролируемое внешнее воздействие, например на электрическое и магнитное поле, температуру, механические напряжения и деформации. Такого рода дифракционные эксперименты, называемые «in-situ» [1], требуют интенсивных источников излучения, быстрых и малошумных детекторов, новых алгоритмов обработки большого количества информации; развитие «in-situ» экспериментальных методик и применение их для выяснения микроскопических механизмов функционального отклика – задача безусловно актуальная.

Структурная сложность многих функциональных материалов требует применения методов исследования, выходящих за рамки стандартного структурного анализа. В частности, структурный беспорядок, флуктуации состава или структурных деформаций часто проявляют себя и в физических свойствах и в структурных корреляциях на разных пространственных масштабах; в данном случае знание средней структуры должно быть дополнено

информацией о ближнем порядке и его корреляционных свойствах. Соответственно, структурное исследование должно включать, наравне с брэгговским рассеянием, измерение и анализ диффузного рассеяния [2]. Еще более сложная структурная иерархия лежит в основе сегнетоэлектрического поведения, где локальная структура не только заметно отличается от средней по кристаллу, но и всегда дополняется некоторым распределением макроскопических сегнетоупругих и сегнетоэлектрических доменов. Очевидно, что актуальным также является разработка экспериментальных методик, обеспечивающих получение структурной информации на разных пространственных и временных шкалах.

Требования миниатюризации электронных устройств обусловили поиск материалов с сохранением нужных свойств на масштабе десятков и единиц нанометров. Ожидается, что молекулярные материалы могут обеспечить сохранение нужной функциональности если не на уровне одной молекулы, то, по крайней мере, в одной нано-частице, состоящей из десятка молекул. В частности, некоторые октаэдрические молекулярные комплексы на основе Fe^{2+} , так называемые спиновые кроссоверы, позволяют управлять спиновым состоянием центрального иона при помощи температуры, давления, облучения, электромагнитных полей [3]. Изменение спинового состояния связано с переключением электронной структуры Fe^{2+} между двумя конфигурациями – низко-спиновым синглетом $t_{2g}^6 e_g^0$ и высоко-спиновым квинтетом $t_{2g}^4 e_g^2$; комплексы с разницей по энергии порядка кВТ называют би-стабильными. Схожие свойства демонстрируют структурные аналоги берлинской лазури на основе 3d металлов, где спиновая би-стабильность сосуществует с переносом заряда между ионами металлов и их магнитным упорядочением. Изменение среднего спинового состояния в ансамбле спин-активных центров сопровождается изменением магнитных, структурных и оптических свойств, что открывает широкие возможности для практического применения. Как правило, эти материалы имеют относительно сложное, многокомпонентное строение – но именно структурная сложность и позволяет производить тонкую подстройку физических свойств, оптимизируя в первую очередь спин-активные центры. Опыт, накопленный исследователями в последние 10-20 лет, указывает, что и другие, не имеющие в своем составе Fe^{2+} , элементы кристаллической структуры могут определять стабильность того или иного спинового состояния, тем самым открывая новые возможности контроля физических свойств. Важным вопросом является выяснение роли различных структурных компонент в формировании функционального отклика – коллективного переключения спинового состояния при изменении внешних условий, с последующим использованием полученных знаний для создания новых материалов и устройств на их основе.

Дифракционный эксперимент на источнике синхротронного излучения – один из наиболее прецизионных методов исследования кристаллических структур. Неизбежной особенностью детальных измерений при контролируемом изменении внешних условий на образце является большой объем экспериментальных данных. Актуальность разработки новых методов анализа «больших данных» применительно к структурным задачам определяется как развитием синхротронных источников и детекторной техники, задачами

экспресс-диагностики конденсированных сред, так и возможностью нового, синергетического использования большого объема дифракционных данных для решения классических задач кристаллографии, таких как фазовая проблема.

Объектом исследования являются кристаллические материалы, используемые в электронной технике или имеющие потенциал к такому использованию. Предметом исследования также является методика дифракционных экспериментов с использованием синхротронного излучения и методов анализа структурной информации, специфической для материаловедения.

Основное внимание было уделено:

- Молекулярным материалам с контролируемым изменением спинового состояния и сопряженным изменением магнитного, структурного и спектрального отклика.
- Методикам проведения дифракционных экспериментов в режиме «in-situ» и исследованиям в таком режиме кристаллов сегнетоэлектриков в условиях приложения внешнего электрического поля.
- Методикам анализа данных дифракционного эксперимента, основанного на модуляционном подходе.

Выбор объектов и темы данной диссертационной работы во многом обусловлен интересом к связи структурных и физических свойств, при том, что структуру часто приходится понимать во всем многообразии ее проявлений на разных пространственных масштабах. Соответственно, дифракционный эксперимент, изначально нацеленный на решение и/или уточнение кристаллической структуры, должен включать в себя измерение и анализ как брэгговского, так и диффузного рассеяния. Кроме того, требуемый дифракционный эксперимент должен быть проведен быстро или с высокой частотой повторений, при контролируемом изменении термодинамических параметров и внешних полей. Реализация таких экспериментов неминуемо влечет за собой генерацию больших объемов данных, что приводит к необходимости разработки новых и адаптации существующих методов анализа больших объемов данных.

Целью работы являлось установление структурных механизмов определяющих физические свойства ряда материалов, в том числе молекулярных структур, сегнетоэлектрических пленок и кристаллов, а также разработка новых методов структурного эксперимента в электрическом поле и новых подходов к анализу больших объемов экспериментальной информации.

Выбор методики исследования: в соответствии с целью работы используется экспериментальный метод дифракции синхротронного излучения дополняемый, при необходимости, измерениями макроскопических свойств; экспериментальные данные анализируются в рамках феноменологических подходов (теория Ландау, микроскопические решеточные модели).

Для достижения цели работы были поставлены следующие **задачи**:

- развитие экспериментальных дифракционных методик с использованием синхротронного излучения в широком диапазоне электрических полей и температур, в условиях протекания электрохимических процессов, для порошковой и монокристаллической дифракции, а также дифракции в геометрии скользящего отражения для тонких пленок.
- реализация разработанных методик для дифракционного исследования
 - изменений кристаллической и доменной структур сегнетоэлектрических кристаллов и тонких пленок индуцированных электрическим полем;
 - структурных процессов в анодных и катодных материалах сопровождающих процессы заряда и разряда электрохимических батарей.
- расшифровка кристаллических структур и анализ структурных данных молекулярных комплексов на основе Fe^{2+} , выявление связи структурных данных с данными оптической спектроскопии, магнитометрии, калориметрии.
- теоретический анализ полученных результатов и построение обобщенной фазовой диаграммы молекулярных комплексов с учетом изменения и упорядочения спиновых состояний Fe^{2+} , в рамках теории Ландау;
- микроскопическая интерпретация процесса изменения и упорядочения спиновых состояний Fe^{2+} в рамках решеточных моделей Изинга, теоретический учет вклада в термодинамику процесса от спин-пассивных структурных компонент;
- Разработка методов анализа данных дифракционного эксперимента, основанного на периодической модуляции внешних условий.

Научная новизна. В диссертации впервые

- 1). Разработаны алгоритмы объемного восстановления обратного пространства на основе данных, полученных с помощью синхротронного излучения и пиксельных двумерных детекторов; в рамках реализации данного подхода проведено восстановление трехмерного распределения диффузного рассеяния в релаксорах и картографирование брэгговского рассеяния в сегнетоэлектрической пленке.
- 2). Разработана и реализована «in-situ» методика исследования кристаллов и тонких пленок сегнетоэлектриков с помощью дифракции синхротронного излучения при приложении электрического поля в широком интервале температур,
- 3). Обнаружено и детально исследовано упорядочение спиновых состояний Fe^{2+} в молекулярном комплексе $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, построена обобщенная теоретическая фазовая диаграмма, суммирующая процессы коллективного переключения спиновых состояний при изменении температуры и давления.
- 4). Исследована связь процессов упорядочения спин-пассивных структурных компонент и спиновых состояний центрального иона спин-активных комплексов, предложена теоретическая модель, позволяющая учесть вклад спин-пассивной подсистемы в энтропию и энтальпию процессов коллективного переключения спиновых состояний.

5). Теоретически разработан и экспериментально опробован новый метод дифракционного эксперимента – модуляционная дифракция (Modulation-Enhanced Diffraction, MED), позволяющий повысить чувствительность и селективность эксперимента за счет корреляции периодического изменения условий на образце с дифракционным сигналом.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Разработаны и реализованы методы синхротронного дифракционного исследования структурного поведения в условиях динамического изменения внешних условий, для монокристаллов, порошков и тонких пленок, которые позволяют повысить эффективность и информативность структурной диагностики, в том числе сегнетоэлектриков в условиях изменения внешнего поля и температуры.

2. Алгоритмы измерения и трехмерной визуализации брэгговского и диффузного рассеяния дающие возможность экспресс-анализа структурного беспорядка.

3. Плато на температурной зависимости доли высокоспинового состояния $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ является проявлением упорядоченной промежуточной фазы. Структура упорядоченной фазы соответствует дальнему порядку спиновых состояний Fe^{2+} .

4. Структурные компоненты, не содержащих спин-активные центры Fe^{2+} , способны существенно изменить равновесие между макроскопическими состояниями молекулярных структур в разном спиновом состоянии. Предложена теоретическая модель, учитывающая наблюдаемые факты путем учета таких процессов, как структурное упорядочение инкорпорированных в структуру молекул растворителей или противоионов. На основе экспериментальных данных и теоретической модели предложен новый способ контроля равновесия между макроскопическими спиновыми состояниями в многокомпонентных спиновых кроссоверах на основе Fe^{2+} .

5. Существование метастабильных состояний, индуцированных светом в молекулярных структурах на основе би-стабильных комплексов, а так же в аналогах берлинских лазурей. Фотоиндуцированные состояния имеют структуру и спиновые состояния близкие к таковым при термическом возбуждении, но отличаются по степени упорядочения спин-пассивных компонент.

6. Наблюдаемые процессы коллективного переключения спиновых состояний ионов Fe^{2+} в молекулярных спиновых кроссоверах, а именно скачкообразный, плавный, с промежуточным упорядочением, рационально объяснены в рамках феноменологической теории фазовых переходов как комбинация изоструктурного и структурного переходов и описаны в виде обобщенной фазовой диаграммы.

