

P10-2007-118

В. Б. Злоказов, И. А. Бобриков, А. М. Балагуров

АНАЛИЗ ДАННЫХ МАГНИТНОГО ДИФРАКЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ НА ПОЛИКРИСТАЛЛАХ
С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММЫ VMRIA

Злоказов В. Б., Бобриков И. А., Балагуров А. М.

P10-2007-118

Анализ данных магнитного дифракционного рассеяния
нейтронов на поликристаллах с помощью программы VMRIA

В ЛНФ ОИЯИ на реакторе ИБР-2 ведутся исследования атомной и магнитной структуры кристаллов. Для обработки дифракционных спектров с помощью метода Ритвельда долгое время использовался пакет MRIA (Multiphase Rietveld Analysis). В настоящее время введена в действие новая версия пакета — программа VMRIA, которая написана на языке визуального объектно-ориентированного программирования DELPHI. Помимо удобного интерфейса для выполнения обработки дифракционных спектров в программу включен алгоритм анализа коллинеарных магнитных структур. В работе приводятся общие сведения о применении метода Ритвельда для обработки дифракционных спектров, обсуждаются особенности анализа магнитных структур и использования программы VMRIA.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2007

Zlokazov V. B., Bobrikov I. A., Balagurov A. M.

P10-2007-118

Program VMRIA for Analysis of Powder Magnetic
Neutron Diffraction Data

At the IBR-2 pulsed reactor at FLNP, JINR, investigations of the atomic and magnetic structure of crystals are carried out. For the analysis of the obtained diffraction spectra with the help of the Rietveld method, the program package MRIA (Multiphase Rietveld Analysis) has been used for a long time. At the present time a new version of this package, VMRIA, is in operation. This version is developed using the visual object-oriented programming language DELPHI. Apart from being a very convenient interface for the interaction with the user, the program contains the algorithm for the analysis of collinear magnetic structures. In the paper, the general information about analysis of diffraction spectra by the Rietveld method is given, and specific features of the magnetic structure analysis by the program VMRIA are discussed.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2007

ВВЕДЕНИЕ

Программа VMRIA, написанная на языке визуального объектно-ориентированного программирования DELPHI, разработана как удобный интерфейс для обработки нейтронных дифракционных спектров от поликристаллов. Исходная версия программы, называвшаяся MRJA (Multiphase Rietveld Analysis) [1], предназначалась преимущественно для обработки спектров, измеренных на фурье-дифрактометре высокого разрешения (ФДВР), размещенном на одном из пучков реактора ИБР-2 в ЛНФ ОИЯИ, и использовалась для уточнения атомной структуры поликристаллов с помощью метода Ритвельда. Для анализа магнитной структуры потребовалось включить в программу соответствующий алгоритм. За основу было принято описание интенсивности магнитного дифракционного рассеяния нейтронов, предложенное в работе [2] и отличающееся от алгоритма, реализованного в широко известной программе FullProf [3]. В настоящей работе приводятся общие сведения об использовании метода Ритвельда для обработки дифракционных спектров и дано описание некоторых особенностей использования VMRIA для получения информации о магнитной структуре кристаллов коллинеарного типа, т.е. ферро-, антиферро- или ферримагнитной.

1. ДИФРАКЦИОННЫЙ СПЕКТР, СООТВЕТСТВУЮЩИЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЕ КРИСТАЛЛА

В случае чисто ядерного взаимодействия нейтронов с атомами вещества интенсивность дифракционного спектра от поликристалла, представленного в шкале межплоскостных расстояний, определяется формулой

$$I(d_i) = C_n \sum_{hkl} j_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl, \text{нuc}}|^2 R(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i), \quad (1)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние для дифракционного пика с набором индексов Миллера (hkl); d_i — текущее значение межплоскостного расстояния; C_n — нормирующая константа; j_{hkl} — фактор повторяемости; L_{hkl} — фактор Лоренца; $F_{hkl, \text{нuc}}$ — ядерный структурный фактор; $R(d_{hkl} - d_i)$ — функция, описывающая форму пика; I_b — фоновая интенсивность, сумма

