



华南理工大学
South China University of Technology

本科毕业设计（论文）

固相反应 $YCrO_3$ 化合物的晶体结构和磁性研究

学 院 机械与汽车工程学院

专 业 材料成型及控制工程

学生姓名 赵前

学生学号 201630043232

指导教师 杨超 李海峰

提交日期 2020年5月21日

摘要

我们通过固相反应法制备了 YCrO_3 化合物，利用 X 射线衍射和 PPMS DynaCool 物性综合表征系统对 YCrO_3 化合物进行了晶体结构和磁性的表征。 YCrO_3 的反铁磁转变温度约为 141.5 K，低温磁化强度曲线符合铁磁体的特征，而高温区域的曲线表现出明显的反铁磁居里-韦斯行为，所以， YCrO_3 化合物的磁性结构属于倾斜反铁磁性。对于磁滞回线的测量也印证了以上结论，并显示 YCrO_3 在低温下是软铁磁体。 YCrO_3 比热容随温度变化的曲线在 140 K 附近出现尖锐的 λ 形状峰，比热容的磁场依赖关系表明在 T_N 处发生的相变是磁性相变而不是结构相变。对 X 射线衍射数据进行了结构精修，显示 YCrO_3 样品属于正交晶系， $Pbnm$ 空间群。精修得到的 X 射线衍射图显示出良好的单相性，并且没有出现结构相变，精修得到的晶体结构参数列于文中。对晶格参数的分析显示， YCrO_3 化合物存在各向异性的磁致伸缩效应，而在 T_N 以下出现负的热膨胀现象。相比于 Cr 离子的局部畸变参数 Δ 在 36 到 300 K 范围内始终保持低水平，Y、O1 和 O2 离子显示出大的 Δ 值，表明较大的晶格畸变。对于键价态，Cr 离子计算的 BVS 值接近于理想的 3+，而 Y 和 O1/O2 离子存在一定的正负电荷迁移。

关键词： YCrO_3 ；磁性；晶体结构；X 射线衍射

Abstract

We have synthesized the YCrO_3 compound by solid-state reaction method and characterized its magnetic and crystalline structure by X-ray diffraction and PPMS DynaCool measurements. The antiferromagnetic transition temperature of YCrO_3 compound is about 141.5 K. At low temperatures, magnetization measurements display the characteristics of ferromagnets, while at high-temperature regime showing obvious antiferromagnetic behavior, therefore, we suggest that YCrO_3 compound is a canted antiferromagnet. The measurements of the hysteresis loop confirm the above conclusion and shows that YCrO_3 is a soft ferromagnet. The curve of the heat capacity measurement with temperature shows a sharp λ -type peak around 140 K. The magnetic field dependence of heat capacity indicates that the phase transition is of magnetic rather than structural. We refined the X-ray diffraction data. The data shows that the YCrO_3 sample belongs to the orthorhombic system with space group $Pbnm$. The refinements show a good single phase and no structural phase transition. The crystal structural information obtained by the refinements were listed in the text of this thesis. Analysis of the lattice parameters shows that the YCrO_3 compound has an anisotropic magnetostrictive effect, and negative thermal expansion occurs below T_N . Compared with the local distortion parameter Δ of Cr ions, which remains low values in temperature range of 36-300 K, Y, O1, and O2 ions show large Δ values, indicating a large local lattice distortion. For the bond valence state, the calculated BVS value of Cr ions is close to the ideal 3+, while Y and O1/O2 ions have positive and negative charge displacements.

Keywords: YCrO_3 ; Magnetism; Crystalline structure; X-ray diffraction

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 录.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言.....	1
1.2 论文结构.....	3
第二章 基础知识	4
2.1 钙钛矿结构.....	4
2.2 磁性和磁有序.....	5
2.2.1 磁性体的分类.....	5
2.2.2 磁滞回线.....	6
2.2.3 自旋倾斜.....	7
2.3 本章小结.....	7
第三章 实验与数据处理	8
3.1 YCrO ₃ 样品制备.....	8
3.2 X 射线粉末衍射.....	8
3.3 PPMS (Physical Property Measurement System) 测量.....	10
3.4 实验数据处理.....	10
3.4.1 粉末衍射全谱拟合.....	10
3.4.2 晶体结构精修.....	11
3.5 本章小结.....	12
第四章 结果与讨论	13
4.1 磁化强度.....	13
4.1.1 磁化强度与温度的关系.....	13
4.1.2 磁化强度与外加磁场的关系.....	15

4.2 比热容	16
4.3 X 射线粉末衍射	17
4.4 各向异性与负热膨胀	20
4.5 钇、铬和氧离子的局部畸变	23
4.6 钇、铬和氧离子的键价态	25
4.7 本章小结	27
结论	28
1. 论文工作总结	28
2. 工作展望	29
参考文献	30
致谢	37

第一章 绪论

1.1 引言

当代材料科学中，对于多铁性材料的研究是一个令人兴奋的研究领域，促使着材料科学家和凝聚态物理学家们共同努力，试图解开多铁性材料内部的磁性和铁电性之间的内在联系与微观本质^[1-7]。

1970年，Aizu根据铁电、铁磁、铁弹三种性质的一系列相似之处，将其总结为一类，提出了铁性材料（ferroics）的概念^[8]。而多铁性材料，是同时具有两种或两种以上铁性材料特征的单相化合物，例如，具有铁电性的磁性材料，因为它们内部存在自发极化和自发磁化，从而赋予了该类物质非凡的物理特性，并且具有广泛的应用，例如数据存储^[9]，催化剂^[10]，全电池^[11]，传感器^[11]等。磁性质和铁电性质可以彼此耦合，因此，外部施加的磁场或电场能够控制物质的磁化或极化强度的变化。基于这个性质，多铁性材料可以分为两种类型。在第一种类型中，磁性和铁电性具有不同的微观起源，因此它们之间存在弱的相互作用^[10]。在诸如 YMnO_3 之类的材料中，铁电通常是由对称破缺引起的^[12]。相比之下，在第二种多铁性材料中，磁性和铁电彼此紧密耦合，并且特定的磁有序可能会导致铁电的出现，如 TbMnO_3 ^[13]。众所周知，多铁性材料的磁化是局部的，并且来自部分填充的 d -或 f -壳层中不成对的电子。在相变温度以上，铁电材料通常在结构上是中心对称的，并且表现为普通的电介质。在相变温度以下，在弱耦合系统中会自发形成非中心对称结构的电极化相^[12]，或者在强耦合系统中由磁性相变引起电极化^[13,14]。因此，分析实际的结构模型和磁性结构可能会阐明铁电相变的本质。

具有钙钛矿型晶体结构的 ABO_3 体系构成了多铁材料的重要组成部分。其中， BiFeO_3 薄膜被认为是多铁性研究领域的典型代表。它在室温以上同时具有铁电相变的性质 ($T_E = 1103 \text{ K}$) 和大的剩余极化强度 ($P_r \sim 55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)，这归因于孤电子对的有序化^[15]。 YMnO_3 化合物在 $\sim 914 \text{ K}$ 时产生铁电相变，在 $\sim 76 \text{ K}$ 时产生反铁磁 (AFM) 相变^[16]，其铁电极化 ($P \sim 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) 被认为是由几何结构变化引起的，即 MnO_5 块的倾斜和变形改变了 Y 和 O 离子之间的相互作用，从而形成不平衡的 Y 离子对^[10,12,17]。 TbMnO_3 化合物中存在很强的磁电效应，其电荷极化是由特定的磁序诱导的^[2]。通过改

变化学压力，取代位于晶体学 A 或 B 位置的元素，我们可以发现大量具有潜在多铁性的晶体结构^[18]。

大多数铁电材料是钙钛矿族的氧化物，而铁电性在理论上很难与磁性共存于一个钙钛矿中，因此理解导致这两种性质的不相容因素一直是多铁性领域的中心话题^[26]。1954 年，Looby 和 Katz 在寻找新的钙钛矿型结构的过程中用 Y 置换了 LaCrO_3 中的 La，并在氢气气氛下使用 NaCl 作为助熔剂，合成了 YCrO_3 化合物，其杂质含量约为 2.5% Cr_2O_3 ^[19]。基于所观测到的微弱的额外布拉格衍射峰，他们通过将原始的钙钛矿晶胞扩增一倍从而构建一个单斜晶胞 ($a = c = 7.61 \text{ \AA}$, $b = 7.54 \text{ \AA}$) 成功将 X 射线粉末衍射图谱指标化^[19]。1956 年，确定晶体结构为正交晶系（空间群 $Pbnm$ ），其晶胞常数为 $a = 5.238 \text{ \AA}$, $b = 5.518 \text{ \AA}$ 和 $c = 7.54 \text{ \AA}$ ^[20]。当施加压力时，正交的钙钛矿结构会发生畸变^[21]。要制备通式为 RECrO_3 (RE 是稀土元素或 Y) 的镧系正铬酸盐，可以通过四种不同的高温合成方法^[22]，无定形的柠檬酸盐前体方法^[23]，传统的固态反应方法^[24,25,26]，水热合成法^[27]或通过微波辅助技术^[28]。文献还研究了 $\text{Y}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) 的化学取代效应^[29]和钙掺杂的 YCrO_3 ^[30] 的缺陷化学性质。大体积的和薄膜形式的 YCrO_3 化合物被认为是高温热敏电阻的候选材料^[31,32]。 ABO_3 型钙钛矿化合物可以作为氧化 1, 2-二氯苯的催化剂，其中 YCrO_3 化合物被发现为活性最高的催化剂并且是唯一在反应数小时后仍未失去其初始活性的催化剂^[23]。文献报道了对纳米晶（未掺杂） YCrO_3 材料的研究^[33,34,35]。随着钕（Nd）含量的增加，钕掺杂的 YCrO_3 纳米颗粒表现出半导体行为，并且直流电导率逐渐增大，遵循 Dyre 的自由能垒模型^[35]。 YCrO_3 化合物是一种稀有的同时保留铁电性和磁性的系统。 YCrO_3 化合物在 $T_N \approx 141.5 \text{ K}$ 时表现出磁相变，温度低于 T_N 的磁性结构被认为是具有反对称自旋超交换的倾斜反铁磁（AFM）^[36,37,38]。在半掺杂的 $\text{YMn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ 化合物中还发现了亚铁磁性^[39]。根据从头计算和基于立方结构 $Pm3m$ 空间群中晶格常数 $a = 3.76 \text{ \AA}$ 的蒙特卡洛模拟，块状 YCrO_3 中的磁性相互作用被归类为经典的三维各向同性海森堡模型^[40]。 YCrO_3 化合物在约 473 K 处发生介电异常，这归因于局部 Cr 离子发生偏离中心的位移，为了理解这种异常，使用第一性原理密度泛函理论进行计算，发现非中心对称的单斜结构（空间群 $P2_1$ ）由于其能量最低所以是最稳定的结构^[41]。文献还指出了，由于局部非中心对称结构， YCrO_3 化合物在约 450 K 时是弛豫铁电体^[42]。文献报道了在倾斜反铁磁相变温度约 167 K 以

下的正交 GdCrO_3 多晶样品中的电极化，伴随着 Gd-Cr 和 Gd-O 键长的异常^[43,44,45]。 GdCrO_3 化合物($P \sim 0.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$)的铁电性被认为是由 4-*f* 和 3*d* 电子之间的磁性耦合以及 Gd 位置的原子偏离中心位移引起的^[45]。澳门大学通过飞行时间中子粉末衍射研究了高温磁性 (300-980 K) 和晶体学信息 (321-1200 K) ^[26]，其中非常有趣的是结构信息比如晶胞参数，空间群，键角，键长和局部畸变参数对于在 473 K 附近观察到的介电异常^[41]没有响应。而关于究竟哪种结构对称性是正确的存在长期争论^[19-49]，这需要高质量的 YCrO_3 单晶的生长^[46-49]。

在本论文中，我们制备了 YCrO_3 化合物^[49]，并使用 PPMS DynaCool 设备(5-295 K) 和 X 射线粉末衍射(36-300 K)研究了 YCrO_3 粉末样品的磁化强度、晶体结构、热膨胀和局部晶体畸变。

1.2 论文结构

本论文分为四章。其中第一章对钙钛矿结构多铁材料的研究背景和研究现状进行了综述。第二章节简要介绍了钙钛矿结构和磁性有序的基础知识。第三章从样品制备开始简述了本文所进行的 X 射线粉末衍射实验和 PPMS 测量实验以及对 XRD 数据的 Rietveld 全谱拟合处理方法。第四章针对实验得到的磁性、比热容和晶体结构数据分别进行了分析与讨论。

第二章 基础知识

2.1 钙钛矿结构

钙钛矿是基于氧的八面体连接的典型的 ABO_3 复合结构。一般来说，A 是碱金属、碱土金属或稀土元素，如 K, Ba, Sr, Ca, Y 等，B 是某个过渡金属元素，如 Ti, Nb, Mn 等。如图 2-1 所示，A 为 A 离子，B 为 B 离子，X 为 O 元素，图中还展示了氧八面体的结构^[50]。

