

министерство науки и высшего образования российской федерации федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра Физики

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Бакалаврская работа

На тему: Уточнение параметров кристаллической структуры ортоферрита
ErFeO ₃ методом рентгеновской дифракции

Исполнитель: студент группы Ф-Б17-1		
	Журавлев Михаил Романович	
Руководитель:	к.ф. – м.н.	
	Зобкало Игорь Александрович	
«К защите допуск	аю»	
Заведующий кафе	едрой	
	(подпись)	
	к.ф. – м.н., доцент	
	Бобровский Анатолий Петрович	
«»	2021г.	
	Санкт-Петербург	
	2021	

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Ортоферриты RFeO3 и магнитная мультиферроидность	6
1.1. Ортоферриты RFeO ₃	6
1.2. Классификация мультиферроиков	6
1.2.1. Магнетизм и сегнетоэлектричество в одном веществе	6
1.2.2. Мультиферроики I типа	8
1.2.3. Мультиферроики II типа	9
1.3. Магнитные и магнитоэлектрические свойства RFeO ₃	11
1.3.1. Кристаллическая структура соединений RFeO3	11
1.3.2. Магнитная структура соединений RFeO ₃	13
1.3.3. Магнитоэлектрические свойства RFeO ₃	14
1.3.4. Магнитная структура ErFeO ₃	14
Глава 2. Методика исследования	17
2.1. Рентгеноструктурный анализ	17
2.1.1. Порошковая дифракция	20
2.1.2. Обработка порошковых рентгенограмм. Программный FullProf. Метод Ритвельда	
2.2. Экспериментальное оборудование	28
Глава 3. Структурные исследования ErFeO ₃	30
3.1. Подготовка образца	30
3.2. Проведение измерений. Условия проведения эксперимента	32
3.3. Обработка результатов	33
3.3.1. Алгоритм уточнения кристаллической структуры	34

3.4.	Определение параметров обменных связей	45
3.5.	Обсуждение полученных результатов	46
Закл	ючение	50
Спис	ок использованной литературы	51

Введение

Поиск материалов, обладающих одновременно двумя типами упорядочения: магнитного и сегнетоэлектрического, представляет актуальную проблему Такой последние десятилетия. интерес спровоцирован теоретическим предсказанием термодинамического магнитоэлектрического эффекта И.Е. Дзялошинским и последующим его экспериментальным обнаружением. Этот эффект заключается в индуцировании магнитным полем электрической поляризации. Ранее идея о том, что существуют системы с возможностью управления их электрическими свойствами с помощью магнитного поля и наоборот, была высказана Пьером Кюри. Дальнейшие исследования магнитоэлектрического эффекта были направлены на поиск новых веществ, имеющих ярко выраженную перекрестную связь магнитных и электрических свойств.

Такими веществами являются мультиферроики, которые могут быть использованы в устройствах магнитной записи и хранения информации, сенсорах, датчиках магнитного поля, СВЧ – технике. К веществам обладающими свойствами мультиферроиков относятся семейства ортоферритов, которые имеют вид соединения RFeO3 (R – редкоземельный элемент).

Кристаллическая структура соединения определяет его физические свойства, в том числе свойства его магнитной структуры. Поэтому, прежде чем приступать к изучению магнитных и магнитоэлектрических свойств какого-либо соединения, следует как можно больше узнать о ее кристаллической структуре.

Целью данной работы является уточнение параметров кристаллической структуры редкоземельного ортоферрита ErFeO₃. В качестве метода проведения эксперимента, выбран метод порошковой рентгеновской дифракции. Этот метод удобен для исследований при различных температурах, при этом ранее исследования по температурной эволюции параметров кристаллической структуры в орторомбических ферритах практически не проводилось.

Порошковая рентгеновская дифракция существенно упрощает процесс описания малоизученных или новых соединений. Параметрами, уточняемыми в работе, являются: параметры элементарной ячейки, координаты атомов, длины и углы обменных связей в железной подрешетке ортоферрита - ErFeO₃.

Глава 1. Ортоферриты RFeO3 и магнитная мультиферроидность

1.1. Ортоферриты RFeO₃

Ортоферриты – это соединения типа RFeO₃, где R – редкоземельный ион. Группа включает в себя весь ряд редкоземельных элементов: Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. В этих соединениях ниже довольно высокой температуры магнитного упорядочения T_N магнитные моменты на ионах железа упорядочиваются в антиферромагнитную структуру [1]. Магнитное упорядочение ионов редкоземельных элементов происходит при очень низких температурах.

Отличие редкоземельных элементов от элементов группы железа (d-металлов) состоит в том, что у лантанидов (f-металлов) магнитный момент, в основном, определяется спиновыми свойствами электронов, тогда как роль орбитального момента невелика. У редкоземельных элементов орбитальный момент активно влияет на магнитные свойства. Из 15 редкоземельных элементов у шести (гадолиния, эрбия, диспрозия, гольмия, тулия, тербия) наблюдается ферромагнетизм, но у них же (за исключением гадолиния) при некоторой температуре ферромагнетизм переходит в антиферромагнетизм. Пять редкоземельных элементов: церий, празеодим, самарий, прометий и европий – являются антиферромагнетиками. Магнитные моменты лантана и лютеция равны нулю [14].

1.2. Классификация мультиферроиков

1.2.1. Магнетизм и сегнетоэлектричество в одном веществе

При внешней схожести электрических и магнитных явлений они подразумевают разные по своей природе эффекты. Электромагнитные явления проявляются только при движении электрических зарядов или изменении

магнитных и электрических полей во времени. Магнитоэлектрические эффекты не ограничиваются динамическими явлениями: даже статическое электрическое поле порождает намагниченность, а статическое магнитное — электрическую поляризацию [2].

Еще Пьером Кюри выдвигалась теория о связи между магнитными и электрическими свойствами в диэлектриках, однако полномасштабные исследования начались в середине прошлого века, когда Ландау и Лифшиц конкретизировали понятия о возможности существования пьезомагнетизма заключающегося в линейной связи между магнитным полем и деформацией или к возможности возникновения намагниченности пропорциональной электрическому полю в следствии линейной связи между магнитным и электрическим полем [3]. В 1959 году Дзялошинский теоретически предсказал существование магнитоэлектрического эффекта в Cr_2O_3 и вскоре Астров подтвердил теорию экспериментально [4,5].

Вещества, в которых наблюдается магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочение получили название мультиферроики, то есть вещества, обладающие спонтанным упорядочением магнитных моментов и электрических дипольных моментов. На рисунке 1 представлена схема проявления мультифероидных свойств: в случае воздействия магнитного поля на ферромагнетик намагниченность в нем испытывает гистерезис (синий цвет), в случае воздействия электрического поля на сегнетоэлектрик похожую зависимость имеет поляризация (желтый цвет); в мультиферроиках на приложение внешнего электрического поля существует магнитный отклик с гистерезисомм, а на приложение внешнего магнитного поля — возникает зависимость электрической поляризации, также имеющая гистерезис.

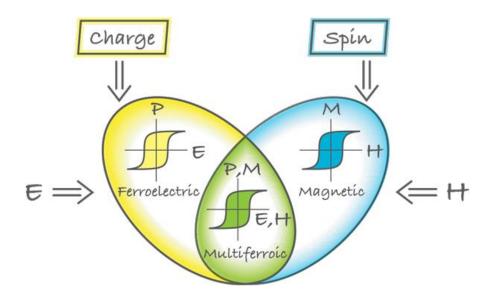


Рисунок 1 – Схема проявления свойств мультиферроиков

Отличие мультиферроиков от магнитоэлектрических материалов в том, что первые обладают спонтанной электрической поляризацией, которая сосуществует с намагниченностью, тогда как, у вторых, поляризация индуцируется внешним магнитным полем.

1.2.2. Мультиферроики І типа

Мультиферроики делятся на два типа. В первой группе сегнетоэлектричество и магнетизм существуют независимо друг от друга. Также довольно часто они имеют довольно высокую температуру магнитных и сегнетоэлектрических переходов.

Среди сегнетоэлектриков наиболее известными являются перовскиты, среди которых существует много магнитных материалов [7,8]. В справочниках легко заметить взаимоисключение магнетизма и сегнетоэлектричества, т.к. перекрытие таблиц минимальное.

Для магнетизма нужна частичное заполнение d-оболочек переходных металлов, практически все перовскиты содержат ионы переходных металлов с пустой d-оболочкой. Сегнетоэлектричество в этих системах обусловлено

смещением центров ионов переходных металлов, которые образуют сильную ковалентную связь с одним (или тремя) кислородами, используя свои пустые dоболочки. Так или иначе, наличие реальных d-электронов в dⁿ конфигурации магнитных переходных металлов подавляет этот процесс, предотвращая сегнетоэлектричество в магнитных перовскитах.

Условием для возникновения сигнетоэлектричества является высокая поляризуемость. В ионах соединения BiFeO₃ имеются два внешних 6s-электрона, которые не участвуют в химических связях. В этих неподеленных парах микроскопически можно объяснить природу сегнетоэлектричества, если эти связи упорядочены в одном направлении. Такое упорядочение наблюдается у многих висмуто и свинец содержащих сегнетоэлектриках и мультиферроиках.

