

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki

Wojciech Lulka

Nr albumu: 417487

Anizotropowe mikronapężenia sieci
krystalicznej α -Fe₂O₃ w pobliżu
temperatury Neela

Praca licencjacka
na kierunku studiów fizyka

Praca wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. Radosław Przeniosło
Zakład Struktury Materii Skondensowanej
Instytut Fizyki Doświadczalnej

Warszawa, lipiec 2022

Streszczenie

Wykonano analizę proszkowych obrazów dyfrakcyjnych hematytu (α -Fe₂O₃) wykonanych z pomocą promieniowania synchrotronowego, w temperaturach od 300 K do 1073 K, czyli zarówno powyżej, jak i poniżej temperatury Néela. Analiza została wykonana na dwa sposoby: analizując cały widoczny obraz dyfrakcyjny, czyli poprzez metodę Rietvelda oraz dopasowując wielomiany Stephensa do szerokości widocznych refleksów, w celu zbadania anizotropowych naprężeń struktury krystalicznej. Analizę przeprowadzono przy założeniu trygonalnej grupy przestrzennej R $\bar{3}$ c oraz jednoskośnej grupy przestrzennej C2/c. Wyniki analiz wykonanych obydwojema metodami wskazują na jednoskośne odkształcenia struktury krystalicznej hematytu. Te odkształcenia się prawie nie zmieniają w całym zakresie badanych temperatur. Najważniejszym efektem zmieniającym strukturę hematytu wraz z temperaturą jest redukcja mikroodkształceń, a wzrost rozmiaru krystalitów gra mniej istotną rolę.

Słowa kluczowe

Hematyt, α -Fe₂O₃, Mikroodkształcenia, Temperatura Néela, Symetria, Dyfrakcja rentgenowska, Struktura krystaliczna

Tytuł pracy w języku angielskim

Anisotropic microstrains in the crystal structure of α -Fe₂O₃ in the vicinity of Neel temperature

Spis treści

1. Wstęp	3
2. Opis dyfrakcji rentgenowskiej na proszku	5
3. Analiza szerokości linii dyfrakcyjnych przy pomocy wielomianów Stephensa	8
3.1. Opis metody	8
3.2. Wyniki	9
4. Metoda Rietvelda	13
4.1. Opis metody	13
4.2. Opis wykonanych czynności	14
4.3. Wyniki	16
5. Podsumowanie	19

Rozdział 1

Wstęp

Powszechnie przyjęto, że $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (o zwyczajowej nazwie minerału: hematyt) ma strukturę krystaliczną o symetrii trygonalnej [1], opisaną przy pomocy grupy przestrzennej $R\bar{3}c$ [2]. Hematyt jest antyferromagnetykiem o temperaturze Néela wynoszącej ok. 950 K. Temperatura Néela $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wyznaczana była wielokrotnie w różnych badaniach, na różne sposoby, m.in. podatności magnetycznej $T_N = 953$ K [3], efektu Mossbauera $T_N = 956$ K [4] i pomiaru namagnesowania $T_N = 966$ K [5]. W obecnej pracy przyjęto $T_N = 950$ K. W wielu różnych eksperymentach zaobserwowano w hematycie zjawiska słabego ferromagnetyzmu tj. zjawisko występujące w antyferromagnetykach polegające na powstawaniu pewnego, bardzo małego, wypadkowego momentu magnetycznego [2] i [6]. Zaobserwowano także zjawisko ciągłej reorientacji spinu tzw. zjawisko Morin, polegające na reorientacji momentów magnetycznych przy zmianie temperatury od ok. 240 K do 270 K [3]. Oba wyżej wymienione zjawiska nie są dozwolone w strukturach o symetrii trygonalnej. Obserwacja niedozwolonych zjawisk zachodzących w hematycie pozwala wnioskować, że struktura krystaliczna $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jest opisana grupą symetrii inną niż $R\bar{3}c$. Najprawdopodobniej jest to jedna z podgrup $R\bar{3}c$, w $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ będzie to prawdopodobnie należąca do układu jednoskośnego grupa $C2/c$. Ostatnio powstało kilka prac opisujących jednoskośną strukturę krystaliczną hematytu, np. [7] i [8]. Celem niniejszej pracy jest bardziej szczegółowe zbadanie struktury $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a w szczególności zbadanie związku symetrii jednoskośnej hematytu z procesem wzrostu kryształitów oraz z procesem redukcji mikroodkształceń zachodzących w wysokiej temperaturze.

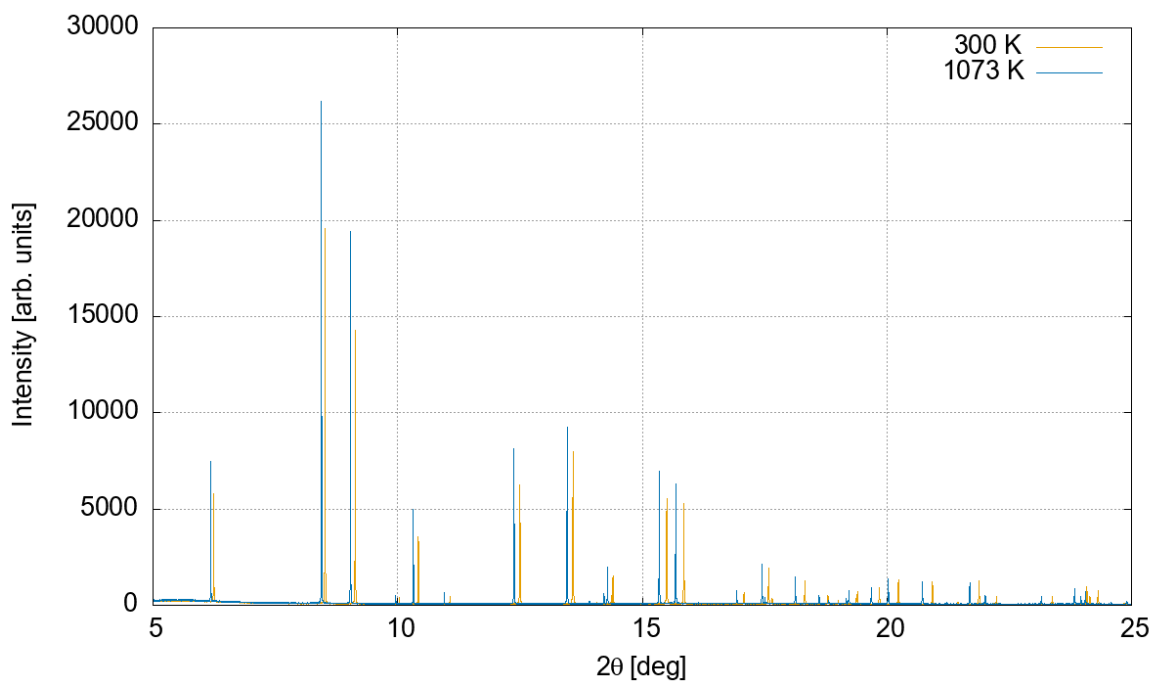
W tym celu wykonano eksperyment dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na sproszkowanym polikryształe hematytu. Doświadczenie zostało wykonane w ESRF Grenoble na linii ID-22 [9] ze stałą długością fali promieniowania synchrotronowego wynoszącą 0.40086 Å, jak zostało to opisane w pracy [7]. W obecnej pracy prowadzona jest szczegółowa analiza wyników pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, na sproszkowanym polikryształe hematytu, opisaną w [7]. Eksperyment został wykonany w różnych temperaturach w zakresie od 300 K do 1073 K, ze szczególną dokładnością w pobliżu temperatury Néela. Zwiększona dokładność wynika z chęci zaobserwowania dokładniej zmian struktury krystalicznej zachodzących właśnie w pobliżu tej temperatury.

