

Uniwersytet Warszawski
Wydział Fizyki

Rozprawa doktorska

**Weryfikacja symetrii sieci krystalicznej
i magnetycznej wybranych materiałów**

Piotr Fabrykiewicz

Promotor

prof. dr hab. Radosław Przeniosło
Zakład Struktury Materii Skondensowanej
Instytut Fizyki Doświadczalnej

Warszawa, 14 kwietnia 2021

Moim rodzicom

Podziękowania

Dla:

- prof. Radosława Przeniosło za troskliwą opiekę nad moją pracą i ukazanie mi piękna symetrii kryształów,
- prof. Izabeli Sosnowskiej za okazane wsparcie i niezwykle cenne dyskusje,
- dra Dariusza Wardeckiego, dra hab. Wojciecha A. Sławińskiego, dra hab. Nevilla Goznaleza Szwackiego i dra Michała Stękiela za współpracę,
- dra François Fauth (ALBA-CELLS) za wsparcie i wspólne pomiary dyfrakcji promieniowania synchrotronowego oraz liczne zdalne eksperymenty,
- dr Emmanuelle Suard (ILL) oraz dr Helen Y. Playford (ISIS) za pomoc w pomiarach dyfrakcji neutronów,
- dra Thomasa Kellera (MLZ) za wspólne eksperymenty i opiekę podczas mojego stażu w MLZ Garching,
- dra Deana Keeble (Diamond) za pomiary dyfrakcji promieniowania synchrotronowego,
- prof. Dariusza Oleszaka (Inżynieria Materiałowa PW), Pana Grzegorza Kapronia i dra hab. Sławomira Ilnickiego (Geologia UW) za pomoc w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej,
- prof. Daniela Guaya (INRS, Montreal) za udostępnienie swoich proszkowych dyfraktogramów β -PbO₂,
- Pana Roberta Stasiaka (XIV LO im. St. Staszica w Warszawie) za ukazanie mi piękna fizyki,
- społeczności Uniwersytetu Warszawskiego, a w szczególności Wydziału Fizyki za umożliwienie mi rozwijania zainteresowań,
- projektu Kartezjusz za poszerzenie horyzontów i wsparcie finansowe.

Streszczenie

Prowadzono badania dyfrakcyjne wybranych tlenków metali przejściowych: M_2O_3 (z rodziny związków o trygonalnej strukturze korundu), tlenku $\beta\text{-MnO}_2$ i fluorku MnF_2 (z rodziny związków o tetragonalnej strukturze rutylu) oraz chromu, tj. metalu o strukturze regularnej typu bcc. Motywacją do podjęcia tych badań były zaobserwowane w literaturze niezgodności między symetrią struktury krystalicznej a symetrią opisującą własności magnetyczne w/w materiałów. W przypadku $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ zaobserwowane uporządkowanie momentów magnetycznych jonów Fe^{3+} typu antyferromagnetycznego ze słabą składową ferromagnetyczną nie jest dozwolone w symetrii trygonalnej. Dla $\beta\text{-MnO}_2$ występowanie modulowanego uporządkowania momentów magnetycznych jonów Mn^{4+} typu helisy jest także zabronione w symetrii tetragonalnej. Z kolei w chromie modulowane uporządkowanie momentów magnetycznych typu fali gęstości spinowej jest także zabronione w symetrii regularnej.

Badania eksperymentalne w/w materiałów oraz kilku tlenków innych metali, np. Cr_2O_3 , V_2O_3 , Al_2O_3 , Ti_2O_3 , $\beta\text{-PbO}_2$, były prowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji promieniowania synchrotronowego oraz dyfrakcji neutronów termicznych. Badania te prowadzono w szerokim zakresie temperatur zarówno poniżej jak i powyżej temperatury Néela. Badania dyfrakcji prowadzono we współpracy z instytutem ALBA-CELLS w Barcelonie, European Synchrotron Radiation Facility w Grenoble oraz Diamond Light Source w Chilton koło Oxfordu. Z kolei pomiary dyfrakcji neutronów były prowadzone przy reaktorach w Helmholtz-Zentrum Berlin, w Institute Laue Langevin w Grenoble oraz przy źródle spallacyjnym ISIS w Chilton koło Oxfordu.

Do opisu symetrii struktur magnetycznych nie-modulowanych zastosowano formalizm magnetycznych grup przestrzennych a dla struktur modulowanych formalizm magnetycznych grup superprzestrzennych. Spolszczony termin grupy superprzestrzenne (z ang. *superspace groups*) dotyczy opisu trójwymiarowej sieci krystalicznej z dodaniem czwartego wymiaru, a współrzędna w czwartym wymiarze to faza modulacji. Dzięki serii precyzyjnych eksperymentów dla w/w materiałów oraz niestandardowej interpretacji danych w oparciu o formalizm magnetycznych grup przestrzennych i superprzestrzennych wyznaczono podstawowe parametry sieci krystalicznej oraz wybrano grupy magnetyczne opisujące dla kil-

ku substancji symetrię sieci krystalicznej jak i symetrię zjawisk magnetycznych. Dla związków M_2O_3 typu korundu oraz dla chromu stwierdzono, że optymalna jest symetria jednoskośna, natomiast dla związków MX_2 typu rutylu, symetria rombowa.

Abstract

English title: Verification of the crystal lattice and magnetic symmetry of selected materials

Diffraction studies of the crystal structure of selected M_2O_3 oxides (with trigonal corundum-type structure), MO_2 oxides (with tetragonal rutile-type structure) and chromium metal (with cubic bcc-type structure) were performed. The motivation for such studies was based on the disagreement between the symmetry of the observed magnetic phenomena and the symmetry assigned to the crystal structure. In α - Fe_2O_3 the antiferromagnetic ordering of Fe^{3+} magnetic moments with weak ferromagnetic contributions is forbidden in trigonal symmetry. For β - MnO_2 the observed helical type modulated magnetic ordering of Mn^{4+} magnetic moments is also forbidden in tetragonal symmetry. The spin density wave ordering observed in chromium is not permitted in cubic symmetry.

Experimental studies of the aforementioned materials together with some other oxides, e.g. Cr_2O_3 , V_2O_3 , Al_2O_3 , Ti_2O_3 , β - PbO_2 , were done by using X-ray diffraction, synchrotron radiation diffraction and thermal neutron scattering. Measurements were performed at different temperatures, both below and above the Néel temperature. Synchrotron radiation diffraction studies were done by using beamlines at ALBA-CELLS in Barcelona, the European Synchrotron Radiation Facility in Grenoble and the Diamond Light Source in Chilton near Oxford. Neutron diffraction studies were performed at the reactor sources in Helmholtz-Zentrum Berlin and the Institut Laue Langevin in Grenoble as well as the spallation neutron source ISIS in Chilton near Oxford. The description of non-modulated and modulated magnetic structures was done by using the formalism of magnetic space groups and superspace groups, respectively. The expression superspace groups is related to a four dimensional description of a three dimensional lattice with the modulation phase assigned to the coordinate along the fourth dimension.

A set of precise diffraction experiments together with non-standard analysis procedures provided information about the lattice parameters of the materials under study. The analysis based on the magnetic space groups and magnetic superspace groups provided a unified description with one common symmetry group for both magnetic phenomena and the crystal structure. For corundum-

type M_2O_3 oxides and for chromium the optimal symmetry is monoclinic, while for rutile-type MnX_2 compounds the optimal symmetry is orthorhombic.

Spis treści

Wprowadzenie	1
1 Metody eksperymentalne i analizy danych	7
1.1 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, synchrotronowego i neutronów	7
1.2 Model poszerzania pików dyfrakcyjnych wg Stephensa	22
1.3 Udokładnianie parametrów struktury - metoda Rietvelda	25
1.4 Szczegóły techniczne przeprowadzonych eksperymentów dyfrakcyjnych	27
2 Symetria materiałów M_2O_3 o strukturze korundu	31
2.1 Udokładnienia trygonalnej struktury o wysokiej symetrii dla związków M_2O_3 metodą Rietvelda	34
2.2 Analiza poszerzenia pików braggowskich w tlenkach M_2O_3	37
2.3 Udokładnienia jednoskośnej struktury o niskiej symetrii dla związków M_2O_3 metodą Rietvelda	42
3 Symetria materiałów MX_2 o strukturze rutylu	53
3.1 Analiza poszerzenia pików braggowskich w związkach MX_2	57
3.2 Udokładnienia struktury związków MX_2 o wysokiej i niskiej symetrii metodą Rietvelda	65
3.3 Analiza struktury magnetycznej β - MnO_2	72
4 Symetria chromu	77
4.1 Udokładnienie struktury chromu o wysokiej i niskiej symetrii metodą Rietvelda	79
4.2 Opis modulacji magnetycznych w ramach symetrii jednoskośnej	84

5	Klasyfikacja uporządkowań magnetycznych bez modulacji	89
5.1	Mod magnetyczny z położeniami oraz bez położen atomów	92
5.2	Nowa kolejność wypisu magnetycznych grup punktowych	94
5.3	Mody magnetyczne bez położen - opis przy pomocy magnetycz- nych grup punktowych	96
5.4	Zjawiska powiązane z analizą symetrii magnetycznej	101
5.5	Kolinearne mody FM oraz AFM	101
5.6	Niekolinearne mody magnetyczne	104
5.6.1	Słaby ferromagnetyzm	104
5.6.2	Ciągła reorientacja spinu	104
5.7	Zastosowania klasyfikacji magnetycznych grup przestrzennych . .	106
6	Klasyfikacja modulowanych uporządkowań magnetycznych typu helisy i cyklidy	111
6.1	Magnetyczne grupy superprzestrzenne	113
6.2	Niewspółmiernie modulowane struktury magnetyczne typu helisa i cyklida	115
6.3	Operacje symetrii kompatybilne z modulacją typu helisy lub typu cyklidy	118
6.4	Grupy kompatybilne z modulacją typu helisy lub typu cyklidy .	121
	Podsumowanie	127
	Bibliografia	131

Wprowadzenie

W prezentowanej rozprawie opisane są badania dyfrakcyjne wybranych tlenków metali przejściowych: M_2O_3 (rodzina związków o strukturze typu korundu), tlenków MO_2 i fluorku MnF_2 (rodzina związków o strukturze typu rutylu) oraz chromu, tj. metalu o strukturze regularnej typu bcc. Motywacją do podjęcia tych badań były zaobserwowane w literaturze niezgodności między symetrią struktury krystalicznej a symetrią opisującą własności magnetyczne w/w materiałów. W rozprawie stosowane będą terminy wysoka symetria, tj. symetria przy której często występują w/w niezgodności (dobrze znana na początku badań) oraz niższa symetria przy której zwykle niezgodności te już nie występują. Symetria ta będzie celem poszukiwań.

Pierwszym z badanych materiałów był hematyt: $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, w którym występuje niekolinearne uporządkowanie antyferromagnetyczne momentów magnetycznych jonów żelaza. Materiał ten cechuje również mały moment ferromagnetyczny (tzw. *canted antiferromagnetic ordering with weak ferromagnetism*) [1, 2]. W $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ zachodzi zjawisko spontanicznej ciągłej reorientacji momentów magnetycznych wraz z temperaturą [3]. Istnienie słabej składowej ferromagnetycznej w kierunku poprzecznym do osi heksagonalnej [001] jest zabronione w symetrii opisanej przez trygonalną grupę przestrzenną $R\bar{3}c$ (przypisaną powszechnie do struktury krystalicznej $\alpha\text{-Fe}_2O_3$). Również zjawisko ciągłej reorientacji momentów magnetycznych jest zabronione w układzie o symetrii trygonalnej. Powyższe obserwacje motywują do postawienia hipotezy o prawdopodobnie niższej symetrii układu. Podjęto więc badania struktury krystalicznej polikryształów $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ przy pomocy precyzyjnych metod dyfrakcyjnych. Podjęto też badania dyfrakcyjne kilku izostrukturnalnych tlenków: Cr_2O_3 , który wykazuje sprzężenie magneto-elektryczne [4] oraz V_2O_3 wykazującego przejście typu metal-izolator [5]. Prowadzono też badania dyfrakcyjne dla dwóch tlenków z tej rodziny nie zawierających w swym

składzie jonów magnetycznych, tj. dla Al_2O_3 oraz Ti_2O_3 [6], aby powiązać obserwowane zmiany symetrii tych związków z obecnością lub brakiem uporządkowania magnetycznego.

Drugą rodziną związków, którą badano w pracy, była rodzina związków typu rutylu. W rodzinie tej wybrano: tlenek manganu, $\beta\text{-MnO}_2$ oraz fluorek manganu, MnF_2 . $\beta\text{-MnO}_2$ wykazuje modulowaną strukturę magnetyczną typu helisy [7]. Tego rodzaju struktura modulowana jest zabroniona w symetrii opisanej przez tetragonalną grupę przestrzenną $P4_2/mnm$, tak więc można postawić hipotezę, o oczekiwanej niższej symetrii $\beta\text{-MnO}_2$. Natomiast MnF_2 jest kolinearnym antyferromagnetykiem z momentami równoległymi do osi szczególnej [001]. Taką kolinearną strukturę magnetyczną jest dozwolona w symetrii tetragonalnej (opisanej grupą $P4_2/mnm$). Powszechnie przyjęta tetragonalna symetria sieci krystalicznej MnF_2 jest niesprzeczna z obserwowanym uporządkowaniem magnetycznym. Dla uzupełnienia informacji przeprowadzono też badania dyfrakcyjne izo-strukturalnego związku $\beta\text{-PbO}_2$ nie zawierającego jonów magnetycznych.

Prowadzono także badania symetrii polikrystalicznego chromu który wykazuje uporządkowanie modulowane typu fali gęstości spinowej [8, 9]. Charakter tego uporządkowania zmienia się z temperaturą, od poprzecznej fali gęstości spinowej do podłużnej fali gęstości spinowej [9]. Analiza magnetycznych grup superprzestrzennych pokazuje, że obserwowana fala gęstości spinowej też nie jest możliwa w układzie regularnym, przypisywanym powszechnie strukturze chromu. Podjęto zatem badania dyfrakcyjne symetrii struktury krystalicznej chromu.

Badania eksperymentalne w/w materiałów były prowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej, promieniowania synchrotronowego oraz neutronów termicznych. Badania prowadzono w szerokim zakresie temperatur zarówno poniżej jak i powyżej temperatury Néela. Badania dyfrakcji prowadzono we współpracy z instytutem ALBA-CELLS w Barcelonie, European Synchrotron Radiation Facility w Grenoble oraz Diamond Light Source w Chilton koło Oxfordu. Z kolei pomiary dyfrakcji neutronów były prowadzone przy reaktorach w Helmholtz Zentrum Berlin, w Institute Laue Langevin w Grenoble oraz przy źródle spallacyjnym ISIS w Chilton koło Oxfordu.

Do opisu symetrii [10] struktur magnetycznych nie-modulowanych zastosowano formalizm magnetycznych grup przestrzennych wprowadzony w latach 50-tych

[11, 12, 13, 14]. Pierwsze doniesienia o tym formalizmie były zbyt fragmentaryczne aby podjąć systematyczne badania dla wielu rodzin materiałów. Badania takie stały się możliwe dopiero w ostatnich latach, po udostępnieniu Tablic Magnetycznych Grup Przestrzennych [15] oraz baz danych z zestawieniami magnetycznych grup przestrzennych jak np. [16, 17]. Do opisu symetrii modulowanych struktur magnetycznych zastosowano formalizm tzw. magnetycznych grup superprzestrzennych [18, 19]. Spolszczony termin grupy superprzestrzenne (z ang. *super-space groups*) dotyczy opisu trójwymiarowej sieci krystalicznej z dodaniem czwartego wymiaru, a współrzędna w czwartym wymiarze to faza modulacji. Pierwsze doniesienia na temat magnetycznych grup superprzestrzennych pojawiły się na przełomie lat 70-tych i 80-tych [18] ale i tu, początkowe informacje były zbyt fragmentaryczne aby prowadzić systematyczne badania. Dostępne były wówczas zestawienia struktur magnetycznych np. [20, 21], ale w formie książkowej, które tylko w nieznacznym stopniu ułatwiały poszukiwania np. podobnych do siebie struktur. Badania wielu materiałów stały się możliwe dopiero w ostatnich latach, po udostępnieniu Tablic grup superprzestrzennych (niemagnetycznych) [22] oraz baz danych z zestawieniami magnetycznych grup superprzestrzennych jak np. [16, 23] oraz baz danych struktur magnetycznych [24, 25].