В соединениях, которые содержат переходные металлы с различной валентностью проявляется еще один механизм, приводящий ферроэлектричеству и мультиферроичности первого типа, заключающийся в зарядовом упорядочении. Если после зарядового упорядочения, как позиция, так связи оказались неэквивалентны. ТО ЭТО может привести сегнетоэлектричеству.

1.2.3. Мультиферроики II типа

Мультиферроики новый второго относительно класс типа мультиферроиков, причиной которых магнетизм является сегнетоэлектричества. Поляризация в таких соединениях намного ниже, чем у первого типа. Сегнетоэлектричество в них существует только в магнитноупорядоченном состоянии и обусловлено определенным типом магнитного порядка [9,10]. В соединениях типа RMnO₃ с редкоземельным ионом Ть магнитное упорядочение наблюдается при T_{N1} =41 K, начиная с T_{N2} =28 K магнитная меняется. Ненулевая электрическая поляризация структура появляется только в низкотемпературной фазе.

Из первых исследований стало понятно, что магнитное поле может сильно повлиять на электрическую поляризацию, в случае TbMnO₃ поляризация вращается на 90 градусов, когда приложено критическое магнитное поле вдоль определенного направления [9].

В мультиферроиках второго типа сегнетоэлектричество часто появляется в сочетании со спиралевидной магнитной фазой, как правило циклоидного типа. Для $TbMnO_3$ и еще ряда соединений магнитная структура ниже T_{C1} =41 представляет собой синусоидальную спиновую волну, где все спины указывают в одном направлении, но размер локального момента периодически меняется (рисунок 2). Ниже T_{C2} =28 К спины Mn упорядочены так, что повторяют циклоиду (рисунок 2).

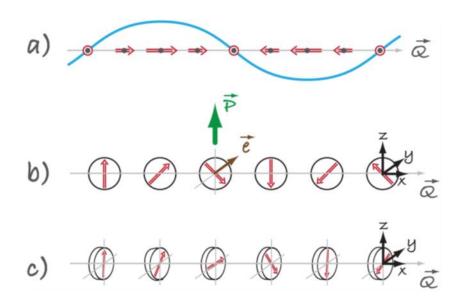


Рисунок 2 – Типы спиновых структур, относящихся к мультифероикам.

На рисунке 2 (а) показана синусоидальная волна спиновой плотности. В такой волне спины направлены в одну сторону, но меняются по величине. Эта структура центросимметрична и следовательно, не является сегнетоэлектрической. На рисунке 2 (b), изображена циклоидальная спираль со спинами, вращающимися в плоскости х-у. В таком случае, можно получить не

нулевую поляризацию вдоль оси z ($P_z \neq 0$). Третий случай, рассмотренный на рисунке 2 (c) носит название — «винтовое упорядочение». В таком упорядочении, спины вращаются перпендикулярно вектору Q. В этом случае инверсия также исчезает, однако чаще всего поляризация не возникает.

Влияние внешнего поля на циклоиду аналогично спиновым переориентациям в антиферромагнетике: в магнитном поле моменты подрешеток предпочитают лежать в плоскости, перпендикулярной полю, таким образом, что они наклонены вдоль поля для уменьшения энергии обмена между соседними спинами. Значит, что когда магнитное поле поворачивается на 90 градусов, то и поляризация также перевернется.

Так же, как и с мультиферроиками первого типа у второго типа есть несколько групп. Следующую группу составляют те мультиферроики, в которых сегнетоэлектричество проявляется в коллинеарных магнитных структурах — т.е. магнитные моменты, в которых ориентированы вдоль определенной оси без необходимости участия спин-орбитальных взаимодействий. В таких телах поляризация может возникнуть как следствие обменной стрикции, поскольку магнитная связь меняется вместе с атомным расположением.

1.3. Магнитные и магнитоэлектрические свойства RFeO₃

1.3.1. Кристаллическая структура соединений RFeO3

Кристаллическая симметрия ортоферритов RFeO₃ (рисунок 3) описывается 62 пространственной группой в классификации Федорова и символом Германа-Могена Pbnm. Точечная группа симметрии — ромбо-дипирамидальная. В случае орторомбической сингонии параллелепипед имеет углы $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$, а стороны параллелепипеда $a \neq b \neq c$.

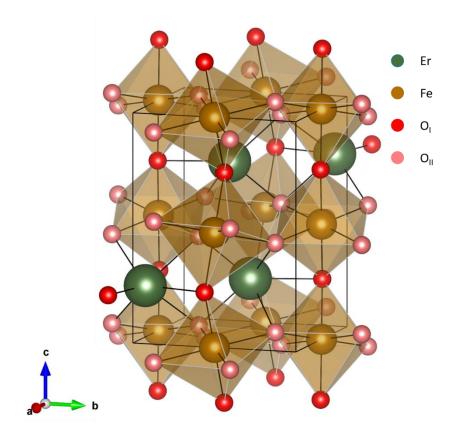


Рисунок 3. – Кристаллическая структура соединений ErFeO₃

Ионы железа занимают четырехкратную позицию типа b, совпадающую с центром симметрии. Они находятся в октаэдрическом окружении атомов кислорода. Таким образом элементарная ячейка RFeO₃ содержит четыре формульные единицы, атомы железа находятся в узлах:

(4b)
$$1(\frac{1}{2}, 0, 0)$$
; $2(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $3(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $4(0, \frac{1}{2}, 0)$.

Также элементарная ячейка редкоземельного ортоферрита содержит в себе четыре атома редкоземельного иона, которые занимают четырехкратную позицию типа с. Таким образом, элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы, атомы редкоземельного элемента находятся в узлах:

$$(4c) \quad 1 \ (x, \, y, \, \frac{1}{4}); \quad 2(x+\frac{1}{2}, \, \overline{y}+\frac{1}{2}, \, \frac{3}{4}); \quad 3(\overline{z}, \, \overline{y}, \, \frac{3}{4}); \quad 4(\overline{x}+\frac{1}{2}, \, x+\frac{1}{2}, \, \frac{1}{4}).$$

В соединениях семейства RFeO₃ кислород разделен на две группы. Четыре из них принимают позицию типа с и восемь типа d. Элементарная ячейка содержит в себе 4с кислородов и 8d кислородов, которые находятся в узлах:

(4c)
$$1(x, y, \frac{1}{4}); 2(x+\frac{1}{2}, \overline{y}+\frac{1}{2}, \frac{3}{4}); 3(\overline{z}, \overline{y}, \frac{3}{4}); 4(\overline{x}+\frac{1}{2}, x+\frac{1}{2}, \frac{1}{4}).$$

(8d)
$$1 \pm (x, y, z); 2 \pm (\overline{x} + \frac{1}{2}, \overline{y}, z + \frac{1}{2}); 3 \pm (\overline{x}, y + \frac{1}{2}, \overline{z}); 4 \pm (x + \frac{1}{2}, \overline{y} + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}).$$

Размножение атомов в кристаллической структуре происходит операциями симметрии и для каждой кристаллической группы они свои.

1.3.2. Магнитная структура соединений RFeO₃

Кристаллическая структура редкоземельных ортоферритов обеспечивает возможность неколлинеарного антиферромагнитного упорядочения и слабого антиферромагнитном ферромагнетизма при упорядочении. Основную магнитную структуру образуют ионы железа. В результате косвенного обменного взаимодействия через соседние анионы кислорода, происходит упорядочение ионов железа. Энергия такого косвенного обмена довольно высока, что приводит к высоким температурам магнитного упорядочения T_N в 700 диапазоне 600 К. При понижении температуры происходит переориентация магнитных моментов ионов железа в отроферритах с магнитными редкоземельными ионами. Под влиянием обменного R-Feвзаимодействия ионы редкоземельного элемента упорядочиваются в структуру, характер которой определяется конфигурацией упорядочения ионов железа [1].

Спонтанное упорядочение редкоземельных ионов происходит при крайне низких температурах, ниже 10 K.

Высокая анизотропия в ортоферритах делает возможным создания тонких намагниченных пластинок. Такие пластинки полупрозрачны и могут быть использованы для изучения доменных структур или для механизма считывания в устройствах памяти.

1.3.3. Магнитоэлектрические свойства RFeO₃

Появление сегнетоэлектричества в семействе редкоземельных ортоферритов при температуре Нееля для редкоземельных элементов — T_{NR} было предсказано Звездиным и Мухиным. Это предсказание основывалось на симметрийном анализе кристаллической структуры соединений RFeO₃ [6]. Дальнейшие эксперименты с соединениями DyFeO₃ и GdFeO₃ показали появление сегнетоэлектрической поляризации при температуре ниже T_{NR} [25, 26].

Однако, позднее у диспрозиевого ортоферрита электрическая поляризация наблюдалась при относительно высоких температурах, т.е. выше температуры упорядочения редкоземельных ионов.[27] Более того, у самариевого, итриевого и лютециевого ортоферритов поляризация наблюдалась при комнатной температуре, что приближает использование этих соединений в высокотехнологичных устройствах [28-30].