7. Периодическое внешнее воздействие на двухкомпонентную структуру с активным откликом одной из компонент приводит к трем компонентам в дифракционном сигнале. Эти компоненты разделяются с помощью Фурье-анализа, они несут информацию как о средней структуре, так и о меняющейся под действием внешнего возмущения части структуры.

8. Корреляция периодического изменения условий на образце с дифракционной интенсивностью позволяет выделить вклады от изменяющейся части рассеивающей плотности и тем самым повысить чувствительность и селективность структурного эксперимента.

Степень достоверности результатов работы определяется точностью и надежностью использованных методов дифракции синхротронного излучения, использованием аттестованных и калиброванных научных приборов. Приборы и методики, использованные в данной работе были также использованы при исследовании других материалов в рамках пользовательских программ Европейского Центра СИ. Решение и уточнение кристаллических структур проводились с использованием средств и алгоритмом соответствующим высоким критериям качества Международного Кристаллографического Союза. Экспериментальные результаты и теоретические оценки даны в сопоставлении с таковыми из доступной литературы.

Практическая значимость результатов работы.

Полученные при выполнении работы экспериментальные данные и теоретические модели по структуре и термодинамике молекулярных комплексов находят практическое применение при создании новых соединений с контролем спинового состояния.

Разработанная технология дифракционных in-situ измерений при приложении электрического поля, методы обработки и параметризации экспериментальных данных синхротронного эксперимента находят активное применение при исследованиях кристаллов и тонких пленок сегнетоэлектриков.

Разработка модуляционного метода дифракционного эксперимента послужила основой следующего поколения корреляционных in-situ методов, основанных на алгоритмах метода главных компонент.

Апробация работы.

Материалы диссертации опубликованы автором в соавторстве с другими коллегами в 34 печатных работах в реферируемых журналах рекомендованных ВАК.

Все работы были представлены и обсуждены на различных научных конференциях, как Российских, так и международных. Было сделано около 50 докладов о полученных результатах, анализе и интерпретации экспериментальных данных, неполный список (за последние 5 лет) приведен ниже.

- Конференция по использованию рассеяния нейтронов в конденсированных средах РНИКС-2018, 17-21 сентября 2018, г. Санкт-Петербург, Петергоф,
- 31st European Crystallography Meeting, 2018, Oviedo, Spain
- 14th Russian/Baltic/CIS/Japan Symposium on Ferroelectricity, 2018
- 6th Annual World Congress of Advanced Materials (WCAM-2017), June 14-16, 2017, Xi'an, China
- IV Material Research Workshop on X-ray and Neutron Scattering in Multiferroics and Ferroelectrics, London, 2016

- 30th European Crystallography Meeting, 2016, Basel, Switzerland
- Workshop on Analysis of Diffraction Data in Real Space, ADD 2016, 7-11 March, Grenoble, France
- 29th European Crystallography Meeting, 2015, Croatia
- Congress and General Assembly of IUCr 2014, Montreal, Canada
- International workshop on Relaxor Ferroelectrics, 12-16 October 2014 Stirin, Czech Republic

Структура и объем диссертации. Диссертация содержит 155 страниц. В текст работы включены 46 рисунков и 2 таблицы. Диссертация состоит из введения, четырех основных глав (Глава 1: Исследование кристаллических структур на источнике СИ, Глава 2: Новые возможности современного дифракционного эксперимента, Глава 3: Спиновая нестабильность в молекулярных кристаллах, Глава 4: Новые методы анализа больших объемов дифракционных данных), описания выводов и заключения. Список литературы содержит 155 наименований, а также отдельно выделенный список 35 публикаций автора относящихся к теме настоящей диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** описывается современное состояние исследований, обосновывается актуальность темы диссертационной работы, формулируются ее цели и задачи, новизна и практическая значимость результатов, а также основные научные положения, выносимые на защиту.

Глава 1. Исследование кристаллических структур на источнике СИ, носит обзорный характер и описывает дифракционный эксперимент на источнике синхротронного излучения.

Приводятся основные сведения о взаимодействии излучения с упорядоченными и частично-разупорядоченными структурами, о брэгговском и диффузном рассеянии и различных подходах к интерпретации последнего. Рассматриваются особенности и возможности синхротронного эксперимента, на примерах использования резонансного рассеяния для определения абсолютных структур [A1] и диффузного рассеяния для оценки ближнего порядка в дефектном аналоге берлинской лазури [A2].

Далее в Главе 1 приводится детальное описание многофункциональной дифракционной линии BM01 SNBL Европейского Центра СИ [A3], вместе с иллюстрирующими примерами экспериментов [A4], [A5].

Глава 2. Новые возможности современного дифракционного эксперимента описывает основные направления развития современного структурного эксперимента на дифрактометре общего назначения, установленном на источнике синхротронного излучения. Идеи, положенные в основу такого развития, иллюстрируются уже существующими экспериментальными и теоретическими работами.

Высокая интенсивность синхротронного излучения, низкофоновые детекторы и точная гониометрия позволяют исследовать функциональный отклик материалов в условиях, близких к рабочим. Эти условия в дифракционном эксперименте надо создать, чему служат разнообразные «in-situ» ячейки, моделирующие в эксперименте рабочие или особые условия. Развитие такого модельного эксперимента является очевидно необходимым для многих материалов с технологически важными свойствами. В настоящее время наблюдается быстрорастущий интерес к исследованию структурных процессов в режиме “in-situ”, очевидно, что такая тенденция сохранится и с новыми поколениями источников синхротронного излучения. Создание соответствующих устройств, моделирующих рабочие условия на образце, остается важным компонентом современного структурного эксперимента.

Еще одним компонентом, необходимым для успеха “in-situ” эксперимента, являются аналитические и программные инструменты, позволяющие в режиме реального времени наблюдать не данные, а результаты эксперимента и, при необходимости, изменять его условия. В частности, для дифракционного монокристалльного эксперимента, или эксперимента с эпитаксиальной тонкой

пленкой, необходима возможность быстрой инспекции распределения дифракционной интенсивности в обратном пространстве.

В данной главе рассматриваются как технические решения по контролю условий на образце, так и инструменты для быстрой инспекции данных в обратном пространстве.

В разделе 2.1. обсуждаются методы представления данных дифракционного эксперимента с двумерным детектором в обратном пространстве, описываются алгоритмы такого представления и их программная реализация [A6]. Информативность трехмерного представления данных диффузного рассеяния проиллюстрирована на примере исследования релаксора со структурой кубического перовскита $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Необычные свойства данного соединения, в частности наличие размытого по температуре и зависящего от частоты максимума диэлектрической восприимчивости, связывали с наличием в параэлектрической кубической фазе сегнетоэлектрических нано-регионов более низкой симметрии. Стоит отметить, что все предложенные ранее модели находятся в качественном согласии с различными двумерными сечениями обратного пространства. Сравнение формы диффузного рассеяния в трехмерии с рассчитанной по моделям нано-регионов показало, что ни одна из моделей не соответствует реальности [A7]. Нами было предложено описание диффузного рассеяния на основе стеклоподобного распределения локальных атомных смещений, имеющего симметрию матрицы упругих модулей кубической структуры [A8].

В случае поликристаллических материалов восстановление обратного пространства позволяет получить сведения об ориентационном распределении кристаллитов – текстуре. В частности, обнаружение текстуры в тонких пленках CsPbI_3 позволило использовать механическое напряжение, индуцированное разностью теплового расширения пленки и подложки, для стабилизации структурной фазы с необходимыми свойствами [A9]. Было показано, что стабилизированная фаза со структурой перовскита имеет электронную структуру оптимальную для применения материала в качестве элементов солнечных батарей или светоизлучающих диодов, сохраняя при этом хорошую химическую стабильность.

Приложение электрического поля к кристаллу в условиях дифракционного эксперимента (раздел 2.2) является еще одним примером, когда необходима специальная ячейка. Нами было разработаны несколько устройств, позволяющих измерять дифракционный отклик кристаллов на изменение электрического поля, создано программное обеспечение управляющее как внешними источниками напряжения и синхронизирующее подачу напряжения с вращением образца и накоплением дифракционных данных [A10], [A12].

В качестве примера использования созданной дифракционной методики, рассмотрим задачу разделения деформационного и доменного вкладов в электромеханический отклик пьезоэлектрика [A12]. Индуцированные полем полярные смещения атомов, через сопряженные деформации, проявляют себя в изменении углового положения брегговских отражений, в то время как

перераспределение доменов с различной поляризацией относительно внешнего поля приводит к перераспределению интенсивностей соответствующих рефлексов. В частности, для свободного от внешних напряжений кристалла моноклинной симметрии, индуцированная деформация при приложении поля вдоль оси c ,

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \frac{\Delta a(E)}{a_0} & 0 & \frac{\Delta \beta(E)}{2} \\ 0 & \frac{\Delta b(E)}{b_0} & 0 \\ \frac{\Delta \beta(E)}{2} & 0 & \frac{\Delta c(E)}{c_0} \end{bmatrix},$$

позволяет найти деформационные вклады в пьезоэлектрические коэффициенты

$d_{3ij} = \frac{\partial e_{ij}}{\partial E}$. Оценка таких вкладов для кристалла $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3]_{0.68}-[\text{PbTiO}_3]_{0.32}$, проведенная в [A11], дала $|d_{311} - d_{322}| = 830 \text{ pC N}^{-1}$ and $|d_{313}| = 375 \text{ pC N}^{-1}$. Сравнивая полученные значения с полным значением $d_{33} = 2500 \text{ pC N}^{-1}$ [4], можно заключить, что в данном кристалле основной вклад в пьезоэлектрический коэффициент имеет деформационную природу.

Одновременное разделения деформационного и доменного вкладов была проведено для кристалла $\text{PbZr}_{0.55}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$ [A13]. Для данной симметрии (моноклинной) и ориентации ($E \parallel c$) доменный вклад пьезоэлектрический коэффициент d_{33} составил $\sim 80\%$.