Dzięki serii precyzyjnych eksperymentów dla w/w materiałów oraz niestandardowej interpretacji danych w oparciu o formalizm magnetycznych grup przestrzennych i superprzestrzennych wyznaczono dla kilku substancji podstawowe parametry sieci krystalicznej oraz wybrano grupy opisujące symetrię sieci krystalicznej jak i symetrię zjawisk magnetycznych.

Publikacje autora, na podstawie których powstała niniejsza rozprawa:

1. **"Helical and cycloidal incommensurate magnetic ordering: crystal symmetry analysis",**
P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska
Acta Cryst. A **77** (2021) 160-172.
<https://doi.org/10.1107/S205327332100111X>
2. **"Orthorhombic symmetry and anisotropic properties of β -PbO₂",**
P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, N. Gonzalez Szwacki, I. Sosnowska,
E. Suard and F. Fauth
Phys. Rev. B **103** (2021) 064109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.064109>
3. **"Verification of the de Wolff hypothesis concerning the symmetry of β -MnO₂",**
P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, F. Fauth and D. Oleszak,
Acta Cryst. A **75** (2019) 889-901.
<https://doi.org/10.1107/S2053273319013408>
4. **"Positive and negative monoclinic deformation of corundum-type trigonal crystal structures of M₂O₃ metal oxides",**
P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska and F. Fauth,
Acta Cryst. B **74** (2018) 660-672.
<https://doi.org/10.1107/S2052520618014968>
5. **"Crystallite size effect on the monoclinic deformation of the bcc crystal structure of chromium",**
R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz, I. Sosnowska, D. Wardecki, W.A. Sławiński,
H.Y. Playford, R. Hempelmann and M. Bukowski,
Physica B **530** (2018) 183-190.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.10.086>

6. "Crystal symmetry aspects of materials with magnetic spin re-orientation",
R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz and I. Sosnowska,
Acta Cryst. A **74** (2018) 705-708.
<https://doi.org/10.1107/S2053273318012822>

7. "Deformations of the α -Fe₂O₃ rhombohedral lattice across the Néel temperature",
P. Fabrykiewicz, M. Stękiel, I. Sosnowska and R. Przeniosło,
Acta Cryst. B **73** (2017) 27-32.
<https://doi.org/10.1107/S2052520616017935>

8. "Magnetic modes compatible with the symmetry of crystals"
(w recenzji),
P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło and I. Sosnowska, *Acta Cryst. A*.

* * *

Pozostałe publikacje autora:

9. "Neutron Larmor Diffraction on powder samples",
T. Keller, P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska and B. Keimer,
J. Appl. Cryst. **53** (2020) 88-98.
<https://doi.org/10.1107/S160057671901611X>

10. "Monoclinic deformation of calcite crystals at ambient conditions",
R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz and I. Sosnowska,
Physica B **496** (2016) 49-56.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.05.002>

11. "Distortion of the crystal structure of MnO at ambient conditions",
P. Fabrykiewicz and R. Przeniosło,
Physica B **489** (2016) 56-62.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.01.035>

Rozdział 1

Metody eksperymentalne i analizy danych

W tym rozdziale opisano metody eksperymentalne: dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego, dyfrakcję neutronów oraz metody analizy danych dyfrakcyjnych: udokładnienia metodą Rietvelda, analiza szerokości pików przy pomocy modelu anizotropowego poszerzenia pików, a także formalizm magnetycznych i niemagnetycznych grup punktowych i przestrzennych. Opisano również szczegóły techniczne przeprowadzonych eksperymentów dyfrakcyjnych.

1.1 Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, synchrotronowego i neutronów

Prawo Braggów

Prawo Braggów [26] wiąże odległość międzypłaszczyznową d w kryształach z długością fali padającego promieniowania oraz kątem pod którym obserwowane jest maksimum dyfrakcyjne. Rozważamy dyfrakcję równoległej wiązki promieni rentgenowskich lub fal materii (np. neutronów) o długości fali λ od dwóch sąsiednich warstw atomowych opisanych wskaźnikami Millera hkl . Dwie warstwy oddalone od siebie o odległość d są schematycznie pokazane na rysunku 1.1. Niebieskimi liniami oznaczono wiązkę padającą i ugiętą, które obydwie tworzą z płaszczy-

znami atomowymi kąt θ . Wówczas kąt między wiązką padającą a ugiętą równy jest 2θ . Warunek aby promienie miały tę samą fazę w trzech punktach połączonych czerwonymi odcinkami (oznaczającymi czoło fali) wymusza aby zmiana fazy na dwóch odcinkach o łącznej długości $2\delta = 2d \sin \theta$ (patrz rysunek 1.1a) była równa całkowitej wielokrotności długości fali λ . Tę całkowitą liczbę oznacza się jako n i nazywa rzędem ugięcia, stąd otrzymujemy ostatecznie prawo Braggów:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (1.1)$$

gdzie odległość międzypłaszczyznowa d odpowiada rodzinie płaszczyzn oznaczanej wskaźnikami (hkl).

Zamiast mówić o n -tym rzędzie ugięcia od rodziny płaszczyzn (hkl) wprowadza się równoważnie pierwszy rząd ugięcia od rodziny wirtualnych płaszczyzn ($h'k'l'$), gdzie $h'=n \cdot h$, $k'=n \cdot k$, $l'=n \cdot l$, dla których odległość międzypłaszczyznowa wynosi $d_{h'k'l'} = \frac{d_{hkl}}{n}$. Wtedy prawo Braggów przyjmuje postać, która będzie używana w niniejszej pracy:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}. \quad (1.2)$$

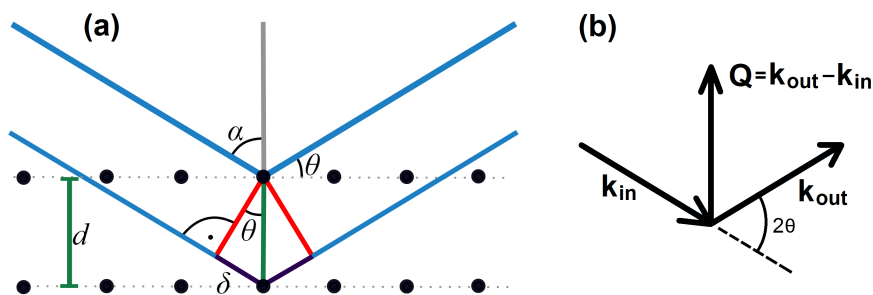
Miarą długości i odległości stosowaną w niniejszej rozprawie będzie angstrom oznaczany jako Å. Jeden angstrom jest równy jednej dziesiątej nanometra, $1\text{Å} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$.

Różnicę między wektorem falowym wiązki ugiętej $\mathbf{k}_{\text{out}}$ i wektorem falowym wiązki padającej $\mathbf{k}_{\text{in}}$ nazywamy wektorem rozpraszania $\mathbf{Q}$:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_{\text{out}} - \mathbf{k}_{\text{in}}, \quad (1.3)$$

co zostało przedstawione na Rys 1.1b. W obecnej pracy stosowana będzie definicja wektora falowego $\mathbf{k} = (1/\lambda)\mathbf{e}_k$, gdzie $\mathbf{e}_k$ oznacza jednostkowy wektor w kierunku rozchodzenia się fali. Długość wektora rozpraszania Q_{hkl} można powiązać z kątem rozproszenia $2\theta_{hkl}$, długością fali λ i odległością międzypłaszczyznową d_{hkl} za pomocą wzoru:

$$Q_{hkl} = \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (1.4)$$



Rysunek 1.1: (a) Schemat ilustrujący prawo Braggów. Czarnymi kółkami zaznaczono atomy. Niebieskie linie symbolizują promienie padające i rozproszone. (b) Definicja wektora rozpraszania $\mathbf{Q}$.

źródło: https://pl.wikipedia.org/wiki/Prawo_Bragga

Dyfrakcja proszkowa

Rysunek 1.2 przedstawia schematycznie zjawisko dyfrakcji proszkowej. Równoległa wiązka promieniowania o długości fali λ oświetla próbkę składającą się z wielu krystalitów tj. niewielkich kryształów. Można wstępnie założyć, że statystycznie żadna orientacja krystalitów nie jest wyróżniona (ale poszczególne kierunki w ramach poszczególnych krystalitów mogą być wyróżnione), więc jeśli w badanym materiale istnieją płaszczyzny sieciowe odległe od siebie o d_1 to istnieją tak zorientowane krystality, że promienie padające na nie spełniają prawo Braggów dla $2\theta_1$ (wzór (1.2)):

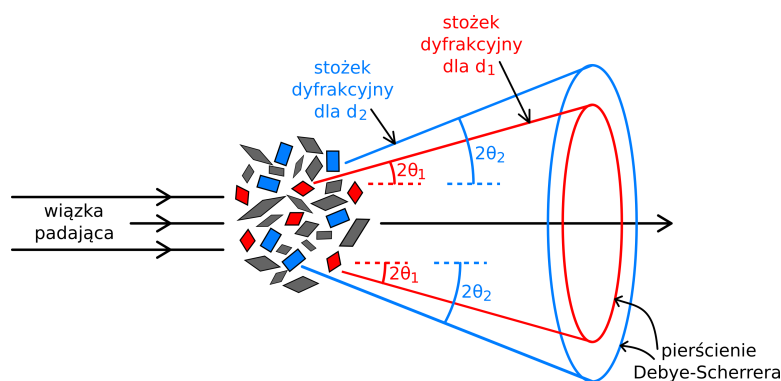
$$2\theta_1 = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d_1} \right). \quad (1.5)$$

Dla odległości międzypłaszczyznowej $d_2 \neq d_1$ istnieją w próbce inne krystality, które także spełniają prawo Braggów dla $2\theta_2 \neq 2\theta_1$:

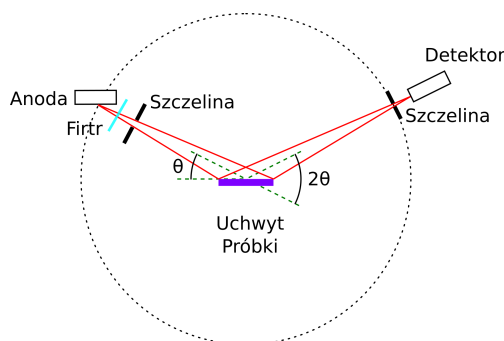
$$2\theta_2 = 2 \arcsin \left(\frac{\lambda}{2d_2} \right). \quad (1.6)$$

Krystality spełniające warunek Braggów mogą być obrócone o dowolny kąt wokół osi wyznaczonej przez wiązkę padającą poprzez co promienie rozproszone tworzą tzw. stożek dyfrakcyjny, a w płaszczyźnie prostopadłej do tej osi powstają tzw. pierścienie Debye'a-Scherrera co pokazano na rysunku 1.2.

Pomiar polega na rejestrowaniu rozproszonego promieniowania dla wybranego zakresu kąta rozproszenia 2θ przez przemieszczenie detektora w poprzek stożków dyfrakcyjnych. Z pomiaru uzyskuje się tzw. obraz dyfrakcyjny (dyfraktogram) czyli wykres liczby zliczeń detektora (natężenie) w funkcji kąta rozproszenia 2θ .

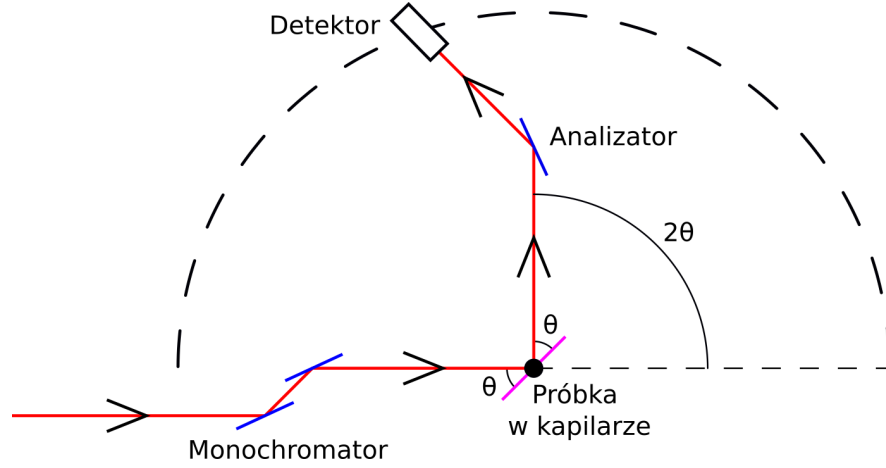


Rysunek 1.2: Schemat ilustrujący ideę pomiaru dyfrakcji polikrystalicznej. Równoległa monochromatyczna wiązka oświetla proszkową próbkę składającą się z wielu krystalitów. Rozproszone promieniowanie tworzy tzw. stożek dyfrakcyjny, a w płaszczyźnie prostopadłej do wiązki padającej powstają pierścienie Debye-Scherrera. według: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>



Rysunek 1.3: Schemat przedstawiający laboratoryjny dyfraktometr rentgenowski w geometrii Bragg-Brentano stosowany do badań próbek proszkowych. według: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst1/optics1.htm>

Każdemu stożkowi dyfrakcyjnemu leżącemu w skanowanym zakresie kąta rozproszenia 2θ odpowiada refleks (pik) braggowski na obrazie dyfrakcyjnym. Możliwe są różne geometrie pomiaru. Jedną z nich jest tzw. geometria Bragg-Brentano stosowana m.in. w laboratoryjnych dyfraktometrach proszkowych przedstawiona schematycznie na rysunku 1.3, w której lampa rentgenowska jest nieruchoma w trakcie pomiaru, a detektor porusza się z dwukrotnie większą prędkością kątową niż próbka. W tej geometrii proszkową próbkę mocuje się do płaskiej powierzchni. Dyfraktometry na liniach światła np. MSPD przy synchrotronie ALBA-CELLS lub ID-22 w ESRF Grenoble mają geometrię optymalną do pomiarów dla próbek w kapilarach, jak pokazano schematycznie na Rys. 1.4. Przykładowy proszkowy obraz dyfrakcyjny dla Al_2O_3 uzyskany metodą dyfrakcji promieniowania synchrotronowego o długości fali $0.6191 \text{ \AA}$ zmierzony na linii MSPD został przedstawiony



Rysunek 1.4: Schemat przedstawiający geometrię linii MSPD synchrotronu ALBA.

na Rys. 1.5. Struktura krystaliczna wybranych tlenków M_2O_3 (w tym Al_2O_3) została opisana w drugim rozdziale niniejszej rozprawy.