В соединениях редкоземельных ортоферритов на магнитные и сегнетоэлектрические свойства сильное влияние оказывают внешние поля. Так, в DyFeO3 сегнетоэлектрическая поляризация индуцируется приложением магнитного поля. Приложение внешнего электрического поля в соединениях с содержанием 70% диспрозия и 30% тербия или содержанием 75% диспрозия и 25% гадолиния, приводило к возникновению слабого магнитного момента при температурах ниже температуры Нееля. Это связано с направлением слабой ферромагнитной компоненты, которая возникла из-за определенной ориентации доменов [31]. Также заметное влияние внешнего магнитного поля на величину электрической поляризации наблюдалось в TbFeO₃ [32].

.

1.3.4. Магнитная структура ErFeO₃

Редкоземельные ионы имеют свойство упорядочиваться при низких температурах. Так, Koehler, Wollan и Wilkinson [23] исследуя это свойство

методом нейтронной дифракции, установили, что температура упорядочения ионов Er^{3+} составляет \sim 4,3 К.

Далее исследуя удельную теплоемкость $ErFeO_3$ был обнаружен пик соответствующей температуре 3,7 K, который подтверждал существования упорядочения Er^{3+} .

Также проводились оптические исследования для изучения обменных взаимодействий эрбиевого ортоферрита. Исследования показали увеличение расщепления дуплета основного состояния эрбия по мере упорядочения этих ионов. Расщепление дуплета произошло выше температуры упорядочения благодаря обменному взаимодействию Er-Fe. По мере упорядочения ионов эрбия, расщепление дуплета увеличивается в диапазоне от 3,2 до 6 обратных сантиметров. Далее методом Монте-Карло была совершена подгонка этого увеличения к расчету упорядочения на коротком расстоянии, получая при этом температуру Нееля T_N =4,3 К.

Спиновые конфигурации описываются группами магнитной симметрии. Для соединений типа $ErFeO_3$ переориентация магнитных моментов соответствует переходу из основного состояния Γ_4 в основное состояние Γ_2 через переходную фазу Γ_{42} при понижении температуры. Группам магнитной симметрии соответствуют вектора спиновой конфигурации. Это соотношение для железной подрешетки представлено в таблице 1. Спиновая переориентация в соединении $ErFeO_3$ происходит в температурном диапазоне T_{N1} =88 К и T_{N2} =95 К [33].

Таблица 1. – Группы магнитной симметрии и совместимые спиновые конфигурации редкоземельных ортоферритов в подсистеме железа.

Группа магнитной симметрии	Совместная спиновая конфигурация
Γ_2	F_x, C_y, G_z

Γ_{24}	F_x, G_y, A_z
Γ_4	G_x, A_y, F_z

Наибольший вклад в такой подсистеме вносит антиферромагнитная компонента G, также небольшой вклад вносит слабоферромагнитная компонента F. Схема перехода представлена на рисунке 4.

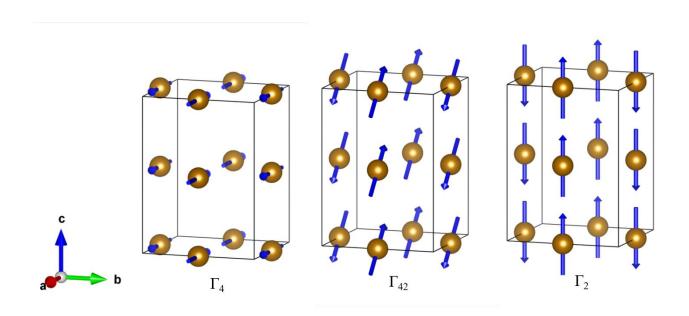


Рисунок 4. — Схема магнитных структур при спин-переориентация Γ_4 - Γ_{42} - Γ_2 в железной подрешетке редкоземельных ортоферритов.

Глава 2. Методика исследования

2.1. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ — это современный метод исследований позволяющий определить параметры кристаллической структуры соединения, такие как размеры элементарной ячейки, тип решетки, пространственную группу симметрии [15].

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Дифракционная картина служит для точного определения параметров вещества, так как для каждого вещества места и интенсивность рефлексов индивидуальна. В случае нескольких соединений дифракционная картина будет представлять наложение нескольких рентгенограмм.

Условие Брэгта объясняет изменение направления лучей в кристалле, испытывающих дифракцию. Падающие волны зеркально отражаются от параллельных атомных плоскостей, причем отражается лишь малая часть от падающего излучения (рисунок 5). Наблюдение дифрагированных пучков возможно только тогда, когда отраженные пучки интерферируют с взаимным усилием. В данном случае рассматривается только упругое рассеяние, так как при таком рассеянии длины волн не изменяются при отражении. Условие Брэгта имеет следующий вид [16, 24]

$$2 d \sin \theta = n \cdot \lambda \tag{1}$$

где d – расстояние между параллельными атомными плоскостями, θ – угол падения луча, λ – длина волны, n – целое число, порядок отражения. Разные атомные плоскости и разные n дают множество максимумов рассеяния (рефлексов).

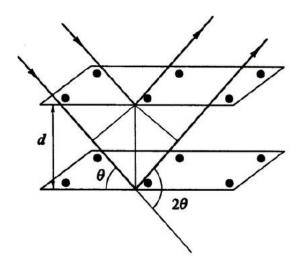


Рисунок 5. — Разность хода волн отраженных от параллельных атомных плоскостей

Условие Брэгга не вытекает непосредственно из физической картины. Вывод условия образования рефлексов был дан Лауэ на основе рассмотрения интерференции волн, переизлученных (принцип Гюйгенса – каждую точку на пути распространения волны можно считать источником вторичной волны) двумя соседними атомами.

Для возникновения рентгеновских рефлексов необходимо, чтобы разность хода волн, переизлученных двумя атомами, находящихся на расстоянии l, составляло целое число длин волн.

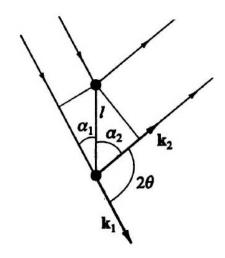


Рисунок 6. – Условие Лауэ

$$l(\cos \alpha_1 + \cos \alpha_1) = 2\pi\lambda \tag{2}$$

Или

$$\vec{I}(\vec{k}_2 - \vec{k}_1) = 2\pi n \tag{3}$$

где \vec{k}_2 и \vec{k}_1 — волновые векторы, падающего и рассеянного луча, а \vec{l} — вектор с длинной l. В случае упругого рассеяния абсолютные значения волновых векторов равны.

Для графического представления условия дифракции используется построение Эвальда. Из некоторой точки обратной решетки откладывается волновой вектор падающей волны, который является радиусом сферы Эвальда. Если сфера проходит через любую другую точку обратной решетки, то оттуда можно провести вектор к центру, который будет равен волновому вектору рассеянной волны (рисунок 7).

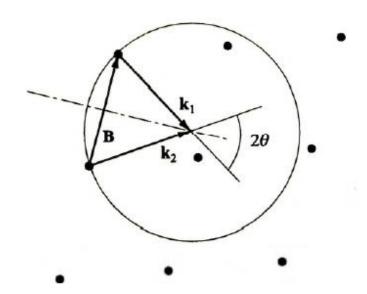


Рисунок 7. – Построение Эвальда.

2.1.1. Порошковая дифракция

Данный метод выбран в связи с возможностью использования поликристаллического материала (присутствуют все ориентации кристаллов) и падающие лучи монохроматического излучения отражаются от тех кристаллов, которые удовлетворяют условию Брэгга-Вульфа. [16] Метод порошковой дифракции является первичным при исследованиях новых кристаллических объектов. Преимуществом метода порошковой дифракции является отсутствие необходимости ориентировать кристаллы, но для анализа требуется значительно больше вещества, чем при исследовании монокристалла, анализ позволяет устанавливать фазовый состав вещества.

Особенностью метода является то, что порошок, помещается в плоскую кювету. Кювета с образцом вращается в горизонтальной плоскости синхронно и соосно детектору. Измерения происходят при постоянной длине волны.

Также метод порошковой дифракции имеет преимущество перед методами, в которых используется монокристалл. Это связано со сложностью выращивания кристаллов. Намного проще получить порошок, а не целый монокристалл.

2.1.2. Обработка порошковых рентгенограмм. Программный комплекс FullProf. Метод Ритвельда

Программный комплекс FullProf [22] был разработан для анализа нейтронных или рентгеновских порошковых дифракционных данных. В программе возможно проводить анализ профилей без знания структуры, обработку энерго-дисперсионных рентгеновских данных, также может выполняться уточнение кристаллических параметров монокристаллов отдельно или с порошковыми данными. Версия программы FullProf используемая в рамках данного эксперимента написана на языке Fortran95 имеет ряд преимуществ перед предыдущей версией программы, а именно обновленный и дополненный список опций возможность работать в массивах данных, не прекращая выполнения задания.