Analizę danych z eksperymentu wykonano na dwa różne sposoby: metodą Rietvelda [10] oraz poprzez dopasowanie wielomianów Stephensa [11]. Metoda Rietvelda pozwala m.in. na wyznaczenie stałych sieci oraz pozycji atomów w komórce elementarnej, a metoda Stephensa pozwala na ilościowe zbadanie efektu anizotropowego poszerzenia refleksów dyfrakcyjnych. W niniejszej pracy przedstawiona analiza jest uzupełnieniem analizy wykonanej w [7]. Analiza metodą Rietvelda została wykonana w bardzo podobny sposób i w [7] i w niniejszej pracy, jednak analiza wielomianami Stephensa wykonana w obecnej pracy została znacznie

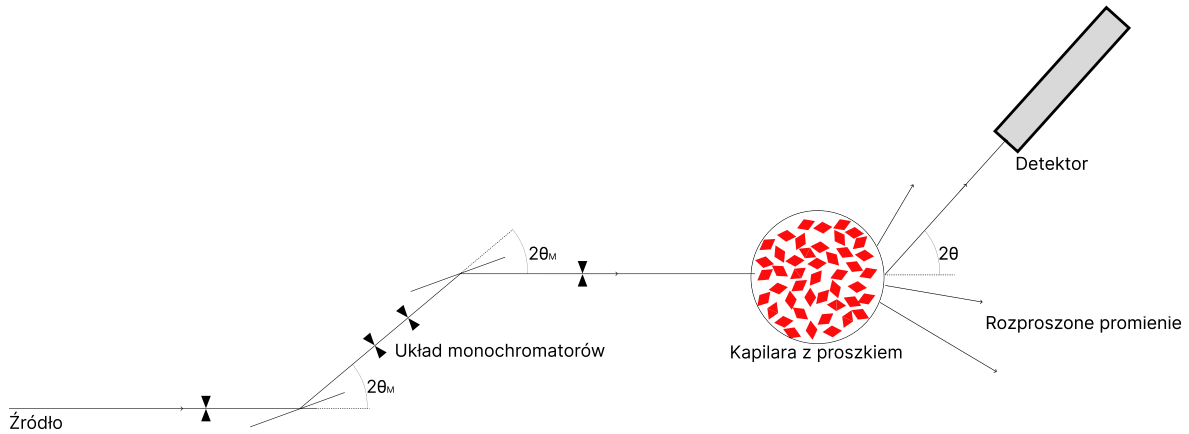
poszerzona wobec pracy [7]. Po pierwsze, w obecnej pracy wykorzystywane są do analizy wszystkie cztery wielomiany (zamiast jedynie dwóch wiodących, zastosowanych w [7]). Po drugie, analizę wykonano dla wszystkich dostępnych temperatur, podczas gdy w pracy [7] analiza została wykonana jedynie dla dwóch skrajnych temperatur tj. 300 K i 1073 K.

Rozdział 2

Opis dyfrakcji rentgenowskiej na proszku



Rysunek 2.1: Przykładowy dyfraktogram promieniowania synchrotronowego dla proszkowej próbki α -Fe₂O₃ zmierzony na linii ESRF-ID22 dla dwóch temperatur: 300 K i 1073 K.

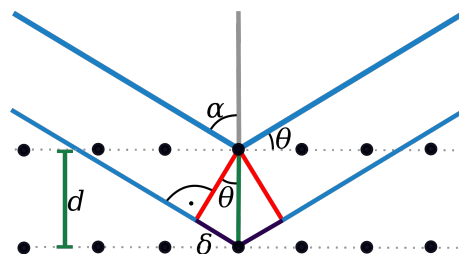


Rysunek 2.2: Schemat układu dyfrakcji proszkowej na linii synchrotronowej ESRF-ID22.

Drobno sproszkowany materiał złożony z niewielkich krystalitów, tj. kryształów o rozmiarach poniżej milimetra, wysypuje się do kapilary, która następnie naświetlana jest przez strumień promieniowania rentgenowskiego pochodzący z synchrotronu lub lampy rentgenowskiej. Kapilarę często się przy tym obraca wokół własnej osi, co zapewnia uśrednienie po orientacji kryształów w szerokim zakresie kątów. Promieniowanie synchrotronowe jest oczywiście preferowane wobec promieniowania pochodzącego z lampy rentgenowskiej, ponieważ synchrotron cechuje się dużo większą świetlnością oraz łatwo jest uzyskać promieniowanie o niewielkim rozrzucie $\Delta\lambda/\lambda$. Następnie, rozproszone promieniowanie jest rejestrowane przez detektor, który mierzy natężenie promieniowania w funkcji zależnej od kąta 2θ . W przypadku eksperymentu w niniejszej pracy długość fali promieniowania synchrotronowego wynosiła 0.40086 \AA , a detektor mierzył natężenie z krokiem kątowym 0.001 stopnia.

Mogłoby się wydawać, że promieniowanie rentgenowskie rozpraszałoby się w sposób właściwie losowy, jednak wcale tak nie jest. Przykładowy dyfraktogram został przedstawiony na rysunku 2.1. Przyczyną powstawania takiego obrazu dyfrakcyjnego jest fakt, że promieniowanie rentgenowskie nie rozprasza się na kryształach w sposób przypadkowy, tylko obserwuje się interferencję wiązek rozproszonych, którą opisuje prawo Braggów:

$$n\lambda = 2\delta = 2d \sin(\theta) \quad (2.1)$$



Rysunek 2.3: Diagram wizualizujący prawo Braggów.

Gdy różnica dróg optycznych do pokonania przez dwa promienie (oznaczona przez δ na rysunku 2), jest równa całkowitej wielokrotności długości fali, to promienie będą ze sobą interferować konstruktywnie, wzmacniając się wzajemnie. Wzór (2.1) przedstawia właśnie tę zależność (zwaną prawem Braggów): z lewej strony znajduje się $n\lambda$, czyli wyrażenie oznaczające całkowitą wielokrotność długości fali, a z prawej strony równania znajduje się różnica

dróg $2\delta = 2d \sin(\theta)$ obliczona na podstawie rysunku 2. Kąt θ na rys. 2 jest połową kąta rozpraszania 2θ pokazanego na rys. 2.1, a d oznacza odległość międzypłaszczyznową, czyli odległość między dwoma płaszczyznami w kryształach, na których rozprasza się promieniowanie.

W krytalografii używa się pojęcia komórki elementarnej, czyli możliwie małego wielościanu, którego wielokrotne powielenie odtwarza cały kryształ. Komórka elementarna rozpięta jest przez 3 wektory: \vec{a} , \vec{b} i \vec{c} . Istnieje siedem rodzajów komórek elementarnych i każda z nich opisuje jeden z siedmiu układów krytalograficznych. Sieć krystaliczną będą opisywać węzły o położeniach: $n_x\vec{a} + n_y\vec{b} + n_z\vec{c}$, gdzie $n_x, n_y, n_z \in \mathbb{Z}$. Wprowadza się często pojęcie sieci odwrotnej, która ma ułatwiać opisywanie zjawisk falowych w kryształach. W sieci odwrotnej wyznacza się wektory \vec{a}^* , \vec{b}^* i \vec{c}^* , zdefiniowane w następujący sposób:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V} \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \quad (2.2)$$

gdzie V oznacza objętość komórki elementarnej, którą można obliczyć:

$$V = \vec{a}(\vec{b} \times \vec{c}) \quad (2.3)$$

Wtedy wektor sieci odwrotnej jest opisany przez:

$$Q_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*; \quad h, k, l \in \mathbb{Z} \quad (2.4)$$

Pozwala to na zastosowanie uproszczonego wzoru do obliczenia odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = |Q_{hkl}|^2 \quad (2.5)$$

Liczby h , k i l to tzw. wskaźniki Millera oznaczające płaszczyzny, na których rozprasza się promieniowanie. Q_{hkl} nazywany jest wektorem rozpraszania dla płaszczyzn (hkl) . W przypadku układu trygonalnego (nominalnego układu hematytu) w ustawieniu heksagonalnym (używany w niniejszej pracy do opisu symetrii hematytu) wzór ten wygląda następująco:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \quad (2.6)$$

Wartości h , k i l płaszczyzn przypisuje się zarówno rodzinom płaszczyzn występujących w kryształach, jak i pikom uzyskanym na dyfraktogramie (tak, że pik rozproszony na danej płaszczyźnie jest opisany tymi samymi indeksami), i są one używane do dalszej analizy. Refleksy (jak i rodziny płaszczyzn) oznacza się symbolem $(h \ k \ l)$.