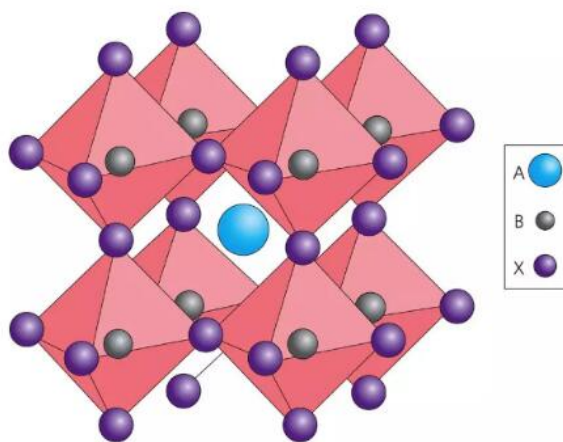


图 2-1 一种钙钛矿结构^[65]

钙钛矿型结构是个非常丰富的结构族。究其原因，我们对偏离理想的钙钛矿结构，可以用容纳因子 (tolerance factor) t 来描述^[50],

$$r_A + r_O = \sqrt{2}t(r_B + r_O) \quad (2-1)$$

这里的 r_A , r_B , r_O 分别为 A, B, O 的离子半径。若 $t = 1$, 则该结构是理想状态的钙钛矿型结构; 若 $0.8 < t < 1$, 则可以得到不同变形程度的钙钛矿型结构。并且, 钙钛矿型结构通过几种不同的途径实现变形: 正氧八面体的中轴可以伸长或缩短, 成为一个四面双锥体; 阳离子 B 可以从氧八面体的中心移开; 氧八面体相互之间可以通过减小阳离子 A 占据的空隙的尺寸而倾斜, 也可以改变重复距离等。这些均引起晶体结构对称性的变化, 由于这些效应, 钙钛矿的变形体数目非常大, 超过 100 种, 并且分布于立方、四方、菱面体和正交晶系中, 也因此为钙钛矿结构族带来了非常丰富的性质和广阔的应用前景。^[50]

2.2 磁性和磁有序

磁性，主要包括铁磁性，反铁磁性及亚铁磁性，是时间反演对称性或自旋旋转对称性破缺的结果^[50]。

2.2.1 磁性体的分类

磁性物体可以从不同的角度加以分类。物理学中最常见的分类是基于磁化率的大小和符号^[51]。

2.2.1.1 铁磁性^[51]

铁磁性物质内部原子或离子的自旋平行排列，也就是原子或离子的磁矩趋向于同向平行排列，形成强的自发磁化。一定区域内原子或离子的磁矩自发地呈单一方向排列至饱和形成磁畴，磁畴本身的磁化强度是比较大的。然而，各磁畴之间的磁矩方向和大小都不一定相同，所以整体上净磁矩为零，在宏观上不显示磁性。当外部施加磁场时，各磁畴的磁矩趋向于与外磁场呈相同方向，所以显示出很强的磁化强度。铁磁性物质的磁化率的数量级通常为 $10^1 \sim 10^6 \text{ emu/mol/T}$ ，比其他材料都要大。并且，铁磁体与铁电体相似，有一个临界温度。当低于临界温度时，铁磁体表现出铁磁性，当高于临界温度时，表现出顺磁性，这时即使施加外部磁场宏观上也无法将物质强烈地磁化了，这个临界温度称为居里温度^[51]。这个性质在磁化率的温度依赖关系图中可以分辨出，因此可以通过绘制磁化率的温度依赖关系图来判断物质的磁基态。

2.2.1.2 亚铁磁性^[51]

在宏观上，亚铁磁物质与铁磁性物质的特点相同。在微观上，亚铁磁体内部的原子或离子的磁矩呈反平行排列，类似于反铁磁，但区别在于亚铁磁两种相反方向的平行排列不会相互抵消，自旋在某一个方向上会大于另一方向，出现净磁矩，因此在宏观上也能表现出铁磁性，但不如铁磁强烈。

2.2.1.3 反铁磁性^[51]

反铁磁物质相比于铁磁性物质，它们的自旋磁矩同样是平行排列，但方向相反，并且两个方向的磁矩相互抵消，因此不会发生自发磁化，只能在外磁场的作用下被很弱地磁化。反铁磁材料同样存在一个磁性转变温度，即临界温度，称为奈尔温度，在

该温度点前后磁化率有不同的变化趋势。当温度低于奈尔温度时，材料的磁化率随温度的升高而增加，当温度高于奈尔温度时，表现出顺磁性，磁化率随温度的变化服从居里-韦斯定律。这个性质同样可以通过绘制磁化率的温度依赖关系图来进行判断。

2.2.1.4 顺磁性^[51]

顺磁性是一种非常弱的磁性，它们的自旋磁矩呈无序状态，顺磁性材料在外加磁场的条件下仅能被微弱的磁化。并且，在一般的顺磁物质的磁化强度或磁化率的温度依赖关系图中，由于没有相变的发生观察不到临界转变。顺磁物质的磁化率的大小一般在 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ emu/mol/T}$ 之间，远低于铁磁性物质，磁化率的变化一般服从居里-韦斯（Curie-Weiss）定律^[51]：

$$\chi = \frac{C}{T-T_{\theta}} \quad (2-2)$$

2.2.1.5 抗磁性^[50]

与上述所有磁性物质不同，抗磁性物质的磁化率为负值。文献显示，实际上所有物质，如 Cu, Zn, Au, H₂O, 都有基本的抗磁性，但非常弱，往往被比它大一到两个数量级的正的顺磁磁化率所掩盖。超导材料是一种特殊的抗磁性材料^[50]。

2.2.2 磁滞回线^[51]

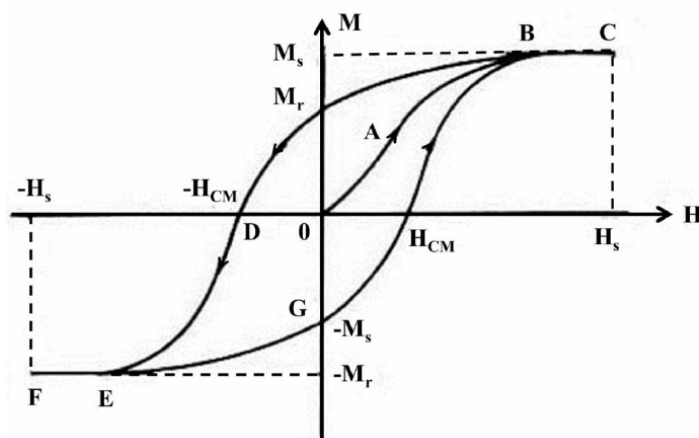


图 2-2 磁滞回线^[51]

磁滞回线是磁性体的最大特征，也是判断磁性的常用表征方法^[51]。如图 2-2 所示，一部分磁性物质的磁化强度随外加磁场强度变化的曲线非常特殊，磁化强度的变

化滞后于外加磁场强度的变化，并沿特定的曲线呈对称而闭合的环状。图中，路径 O-A-B-C-D-E-F-G-B-C 是磁化强度随外加磁场强度变化的路径。 M_r 称为剩余磁化强度， M_s 称为饱和磁化强度，当磁化强度减小至零时的磁场强度 H_{CM} 称为矫顽力^[51]。

2.2.3 自旋倾斜^[51]

研究发现，很多磁性材料并不是单一的反铁磁态或铁磁态，存在一种比较复杂的反铁磁与铁磁相互作用的过渡态，即在临界温度以上呈顺磁态，而在临界温度以下表现出复杂的偏离反铁磁但又不符合铁磁性的状态。学者试图通过自旋倾斜这一概念进行解释，自旋倾斜可以简单的理解为自旋之间的倾角不是完全的 180° ，偏离完全反平行的状态而呈现一个夹角，夹角方向上有剩余自旋，结果呈现出一个内禀磁化强度。近些年另一种理论也被提出来解释这种复杂磁有序，被称作 D-M (Dzyaloshinskii-Moriya) 相互作用^[56]。

2.3 本章小结

本章主要介绍了钙钛矿和磁性的基础知识，为本论文对 $YCrO_3$ 的磁性研究做好了铺垫。 $YCrO_3$ 属于正交晶系，畸变的钙钛矿结构，属于 $Pbnm$ 空间群，具备潜在的铁磁性。钙钛矿是基于氧的八面体连接的典型的 ABO_3 复合结构。铁磁性物质的自旋磁矩平行排列，形成强的自发磁化，磁化率的数量级通常为 $10^1 \sim 10^6$ emu/mol/T，在相对较小的磁场中可以达到饱和。亚铁磁体内部的原子或离子的磁矩呈反平行排列，类似于反铁磁，但区别在于亚铁磁两种相反方向的平行排列不会相互抵消，自旋在某一个方向上会大于另一方向，显示出净磁矩。反铁磁物质的自旋磁矩同样是平行排列，但方向相反，并且两个方向的磁矩相互抵消，因此不会发生自发磁化，只能在外磁场的作用下被很弱地磁化。顺磁性是一种非常弱的磁性，它们的自旋磁矩呈无序状态，在外加磁场的条件下仅能被微弱的磁化，磁化率的大小一般在 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ emu/mol/T 之间。自旋倾斜就是磁矩之间的倾角不是完全的平行，会有一个夹角，这样就有一个磁矩的净矢量，造成有趣的磁特性。

第三章 实验与数据处理

3.1 YCrO₃ 样品制备

本论文计划对 YCrO₃ 进行 X 射线粉末衍射分析, 因此需要首先制备 YCrO₃ 的多晶样品。根据文献[26], YCrO₃ 的多晶样品需要原始的 Y₂O₃ (来自阿法埃莎化学有限公司, 99.9%) 化合物和 Cr₂O₃ (来自阿法埃莎化学有限公司, 99.6%) 化合物, 将其配置为理想配比的化学计量混合物, 然后通过传统的固态反应方法制备而成。第一步, 研磨和混合: 使用微型振动研磨机(德国飞驰 FRITSCH PULVERISETTE 0)将 Y₂O₃ 化合物和 Cr₂O₃ 化合物进行充分研磨和混合; 第二步, 预烧结: 在空气中进行预烧, 将 Y₂O₃ 和 Cr₂O₃ 理想配比的混合物以 200 °C/小时的升温和降温速度维持在 1000 °C 下加热 24 小时, 以进行预反应过程。随后, 维持在 1100 °C 下在空气中进行类似的加热预烧过程。预烧的目的在于去除原料中的挥发性杂质, 并且进行预反应形成我们所需要的化合物^[66]。第三步, 等静压烧结: 将所得生坯混合物以压力为 70 MPa 等静压成直径约为 12 厘米的圆柱形棒, 然后将棒在空气中于 1300 °C 烧结 36 小时。与此同时, 在每次加热过程后, 用直径为 50 mm 的球进行研磨和混合。通过上述烧制步骤, 我们最终获得了致密且均一的纯多晶 YCrO₃ 相。

3.2 X 射线粉末衍射^[52]

晶体是具有一定结构的原子团(分子)在三维空间的周期性排列。晶体对 X 射线的衍射源于晶体中的原子(电子)对入射 X 射线的散射, 周期性结构造成的周期 X 射线散射线之间会发生干涉, 发生干涉时射线强度就会变得很强, 在非直射方向出现强散射线的现象称为衍射。每一个 (HKL) 衍射必与晶体中的 (HKL) 晶面族符合反射关系, 出现衍射的方向 θ 服从布拉格公式^[52]:

$$2d_{HKL} \sin \theta_{HKL} = n\lambda \quad (3-1)$$

式中, d_{HKL} 是发生反射的晶面族 (HKL) 的面间距; θ_{HKL} 是衍射线或入射线与反射晶面之间的夹角。 λ 是 X 射线入射波的波长, n 为正整数。