Метод Ритвельда заключается в использовании независимых измерений интенсивности в каждой точке дифрактограммы, описывая профиль линии с использованием аналитических функций, включающие структурные, приборные и другие характеристики, уточняются с помощью нелинейного метода наименьших квадратов.

Для уточнения методом Ритвельда используется цифровая рентгенограмма, содержащая значения интенсивности дифракционной картины в зависимости от угла 20.

$$2\theta_i = 2\theta_0 + i \cdot \Delta 2\theta, i\epsilon[0, \dots, N-1] \tag{4}$$

где $2\theta_0$ — начальный угол съемки, $\Delta 2\theta$ — шаг съемки, i — номер точки дифрактограммы, N — общее число точек.

Измеренная в точке интенсивность состоит из двух параметров:

$$y_i(эксп.) = ys_i(эксп.) + yb_i(эксп.)$$
 (5)

где y_i (эксп.) – наблюдаемая интенсивность в точке

 ys_i (эксп.) — интенсивность, определяемая структурой в точке

 yb_i (эксп.) – интенсивность фона в точке

Общее количество значений интенсивности описывается с помощью модельной функции с количеством уточняемых параметров М. Она определяется из модели прибора и модели кристаллической структуры.

Базовое уравнение для уточнения кристаллической структуры складывается из компонентов, делающих вклад в интенсивность в точке дифрактограммы.

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{prof}(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A y_{bi}$$
 (6)

где s – фактор шкалы;

 $LP(2\theta_{hkl})$ – фактор Лоренца и поляризация в позиции рефлекса;

 M_{hkl} – фактор повторяемости плоскости;

 F_{prof} — структурный фактор рефлекса;

 P_{hkl} — текстурный параметр плоскости;

A — фактор поглощения;

 y_{bi} – интенсивность фона в точке.

Для оптимальной сходимости эксперимента и вычислений интенсивности минимизируется нелинейным методом наименьших квадратов.

$$\sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \to min \tag{7}$$

, где w_i – весовой фактор в точке

Весовой фактор можно представить как среднеквадратичное отклонение измеренной интенсивности в точке і, где статистическая ошибка отдельного измерения экспериментальной интенсивности считается подчиняющейся распределению Пуассона:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i(obs)}; \ \sigma_i = \sqrt{y_i} = \sqrt{Z \cdot t}$$
 (8)

, где Z — число импульсов в секунду, t — время в точке.

Профильная функция рентгеновского отражения состоит из трех функций:

- Инструментальная функция
- Функция рассеивания рентгеновских лучей
- Функция, определяемая свойствами кристаллической решетки

Уширение пиков происходит в связи с геометрией дифрактометра и напряжениями и дефектами кристаллической решетки образца.

Для апроксимации рентгеновских пиков есть несколько аналитических функций, которые можно использовать как профильные функции для расчета модельной рентгенограммы.

Функция Гаусса:

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right]; C_0 = 4 \ln 2$$
 (9)

Функция Гаусса подходит для описания вершин рентгеновских пиков, т.к. имеет округлую вершину и быстро спадающие боковые стороны.

Функция Лоренца

$$L = \frac{2\sqrt{C_0}}{\pi H_k} \frac{1}{1 + \frac{C_0}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}; C_0 = 4$$
 (10)

Функция Лоренца хорошо описывает боковые части рентгеновских пиков, т.к. имеет медленно спадающие боковые стороны и узкую острую вершину.

Функция псевдо-Войта

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \tag{11}$$

Функция псевдо-Войта является линейной комбинацией этих двух функций. Полуширина пиков для составляющей функции Гаусса в функции псевдо-Войта рассчитывается по следующей формуле:

$$FWHM = (U \operatorname{tg}^2 \theta + V \operatorname{tg} \theta + W)^{\frac{1}{2}}$$
 (12)

Полуширина для составляющей функции Лоренца рассчитывается по формуле:

$$FWHM = X \operatorname{tg} \theta + Y/\cos \theta \tag{13}$$

Параметры U, V, W, X, Y, η являются уточняемыми.

Функция Пирсон VII

$$P_{VII} = \frac{c_0}{H_k} \left[+ \frac{4\binom{m\sqrt{2}-1}}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]^{-m}; \ C_0 = \frac{2\sqrt{m}\binom{m\sqrt{2}-1}^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi(m-0.5)}}$$
 (14)

,где $H_k = FWHM$ — полуширина k-ого пика;

 $2\theta_k$ – угол Бегга-Вульфа;

 $2\theta_i$ – текущий угол.

При использовании функции Пирсон VII полуширина расчитывается аналогичным образом, как и гаусовая составляющая полуширины функции псевдо-Войта.

Инструментальная функция несимметрична относительно своего максимума, особенно в области малых углов, поэтому для расчета формы пика в формулу Fprof введен параметр асимметрии.

$$a = \left[1 + A \frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k \operatorname{tg} \theta_k} \cdot \exp\left[\frac{-|2\theta_i - 2\theta_k|}{2H_k}\right]\right] \tag{15}$$

, где А – уточняемый параметр асимметрии.

Пусть m- порядок пространственной группы, t- число независимых атомов, тогда структурный фактор можно записать следующим обазом:

$$F_H^2 = (A_H^2 + B_H^2) (18)$$

$$A_{H} = \sum_{j=1}^{t} \left(n_{j} f_{j,H} T_{j,H} \sum_{r=1}^{m} (\cos 2\pi (h x_{j,r} + k y_{j,r} + l z_{j,r})) \right)$$
(19)

$$B_{H} = \sum_{i=1}^{t} \left(n_{j} f_{j,H} T_{j,H} \sum_{r=1}^{m} \left(\sin 2\pi \left(h x_{j,r} + k y_{j,r} + l z_{j,r} \right) \right) \right)$$
 (20)

$$f_{j,H} = f_{j,H}^0 + f_{j,H}' + if_{j,H}'', i = \sqrt{-1}$$
(21)

где j – индекс по всем атомам в независимой части ячейки

r – индекс по всем симмитрично-эквивалентным атомам

 n_i – заселенность j-го атома

 $f_{j,H}$ – фактор рассевания j-го атома в позиции рефлекса

H — величина изменяющаяся в зависимости от $\sin heta/\lambda$

$$f = \sum_{i=1}^{4} a_i \exp\left(-b_i \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) + c + \Delta f' + \Delta f''$$
 (22)

Коэффициенты a,b,c можно найти в интернациональных кристаллографических таблицах

 $\Delta f'$, $\Delta f''$ - факторы аномального рассеивания

 $T_{j,H}$ — температурный фактор j-го атома в позиции рефлекса

hkl – индексы дифракции рефлекса

 $hx_{j,r}, ky_{j,r}, lz_{j,r}$ – относительные координаты j-го атома в симметричноэквивалентной позиции r

Температурный фактор описывает фигуру термических колебаний атома.

Изотропный тепловой фактор:

$$T_{j,H} = \exp\left(-B_j \frac{\sin^2 \theta_H}{\lambda^2}\right); B_j = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$$
 (23)

 B_{i} – изотропный температурный фактор j-го атома

 λ – длина волны рентгеновского излучения

 $\langle u^2 \rangle$ — среднеквадратичное отклонение атома от отражающей поверхности Анизотропные тепловые колебания:

$$T_{i,H} = \exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl))$$
 (24)

 eta_{11} , eta_{22} , eta_{33} , eta_{12} , eta_{13} , eta_{23} — анизотропные температурные факторы j-го атома

Фактор Лоренца показывает, сколько времени находился узел обратной решетки на сфере отражения во время измерения.

Для порошков фактор Лоренца имеет следющий вид:

$$L = 1 / (4\sin^2\theta\cos\theta) \tag{25}$$

Поправка на поляризацию для источника без монохроматора:

$$P = 1 + \cos^2(2\theta) \tag{26}$$

Поправка на поляризацию для источника с монохроматором:

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\theta_m) \times \cos^2(2\theta)}{1 + \cos^2(2\theta_m)}$$
 (27)

где $2\theta_m$ – угол монохроматора соответствующий плоскости кристалла монохроматора.

R-факторы являются оценкой уровня соответствия экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм.

Существует два типа факторов расходимости: "профильные", показывающие соответствие каждой измеренной точки рентгенограммы, включая точки фона и "структурные", для расчета которых используются только

экспериментальные точки, вносящие вклад в дифракционный максимум. Профильные также делятся на "профильный" и "профильный-взвешенный" факторы:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \tag{28}$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i} w_{i} (y_{io} - y_{ic})^{2}}{\sum_{i} w_{i} y_{io}^{2}} \right]^{1/2}$$
 (29)

Ожидаемый взвешенный профильный фактор рассчитывается по формуле:

$$R_{\rm exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_{i} w_i y_{iobs}^2}\right]^{1/2} \tag{30}$$

где N — число точек на дифрактограмме;

Р – число уточняемых параметров;

С – число связанных уточняемых параметров.