В работе [A14] приведены первые результаты исследования сегнетоэлектрической пленки толщиной 150 нм состава $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) в адаптированной ячейке для приложения электрического поля [A9]. Для разделения дифракционных вкладов от пленки, подложки и контактов использовалась техника картографирования обратного пространства описанная в [A14]. Рисунок 1 иллюстрирует изменение тетрагональной деформации и доменной структуры до и после приложения электрического поля; очевидно в условиях упругих напряжений индуцируемых подложкой, изменение доменной структуры отражается не только в изменении относительных интенсивностей пиков от разных доменов, но и в их положении. Предложенная экспериментальная in-situ методика делает возможным оптимизацию электромеханических свойств, основанную на контроле как кристаллической, так и доменной структур.

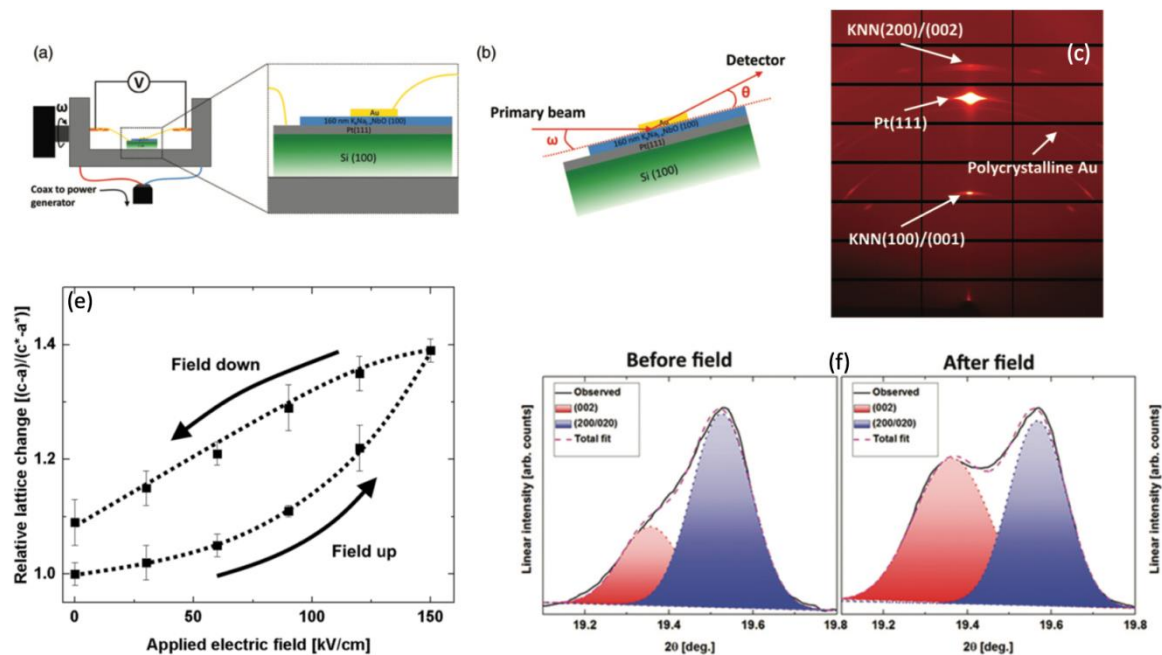


Рисунок 1. Слева сверху: Схема крепления образца в in-situ ячейке на оси ω дифрактометра. Справа сверху: скан обратного пространства для тонкой пленки KNN в отсутствие электрического поля. Видно, что дифракция от нижнего электрода Pt (111), пленки KNN и верхнего поликристаллического Au-контакта легко разделяется в обратном пространстве. Нижняя панель: соотношение дифракционных вкладов от двух типов доменов до приложения поля (слева) и после приложения поля 150 kV/cm (справа).

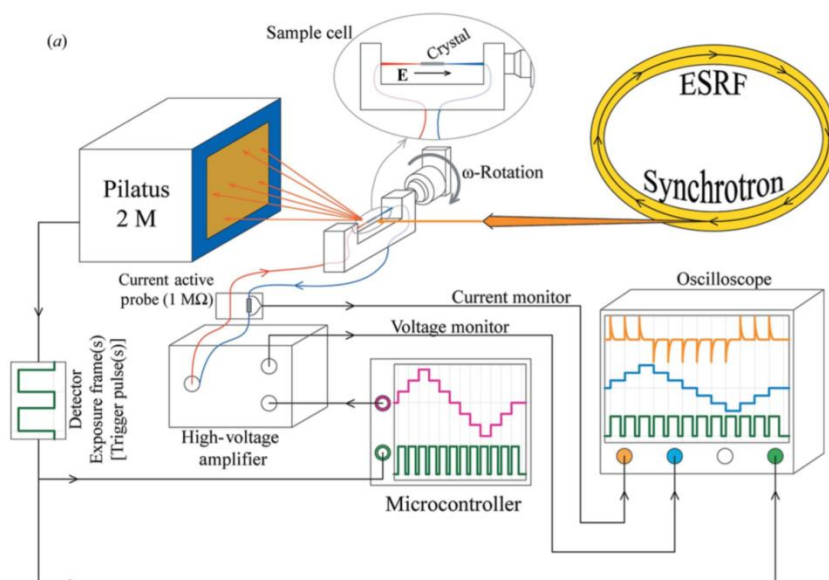


Рисунок 2. Схема in-situ дифракционного эксперимента с разрешением по времени. 2D пиксельный детектор генерирует прямоугольные импульсы, которые отмечают начало нового кадра. Микроконтроллер, по получению импульса от детектора, переключает выходное напряжение. Емкостной ток,

протекающий через кристалл, измеряется с помощью последовательно подключенного нагрузочного сопротивления.

Нами также была опробована схема приложения поля, позволяющая изучать временные зависимости дифракционного отклика [A15] (Рисунок 2). Временное разрешение при этом определяется частотой считывания детектора, что для современных 2D пиксельных детекторов может варьироваться от 1 до 10000 Гц. Поле прикладывается периодически, на каждый период приходится до 10 измерений, многократно повторенных до обеспечения необходимой статистической точности. Такой режим измерений предоставляет возможность изучать не только полевые, но и частотные зависимости структурного отклика сегнетоэлектриков. Дальнейшее развитие методики предполагает совместное измерение диэлектрических и структурных свойств, сохраняя единство образца и условий на образце.

В Разделе 2.3 описаны «in-situ» дифракционные исследования электрохимической зарядки и разрядки модельных литиевых или натриевых батарей. Этот метод исследования активно развивается в настоящее время и помогает контролировать электрохимический механизм, фазовые превращения и стабильность кристаллических структур материалов в неравновесных динамических условиях, таким образом имитируя реальную батарею [5].

Нами была создана новая электрохимическая ячейка, применимая в широком спектре экспериментальных условий, включая исследования мощных и высоковольтных катодных материалов для металло-ионных аккумуляторов [A17]. Основным достоинством новой ячейки является конструкция и материал окон – тонкие монокристаллы сапфира. Испытания показали, что тонкая пластина (0,2 мм) монокристалла сапфира обеспечивает наилучшее сочетание механической твердости, низкий фоновый вклад в дифракцию, высокую прозрачность для рентгеновского излучения и электрохимическая стабильность в области высокого напряжения. Поскольку сапфир является электрическим изолятором, он не может служить электродом, в качестве токосъемника применяется тонкая алюминиевая фольга. Брэгговские отражения монокристалльного сапфира хорошо локализованы и легко обрабатываются с помощью программного обеспечения обработки данных.

Ячейка используется для изучения структурных превращений в катодных и анодных материалах в процессе их интеркаляции и де-интеркаляции литием и натрием. Так, в работе [A17] были исследованы фазовые переходы в катоде $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ и обнаружена асимметрия фазового состава при зарядке и разрядке. Исследование интеркаляции - деинтеркаляции натрия из катода $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ [A18] также показало асимметрию фазового состава в процессе разряда-заряда батареи. Изменение режима сосуществования двух фаз на режим твердого раствора связано, по-видимому, с кинетикой интеркаляции и деинтеркаляции, что еще раз подчеркивает необходимость проводить эксперименты по исследованию материалов в реалистичных неравновесных условиях.

Современный структурный эксперимент на дифрактометре общего назначения, установленном на источнике синхротронного излучения, предполагает не только создание необходимых условий на исследуемом образце, сбор данных в режиме “in-situ”, но и комбинацию нескольких техник в одном эксперименте (Раздел 2.4). Примером таких комбинированных экспериментов является одновременное измерение дифракционного сигнала и спектра комбинационного рассеяния света, последовательное измерение дифрактограмм и спектров рентгеновского поглощения [6], измерение диффузного рассеяния и неупругого рассеяния синхротронного излучения [7]. Очевидным достоинством такого подхода является единство образца и условий на образце. Комбинирование различных методов в может быть осуществлено как одним приборе, так и в нескольких приборах в рамках одной линии, или группы линий объединенных общей задачей исследования. Применительно к дифракционному эксперименту, привлекательной является комбинация измерений с различным разрешением, переданным моментом, интенсивностью рассеянного излучения, даже если такая комбинация достигается компромиссом в разрешении и светосиле прибора. Технологические и программные решения, найденный нами в период создания и эксплуатации дифрактометра Pilatus@SNBL оказались весьма востребованы исследователями и в настоящее время адаптируются или клонируются еще двумя линиями Европейского Центра СИ. В рамках подготовки к использованию модернизированного синхротрона Европейского Центра СИ, нами разрабатывается новый многоцелевой дифрактометрический комплекс, где в рамках одной линии будет возможно проведение дифракционных экспериментов в широком диапазоне параметров съемки, комбинируя прецизионную монокристалльную кристаллографию, картографирование диффузного рассеяния, малоугловое рассеяние и рассеяние с поверхности. Глава 2 заканчивается кратким описанием проекта такой многофункциональной линии на источнике синхротронного излучения.

Глава 3. Спиновая нестабильность в молекулярных кристаллах и аналогах берлинской лазури посвящена явлению спиновой нестабильности, которое позволяет контролировать функциональные свойства внешними воздействиями – температурой, давлением, лазерным излучением.

Активно исследуемые сегнетоэлектрики, магнетики, мультиферроики могут служить примерами материалов, в которых восприимчивость, сопряженная внешнему полю, максимальна в окрестности фазовых переходов. Многие компоненты электронных устройств основаны на уникальных физических свойствах этих материалов. Будущее развитие, однако, требует новых материалов позволяющих снизить вес, энергопотребление, размер электронных компонент; особый интерес исследователей в этой связи вызывают легкие молекулярные материалы. Примером высокой восприимчивости в металло-органических молекулярных материалах служит поведение магнитных свойств связанных с изменением спиновых состояний молекулярных комплексов; магнитные, оптические и деэлектрические свойства таких материалов могут

контролироваться внешним воздействием – температурой, давлением, облучением, электрическим и магнитным полем. В данной Главе рассматривается явление спиновой нестабильности в молекулярных материалах на основе двухвалентного железа.