进行试验的试样如果是单晶, 则称为单晶衍射, 单晶衍射可以分析出物质分子内部的原子的空间结构。

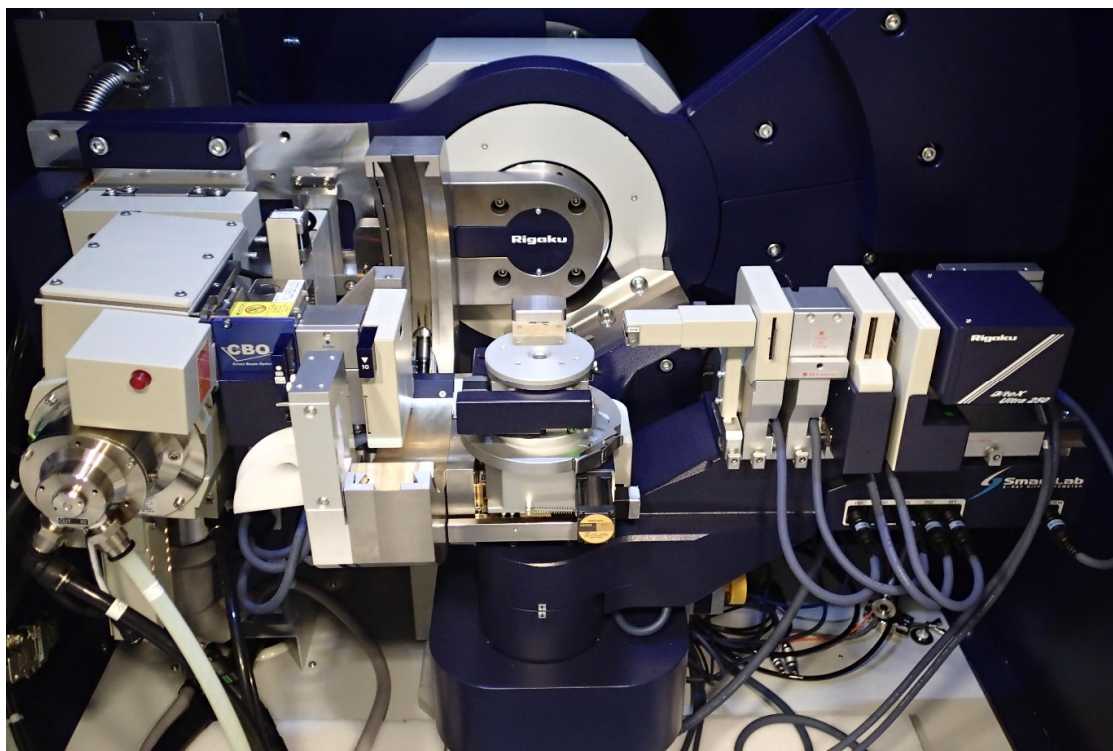


图 3-2 X 射线衍射仪 Rigaku Smartlab 9000W^[67]

本实验采用 Cu 靶 K_{α} 及 K_{β} 辐射，对 $YCrO_3$ 粉末进行 X 射线衍射，使用 Rigaku Smartlab 9000W 高分辨率 X 射线衍射仪（如图 3-1），温度测试范围为 36~300 K，步长 0.005° (2θ)。

3.3 PPMS (Physical Property Measurement System) 测量^[68]



图 3-2 PPMS 物理性质测量系统^[68]

图 3-2 所示为 PPMS 物理性质测量系统，PPMS DynaCool 是一种低温冷却的物理性质测量系统，能够控制温度，压力和磁场。它用于在实验室环境中对不同材料进行各种电，磁和热测量。该系统由一个低温恒温器，一个机柜和一个 CAN 模块托架组成。我们利用 PPMS 中的不同选件，测量磁化强度和比热容。在 0.01T 的施加磁场下，温度范围在 5 到 295 K，分别使用两种模式测量直流磁化强度。一种称为零场冷却（ZFC），是在磁场为零的状态下冷却，然后再施加磁场（0.01T）；另一种称为有场冷却（FC），也就是处于外加磁场中冷却，再进行测量。在 2 K 的温度下，我们测量了从 7 到 -7 T，然后又回到 7 T 的磁滞回线。在 0 T（2-273 K）下和 5 T（2-205 K）下，我们测量了比热容的变化曲线。

3.4 实验数据处理

3.4.1 粉末衍射全谱拟合

Rietveld 在 60 年代末^[69]，在用中子粉末衍射精修晶体结构中，首先一反传统的利

用衍射峰的积分强度，即结构振幅 $|F_k|$ 进行结构精修的方法，提出了用全谱拟合进行结构精修的方法，开始了对粉末衍射数据处理进行根本变革的新时期。^[53]

所谓全谱拟合法^[69]就是根据某种结构模型（一个推测的待测物的晶胞，已知晶胞参数与各原子在晶胞中的坐标）与峰形函数 G ，据理论计算出它的完整的数字粉末衍射谱。数字粉末衍射谱是由小于 2θ 间距的一组衍射强度 Y_i 值与对应的一组 $2\theta_i$ 值组成的（下标 i, k 分别代表某个 2θ 值和某个衍射峰）。

$$Y_{ik} = G_{ik}I_k, Y_i = Y_{ib} + \sum_k Y_{ik} \quad (3-2)$$

式中， Y_i 是 i 点的衍射强度； Y_{ib} 是 i 点的本底强度， G_{ik} 是衍射峰 k 在 $2\theta_i$ 处的峰形函数值， I_k 是第 k 个布拉格衍射峰的强度。^[52]

3.4.2 晶体结构精修

晶体结构精修（refine）源于在上节中提到的全谱拟合法。精修的过程即调整计算谱的各个参数，以使其与实验谱相拟合的过程。其中可以精修的参数非常多，例如：
 峰形函数 G ：常由高斯函数与洛伦兹函数的某种组合形式来表达，常用的有 Voigt, Pseudo-Voigt (PV), Pearson VII 等函数；
 不对称参数：对于上述峰形函数可能存在着峰形不对称，需要对峰形函数加以不对称校正；
 峰宽函数： H_k 是第 k 个 Bragg 衍射的半峰宽（Full Width at Half Maximum-FWHM），一张衍射谱中各衍射峰的 H_k 是随 θ 变化而变化，它们之间的关系可以用函数来表达；
 本底函数：由于实验误差原因，本底是衍射谱中必然会包含的，如何正确地测定本底强度也是保证全谱拟合结果正确的一个重要因素，本底强度可以用实验确定，也可以用函数模拟；
 择优取向校正：由于晶粒常具有一定的晶癖，在制取样品时难免会造成择优取向，因此实验强度在减去本底强度后并不等于真实强度，需要对 Bragg 峰的强度 I_k 作择优取向校正。^[54] 综上，再加上根据 X 射线衍射原理可得各晶胞参数，由积分强度 I_k 与结构因子 F 之间的关系确定的各原子位置坐标、占有率及温度因子等参数，我们可以得到所测晶体结构的许多信息。

我们使用软件 FULLPROF SUITE^[70]对测得的 XRPD 数据进行结构精修。将软件拟合出的计算图谱与实验测得的图谱进行比较，根据其差别修正各参数，再据新参数计算理论图谱，再进行比较，然后再修正，如此反复迭代多次，使理论计算图谱与实验

测得图谱的差，其最小二乘方达到极小，此时的结构模型即认为是待测物的结构，此时的晶体结构参数即认为是测得的晶体结构参数。

3.5 本章小结

本章主要阐述了本论文主要的实验手段，及其所需样品的制备，实验测得数据的处理，为下一章对实验结果的讨论与分析奠定了基础。首先对于 YCrO_3 粉末样品的制备，将 Y_2O_3 和 Cr_2O_3 两种化合物，经过研磨和混合，预烧结，热等静压烧结三步，可制得致密且均一的纯多晶 YCrO_3 相。后面的小节介绍了本文的实验手段，X 射线粉末衍射，PPMS 测量，前者可以分析出物质分子内部的原子的空间结构，后者可以通过分析获得磁性结构。对于实验测得的衍射数据，利用全谱拟合法通过 FULLPROF SUITE^[70]，进行晶体结构的精修，可以获得晶胞参数、畸变参数、键价态及温度因子等参数。

第四章 结果与讨论

4.1 磁化强度

通过 PPMS 测量 YCrO_3 化合物的磁化强度（磁化率），得到 ZFC/FC 零场冷却曲线与有场冷却曲线，用来判断材料的低温下的磁基态的情况。测量的过程是这样的：ZFC 是在零场条件下由 300 K（室温）降温到 5 K，然后施加外加磁场测量材料的磁化率数据。FC 是在降温的过程已经加上一个外加磁场，然后再加上一个磁场测量磁化率数据。因为 FC 的测量过程是样品已经被磁化，所以通过 ZFC/FC 曲线的对比和 ZFC/FC 在不同外加磁场下的表现来判断材料的磁基态，如铁磁（FM），反铁磁（AFM），自旋玻璃（Spin-glass）等磁状态^[71]。

4.1.1 磁化强度与温度的关系

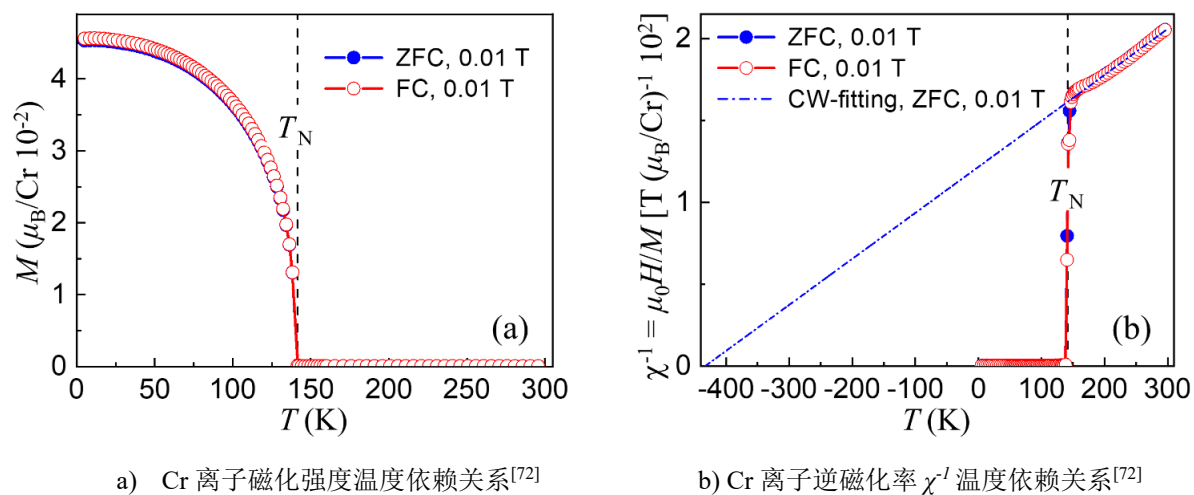


图 4-1

图 4-1a 显示了 YCrO_3 样品的磁化强度测量结果。 Cr^{3+} 的抗磁性是一个与温度无关的常数，约为 -1.1×10^{-5} emu/mol，非常小，因此可以合理地忽略。我们将纵轴的单位转换为每个 Cr^{3+} 的磁矩 μ_B （玻尔磁子）。磁化强度的定义为磁介质中单位体积内的合磁矩的矢量和，对于晶体，单位体积内的原子数目不变，因此每个 Cr^{3+} 的磁矩 μ_B 可准确且直观地反映出该晶体的磁化强度。从图中可以看出，ZFC 和 FC 数据没有明显差异。在冷却过程中，在 0.01 T 下测得的 ZFC 和 FC 磁化强度曲线显示出非常小的值，

直到温度低至约 141.5 K。例如，295 K 时 ZFC 磁化强度 = $4.860(4) \times 10^{-7} \mu_B/\text{Cr}^{3+}$ ，在 142.3 K 时为 $7.310(6) \times 10^{-7} \mu_B/\text{Cr}^{3+}$ 。在 141.5 K 附近，在约 5 K 的很小的温度区间里，磁化强度急剧增加了约 38%，随后平稳地上升，直到 5 K。这与铁磁体的特征相吻合，并且可以排除样品是亚铁磁体的可能性。在 5 K 时，ZFC 磁化强度等于 $4.530(4) \times 10^{-4} \mu_B/\text{Cr}^{3+}$ ，仅为理论饱和磁矩 $\mu_{\text{sat_theo}} = 3 \mu_B$ 的 0.0151%（如表 4-1 所示）

 表 4-1 YCrO₃ 化合物的部分理论参数和实验参数^[72]

YCrO ₃ 化合物	
理论有效磁矩 (μ_B)	3.873
理论饱和磁矩 (μ_B)	3
测得有效磁矩 (μ_B)	3.95(2)
顺磁居里温度 (K)	-433.2(6)
奈尔温度 (0.01T 下)	141.5(1)
奈尔温度 (5T 下)	144.5(1)

如图 4-1b 所示，我们计算了逆磁化率 $\chi^{-1} = \mu_0 H/M$ ， $\mu_0 H$ 是外磁场强度。其中在高温下，顺磁状态 χ^{-1} 几乎呈线性增加，很好的服从了摩尔磁化率的居里-韦斯定律^[72]：

$$\chi(T) = \frac{C}{T - \theta_{\text{CW}}} = \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3k_B(T - \theta_{\text{CW}})} \quad (4-1)$$

其中 C 是居里常数， θ_{CW} 是顺磁居里温度， $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 是阿伏伽德罗常数， μ_{eff} 是有效顺磁矩， $k_B = 1.38062 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 是玻尔兹曼常数。公式 4-1 的拟合在图 4-1b 中显示为虚线，所得的拟合参数列于表 4-1。

图 4-1a 和 4-1b 清晰地显示出非常明显的磁性相变。我们将磁性相变温度（奈尔温度）确定为 $T_N = 141.5(1) \text{ K}$ 。所得的顺磁居里温度 $\theta_{\text{CW}} = -433.2(6) \text{ K}$ （如表 4-1 所示），这表明存在强烈的反铁磁现象。从顺磁的温度区间拟合居里韦斯行为，得到的居里温度跟真实的磁有序温度之比叫做磁阻挫参数（frustration factor），如果显著比 1 大（也就是真实相变温度要小的多）就是有很强的阻挫行为。我们计算了磁阻挫参数^[55] $f = |\theta_{\text{CW}}| / T_N = 3.061(5)$ 。此值表明 YCrO₃ 化合物中 Cr^{3+} 的低温磁矩因竞争性自旋而受到阻碍。如表 4-1 所示，我们由测量的磁性数据中提取的有效顺磁矩 $\mu_{\text{eff_meas}} = 3.95(2) \mu_B$ ，比计算的理论值 $\mu_{\text{eff_theo}} = 3.873 \mu_B$ 稍大，这在