Natężenie refleksów braggowskich dla dyfrakcji promieni X oraz dla rozpraszania jądrowego neutronów

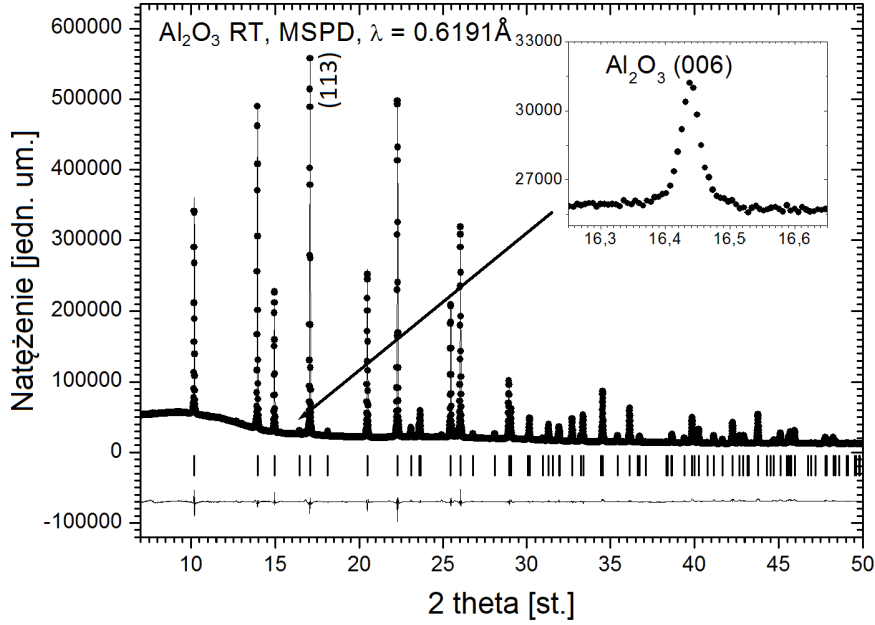
Natężenie refleksu braggowskiego I_{hkl} obserwowanego w proszkowym pomiarze dyfrakcyjnym w geometrii Bragg-Brentano (rysunek 1.3) można opisać następującą formułą [28]:

$$I_{hkl} = jPLA|F_{hkl}|^2, \quad (1.7)$$

gdzie: „j” oznacza krotność refleksu, „P” - czynnik polaryzacyjny, „L” - czynnik Lorentza, „A” - funkcję opisującą absorpcję, „ F_{hkl} ” - czynnik struktury.

Jak było dyskutowane wcześniej daną odległość międzypłaszczyznową w kryształach mogą mieć płaszczyzny o różnych wskaźnikach Millera, którym zgodnie ze wzorem Braggów (równanie (1.2)) odpowiada ten sam kąt rozproszenia, a co za tym idzie w dyfrakcji proszkowej rejestrowane są one w takim samym położeniu 2θ . Krotność refleksu „j” jest liczbą tych równoważnych płaszczyzn (hkl).

Czynnik polaryzacyjny „P” zależy od polaryzacji wiązki padającej i geometrii pomiaru. Możliwe są trzy przypadki: (i) $P = \cos^2 2\theta$ dla polaryzacji w płaszczyźnie rozproszenia, (ii) $P = 1$ dla polaryzacji prostopadłej do płaszczyzny rozproszenia, (iii) $P = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ dla niespolaryzowanej wiązki padającej. Dyfraktometry nie są budowane w geometrii zgodnej z pierwszym przypadkiem,



Rysunek 1.5: (według [27]) Dyfraktogram Al₂O₃ (korund) uzyskany metodą dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. W prawym górnym rogu znajduje się powiększony region z relatywnie słabym pikiem (006). Szczegóły zostały opisane w pracy [27].

gdyż wtedy obserwowane piki braggowskie w okolicach $2\theta = 90^\circ$ miałyby zerowe natężenie. Drugi przypadek odpowiada dyfrakcji promieniowania synchrotronowego o liniowej polaryzacji poziomej. Takie ustawienie stosuje się na tzw. linii światła (ang. *beamline*) np. MSPD w ALBA-CELLS oraz ID22 w ESRF Grenoble. Trzeci przypadek odpowiada laboratoryjnym dyfraktometrom, w których lampy rentgenowskie emitują niespolaryzowane promieniowanie.

Czynnik Lorentza $L \propto \frac{1}{\sin 2\theta} \times \cos \theta \times \frac{1}{\sin 2\theta} \propto \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ uwzględnia trzy poprawki [29]. Pierwszy czynnik $\frac{1}{\sin 2\theta}$ pochodzi od tego, że różne rozproszone promienie $\{hkl\}$ są powiązane z różnymi zakresami $\Delta\theta$, dla których intensywność jest niezerowa. Drugi czynnik $\cos \theta$ pochodzi od tego, że tylko odpowiednio zorientowane krystality dają natężenie w kącie 2θ . Przy wyprowadzaniu tego czynnika zakłada się, że wszystkie orientacje każdego krystalitu w próbce są jednakowo prawdopodobne. Trzeci czynnik $\frac{1}{\sin 2\theta}$ pochodzi od tego, że detektor nie rejestruje intensywności z całych pierścieni Debye-Scherrera, lecz tylko ze skończonego ich wycinka.

Zgodnie z prawem Lamberta-Beera $I = I_0 e^{-\mu t}$ natężenie wiązki padającej I_0 po przebyciu odległości t w ośrodku o współczynniku absorpcji μ zostaje osła-

bione do wartości I . Funkcja absorpcji „A” zależy od geometrii eksperymentu, a jej wartość uzyskuje się za pomocą obliczeń numerycznych na podstawie prawa Lamberta-Beera. Dla geometrii Bragg-Brentano (rysunek 1.3) wartość „A” nie zależy od kąta rozproszenia 2θ . Dla próbki zamkniętej w kapilarze o przekroju kołowym zależność funkcji absorpcji „A” od kąta rozproszenia 2θ została stablicowana w [30].

Czynnik struktury F_{hkl} dla promieni X dany jest następującym równaniem [28, 31]:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j(Q) e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-\frac{1}{4}B_j Q^2}, \quad (1.8)$$

natomiast dla neutronów [32]:

$$F_{hkl} = \sum_j b_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} e^{-\frac{1}{4}B_j Q^2}. \quad (1.9)$$

Dla opisu rozpraszania promieni X stosuje się atomowy czynnik rozpraszania j-tego atomu (jonu) $f_j(Q)$, a dla opisu rozpraszania neutronów stosuje się długość koherentnego rozpraszania b_j dla danego pierwiastka. Atomowy czynnik rozpraszania $f_j(Q)$ oraz długość koherentnego rozpraszania b_j są miarą tego jak dany atom (jon) rozprasza padające promieniowanie. $f_j(Q)$ jest transformatą Fouriera rozkładu gęstości ładunku w atomie (jonie). Długość koherentnego rozpraszania b_j dla większości izotopów są skatalogowane w [33], natomiast wartości atomowego czynnika rozpraszania $f_j(Q)$ zostały stablicowane w [34]. Dla rozpraszania promieni rentgenowskich wartość $f_j(Q)$ maleje wraz z wektorem rozproszenia, natomiast dla rozpraszania neutronów b_j nie zależy od długości wektora rozproszenia. Atomowe czynniki rozpraszania są dodatnie, natomiast długość koherentnego rozpraszania może być ujemna jak to się dzieje dla np. manganu i tytanu. W powyższych równaniach (1.8), (1.9) suma przebiega po wszystkich atomach (jonach) w komórce elementarnej, x_j , y_j , z_j są współrzędnymi j-tego atomu w komórce elementarnej, a $B_j = 8\pi^2 \langle u_{j\perp}^2 \rangle$, gdzie $\langle u_{j\perp}^2 \rangle$ jest średnim kwadratem przemieszczenia j-tego atomu (jonu) z jego średniego położenia w kierunku prostopadłym do płaszczyzny rozpraszania. Wyrażenie $\exp(-\frac{1}{4}B_j Q^2)$ nazwano czynnikiem Debye’a-Wallera dla j-tego atomu (jonu). Opisuje ono wpływ drgań termicznych i/lub nieporządku w sieci krystalicznej na natężenie pików. Warunki wystąpienia niezerowego natężenia refleksu I_{hkl} zależą od symetrii struktury

krystalicznej [28, 31], warunki te nazywane są regułami wygaszeń [28, 31].

Dodatkowo natężenie pików braggowskich rejestrowanych w proszkowym pomiarze dyfrakcyjnym zależy od czułości detektora, objętości oświetlonej próbki itd. Bezwzględna wartość natężenia pików braggowskich jest trudna do oszacowania, dlatego w większości przypadków do uzyskania informacji o strukturze krystalicznej badanej próbki analizuje się jedynie wzajemne stosunki natężeń refleksów.

Magnetyczna dyfrakcja neutronów

W badaniach struktur magnetycznych stosuje się zwykle metodę dyfrakcji neutronów, która jest czuła na uporządkowanie magnetyczne jonów w kryształach. Dla dyfrakcji niespolaryzowanych neutronów termicznych natężenie refleksów magnetycznych jest opisane formułą [35, 32]:

$$I_{hkl} \propto \{F_m(Q)\}^2 \sum_{\alpha\beta} (\delta_{\alpha\beta} - \hat{Q}_\alpha \hat{Q}_\beta) \sum_{ll'} \langle S_{l'}^\alpha \rangle \langle S_l^\beta \rangle e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{l}-\mathbf{l}')} e^{-\frac{1}{4}B_j Q^2}, \quad (1.10)$$

gdzie α, β oznaczają kierunki x, y, z , natomiast $F_m(Q)$ jest magnetycznym czynnikiem struktury danego jonu, $\hat{Q}_\alpha$ i $\hat{Q}_\beta$ oznaczają składowe jednostkowego wektora równoległego do wektora rozpraszania $\hat{Q} = \mathbf{Q}/|\mathbf{Q}|$ w kierunkach odpowiednio α i β , a $\delta_{\alpha\beta}$ jest deltą Kroneckera. Indeksy l, l' oznaczają jony w magnetycznej komórce elementarnej w położeniach $\mathbf{l}$ oraz $\mathbf{l}'$. $\langle S_l^\beta \rangle$ oznacza średnią wartość momentu magnetycznego w kierunku β dla jonu l .

Ze wzoru (1.10) widać, że dla uporządkowania typu kolinearnego ferromagnetyka lub kolinearnego antyferromagnetyka magnetyczne piki braggowskie można indeksować liczbami całkowitymi (hkl). Natężenie refleksów magnetycznych zależy od relacji między kierunkiem wektora rozpraszania a kierunkami momentów magnetycznych. Na przykład dla uporządkowania ferromagnetycznego natężenie magnetycznych refleksów jest proporcjonalne do kwadratu sinusa kąta między wektorem rozpraszania a kierunkiem momentów magnetycznych. Dla uporządkowania ferromagnetycznego reguły wygaszeń są takie same jak dla rozpraszania jądrowego neutronów, tj. takie same jak dla promieni X. Dla uporządkowania antyferromagnetycznego reguły wygaszeń dla rozpraszania jądrowego i magnetycznego są różne. W niektórych materiałach występują też modulacje magnetyczne

niewspółmierne ze stałymi sieci w postaci np. $M_x(\mathbf{r}) = M_x^0 \cos(2\pi\mathbf{q}\mathbf{r})$, gdzie $\mathbf{r}$ to wektor położenia jonu magnetycznego, a $\mathbf{q}$ wektor modulacji. Piki magnetyczne powstałe dla uporządkowań magnetycznych niewspółmiernie modulowanych nazywamy satelitami, gdyż można je wyindeksować w postaci $(h \pm q_x, k \pm q_y, l \pm q_z)$, gdzie q_x, q_y, q_z są składowymi wektora $\mathbf{q}$, z których przynajmniej jedna nie jest liczbą całkowitą [35, 32].

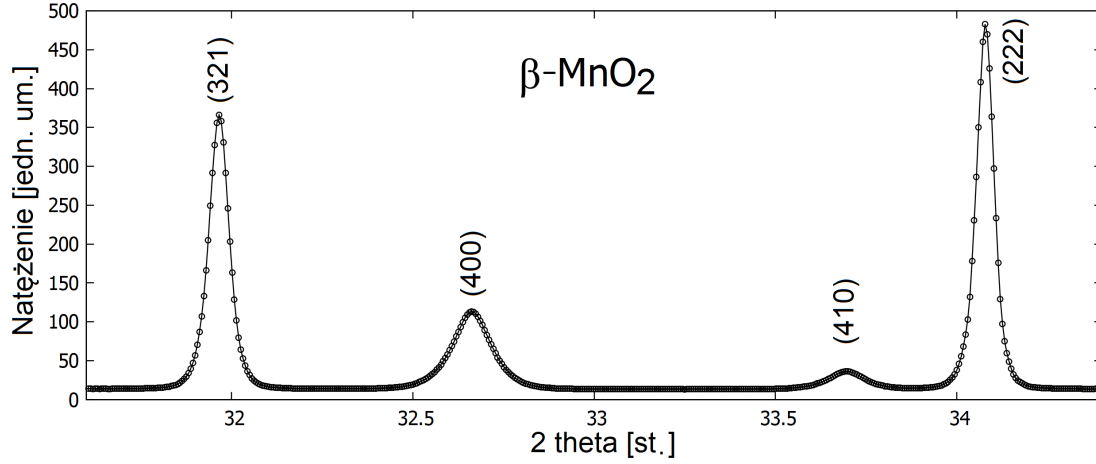
Wzór (1.10) pozwala obliczyć natężenie magnetycznych pików braggowskich dla dowolnej konfiguracji momentów magnetycznych. Każda konfiguracja powinna być opisana za pomocą jednej z magnetycznych grup przestrzennych lub superprzestrzennych. Analiza możliwych konfiguracji momentów magnetycznych (módów) w strukturach niemodulowanych została opisana w piątym rozdziale niniejszej rozprawy, natomiast analiza niewspółmiernych uporządkowań typu helisy i cykloidy została opisana w szóstym rozdziale niniejszej rozprawy.

Informacja zawarta w szerokościach pików braggowskich

We wszystkich substancjach opisanych w niniejszej rozprawie obserwuje się szerokość pików zależną nie tylko od długości wektora rozpraszania, ale też od kombinacji indeksów h, k, l . Na przykład w $\beta\text{-MnO}_2$ piki (hkl) z $h \neq k$ są dużo szersze od pików z $h = k$ (lub z podobnymi wartościami h oraz k), co zostało przedstawione na Rys. 1.6 gdzie widać szerokie piki (400) i (410) oraz wąskie piki (222) i (321). Dla całego zakresu kąтового $31^\circ < 2\theta < 35^\circ$ pokazanego na Rys. 1.6 odległość najbliższych punktów jest stała i wynosi $2\theta_{\text{krok}} = 0.006^\circ$.

Powszechnie przyjętym kryterium dla dyfrakcji pozwalającym stwierdzić symetrię sieci krystalicznej niższą od pierwotnie zakładanej jest obserwacja rozszczepienia pików. Takie rozszczepienie może być trudne do zaobserwowania gdy odstępstwo od nominalnej symetrii sieci krystalicznej jest małe. Gdy rozszczepienie jest mniejsze od szerokości pików to na obrazie dyfrakcyjnym nie obserwuje się dwóch osobnych pików lecz jeden poszerzony pik braggowski.