Rozdział 3

Analiza szerokości linii dyfrakcyjnych przy pomocy wielomianów Stephensa

3.1. Opis metody

Ze wzorów (2.4) oraz (2.5) wynika, że ogólny wzór na $\frac{1}{d^2}$ można zapisać następująco:

$$M_{hkl} := \frac{1}{d_{hkl}^2} = \alpha_1 h^2 + \alpha_2 k^2 + \alpha_3 l^2 + \alpha_4 kl + \alpha_5 hl + \alpha_6 hk \quad (3.1)$$

Gdzie α_i są parametrami zależnymi od stałych sieci. Zakładamy, że wśród krystalitów w badanym materiale występuje jakiś rozkład α_i . Znamy jednak ich wartości średnie, np. układzie trygonalnym zgodnie ze wzorem (2.6):

$$\langle \alpha_1 \rangle = \langle \alpha_2 \rangle = \langle \alpha_6 \rangle = \frac{4}{3a^2} \quad \langle \alpha_3 \rangle = \frac{1}{c^2} \quad \langle \alpha_4 \rangle = \langle \alpha_5 \rangle = 0 \quad (3.2)$$

Jednak zakładamy, że w pojedynczych krystalitach te wartości mogą się różnić od średnich. Stwórzmy teraz macierz odchyłeń standardowych dla wartości α_i , oznaczoną C_{ij} i zdefiniowaną następująco:

$$C_{ij} := \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle \quad (3.3)$$

M_{hkl} jest liniowe względem α_i , wobec czego odchylenie standardowe M_{hkl} opisane jest przez:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M}{\partial \alpha_j} \quad (3.4)$$

Zauważmy, że $\frac{\partial M}{\partial \alpha_1} = h^2$, $\frac{\partial M}{\partial \alpha_4} = kl$ itp. Wobec czego grupując wyrazy (3.4) po współczynnikach h, k, l otrzymujemy wyrażenie:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L, \quad (3.5)$$

gdzie $H + K + L = 4$. W ten sposób zamiast 21 wyrazów C_{ij} otrzymujemy 15 wyrazów S_{HKL} (niektóre elementy C_{ij} produkują wyrazy przy tych samych $h^H k^K l^L$). Wyrazy S_{HKL} są właściwie uśredniane po sześciu równoważnych refleksach w układzie trygonalnym: (h, k, l) , $(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})$, (k, h, \bar{l}) , (\bar{k}, \bar{h}, l) , $(h + k, \bar{k}, l)$ oraz $(\bar{h} + \bar{k}, k, \bar{l})$. Bardzo często jednak wyrazy S_{HKL} się

redukują i już w przypadku jednoskośnym możliwych wyrazów S_{HKL} jest tylko 9. Stosując przekształcony wzór Braggów $\sin \theta = \lambda/(2d) = \lambda M^{1/2}/2$ otrzymujemy wzór na anizotropowe poszerzanie się linii dyfrakcyjnych:

$$\Gamma = \sigma^2 (M_{hkl})^{1/2} \tan \theta / M_{hkl}, \quad (3.6)$$

gdzie Γ oznacza szerokość całkową refleksu, czyli szerokość prostokąta o tym samym polu i maksymalnej wartości co mierzony refleks. Co zapewnia nam wzór na szerokości linii dyfrakcyjnych w zależności od S_{HKL} :

$$\beta = \frac{B_0}{\cos(\theta)} + \frac{1}{Q^2} \left(A_0 Q^4 + \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L \right)^{\frac{1}{2}} \tan(\theta), \quad (3.7)$$

gdzie $Q = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$ to wektor rozpraszania tak jak we wzorze 2.5. Warto teraz zwrócić uwagę na fakt, który wspomniany był wcześniej mianowicie, że wiele wyrazów się zeruje, lub są od siebie wzajemnie zależne, np. w układzie trygonalnym, w ustawieniu heksagonalnym powstają 4 wielomiany, od których zależna jest szerokość refleksów:

$$W_1 = (h^2 + k^2 + hk)^2 \quad W_2 = (h^2 + k^2 + hk)l^2 \quad W_3 = l^4 \quad W_4 = (3h^3 - 3k^3 + (k - h)^3)l \quad (3.8)$$

Wobec czego pełen wzór na szerokość refleksów w układzie trygonalnym (w ustawieniu heksagonalnym) to:

$$\beta = \frac{B_0}{\cos(\theta)} + \frac{1}{Q^2} \left(A_0 Q^4 + A_1 W_1 + A_2 W_2 + A_3 W_3 + A_4 W_4 \right)^{\frac{1}{2}} \tan(\theta) \quad (3.9)$$

W powyższym równaniu wielomiany W_1 i W_3 odpowiadają, odpowiednio, za odchylenia od stałej sieci a i c , a wielomian W_2 odpowiada za korelację między tymi odchyleniami. Wypisane we wzorze (3.9) parametry można interpretować następująco: B_0 odpowiada za średni rozmiar krystalitów, A_0 to izotropowe odkształcenia sieci krystalicznej, a $A_i, i \neq 0$ to wyrazy odpowiadające anizotropowym odkształceniom w kierunkach odpowiadającym danym wielomianom. Najbardziej interesujący tutaj jest wyraz A_4 , ponieważ wielomian W_4 jest antysymetryczny ze względu na zamianę h i k co w kryształach o strukturze trygonalnej nie powinno mieć miejsca, więc ten wyraz opisuje odkształcenie krystalitów od symetrii trygonalnej i im jest większy, tym większa część krystalitów ma strukturę jednoskośną, lub tym większe jest odkształcenie jednoskośne.

Zbliżone rozumowanie zostało przeprowadzone już w [12] i [13], jednak w [11] znacząco je rozszerzono, więc stąd też przyjęto nazwę metody.

3.2. Wyniki

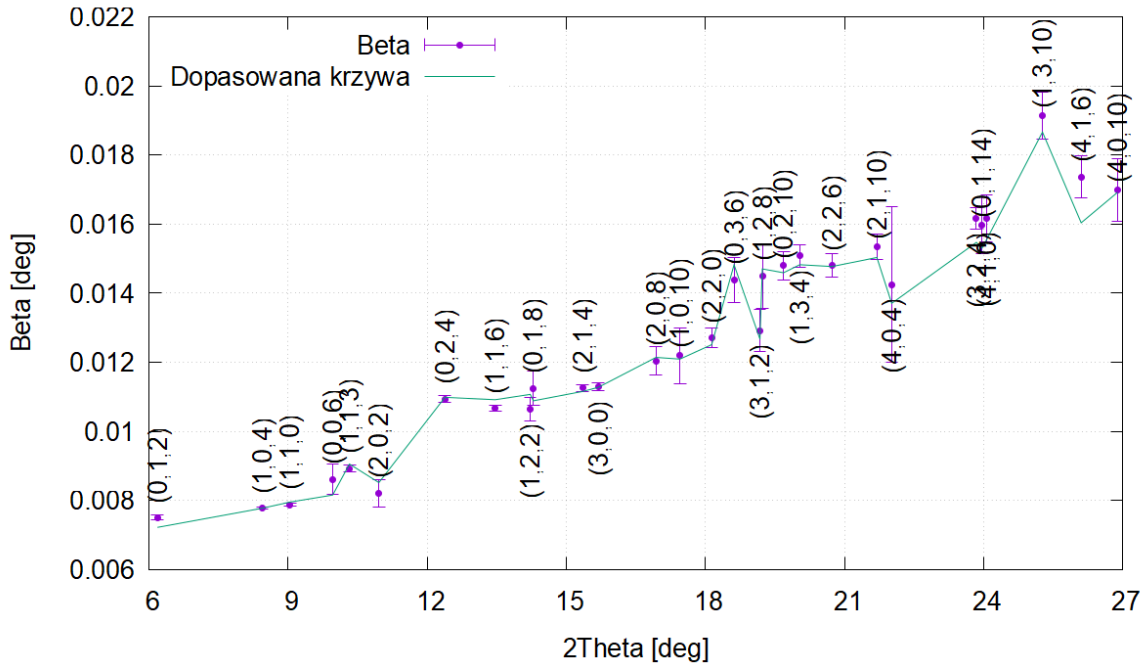
Metoda wielomianów Stephensa sprowadza się do zebrania szerokości refleksów, najczęściej poprzez dopasowanie funkcji pseudo-Voigta [14]:

$$pV(2\theta) = I(\eta L(2\theta, \Gamma) + (1 - \eta)G(2\theta, \Gamma)), \quad (3.10)$$

gdzie $L(2\theta, \Gamma)$ i $G(2\theta, \Gamma)$ to są znormalizowane funkcje Lorentza i Gaussa, o tej samej szerokości połówkowej, I to natężenie pików.

W niniejszej pracy wybierano szerokość całkową, czyli szerokość prostokątów o tej samej powierzchni i wysokości co oryginalny refleks [15]. Dopasowania do poszczególnych pików,

na podstawie czego zebrane były ich szerokości, zostały wykonane przy pomocy programu WinPLOT [16]. Następnie do zbioru szerokości refleksów dopasowywana była funkcja (3.9) względem parametrów $B_0, A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$. Dopasowania zostały wykonane w programie gnuplot [17] i wykonywane były w dwóch stopniach: najpierw dopasowywano do szerokości funkcję (3.9) tylko względem parametrów A_0 i B_0 , następnie te parametry zostały zablokowane i dopasowane były pozostałe cztery parametry A_i . Każde dopasowanie było ważone, tj. brało pod uwagę niepewność zmierzonych szerokości. Niestety z powodu problemów technicznych w trakcie wykonywania eksperymentu (próbka nie była umieszczona w centrum strumienia), wyniki w temperaturach 873-913 K (3 pomiary), miły znacznie zmniejszoną dokładność statystyczną i wiele dopasowań w nich było problematyczne. W związku, z czym zostały one usunięte z analizy metodą Stephensa.

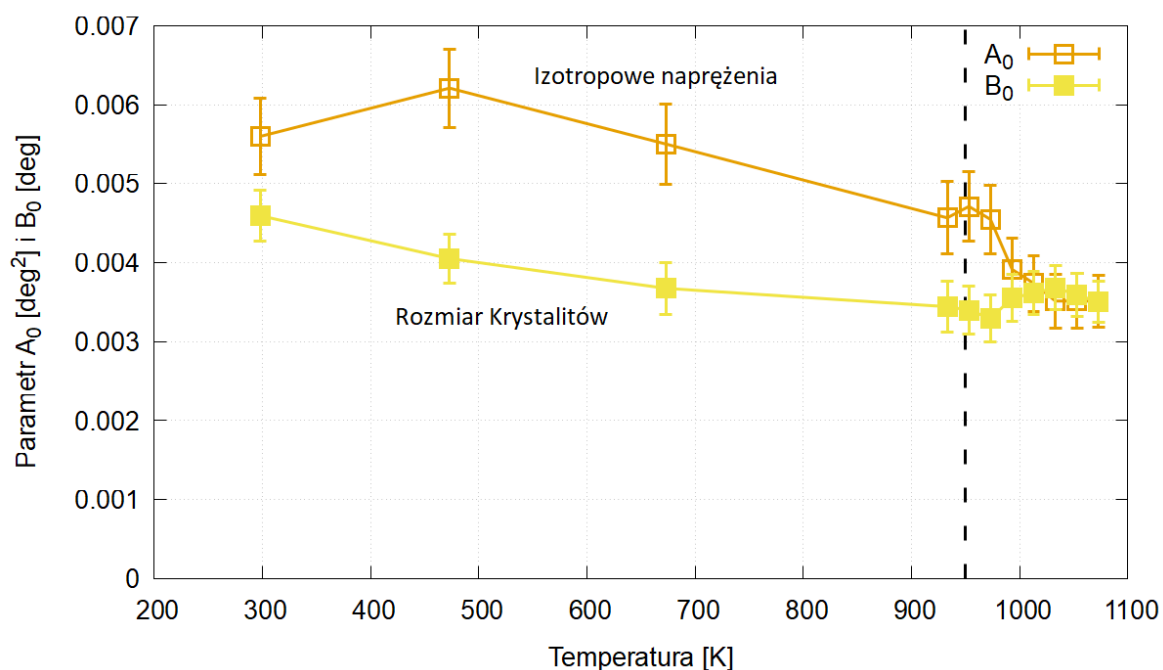


Rysunek 3.1: Przykładowe dopasowanie wielomianów Stephensa do szerokości refleksów, w temperaturze 1073 K.

Wynik przykładowego dopasowania parametrów przedstawiony został na rys. 3.1. Jak widać, dopasowane wielomiany Stephensa (ciągła linia) bardzo dobrze opisują zmierzone szerokości (kropki, wraz ze znacznikiem niepewności), szczególnie dobrze opisuje ich monotoność. Warto zwrócić szczególną uwagę na parę refleksów (202) i (024). Oba te refleksy mają taką samą wartość h i k , jedynie zamienioną oraz są blisko siebie, jednak znacznie różnią się szerokością, co sugeruje, że ich szerokość powinna być opisywana w dużej mierze przez antysymetryczny wielomian W_4 :

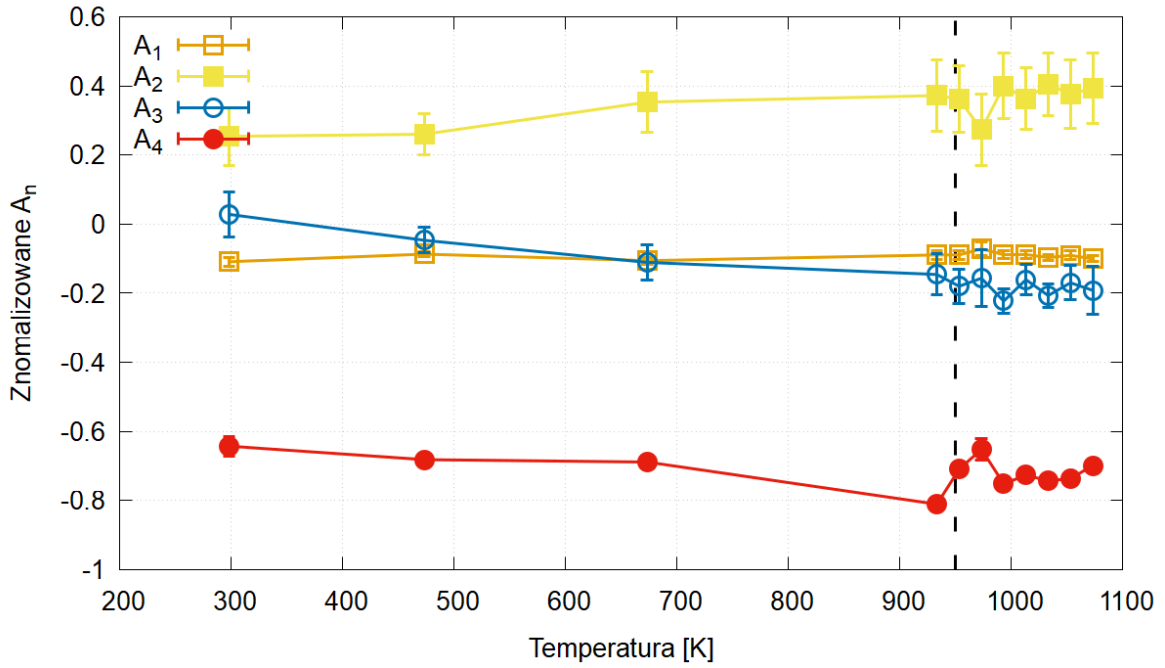
$$W_4(2, 0, 2) = (3 \cdot 2^3 - 3 \cdot 0 + (0 - 2)^3) \cdot 2 = 32 \quad (3.11)$$

$$W_4(0, 2, 4) = (3 \cdot 0^3 - 3 \cdot 2^3 + (2 - 0)^3) \cdot 4 = -64 \quad (3.12)$$



Rysunek 3.2: Wartości parametrów A_0 i B_0 na wspólnym wykresie.