当前的实验精度范围内是可以接受的。

4.1.2 磁化强度与外加磁场的关系

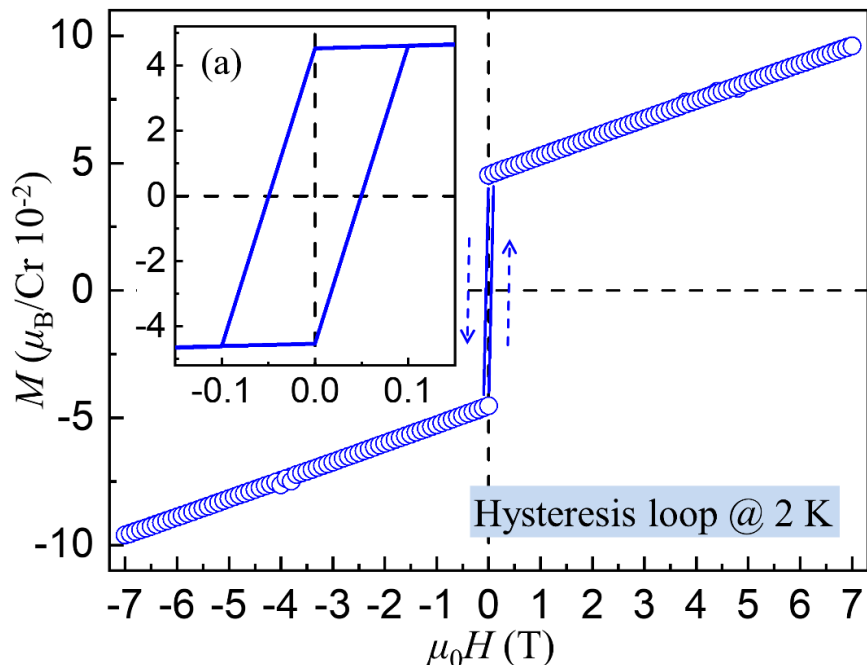


图 4-2 磁滞回线^[72]

图 4-2 所示是在 2 K 温度下对 YCrO_3 化合物进行的磁滞回线的测量。其中小图(a)清楚地显示了形状为平行四边形的磁滞回线。该磁滞回线位于约-0.1 T 到 0.1 T 的磁场范围内。矫顽力约为 0.05 T，剩余磁化强度约为 $4.54 \times 10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{Cr}^{3+}$ 。这些值均出现偏小的现象，表明 YCrO_3 化合物在低温下是软铁磁体。在 2 K 下，当上一节实验中外加的磁场强度达到 7T 时，测得的 ZFC 磁化强度 = $9.603 \times 10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{Cr}^{3+}$ ，仅为理论饱和力矩的约 3.2%（如表 4-1 所示）。从 0.1 T 到 7 T，测得的磁化强度几乎呈线性增长，其中 $\chi = M/\mu_0 H = 7.24(1) \times 10^{-3} \mu_{\text{B}}\text{T}^{-1}/\text{Cr}^{3+}$ 。基于这个计算，我们估计，要达到完全的磁饱和状态，需要施加的磁场 $\mu_0 H \geq 41.4 \text{ T}$ 。

综上所述，考虑 YCrO_3 化合物存在倾斜反铁磁性（canted antiferromagnetism），磁矩之间的倾角不是完全的 180° ，会有一个夹角，这样就有一个磁矩的净矢量，自旋之间存在一种相互作用，即所谓 Dzyaloshinsky-Moriya 相互作用^[56]，使得自旋磁矩有互成直角的倾向，从而使两个自旋转过一个很小的角度而偏离完全反平行的状态，结果呈现出一个内禀磁化强度，使得转变温度以下的磁性结构特征偏离反铁磁而类似于铁

磁性。由于 Y 离子不表现出磁性，所以磁化曲线直接反映出 Cr 离子之间的相互作用对其磁性的影响^[57]。

4.2 比热容

比热是物质的重要属性，对于固体常用定压比热 C_p 。铁磁物质的 C_p 通常要比非铁磁物质的 C_p 要大，而且在某一温度处有一个尖锐的峰。

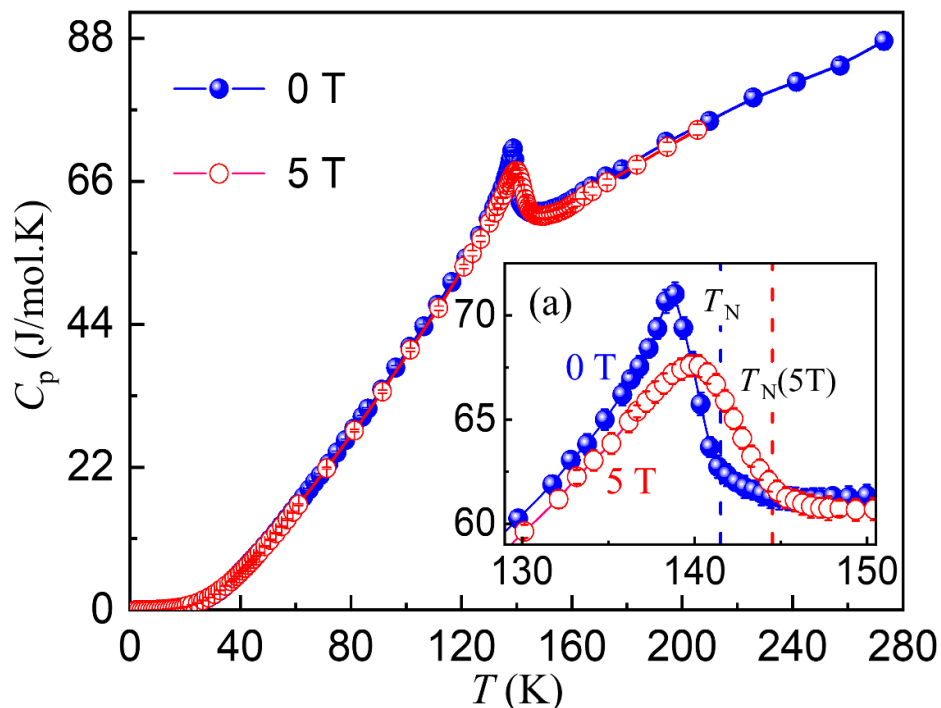
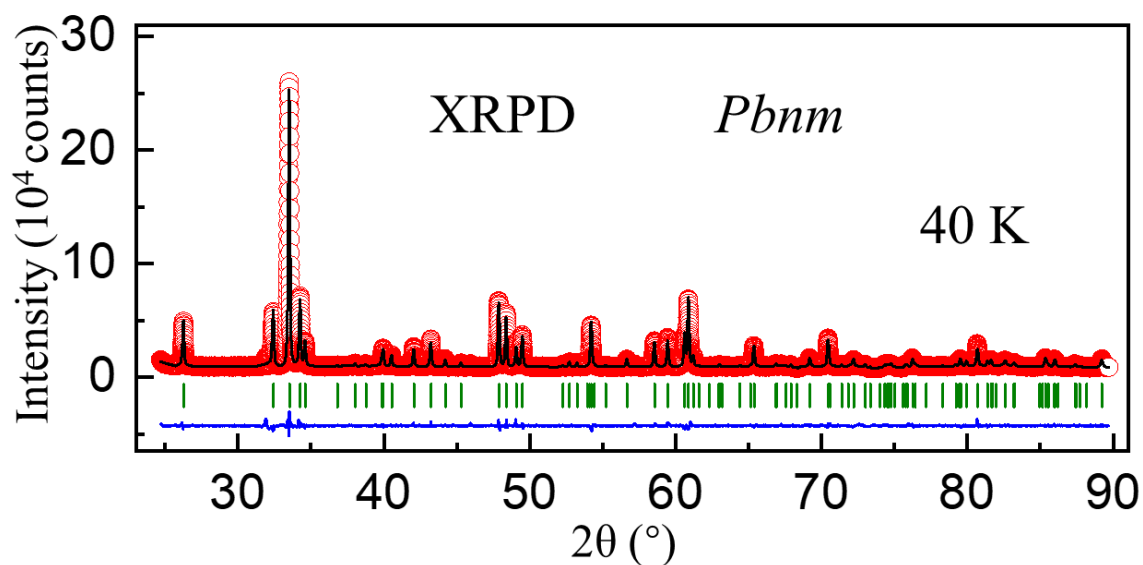


图 4-3 比热-温度依赖关系^[72]

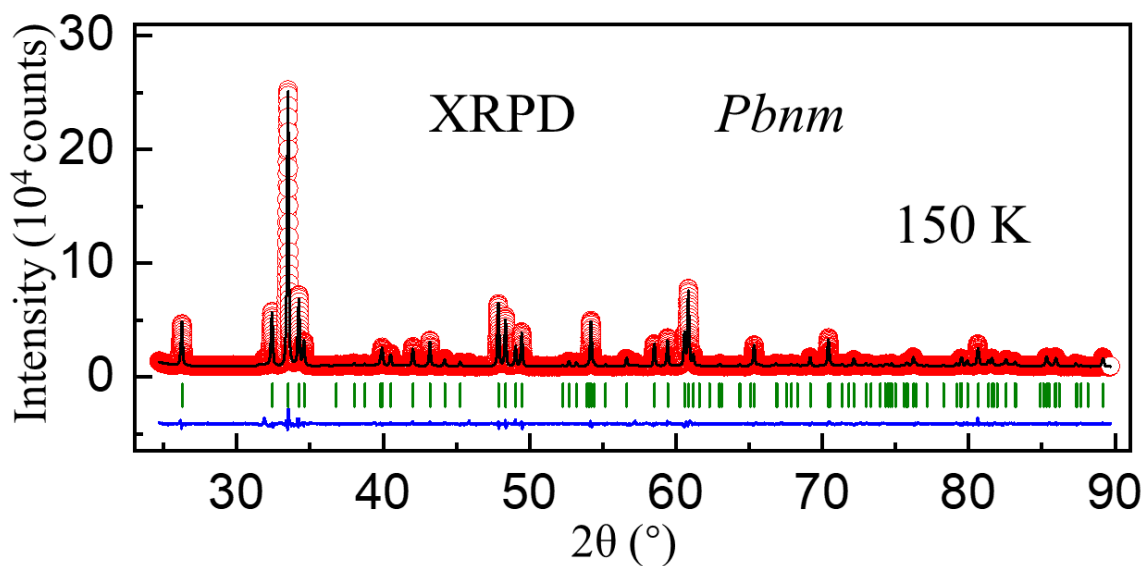
图 4-3 展示了我们对 YCrO_3 化合物的比热容的测量。在 0 T（无外加磁场）时，随着温度的降低，测得的比热容降低，直到 $T_N = 141.5 \text{ K}$ ，随后便出现了 λ 形的峰。在这个温度以下，热容继续降低，并在约 24 K 以下趋于平坦。观察到 λ 形峰即可表明相变的发生。为了揭示相变的本质，我们在 5 T 的磁场下又测量了热容。如图 4-3 中小图 a 所示，在 5 T 时，我们可以观察到 λ 形峰的强度下降了，同时位置从约 138.8 K(0 T) 转变为较高的温度约 139.9 K(5 T)，这是铁磁体的特征。因此，在 T_N 处发生的相变是磁性相变而不是结构相变。我们可以确定 $T_N(5 \text{ T}) = 144.5(1) \text{ T}$ ，比 0 T 时的 T_N 高约 3 K。若想要对 T_N 与外加磁场强度之间的关系进行定量分析，还需要更多的测量。