Показатель χ^2

$$\chi 2 = \frac{\sum_{i} w_{i} (y_{io} - y_{ic})^{2}}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{\text{exp}}}\right)^{2}$$
 (31)

Для оценки качества уточненной структурной модели чаще используют Брэгговский фактор и реже структурный:

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} \tag{32}$$

$$R_F = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum F_{obs}} \tag{33}$$

Почти все уточняемые структурные, профильные и инструментальные параметры входят в формулу профильной функции нелинейно. Методы оценки нелинейных параметров представляют собой итерационный процесс, на каждой итерации методом наименьших квадратов определяются так называемые

приращения (или сдвиги). Новая величина каждого уточняемого параметра определяется как сумма его значения, полученного на предыдущей итерации, и его приращения, полученного на текущей итерации. На каждой итерации рассчитывается ковариационная матрица для определения дисперсий приращений, которые являются также и дисперсиями уточняемых параметров. Корень квадратный из дисперсии (стандартное отклонение) приводится в скобках рядом со значениями параметров при отображении результатов уточнения.

2.2. Экспериментальное оборудование

Для проведения эксперимента использовалось приборная база, состоящая из Рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab [19], минимельница Fritsch Pulverisette 23 [19], микроскоп Bresser Advance ICD с дополнительной камерой Levenhuk M1000 [20,21] и криостат CRT-006-H5RD

С целью приготовления порошка использовалась двухшаровая минимельница. Материал шаров и чаши — агат, частота вибраций в минуту от 900 до 3000, амплитуда колебаний 9 мм, диапазон частоты колебаний 15-50 Гц, объем размольного стакана 5 мл.

Контроль качества помола контролировался с использованием микроскопа и дополнительной камерой. Микроскоп имеет поворотную ось 360 градусов и угол наклона окулярной насадки 45 градусов. Диапазон увеличения от 10 до 160 крат, оснащен объективами 10х и 20х увеличения. Вместо окуляров использовалась цифровая камера для вывода изображений на монитор. Камера имеет разрешение 2584х2748 пикселя, разрешение матрицы 10 мегапикселей, чувствительность камеры 0,31 (Влм)/(м²с) при длине волны 550 нм, спектральный диапазон 380-650 нм.

Основным прибором для проведения эксперимента был автоматизированный многоцелевой рентгеновский дифрактометр.

Дифрактометр оснащен вращающемся анодом PhotonMax мощностью 9 КВт, 5-осевым гониометром, многомерным полупроводниковым детектором HyPix-3000 с высоким энергетическим разрешением 2D, рентгеновской трубкой мощностью 3 КВт, СВО оптикой (Cross-Beam-Optics) и оптикой Johansson Ка

Глава 3. Структурные исследования ErFeO₃

3.1. Подготовка образца

Подготовка образца из монокристалла к измерениям велась в несколько этапов. На первом этапе производилось взвешивание образца. На втором этапе производилась помол кристалла и взвешивание порошка. На третьем этапе производилось помещение порошка в кювету и ее загрузка в дифрактометр. Также был взвешен порошок в кювете и кювета отдельно с целью определения загруженного образца в дифрактометр.

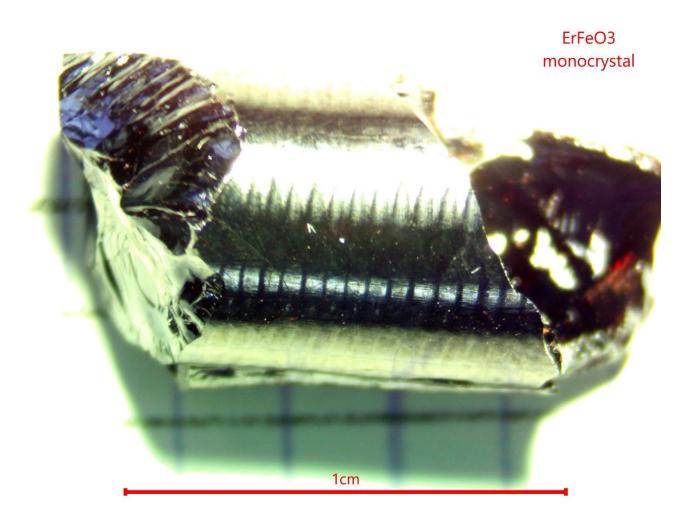


Рисунок 8. – фото монокристалла ErFeO3

Был произведен помол монокристалла общей продолжительностью 35 минут. Проводился контроль качества порошка на каждом этапе помола на микроскопе. Помол проводился в пять этапов. На первых двух этапах проводился предварительный помол продолжительностью 2 минуты. На этих этапах проводилось размельчение кристаллической були в мельнице с одним шаром с частотой колебаний 20Гц. На рисунке 9 представлены фото после первого и второго этапа предварительного помола.

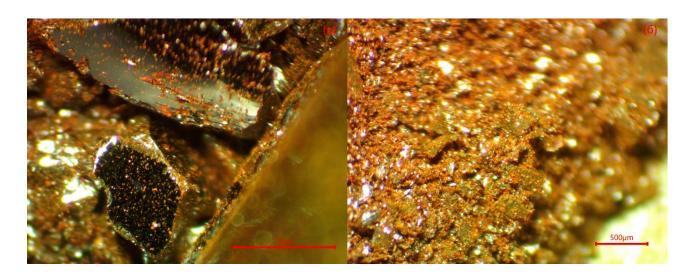


Рисунок 9. — а) Результаты первого этапа предварительного помола (4x), б) Результаты второго этапа предварительного помола (4x).

Далее в три этапа проводился основной помол. Частота колебаний была увеличена до 50 Гц, был добавлен второй шар. Общее время основного помола составило 33 минуты: І этап – 2 минуты, ІІ – этап 16 минут, ІІІ – этап 15 минут. На рисунке 10 представлены фото результатов первого и третьего этапа помола.



Рисунок 10. - Результаты помола. а) Первый этап основного помола (4x), б) третий этап основного помола (4x).

Проводилось взвешивание монокристалла, масса которого составила: $m_m=2,56~\Gamma$. Так же взвешивание проводилось после помола, масса порока составила: $m_p=2~\Gamma$. Финальное взвешивание порошка загружаемого в дифрактометр $m_d=0,38~\Gamma$.

3.2. Проведение измерений. Условия проведения эксперимента

Для проведения измерений были заданы значения диапазона углов измерений, шаг измерений, длины волн на которых должно проводится изменение (таблица 2).

Измерения проводились на разных значениях температуры. Температура была выбрана примерно с равным интервалом, чтобы итоговые расчеты показали более полную картину в диапазоне 4-300 К (таблица 2).

Среднее время одного измерения с учетом понижения температуры до требуемых значений составило примерно 3 часа.

Таблица 2. – Параметры измерений

Параметр	Значение
Диапазон углов, градус	20÷60
Шаг измерений, градус	0,02
Длина волны, Å	λ_1 =1,540593, λ_2 = 1,544414
Температура, К	4, 60, 130, 200, 300

Результатами измерений можно назвать пять рентгенограмм (рисунок 11.), которые представляют собой зависимость интенсивности от Береговского угла.

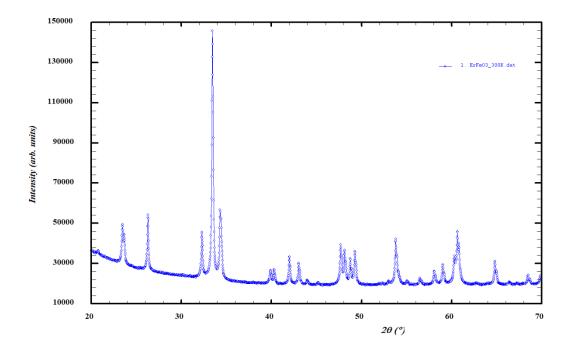


Рисунок 11. – Рентгенограмма для температуры 300 К

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Алгоритм уточнения кристаллической структуры

От порядка уточнения кристаллической структуры зависит качество итоговых результатов. Не правильный или не одинаковый порядок подгонки для нескольких измерений может привести к не реальным или ложным итогам, которые приведут к ложным выводам. Поэтому наиболее важный этап в обработке результатов это правильный подход порядок подгонки.

Порядок уточнения структуры [22]:

- 1) Масштабный коэффициент
- 2) Фактор шкалы, точка нуля, 1-ый параметр фона, константы решетки.
- 3) Позиции атомов и общий DW-фактор, обязательно в случае высоких температур
 - 4) Уточнить форму пиков и параметры асимметрии
 - 5) Населенность атома
- 6) Утонить общий температурный фактор и изотропный температурный фактор (для каждого атома)
 - 7) Включить дополнительные параметры фона
- 8) Найти индивидуальные анизотропные температурные факторы в случае, если результаты недостаточно хороши
- 9) В случае постоянной длины волны, параметры SyCos и SySin для корректировки инструментальных или физических отклонений 2theta.
 - 10) Микроструктурные параметры: Размер, деформация.

Подгонка велась с учетом порядка уточнения, представленного в мануале, но в зависимости от изменения сходимости алгоритм уточнения изменялся.