Uzyskane wartości parametrów A_0 i B_0 zostały przedstawione na wykresie 3.2. Jak widać kluczową rolę, szczególnie w niższych temperaturach odgrywa współczynnik A_0 , czyli współczynnik odpowiadający mikroodkształceniom krystalitów, a wyraz B_0 opisujący rozmiar krystalitów mało się zmienia w danym zakresie temperatur. W związku, z czym większy wpływ na strukturę hematytu mają mikronaprężenia, w porównaniu ze wzrostem krystalitów.



Rysunek 3.3: Wykres znormalizowanych (za pomocą wzorów 3.13-3.16) parametrów A_1 , A_2 , A_3 i A_4 odpowiadającym odpowiednim wielomianom, zgodnie ze wzorem 3.9.

Na rysunku 3.3 przedstawione zostały wykresy pozostałych 4 parametrów. Przedstawione tutaj parametry zostały znormalizowane zgodnie ze wzorami (3.13)-(3.16). Widać, że po normalizacji największe znaczenie i to w każdej temperaturze ma współczynnik A_4 . Oznacza to, że z dużą pewnością można stwierdzić, że struktura hematytu jest jednoskośna i to jest prawdą zarówno powyżej, jak i poniżej temperatury Néela.

$$A_{1n} = \frac{9}{16} a^4 \frac{A_1}{A_0} \quad (3.13)$$

$$A_{2n} = \frac{3}{8} a^2 c^2 \frac{A_2}{A_0} \quad (3.14)$$

$$A_{3n} = c^4 \frac{A_3}{A_0} \quad (3.15)$$

$$A_{4n} = V^{4/3} \frac{A_4}{A_0} \quad (3.16)$$

Rozdział 4

Metoda Rietvelda

4.1. Opis metody

Metoda Rietvelda to metoda analizy obrazów dyfrakcji proszkowej. Polega na wieloparametrowym dopasowaniu krzywej do całego zmierzonego obrazu. Pozwala ona na uzyskanie wielu ważnych parametrów struktury krystalicznej, takich jak na przykład stałe sieci oraz pozycje atomów w komórkach. Metoda ta jest skomplikowana obliczeniowo, co powoduje, że przed rozpoczęciem dopasowania należy już mieć pewne dobre założenia co do struktury krystalicznej (co w niniejszej pracy nie było problemem, ponieważ struktura hematytu była badana już w latach 50. [2]) oraz kolejne parametry do dopasowania należy wprowadzać stopniowo, z pewną ostrożnością, ponieważ łatwo jest trafić na lokalne minimum w dopasowaniu.

W bardzo łatwy sposób można znaleźć przewidywane położenia refleksów oraz ich wskaźniki Millera (wzory (2.1) oraz (2.6)). W tych pozycjach umieszczone są piki, będące rozkładem pseudo-Voigtowskim (suma ważona rozkładu Gaussa i Lorentza), których szerokość opisywana jest wzorami:

$$FWHM^2(Gauss) = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W + P/\cos(\theta) \quad (4.1)$$

$$FWHM^2(Lorentz) = X \tan(\theta) + Y/\cos(\theta) \quad (4.2)$$

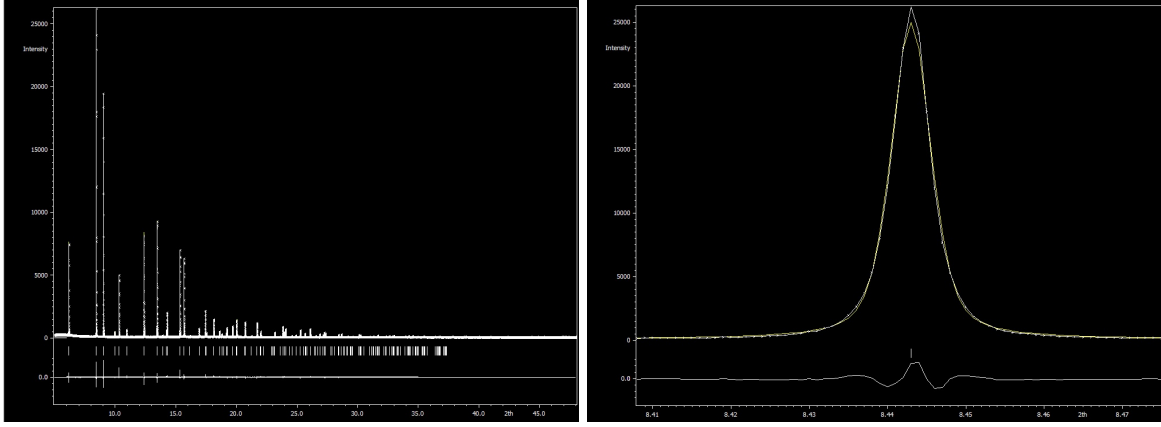
Z kolei względne natężenia refleksów również można przewidzieć, jednak jest to dużo trudniejsze i zależy między innymi od takich wielkości jak krotność pików (liczba takich liczb całkowitych $h'k'l'$ dających wkład do refleksu o takim samym $d_{hkl} = d_{h'k'l'}$), lub też współczynnika struktury danego wzorem:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right) \exp(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (4.3)$$

$f_j \left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda} \right)$ to atomowy czynnik rozpraszania [18] i [19]. Przyjmujemy, że j -ty atom ma położenia (x_j, y_j, z_j) . Poza refleksami dopasowywane są również parametry opisujące tło, które na obrazie dyfrakcyjnym wcale nie musi być stałe, co dobrze widać na rysunku 2.1.

Pierwszy program do analizy Rietvelda został napisany właśnie przez Hugo Rietvelda [10], jednak, jak się okazało później, nie był on jedynym pomysłodawcą i pracował w zespole wraz z van Laarem oraz Loopstrą [20]. Pierwsze zastosowanie tej metody zostało opublikowane przez Loopstrę oraz Rietvelda już w 1969 [21].

4.2. Opis wykonanych czynności



Rysunek 4.1: Zrzuty ekranu z programu JANA2006, który służy m.in. do analizy metodą Rietvela. Na pierwszym obrazku znajduje się cały dyfraktogram, taki jak na rys 2.1, wraz z linią obliczoną na podstawie modelu. Na drugim obrazku jest powiększenie największego refleksu. Na dole obu obrazków znajduje się linia pokazująca różnicę między modelem a zmierzoną wartością. Oba wykresy są dla pomiarów $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w temperaturze 1073 K.