В разделе 3.1 приводятся основные сведения о явлении спиновой нестабильности, теоретические модели переходов в ансамбле взаимодействующих молекулярных комплексов, формулируются основные вопросы, ответ на которые может быть найден с помощью дифракционных исследований.

Явление спиновой нестабильности связано с тем, что ионы 3d металлов в молекулярных комплексах октаэдрической симметрии могут иметь близкие по энергии электронные конфигурации, характеризующиеся разными спиновыми состояниями, в зависимости от кристаллического поля создаваемого окружающими ион лигандами. В частности, Fe^{2+} в октаэдрическом поле может быть как в высокоспиновом состоянии (ВС, квинтет, $S=2$) так и в низкоспиновом (НС, синглет, $S=0$). Очевидно, что если эти два состояния близки по энергии, то возможно переключение между ними с соответствующими изменением магнитных и оптических свойств, $[\text{НС}] \leftrightarrow [\text{ВС}]$ [3].

На рисунке 3 схематически показаны электронные конфигурации для двух спиновых состояний комплекса на основе Fe^{2+} . Важным оказывается то, что разница по энергии зависит от температуры из-за разной кратности электронных конфигураций, $\Delta_{\text{eff}}(T) = \Delta_0 - \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{g_{\text{BC}}}{g_{\text{HC}}} \right)$.

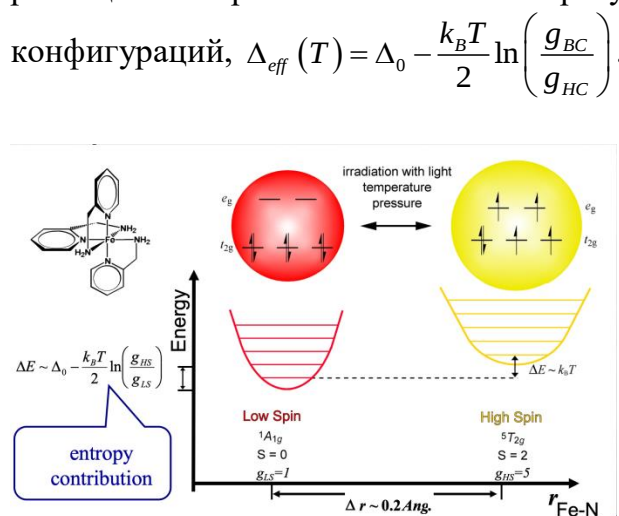


Рисунок 3. Схема молекулярного комплекса с ионом Fe^{2+} , расщепление и заселенности энергетических уровней в октаэдрическом поле лиганд для двух спиновых состояний.

Модельное описание перехода/переключения между спиновыми состояниями ансамбля взаимодействующих молекулярных комплексов дается решеточным гамильтонианом, схожим с моделью Изинга с температурно-зависимым внешним полем:

$$H = \Delta_{\text{eff}}(T) \sum_i \sigma_i - J_{\sigma\sigma} \sum_i \sum_j \sigma_i \sigma_j, \quad (1)$$

в котором σ принимает значения +1 или -1 для узлов занятых комплексами в высоко- или низко-спиновых состояниях, $J_{\sigma\sigma}$ - параметр, учитывающий взаимодействие соседних узлов, называемое кооперативным. Предполагается, что физическая природа взаимодействия связана с упругими деформациями,

поскольку изменение спиновых состояний сопряжено с изменением геометрических характеристик, прежде всего объема комплексов [8]. В наиболее общем виде такое взаимодействие рассмотрено, по-видимому, в [A19]. В приближении среднего поля возможно два сценария изменения среднего по ансамблю спинового состояния – или плавный кроссовер или переход первого рода между двумя состояниями системы: 1) все комплексы находятся в ВС и 2) все комплексы в НС.

Экспериментально среднее спиновое состояние или доля высокоспиновых комплексов как функция температуры (ака кривая перехода) легко оценивается по данным магнитометрии, из структурных данных (основаны на том, что при изменении спинового состояния происходит изменение среднего расстояния между центральным ионом и лигандами), а также на основании данных оптической и мессбауэровской спектроскопии [3]. Обычно выделяют несколько типичных сценариев перехода, различающихся видом температурной зависимости доли высокоспинового состояния, $g(T)$, а именно: плавный кроссовер, скачкообразный переход с гистерезисом, неполный переход, переход с промежуточным плато при 50:50 соотношении ВС и НС состояний – ступенчатый переход. Природа ступенчатых переходов долгое время оставалась спорной – промежуточные состояния связывались как с ближним, так и дальним порядком комплексов в разном спиновом состоянии. В первом случае предлагался, в рамках модели (1), отказ от приближения среднего поля [9]. Во втором случае, в качестве релевантной модели выступал двух-подрешеточный аналог гамильтониана (1) [10]. Кроме того, отсутствовал анализ, позволяющий предсказать, даже в самом общем виде, поведение таких систем при изменении температуры и давления.

Кристаллическая структура молекулярных комплексов с переключением спинового состояния, как правило представляет собой сочетание спин-активных структурных компонент со структурными блоками, такой функцией не обладающими. Примером спин-пассивных компонент могут служить комплексные противоионы и молекулы, например, растворителей, инкорпорированные в кристаллическую структуру. Нейтральные молекулы растворителей, заполняющие структурные пустоты, не могут заметным образом влиять на кристаллическое поле лиганд спин-активного комплекса и, таким образом, в ряду изоструктурных сольватов изменения температуры спинового равновесия в согласии с моделью (1) не ожидается. Однако систематическое исследование рядов сольватов не проводилось.

Еще одним интересным проявлением спиновой нестабильности является коллективное обратимое переключение спиновых состояний под действием света – Light Induced Exited Spin State Trapping (LIESST) effect [11]. Это явление подразумевает формирование метастабильных высоко-спиновых состояний при низких температурах при облучении лазером, с последующей стабилизацией макроскопической высоко-спиновой фазы. В работах [12] было предположено, что фото-возбуждение ВС состояний при низких температурах, когда влияние тепловых флуктуаций минимально, может привести к появлению новых метастабильных фаз, обычно скрытых при тепловом равновесии; концепции была названа «скрытой мульти-стабильностью». Спектроскопические данные

указывали на существенные различия между ВС фазами, индуцированными светом и температурой [13]. Однако первые дифракционные эксперименты показали, что спин-активные комплексы в высоко-спиновом состоянии, индуцированном высокой температурой или облучением светом при низкой температуре, структурно эквивалентны [14]. Однако, прецизионные данные о структуре фото-возбужденного высоко-спинового состояния не были доступны.

Для ответа на перечисленные выше открытые вопросы, нами были проведены подробные дифракционные исследования ряда молекулярных структур - сольватов $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{S}$, где S – инкорпорированные в структуру молекулы спиртов (метанола, этанола, аллилового спирта, 1- и 2-пропанола, тетр-бутанола). Структурные исследования были дополнены магнитометрическими измерениями. Результаты экспериментов позволили выявить несколько важных фактов, анализ которых привел к необходимости ревизии и развитию теоретических представлений о спиновых переходах.

В разделе 3.2 обсуждаются ступенчатые переходы на примере сольвата этанола. Экспериментально показано, что плато на кривой перехода связано с пространственным упорядочением (дальним порядком) спиновых состояний Fe^{2+} (Рисунок 4) [A19].

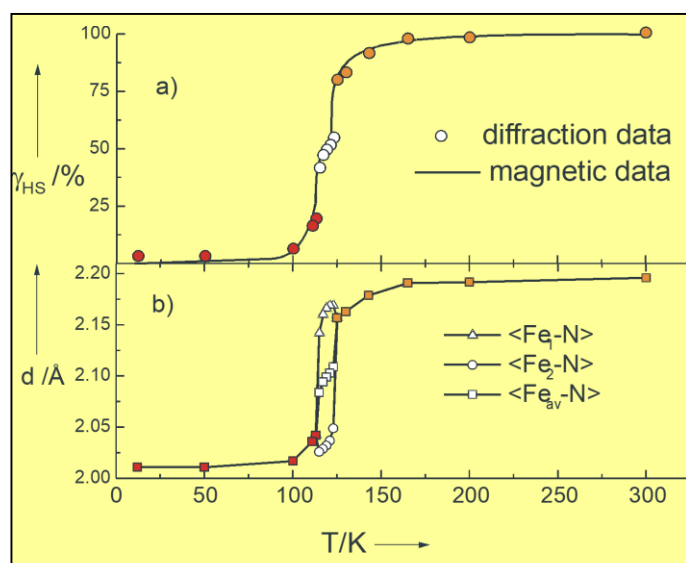


Рисунок 4. а) Температурная зависимость концентрации высоко-спинового состояния, рассчитанная по структурным данным в сравнении с результатами измерений магнитной восприимчивости. б): температурная зависимость среднего расстояния между центральным ионом и лигандами, расщепление в районе плато соответствует появлению упорядоченного состояния. [A19].

При температурах выше ~ 124 К асимметричная часть элементарной ячейки состоит из одной пары ионов хлора, одной молекулы этанола и одного независимого комплекса железа, причем последний преимущественно, но не полностью, находится в ВС состоянии. Элементарная ячейка удваивается в размере между 124 К и 116 К и содержит четыре иона хлора, две молекулы этанола, и два различных комплекса железа: один преимущественно в состоянии ВС, другой в состоянии НС; при этом каждая молекула этанола разупорядочена по двум позициям. Третья фаза формируется при температурах ниже 116 К, ее симметрия идентична таковой при высоких температурах, но единственный

молекулярный комплекс находится преимущественно в НС состоянии, а молекула этанола практически полностью упорядочена.

Оба фазовых перехода являются переходами типа порядок-беспорядок. Последовательность трех фаз можно считать "возвратной" в том смысле, что элементарная ячейка ВС структуры вновь появляется в структуре НС фазы, но отличается от таковой в промежуточной фазе. Для би-стабильных молекулярных комплексов возвратные переходы ранее не наблюдались, однако после сообщения [A19], они были обнаружены в подавляющем большинстве спиновых переходов с плато на зависимости фракции ВС состояний от температуры.