берется по всем пикам (hkl) , дающим вклад в интенсивность в точке i . В случае идеального поликристалла R совпадает с функцией разрешения дифрактометра. Конкретное выражение для фактора Лоренца зависит от метода измерения дифракционного спектра. Например, в случае монохроматического первичного пучка $L_{hkl} \sim d^3/\sin 2\theta$, где 2θ — угол рассеяния, при котором расположен дифракционный пик. При использовании метода времени пролета $L_{hkl} \sim d^4/\sin^2 \theta$, причем d связано с номером временного канала соотношением

$$N_i = \text{const} (l/\tau) d_i \sin \theta, \quad (2)$$

где l — пролетное расстояние; τ — ширина канала; θ — угол Брэгга. Константа в (2) определяется соотношением $\text{const} = 2m/h$, где $m = 1674,9543 \times 10^{-27}$ г — масса нейтрона; $h = 6,626176 \cdot 10^{-27}$ эрг · см — постоянная Планка, и если l выражено в метрах, τ — в микросекундах, а d — в ангстремах, то $\text{const} = 505,557$.

Стандартное выражение для структурного фактора есть

$$F_{hkl, \text{muc}} = \sum_j n_j b_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] T_j, \quad (3)$$

где n_j и b_j — фактор заполнения и когерентная длина рассеяния для j -го атома; $(x, y, z)_j$ и T_j — относительные координаты и тепловой фактор (фактор Дебая–Валлера) для j -го атома. В случае изотропного приближения для тепловых колебаний атомов фактор Дебая–Валлера обычно записывается в форме $T_j = \exp(-B_j/4d^2)$, где $B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle$, $\langle u_j^2 \rangle$ — средний квадрат амплитуды колебаний j -го атома. Сумма (3) берется по всем атомам в элементарной ячейке кристалла.

При уточнении структуры кристалла с помощью метода Ритвельда минимизируется функционал

$$\chi^2 = \sum_i \omega_i [I(d_i) - J(d_i)]^2, \quad (4)$$

где $I(d_i)$ и $J(d_i)$ — рассчитанные по (1) и экспериментально полученные значения интенсивности в точке d_i ; ω_i — вес i -й точки. Сумма (4) берется по всем точкам, измеренным в каком-то интервале межплоскостных расстояний. Параметрами функционала, подлежащими уточнению, могут быть параметры элементарной ячейки, входящие в d_{hkl} , факторы заполнения позиций n_j , координаты атомов $(x, y, z)_j$ и величины B_j . Подробное описание многочисленных особенностей метода Ритвельда и примеры его применения содержатся в книге [4]. Основными задачами программ обработки являются ввод экспериментальных данных, задание информации о структуре, организация процесса минимизации функционала (4) и представление результатов расчета.

2. СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР ДЛЯ МАГНИТНОГО ДИФРАКЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ

Взаимодействие между аномальным магнитным моментом нейтрона и магнитным моментом атома является магнитным дипольным. Сечение упругого когерентного рассеяния, связанного с этим взаимодействием, может быть рассчитано решением релятивистского уравнения Дирака с соответствующим потенциалом магнитного взаимодействия нейтрона и атома. В предположении равенства нулю орбитального момента атома когерентную амплитуду магнитного рассеяния на коллинеарной структуре можно записать в следующем виде (см., например, [5]):

$$b_m = C_m P(\mathbf{Q}) \{ \mathbf{s}_n \cdot \mathbf{S} - (\mathbf{s}_n \cdot \mathbf{e})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{e}) \}, \quad (5)$$

где $C_m = 2e^2\gamma/(m_e c^2)$; $\gamma = -1,913$ — аномальный магнитный момент нейтрона (в ядерных магнетонах); $P(\mathbf{Q})$ — магнитный формфактор атома (формфактор спиновой плотности), являющийся фурье-преобразованием от распределения спиновой плотности неспаренных электронов; $\mathbf{Q} = 2\pi\mathbf{H}$ — вектор рассеяния; \mathbf{H} — вектор обратной решетки, причем $|\mathbf{H}| = 1/d_{hkl}$; \mathbf{s}_n — спин нейтрона; \mathbf{S} — спин атома; $\mathbf{e} = \mathbf{Q}/Q = \mathbf{H}/H$ — единичный вектор рассеяния. Формула (5) написана для случая определенной ориентации спинов нейтрона и атома. Если пучок нейтронов не поляризован, т. е. ориентации $\pm\mathbf{s}_n$ встречаются равновероятно, то необходимо выполнить усреднение по ним. Строгая процедура получения общего выражения для сечения магнитного рассеяния нейтронов и его усреднения в случае неполяризованного пучка приведена, например, в книге [6]. Как результат, для j -го атома когерентную амплитуду магнитного рассеяния на коллинеарной структуре можно переписать в виде (подставляя численные значения констант)

$$b_{m,j} = 0,539P(\mathbf{Q})S_j |\mathbf{m} - \mathbf{e}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e})| \text{ (в единицах } 10^{-12} \text{ см)}, \quad (6)$$

где \mathbf{m} — единичный вектор в направлении момента атома; S_j — спин j -го атома в единицах \hbar в смысле максимальной проекции на ось квантования (например, $S = 1/2$ для одного электрона).