Do analizy Rietvela w obecnej pracy wykorzystano program JANA2006 [22]. Analizę przeprowadzono dla wyników z każdej temperatury. Zaczęto od wykonania analizy Rietvela, przy założeniu struktury heksagonalnej. Przyjęto wtedy następujące wartości stałych sieci: $a = b = 5.088\text{\AA}$, $c = 13.851\text{\AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ oraz $z = 0.1447$ i $x = 0.3062$ (wartości pasujące do tablicy 4.1, opisują one położenia atomów w komórce elementarnej). Następnie na podstawie tak uzyskanych stałych sieci obliczono stałe sieci pseudojednoskośnej na podstawie wzorów ([23] i [24]):

$$a_m^0 = \sqrt{\frac{1}{3}(a_h^0)^2 + \frac{4}{9}(c_h^0)^2} \quad (4.4)$$

$$b_m^0 = a_h^0 \quad (4.5)$$

$$c_m^0 = c_h^0 \quad (4.6)$$

$$\beta_m^0 = \arccos\left(\frac{-2c_h^0}{\sqrt{3(a_h^0)^2 + 4(c_h^0)^2}}\right) \quad (4.7)$$

Przyjęto tutaj, że dolne indeksy h , lub m oznaczają stałe sieci w układzie odpowiednio heksagonalnym (ang. hexagonal), lub jednoskośnym (ang. monoclinic), a 0, lub 1 u góry oznaczają wartości pochodzące z dopasowań, odpowiednio heksagonalnego, lub jednoskośnego. Tak więc wartości wyznaczone we wzorach (4.4)-(4.7), są wartościami pochodzącymi z dopasowań w układzie heksagonalnym (0) oraz są stałymi sieci dla układu jednoskośnego (m).

Następnie wykonywano dopasowanie jednoskośne, na podstawie obliczonych stałych sieci pseudojednoskośnych. W tym dopasowaniu obliczono pozycje atomów na podstawie wartości z i x uzyskanych w dopasowaniu heksagonalnym i na podstawie wzorów w tabelce 4.1 obliczono nowe pozycje atomów, które przyjęto za dokładne, tj. nie były one dopasowywane.

Atom	R $\bar{3}c$		C2/c	
Fe	12c	(0,0,z)	8f	(0,0,z)
O	18e	(x,0,1/4)	8f	(-3/2x,-1/2x,-x+1/4)
O	18e	(-x,-x,1/4)	4e	(0,x,1/4)

Tablica 4.1: Położenia jonów Fe^{3+} i O^{2-} w komórce elementarnej $\alpha-Fe_2O_3$ w układzie trygonalnym (kolumna R $\bar{3}c$) i jednoskośnym (kolumna C2/c). W wyniku złamania symetrii pozycja tlenu rozszczepia się na dwie osobne. Wartości x i z w obu kolumnach są sobie równe.

Jak widać w tablicy 4.1, pozycje atomów tlenu ulegają rozszczepieniu pod wpływem zmniejszenia symetrii. Na podstawie uzyskanych w ten sposób stałych sieci jednoskośnych i wzorów odwrotnych do (4.4)-(4.7), można obliczyć stałe pseudoheksagonalne:

$$a_h^1 = \sqrt{\frac{9}{4} (a_m^1)^2 + \frac{1}{4} (b_m^1)^2 + (c_m^1)^2 + 3a_m^1 c_m^1 \cos(\beta_m^1)} \quad (4.8)$$

$$b_h^1 = a_h^1 \quad (4.9)$$

$$c_h^1 = c_m^1 \quad (4.10)$$

$$\cos(\alpha_h^1) = \left\{ \frac{\frac{3}{2} a_m^1 c_m^1 \cos(\beta_m^1) + (c_m^1)^2}{c_m^1 \sqrt{\frac{9}{4} (a_m^1)^2 + \frac{1}{4} (b_m^1)^2 + (c_m^1)^2 + 3a_m^1 c_m^1 \cos(\beta_m^1)}} \right\} \quad (4.11)$$

$$\cos(\beta_h^1) = \left\{ \frac{-\frac{3}{2} a_m^1 c_m^1 \cos(\beta_m^1) - (c_m^1)^2}{c_m^1 \sqrt{\frac{9}{4} (a_m^1)^2 + \frac{1}{4} (b_m^1)^2 + (c_m^1)^2 + 3a_m^1 c_m^1 \cos(\beta_m^1)}} \right\} \quad (4.12)$$

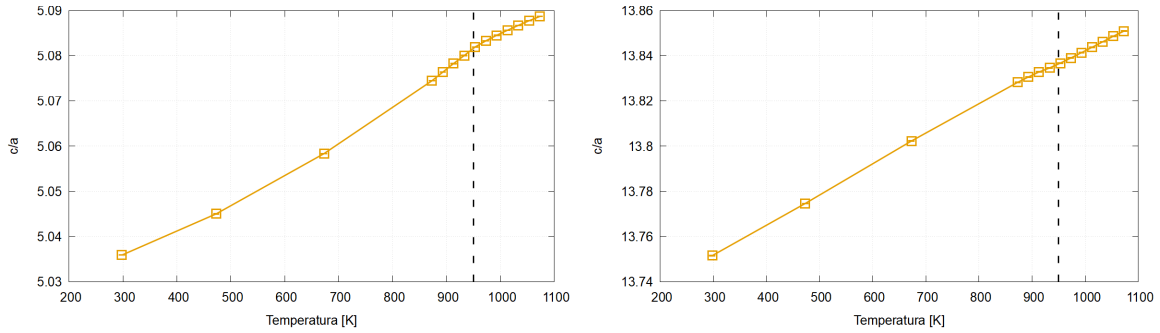
$$\cos(\gamma_h^1) = \left\{ \frac{-\frac{9}{4} (a_m^1)^2 + \frac{1}{4} (b_m^1)^2 - (c_m^1)^2 - 3a_m^1 c_m^1 \cos(\beta_m^1)}{\frac{9}{4} (a_m^1)^2 + \frac{1}{4} (b_m^1)^2 + (c_m^1)^2 + 3a_m^1 c_m^1 \cos(\beta_m^1)} \right\} \quad (4.13)$$

W ten sposób uzyskaliśmy 4 różne rodziny stałych sieci: a_h^0 (heksagonalne uzyskane w dopasowaniu heksagonalnym), a_m^0 (pseudojednoskośne, uzyskane w dopasowaniu heksagonalnym, wzory (4.4)-(4.7)), a_m^1 (jednoskośne, uzyskane w dopasowaniu jednoskośnym) i a_h^1 (pseudoheksagonalne, uzyskane w dopasowaniu jednoskośnym, wzory (4.8)-(4.13)). Pozwala to na ilościowe wyznaczenie mikroodkształceń sieci krystalicznej. Poprzez policzenie względnej różnicy stałych sieci pomiędzy układem heksagonalnym a_h^0 i pseudoheksagonalnym a_h^1 (lub jednoskośnym (a_m^1) i pseudojednoskośnym (a_m^0)), można wyznaczyć względne odkształcenia sieci od struktury heksagonalnej (jednoskośnej).

W analizie Rietvela, w przeciwieństwie do analizy wielomianami Stephensa, brano pod uwagę punkty pomiarowe w temperaturach 873-933 K (w których występowały problemy techniczne podczas pomiarów), ponieważ analiza Rietvela zapewniała dobrą statystykę dla tych parametrów, jednak jak się później okazało, efekty gorszej statystyki będą wciąż widoczne.