Раздел 3.3 описывает систематическое исследование ВС структур ряда сольватов $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$. Несмотря на то, что кристаллические структуры всех шести сольватов при $T=200\text{K}$ весьма схожи, а молекулярные структуры комплексов практически идентичны, магнитные свойства сильно отличаются. Было показано, что молекулы растворителя могут оказывать существенное влияние на сценарий спинового перехода, вплоть до полного его подавления [A20]. Нами впервые были обнаружен новый тип ступенчатого перехода – с плато на кривой перехода при соотношении НС и ВС состояний 0.1/0.9 для $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{-Propanol}$. Анализ структурной информации, дополненный анализом литературных данных, выявил еще одно обстоятельство, а именно упорядочение *спин-пассивных* структурных компонент, нейтральных молекул спиртов, имеющее место во время спинового перехода. При высокой температуре, когда все спин-активные комплексы находятся в состоянии ВС, молекулы спиртов разупорядочены по двум позициям. При понижении температуры, по мере генерации НС состояний, происходит упорядочение молекул спиртов – преимущественное заселение одной из позиций.

Процессы спинового переключения и упорядочения спин-пассивных структурных компонент оказываются связанными.

Результаты исследования ряда сольватов невозможно воспроизвести в рамках известных на момент исследования моделях, основанных на решеточном гамильтониане (1). В данных моделях отсутствуют любые структурные процессы, кроме спинового перехода, а изменение температуры спинового равновесия возможно лишь при изменении поля лиганд, что предполагает разную структуру молекулярных комплексов.

В разделе 3.4 описано развитие решеточных моделей, учитывающее дополнительные структурные процессы, например упорядочение спин-пассивных структурных компонент [A22]. Учет спин-пассивных структурных компонент проводился нами в рамках решеточной модели Изинга со следующим гамильтонианом

$$H = \Delta_{\text{eff}}(T) \sum_i \sigma_i - J_{\sigma\sigma} \sum_i \sum_j \sigma_i \sigma_j + \delta \sum_i s_i - J_{ss} \sum_i \sum_j s_i s_j - J_{\sigma s} \sum_i \sum_j \sigma_i s_j \quad (2)$$

Здесь первые два слагаемых описывают энергию спин-активных центров (см. (1)), вторые два слагаемых относятся к системе спин-пассивных элементов, каждый из которых может находиться в одной из двух позиций/состояний $s = \{+1, -$

1} с разницей по энергии δ и с энергией парных взаимодействий J_{ss} ; последнее слагаемое описывает взаимодействие двух подсистем. Такая модель позволяет учесть вклад в термодинамику процесса спинового переключения от связанного процесса упорядочения, имеющего другую природу. Важным обстоятельством предложенного подхода является возможность, при том же самом поле лиганд, контролировать температуру спинового равновесия за счет взаимодействия процессов спинового переключения и упорядочения молекул растворителя или иного спин-пассивного структурного элемента.

Новая модель позволяет также описать ассиметричные переходы, которые не описываются классическими моделями на основе (1). Экспериментальный пример ассиметричного спинового перехода, вместе с модельным расчетом, показан на Рис. 5 для соединения $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($L = 2$, 6-di(3-methylpyrazol-1-yl)-pyrazine), роль спин-пассивного упорядочивающегося компонента играет противоион ClO_4^- .

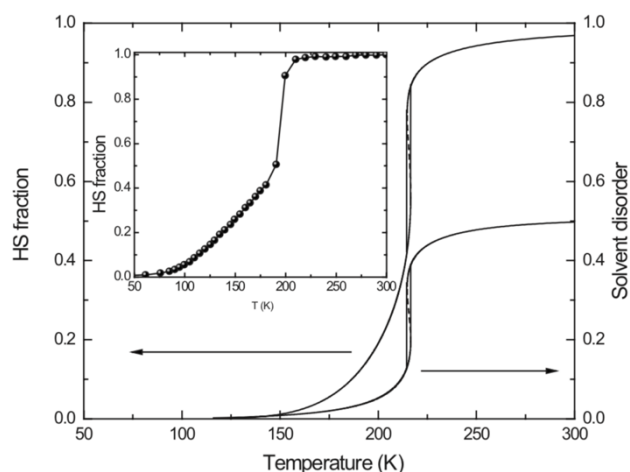


Рисунок 5. Теоретические кривые ассиметричного спинового перехода и упорядочения противоиона в $[\text{FeL}_2](\text{ClO}_4)_2$ ($L = 2$, 6-di(3-methylpyrazol-1-yl)-pyrazine). На вставке показана экспериментальная кривая перехода, оцененная по данным намагниченности. Один из двух противоионов ClO_4^- , который здесь играет роль «растворителя», разупорядочен при 290 К, но оба упорядочены при 180 и 30 К [15].

Для случая, когда спиновое переключение сопровождается не только упорядочением спин-пассивных компонент, но и упорядочением спин-активных комплексов в разном спиновом состоянии (ступенчатый переход с плато на кривой перехода), была предложена двух-подрешеточная модель. Модель учитывает удвоение ассиметричной части элементарной ячейки в районе плато вместе и одновременно с различной степенью структурного упорядочения молекул растворителей.

Добавление взаимодействующих подрешеток в решеточных моделях заметно усложняет анализ даже в приближении среднего поля. Поэтому интересно рассмотреть явление переключения спинового состояния в системе взаимодействующих спин-активных комплексов с самой общей точки зрения – феноменологической теории фазовых переходов, теории Ландау. Такое рассмотрение представлено в разделе 3.5, на основании работы [A23]. В рамках предложенного подхода, спиновый переход, не изменяющий симметрии, рассматривается как изоструктурный, в котором скалярный изоструктурный параметр порядка пропорционален фракции высоко-спинового состояния,

$x = g_{BC}(T) - 1/2$. Фазовая диаграмма такого изоструктурного превращения соответствует фазовой диаграмме «катастрофы складки» в теории сингулярностей [16].

Если же спиновый переход или кроссовер сопровождается структурным переходом, связанным с изменением симметрии, то выражение для свободной энергии дополняется членами, ответственными за упорядочение спиновых состояний, а также за взаимодействие между двумя параметрами порядка. Полная неравновесная свободная энергия представлена в следующем виде:

$$F = a_1 x + a_2 x^2 + x^4 + b_1 y^2 + b_2 y^4 + l_1 x y^2 + l_2 x^2 y^2, \quad (3)$$

где x обозначает полносимметричный параметр порядка спинового перехода, y - параметр порядка, связанный со структурным переходом между фазами с разупорядоченным и упорядоченным распределением спиновых состояний. Первые три слагаемых описывают свободную энергию изоструктурных переходов, где симметрия параметра порядка позволяет включить линейный член. В предположении, что феноменологические коэффициенты $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1$ - линейные функции температуры и давления типа $a_i = a_i(T - T_c) + b_i(p - p_c)$, удалось построить обобщенную фазовую диаграмму (Рисунок 6).

Полученная фазовая диаграмма не только отражает экспериментальные наблюдения, но и позволяет предсказывать, по крайней мере качественно, поведение молекулярных структур с упорядочением спиновых состояний. Кроме того, как оказалось, фазовая диаграмма, построенная при помощи феноменологического подхода, довольно близка к полученной недавно теоретической фазовой диаграмме в решеточной модели ANNI (anisotropic next neighbor interactions) [17].

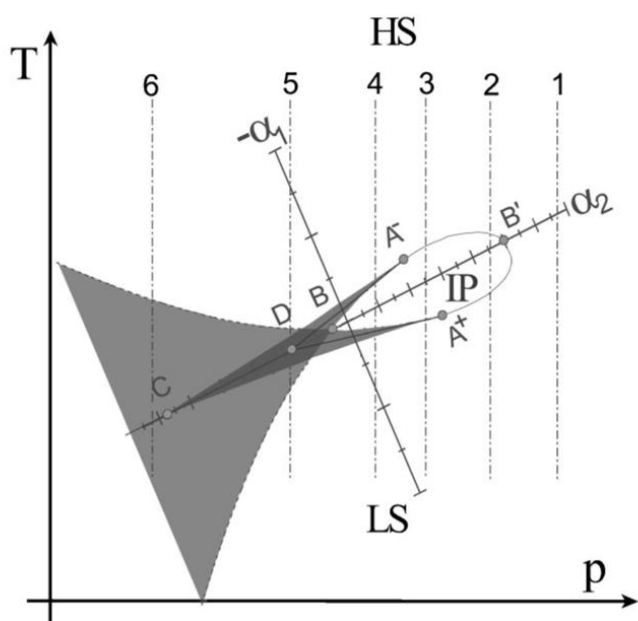


Рисунок 6. Обобщенная фазовая диаграмма спиновых переходов с возможностью упорядочения комплексов в разных спиновых состояниях. HS означает высоко-спиновые состояния, LS - низко-спиновые, IP - фазы с упорядоченным расположением спиновых комплексов. Вертикальные линии соответствуют следующим сценариям спиновых переходов индуцированных температурой при постоянном давлении: 1 - плавный кроссовер между HS и

LS, 2 - последовательность переходов второго рода HS-IP-LS, 3 - та же последовательность фаз но один из переходов - первого рода, 4 - оба перехода,

ограничивающие промежуточную фазу – первого рода, 5 и 6 – спиновые переходы первого рода между HS и LS; координаты особых точек и значения феноменологических параметров приведены в [A22].

Необычный и ранее не наблюдавшийся сценарий спинового перехода в $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{-Propanol}$ детально описан в Разделе 3.6 [A24].

В данном случае имеет место ступенчатый переход в области высоких концентраций высокоспинового состояния. Структура высокотемпературного высокоспинового состояния, как и для остальных сольватов, была решена в пространственной группе $B2_1/c$. Промежуточная ВС фаза имеет симметрию $P2_1/c$ и, подобно сольвату этанола, в данной фазе удваивает число комплексов, ионов хлора, молекул спирта в элементарной ячейке. В отличие от сольвата этанола мотив упорядочения – две зигзагообразные цепочки из комплексов, одна заполнена комплексами в ВС состоянии, другая представляет собой смесь двух состояний; молекулы растворителя также находятся в двух состояниях, отличающихся степенью упорядочения.