Пользуясь (6), выражение для магнитного структурного фактора можно записать в виде, аналогичном (3), а именно

$$F_{hkl,\text{mag}} = M_{hkl} \sum_j S_j \mu_j \exp [2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] T_j, \quad (7)$$

где сумма берется по всем магнитным атомам (с координатами x_j, y_j, z_j) в ячейке, $M_{hkl} = |\mathbf{m} - \mathbf{e}(\mathbf{m} \cdot \mathbf{e})| = |\sin \eta|$; η — угол между направлением магнитных моментов атомов \mathbf{m} и вектором \mathbf{e} ; $\mu_j = 0,539 \cdot P(Q)$. В (7) и далее магнитный формфактор предполагается изотропным. Для коллинеарных

магнитных структур (т. е. ферро-, антиферро- или ферримагнитных) направление магнитных моментов \mathbf{m} одинаково для всех атомов с точностью до знака, который учитывается знаком величин S_j .

3. ДИФРАКЦИОННЫЙ СПЕКТР ОТ КРИСТАЛЛА С КОЛЛИНЕАРНОЙ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРОЙ

Для неполяризованных нейтронов интерференция между ядерным и магнитным рассеянием отсутствует, т. е. ядерный и магнитный структурные факторы складываются квадратично. Поскольку все множители, необходимые для перехода от структурного фактора к интенсивности, являются одинаковыми для ядерного и магнитного вкладов, то можно написать

$$I(d_i) = C_n \sum_{hkl} j_{hkl} L_{hkl} (|F_{hkl, \text{nuc}}|^2 + M_{hkl}^2 |F_{hkl, \text{mag}}|^2) R(d_{hkl} - d_i) + I_b(d_i), \quad (8)$$

где величина $M_{hkl}^2 = \sin^2 \eta$ для удобства вынесена отдельно, а $F_{hkl, \text{mag}}$ есть сумма из (7).

При анализе поликристаллов величина $\sin^2 \eta$ должна быть усреднена по ориентациям кристаллитов, т. е. по эквивалентным наборам индексов Миллера, и это усреднение зависит от сингонии кристалла. Очевидно, что в высокосимметричных структурах возникает неоднозначность ориентации момента относительно кристаллографических осей, связанная с тем, что пики с разными индексами Миллера имеют одинаковые d_{hkl} . Например, для кубической сингонии невозможно определить, вдоль какой из осей ячейки направлен момент, так как пики (100), (010) и (001) сливаются в один. Для сингоний с выделенной поворотной осью (тетрагональной, гексагональной, ромбоэдрической) невозможно определить ориентацию момента в плоскости, перпендикулярной оси. Формулы для $\langle M_{hkl}^2 \rangle$, вывод которых основан на стандартных формулах геометрической кристаллографии, приведены в [2] для всех сингоний, кроме моноклинной и триклинной. Например, для кубической сингонии $\langle M_{hkl}^2 \rangle = 2/3$, т. е. не зависит от (hkl) , а для ромбической сингонии

$$\langle M_{hkl}^2 \rangle = 1 - (h^2 a^{*2} \cos^2 \varphi_a + k^2 b^{*2} \cos^2 \varphi_b + l^2 c^{*2} \cos^2 \varphi_c) d^2, \quad (9)$$

где $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ — углы между направлением магнитного момента атома и осями a, b, c соответственно; a^*, b^*, c^* — параметры обратной ячейки; $d = 1/H_{hkl}$.