4.3 X 射线粉末衍射

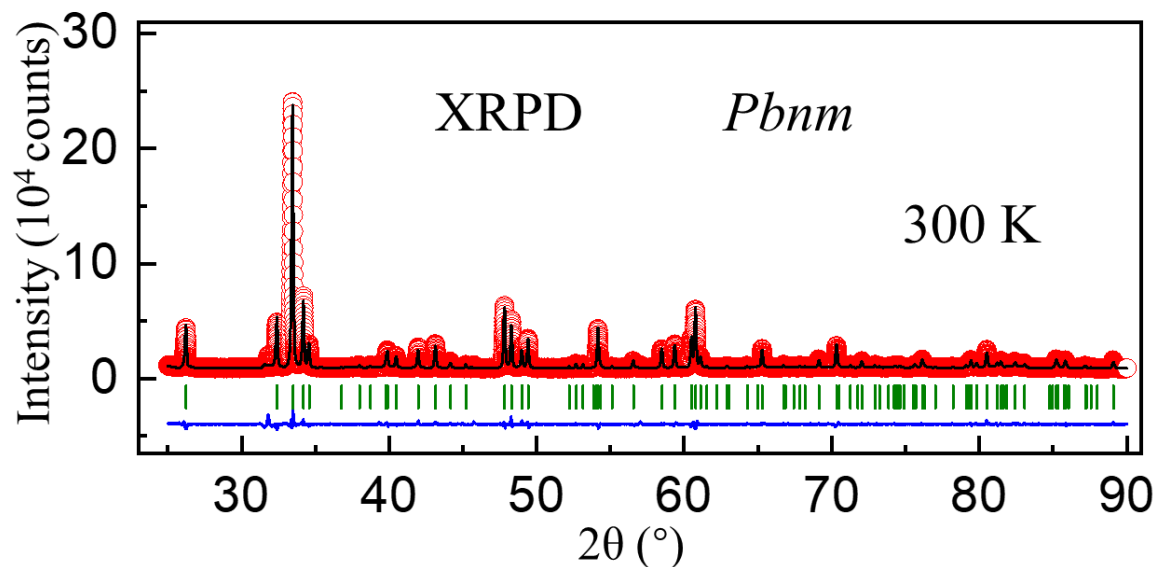
为了更加明确并深入了解观察到的弱铁磁性的性质，探索 YCrO_3 中可能的结构相变，我们进行了 X 射线粉末衍射研究，如图 4-4 所示。图 4-4 是使用 FULLPROF^[70] 精修后生成的图谱，其中，圆形为测得的谱线，黑线是精修拟合的谱线，绿色竖线是布拉格峰的位置，底部蓝线是实测谱线与拟合谱线之间的差值。可以看出拟合情况较好，这对后面章节各参数的提取奠定了基础。



a) 40 K 温度下的 X 射线粉末衍射精修图谱



b) 150 K 温度下的 X 射线粉末衍射精修图谱



c) 300 K 温度下的 X 射线粉末衍射精修图谱

图 4-4 X 射线衍射谱

在标记的三个温度点，即低温（40 K），中温（150 K），高温（300 K），所有的 X 射线粉末衍射图谱均很好地符合正交相，单相性较好，其空间群为 *Pbnm*。没有检测到峰分裂或其他异常现象，这表明在所研究的热力学状态下， YCrO_3 化合物中没有与温度相关的结构相变。这与我们的比热容测量结果一致。

需要指出的是，XRD 测试是一种简易高效的材料分析测试方法，能够准确地定义晶胞参数，我们精修得到的结构参数列于表 4-2，但是，XRD 得到的是宏观平均信息，而中子衍射对磁性结构更加敏感，能够对磁性结构进行精确确定，这是 X 射线衍射无法做到的^[58]。

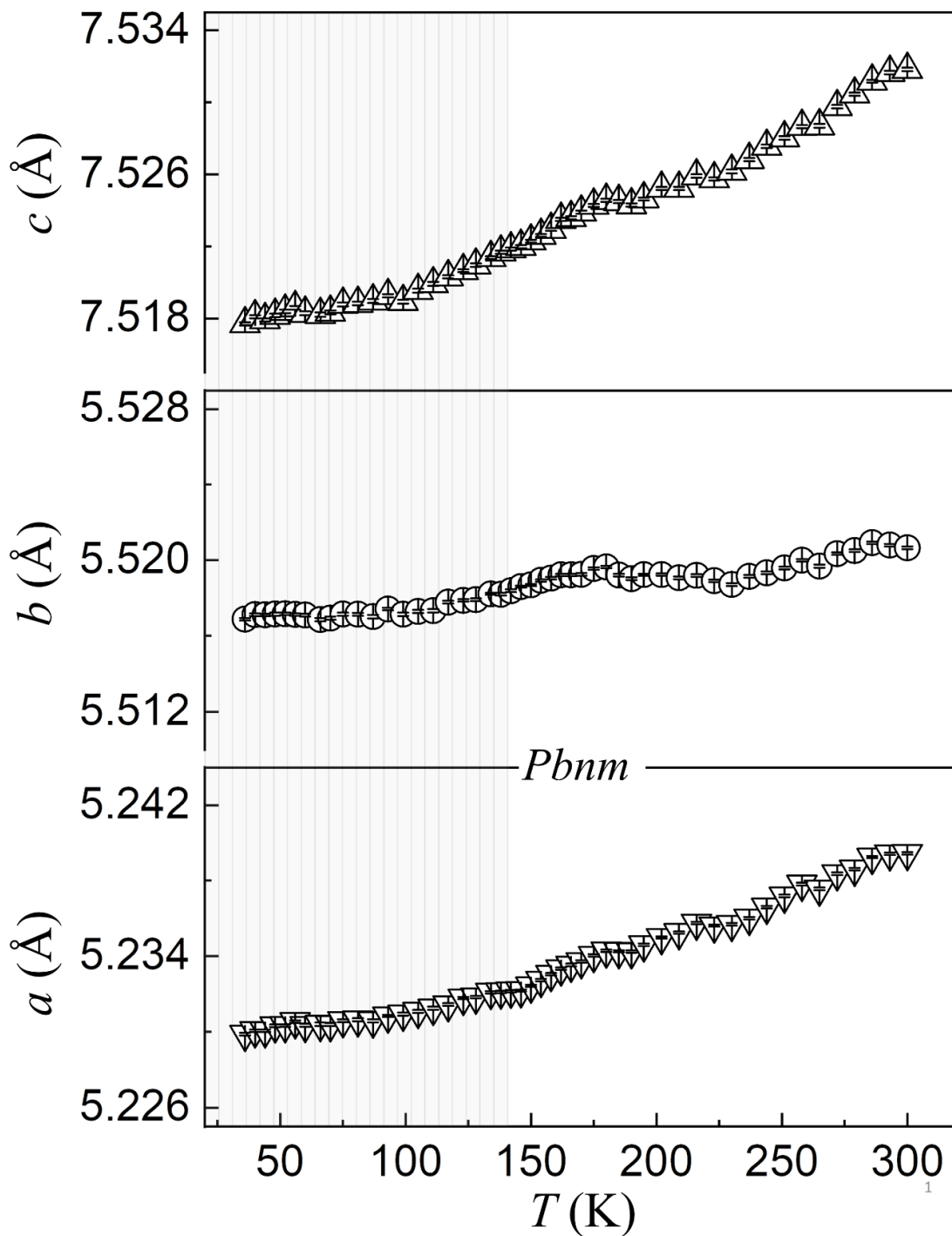
表 4-2 YCrO_3 粉末的精修结构参数

YCrO ₃ 化合物			
（正交晶系，空间群 <i>Pbnm</i> (No.62)， <i>Z</i> = 4）			
<i>T</i> (K)	40	150	300
<i>a</i> (Å)	5.23006(6)	5.23243(5)	5.23942(6)
<i>b</i> (Å)	5.51712(6)	5.51869(5)	5.52065(6)
<i>c</i> (Å)	7.51809(8)	7.52229(7)	7.53183(8)
α (β , γ) (°)	90	90	90

第四章 结果与讨论

$V (\text{\AA}^3)$	216.934(4)	217.215(4)	217.858(4)
Y (4c) x	-0.01692(14)	-0.01687(13)	-0.01757(14)
Y (4c) y	0.06630(7)	0.06707(7)	0.06649(7)
Y (4c) z	0.25000	0.25000	0.25000
Y (4c) $B (\text{\AA}^2)$	2.510(19)	2.357(17)	2.946(19)
Cr (4b) (x, y, z)	(0.5,0,0)	(0.5,0,0)	(0.5,0,0)
Cr (4b) $B (\text{\AA}^2)$	2.410(28)	2.617(27)	3.390(30)
O1 (4c) x	0.11055(49)	0.11940(46)	0.10283(50)
O1 (4c) y	0.45948(48)	0.46754(46)	0.46804(48)
O1 (4c) z	0.25000	0.25000	0.25000
O1 (4c) $B (\text{\AA}^2)$	1.683(49)	1.489(45)	2.700(52)
O2 (8d) x	-0.31168(38)	-0.31187(35)	-0.31179(38)
O2 (8d) y	0.30031(40)	0.30311(38)	0.29542(42)
O2 (8d) z	0.05282(27)	0.05345(26)	0.05465(29)
O2 (8d) $B (\text{\AA}^2)$	1.683(49)	1.489(45)	2.700(52)
$\Delta Y (\times 10^{-4})$	44.444	48.804	41.559
$\Delta Cr (\times 10^{-4})$	0.699	0.163	2.916
$\Delta O1 (\times 10^{-4})$	38.737	42.289	53.244
$\Delta O2 (\times 10^{-4})$	130.225	128.881	133.677
R_p	3.02	2.86	2.87
R_{wp}	4.10	3.85	3.88
R_{exp}	2.91	2.88	2.93
χ^2	1.98	1.79	1.75

4.4 各向异性与负热膨胀



a) 点阵参数 a, b, c 的温度依赖关系

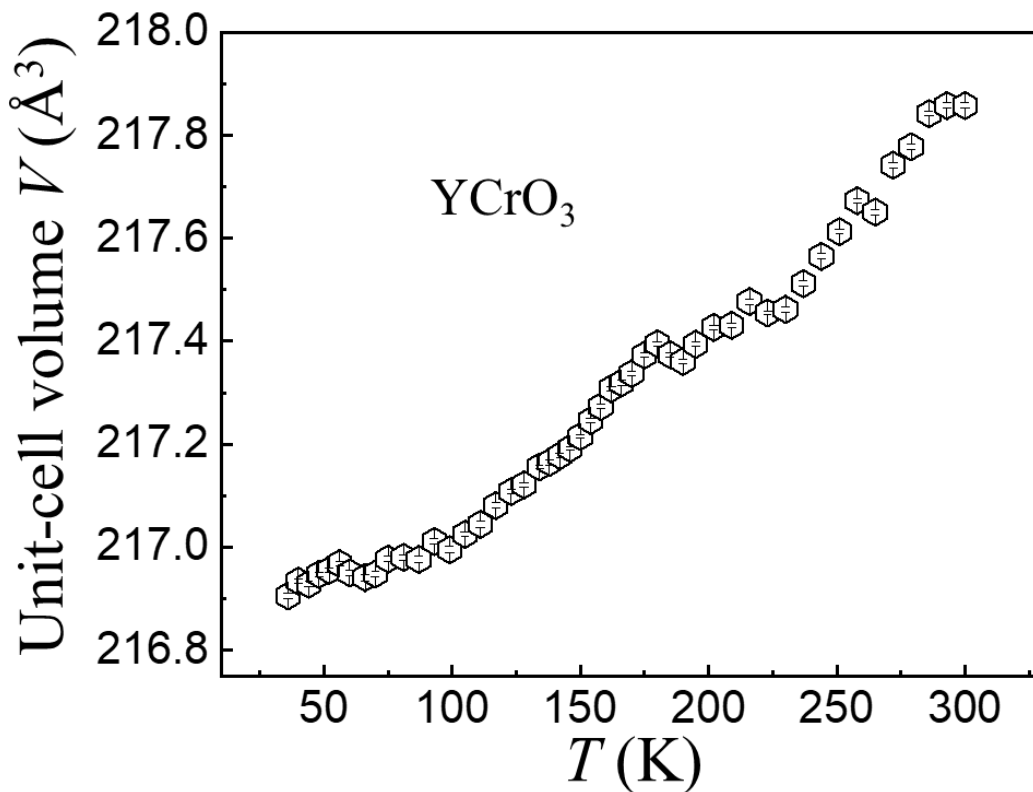
b) 晶胞体积 V 的温度依赖关系图 4-5 YCrO₃ 晶格点阵参数与晶胞体积的温度依赖关系

图 4-5 所示为来自于我们所做的 X 射线粉末衍射精修得到的晶格参数 a , b , c 以及晶胞体积 V 与温度变化之间的关系。在图 4-5a 中, 由于晶格参数 a , b , c 纵轴做了统一处理, 可以看出沿 a , b , c 三个晶体学轴向的热膨胀是显著不同的, 以 b 轴方向最小, c 轴方向最大。与此同时, 在温度低于 $T_N \approx 141.5$ K 区域 (图中以浅色背景示出) 可以观察到晶格参数随温度减小的部分。在图 4-5b 中, 可以观察到与之一致的负热膨胀效应。对于绝缘的 YCrO₃ 化合物, 晶格振动对晶格参数(ϵ)热膨胀的贡献远大于电子。因此, 热膨胀的温度相关的非磁性贡献成分主要来自声子。可以基于零压力下的 Grüneisen 函数^[59,60,61]以二阶方式拟合:

$$\epsilon(T) = \epsilon_0 + \epsilon_0 \frac{U}{Q - BU} \quad (4-2)$$

其中 ϵ_0 是 0 K 时的晶格参数, 内能 U 可以用德拜近似来估计,

$$U(T) = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (4-3)$$

其中, $N = 5$ 是每个分子式中的原子数, $\theta_D = 580 \text{ K}$ 是德拜温度, 德拜温度由文献 [26] 对高温数据的报道确定。使用上述方程 4-2 和 4-3, 我们拟合了顺磁状态下 (温度高于 $T_N \approx 141.5 \text{ K}$) YCrO_3 化合物的晶格参数 (a 、 b 、 c 和 V), 并将拟合值外推至整个温度范围。结果显示, T_N 以下的 a 、 b 、 c 和 V 的变化均偏离了我们使用 Grüneisen 函数拟合的结果。我们可以考虑磁致伸缩效应, 即发生在 T_N 处的磁相变影响了晶格参数的热膨胀, 并且此影响是各向异性的。