Температурную зависимость фракции ВС состояний и характер переходов удалось описать комбинацией модели Изинга в среднем поле, точнее ее термодинамическим аналогом, с теорией Ландау, дополненной би-квадратичным взаимодействием параметров порядка, отвечающих за спиновый и структурный переходы. Свободная энергия для такой модели записывается как

$$F = \gamma(\Delta E - T\Delta S) + RT[\gamma \ln \gamma + (1-\gamma) \ln(1-\gamma)] + G\gamma(1-\gamma) + \beta_1 y^2 + \beta_2 y^4 + \lambda_2(\gamma - \gamma_c)^2 y^2,$$

здесь γ – фракция комплексов в ВС состоянии, и y , мера упорядочения комплексов в разном спиновом состоянии, служат параметрами порядка, γ_c соответствует концентрации ВС в промежуточной фазе. Анализ равновесных значений параметров порядка показал, что модель способна воспроизвести наблюдаемое поведение при разумных значениях феноменологических параметров (см. Рис. 7)

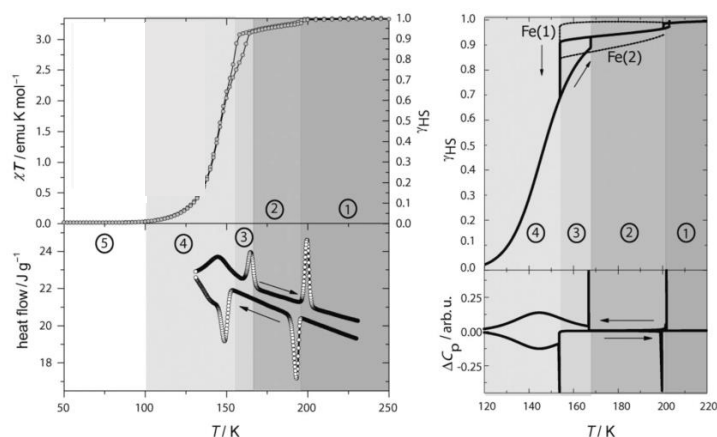
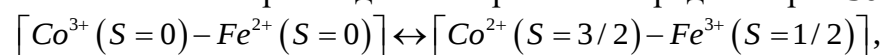


Рисунок 7. Сравнение результатов теоретического описания (справа) с экспериментальными данными для $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{-Propanol}$ (слева) в зависимости от температуры. Пронумерованные серые зоны указывают на следующие макроскопические состояния: 1) Высокотемпературная фаза, HS. 2) Промежуточная фаза высоко-спиновая фаза (HS IP). 3) Зона гистерезиса. 4)

Низкотемпературная фаза, область неупорядоченной смеси HS/LS. 5) Низкотемпературная фаза, LS. Слева вверху: произведение восприимчивости и температуры по данным SQUID магнитометрии. Слева внизу: тепловой поток, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии. Справа вверху: доля высоко-спиновых состояний, феноменологическая модель. Справа внизу: удельная теплоемкость, феноменологическая модель.

Структура и свойства ВС состояний, индуцированных светом, обсуждаются в Разделе 3.7. В частности, уникальный синхротронный эксперимент при гелиевых температурах при облучении кристалла смешанного сольвата $[\text{Fe}^{\text{II}}(2\text{-pic})_3]\text{Cl}_2$ лазером позволил получить прецизионные данные о структуре фото-возбужденного ВС состояния и сравнить его с ВС состоянием индуцированным температурой [A25]. Оказалось, что индуцированное светом ВС состояние молекулярного комплекса идентично таковому при высокой температуре, но кристаллические структуры различны. Основное различие имело место для спин-пассивных компонент, молекул растворителей, которые оставались упорядоченными при низкотемпературной генерации ВС состояний. Температура же не только индуцировала ВС состояния, но и приводила к структурному беспорядку инкорпорированных в структуру нейтральных молекул. Таким образом, прецизионный структурный эксперимент подтвердил предположении о «скрытой метастабильности» фото-возбужденных состояний, теоретически предположенной в [12], однако отнес ее к структуре кристалла, а не к молекулярной структуре комплекса.

Наряду с молекулярными спиновыми кроссоверами, метастабильные состояния (локальные минимумы свободной энергии) индуцированные светом ВС состояния были исследованы в аналогах берлинской лазури, $\text{A}_x\text{Co}[\text{FeCN}_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ (A=K, Na, Cs, Rb). В данном случае переход между спиновыми состояниями сопровождается переносом заряда в парах 3d металлов:



в упрощенном виде $[\text{HC}] \leftrightarrow [\text{BC}]$. Очевидно, что феноменологическое описание процессов термического и фото-возбуждения ВС состояний будет весьма схожим с таковым для спиновых кроссоверов. Используя метод порошковой дифракции, нам удалось показать различия между ВС состояниями полученными быстрой закалкой и ВС состояниями, индуцированными при низкой температуре лазерным облучением [A26], [A27]. Ввиду естественных ограничений порошкового метода по сравнению с монокристалльным, разница между двумя состояниями была измерена не на уровне тонких структурных деталей, а по различиям в кинетике превращения метастабильных ВС фаз в основное HS состояние. Поскольку изменение спинового состояния связано с изменением ионных радиусов, а стало быть способно индуцировать медленно спадающие с расстоянием решеточные деформации, локальные переключения спинового состояния и переноса заряда происходит кооперативным образом и в аналогах берлинской лазури [A28].

В целом, детальные структурные исследования позволили ответить на важные вопросы о процессах коллективного спинового переключения в молекулярных структурах. Накопление экспериментальной информации, теоретическое

осмысление и моделирование не только сложных структур но и коллективных процессов в них протекающих, позволяют перейти к рациональному дизайну молекулярных спиновых кроссоверов [A29], а также к контролю фото-магнитных свойств функциональных форм - нано-частиц аналогов берлинской лазури [A30].

Глава 4. Новые методы анализа дифракционных данных описывает новые подходы к накоплению и анализу больших объемов дифракционных данных, модуляционную дифракцию (modulation - enhanced diffraction, MED).

Многие современные проблемы физики и химии твердого тела связаны с одновременным действием ряда связанных между собой параметров, например, для фазовых переходов - параметров порядка или их компонент. Разделение таких вкладов является важной задачей, которую можно решать, например приложением больших внешних полей, сопряженных одному из параметров вплоть до достижения им предельных значений. Другой возможностью является корреляция малых контролируемых внешних возмущений с измеряемым откликом. Такой подход, будучи применен к задачам структурного анализа, позволяет выделять и усиливать структурную фазовую информацию, увеличивать селективность и чувствительность дифракционного эксперимента. Кроме того, как было показано в Главе 2, современный эксперимент на источнике синхротронного излучения связан с быстрым накоплением большого количества данных, которые должны быть с соответствующей скоростью обработаны. Процедуры быстрого анализа данных особенно важны для «in-situ» экспериментов, когда от такого анализа зависит решение о дальнейшем проведении эксперимента или изменении его условий.

Нами был разработан метод анализа, основанный на корреляции возмущения условий на образце с дифракционным откликом на такое возмущение [A31]. Если кристаллический материал подвергается внешнему воздействию, то, как правило, составляющие его структуру компоненты реагируют на воздействие в разной степени. Для сложных, многокомпонентных структур, интересной задачей является выявление ее активной части, обеспечивающей функциональный свойства материала. Соответственно, рассеивающую плотность можно представить в виде суммы

$$r(\mathbf{r}, t) = \overline{r(\mathbf{r})} + \Delta r(\mathbf{r}, t),$$

где первое слагаемое включает в себя как вклады от атомов или молекул, не реагирующих на внешнее возмущение, так и средний по времени вклад от активных структурных компонент. Интенсивность брэгговского отражения определяется квадратом структурного фактора - преобразования Фурье рассеивающей плотности, и для структуры с центром инверсии запишется как:

$$I(\mathbf{Q}, t) = |F(\mathbf{Q}) + \Delta F(\mathbf{Q}, t)|^2 = (F(\mathbf{Q}))^2 + (\Delta F(\mathbf{Q}, t))^2 + 2\Delta F(\mathbf{Q}, t)F(\mathbf{Q}).$$

Очевидно, что временные зависимости трех членов в правой части различаются, что и дает возможность разделить вклады от компонент, не реагирующих на внешнее воздействие, активную подструктуру, а также перекрестный член.

Особенно наглядным является периодическое возмущение с заданной частотой, такое как, например, температура, давление, или обобщенное изменение

рассеивающей способности образца, $D(r, t) \approx D \cos(\omega t)$, $F(Q, t) \approx DF(Q) \cos(\omega t)$. В этом случае анализ временной зависимости дифракционного сигнала может быть сведен к частотному анализу:

$$I(Q, \omega) = \int_0^T I(Q, t) e^{i\omega t} dt \sim (F(Q))^2 + \delta(\omega - 2\Omega) (\Delta F(Q))^2 + 2\delta(\omega - \Omega) \Delta F(Q) F(Q),$$

где отклик на нулевой частоте будет соответствовать дифракции от средней структуры, отклик на удвоенной частоте воздействия даст дифрактограмму от меняющейся части рассеивающей плотности, а отклик на частоте воздействия будут пропорционален интерференции между двумя вкладами. Принцип такого эксперимента, разделения вкладов и последующего анализа иллюстрируется на Рисунке 8 примером периодической интеркаляции оксида кобальта литием, представляющим собой модельный процесс электрохимического заряда-разряда литиевой батареи. Дифракционный вклад на второй гармонике соответствует вкладу от литиевой подрешетки.