Реальная ситуация может быть еще более неопределенной, так как нейтронные порошковые дифрактометры, предназначенные для измерения магнитных дифракционных спектров, как правило, не обладают высокой разрешающей способностью. Например, в случае ромбической сингонии анализ

интенсивностей, в принципе, может привести к определению углов φ_a , φ_b , φ_c , но только если различие в периодах a , b и c достаточно велико. В случае псевдосимметрии, например, близких значений периодов a , b и c при псевдокубической симметрии, аккуратный анализ интенсивностей перекрывающихся пиков иногда может помочь в определении направления момента. Так, из выражения для M_{hkl}^2 следует, что отсутствие магнитного вклада в пик (hkl) означает, что момент направлен вдоль (или близко) к \mathbf{H}_{hkl} . Наоборот, максимальный магнитный вклад в пик (hkl) означает, что момент направлен в плоскости, перпендикулярной \mathbf{H}_{hkl} .

4. СПЕЦИФИКА УТОЧНЕНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ

При описании магнитного рассеяния когерентная длина ядерного рассеяния заменяется формфактором $P(Q)$, т.е. величиной, зависящей от переданного импульса. Для большинства магнитных ионов они определены в независимых экспериментах и занесены в таблицы. Для ферромагнитных структур ядерная и магнитная элементарные ячейки совпадают и магнитное рассеяние дает только какой-то дополнительный вклад в интенсивность дифракционных пиков от атомной структуры. В случаях антиферро- и ферромагнитных структур возможна ситуация, когда возникают дифракционные пики, интенсивность которых определяется только магнитным порядком, так как их ядерный структурный фактор равен нулю. Например, возникновение в случае примитивной одноатомной структуры антиферромагнитного порядка заведомо приводит к появлению магнитных дифракционных пиков, соответствующих узлам обратной решетки с полуцельными индексами (hkl) , т.е. там, где ядерные пики отсутствуют. Пространственная симметрия атомной и магнитной структур также может быть различной, так как симметрия магнитной структуры определяется только частью атомов. Это означает, что метод анализа данных магнитной дифракции должен допускать использование элементарных ячеек разного размера и разных пространственных групп для описания ядерной и магнитной составляющих дифракционного спектра.

В некоторых случаях преобразования симметрии можно осуществлять, используя «черно-белые» (шубниковские) группы симметрии, что автоматически обеспечивает учет знака величин S_j . Более общим подходом к описанию магнитной симметрии кристаллов является подход, основанный на теории неприводимых представлений кристаллографических групп, краткое изложение которого содержится в работе [7]. Симметричные соображения обязательно должны быть использованы, если магнитная структура заранее не известна, прежде всего для того, чтобы не были пропущены какие-либо возможные варианты. Однако при реализации программы VMRIA предполагалось, что модель магнитной структуры известна и требуется лишь провести ее уточне-

ние. В этом случае можно отказаться от сложных симметричных алгоритмов и использовать вариант «ручной» расстановки магнитных атомов и задания направления их магнитного момента.

При уточнении магнитной структуры кристалла с помощью метода Ритвельда в программе VMRIA она задается как дополнительная к атомной структуре фаза. Соотношение между ядерной и магнитной ячейками устанавливается пользователем заданием соответствующих связей между параметрами. Координаты одних и тех же атомов в магнитной и ядерной фазах являются одинаковыми либо линейно-зависимыми в случае изменения элементарной ячейки магнитной фазы. На параметры атомов должны быть наложены зависимости, определяемые соответствующими преобразованиями групп симметрий. В программе VMRIA это может быть сделано автоматически, с использованием специальной опции.

Как правило, определение магнитной структуры кристалла происходит в два этапа (см., например, [7]). На первом этапе выделяются дифракционные пики, в интенсивностях которых есть магнитный вклад. По индексам Миллера этих пиков находится волновой вектор магнитной структуры, определенный в обратной решетке кристалла и называемый обычно вектором МС или вектором распространения \mathbf{K} , что зачастую дает возможность установить ее тип. Связь между направлениями моментов какого-то исходного атома в нулевой ячейке и атома в n -й ячейке с помощью вектора МС задается соотношением

$$\mathbf{S}_n = \mathbf{S}_0 \cdot \exp(2\pi i \mathbf{K} \mathbf{T}_n), \quad (10)$$

где \mathbf{T}_n — векторы трансляции, набор которых включает и векторы центрирующих ячейку узлов. На втором этапе анализируются интенсивности дифракционных пиков для определения собственно магнитной структуры, что включает уточнение величин магнитных моментов S_j и их ориентации относительно осей элементарной ячейки. Факторы заполнения позиций должны быть при этом фиксированы.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ МАГНИТНОГО МОМЕНТА

Для определения направления магнитного момента, т. е. углов между \mathbf{m} и осями кристаллографической системы координат a , b , c , необходимо удобным образом включить углы в величину $\sin^2 \eta$, которая входит в выражение для интенсивности (формула (8)). Для этого в программе VMRIA используется метод, предложенный в работе [2].