Итоговый алгоритм подгонки можно разделить на одиннадцать этапов.

На первом этапе открывался фактор шкалы (scale) и оставался активным для уточнения почти на всех этапах подгонки. В первый цикл подгонки шкальный фактор уменьшает значение сходимости в 9-10 раз.

Следующим открывался для уточнения параметр положения нуля (zero shift) и после сразу фиксировался.

Далее подгонялись точки фона, их уточнение сильно влияет на качество боковых сторон пиков. Затем точки фона фиксировались.

Затем следует поочередное уточнение параметров W, V, U, так как они сильно коррелируют друг с другом совместное их уточнение может привести к значительному ухудшению вида модели. Далее их следует зафиксировать.

Параметры ячейки a, b, c уточнялись следующими и так же, как и шкальный фактор фиксировались несколько раз на дальнейших этапах.

Координаты атомов x, y, z уточняются совместно для одного атома, но следует их подгонять для каждого атома в зависимости от того, как плотно атом сидит в решетке. В случае с редкоземельными ортоферритами атомы железа вообще не подгоняется, так как железная подрешетка хороши фиксирована в кристалле, атом второго кислорода наиболее подвижен и уточняется в первую очередь, далее идет первый кислород и после редкоземельный элемент. Параллельно с уточнением координат следует уточнить общий температурный фактор. В целом общий и анизотропный факторы не следует утонять при низких температурах, так как его вклад будет не значительным. После x, y, z и Воу фиксируются.

Следующими параметрами для уточнения являются параметры формы и асимметрии пиков. Asy1 и Asy2 очень сильно коррелируют друг с другом, поэтому уточняются по очереди. На этом этапе следует зафиксировать все открытые ранее параметры, а именно scale-фактор и параметры ячейки a, b, c. После уточнения формы пиков все три параметра следует зафиксировать. Параметры ячейки можно сразу открыть.

С целью улучшения качества пиков по высоте совместно уточнятся параметр X и функция Гаусса – GaussSiz и сразу фиксируются.

В случае температур, при которых уточнение температурных факторов имеет смысл следует уточнить анизотропные температурные факторы Biso, при их уточнении следует занулить общий температурный фактор.

На финальном этапе с открытым шкальным фактором и параметрами ячейки следует уточнить координаты атомов и параметр SyCos. Так же если сходимость недостаточно хороша можно повторно уточнить параметры фона.

Во время процесса подгонки следует ориентироваться на разностную кривую, т.к. она наиболее точно дает понять правильно ли идет процесс подгонки. Уточнение можно считать оконченным, когда от цикла к циклу значения сходимости изменяются не значительно. Основным критерием правильности уточнения является кристаллохимическая корректность полученной схемы, а именно углы и длины связей между атомами должны быть в пределах нормы для данных атомов.

Итогом уточнения структуры стали графики интенсивностей экспериментальных точек и наложенного расчетного рентгеновского профиля. Для пяти температур получены выходные параметры координат атомов в узлах решетки и параметров элементарной ячейки.

Данные для построения рентгенограммы структурируются в газ-файл, который содержит информацию о длинах волн, отношение интенсивностей длин волн, минимальный и максимальный угол измерений, шаг измерений и сами измерения, где каждому углу соответствует свое значение интенсивности. Далее из газ-файла извлекаются измерения и формируется файл с расширением dat. Для графического отображения данных используется программный пакет FullProf и встроенная в него программа WinPLTR, где строится график по экспериментальным точкам и выбираются либо автоматически, либо вручную точки фона, которые сохраняются в отдельном файле с расширением BGR.

Далее происходит формирования и настройка PCR-файла, который является основным для процесса уточнения кристаллической структуры. PCR-файл настраивается с учетом параметров конкретного эксперимента: тип излучения, форма пика, число фаз, тип фона, количество исключенных областей, количество используемых факторов рассеивания, перестроение рефлексов и т.д. Так же в шапке файла указываются файлы с экспериментальными точками и полное название PCR-файла, файлы: .dat и. pcr соответственно.

Параметры для PCR-файла следующие: тип излучения — рентгеновское излучение, форма пика — Псевдо-Войт, тип фона — значение указывающее количество точек линейной интерполяции, для каждой температуры это значение разное и количество указанных точек должно совпадать с количеством точек вставленных из файла точек фона (BGR-файл).

Самостоятельно следует указать количество и значение точек фона, координаты атомов в решетке и константы решетки. Значения координат атомов и констант решетки были выбраны в системе Pbnm при нормальных условиях [34].

Таблица 3. – Начальные значения для уточнения координат и параметров ячейки

Название иона	Координаты иона, Å			Параметры ячейки
	X	у	Z	a = 5.263
Er	0.98155	0.06913	0.25000	b = 5.582
O _I	0.1137	0.4594	0.2500	c = 7.591
O _{II}	0.691	0.3059	0.0573	

По мимо ранее созданных и настроенных файлов: -dat, -pcr, -ras, -cif, -BGR, после первого запуска pcr-файла через WinPLTR, создаются автоматически выходные файлы. Файл с расширением new – предназначен для параллельной

работы с файлом рсг, с целью предотвращения негативных результатов подгонки, например уточнения нескольких параметров совместно, а не последовательно, файлы с расширениями -out и -sum, содержат в себе значения параметров сходимости, точки координат атомов, константы решетки и т.д.

Для температуры 300 К значения параметров элементарной ячейки и координат атомов представлены в Таблице 4. Значения факторов сходимости модели пика и экспериментальных данных представлены в таблице 5. Вид итоговой дифрактограммы представлен на рисунке 12.

Таблица 4. – параметры кристаллической структуры для 300 К

Название иона	Координаты иона, Å			Параметры ячейки
	X	y	Z	a = 5.25912(7)
Er	0.98017(27)	0.06968(14)	0.25000	b = 5.58153(7)
O _I	0.10354(159)	0.47243(156)	0.25000	c = 7.58822(9)
O _{II}	0.69906(119)	0.30973(120)	0.05631(75)	

Таблица 5. – Значения параметров сходимости пиков для 200 К

χ^2	Bragg R-factor	RF-Factor
5.92	3.13	3.01

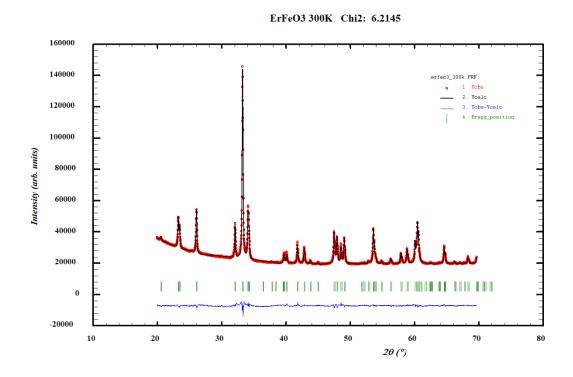


Рисунок 12. – Итоговая рентгенограмма для температуры 300К

На всех дифрактограммах красными точками обозначены экспериментальные данные, черная линия — подгоняемая математическая модель, а синяя линия — это разностная кривая экспериментальных и моделируемых параметров.

Для температуры 200 К значения параметров элементарной ячейки и координат атомов представлены в таблице 6. Значения факторов сходимости модели пика и экспериментальных данных представлены в таблице 7. Вид итоговой дифрактограммы представлен на рисунке 13.

Таблица 6. – параметры кристаллической структуры для 200К

Название иона	Координаты иона, Å			Параметры ячейки
	X	у	Z	a = 5.25957(12)

Er	0.98128(40)	0.06987(20)	0.25000	b = 5.58404(12)
O _I	0.12590(226)	0.45850(240)	0.25000	c = 7.58933(14)
O _{II}	0.68526(145)	0.30838(152)	0.05923(98)	

Таблица 7. – Значения параметров сходимости пиков для 200 К

χ^2	Bragg R-factor	RF-Factor
9.39	3.64	3.54

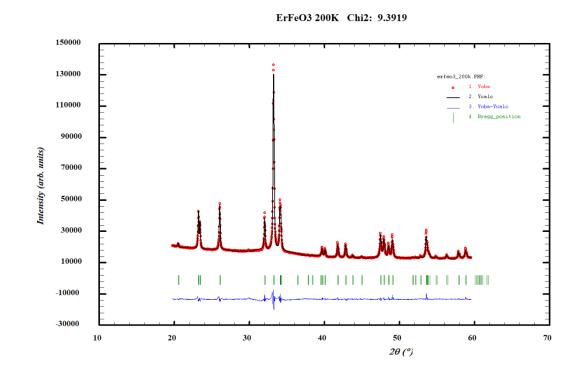


Рисунок 13. - Итоговая рентгенограмма для температуры 200К

Для температуры 130 К значения параметров элементарной ячейки и координат атомов представлены в таблице 8. Значения факторов сходимости

модели пика и экспериментальных данных представлены в таблице 9. Вид итоговой дифрактограммы представлен на рисунке 14.