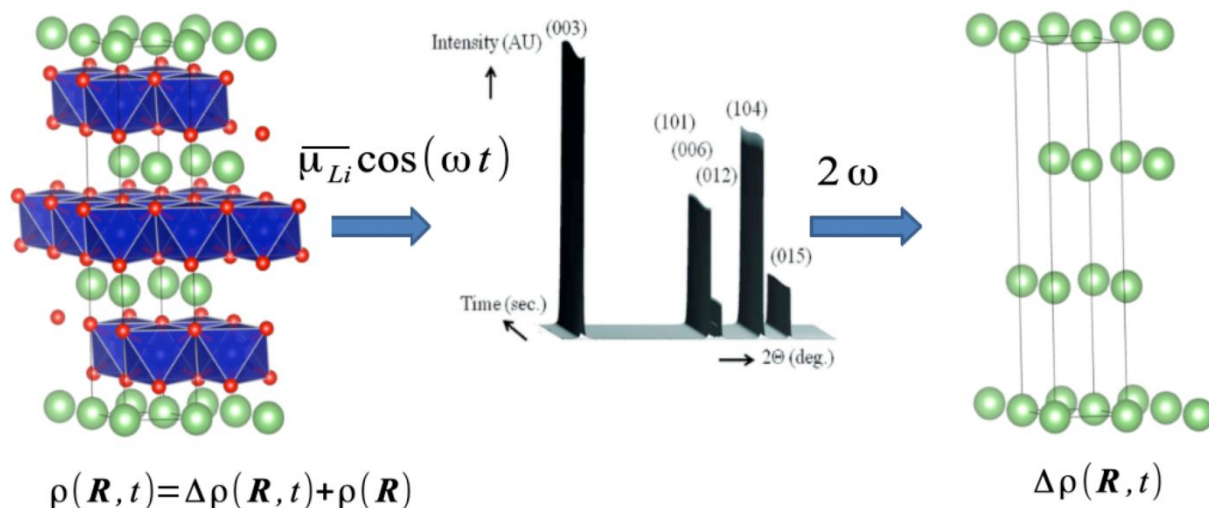


Рисунок 8. Справа: Кристаллическая структура Li_xCoO_2 , заселенность позиции лития периодически меняется во времени. В центре: временная эволюция дифракционной картины Li_xCoO_2 , индуцированная периодической модуляцией заселенности позиции Li. Справа: Структура литиевой подрешетки, определяющая вклад в дифракционный сигнал на второй гармонике модуляции.

Метод был назван модуляционной дифракцией, modulation-enhanced diffraction (MED), были проведены первые тестовые эксперименты [A32], [A33], разработаны теоретические основы метода и анализа частотных компонент, созданы программные средства автоматизации модуляционного эксперимента, визуализации большого количества данных и расчета частотных компонент [A34]. Теоретически и экспериментально было показано, что модуляционная дифракция может не только усилить селективность и чувствительность дифракционного эксперимента, но и позволяет прямым образом извлекать фазовую информацию в виде интерференционного (перекрестного) вклада.

Обобщением модуляционного подхода является корреляционный, в котором исследуется свертка временных зависимостей внешнего воздействия и дифракционной интенсивности, $S(t) \otimes I(\mathbf{Q}, t) = \int_0^{T_{\text{exp}}} I(\mathbf{Q}, t) S(t - \tau) dt$. Такая свертка

также распадается на три слагаемых, а разлагая $S(t)$ и $I(\mathbf{Q}, t)$ в ряд Фурье можно показать, что вклады от активной подрешетки и перекрестного члена распределены по спектрам четных и нечетных гармоник. Дальнейшее развитие корреляционного подхода предполагает использование специфических частотных распределений, в настоящий момент существуют только первые теоретические разработки, проверка которых – дело будущих экспериментов [A31].

Недавно появились интересные обобщения корреляционного подхода, основанные на анализе главных компонент (Principal Component Analysis, PCA) [A35], метод активно развивается. Переход на новые поколения источников синхротронного излучения неизбежно приведет к еще большему потоку данных, и разработка методов Big Data применительно к результатам дифракционных измерений весьма востребована.

Общее заключение и выводы формулируют основные результаты работы:

1. Разработаны алгоритмы объемного восстановления обратного пространства на основе данных, полученных с помощью синхротронного излучения и пиксельных двумерных детекторов.
2. В рамках реализации данного подхода проведено восстановление трехмерного распределения диффузного рассеяния в релаксорах, карты брэгговского рассеяния в сегнетоэлектриках, слоевые сечения обратного пространства для эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленок, текстурный анализ поликристаллических пленок элементов солнечных батарей. Полученные данные критически важны для восстановления микроскопических механизмов, определяющих функциональные свойства.
3. Разработана и реализована «in-situ» методика исследования кристаллов и тонких пленок сегнетоэлектриков с помощью дифракции синхротронного излучения при приложении электрического поля в широком интервале температур. Данная методика позволила экспериментально разделить деформационный и доменный вклады в электромеханические свойства кристаллических сегнетоэлектриков.
4. Обнаружено и детально исследовано упорядочение спиновых состояний Fe^{2+} в молекулярном комплексе $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, построена обобщенная теоретическая фазовая диаграмма, суммирующая процессы коллективного переключения спиновых состояний при изменении температуры и давления.
5. На основе прецизионных структурных исследований ряда сольватов $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ исследована связь процессов упорядочения спин-пассивных структурных компонент и спиновых состояний центрального иона спин-активных комплексов. Предложена теоретическая модель, позволяющая

учесть вклад спин-пассивной подсистемы в энтропию и энтальпию процессов коллективного переключения спиновых состояний.

6. Исследованы структуры и структурные свойства высокоспиновых состояний индуцированных светом при низких температурах для сольвата молекулярного комплекса $[\text{Fe}(\text{2-pic})_3]\text{Cl}_2$ и ряда аналогов берлинской лазури. Показано, что такие состояния отличаются от высокоспиновых состояний индуцированных температурой, главное отличие в степени упорядочением спин-пассивных структурных компонент.

7. Теоретически разработан и экспериментально опробован новый метод дифракционного эксперимента – модуляционная дифракция (Modulation-Enhanced Diffraction, MED), позволяющий повысить чувствительность и селективность эксперимента за счет корреляции периодического изменения условий на образце с дифракционным сигналом.

Суммируя все изложенное выше, можно отметить, что выполненные исследования определяют как теоретически, так и в виде практических рекомендаций, развитие направления структурных исследований функциональных материалов на источнике синхротронного излучения.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- [A1] Dyadkin, V. Probing structural chirality with high-energy synchrotron radiation / Dyadkin, V., Wright, J., Pattison, P., Chernyshov, D. // J. Appl. Crystallogr. 2016. — 49. - pp. 218-222
- [A2] D. Chernyshov, Diffuse scattering and correlated disorder in manganese analogue of Prussian blue / D. Chernyshov, A. Bosak // Phase Transitions: A Multinational Journal, 2010. — 83:2 — pp. 115-122.
- [A3] Dyadkin, V., A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL. / Dyadkin, V., Pattison, P., Dmitriev, V., Chernyshov, D. // J. Synchrotron Rad. 2016. — 23 — pp. 825–829.
- [A4] D. Chernyshov, Crystallography with synchrotron light // J. Phys. D. Appl. Phys., 2015. — vol. 48 — 504001 (9pp).
- [A5] В. П. Дмитриев, Кристаллография с использованием синхротронного излучения: эксперименты российских пользователей на дифракционной станции BM01 ESRF / В. П. Дмитриев, Д. Ю. Чернышов, В. А. Дядькин, И. П. Макарова, И. Н. Леонтьев, Д. А. Андроникова, Ю. А. Бронвальд, Р. Г. Бурковский, С. Б. Вахрушев, А. В. Филимонов, С. В. Григорьев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 2018. — 5. — 3–17.
- [A6] Reiten, A., Nebula: Reconstruction and visualization of scattering data in reciprocal space. / Reiten, A., Chernyshov, D. & Mathiesen, R. H. // J. Appl. Crystallogr. 2015. — 48. — pp. 604–607.
- [A7] A. Bosak, Diffuse scattering in relaxor ferroelectrics: true three-dimensional mapping, experimental artefacts and modelling / A. Bosak, D. Chernyshov, S. Vakhrushev, and M. Krisch // Acta Cryst. A, 2012. — 68, — pp. 117 -123.
- [A8] A. Bosak, Glass-like structure of a lead-based relaxor ferroelectric / A. Bosak, D. Chernyshov, and S. Vakhrushev // J. Appl. Crystallogr. 2012. — 45, — pp. 1309-1313.
- [A9] J. A. Steele, Thermal Unequilibrium of Strained Black CsPbI₃ Thin Films / J. A. Steele, H. Jin, I. Dvorigaliuk, R. F. Berger, T. Braeckvelt, H. Yuan, C. Martin, E. Solabo, K. Lejaeghere, S. M. J. Rogge, C. Notebaert, W. Vandezande, K. P. F. Janssen, B. Goderis, E. Debroye, M. Saidaminov, H. Tan, V. Dyadkin, D. Chernyshov, V. Van Speybroeck, E. H. Sargent, J. Hofkens, and M. B. J. Roelofs // Science, 2019. — eaax3878.
- [A10] Вергеньев Т.Ю., Ячейка для рентгеновского монокристалльного дифракционного in-situ эксперимента в электрическом поле / Вергеньев Т.Ю., Дядькин В.А., Чернышов Д.Ю. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2015. — Т. 5. — С. 15-20.
- [A11] Удовенко, С. А., Методика исследования рассеяния рентгеновского излучения в монокристаллах в широком интервале температур при приложении электрического поля, / Удовенко, С. А., Чернышов, Д. Ю., Андроникова, Д. А., Филимонов, А. В. & Вахрушев, С. Б. // Физика твердого тела. 2018. — том 60. — вып. 5. — С. 960–963.