Пусть вектор $\mathbf{H}_0 = (h_0 k_0 l_0)$ совпадает по направлению с магнитным моментом \mathbf{m} . Тогда угол η_{hkl} является углом между векторами \mathbf{H}_{hkl} и \mathbf{H}_0 . Как известно, вектор (hkl) обратной решетки по направлению совпадает с нормалью к кристаллографической плоскости с такими же индексами Миллера.

Отсюда следует, что углы между векторами \mathbf{H} и \mathbf{H}_0 в обратном пространстве и нормальными к соответствующим кристаллографическим плоскостям одинаковы. При этом не играет роли то, что вектор \mathbf{H}_0 в общем случае может иметь нецелочисленные координаты. Для определения угла может быть использовано скалярное произведение векторов, которое в самом общем случае триклинной сингонии имеет вид

$$(\mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_0) = a^{*2}hh_0 + b^{*2}kk_0 + c^{*2}ll_0 + a^*b^*\cos\gamma^*(hk_0 + h_0k) + a^*c^*\cos\beta^*(lh_0 + l_0h) + b^*c^*\cos\alpha^*(kl_0 + k_0l). \quad (11)$$

С другой стороны $(\mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_0) = H \cdot H_0 \cos \eta$, т. е.

$$\cos \eta = (\mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_0) d d_0, \quad (12)$$

где $d_0 = (\mathbf{H}_0 \cdot \mathbf{H}_0)^{-1/2}$ и $d = (\mathbf{H} \cdot \mathbf{H})^{-1/2}$ определяются соотношениями типа (11). Так как $\sin^2 \eta = 1 - \cos^2 \eta$, то тем самым мы получаем параметрическую зависимость $\sin \eta$ от $(h_0 k_0 l_0)$. Для определения углов между \mathbf{H}_0 и координатными осями кристалла \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* используются формулы, следующие из (11):

$$\begin{aligned} \cos(\angle\{\mathbf{m}, \mathbf{a}^*\}) &= (a^{*2}h_0 + a^*b^*k_0\cos\gamma^* + a^*c^*l_0\cos\beta^*)d_{100}d_0, \\ \cos(\angle\{\mathbf{m}, \mathbf{b}^*\}) &= (b^{*2}k_0 + a^*b^*h_0\cos\gamma^* + b^*c^*l_0\cos\alpha^*)d_{010}d_0, \\ \cos(\angle\{\mathbf{m}, \mathbf{c}^*\}) &= (c^{*2}l_0 + c^*b^*k_0\cos\alpha^* + a^*c^*h_0\cos\beta^*)d_{001}d_0, \end{aligned} \quad (13)$$

где $d_0 = (\mathbf{m} \cdot \mathbf{m})^{-1/2}$.

В действительности задание углов с помощью плоскостей в обратном пространстве сводит число параметров к менее чем 3. Это происходит потому, что $\cos \eta$ в (12) не меняется при замене вектора \mathbf{H} на вектор $\lambda \mathbf{H}$, где λ — произвольный коэффициент; это означает, что информацию о $\cos \eta$ несут лишь взаимные отношения h_0 , k_0 и l_0 , из которых только два независимы. Для высокосимметричных сингоний их будет еще меньше, например, для кубической сингонии можно выбрать любые числа h_0 , k_0 , l_0 и зафиксировать их. Угол в этом случае не определяется, но дифракционный профиль вычисляется правильно.

Покажем, что для кубической сингонии среднее значение $\sin^2 \eta$ есть $2/3$. Из (12) следует, что в этом случае $\cos \eta = (hh_0 + kk_0 + ll_0)a^{*2}dd_0$. Далее надо просуммировать $\cos^2 \eta$ по всем эквивалентным наборам (hkl) . Таковыми будут все перестановки индексов при всевозможных вариантах их знаков, всего 24 комбинации троек. Суммируя их, получаем, что

$$\langle \cos^2 \eta \rangle = 8(h^2 + k^2 + l^2)(h_0^2 + k_0^2 + l_0^2)a^{*4}d^2 \cdot d_0^2/24 = 1/3, \quad (14)$$

так как смешанные произведения сократятся, $(h^2 + k^2 + l^2)a^{*2}d^2 = 1$ и $(h_0^2 + k_0^2 + l_0^2)a^{*2}d_0^2 = 1$, а $\langle \sin^2 \eta \rangle = 1 - \langle \cos^2 \eta \rangle$.