4.5 钇、铬和氧离子的局部畸变

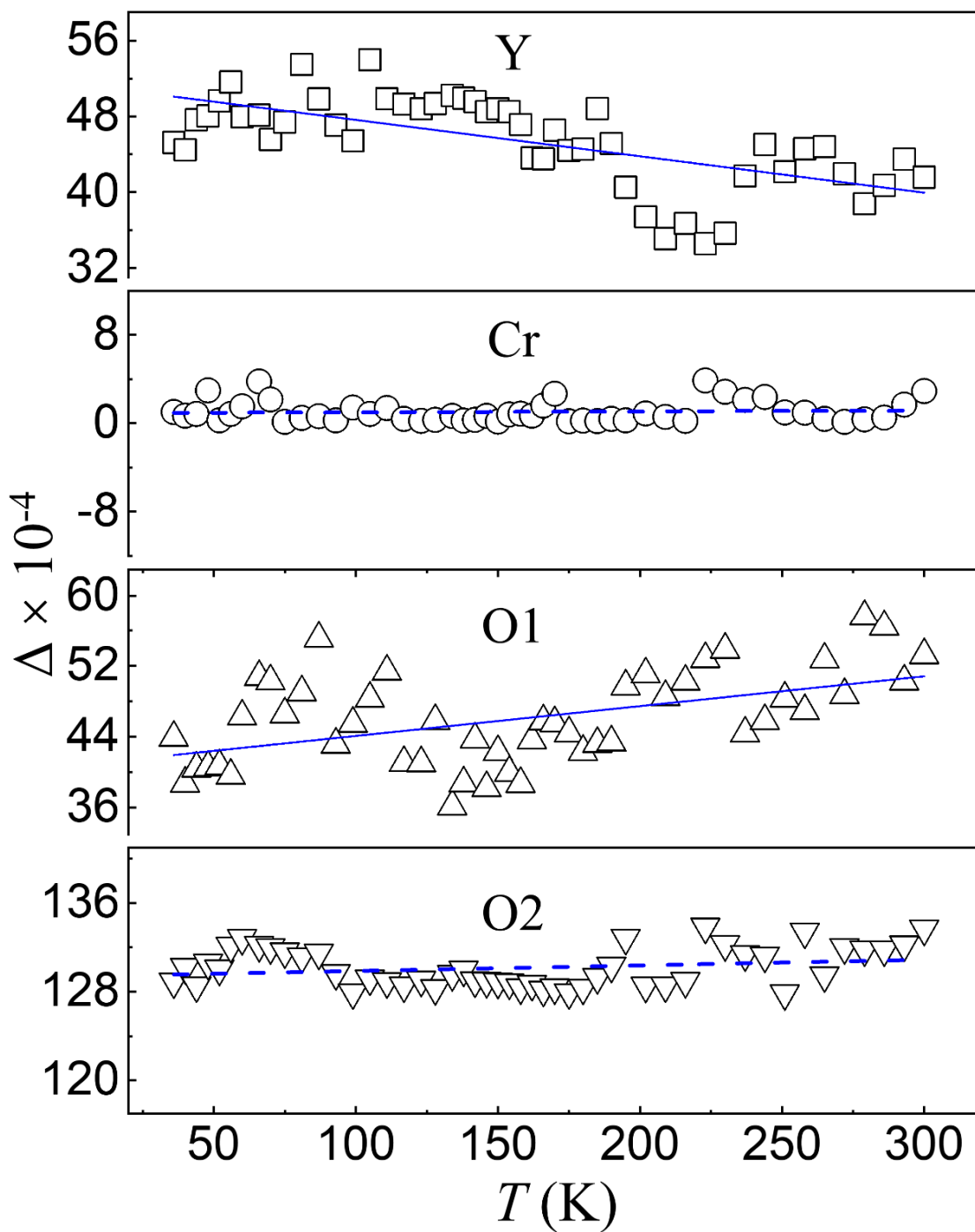
图 4-6 YCrO_3 化合物晶格畸变参数温度依赖关系

图 4-6 所示为由我们所做的 X 射线粉末衍射精修得到的结构参数，通过公式 4-4 计算而得来的晶格畸变参数。其中蓝色实线与虚线为线性拟合。^[63,64]

$$\Delta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{d_n - \langle d \rangle}{\langle d \rangle} \right)^2 \quad (4-4)$$

式中 n 是配位数, d_n 是沿 n 个配向之一的键长度, $\langle d \rangle$ 是平均键长度。图中可以看出, 对于 YCrO_3 化合物中的 $3d$ 铬离子, 局部畸变参数 Δ 在整个温度范围内几乎保持不变。在 36 到 300 K 的温度范围内, 铬离子的平均 Δ 值为约 1.04。值得注意的是, Y、O1 和 O2 离子显示出大的 Δ 值, 几乎比 Cr 离子大两个数量级。对于 36 到 300 K 范围内的畸变参数平均值, $\Delta(\text{O2}) \approx 2.83\Delta(\text{O1}) \approx 2.86\Delta(\text{Y}) \approx 124.76\Delta(\text{Cr})$, 表明 O2、O1 和 Y 离子对 YCrO_3 化合物性质的局部结晶环境具有显著的影响。

从某种程度上来说, 畸变参数 Δ 是判断某个原子与其周围配体位移大小的标准。例如, Kramers 离子通常表现出 John-Teller(JT)畸变, 其幅度可以用畸变参数 Δ 的大小来表示。发生在 $3d$ 过渡金属氧化物中的 JT 效应可以导致 d 轨道的简并, 伴随着降低结构对称性以释放电子占据能量。这可能导致电荷或轨道有序和磁跃迁, 并可能揭示文献提到的巨磁电阻效应^[41]。对于 YCrO_3 化合物中的 $3d^3\text{Cr}^{3+}$, 预计没有 JT 效应, 因此 Cr^{3+} 的畸变参数很小, 很难打破中心 Cr^{3+} 的中心对称性, 因此, 预计 Cr^{3+} 位点不会产生铁电性。在正交的 GdCrO_3 化合物上也报道了类似的观察, 其中 Gd^{3+} 和 O^{2+} 离子向不同的方向移动, 并在 Gd-O 键中产生巨大的电荷密度^[46]。

4.6 钇、铬和氧离子的键价态

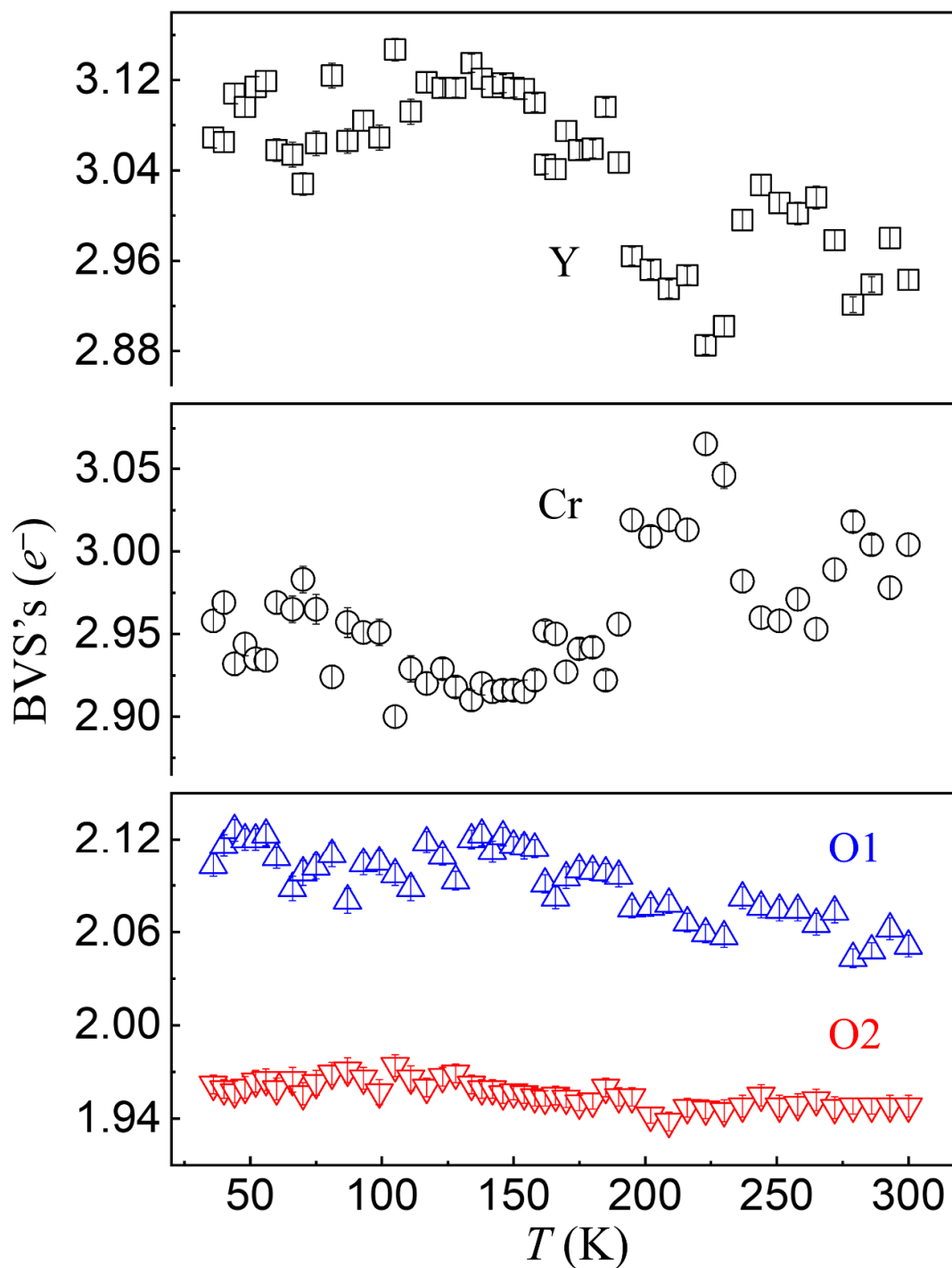
图 4-7 YCrO_3 化合物键价态 (bond valence states) 温度依赖关系

图 4-7 所示为我们使用 X 射线粉末衍射数据精修得到的 Y、Cr 和 O 离子的键价态 (键价和)。随着温度的升高, Y 离子和 O 离子的键价和 (BVS) 几乎呈线性下降。Cr

离子在 180 K 后有反常的上升现象，这可能是实验误差所致，前述的畸变参数研究显示，该反常现象不应为 Cr 离子所产生的 JT 畸变所致^[58]。更加深入的研究需要对 36 到 300 K 的键长、键角数据进行提取。

在 300 K，Cr 离子计算的 BVS 值为 3.004(7)+，接近理想的 3+。然而，对于 Y 和 O1/O2 离子，计算的 BVS 值 $BVS(Y) = 2.943(9)+$ ， $BVS(O1) = 2.051(7)-$ 和 $BVS(O2) = 1.948(7)-$ ，与纯离子模型中 3+ 和 2- 的理想值差距稍大。因此，Y 和 O1/O2 离子存在一定的正负电荷迁移，这与它们较大的局部晶体畸变值相一致。