Wróćmy do Rys. 1.6. Symetria sieci krystalicznej $\beta\text{-MnO}_2$ (typu rutylu) jest opisywana przy pomocy układu tetragonalnego (symetria $\beta\text{-MnO}_2$ została dokładnie opisana w trzecim rozdziale niniejszej rozprawy). Rozważmy rombowa deformację sieci tetragonalnej. Wzór na odległość międzypłaszczyznową d_{hkl} dla



Rysunek 1.6: Fragment proszkowego obrazu dyfrakcyjnego uzyskanego dla próbki β - MnO_2 przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Pokazane zostały tetragonalne wskaźniki. Należy podkreślić anomalną różnicę szerokości przedstawionych pików.

układu tetragonalnego jest dany równaniem [28]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a_t^2} + \frac{l^2}{c_t^2}, \quad (1.11)$$

natomiast dla układu rombowego jest dany równaniem [28]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a_o^2} + \frac{k^2}{b_o^2} + \frac{l^2}{c_o^2}, \quad (1.12)$$

gdzie a_t oraz c_t oznaczają tetragonalne stałe sieci, natomiast a_o , b_o oraz c_o oznaczają rombowe stałe sieci. W strukturze tetragonalnej dwie rodziny płaszczyzn (400), (040) mają taką samą odległość międzypłaszczyznową i co za tym idzie piki pochodzące od dyfrakcji na nich mają takie samo położenie 2θ na dyfraktogramie. Te same rodziny płaszczyzn w strukturze rombowej mają dwie różne odległości międzypłaszczyznowe. Z drugiej strony każda z czterech rodzin płaszczyzn (222), $(\bar{2}22)$, $(2\bar{2}2)$, $(2\bar{2}\bar{2})$ ma taką samą odległość międzypłaszczyznową zarówno w ramach symetrii tetragonalnej jak i rombowej. Zgodnie z prawem Braggów [równanie (1.2)] oznacza to, że dla struktury tetragonalnej na dyfraktogramie obserwujemy pojedyncze piki (400) oraz (222), natomiast dla struktury rombowej pik (222) wciąż będzie pojedynczym pikiem natomiast pik (400) rozszczepi się na dwa piki o różnym położeniu 2θ : (400) oraz (040). Dla małej deformacji, tj. małej różnicy $b_o - a_o$ mamy $c_t \approx c_o$ oraz $\frac{a_o + b_o}{2} \approx a_t$, co powoduje, że na dyfraktogramie

nie zaobserwujemy rozszczepienia pików (400) tylko jeden pik, który będzie szerszy od pików (222). Przy takiej deformacji pików ($h0l$) będą lokalnie najszersze, pików (hhl) będą lokalnie najwęższe, natomiast pików o innych wskaźnikach (hkl) (np. pik (321) na Rys. (1.6)) też będą miały pośrednie wartości szerokości.

Według Leinewebera [36] selektywna zależność szerokości pików braggowskich ze względu na wskaźniki h , k , l może być interpretowana na dwa sposoby: (i) przez użycie modelu anizotropowego poszerzenia pików w ramach modelu struktury o wysokiej symetrii (patrz sekcja „Model poszerzania pików dyfrakcyjnych wg Stephensa”) lub (ii) przez założenie modelu struktury o niskiej symetrii. Obydwa podejścia dają podobną zależność szerokości pików od wskaźników h , k , l i powinny prowadzić do podobnych współczynników dopasowania w udokładnieniach metodą Rietvelda (patrz sekcja „Udokładnianie struktury - metoda Rietvelda”) [36]. W artykułach [37, 27] zostało pokazane, dla specyficznych deformacji tlenków M_2O_3 [27] (patrz drugi rozdział niniejszej rozprawy) oraz związków MX_2 [37] (patrz trzeci rozdział niniejszej rozprawy), że obydwa modele są zgodne, tj. że z modelu anizotropowego poszerzenia pików w ramach wysokiej symetrii wynika, że w polikrystalicznej próbce istnieje znacząca liczba krystalitów, które mają niską symetrię. Artykuł [36] zawiera konkluzję: „*Wyniki udokładnień dla obydwu metod powinny być uważnie rozważone wraz z możliwie dostępnymi dodatkowymi informacjami (np. wynikami obliczeń z zasad pierwszych) w celu wysnucia właściwej konkluzji dotyczącej prawdziwej symetrii badanego materiału.*”¹. Zgodnie z tym aby potwierdzić niższą symetrię badanych materiałów w dalszych rozdziałach niniejszej rozprawy została również przeanalizowana symetria ich uporządkowania magnetycznego, a także przejścia fazowe zachodzące w wysokim ciśnieniu. Dla β - PbO_2 zostały także przeprowadzone obliczenia z zasad pierwszych [38].

Zastanówmy się również nad innymi możliwymi źródłami poszerzenia pików braggowskich. Źródła poszerzenia można podzielić na dwie kategorie: (i) poszerzenie instrumentalne oraz (ii) poszerzenie spowodowane morfologią próbki.

Poszerzenie instrumentalne pików braggowskich wynika z właściwości dyfraktometru. Wynika ono z takich faktów jak: (i) wiązka padająca na próbkę nie

¹tłumaczenie własne, w oryginale: ”The refinement results for both possibilities should be carefully considered in combination with possibly available additional information (e.g. results of first-principles calculations) to arrive at adequate conclusions concerning the true symmetry of the material under investigation.”

jest idealnie monochromatyczna (ma skończoną szerokość widmową); (ii) źródło promieniowania ma skończone fizyczne rozmiary; (iii) kryształy monochromatora oraz analizatora nie są idealne; (iv) szczeliny formujące wiązki padającą i ugiętą mają skończone fizyczne rozmiary; (v) rozpraszają różne obszary próbki, także te, które są położone poza centrum dyfraktometru.

Poszerzenie spowodowane procesem dyfrakcji na próbce wynika ze struktury krystalicznej oraz mikrostruktury badanego materiału. W prawie Braggów jedyną wielkością związaną z próbką jest odległość międzypłaszczyznowa d_{hkl} . Rozrzut jej wartości można interpretować jako odkształcenie wewnętrzne kryształitów (ang. *microstrain*) w próbce jest pierwszym źródłem tego poszerzenia. Drugim, są defekty sieci krystalicznej, które powodują że atomy w próbce nie tworzą idealnych płaszczyzn. Trzecim jest fakt, że kryształy mają skończone rozmiary.

Wyznaczanie wkładu do szerokości pików braggowskich w procesie dyfrakcji promieniowania na próbce

Interesujący pod względem badania właściwości materiału jest wkład do szerokości pików braggowskich pochodzący od próbki $I_{\text{próbka}}(2\theta)$, który jest niemożliwy do bezpośredniego zmierzenia, gdyż zawsze jest spleciony z wkładem instrumentalnym $I_{\text{instrument}}(2\theta)$. Rejestrowane w eksperymencie natężenie $I(2\theta)$ wynosi [28]:

$$I(2\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{instrument}}(\psi) I_{\text{próbka}}(2\theta - \psi) d\psi, \quad (1.13)$$

gdzie ψ jest zmienną całkowania. Przy założeniu, że zarówno wkład instrumentalny jak i wkład od próbki są opisywane (znormalizowanymi do jednostkowej całki) rozkładami Gaussa:

$$G_{\Gamma}(x) = 2\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \frac{1}{\Gamma} \exp \left[-\ln(2) \cdot \left(\frac{2x}{\Gamma} \right)^2 \right] \quad (1.14)$$

o szerokości w połowie wysokości (ang. *Full Width at Half Maximum* - FWHM) równym odpowiednio $\Gamma = \Gamma_{\text{instrument}}$ i $\Gamma = \Gamma_{\text{próbka}}$ kształt pików na dyfraktogramie jest gaussowski o szerokości $\Gamma = \Gamma_{\text{całkowity}}$ spełniającej równanie:

$$\Gamma_{\text{całkowity}}^2 = \Gamma_{\text{instrument}}^2 + \Gamma_{\text{próbka}}^2. \quad (\text{Gauss}) \quad (1.15)$$

Przy założeniu, że zarówno wkład instrumentalny jak i wkład od próbki są opisywane (znormalizowanymi do jednostkowej całki) rozkładami Lorentza:

$$L_{\Gamma}(x) = \frac{2}{\pi\Gamma} \frac{1}{1 + \left(\frac{2x}{\Gamma}\right)^2} \quad (1.16)$$

o FWHM równym odpowiednio $\Gamma = \Gamma_{\text{instrument}}$ i $\Gamma = \Gamma_{\text{próbka}}$ kształt pików na dyfraktoqramie jest lorentzowski o szerokości $\Gamma = \Gamma_{\text{całkowity}}$ spełniającej równanie:

$$\Gamma_{\text{całkowity}} = \Gamma_{\text{instrument}} + \Gamma_{\text{próbka}}. \quad (\text{Lorentz}) \quad (1.17)$$

Inne funkcje mogą splatać się w bardziej złożony sposób, tak że funkcja wynikowa nie przypomina ani funkcji Lorentza ani funkcji Gaussa. Dekonwolucja (odwrotna procedura do splotu polegająca na odzyskaniu jednej ze splatanych funkcji kiedy znana jest druga z nich oraz funkcja opisująca ich spłot) jest trudna do przeprowadzenia dla danych doświadczalnych zawierających fluktuacje statystyczne.

Powszechnie przyjętym opisem matematycznym kształtu pików braggowskiego jest spłot funkcji Gaussa i Lorentza znany jako funkcja Voigta. Biorąc funkcję Gaussa (wzór (1.14)) i funkcję Lorentza (wzór (1.16)) o FWHM odpowiednio Γ_G i Γ_L wycentrowane w kącie rozproszenia $2\theta_0$ definiujemy funkcję Voigta jako:

$$V_{\Gamma_G, \Gamma_L}(2\theta - 2\theta_0) = \int G_{\Gamma_G}(2\theta - 2\theta') L_{\Gamma_L}(2\theta' - 2\theta_0) d(2\theta') \quad (1.18)$$

W pracy [39] zostało udowodnione, że istnieje odpowiedniość między funkcją Voigta, a jej przybliżeniem - funkcją pseudo-Voigta, tj. średnią ważoną funkcji Gaussa (równanie (1.14)) i Lorentza (równanie (1.16)):

$$pV_{\Gamma}(2\theta - 2\theta_0) = \eta L_{\Gamma}(2\theta - 2\theta_0) + (1 - \eta) G_{\Gamma}(2\theta - 2\theta_0); \quad 0 \leq \eta \leq 1, \quad (1.19)$$

gdzie składowa gaussowska i lorentzowska mają taką samą FWHM i jest to zarazem FWHM funkcji pseudo-Voigt. Parametr η mówi o wagach funkcji Gaussa (dla $\eta = 0$: $pV_{\Gamma}(x) = G_{\Gamma}(x)$) i Lorentza (dla $\eta = 1$: $pV_{\Gamma}(x) = L_{\Gamma}(x)$). W obecnej pracy użyto funkcji pseudo-Voigt jako profilu pików w udokładnieniach struktury krystalicznej metodą Rietvela [40] (patrz dalej), ze względu na mniejszą złożoność obliczeniową w porównaniu z funkcją Voigta.

Będziemy oszacowywać wkład do szerokości pików braggowskich od próbki w kilku krokach. Pierwszym z nich jest zmierzenie obrazu dyfrakcyjnego badanego materiału oraz materiału wzorcowego o bardzo dobrej jakości krystalitów takiego jak np. LaB_6 [41] (standardowa referencyjna próbka National Institute of Standards and Technology (NIST)) lub $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ [42]. Drugim jest dopasowanie do poszczególnych pików profilem pseudo-Voigta przy pomocy programu *WinPlotr* [43]. Trzecim jest dopasowanie gładkiej krzywej (w naszym przypadku wielomianu czwartego stopnia) do zależności szerokości pików braggowskich od kąta rozproszenia dla referencyjnego materiału. Czwartym, ostatnim krokiem jest zastosowanie wzoru (1.15) dla badanej próbki gdzie w miejsce $\Gamma_{\text{instrument}}$ wstawia się wartość dopasowanej krzywej uzyskanej w poprzednim kroku.

Zależność szerokości pików braggowskich od kąta rozproszenia

Wzór opisujący zależność szerokości pików braggowskich od kąta rozproszenia dla dyfrakcji neutronów zaproponowali w roku 1958 Cagliotti, Paoletti oraz Ricci [44]:

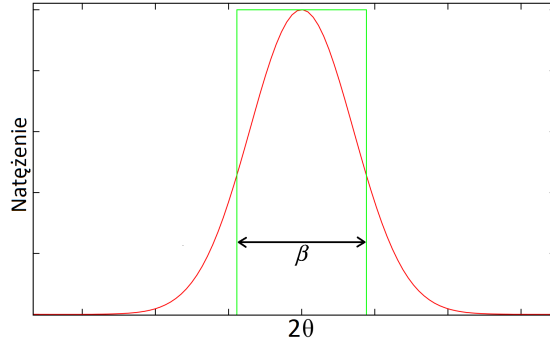
$$\Gamma = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \quad (1.20)$$

gdzie U , V , W są parametrami tak dobieranymi aby otrzymać najlepszą zgodność ze zmierzonymi danymi. Wzór ten dobrze opisuje szerokość pików o kształcie gaussowskim. Uogólnienie tego wzoru m.in. dla dyfrakcji rentgenowskiej na wkłady gaussowski i lorentzowski funkcji Voigt zaproponowali Thompson, Cox oraz Hastings [45]:

$$\Gamma_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \quad (1.21a)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta}, \quad (1.21b)$$

gdzie wkład gaussowski jest opisany równaniem (1.20), natomiast do opisu wkładu lorentzowskiego potrzebne są dodatkowe dwa parametry: X oraz Y . Powyższe wzory dają gładką zależność szerokości pików od kąta rozproszenia, niezależną od wskaźników h , k , l .



Rysunek 1.7: Schematyczne przedstawienie szerokości całkowitej pików β . Jest to szerokość prostokąta mającego takie samo pole i taką samą wartość w maksimum jak pik dyfrakcyjny.

Szerokość całkowita a szerokość połówkowa

Szerokość całkowita β , która jest zdefiniowana jako szerokość prostokąta mającego pole równe polu pod pikiem i wysokość równą maksymalnej wysokości pików:

$$\beta = \frac{(\text{pole pod pikiem})}{(\text{maksymalna liczba zliczeń w danym pikie})}, \quad (1.22)$$

co przedstawiono schematycznie na rysunku 1.7. Szerokość całkowita, β , ma wymiar kąta i jest lepszą od FWHM miarą szerokości m.in. dla pików mających tzw. „długie ogony”. Zastosowane tutaj podejście jest oparte na pracy Williamsona i Halla [46].

Analiza szerokości linii dyfrakcyjnych typu Williamsona-Halla

Analiza szerokości linii dyfrakcyjnych typu Williamsona-Halla [46] pozwala na oszacowanie średniego odkształcenia (ang. *microstrain*) ϵ oraz średniego rozmiaru krystalitów L dla próbki proszkowej na podstawie analizy danych dyfrakcji polikrystalicznej.

Metoda ta zakłada przybliżone formuły na poszerzenie wynikające z rozmiaru ziarna β_L oraz poszerzenie wynikające z odkształceń β_e . Jej podstawą jest obserwacja, że te dwa wkłady zależą w różny sposób od kąta rozproszenia 2θ [46]:

$$\beta_L = \frac{K\lambda}{L \cos \theta}, \quad (1.23)$$

$$\beta_e = C\epsilon \tan \theta, \quad (1.24)$$

gdzie K oraz C oznaczają stałe liczbowe. Pierwsze z tych równań nosi nazwę równania Scherrera [47, 48]. Za [46] zakładamy, że splot tych wkładów daje poszerzenie równe sumie tych poszerzeń:

$$\beta_{\text{próbka}} = \beta_e + \beta_L = C\epsilon \tan \theta + \frac{K\lambda}{L \cos \theta}. \quad (1.25)$$

Po obustronnym pomnożeniu przez $\cos \theta$ otrzymujemy liniową zależność $\beta_{\text{próbka}} \cos \theta$ od $\sin \theta$:

$$\beta_{\text{próbka}} \cos \theta = C\epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L}. \quad (1.26)$$

Na tzw. wykresie Williamsona-Halla przedstawia się $\beta_{\text{próbka}} \cos \theta$ jako funkcję $\sin \theta$. Następnie do punktów na tym wykresie dopasowuje się prostą jak wynika z równania (1.26), której współczynnik nachylenia, $C\epsilon$ jest proporcjonalny do naprężenia, a wyraz wolny $K\lambda/L$ jest odwrotnie proporcjonalny do rozmiaru krystalitów.