В работе [2] приведены формулы, связывающие $\langle \cos^2 \eta \rangle$, (h_0, k_0, l_0) и углы в прямом пространстве $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ между направлением магнитного момента атома и осями a, b, c для всех сингоний, кроме моноклинной и триклинной. Но, строго говоря, явно заданные параметры $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$ избыточны для любой сингонии, включая и низкосимметричные. Покажем, что между ними существует связь, обусловленная тем, что положение любой точки в координатном квадранте однозначно определяется двумя углами и длиной луча, соединяющего ее с началом координат. Для ромбической сингонии система (13) имеет вид

$$\begin{aligned} \cos \varphi_a &= a^{*2} h_0 d_{100} d_0 = a^* h_0 d_0, & \cos \varphi_b &= b^{*2} k_0 d_{010} d_0 = b^* k_0 d_0, \\ \cos \varphi_c &= c^{*2} l_0 d_{001} d_0 = c^* l_0 d_0. \end{aligned} \quad (15)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \cos^2 \varphi_a + \cos^2 \varphi_b + \cos^2 \varphi_c &= a^{*2} h_0^2 d_0^2 + b^{*2} k_0^2 d_0^2 + c^{*2} l_0^2 d_0^2 = \\ &= d_0^2 (a^{*2} h_0^2 + b^{*2} k_0^2 + c^{*2} l_0^2) = 1. \end{aligned} \quad (16)$$

Это соотношение накладывает связь на углы в ромбической сингонии, из которой по двум известным углам определяется третий. Аналогичная (хотя и более громоздкая) связь существует и для произвольной (в том числе и триклинной) сингонии, так как всегда существует невырожденная матрица перехода от косоугольной системы координат к прямоугольной, которая любую точку исходного пространства переводит в точку нового, уже с прямоугольной метрикой. По этим новым координатам можно вычислить новые углы для исходного вектора $(h_0 k_0 l_0)$, для которых, естественно, будет справедлива формула (16). Подставляя в нее зависимости новых углов от старых, получаем связь между углами в косоугольной системе координат.

Использование параметров $(h_0 k_0 l_0)$ вместо $(\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c)$ является не только более универсальным, но и более удобным методом для задания связей между переменными. Алгоритм задания параметров $(h_0 k_0 l_0)$ может быть следующим. Предположим, что проекции магнитного момента на координатные оси прямой ячейки равны m_x, m_y, m_z . Тогда их можно взять в качестве начальных значений, т. е. положить $h_0 = m_x, k_0 = m_y, l_0 = m_z$. Так как для низкосимметричных сингоний независимыми из этих параметров являются только два, то один из этих параметров должен быть зафиксирован. Для сингоний выше ромбической зафиксировать надо два из них, а для кубической — все три.

Помимо определения ориентации магнитного момента относительно осей координат элементарной ячейки иногда важно знать его ориентацию относительно вектора распространения \mathbf{K} . О ней можно судить по интенсивности магнитных пиков. Например, в случае антиферромагнитной структуры с $\mathbf{K} = (1/2, 0, 0)$ интенсивность магнитного пика $(1/2, 0, 0)$ будет максимальной, если $\mathbf{m} \perp \mathbf{K}$, и равна нулю, если $\mathbf{m} \parallel \mathbf{K}$. Однако в случае

симметричных решеток Браве эта информация не позволяет узнать ориентацию момента относительно системы координат, так как направление вектора \mathbf{K} остается неопределенным.