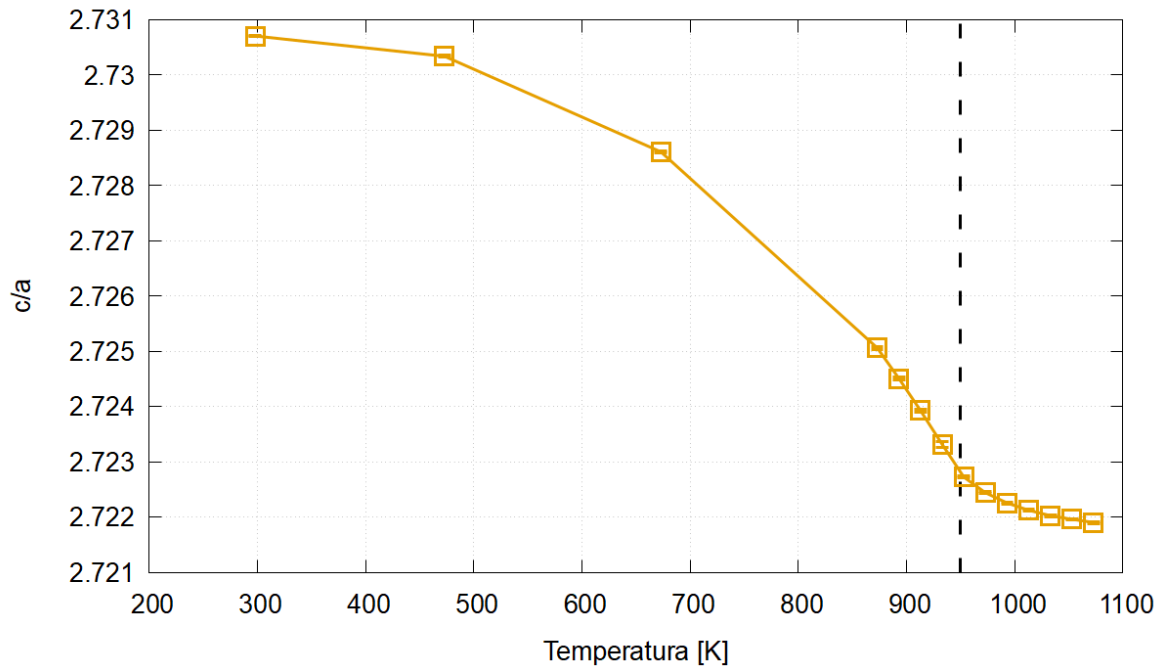
Założono, że wszystkie piki mają kształt pseudo-Voigta. Podczas analizy, do szerokości pików użyto jedynie wyrazów GW i LY (ze wzorów (4.1) i (4.2)). Zrobiono tak, ponieważ gdy do analizy wykorzystywano wszystkie wyrazy szerokościowe, okazywało się, że pozostałe wyrazy były bardzo małe i ich niepewność była większa niż one same. W trakcie analizy okazało się również, że standardowy sposób szacowania tła nie był wystarczający, więc zwiększono dokładność. Ten problem wynikał najprawdopodobniej z 'górkę' widocznej w małych kątach m.in. na obrazku 2.1.

4.3. Wyniki



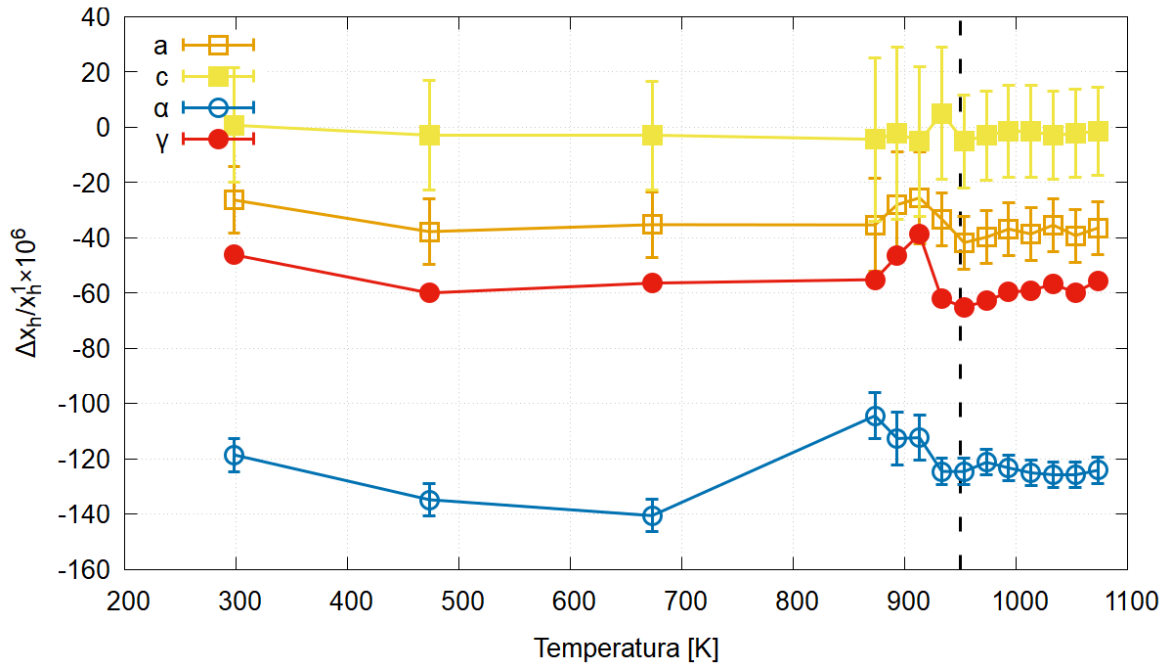
Rysunek 4.2: Wykresy przedstawiające wartości parametrów a_h^0 i c_h^0 w zależności od temperatury.

Na wykresie 4.2 przedstawione są wartości stałych sieci heksagonalnych a i c w zależności od temperatury. Jak widać, oba parametry zmieniają się w różny sposób pod wpływem temperatury, co podpowiada, aby zbadać zależność ich stosunku od temperatury:



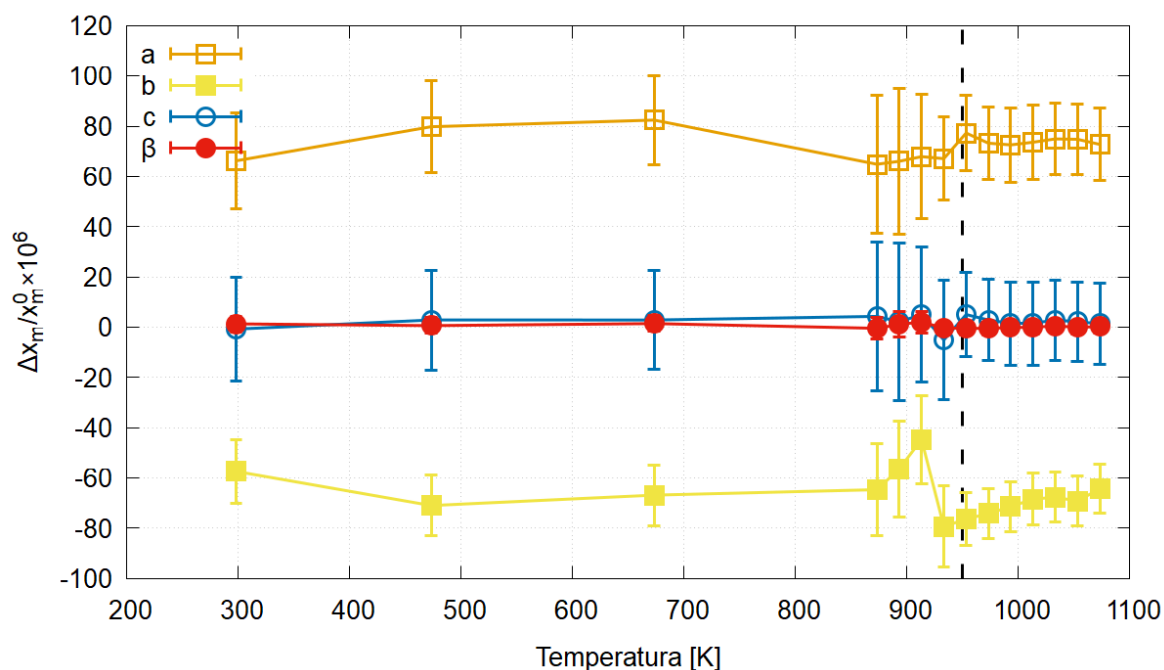
Rysunek 4.3: Wykres przedstawiający zależność stosunku c_h^0/a_h^0 w zależności od temperatury.

Jak widać z powyższego wykresu 4.3 stosunek stałych sieci a i c zmienia się wraz z temperaturą. W pobliżu temperatury Néela (950 K – kreskowana linia na obrazku), występuje pewien punkt przegięcia, który jest prawdopodobnie efektem magnetycznego przejścia fazowego w tej temperaturze.