1.2 Model poszerzania pików dyfrakcyjnych wg Stephensa

Model anizotropowego poszerzenia pików zaproponowany w [49, 50] zakłada, że poszczególne krystality w próbce mogą mieć dowolną symetrię a jedynie tzw. średnia symetria próbki (patrz dalej) jest identyczna jak tzw. wysoka symetria, którą początkowo przypisujemy (zakładamy) strukturze badanego materiału.

Odległość międzypłaszczyznowa d_{hkl} dla refleksu (hkl) jest opisana wzorem:

$$M_{hkl} := \frac{1}{d_{hkl}^2} = \alpha_1 h^2 + \alpha_2 k^2 + \alpha_3 l^2 + \alpha_4 kl + \alpha_5 hl + \alpha_6 hk, \quad (1.27)$$

gdzie α_i są parametrami metryki sieci odwrotnej. Model anizotropowego poszerzenia pików zakłada, że i -ty krystalit ma swój własny zestaw parametrów α_i , który w ogólności może być różny od $\langle \alpha_i \rangle$, gdzie $\langle \dots \rangle$ oznacza średnią po wszystkich krystalitach w próbce. Zakładając za [49] gaussowski rozkład wartości α_i otrzymujemy wariancję $\sigma^2(M_{hkl})$:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{i,j} C_{ij} \frac{\partial M_{hkl}}{\partial \alpha_i} \frac{\partial M_{hkl}}{\partial \alpha_j}, \quad (1.28)$$

gdzie $C_{ij} = \langle (\alpha_i - \langle \alpha_i \rangle)(\alpha_j - \langle \alpha_j \rangle) \rangle$ oznacza elementy macierzy kowariancji, której wartości diagonalne $C_{ii} = \sigma^2(\alpha_i)$ są wariancjami α_i . Zauważywszy, że $\partial M_{hkl}/\partial \alpha_1 = h^2$, $\partial M_{hkl}/\partial \alpha_4 = kl$, etc. równanie (1.28) można przedstawić w postaci [49]:

$$\sigma^2(M_{hkl}) = \sum_{HKL} S_{HKL} h^H k^K l^L, \quad (1.29)$$

gdzie sumowanie przebiega po nieujemnych liczbach całkowitych H, K, L spełniających warunek $H + K + L = 4$.

W najbardziej ogólnym przypadku (układ trójskośny) istnieje 15 niezależnych parametrów S_{HKL} , podczas gdy elementów kowariancji C_{ij} jest 21 [49]. Wynika to z faktu, że np. C_{23} (korelacja między długościami wektorów sieci odwrotnej $\mathbf{b}^*$ i $\mathbf{c}^*$) oraz C_{44} (wariancja kąta γ^* między nimi) w równaniu (1.28) występują przy $k^2 l^2$ co powoduje, że ich wkłady do S_{220} w równaniu (1.29) się sumują etc.

Łącząc prawo Braggów (1.2) z definicją M_{hkl} (równanie (1.27)) otrzymujemy wzór na anizotropowy wkład do FWHM refleksów braggowskich [49]:

$$\Gamma_A = \sqrt{\sigma^2(M_{hkl})} d_{hkl}^2 \tan \theta. \quad (1.30)$$

Aby zastosować ten formalizm do pików braggowskich opisywanych funkcją Voigta (równanie (1.18)) za [49] wprowadzamy parametr $0 \leq \zeta \leq 1$ pozwalający interpolować między anizotropową szerokością składowej gaussowskiej i lorentzowskiej - rozważamy anizotropowo poszerzoną funkcję Voigta $V_{(1-\zeta)\Gamma_A, \zeta\Gamma_A}(2\theta - 2\theta_0)$ z szerokościami składowych gaussowskiej i lorentzowskiej odpowiednio $(1 - \zeta)\Gamma_A$ oraz $\zeta\Gamma_A$. Prowadzi to do rozszerzonej wersji wzorów (1.21a) oraz (1.21b) [49]:

$$\Gamma_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + (1 - \zeta)^2 \Gamma_A^2(h, k, l)}, \quad (1.31a)$$

$$\Gamma_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} + \zeta \Gamma_A(h, k, l). \quad (1.31b)$$

W dalszej części rozprawy przy opisywaniu wyników eksperymentalnych do szerokości całkowitych pików braggowskich z niezależnego dopasowywania pik po pik (po odjęciu wkładu instrumentalnego) będzie dopasowywana formuła:

$$\beta_{\text{próbka}}(\theta) = \frac{B_0}{\cos \theta} + \left\{ A_0 + \sum_i \left(A_i W_i(h, k, l) \right) d_{hkl}^4 \right\}^{\frac{1}{2}} \tan \theta \quad (1.32)$$

będąca połączeniem równania 1.25 z równaniem 1.30. $W_i(h, k, l)$ są wielomianami czwartego stopnia w indeksach h, k, l zależnymi od układu krystalograficznego. Parametry A_i stojące przy tych wielomianach są proporcjonalne do S_{HKL} i odpowiadają za wkład do szerokości pików wynikający z anizotropowych odkształceń. Pozostałe dwa parametry B_0 i A_0 odpowiadają za wkład do szerokości pików wynikający odpowiednio ze średniego rozmiaru krystalitów i izotropowych odkształceń.

Tylko w najbardziej ogólnym przypadku (układ trójskośny) wszystkie 15 parametrów S_{HKL} (patrz równanie (1.29)) jest niezależnych. Układy o wyższej symetrii narzucają dodatkowe więzy na współczynniki S_{HKL} . W dyfrakcji polikrystalicznej pewne refleksy braggowskie współistnieją w takim samym kącie 2θ , na przykład 48 pików od płaszczyzn: (hkl) , (khl) , (lkh) , $(\bar{h}kl)$ etc. dla kryształów o symetrii regularnej, więc rozumując za Stephensem [49] powinny mieć takie same szerokości. Więzy wynikające z tego warunku są sklasyfikowane w Tabeli 1 w artykule Stephensa [49].

W modelu anizotropowego poszerzenia pików poszczególne krystality nie mają ustalonej symetrii a jedynie znane są średnie $\langle \alpha_i \rangle$ po wszystkich krystalitach. Wartości $\langle \alpha_i \rangle$ są takie jakie powinny być dla założonej wyższej symetrii. Jeśli założyć, że każdy krystalit z osobna ma założoną wyższą symetrię to otrzymamy mocniejsze warunki na parametry S_{HKL} . Dla przykładu w założonej symetrii regularnej zakładamy, że komórka elementarna w każdym krystalicie ma kształt sześcianu lecz różne krystality mogą mieć różne stałe sieci a_c czyli równania $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ oraz $\alpha_4 = \alpha_5 = \alpha_6 = 0$ są spełnione dla każdego krystalitu, a co za tym idzie $C_{11} = C_{22} = C_{33} = C_{12} = C_{13} = C_{23} = \sigma^2(\alpha_1) = \sigma^2\left(\frac{1}{a_c^2}\right)$, z czego wynika, że $2S_{400} = 2S_{040} = 2S_{004} = S_{220} = S_{202} = S_{022} = 2\sigma^2\left(\frac{1}{a_c^2}\right)$. Jeśli dopasowane wartości S_{HKL} nie spełniają w/w równań oznacza to, że w danej próbce istnieją krystality, które mają niższą symetrię sieci krystalicznej niż pierwotnie założona symetria regularna.

1.3 Udokładnianie parametrów struktury - metoda Rietvelda

Udokładnianie parametrów struktury powinno być wykonane dla powszechnie przyjętego modelu opisującego sieć krystaliczną w tzw. wyższej symetrii przy pomocy grupy przestrzennej G_w (indeks „w” od „wyższa”). W przypadku obserwowanych przesłanek świadczących o ewentualnej potrzebie użycia niższej symetrii należy poszukać odpowiedniej grupy przestrzennej G_n (indeks „n” od „niższa”), która jest podgrupą grupy G_w . W poszukiwaniach można użyć np. programów WYCKSPLIT [51] lub SUBGROUPGRAPH [52] w Bilbao Crystallographic Server.

Położenia w kącie rozproszenia 2θ (wzór (1.2)) pików braggowskich na proszkowym obrazie dyfrakcyjnym niosą za sobą informację o wartościach stałych sieci, ich natężenia (wzór (1.7)) o współrzędnych atomów wewnątrz komórki elementarnej, a ich szerokości (wzór (1.25)) o naprężeniach oraz średnim rozmiarze kryształitów. Wczesne podejścia mające prowadzić do rozwiązania struktury krystalicznej badanego materiału na podstawie proszkowego obrazu dyfrakcyjnego bazowały na analizie poszczególnych pików z osobna. Problemem było podejście do częściowo przekrywających się pików, szczególnie w dużych kątach rozproszenia 2θ , gdzie wyznaczenie położenia, natężenia oraz szerokości pików braggowskich na obrazie dyfrakcyjnym obarczone było większym błędem lub wręcz niemożliwe.

Rozwiązanie tego problemu zostało zaproponowane przez Hugo Rietvelda [40] dla rozpraszania neutronów, a potem zostało także użyte dla rozpraszania promieni rentgenowskich i nazwane za nazwiskiem autora metodą Rietvelda. Metoda ta polega na wygenerowaniu teoretycznego obrazu dyfrakcyjnego za pomocą m.in. takich parametrów jak:

- $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ - stałe sieci,
- x_j, y_j, z_j - położenia atomów w komórce elementarnej,
- U, V, W, X, Y - parametry szerokości pików (wzory (1.21a,b)),
- η , etc. - parametry kształtu pików (wzór (1.19)),
- $2\theta_0$ - błąd wyznaczenia zera dyfraktometru,
- współczynnik skali,
- parametry tła,
- czynnik temperaturowy,

a następnie za pomocą metody najmniejszych kwadratów, tak modyfikować powyższe parametry aby otrzymać najmniejszą wartość wyrażenia:

$$\Delta = \sum_{i=1}^N \left(y_i(obs) - \sum_{m=1}^M y_i(calc) \right)^2, \quad (1.33)$$

gdzie i jest indeksem przebiegającym wszystkie punkty na dyfraktogramie (co odpowiada różnym 2θ), $y_i(obs)$ oraz $y_i(calc)$ jest odpowiednio zmierzona oraz wysymulowaną liczbą zliczeń dla i -tego punktu (tj. dla danego kąta 2θ). Suma po m odpowiada za sumowanie po symetrycznie równoważnych refleksach (hkl). N oznacza liczbę punktów na dyfraktogramie, a M oznacza liczbę symetrycznie równoważnych refleksów.

Wartość Δ z równania (1.33) nie jest dobrą miarą jakości dopasowania modelu do zmierzonych danych gdyż jej wartość zależy od liczby punktów doświadczalnych. Istnieją inne współczynniki jakości dopasowania:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2}} \times 100\%, \quad (1.34)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + S}{\sum_i w_i (y_i(obs))^2}} \times 100\%, \quad (1.35)$$

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2, \quad (1.36)$$

gdzie w_i jest wagą przypisaną każdemu punktowi. Waga punktu jest brana jako odwrotność kwadratu błędu wartości tego punktu $w_i = 1/(y_i(błąd))^2$. Dla błędów będących pierwiastkiem z liczby zliczeń otrzymujemy $w_i = 1/y_i(obs)$. N jest liczbą punktów doświadczalnych, P jest liczbą dopasowywanych parametrów, S jest liczbą stałych użytych w dopasowaniu. W praktyce $N \gg P$, $N \gg S$, więc $N - P - S \approx N$. Mniejsze wartości tych współczynników oznaczają lepszą zgodność modelu z danymi doświadczalnymi. Metoda Rietvelda została zaimplementowana w wielu programach komputerowych, m.in. w wykorzystywanym w niniejszej pracy programie Jana2006 [23].

1.4 Szczegóły techniczne przeprowadzonych eksperymentów dyfrakcyjnych

Związki M_2O_3

Pomiary dla związków M_2O_3 [27] zostały przeprowadzone przy pomocy linii BL04-MSPD [53] w synchrotronie ALBA w Cerdanyola del Valles, Hiszpania, przy użyciu długości fali $\lambda = 0.61926 \text{ \AA}$. Proszkowe próbki zostały umieszczone w kapilarach borokrzemowych o średnicy 0.5 mm. Pomiary w temperaturze pokojowej zostały wykonane z próbkami komercyjnymi pięciu wybranych tlenków M_2O_3 o strukturze korundu: Ti_2O_3 (nazwa minerału: tistaryt [54]); V_2O_3 (nazwa minerału: karelianit [55]); Cr_2O_3 (nazwa minerału: eskolait [56]); Al_2O_3 (nazwa minerału: korund [57]) oraz $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ (nazwa minerału: hematyt [58]). Szczegóły techniczne zostały opisane w [27].

Pomiary temperaturowe $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ [59] zostały przeprowadzone przy pomocy linii ID22 [60] przy synchrotronie ESRF w Grenoble, Francja, przy użyciu długości fali $\lambda = 0.40086 \text{ \AA}$ dla wielu wartości temperatury między 300 K, a 1053 K (tj. powyżej $T_N = 950 \text{ K}$).

Kształt poszczególnych pików braggowskich dopasowywany był profilem pseudo-Voigta przy pomocy programu *WinPlotr* [43]. Dyfraktogramy analizowane były przy pomocy metody Rietvelda przy użyciu programu *Jana2006* [23] zakładając strukturę krystaliczną o wysokiej symetrii typu korundu (trygonalna grupa przestrzenna $R\bar{3}c$), a także odkształconą jednoskośną strukturę krystaliczną o niskiej symetrii (jednoskośna grupa przestrzenna $C2/c$). Szczegóły techniczne zostały opisane w [59, 61].

Związki MX_2

Badane były komercyjne proszkowe próbki $\beta\text{-MnO}_2$ (użyte wcześniej w badaniach dyfrakcji neutronów [62, 63]), MnF_2 oraz $\beta\text{-PbO}_2$ (Acros, próbka S1) i $\beta\text{-PbO}_2$ (Alfa-Aesar, próbka S2). Próbki były scharakteryzowane przy użyciu laboratoryjnego dyfraktometru Rigaku MiniFlex II operującego promieniowaniem $Cu K\alpha_1$ i $Cu K\alpha_2$ oraz dyfraktometru rentgenowskiego HZG-4 operującego promieniowaniem $Mo K\alpha_1$ i $Mo K\alpha_2$. Analizowaliśmy także dane proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej dla innej komercyjnej próbki $\beta\text{-PbO}_2$ badanej wcześniej przez in-

ną grupę [64]. Autorzy artykułu [64] użyczyli swoje źródłowe dane dyfrakcyjne otrzymane na dyfraktometrze Bruker AXS Advance (Cu-K α). Tę próbkę β -PbO₂ będziemy nazywać M0.

W tym badaniu zostały użyte proszkowe próbki β -MnO₂ i MnF₂ w formie „as-prepared” oraz proszkowe próbki MnF₂ po mechanicznym rozdrabnianiu. Mielenie proszkowych próbek MnF₂ zostało wykonane przy pomocy młyna planetarnego Pulverisette-6 co opisano w pracy [37]. Po 10, 20, 30, 45, 60 i 75 minutach mielenia niewielka ilość próbki MnF₂ podbierana była do charakteryzacji przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i synchrotronowego.