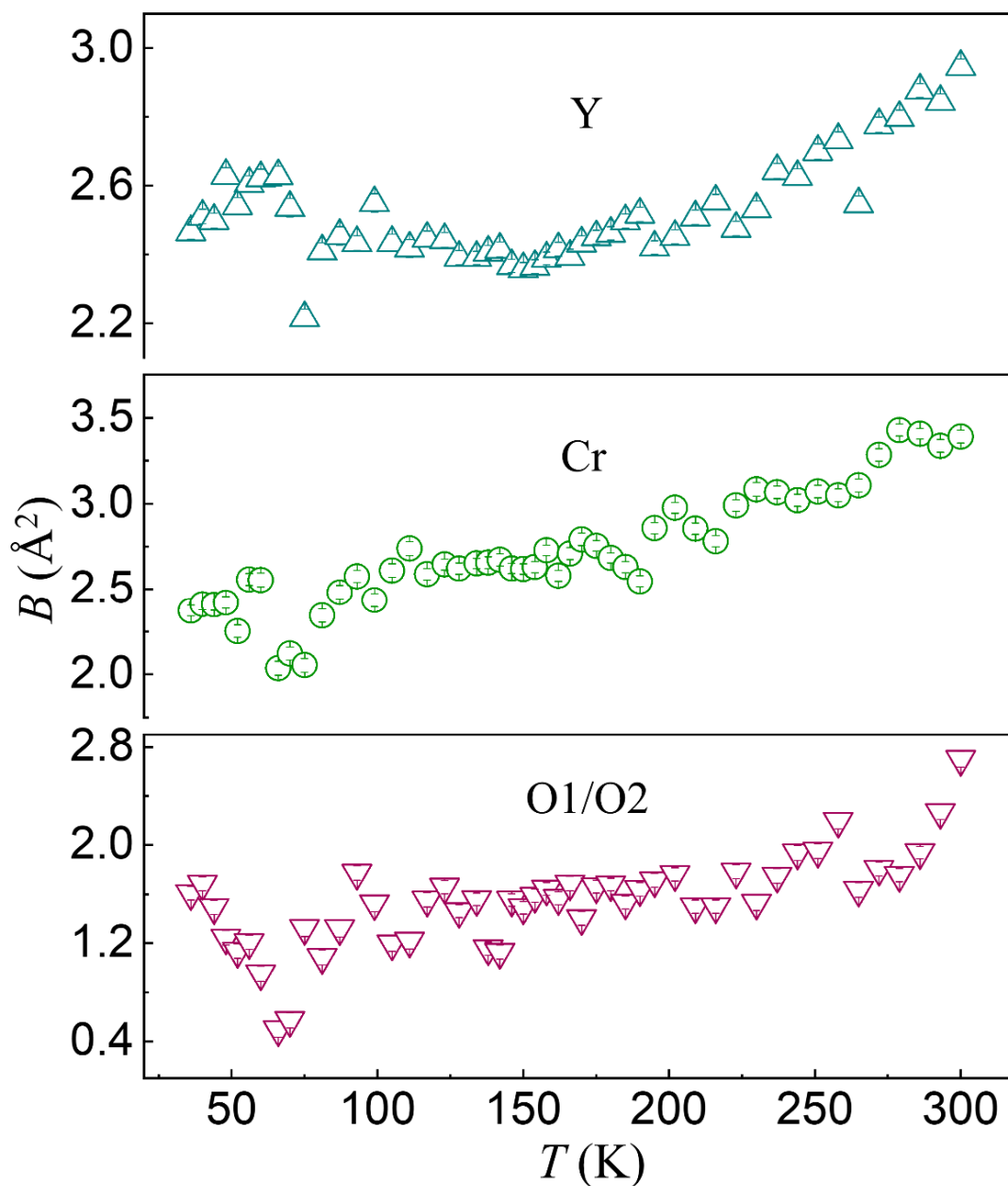


图 4-8 YCrO₃ 化合物温度因子 B (Debye-Waller factor) 温度依赖关系

图 4-8 为 YCrO_3 化合物的 Y、Cr 和 O1/O2(被限制为相同)离子的依赖于温度的各向同性热参数 B ，描述的是 X 射线衍射中由热运动引起的衰减，又被称作德拜-沃勒因子 (Debye - Waller factor, DWF) 或者温度因子。图中可以看出随温度增加，各离子的 B -factor 有所上升，这与图 4-4 展示的 X 射线衍射峰强度的下降相一致。

需要强调的是，空间群 $Pbnm$ 属于中心对称结构，其中负电荷和正电荷迁移之和必须为零。我们由 X 射线粉末衍射数据精修的结果显示，在 Y、O1 和 O2 离子中较大的局部畸变参数 Δ 以及 Y 和 O 离子一定的正负电荷迁移表明 YCrO_3 化合物的实际结构对称性可能比 $Pbnm$ 要低。

4.7 本章小结

本章详细列举了本文所做的实验所得及处理后的数据，并针对数据和图表展开了讨论。对于 YCrO_3 化合物磁化强度与温度的关系，我们分别进行了零场冷却和有场冷却的测量，得出 YCrO_3 的磁性转变温度约为 141.5 K，曲线符合铁磁体的特征，而高温区域的曲线表现出明显的反铁磁现象，因此考虑 YCrO_3 化合物属于倾斜反铁磁性的物质。对于磁滞回线的测量也印证了以上结论，并显示 YCrO_3 在低温下是软铁磁体。 YCrO_3 化合物比热容随温度变化的曲线在 140 K 附近出现尖锐的峰， T_N 前后的特征对比再次印证了倾斜反铁磁性的存在，同时表明在 T_N 处发生的相变是磁性相变而不是结构相变。X 射线衍射图显示出良好的单相性，并且没有出现结构相变。 YCrO_3 化合物存在各向异性的磁致伸缩效应，而在 T_N 以下出现负的热膨胀现象。相比于 Cr 离子的局部畸变参数 Δ 在 36 到 300 K 范围内始终保持低水平，Y、O1 和 O2 离子显示出大的 Δ 值，表明较大的晶格畸变。对于键价态，Cr 离子计算的 BVS 值接近于理想的 3+，而 Y 和 O1/O2 离子存在一定的正负电荷迁移。

结论

1. 论文工作总结

本文首先介绍了关于钙钛矿晶体结构以及磁性方面的基础知识，这些知识在大学物理课程中曾浅显地了解过，在开展本次研究之前我又对其进行了深入的理解，为文中对磁性，分子结构等物理方面的讨论奠定了基础。我们通过烧结 YCrO_3 化合物，利用学过的《材料微观分析方法》中提到的 X 射线衍射手段，和高效精确的 PPMS 测量对 YCrO_3 化合物进行了磁性和晶体结构的表征，收获颇丰。

数据显示，磁化强度与温度的关系，磁化强度与施加磁场的关系以及比热容与温度之间的关系显示了矫顽力约为 0.05 T 的软铁磁体的特征，但是，与此同时，磁化强度的温度依赖关系曲线显示，拟合提取的顺磁居里-韦斯温度 $\theta_{\text{CW}} = -433.2(6)$ K，强烈为负，并且磁阻挫参数^[55] $f = |\theta_{\text{CW}}| / T_{\text{N}} = 3.061(5)$ ，在 2 K 和 7 T 下测得的磁化强度仅为理论饱和磁矩的约 3.2%，这些均表明 YCrO_3 化合物中 Cr 离子的自旋磁矩由于共存的 AFM 和 FM 相互作用之间的竞争而受到磁阻。总之，对于 YCrO_3 化合物我们考虑一种倾斜的反铁磁结构，即自旋磁矩相互之间并不是完全平行，而倾斜互成一定的夹角，这种结构的磁性质在低温下偏离了反铁磁而类似于铁磁性。

X 射线粉末衍射的实验耗费了大量时间和精力，同时也得到了大量的数据，对数据的后期处理也给人很大启发。由于要详细测定晶体的结构参数，我们需要非常小的步长和大的 2θ 角度范围，并且要建立温度依赖关系，因此在 36 到 300 K，每隔 4~6 K 就进行一次衍射，所以最终的数据量是非常庞大的。对于晶体结构的精修，是以各个参数为基准的，重点在于各参数的预设值以及精修顺序。我们首先需要对每个温度下的数据进行背景选取，然后再以结构因子，零点因子，晶胞参数，峰形参数，本底参数，不对称结构因子，择优取向校正以及原子坐标，温度因子等参数的顺序进行反复调整、精修，不断降低 R 值和 χ^2 使得计算出来的晶体结构趋近于真实情况，得到我们想要的结构信息。数据显示，温度高于 $T_{\text{N}} = 141.5(1)$ K 时，精修的晶格常数 a , b 和 c 以及晶胞体积 V 与二阶零压力下的 Grüneisen 定律非常吻合。相比之下，在 T_{N} 以下，晶格参数 (a , b , c 和 V) 大大偏离了 Grüneisen 定律，在晶体 a , b 和 c 轴上表现出各向异性的磁致伸缩效应。数据同样展示出，晶胞体积 V 的热膨胀在 T_{N} 以下部分为负，

即在一定的温度范围内，晶胞体积 V 随着温度的升高而减小。在 36 到 300 K 范围内，Cr 离子的局部畸变参数 Δ 始终保持低水平，但 Y、O1 和 O2 离子显示出大的局部畸变参数 Δ 值，几乎比 Cr 离子大两个数量级，表明较大的晶格畸变。对于键价态，Cr 离子计算的 BVS 值接近理想的 3+，而 Y 和 O1/O2 离子存在一定的正负电荷迁移。

2. 工作展望

在查阅到的很多文献中，对于磁性和晶体结构的表征，很多都用到了中子衍射的手段，中子衍射确实可以直接观察到布拉格磁性峰，对于铁磁和反铁磁结构可以进行更深入的探索。本文用到的 XRD 技术很难对磁性结构进行精确界定，无法确定 AFM 结构的倾斜度，这需要通过进一步的中子衍射研究来解决，如飞行时间中子衍射，非弹性中子散射等。利用中子在磁性物质上的磁散射，可以确定物质中原子磁矩的大小、取向和分布。螺旋磁结构的发现就是中子衍射测量的结果。确定实际的晶体结构不是一件容易的事，但它可能有助于了解 YCrO_3 化合物的介电异常。文献显示^[26]， YCrO_3 化合物中磁性的贡献来自 Cr 离子($3d^3$)，假设 YCrO_3 化合物形成纯离子键，因此没有来自氧位的磁性贡献，而 Y 离子是非磁性的，因为中性 Y 的基态电子构型是 $[\text{Kr}]4d^1 5s^2$ 。结合前文提到的 Y 和 O1/O2 离子的正负电荷迁移，我们要想对 YCrO_3 化合物中出现的介电异常^[41]进行解释，并试图探究可能的磁电耦合现象，还需要更强的磁场，并且需要制备薄膜对其介电性能进行测量和进一步研究。

参考文献

- [1] Fiebig, M., Lottermoser, T., Fröhlich, D. et al. Observation of coupled magnetic and electric domains[J]. *Nature*, 419, 818–820(2002).
- [2] Kimura, T., Goto, T., Shintani, H. et al. Magnetic control of ferroelectric polarization[J]. *Nature*, 426, 55–58(2003).
- [3] Hur, N., Park, S., Sharma, P. et al. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields[J]. *Nature*, 429, 392–395(2004).
- [4] Cheong, S., Mostovoy, M. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity[J]. *Nature Mater*, 6, 13–20(2007).
- [5] Kagawa, F., Horiuchi, S., Tokunaga, M. et al. Ferroelectricity in a one-dimensional organic quantum magnet[J]. *Nature Phys*, 6, 169–172(2010).
- [6] Valencia, S., Crassous, A., Bocher, L. et al. Interface-induced room-temperature multiferroicity in BaTiO₃[J]. *Nature Mater*, 10, 753–758(2011).
- [7] Tokunaga, Y., Taguchi, Y., Arima, T. et al. Electric-field-induced generation and reversal of ferromagnetic moment in ferrites[J]. *Nature Phys*, 8, 838–844(2012).
- [8] Aizu Kêitsiro. Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals[J]. *Phys. Rev. B*, 2, 754(1970).
- [9] O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh. The physics of ferroelectric memories[J]. *Phys. Today*, 51, 22(1998).
- [10] Van Aken, B., Palstra, T., Filippetti, A. et al. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃[J]. *Nature Mater*, 3, 164–170(2004).
- [11] Zhao, H., Ren, W., Yang, Y. et al. Near room-temperature multiferroic materials with tunable ferromagnetic and electrical properties[J]. *Nat Commun*, 5, 4021(2014).
- [12] Gibbs, Alexandra S. and Knight, Kevin S. and Lightfoot, Philip. High-temperature phase transitions of hexagonal YMnO₃[J]. *Phys. Rev. B*, 83, 094111 (2011).
- [13] Kenzelmann, M. and Harris, A. B. and Jonas, S. and Broholm, C. and Schefer, J. and Kim, S. B. and Zhang, C. L. and Cheong, S.-W. and Vajk, O. P. and Lynn, J. W. Magnetic

- Inversion Symmetry Breaking and Ferroelectricity in TbMnO_3 [J]. *Phys. Rev. Lett.* 95, 087206(2005).
- [14] Maxim Mostovoy. Ferroelectricity in Spiral Magnets[J]. *Phys. Rev. Lett.* 96, 067601(2006).
- [15] Wang, J. and Neaton, J. B. and Zheng, H. and Nagarajan, V. and Ogale, S. B. and Liu, B. and Viehland, D. and Vaithyanathan, V. and Schlom, D. G. and Waghmare, U. V. and Spaldin, N. A. and Rabe, K. M. and Wuttig, M. and Ramesh, R. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures[J]. *Science*, 299, 1719(2003).
- [16] Katsufuji, T. and Mori, S. and Masaki, M. and Moritomo, Y. and Yamamoto, N. and Takagi, H. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y, Yb, and Lu}$)[J]. *Phys. Rev. B*, 64, 104419(2001).
- [17] Fennie, Craig J. and Rabe, Karin M. Ferroelectric transition in YMnO_3 from first principles[J]. *Phys. Rev. B*, 72, 100103(2005).
- [18] Fedorova, Natalya S. and Windsor, Yoav William and Findler, Christoph and Ramakrishnan, Mahesh and Bortis, Amad'e and Rettig, Laurenz and Shimamoto, Kenta and Bothschafter, Elisabeth M. and Porer, Michael and Esposito, Vincent and Hu, Yi and Alberca, Aurora and Lippert, Thomas and Schneider, Christof W. and Staub, Urs and Spaldin, Nicola A. Relationship between crystal structure and multiferroic orders in orthorhombic perovskite manganites[J]. *Phys. Rev. Materials*, 2, 104414(2018).
- [19] J. T. Looby and L. Katz. Yttrium Chromium Oxide, a New Compound of the Perovskite Type[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6029(1954).
- [20] S. Geller and E. A. Wood. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. Rare earth orthoferrites and YFeO_3 , YCrO_3 , YAlO_3 [J]. *Acta Cryst.* 9, 563(1956).
- [21] M. Ardit, G. Cruciani, M. Dondi, M. Merlini, and P. Bouvier. Elastic properties of perovskite YCrO_3 up to 60 GPa[J]. *Phys. Rev. B*, 82, 064109(2010).
- [22] M. V. Kuznetsov and I. P. Parkin. Convenient, rapid synthesis of rare earth orthochromites LnCrO_3 by self-propagating high-temperature synthesis[J]. *Polyhedron*, 17, 4443(1998).