6. ПРИМЕР УТОЧНЕНИЯ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ

В качестве примера рассмотрим обработку нейтронного дифракционного спектра состава $(\text{Nd}_{0,544}\text{Tb}_{0,456})_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$ (NTS далее), измеренного на спектрометре DMC (источник SINQ, PSI) при температуре 10 К. Предыдущие рентгеновские и нейтронные исследования показали, что в этом составе при низких температурах сосуществуют две кристаллические фазы с одинаковой пространственной группой ($Pnma$), но с различными параметрами элементарной ячейки. Для фазы $P1$: $a = 5,4160(2)$, $b = 7,6311(2)$, $c = 5,4283(2)$ Å. Для фазы $P2$: $a = 5,4377(4)$, $b = 7,5175(5)$, $c = 5,4682(4)$ Å. Фаза $P1$ существует во всем диапазоне температур, тогда как $P2$ возникает при $T < 170$ К. Данные по магнитной восприимчивости свидетельствуют о возможном сосуществовании при низких температурах ферромагнитной (FM) и антиферромагнитной (AFM) фаз. Появление интенсивного дополнительного дифракционного пика с индексами Миллера (0 1 0) и анализ информации, полученной при исследовании похожих составов [8, 9], дало возможность предположить, что произошло FM и AFM A-типа упорядочение магнитных моментов ионов марганца. Анализ возможных вариантов для AFM_A-структуры показал, что смена направления момента происходит вдоль оси b , а именно, атомы Mn с координатами (0 0 0) и (0 0,5 0) имеют моменты, направленные противоположно. В этом случае элементарные ячейки кристаллической и AFM_A-структур совпадают. Задача обработки спектров заключается в выяснении, каким кристаллическим фазам соответствуют FM- и AFM-упорядочения, и в определении направления и величин магнитных моментов.

Первым шагом является ввод дифракционных данных в память программы VMRIA, для чего в меню File используется команда Input the Spectrum. Затем в ряде окон указываются формат данных, границы обрабатываемого интервала, начальные значения параметров полуширины пика, порядок полинома для задания фона и некоторые специфические экспериментальные параметры. Для работы со спектром NTS отмечаются пункты: ASCII threes [X, Y, Error]; Angular distribution. Для задания полуширины пиков могут быть оставлены предлагаемые программой значения параметров, а для описания фона оптимальным является полином третьего порядка. Кроме того, необходимо задать длину волны, при которой измерялся дифракционный спектр. При корректном указании данных VMRIA рисует измеренный спектр.

Следующее действие — ввод кристаллических и магнитных параметров структуры через пункт меню Rietveld и подпункт Enter Crystal Info: количе-

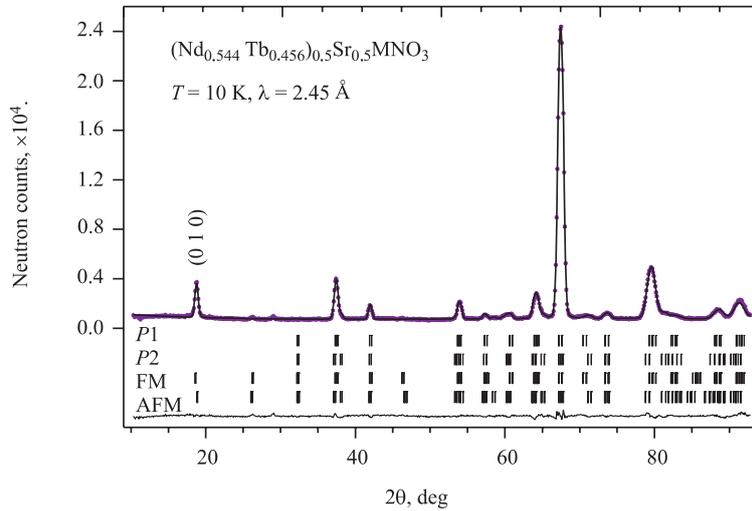
ство фаз в образце, симметрию и параметры элементарных ячеек фаз, атомную структуру, параметры для магнитной фазы, корректирующие параметры. Для обработки спектра NTS задаются четыре фазы: две кристаллические $P1$ и $P2$ (обе в группе $Pnma$), две магнитные (FM и AFM). Для задания FM-фазы используются те же параметры элементарной ячейки и та же симметрия, что и для одной из кристаллических фаз. Необходимо проверить оба варианта ($P1$ или $P2$) и оставить тот, что дает лучшее качество обработки спектра. Кроме того, необходимо учесть, что в NTS кроме марганца ферромагнитно упорядочиваться могут редкоземельные элементы (Nd/Tb).

Для задания AFM-фазы самым надежным способом является использование пространственной группы $P1$ и задание в ней положений атомов и направления магнитных моментов вручную. Данные о магнитных атомах включают их расположение в элементарной ячейке, тепловые параметры и заселенность, которая должна совпадать с заселенностью тех же атомов в кристаллической фазе, предполагаемую величину магнитного момента.

Для расчета магнитного момента редкоземельного атома можно использовать формфактор для иона Nd^{3+} , для расчета магнитного момента марганца — формфактор иона Mn^{3+} . Формфакторы для этих катионов защиты в программе и вводятся автоматически после заполнения поля заряда иона. В случае необходимости их можно поправить. Для указания противоположно направленных магнитных моментов в AFM-фазе перед величиной магнитного момента ставятся знаки «+» и «-».