Pomiary dyfrakcji promieniowania synchrotronowego zostały wykonane przy użyciu linii BL04-MSPD [53] w synchrotronie ALBA w Cerdanyola del Valles, Hiszpania. Pomiary dla β -MnO₂ zostały wykonane pomiędzy 300 K oraz 90 K, tj. zarówno powyżej jak i poniżej temperatury Néela $T_N = 92$ K, natomiast dla MnF₂ pomiędzy 100 K oraz 300 K, tj. powyżej $T_N = 66.7$ K [65] przy użyciu długości fali 0.61878 Å. Wykonano też pomiary dyfrakcji promieniowania synchrotronowego przy użyciu fali o długości 0.44275(4) Å dla β -PbO₂. Próbkę S1 oraz S2 zostały zmierzone w temperaturze 300 K. Dodatkowo próbka β -PbO₂ S1 została zmierzona w temperaturach: od 100 K do 450 K. Pomiary dla próbek β -PbO₂ S2 wykonano przy użyciu fali o długości 0.41359(4) Å w temperaturach od 100 K do 300 K.

Pomiary dyfrakcji neutronów dla β -PbO₂ zostały wykonane przy użyciu instrumentu D2B [66], ILL Grenoble. Długość fali neutronów w D2B wynosiła 1.5946(1) Å. Pomiary zostały przeprowadzone w temperaturach 300 K oraz 100 K. Zostały również przeanalizowane ponownie dane neutronowej proszkowej dyfrakcji na próbkach β -MnO₂ uzyskane przy pomocy dyfraktometru E2 przy reaktorze BER-II (Hahn-Meitner Institute, Berlin) [62].

Chrom

Eksperymenty dla chromu odbyły się przy użyciu następujących próbek: komercyjne polikrystaliczne próbki chromu wyprodukowane przez Riedel (poli-Cr) oraz nanokrystaliczna próbka chromu (nano-Cr2) przygotowana w procesie elektrodopozycji [67].

Struktura krystaliczna i mikrostruktura poli-Cr oraz nano-Cr2 została scha-

rakteryzowana w temperaturze pokojowej przy użyciu wysokorozdzielczej dyfrakcji promieniowania synchrotronowego przy pomocy linii ID31 w ESRF [60] przy długości fali $\lambda = 0.39996 \text{ \AA}$. Pomiary dyfrakcji promieniowania synchrotronowego o wysokiej energii, $\lambda = 0.16167 \text{ \AA}$) były wykonane dla poli-Cr w temperaturze 300 K oraz 473 K przy użyciu instrumentu I15-1@Diamond.

Struktura krystaliczna i uporządkowanie magnetyczne poli-Cr zostało scharakteryzowane przy użyciu dyfrakcji neutronów techniką czasu przelotu przy pomocy instrumentu Polaris w ISIS, spallacyjnym źródle neutronów Wielkiej Brytanii. Eksperyment został przeprowadzony w temperaturach 473 K (faza paramagnetyczna), 150 K (poprzeczna fala gęstości spinowej) oraz 50 K (podłużna fala gęstości spinowej).

Rozdział 2

Symetria materiałów M_2O_3 o strukturze korundu

W tym rozdziale opisano symetrię pięciu tlenków o nominalnej strukturze korundu: Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 i $\alpha\text{-Fe}_2O_3$. Szerokości pików braggowskich z eksperymentu proszkowej dyfrakcji promieniowania synchrotrono-
wego zostały przeanalizowane za pomocą: (i) modelu odkształconej struk-
tury korundu opisanej przy pomocy jednoskośnej grupy przestrzennej $C2/c$
oraz (ii) modelu anizotropowego poszerzenia pików braggowskich. Obydwa
modele dają równoważne wyniki. Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 wykazują tzw. „do-
datnią” deformację jednoskośną, która jest powiązana z możliwym wiąza-
niem metal-metal zasugerowanym przez Goodenough’a (deformacja prowa-
dzi do krótszych odległości między jonami metalu), z drugiej strony Al_2O_3
i $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ wykazują „ujemną” deformację jednoskośną, która prowadzi do
zwiększenia się odległości między jonami metalu. Struktura krystaliczna $\alpha\text{-Fe}_2O_3$
jest jednoskośna zarówno poniżej jak i powyżej temperatury Néela
tj. zarówno w stanie uporządkowanym magnetycznie jak i stanie parama-
gnetycznym. Uporządkowanie magnetyczne $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ może być opisane przy
pomocy magnetycznej grupy przestrzennej $C2/c$, gdzie oś szczególna jest
równoległa do kierunku słabego momentu ferromagnetycznego. Struktura
magnetyczna Cr_2O_3 może być opisana przy pomocy grupy $C2/c'$. Wyniki
opisane w tym podrozdziale zostały opublikowane w artykułach [27, 59].

Motywację do zbadania symetrii struktury krystalicznej tlenków o nominalnej strukturze korundu stanowi hematyt, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Momenty magnetyczne jonów Fe^{3+} w hematycie są ułożone antyferromagnetycznie. Powyżej temperatury 260 K są ułożone prostopadłe do osi c , natomiast poniżej 260 K są ułożone równoległe do osi c .

Zmiana kierunku momentu magnetycznego obserwowana w zakresie kilku stopni w pobliżu 260 K jest ciągłą antyferromagnetyczną reorientacją spinu, którą w przypadku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nazywa się przejściem Morin [3]. Dodatkowo momenty magnetyczne jonów Fe^{3+} nie są ułożone idealnie antyrównoległe, lecz są lekko nachylone do siebie, tworząc w kierunku prostopadłym słaby moment ferromagnetyczny [58].

Zarówno ciągła reorientacja spinu jak i antyferromagnetyzm ze słabym ferromagnetyzmem nie są zgodne z trygonalną symetrią struktury typu korundu. Klasyfikacja modów magnetycznych zaprezentowana w rozdziale piątym niniejszej rozprawy wskazuje, że obecność antyferromagnetyzmu ze słabym momentem ferromagnetycznym wymaga opisu przy użyciu niższej symetrii, co najwyżej rombowej, natomiast ciągła reorientacja spinu wymaga opisu przy użyciu co najwyżej symetrii jednoskośnej.

Teoretyczne podstawy opisu struktury magnetycznej ze składową ferromagnetyczną w $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zostały podane przez Dzyaloshinsky'ego [1] i Moriya [2]. Oddziaływanie Dzyaloshinsky-Moriya pozwoliło opisać strukturę magnetyczną wielu innych materiałów, w tym multiferroików. W szóstym rozdziale porównamy wyniki analizy symetrii uporządkowań magnetycznych typu helisy i cykloidy z modelem odwrotnym do Dzyaloshinsky-Moriya tzw. *inverse DM* [68, 69], który pozwala przewidzieć kierunek polaryzacji elektrycznej.

Cr_2O_3 to jeden z pierwszych materiałów, w których wykryto sprzężenie magnetoelektryczne [4]. Cr_2O_3 ma uporządkowanie antyferromagnetyczne z momentami magnetycznymi wzdłuż osi trójkrotnej [001] [70, 71] ale szczegółowe badania przy użyciu dyfrakcji spolaryzowanych neutronów [72, 73] wskazały na obecność niewielkiej antyferromagnetycznej składowej momentu magnetycznego prostopadłej do osi [001]. Klasyfikacja modów magnetycznych zaprezentowana w rozdziale piątym niniejszej rozprawy wskazuje, że obecność antyferromagnetyzmu wzdłuż osi [001] jest zgodna z symetrią trygonalną, ale kolinearna składowa antyferromagnetyczna momentu magnetycznego w płaszczyźnie (001) nie jest zgodna z symetrią

trygonalną.

Naszą hipotezą badawczą jest to, że symetria $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ oraz Cr_2O_3 w stanie uporządkowanym magnetycznie, tj. poniżej temperatury Néela, jest jednoskośna, natomiast w stanie paramagnetycznym trygonalna o strukturze typu korundu. W badaniach użyto także trzech innych tlenków o strukturze korundu: Al_2O_3 , V_2O_3 , Ti_2O_3 , dla których nie spodziewamy się obniżenia symetrii względem nominalnej struktury.

Korund, Al_2O_3 , nie ma jonów magnetycznych. Jest on jednym z najtwardszych minerałów (9.0 w skali Mohsa). Jego domieszkowane odmiany rubin oraz szafir są cenione w jubilerstwie oraz są stosowane m.in. jako wzorzec kalibracji w wysokich ciśnieniach [74].

V_2O_3 oraz Ti_2O_3 wykazują przejście typu metal-izolator [75]. W przypadku V_2O_3 występuje znaczna zmiana przewodnictwa dla $T = 153$ K stowarzyszona z przemianą fazową. W temperaturze powyżej 153 K (faza metaliczna) V_2O_3 ma strukturę typu korundu [76], natomiast poniżej 153 K (w stanie) izolatora V_2O_3 ma strukturę o symetrii jednoskośnej (grupa $C2/c$) [77]. W przypadku Ti_2O_3 zmiana przewodnictwa następuje w zakresie 400-500 K i ma charakter bardziej rozmyty [75]. Badania strukturalne Ti_2O_3 pokazały, że zarówno poniżej jak i powyżej temperatury przejścia występuje taka sama trygonalna symetria typu korundu [76]. Związki V_2O_3 oraz Ti_2O_3 są uważane za ważne wzorcowe układy, które zostały wszechstronnie przebadane metodami doświadczalnymi a wyniki tych badań służyły do sprawdzania modeli teoretycznych przejścia fazowego typu metal-izolator [78, 79, 80, 81].

2.1 Udokładnienia trygonalnej struktury o wysokiej symetrii dla związków M_2O_3 metodą Rietvelda

Goodenough zaproponował istnienie wiązania metal-metal w Ti_2O_3 , V_2O_3 oraz Cr_2O_3 [82, 83]. Ta hipoteza została zweryfikowana w [76], gdzie autorzy potwierdzili, że odległości M–M są anormalnie małe w porównaniu z efektywnym promieniem jonowym dla tlenków Ti_2O_3 , V_2O_3 oraz Cr_2O_3 , patrz Rys. 5 w [76]. Autorzy pracy [76] podsumowali: „*W rzeczywistości dla każdego typu kąta wiązania wartości dla Ti_2O_3 , V_2O_3 oraz Cr_2O_3 są prawie zawsze większe albo mniejsze niż dla innych składów.*”¹. Z tego powodu Ti_2O_3 , V_2O_3 oraz Cr_2O_3 będziemy nazywać „dodatnio” zdeformowanymi, w przeciwieństwie do Al_2O_3 i $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, które będziemy nazywać „ujemnie” zdeformowanymi.

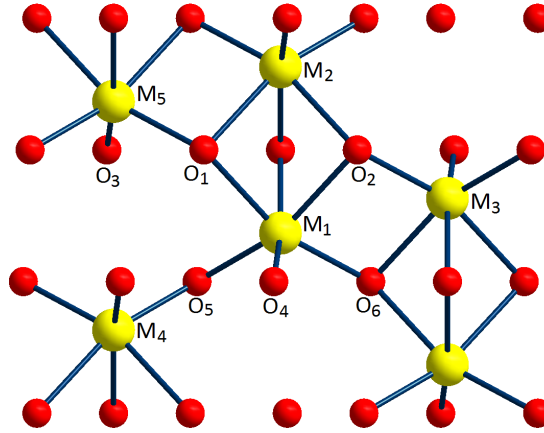
Wykonano eksperymenty dyfrakcji promieniowania synchrotronowego co zostało opisane pod koniec rozdziału pierwszego niniejszej rozprawy. W pierwszym kroku analizy tlenków M_2O_3 zbadano odległości metal-metal w tlenkach M_2O_3 . W tym celu proszkowe obrazy dyfrakcyjne Cr_2O_3 , V_2O_3 , Al_2O_3 , Ti_2O_3 i $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ uzyskane w temperaturze pokojowej przy pomocy dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i synchrotronowego były analizowane przy użyciu metody Rietvelda [40] z użyciem programu *Jana2006* [23]. Została założona trygonalna struktura typu korundu opisana grupą przestrzenną $R\bar{3}c$. Jony metalu i tlenu znajdują się w pozycjach Wyckoffa odpowiednio (12c) oraz (18e) [76] co zostało wyjaśnione w Tabeli 2.1. Udokładnione heksagonalne stałe sieci, a_h^0 oraz c_h^0 , a także parametry położeniowe, $z(M)$ oraz $x(O)$ dla temperatury pokojowej znajdują się w Tabeli 2.3 (w dalszej części tego rozdziału).

W celu weryfikacji hipotezy o wiązaniu metal-metal [82, 83] dla naszych danych niektóre odległości międzyatomowe, a także wybrane kąty wiązań M–O–M oraz O–M–O zostały obliczone na podstawie udokładnionych wartości heksagonalnych stałych sieci a_h^0 i c_h^0 oraz ułamkowych współrzędnych $x(O)$ i $z(M)$ w temperaturze pokojowej (wziętych z Tabeli 2.3). Etykiety jonów M oraz O są takie same jak były użyte w [76], patrz Rys. 2.1. Międzyatomowe odległości M–O i kąty

¹tłumaczenie własne, w oryginale: „*In fact for each type of bond angle the values for Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 are nearly always either larger or smaller than for the other compositions.*”

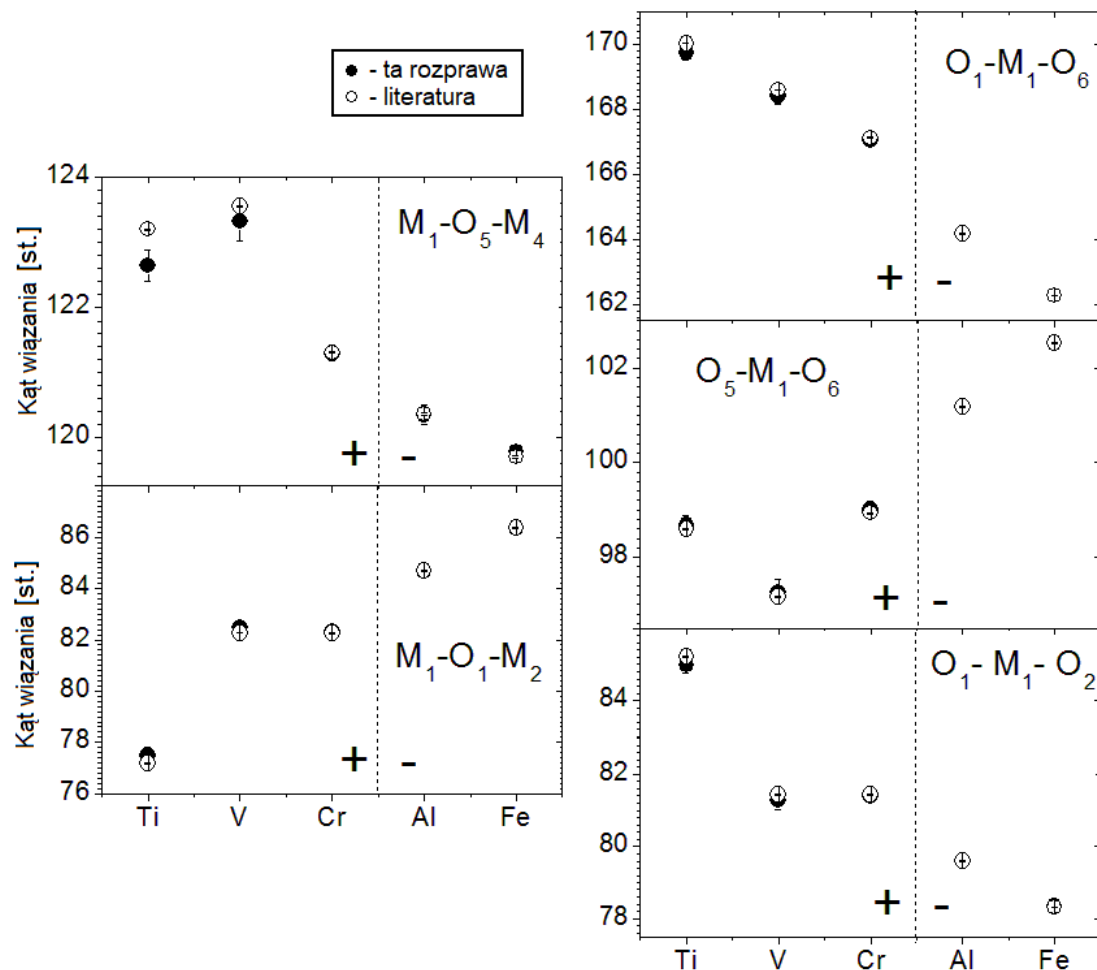
Tabela 2.1: (według [59]) Rozdzielenie pozycji Wyckoffa między grupami przestrzennymi $R\bar{3}c$ (osie heksagonalne) oraz $C2/c$ (osie jednoskośne) dla tlenków M_2O_3 . Współrzędne jednoskośne, $C2/c$ (równoważnie) zostały otrzymane ze współrzędnych romboedrycznych przy użyciu transformacji opisanej równaniami (2.3) (patrz tekst). Ostatnia kolumna pokazuje, które współrzędne są niezależne w jednoskośnej grupie przestrzennej $C2/c$.