- [23] K. Poplawski, K. Schnitzlein, J. Lichtenberger, F. J. Keil, and M. D. Amiridis. Catalytic oxidation of 1,2-dichlorobenzene over ABO(3)-type perovskites[J]. *Catal. Today*, 62, 329(2000).
- [24] D. Westphal, A. Laske, S. Jakobs, and U. Guth. Structural and Electrical Investigations of (Y, Gd)(1-x)Cr(0.8)Ga(0.2)O(3) [J]. *Ionics*, 6, 346(2000).
- [25] H.-F. Li. Synthesis of CMR Manganites and Ordering Phenomena in Complex Transition Metal Oxides[M]. Forschungszentrum Jülich GmbH Press, Jülich, 2008.
- [26] Y. Zhu, S. Wu, B. Tu, S. Jin, A. Huq, J. Persson, H. S. Gao, D. Ouyang, Z. B. He, D.-X. Yao, Z. K. Tang, and H.-F. Li. High-temperature magnetism and crystallography of a YCrO₃ single crystal[J]. *Phys. Rev. B*, 101, 014114(2020).
- [27] K. Sardar, M. R. Lees, R. J. Kashtiban, J. Sloan, and R. I. Walton. Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-Earth and Yttrium Orthochromite Perovskites[J]. *Chem. Mater.* 23, 48(2011).
- [28] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J.-J. Romero, D. Ávila, U. Amador, and E. Morán. Microwave-Assisted Synthesis, Microstructure, and Physical Properties of Rare-Earth Chromites[J]. *Inorg. Chem.* 52, 313(2013).
- [29] W. J. Weber, C. W. Griffin, and J. L. Bates. Electrical and thermal transport properties of the Y_{1-x}M_xCrO₃ system[J]. *J. Mater. Res.* 1, 675(1986).
- [30] G. F. Carini II, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, and M. M. Nasrallah. Electrical conductivity, Seebeck coefficient and defect chemistry of Ca-doped YCrO₃[J]. *Solid State Ionics*, 49, 233(1991).
- [31] M. Kagawa, Y. Kato, and Y. Syono. Ultrafine particles and thin films of YCrO₃ synthesized by the spray-ICP technique[J]. *J. Aerosol Sci.* 28, 475(1997).
- [32] J. Seo, Y. Ahn, and J. Y. Son. Multiferroic properties of YCrO₃ thin films on glass substrate[J]. *Ceram. Int.* 41, 12471(2015).
- [33] V. Bedekar, R. Shukla, and A. K. Tyagi. Nanocrystalline YCrO₃ with onion-like structure and unusual magnetic behaviour[J]. *Nanotechnology*, 18, 155706(2007).
- [34] J. Bahadur, D. Sen, S. Mazumder, R. Shukla, and A. K. Tyagi. Non-Debye to Debye

-
- transition of ac dielectric response in YCrO_3 nanoceramic under sintering: effect of pore structure[J]. *J. Phys. Condens. Mat.* 20, 345201(2008).
- [35] R. Sinha, S. Basu, and A. K. Meikap. Effect of neodymium doping on electrical properties and relaxor ferroelectric behavior of YCrO_3 nanoparticles[J]. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* 113, 194(2019).
- [36] V. M. Jüdin and A. B. Sherman. Weak ferromagnetism of YCrO_3 [J]. *Solid State Commun.* 4, 66(1966).
- [37] E. F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, P. Burlet, J. Chappert, A. Delapalme, J. Mareschal, G. Rault, R. Aleonard, R. Pauthenet, and J. P. Rebouillat. Some Neutron-Diffraction Investigations at the Nuclear Center of Grenoble[J]. *J. Appl. Phys.* 37, 1038(1966).
- [38] T. Morishita and K. Tsushima. Susceptibility of the weak ferromagnets ErCrO_3 and YCrO_3 near the critical anomaly[J]. *Phys. Rev. B*, 24, 341(1981).
- [39] L. Hao, L. Yang, M.-H. Lee, T.-H. Lin, Z. Zhang, X. Xie, and H. Zhu. Layered B-site cation ordering: A key factor in ferrimagnetism of $\text{Y}(2)\text{MnCrO}_6$ [J]. *J. Alloys Compd.* 601, 14(2014).
- [40] S. Sidi Ahmed, G. D. Ngantso, M. Boujnah, A. Benyoussef, and A. El Kenz. Ab initio and Monte Carlo studies of phase transitions and magnetic properties of YCrO_3 : Heisenberg model[J]. *Phys. Lett. A*, 383, 121(2019).
- [41] C. R. Serrao, A. K. Kundu, S. B. Krupanidhi, U. V. Waghmare, and C. N. R. Rao. Biferroic YCrO_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 72, 220101(2005).
- [42] A. Durán, A. M. Arévalo-López, E. Castillo-Martínez, M. García-Guaderrama, E. Moran, M. P. Cruz, F. Fernández, and M. A. Alario-Francob. Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic YCrO_3 prepared by combustion synthesis[J]. *J. Solid State Chem.* 183, 1863(2010).
- [43] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. K. Zvezdin, C. N. R. Rao, and A. Sundaresan. Field-induced polar order at the Néel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: Interplay of rare-earth and Cr magnetism[J]. *Phys. Rev. B*, 86, 214409(2012).
- [44] S. Mahana, B. Rakshit, R. Basu, S. Dhara, B. Joseph, U. Manju, S. D. Mahanti, and D.

- Topwal. Local inversion symmetry breaking and spin-phonon coupling in the perovskite GdCrO_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 96, 104106(2017).
- [45] S. Mahana, U. Manju, P. Nandi, E. Welter, K. R. Priolkar, and D. Topwal. Role of local structural distortion in driving ferroelectricity in GdCrO_3 [J]. *Phys. Rev. B*, 97, 224107(2018).
- [46] J. P. Remeika. Growth of Single Crystal Rare Earth Orthoferrites and Related Compounds[J]. *J. Am. Chem. Soc.* 78, 4259(1956).
- [47] N. D. Todorov, M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, G. G. Tsutsumanova, V. Marinova, Y.-Q. Wang, and M. N. Iliev. Comparative Raman study of isostructural YCrO_3 and YMnO_3 : Effects of structural distortions and twinning[J]. *Phys. Rev. B* 83, 224303(2011).
- [48] S. Sugano, K. Aoyagi, and K. Tsushima. Exciton absorption lines in antiferromagnetic rare-earth orthochromites. With particular reference to YCrO_3 [J]. *J. Phys. Soc. Jpn.* 31, 706(1971).
- [49] 李海峰, 朱英浩, 吴思, 汤子康. 厘米级铬氧化物单晶及其制备方法和存储器件 [P]. 中国专利: 201911281088.8, 2020-03-24.
- [50] 冯端, 金国钧. 凝聚态物理学[M]. 北京: 高等教育出版社. 2013.
- [51] 刘扶阳. 具有钙钛矿结构多铁材料的高温高压合成及性质研究[D]. 吉林大学, 2014.
- [52] 马礼敦. X射线衍射在材料结构表征中的应用[J]. *理化检验(物理分册)*, 2009, 45(08): 501-510.
- [53] 马礼敦. X射线粉末衍射的新起点—Rietveld全谱拟合[J]. *物理学进展*, 1996(02): 115-135.
- [54] 占望鹏. 基于参数排序空间的粉末衍射晶体结构精修自动化方法研究[D]. 上海大学, 2016.
- [55] H. F. Li, Y. Su, J. Persson, P. Meuffels, J. M. Walter, R. Skowronek, and Th. Brückel. Correlation between structural and magnetic properties of $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{Mn}_{1-\gamma}\text{O}_{3+\delta}$ with controlled nonstoichiometry[J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 016003(2007).
- [56] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of

- antiferromagnetics[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 4, Issue 4, 1958:241-255.
- [57]苏玉玲. 钙钛矿氧化物 $R(\text{Cr}, \text{Mn})\text{O}_3$ 体系的反常磁性及磁电耦合效应的研究[D]. 上海大学, 2010.
- [58]Li, H., Su, Y., Xiao, Y. et al. Crystal and magnetic structure of single-crystal $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \approx 1/8$) [J]. *Eur. Phys. J. B*, 67, 149 - 157(2009).
- [59]H.-F. Li, Y. Xiao, B. Schmitz, J. Persson, W. Schmidt, P. Meuffels, G. Roth, and Th. Brückel. Possible magnetic-polaron-switched positive and negative magnetoresistance in the GdSi single crystals[J]. *Sci. Rep.* 2, 750(2012).
- [60]D. C. Wallace. Electronic and phonon properties of six crystalline phases of Pu metal[J]. *Phys. Rev. B*, 58, 15433(1998).
- [61]L. Vočadlo, K. S. Knight, G. D. Price, and I. G. Wood. Thermal expansion and crystal structure of FeSi between 4 and 1173 K determined by time-of-flight neutron powder diffraction[J]. *Phys. Chem. Miner.* 29, 132(2002).
- [62]Chen J, Wang FF, Huang QZ, et al. Effectively control negative thermal expansion of single-phase ferroelectrics of PbTiO_3 - $(\text{Bi}, \text{La})\text{FeO}_3$ over a giant range[J]. *Sci. Rep.* 2013, 3: 2458~1-5.
- [63]H. F. Li, Y. Su, J. Persson, P. Meuffels, J. M. Walter, R. Skowronek, and Th. Brückel. Neutron-diffraction study of structural transition and magnetic order in orthorhombic and rhombohedral $\text{La}_{7/8}\text{Sr}_{1/8}\text{Mn}_{1-\gamma}\text{O}_{3+\delta}$ [J]. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19, 176226(2007).
- [64]A. J. Millis, Boris I. Shraiman, and R. Mueller. Dynamic Jahn-Teller Effect and Colossal Magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Phys. Rev. Lett.* 77, 175(1996).
- [65]北极星电力网. 效率提高到 20% 锦州阳光能源等从咖啡中发现提升钙钛矿太阳能电池效率的方法[EB/OL]. http://xincailiao.com/news/news_detail.aspx?id=477356, 2019-05-04/2020-05-04.
- [66]Baoyanl. 陶瓷材料的预烧[EB/OL]. <http://muchong.com/html/200810/1000719.html>, 2008-10-11/2020-05-04.
- [67]University of Oulu. Rigaku SmartLab 9 kW XRD[EB/OL].

<https://www.oulu.fi/cmmt/node/34338>, 2020-02-18/2020-05-04.

[68] Quantum Design China. 完全无液氮综合物性测量系统-DynaCool[EB/OL].

<https://www.qd-china.com/zh/pro/detail/3/1912091422155>, 2019-12-09/2020-05-04.

[69] Rietveld, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures[J]. J.

Appl. Crystallogr. 2, 65-71(1969).

[70] J. Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction[J]. Phys. B 192, 55(1993).

[71] 李家朋. Mn₃O₄ 纳米颗粒的制备以及磁性表征[J]. 科技视界, 2013(24): 322-323.

[72] Yinghao Zhu, Bao Tu, Qian Zhao, Si Wu, Junchao Xia, Pengfei Zhou, Ashfia Huq, Wolfgang Schmidt, Zikang Tang, Zhubing He, and Hai-Feng Li. Crystalline and magnetic structures, magnetization, heat capacity and anisotropic and negative thermal expansion in an yttrium-chromium oxide (unpublished).

致谢

本文是在导师李海峰教授和杨超教授的悉心指导下完成的。本人申请了校外开展毕业论文工作，杨超老师在申请过程中给予了很大帮助，并自论文开题至今始终给予第一时间的指导。本人之前从未接触过磁学和量子力学，李海峰老师的耐心讲解与专业精神让我对新领域有了深入浅出的认识。疫情期间，李海峰老师总是在线上认真负责地为我答疑解惑，从软件的使用到图表的制作再到论文的撰写，无微不至。在此，谨向李海峰老师和杨超老师致以由衷的感谢。

感谢师兄朱英浩的热心帮助，师兄专业的学识和细致的讲解总是给我很大的启发，使我从中获益匪浅。

本科四年光阴似箭，感谢无论我做出什么决定都始终支持我陪伴我的父母，没有你们就没有今天的我。还要感谢一路走来遇到的所有老师和同学，你们的帮助让我成长，希望未来还能在华园相聚。