- [A12] T. Vergentev, A rapid two-dimensional data collection system for the study of ferroelectric materials under external applied electric fields, / T. Vergentev, I. Bronwald, D. Chernyshov, S. Gorfman, S. H. M. Ryding, P. Thompson, R. J. Cernik // *J. Appl. Crystallogr.*, 2016. — 49 (5). — pp. 1501–1507.
- [A13] N. Zhang, Probing the intrinsic and extrinsic origins of piezoelectricity in lead zirconate titanate single crystals / N. Zhang, S. Gorfman, H. Choe, T. Vergentev, V. Dyadkin, H. Yokota, D. Chernyshov, B. Wang, A. M. Glazer, W. Ren and Z.-G. Ye // *J. Appl. Crystallogr.*, 2018. — 51 — pp. 1396–1403.
- [A14] H. H. Sønsteby, In situ synchrotron X-ray diffraction of thin films under perturbation by an electric field / H. H. Sønsteby, J. Wind, M. Jensen, T. A. Storaas, D. Chernyshov, and H. Fjellvåg // *Ferroelectrics*, 2018. — 537. — pp. 20-26.
- [A15] H. H. Sønsteby, On the application of a single-crystal kappa-diffractometer and a CCD area detector for studies of thin films, / H. H. Sønsteby, D. Chernyshov, M. Getz, O. Nilsen and H. Fjellvåg, // *J. Synchrotron Radiat.* 2013. — 20, — pp. 644-647.
- [A16] H. Choe, A microcontroller for in situ single-crystal diffraction measurements with a PILATUS-2M detector under an alternating electric field / H. Choe, S. Heidbrink, M. Ziolkowski, U. Pietsch, V. Dyadkin, S. Gorfman and D. Chernyshov // *J. Appl. Crystallogr.*, 2017. — 50. — pp. 975–977.
- [A17] Drozhzhin, O.A., An electrochemical cell with sapphire windows for operando synchrotron X-ray powder diffraction and spectroscopy studies of high-power and high-voltage electrodes for metal-ion batteries / Drozhzhin, O.A., Tereshchenko, I.V., Emerich, H., Antipov, E.V., Abakumov, A.M., Chernyshov, D. // *J. Synchrotron Rad.*, 2018. — 25 (2). — pp. 468-472.
- [A18] Zakharkin M. V., Enhancing Na⁺ Extraction Limit through High Voltage Activation of the NASICON-Type Na₄MnV(PO₄)₃ Cathode / Zakharkin M. V., Drozhzhin O. A., Tereshchenko I. V., Chernyshov D., Abakumov A. M., Antipov E. V., Stevenson K. J., // *ACS Applied Energy Materials*, 2018. — 1. — pp. 5842-5846.
- [A19] N. Klinduhov, Choice of dynamics for spin-crossover systems / N. Klinduhov, D. Chernyshov, and K. Boukheddaden // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010. — vol. 81 (9). — 094408-1-7.
- [A20] D. Chernyshov, Ordering phenomena and phase transitions in a spin-crossover compound-uncovering the nature of the intermediate phase of [Fe(2-pic)3]Cl₂.EtOH / D. Chernyshov, M. Hostettler, K. W. Törnroos, and H.-B. Bürgi // *Angew. Chem.*, 2003.— 42(32). — pp. 3825–3830.
- [A21] M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, and H. B. Bürgi, “Challenges in engineering spin crossover: Structures and magnetic properties of six alcohol solvates of iron(II) tris(2-picolyamine) dichloride,” // *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 43, no. 35, pp. 4589–4594, 2004.
- [A22] M. Hostettler, Challenges in engineering spin crossover: Structures and magnetic properties of six alcohol solvates of iron(II) tris(2-picolyamine) dichloride / M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, and H. B. Bürgi // *Angew. Chem.*, 2004. — 43(35). — pp. 4589–4594.
- [A23] D. Chernyshov, Landau theory for spin transition and ordering phenomena in

- Fe(II) compounds / D. Chernyshov, H.-B. Bürgi, M. Hostettler, and K. W. Törnroos, // *Phys. Rev. B.*, 2004. — vol. 70(9). — 094116(pp. 1-8).
- [A24] K. W. Törnroos, Interplay of spin conversion and structural phase transformations: Re-entrant phase transitions in the 2-propanol solvate of tris(2-picolylamine)iron(II) dichloride / K. W. Törnroos, M. Hostettler, D. Chernyshov, B. Vangdal, and H.-B. Bürgi, // *Chem. - A Eur. J.*, 2006. — vol. 12. — no. 24. — pp. 6207 – 6215.
- [A25] D. Chernyshov, Chemical disorder and spin crossover in a mixed ethanol–2-propanol solvate of FeII tris(2-picolylamine) dichloride / D. Chernyshov, B. Vangdal, K. W. Törnroos, and H.-B. Bürgi // *New J. Chem.*, 2009. — 33 — 1277-1282.
- [A26] I. Maurin, Evidence for complex multistability in photomagnetic cobalt hexacyanoferrates from combined magnetic and synchrotron x-ray diffraction measurements, / I. Maurin, D. Chernyshov, F. Varret, A. Bleuzen, H. Tokoro, K. Hashimoto, and S. Ohkoshi // *Phys. Rev. B*, 2009. —vol. 79. — no. 6. — 064420(1-9).
- [A27] C. Chong, Metastable state of the photomagnetic Prussian blue analog K_{0.3}Co[Fe(CN)₆] / C. Chong, M. Itoi, K. Boukheddaden, E. Codjovi, A. Rotaru, F. Varret, F. Frye, D. R Talham, I. Maurin, D. Chernyshov, M. Vicente de Castro, // *Phys. Rev. B*, 2011. —vol. 84 — no. 14 — 144102.
- [A28] M. Itoi, When local deformations trigger lattice instability: Flow diagram investigations for photoinduced and quenched metastable states in a Prussian blue analog / M. Itoi, I. Maurin, F. Varret, F. A. Frye, D. R. Talham, D. Chernyshov, and K. Boukheddaden / *Phys. Rev. B*, 2013.— vol. 88. — no. 9. — 094104.
- [A29] Bernhardt, P. V., Spin Crossover in a Hexaamineiron(II) Complex: Experimental Confirmation of a Computational Prediction / Bernhardt, P. V., Bilyj, J. K., Brosius, V., Chernyshov, D., Deeth, Robert J., Foscatto, M., Jensen, V. R., Mertes, N., Riley, M. J. and Törnroos, K. W. // *Chem. - A Eur. J.*, 2018. — 24 (20). — pp. 5082-5085.
- [A30] Adam, A, Strain engineering of photo-induced phase transformations in Prussian blue analogue heterostructures / Adam, A, Poggi, M, Larquet, E, Cortes, R, Martinelli, L, Coulon, P-E, Lahera, E, Proux, O, Chernyshov, D, Boukheddaden, K, Gacoin, T, Maurin, I // *Nanoscale*, 2018. — vol. 10. — no. 34. — pp. 16030–16039.
- [A31] Chernyshov D., Kinematic diffraction on a structure with periodically varying scattering function / Chernyshov D., van Beek W, Emerich H, Milanesio M, Urakawa A, Viterbo D, Palin L, Caliendo R. // *Acta Cryst. A*, 2011. — 67(4) — 327-335.
- [A32] W. van Beek, Untangling diffraction intensity : Modulation enhanced diffraction on ZrO₂ powder / W. van Beek, H. Emerich, A. Urakawa, L. Palin, M. Milanesio, R. Caliendo, D. Viterbo, D. Chernyshov // *J. Appl. Crystallogr.*, 2012. — vol. 45. —no. 4. — 738-747.
- [A33] R. Caliendo, Patterson selectivity by modulation-enhanced diffraction / R. Caliendo, D. Chernyshov, H. Emerich, M. Milanesio, L. Palin, A. Urakawa, W. van Beek and D. Viterbo // *J. Appl. Crystallogr.*, 2012. — vol. 45. — no. 3. —

458-470.

- [A34] D. Chernyshov, Frequency analysis for modulation-enhanced powder diffraction / D. Chernyshov, V. Dyadkin, W. Van Beek, and A. Urakawa // *Acta Crystallogr. Sect. A*, 2016. — vol. 72. — no. 4. — 500-506.
- [A35] E. Conterosito, CO₂ adsorption in Y zeolite: a structural and dynamic view by a novel principal-component-analysis-assisted in situ single-crystal X-ray diffraction experiment / E. Conterosito, L. Palin, W. van Beek, M. Milanesio, D. Chernyshov, and R. Caliendo // *Acta Cryst. A*, 2019. — 75(2). — pp. 1–9.

Список цитируемой литературы

-
- 1 W. van Beek and P. Pattison, // *International Tables for Crystallography* (2019). Vol. H, ch. 2.9, pp. 189-199
 - 2 Кривоглаз М.А. // *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах*, // Киев : Наук. думка, 1983.— 408 с.
 - 3 Spin Crossover in Transition Metal Compounds I-III, Ed. P. Gutlich et. Al., // *Topics in Current Chemistry* vol. 233-235, 2004
 - 4 Luo, H. S., Xu, G., Xu, H., Wang, P. & Yin, Z. *Jpn. // J. Appl. Phys.* 39, 5581–5585, 2000
 - 5 Brant, W. R., Li, D., Gu, Q. & Schmid, S. // *J. Power Sources*, 302, 126–134. (2016).
 - 6 Wouter van Beek, Olga V. Safonova, Geir Wiker & Hermann Emerich, // *Phase Transitions*, 84:8, 726-732, 2011
 - 7 Girard, A., Nguyen-Thanh, T., Souliou, S. M., Stekiel, M., Morgenroth, W., Paolasini, L., Minelli, A., Gambetti, D., Winkler, B. & Bosak, A. // *J. Synchrotron Rad.* 26, 272-279, 2019
 - 8 Spiering, H. et al., Elastic Interaction in Spin-Crossover Compounds. // *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*, 171–195.2004
 - 9 H. Spiering et al. // *Coordination Chemistry Reviews* 190–192 (1999) 629–647
 - 10 A. Bousseksou, J. Nasser, J. Linares, K. Boukheddaden, and F. Varret, // *J. Phys.* 12, 1381, 1992
 - 11 Guetlich, P., Hauser, A., Spiering, H. // *Angewandte Chemie*, vol. 33, 20, p. 2024-2054, 1994
 - 12 P. Huai and K. Nasu, // *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 1182 , 2002; P. Huai and K. Nasu, // *Phase Transit.* 75, 649 , 2002.
 - 13 T. Tayagaki and K. Tanaka, // *Phys. Rev. Lett.* 86, 2886 , 2001.
 - 14 N. Huby, L. Guérin, E. Collet, L. Toupet, J. C. Ameline, H. Cailleau, T. Roisnel, T. Tayagaki, and K. Tanaka, // *Phys. Rev. B* 69, 020101, 2004.
 - 15 V. A. Money, J. Elhaïk, I. R. Evans, M. A. Halcrow, and J. A. K. Howard, *Dalton Trans.* 1, 65 (2004).
 - 16 E. I. Kut'in, V. L. Lorman, and S. V. Pavlov, // *Phys. Usp.* 34, 497 (1997)
 - 17 H. Watanabe, K. Tanaka, N. Bréfuel, H. Cailleau, J.-F. Létard, S. Ravy, P. Fertey, M. Nishino, S. Miyashita, and E. Collet, // *Phys. Rev. B* 93, 014419, 2016