Таблица 8. – параметры кристаллической структуры для 130К

Название иона	Координаты иона, Å			Параметры ячейки
	X	у	Z	a = 5.25766(19)
Er	0.98111(39)	0.06936(19)	0.25000	b = 5.58314(16)
O _I	0.12888(214)	0.45185(228)	0.25000	c = 7.58651(25)
O _{II}	0.69068(148)	0.30676(155)	0.06024(98)	

Таблица 9. – Значения параметров сходимости пиков для 130 К

χ^2	Bragg R-factor	RF-Factor
9.99	5.33	5.22

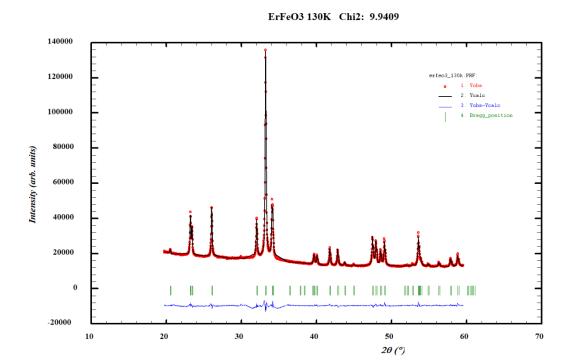


Рисунок 14. - Итоговая рентгенограмма для температуры 130К

Для температуры 60 К значения параметров элементарной ячейки и координат атомов представлены в таблице 10. Значения факторов сходимости модели пика и экспериментальных данных представлены в таблице 11. Вид итоговой дифрактограммы представлен на рисунке 15.

Таблица 10. – параметры кристаллической структуры для 60 К

Название иона	Координаты иона, Å			Параметры ячейки
	X	y	Z	a = 5.25697(20)
Er	0.98228(42)	0.07003(19)	0.25000	b = 5.58237(16)
O _I	0.14536(218)	0.47966(226)	0.25000	c = 7.58408(25)
O _{II}	0.69910(179)	0.30654(173)	0.05863(108)	

Таблица 11. – Значения параметров сходимости пиков для 60 К

χ^2	Bragg R-factor	RF-Factor
9.26	5.17	4.05

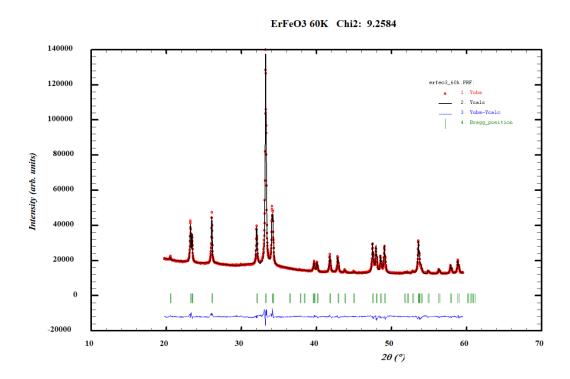


Рисунок 15. - Итоговая рентгенограмма для температуры 60 К

Для температуры 200 К значения параметров элементарной ячейки и координат атомов представлены в таблице 12. Значения факторов сходимости модели пика и экспериментальных данных представлены в таблице 13. Вид итоговой дифрактограммы представлен на рисунке 16.

Таблица 12. – параметры кристаллической структуры для 4К

Название иона	Координаты иона, Å			Параметры ячейки
	X	у	Z	a = 5.25496(20)

Er	0.98106(42)	0.06972(22)	0.25000	b = 5.58051(17)
O _I	0.14851(228)	0.47753(245)	0.25000	c = 7.58102(27)
O _{II}	0.69806(188)	0.30151(181)	0.06115(120)	

Таблица 13. – Значения параметров сходимости пиков для 4 К

χ^2	Bragg R-factor	RF-Factor
9.62	4.61	3.84

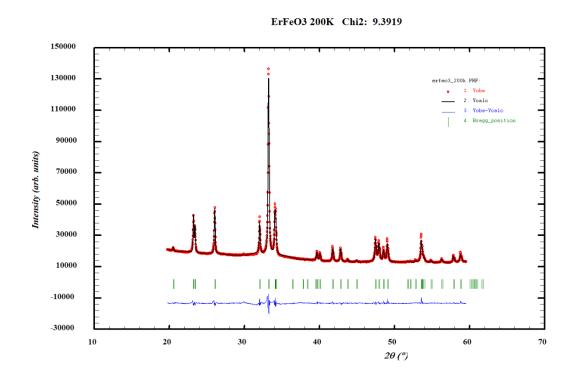


Рисунок 16. - Итоговая рентгенограмма для температуры 4 К

Из дифрактограмм видно, что с понижением температуры интенсивность отражения падает. Наибольшая сходимость по параметрам χ^2 , Брэгговского R-фактора и структурного R-фактора наблюдается у дифрактограмы

соответствующей 300 К. С падением температура точность измерений падает, это можно сказать по увеличению ошибки в данном температурном диапазоне.

3.4. Определение параметров обменных связей.

С целью определения обменных параметров обменных связей использовалась программа Vesta [35] файл для которой был автоматически создан во время уточнения кристаллической структуры в программе FullProf. Для определения обменных связей для каждой температуры была построена модель кристаллической структуры (рис. 17(а)). Вычисление длины и углов обменных связей производилось вдоль оси с для связи Fe-O1-Fe и в плоскости а-b для связи Fe-O2-Fe (рис 17 (б))

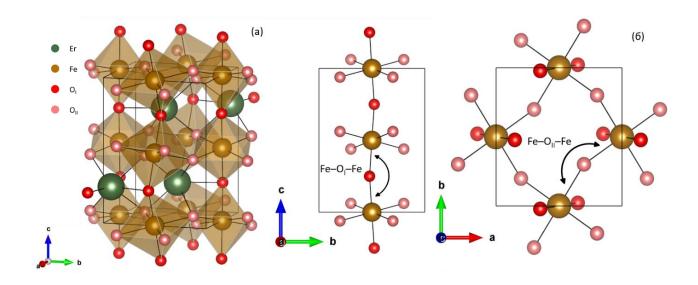


Рисунок 17 – а) Кристаллическая структура ErFeO3; б) Обменные связи для ближайших соседей в железной подрешетке. Конфигурация Fe-O1-Fe соответствует обмену вдоль оси с, Fe-O2-Fe – плоскости a-b.

Измерение полной длины обменной связи невозможно в данной программе. Поэтому расчеты полной длины обменной связи производились отдельно. В ходе определения обменных связей, было замечено, что связь между

ионами железа и первого кислорода, то есть Fe-O_{I} и $\text{O}_{\text{I}}\text{-Fe}$ равны по значению, а связи Fe-O_{II} и $\text{O}_{\text{II}}\text{-Fe}$ различны. Далее проводилось измерение углов обменных связей.

Таблица 14. – Длины и углы обменных связей

T, K	Длина связи, Å		Угол связи, градус	
	Fe-O _I -Fe	Fe-O _{II} -Fe	Fe-O _I -Fe	Fe-O _{II} -Fe
4	4,108(7)	4,022(14)	134,6(6)	144,7(6)
60	4,094(6)	4,02(1)	135,8(6)	144,9(5)
130	4,064(6)	4,041(13)	137,9(6)	143,2(5)
200	4,046(6)	4,05(1)	139,3(6)	142,5(5)
300	3,9594(1)	4,019(10)	146,8(2)	145,1(4)

3.5. Обсуждение полученных результатов

Для каждого уточняемого элемента был построен график зависимости температуры, с целью рассмотрения температурной эволюции кристалла.

Из графики температурной эволюции координат атомов (рисунок 18) можно сделать вывод, что наиболее устойчивым с понижением температуры является редкоземельный элемент — эрбий. Наибольшее изменение координат испытывают атомы кислорода. Так же на всех трех графиках наблюдается "ступенька" на температурах с 60 до 130 К. Образование такого порога, может быть связано с спин-переориентационным переходом, так как попадает в интервал температур, где он происходит.

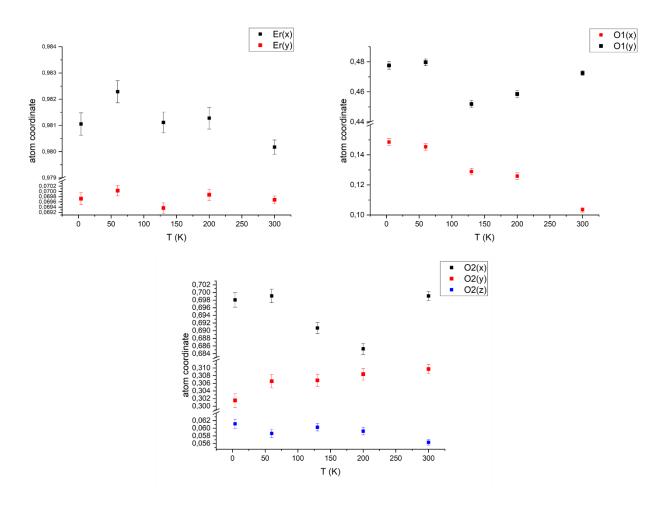


Рисунок 18. – Зависимость координат атомов от температуры

Параметры имеют тенденцию к увеличению значений с ростом свидетельствует расширении. Точки, температуры, что 0 тепловом соответствующие температуре 300 К выбиваются из общего ряда это может быть связанно с качеством изначальными результатами измерений. В целом, из графика можно сделать вывод, что уточнение параметров элементарной ячейки прошло успешно и никаких аномалий не наблюдается. Также можно сделать вывод о очень хорошем качестве полученного результата подгонки и измерений, так как значение погрешностей на столько малы, что их не видно за точками со сзначениями.