Rysunek 4.4: Wykres mikroodkształceń heksagonalnych struktury krystalicznej hematytu. Niepewności wartości mikroodkształceń parametru a zostały zmniejszone stokrotnie w celu zwiększenia czytelności wykresu.

Na rysunku 4.4 przedstawiony jest wykres heksagonalnych mikroodkształceń struktury krystalicznej hematytu, czyli różnica między stałą sieci heksagonalną, a pseudoheksagonalną, podzielona przez stałą pseudoheksagonalną. Jak widać najsilniejsze odkształcenia występują dla parametrów kątowych $\alpha = \beta$ i γ . W szczególności dla parametru γ niepewność odkształceń jest bardzo mała, co pozwala z dużą pewnością mówić o odkształceniach w tym parametrze. Niestety niepewność odkształceń dla parametru a jest bardzo duża i wynosi ok. 1200 (na wykresie jest 100 razy mniejsza, aby zwiększyć czytelność wykresu), przy wartości odkształceń ok. 30, co nie pozwala mówić wiele o odkształceniach długości, jednak to właśnie kąt jest najważniejszym parametrem przy redukcji symetrii, długości mają drugorzędne znaczenie. Warto zwrócić również uwagę na niewielką zmienność parametrów wraz z temperaturą, z wyjątkiem pewnego uskoku w temperaturach 873-933 K. Ten uskok jest prawdopodobnie spowodowany, dużo gorszą statystyką w tych 4 temperaturach, która wynika z problemów technicznych, które wystąpiły podczas wykonywania eksperymentu. Fakt gorszej statystyki tych punktów potwierdza również większa niepewność wszystkich parametrów właśnie w tych temperaturach. Można również zauważyć, że odkształcenia parametru c są bardzo małe, jednak jest to bardzo łatwo wyjaśnić, mianowicie we wzorach zamiany układu współrzędnych (4.4)-(4.7) ten parametr jest w pewien sposób wyróżniony, tj. jest on identyczny w obu układach.



Rysunek 4.5: Wykres mikroodkształceń jednoskośnych struktury krystalicznej hematytu.

Rysunek 4.5 przedstawia bardzo podobny wykres, wykonany jednak dla parametrów jednoskośnych i pseudojednoskośnych. Tutaj również można zauważyć niewielką zmienność odkształceń wraz z temperaturą oraz bardzo niewielkie odkształcenia parametru c , jednak tym razem parametr kątowy β również nie ma prawie żadnych odkształceń. Pozostałe dwa parametry, czyli a i b doświadczają bardzo podobnych do siebie wartościowo odkształceń, jednak o przeciwnym znaku. Oba te odkształcenia są znacznie większe niż ich niepewności. Na tym wykresie również występują uskoki w temperaturach 873-933 K, jednak również prawdopodobnie są one wynikiem gorszej statystyki w tych temperaturach.

Z analizy mikroodkształceń można również oszacować, jak bardzo struktura odchyłona jest od trygonalnej. Kąt γ zamiast wynosić 120° wynosi $120.007 \pm 0.00003^\circ$ (z bardzo słabą, lub brakiem zależności od temperatury). Pozostałe stałe sieci, mianowicie a , b i c , są bardzo zbliżone do wartości z układu trygonalnego, z tym że o stałych $a \approx b$, a c z dużym prawdopodobieństwem wynosi tyle ile w układzie trygonalnym.

Rozdział 5

Podsumowanie

Przypuszczenia dotyczące jednoskośnej symetrii struktury hematytu, wynikające z różnych zjawisk magnetycznych, są potwierdzane przez powyższe analizy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Analiza z użyciem wielomianów Stephensa pokazuje, że wielomian antysymetryczny ma znaczący wpływ na szerokości obserwowanych refleksów. Interesujący również jest fakt, że wkłady poszczególnych wielomianów nie zmieniają się znacznie z temperaturą, co pozwala na wyciągnięcie dwóch wniosków. Po pierwsze, że temperatura ma niewielki wpływ na symetrię struktury hematytu, a po drugie, że najważniejszy wkład w zmiany struktury, ma wzrost krystalitów, nie tak jak przypuszczano anizotropowe odkształcenia. Analiza Rietvelda potwierdza powyższe wnioski oraz pozwala oszacować, że kąt γ w hematycie, zamiast wynosić 120° , wynosi $120.007 \pm 0.00003^\circ$. Oszacowana niepewność jest oczywiście dużo mniejsza niż odkształcenie.

Bibliografia

- [1] C. Shull, W. Strauser, and E. Wollan. Neutron diffraction by paramagnetic and antiferromagnetic substances. *Physical Review*, 83:333, 1951.
- [2] A. H. Morrish. *Canted Antiferromagnetism: Hematite*. World Scientific, Singapore, 1994.
- [3] F. J. Morin. Magnetic Susceptibility of $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ with Added Titanium. *Phys. Rev.*, 78:819–820, 1950.
- [4] J. K. Srivastava and R. P. Sharma. Magnetic dilution effects on morin phase transition in hematite. *physica status solidi (b)*, 49:135–146, 1972.
- [5] J.Z. Liu. Morin transition in hematite doped with iridium ions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 54-57:901–902, 1986.
- [6] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *Journal of physics and chemistry of solids*, 4:241–255, 1958.
- [7] P. Fabrykiewicz, M. Stekiel, I. Sosnowska, and R. Przeniosło. Deformations of the $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ rhombohedral lattice across the Néel temperature. *Acta Crystallographica Section B*, 73:27–32, 2017.
- [8] R. Przeniosło, I. Sosnowska, M. Stekiel, D. Wardecki, A. Fitch, and J. B. Jasiński. Monoclinic deformation of the crystal lattice of hematite $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$. *Physica B: Condensed Matter*, 449:72–76, 2014.
- [9] A. Fitch. The high resolution powder diffraction beam line at esrf. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109:133–142, 2004.
- [10] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71, 1969.
- [11] P. W. Stephens. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 32:281–289, 1999.
- [12] N. C. Popa. The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement. *Journal of Applied Crystallography*, 31:176–180, 1998.
- [13] T. Ungár and A. Borbély. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis. *Applied Physics Letters*, 69:3173–3175, 1996.

- [14] Th. de Keijser, E. J. Mittemeijer, and H. C. F. Rozendaal. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 16(3):309–316, Jun 1983.
- [15] G. K. Williamson and W. H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1:22–31, 1953.
- [16] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal. Winplotr: a windows tool for powder diffraction pattern analysis. In *Materials Science Forum*, volume 378, pages 118–123. Transtec Publications; 1999, 2001.
- [17] T. Williams, C. Kelley, and many others. Gnuplot 5.4: an interactive plotting program. <http://gnuplot.sourceforge.net/>, 2021.
- [18] IUCr. *International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*. International Tables for Crystallography. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2nd edition edition, 1992.
- [19] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8 edition, 2004.
- [20] B. van Laar and H. Schenk. The development of powder profile refinement at the Reactor Centre Netherlands at Petten. *Acta Crystallographica Section A*, 74:88–92, 2018.
- [21] B. O. Loopstra and H. M. Rietveld. The structure of some alkaline-earth metal uranates. *Acta Crystallographica Section B*, 25:787–791, 1969.
- [22] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus. Crystallographic Computing System JANA2006: General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 229:345–352, 2014.
- [23] I. Sosnowska, R. Przeniosło, A. Palewicz, D. Wardecki, and A. Fitch. Monoclinic Deformation of Crystal Lattice of Bulk α -BiFeO₃: High Resolution Synchrotron Radiation Studies. *Journal of the Physical Society of Japan*, 81:044604, 2012.
- [24] M. Stękiel, R. Przeniosło, I. Sosnowska, A. Fitch, J. B. Jasiński, J. A. Lussier, and M. Bieringer. Lack of a threefold rotation axis in α -Fe₂O₃ and α -Cr₂O₃ crystals. *Acta Crystallographica Section B*, 71:203–208, 2015.