Jon	$R\bar{3}c$	$C2/c$ (równoważnie)	$C2/c$ (ogólnie)
M	(12c) $(0, 0, z_0)$	(8f) $(0, 0, z_0)$	$(0, 0, z)$
O	(18e) $(x_0, 0, \frac{1}{4})$	(8f) $(-\frac{3}{2}x_0, -\frac{1}{2}x_0, \frac{1}{4} - x_0)$	(x, y, z)
O	(18e) $(\bar{x}_0, \bar{x}_0, \frac{1}{4})$	(4e) $(0, x_0, \frac{1}{4})$	$(0, y, \frac{1}{4})$



Rysunek 2.1: (według [27]) Struktura typu korundu, M_2O_3 , widziana wzdłuż heksagonalnej osi a [adaptacja Rys. 3 z [76]]. Większe żółte kółka oznaczają jony metalu M , a mniejsze czerwone kółka oznaczają jony tlenu. Etykiety pokazane powyżej są również użyte na Rys. 2.2.

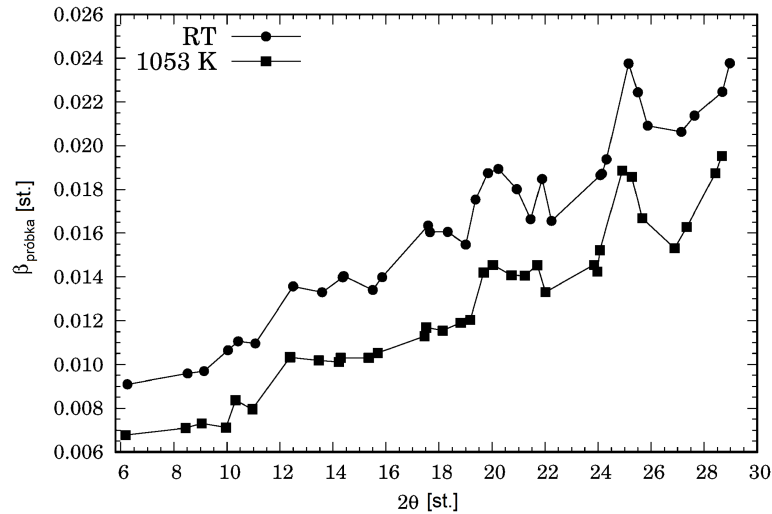
wiązań $M-O-M$ oraz $O-M-O$ zostały również porównane z danymi literaturowymi: Ti_2O_3 [54], V_2O_3 [55], Cr_2O_3 [56], Al_2O_3 [57]. Kąty wiązań $M-O-M$ oraz $O-M-O$ zostały zaprezentowane na Rys. 2.2, na którym znaki „+” oraz „-” oznaczają „dodatnie” i „ujemne” związki. Jako przykład kąt $M_1-O_1-M_2$ na Rys. 2.2 przyjmuje mniejsze wartości dla Ti_2O_3 , V_2O_3 oraz Cr_2O_3 , niż dla Al_2O_3 oraz $\alpha-Fe_2O_3$ co wskazuje na krótsze odległości M_1-M_2 w poprzek ściany oktaedru. Obliczone wartości długości i kątów wiązań znajdują się w Tabelach S1 i S2 w materiałach dodatkowych do artykułu [27]. Nasze dane potwierdzają mniejsze odległości metal-metal w „dodatnio” odkształconych tlenkach: Ti_2O_3 , V_2O_3 oraz Cr_2O_3 w przeciwieństwie do większych odległości metal-metal w „ujemnie” odkształconych Al_2O_3 oraz $\alpha-Fe_2O_3$.



Rysunek 2.2: (według [27]) Wartości wybranych kątów $M-O-M$ (lewe panele) oraz $O-M-O$ (prawe panele) dla dodatnio odkształconych tlenków: Ti_2O_3 , V_2O_3 oraz Cr_2O_3 są porównane w wartościami otrzymanymi dla ujemnie odkształconych tlenków: $\alpha-Fe_2O_3$ oraz Al_2O_3 (patrz tekst) w temperaturze pokojowej. Wartości otrzymane w tym badaniu (pełne symbole) zostały porównane z wartościami literaturowymi (puste symbole) z powyższych referencji. Została użyta numeracja jonów metalu oraz tlenu zaproponowana w [76] (patrz Rys. 2.1). Pionowa przerywana linia pokazuje granicę między dwoma odkształceniami

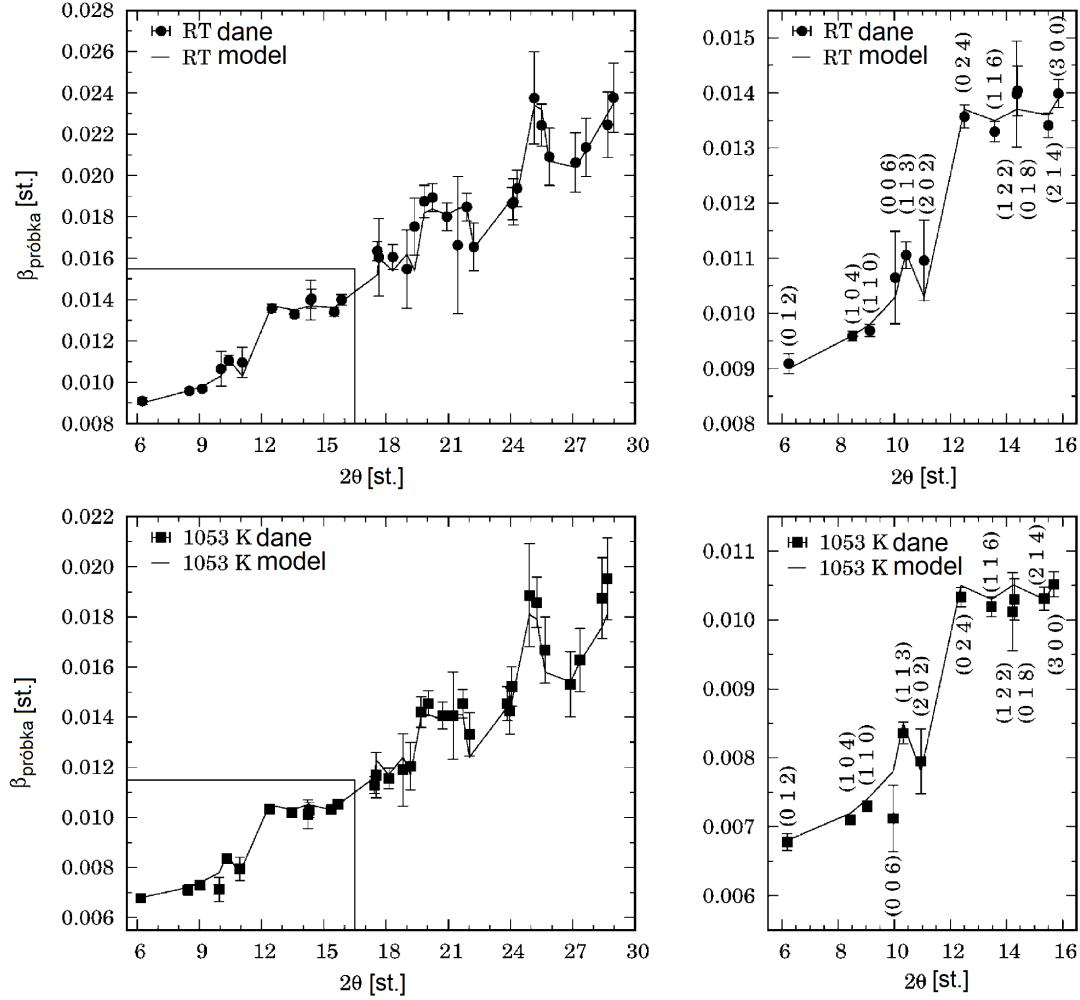
2.2 Analiza poszerzenia pików braggowskich w tlenkach M_2O_3

Drugim krokiem analizy symetrii tlenków M_2O_3 jest przeanalizowanie zależności szerokości pików braggowskich od kąta rozproszenia. Zależność ta powinna być opisywana gładką krzywą. Jeśli ta zależność zależy od wskaźników h , k , l to jest to przesłanką wskazującą na niższą symetrię sieci krystalicznej niż pierwotnie zakładana (patrz pierwszy rozdział). Eksperymentalne wartości szerokości całkowej pików $\beta_{\text{próbka}}(2\theta)$ otrzymane dla $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w temperaturze pokojowej oraz 1053 K zostały pokazane na Rys. 2.3 oraz 2.4. Wartości szerokości $\beta_{\text{próbka}}$ w 1053 K są mniejsze niż w temperaturze pokojowej prawdopodobnie przez wzrost ziaren i/lub redukcję mikroodkształceń w podwyższonej temperaturze. Wartości $\beta_{\text{próbka}}$ nie układają się na gładkiej krzywej, lecz zależą od wskaźników h , k , l . Zależność ta jest podobna dla obydwu temperatur, co wskazuje na deformację sieci romboedrycznej $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, zarówno poniżej jak i powyżej T_N .

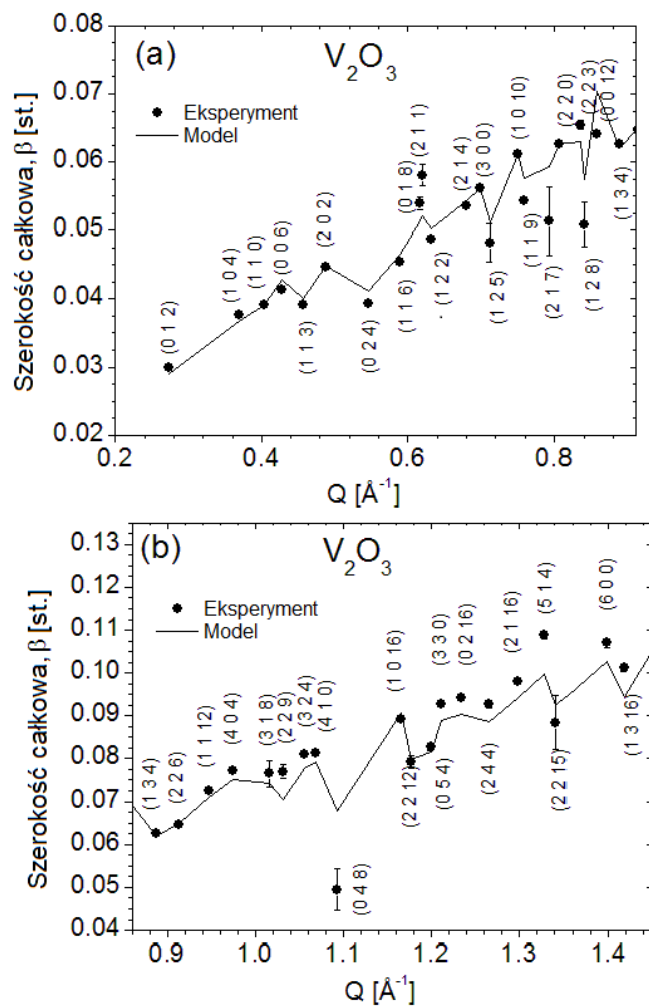


Rysunek 2.3: (według [59]) Zależność kątowna eksperymentalnych wartości szerokości całkowych $\beta_{\text{próbka}}(2\theta)$ otrzymana dla $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w temperaturze pokojowej i 1053 K, tj. powyżej $T_N = 950$ K. Słupki niepewności zostały pominięte dla przejrzystości. Linie łączą punkty w celu ułatwienia porównania trendów.

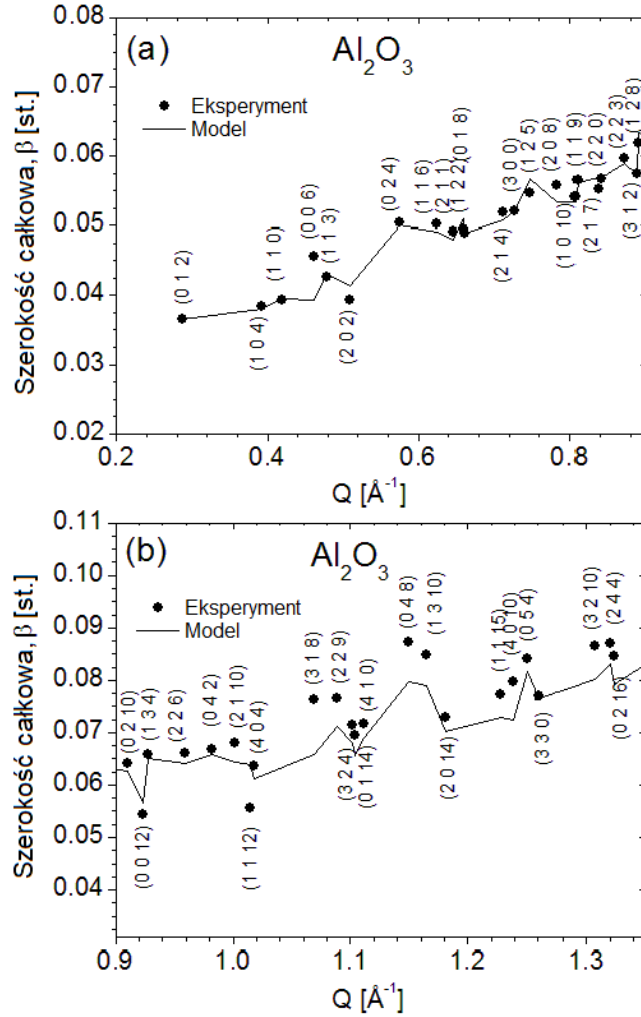
Wynikowe szerokości całkowite $\beta(Q)$ w zależności od długości wektora rozpraszania $Q = 2 \sin \theta / \lambda$ są pokazane dla V_2O_3 na Rys. 2.5 i dla Al_2O_3 na Rys. 2.6. Analogiczne wykresy $\beta(Q)$ dla Ti_2O_3 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ znajdują się w materiałach dodatkowych do artykułu [27].



Rysunek 2.4: (według [59]) Zależność kątowna wartości szerokości całkowych $\beta_{\text{próbk}}(2\theta)$ otrzymana dla $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w temperaturze pokojowej i 1053 K. Wartości eksperymentalne są pokazane za pomocą symboli i słupków niepewności, natomiast dopasowane wartości z modelu anizotropowego poszerzenia pików są pokazane za pomocą łamanych linii. Pokazano heksagonalne wskaźniki pików braggowskich na prawych panelach (grupa $R\bar{3}c$).