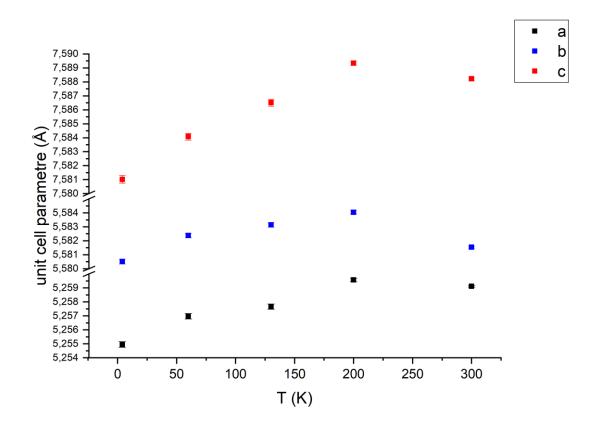


Рисунок 19. – Температурная эволюция параметров элементарной ячейки

Как видно из рисунка 20 углы обменных связей вдоль оси с (Fe-O1-Fe) имеют тенденцию к росту при повышении температуры, а углы в плоскости а-b (Fe-O2-Fe) в интервале температур 4-300 К практически не меняются, провалы на температурах 130 К и 200 К эти скачки имеют небольшую величину и не превышают три стандартные ошибки. Что касается длин обменных связей, вдоль оси с (Fe-O1-Fe) наблюдается обратная картина относительно углов, то есть с увеличением температуры в диапазоне 4-300 К длина связи уменьшается. В плоскости a-b (Fe-O2-Fe) картина такая же, как и с углами в этой плоскости, а именно, с увеличением температуры изменения длины незначительны, а скачки на 130 и 200 К находятся в пределах погрешности. По-видимому, изменения параметров обменной связи вдоль оси с вызваны магнитострикционным перестроением железной подрешетки.

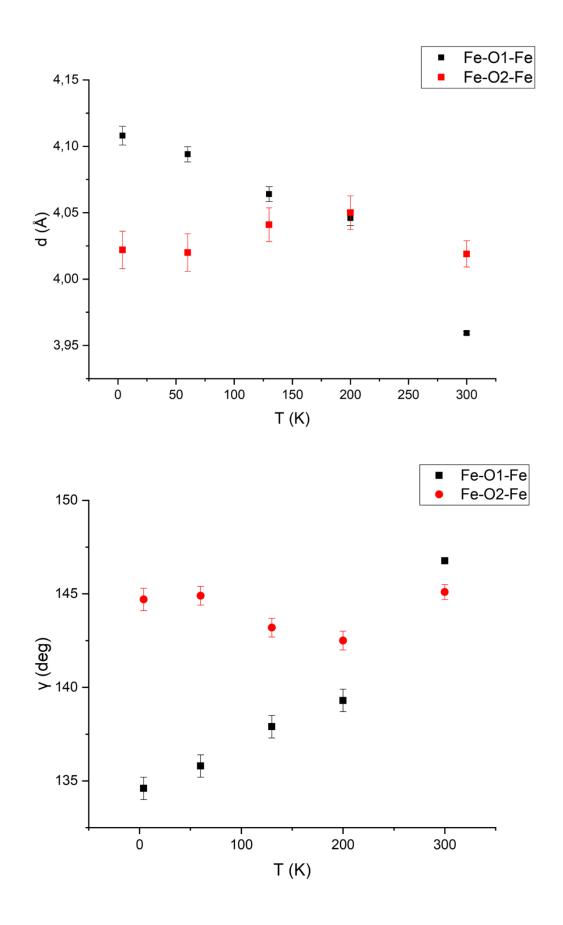


Рисунок 20. – Температурная эволюция длин и углов обменных связей

Заключение

В данной работе, были проведены рентгеноструктурные исследования редкоземельного ортоферрита ErFeO₃ в температурном диапазоне 4-300 К. Получен набор рентгенограмм для каждой измеренной температуры.

На основе рентгеноструктурного исследования выполнено уточнение кристаллической структуры соединения ErFeO₃ методом Ритвельда в програмном комплексе FullProf.для температур 4, 60, 130, 200, 300 К.

Получены температурные зависимости параметров косвенных обменных связей железной магнитной системы в эрбиевом ортоферрите. В результате анализа зависимостей температурной эволюции соединения выдвинута версия о связи изменения обменной связи из-за магнитострикционного перестроения железной подрешетки.

Дальнейшая перспектива исследований соединения ErFeO₃ заключается в исследовании его магнитной структуры методом нейтронной дифракции.

Список использованной литературы

- 1. Е.А. Туров Физические свойства магнитоупорядоченных кристаллов ,1963
- 2. А.П. Пятаков Магнитоэлектрические и флексомагнитоэлектрические эффекты в мультиферроиках и магнитных диэлектриках, 2013
- 3. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред, 1992
- 4. Дзялошинский И.Е. К вопросу о магнитно-электрическом эффекте в антиферромагнетиках // ЖЭТФ. 1959.— Т. 37. С. 881-882
- 5. Астров Д.Н., Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках // ЖЭТФ. 1960.— Т. 38. С. 984
- 6. A.К. Звездин, А.А. Мухин. Письма в ЖЭТФ 88, 581, 2008
- 7. J. B. Goodenough and J. M. Longo, Magnetic and Other Properties of Oxides and Related Compounds, Landolt-Börnstein, Numerical data and Functional Relations in Science and Technology, New Series Vol. III. 4 (Springer, Berlin, 1970).
- 8. T. Mitsui et al., Ferroelectrics and Related Substances, Landolt-Börnstein, Numerical data and Functional Relations in Science and Technology, New Series Vol. 16 (1) (Springer, Berlin, 1981).
- 9. T. Kimura et al., Nature 426, 55, 2003
- 10. N. Hur et al., Nature 429, 392, 2004
- 11. H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V. Balatsky, Phys. Rev. Lett. 95, 057205, 2005
- 12. M. V. Mostovoy, Phys. Rev. Lett. 96, 067601, 2006.
- 13. L. N. Bulaevskii et al., Phys. Rev. B 78, 024402, 2008.
- 14. Ю.М. Поплавко Основы физики магнитных явлений в кристаллах, 2007
- 15. Г. Б. Бокий, А. И. Порай-Кошиц, Рентгеноструктурный анализ, Издательство МГУ, 1964

- 16. Ч. Киттель Введение в физику твердого тела, 1965
- 17. В.А. Боков Физика магнетиков, 2002
- 18. AUTOMATED MULTIPURPOSE X-RAY DIFFRACTOMETER (XRD) WITH GUIDANCE SOFTWARE [Электронный ресурс] URL: https://www.rigaku.com/ (дата обращения: 01.05.2021)
- 19. Минимельница Pulverisette 23 [Электронный ресурс] URL: https://www.fritsch.com.ru/ (дата обращения: 01.05.2021)
- 20. Микроскоп Bresser Advance ICD 10x-160x [Электронный ресурс] URL: https://www.bresser-russia.ru/ (дата обращения: 01.05.2021)
- 21. Камера цифровая Levenhuk M1000 PLUS [Электронный ресурс] URL: https://www.levenhuk.ru/ (дата обращения: 01.05.2021)
- 22. Juan Rodríguez-Carvajal An introduction to the program FullProf 2000, 2001
- 23. K. C Koehler, E. O. Wollan. M. R. Wilkinson, Phys. Rev. 118, 58, 1960
- 24. А. Г. Гуревич Физика твердого тела. СПб., 2004
- 25. Y. Tokunaga et al., Nat. Mat. 8, 558, 2009.
- 26. Y. Tokunaga et al., Phys. Rev. Lett. 101, 097205, 2008
- 27. B. Rajeswaran, et al. EPL_101_17001, 2013
- 28. J.-H. Lee et al., Phys. Rev. Lett 107, 117201, 2011
- 29. P. Mandal, et al. PRL 107, 137202, 2011
- 30. U. Chowdhury, et al. Appl. Phys. Lett. 105, 052911, 2014
- 31. Y. Tokunaga, et al. Nat. Phys. 8, 838, 2012
- 32. Song Yu-Quan et al. Chin. Phys. B 23, 077505, 2014
- 33. Ya. B. Bazaliy, et al. Phys. Rev. Lett 69, 104429, 2004
- 34. M. Marezio, J. P. Remeika, P. D. Dernier The Crystal of the Rare Earth Orthoferrites, 1970
- 35. Koichi Momma, Fujio Izumi VESTA: Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis, 2019