Для перехода к обработке спектра необходимо войти в меню Rietveld, выбрать пункт Rietveld fit и далее Prepare the Rietveld analysis. С помощью этой операции создается массив параметров, необходимый для анализа спектра по методу наименьших квадратов (МНК). Диапазон границ, внутри которых искомые параметры будут варьироваться, указывается в процентах от начальной величины. В открывшейся таблице можно изменять границы варьирования параметров и создавать связи между ними. Для обработки спектра NTS приравниваются масштабные коэффициенты кристаллических и соответствующих им магнитных фаз, параметры, задающие ширину пиков, параметры элементарных ячеек и координат атомов. Варьируемая величина магнитного момента задается параметром $OscMag$, который равен произведению заселенности магнитного атома и величины его магнитного момента. Указание Make the Rietveld analysis открывает диалоговое окно, в котором настраиваются параметры, управляющие процессом счета: количество итераций, размер шага, демпфер и некоторые другие. Длительность счета зависит от количества точек в экспериментальном спектре, заданного числа итераций и, в меньшей степени, от количества варьируемых параметров.

Программа обеспечивает полную выдачу результатов счета, визуализацию рассчитанного спектра, возможность продолжения счета с новым числом итераций или коррекцию каких-либо параметров и повторение расчета.



Дифракционный спектр, измеренный при $T = 10 \text{ K}$ и обработанный по методу Ритвельда с включением четырех фаз: двух кристаллических ($P1$ и $P2$), ферромагнитной (FM) и антиферромагнитной A-типа (AFM). Показаны экспериментальные точки, проведенная через них расчетная кривая и разностная (внизу) кривая. Вертикальные штрихи указывают расчетные положения дифракционных пиков в соответствующих фазах

Обработка спектра NTS в различных вариантах показала, что при $T = 10 \text{ K}$ в образце действительно присутствуют две магнитные FM- и AFM-фазы. Причем FM-состояние возникает в исходной кристаллической фазе $P1$, AFM_A-порядок соответствует новой фазе $P2$. Среднее значение магнитного момента марганца в FM-фазе составило $\mu_{\text{FM}} = 1,68 \pm 0,07 \mu_B$, что почти в два раза меньше номинальной для состава с $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+} = 1/1$ величины $3,5 \mu_B$. Этот факт говорит о неполном упорядочении магнитных моментов Mn в объеме фазы $P1$. Наоборот, магнитный момент Mn в AFM-фазе $P2$ оказался близок к номинальной величине, $\mu_{\text{AFM}} = 3,38 \pm 0,06 \mu_B$. Направление моментов совпадает с осью c ячейки в обеих $P1$ - и $P2$ -фазах. Стоит подчеркнуть, что обработка дифракционных спектров выполнялась в двухфазной кристаллической модели, что позволило независимо определить как объемы, занятые каждой фазой, так и величины магнитных моментов в них. Качество обработки существенно улучшилось после введения ферромагнитного упорядочения моментов редкоземельных атомов (Nd/Tb) в том же, что и для Mn, направлении. Величина среднего магнитного момента для Nd/Tb составила $\mu_{\text{FM}} = 2,7 \pm 0,2 \mu_B$. Результат обработки показан на рисунке.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 06-02-16032.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zlokazov V. B., Chernyshev V. V.* // *J. Appl. Cryst.* 1992. V. 25. P. 447.
2. *Shirane G.* // *Acta Cryst.* 1959. V. 12. P. 282.
3. *Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J., Mater J.* // *Sci. Forum.* 2001. V. 378–381. P. 118.
4. *The Rietveld method* / Ed. R. A. Young. Oxford University Press, 1993.
5. *Турчин В. Ф.* Медленные нейтроны. М.: Госатомиздат, 1963.
6. *Тарасов И. И., Гуревич Л. В.* Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1963.
7. *Исюмов Ю. А.* // *Поверхность.* 1997. Т. 7. С. 50.
8. *Babushkina N. A. et al.* // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. V. 17. P. 1975.
9. *Ritter C. et al.* // *Phys. Rev. B.* 2000. V. 61. P. 9229(R).

Получено 25 июля 2007 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 04.10.2007.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1,16. Тираж 290 экз. Заказ № 55911.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/