Rysunek 2.5: (według [27]) Szerokości całkowite, $\beta(Q)$, obserwowane dla pików braggowskich V_2O_3 są pokazane za pomocą pełnych symboli. Szerokości całkowite dopasowane za pomocą modelu anizotropowego poszerzenia pików braggowskich [równanie (2.1)] zostały pokazane za pomocą łamanej linii. Zmierzony zakres Q został pokazany na dwóch panelach. Zostały pokazane wskaźniki heksagonalne w ramach grupy przestrzennej $R\bar{3}c$.



Rysunek 2.6: (według [27]) Szerokości całkowite, $\beta(Q)$, obserwowane dla pików braggowskich Al_2O_3 są pokazane za pomocą pełnych symboli. Szerokości całkowite dopasowane za pomocą modelu anizotropowego poszerzenia pików braggowskich [równanie (2.1)] zostały pokazane za pomocą łamanej linii. Zmierzony zakres Q został pokazany na dwóch panelach. Zostały pokazane wskaźniki heksagonalne w ramach grupy przestrzennej $R\bar{3}c$.

Selektywną ze względu na wskaźniki h , k , l szerokość pików braggowskich, można opisać za pomocą modelu anizotropowego poszerzenia pików (patrz pierwszy rozdział). Model ten zakłada gaussowski rozrzut parametrów opisujących komórkę elementarną o średnich wartościach równych stałym sieci komórki o wysokiej symetrii. Dla układu trygonalnego model anizotropowego poszerzenia pików opisuje szerokość pików za pomocą funkcji:

$$\beta_{\text{próbka}}(\theta) = \frac{B_0}{\cos \theta} + \left\{ A_0 + A_1 \frac{W_1}{Q^4} + A_2 \frac{W_2}{Q^4} + A_3 \frac{W_3}{Q^4} + A_4 \frac{W_4}{Q^4} \right\}^{1/2} \tan \theta, \quad (2.1)$$

gdzie $W_i = W_i(h, k, l)$ są następującymi wielomianami od wskaźników h , k , l :

$$W_1(h, k, l) = (h^2 + hk + k^2)^2, \quad (2.2a)$$

$$W_2(h, k, l) = (h^2 + hk + k^2)l^2, \quad (2.2b)$$

$$W_3(h, k, l) = l^4, \quad (2.2c)$$

$$W_4(h, k, l) = (3h^3 - 3k^3 + (k - h)^3)l, \quad (2.2d)$$

natomiast B_0 odpowiada za wkład od rozmiaru krystalitów zaś A_0 odpowiada za średni (izotropowy) wkład od mikroodkształceń (ang. *microstrain*), a A_1, A_2, A_3, A_4 opisują anizotropowy wkład do szerokości. Zależność $\beta_{\text{próbka}}(2\theta)$ dla wybranych tlenków M_2O_3 została dopasowana przy użyciu modelu anizotropowego poszerzenia pików (równania (2.1) i (2.2a-d)). Dane eksperymentalne i dopasowane szerokości pików ze wskaźnikami h, k, l (osie heksagonalne) są pokazane na Rys. 2.4, 2.5 oraz 2.6. Dopasowane wartości parametrów A_i znajdują się w Tabeli 2.2.

Kluczowy dla odwzorowania szerokości pików braggowskich jest parametr A_4 , który jest dodatni dla dodatnio zdeformowanych związków Ti_2O_3 , V_2O_3 i Cr_2O_3 oraz ujemny dla ujemnie zdeformowanych związków Al_2O_3 i $\alpha\text{-Fe}_2O_3$. Pozwala on opisać główny trend selektywnego poszerzenia pików, np. odpowiada on za to, że w ujemnie zdeformowanych tlenkach pik (202) jest węższy od pik (024), natomiast w dodatnio zdeformowanych tlenkach jest odwrotnie, tj. pik (202) jest szerszy od pik (024). Widać to dla ujemnie zdeformowanego Al_2O_3 na Rys. 2.6 oraz dla dodatnio zdeformowanego V_2O_3 na Rys. 2.5. Dopasowania równania 2.1 (niepokazane) z położonym $A_4 = 0$ nie były w stanie wymodelować poszerzenia pików selektywnego ze względu na wskaźniki h, k, l , natomiast dopasowania rów-

Tabela 2.2: (według [27]) Wartości współczynników modelu anizotropowego poszerzenia pików braggowskich [49] otrzymane z analizy obserwowanych szerokości całkowych, $\beta(2\theta)$, tlenków Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 oraz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. B_0 oraz A_0 opisują odpowiednio średni rozmiar krystalitów oraz izotropowe mikroodkształcenia. A_1 , A_2 , A_3 , A_4 opisują anizotropowe mikroodkształcenia (patrz tekst).

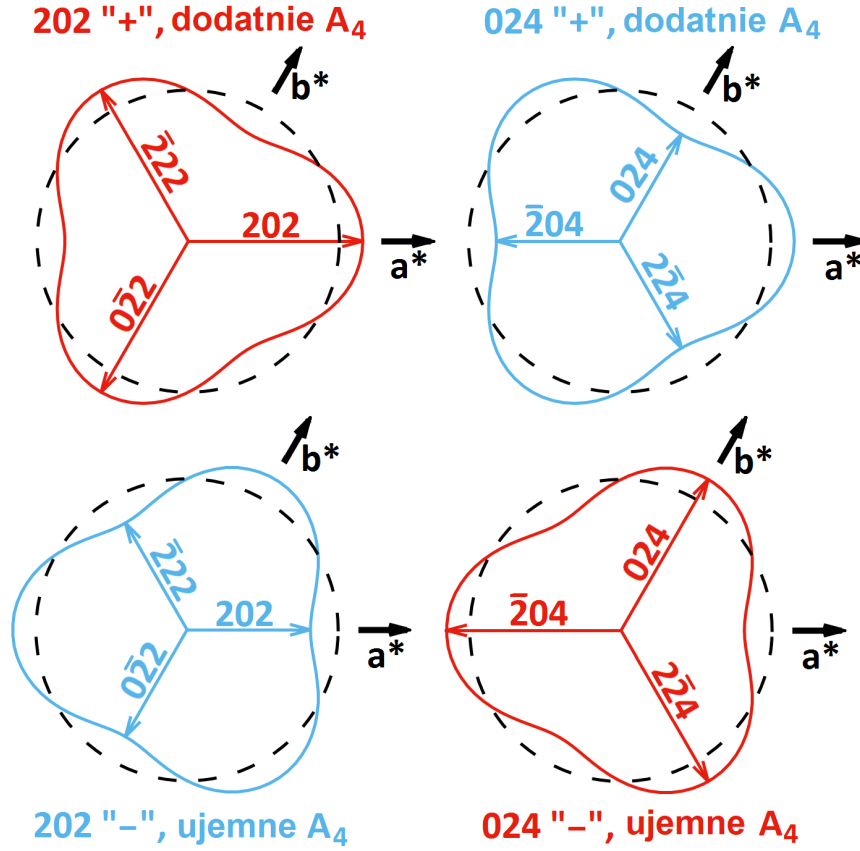
	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Al_2O_3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
B_0 [st.]	0.0135(9)	0.0172(10)	0.0120(6)	0.0238(11)	0.0142(8)
A_0 [st. ²]	0.0238(11)	0.0263(21)	0.0030(4)	0.0155(13)	0.0081(7)
A_1 [st. ² Å ⁻⁴]	$251(29) \times 10^{-7}$	$117(22) \times 10^{-7}$	$30(5) \times 10^{-7}$	$-43(25) \times 10^{-7}$	$-28(11) \times 10^{-7}$
A_2 [st. ² Å ⁻⁴]	$-97(12) \times 10^{-7}$	$-61(10) \times 10^{-7}$	$-11(2) \times 10^{-7}$	$29(11) \times 10^{-7}$	$4(6) \times 10^{-7}$
A_3 [st. ² Å ⁻⁴]	$227(91) \times 10^{-9}$	$261(67) \times 10^{-9}$	$15(12) \times 10^{-9}$	$-145(36) \times 10^{-9}$	$-18(24) \times 10^{-9}$
A_4 [st. ² Å ⁻⁴]	$71(8) \times 10^{-7}$	$81(9) \times 10^{-7}$	$10(2) \times 10^{-7}$	$-70(14) \times 10^{-7}$	$-15(7) \times 10^{-7}$

kania 2.1 z położonymi $A_1 = A_2 = A_3 = 0$, tj. niezerowymi tylko B_0 , A_0 i A_4 dały dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi, co zostało pokazane w materiałach dodatkowych do artykułu [27]. W artykule [27] zostało pokazane, że niezerowa wartość współczynnika A_4 oznacza, że w polikrystalicznej próbce istnieje znacząca liczba krystalitów o niższej symetrii niż pierwotnie założona symetria romboedryczna.

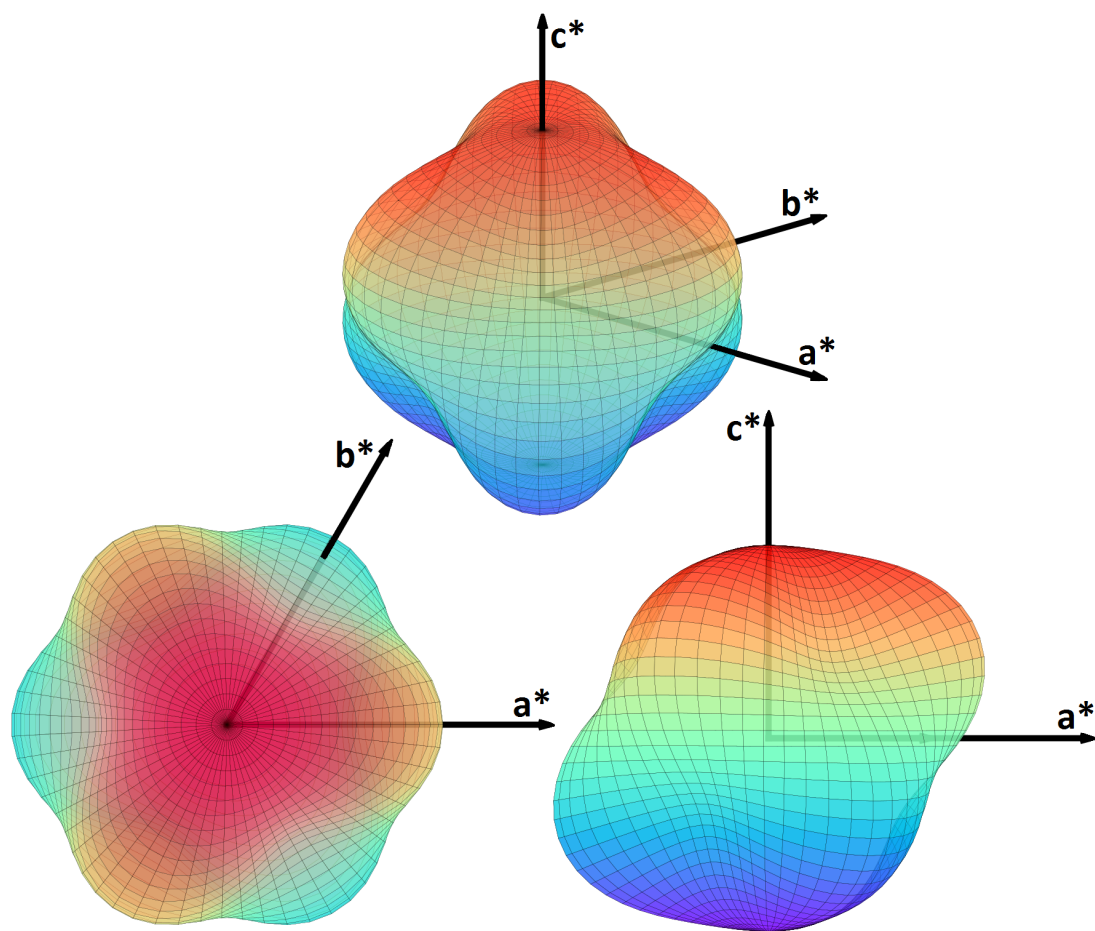
Dla dodatnio zdeformowanych tlenków dopasowane wartości A_1 , A_2 , A_3 , A_4 mają sekwencję znaków: '+, -, +, +', podczas gdy dla negatywnie zdeformowanych tlenków: '-, +, -, -' co zostało pokazane w Tabeli 2.2. Jest to druga cecha rozróżniająca dodatnio zdeformowane związki od ujemnie zdeformowanych związków (pierwszą były odległości metal-metal). Wielomian W_4 został przedstawiony we współrzędnych sferycznych na Rys. 2.7, 2.8 (szczegóły w [27]).

2.3 Udokładnienia jednoskośnej struktury o niskiej symetrii dla związków M_2O_3 metodą Rietvelda

Celem obecnego podrozdziału jest opis analizy ilościowej, która pozwoli nam oszacować liczbowe wartości odstępstwa struktury o niskiej symetrii względem struktury o wysokiej symetrii. Można to uzyskać dzięki przeprowadzeniu udokładnień metodą Rietvelda struktury o niskiej symetrii, tj. jednoskośnej grupy przestrzennej $C2/c$ przy użyciu obrazów dyfrakcyjnych związków M_2O_3 uzyskanych za pomocą proszkowej dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Struktura typu ko-



Rysunek 2.7: (według [27]) Schematyczne przedstawienie anizotropowego poszerzenia opisanego wielomianem $W_4(Q, \theta, \varphi)$ dla dodatnio (górne panele) oraz ujemnie (dolne panele) odkształconych tlenków M_2O_3 (patrz tekst). Odległość od początku układu współrzędnych reprezentuje obliczoną szerokość pików (202) na lewych panelach oraz pików (024) na prawym panelu. a^* oraz b^* oznaczają osie sieci odwrotnej (w układzie heksagonalnym). Taki sam izotropowy promień (przerywany okrąg) został użyty na wszystkich panelach.



Rysunek 2.8: (według [27]) Trzy rzuty powierzchni wyznaczonej wielomianem $W_4(Q, \theta, \varphi)$, tj. punkty o promieniu danym wzorem $R(\theta, \varphi) = 3 + 2 \sin^3 \theta \cos \theta \cos 3\varphi$. Związek między $W_4(h, k, l)$ oraz $W_4(Q, \theta, \varphi)$ jest wyjaśniony w pracy [27].

rundu o wysokiej symetrii opisana przy użyciu grupy przestrzennej $R\bar{3}c$ będzie nazywana „niezdeformowaną”, podczas gdy struktura opisana przy użyciu grupy przestrzennej $C2/c$ (niższej symetrii) będzie nazywana „zdeformowaną” lub równoważnie „pseudoheksagonalną”. Stałe sieci odpowiadające strukturze niezdeformowanej o wysokiej symetrii oraz zdeformowanej o niskiej symetrii będą oznaczane za pomocą górnego indeksu odpowiednio 0 oraz 1.

Związek między wektorami rozpinającymi jednoskośną komórkę elementarną: $\mathbf{a}_m^0$, $\mathbf{b}_m^0$ oraz $\mathbf{c}_m^0$, a wektorami rozpinającymi trygonalną sieć (przy użyciu heksagonalnej komórki elementarnej): $\mathbf{a}_h^0$, $\mathbf{b}_h^0$ oraz $\mathbf{c}_h^0$ został wzięty z [59]:

$$\mathbf{a}_m^0 = -\frac{1}{3}\mathbf{a}_h^0 + \frac{1}{3}\mathbf{b}_h^0 - \frac{2}{3}\mathbf{c}_h^0, \quad (2.3a)$$

$$\mathbf{b}_m^0 = -\mathbf{a}_h^0 - \mathbf{b}_h^0, \quad (2.3b)$$

$$\mathbf{c}_m^0 = +\mathbf{c}_h^0. \quad (2.3c)$$

Powyższe równania odpowiadają jednemu z trzech równoważnych wyborów wyróżnionej osi jednoskośnej. Udokładnienia metodą Rietvela mogą być przeprowadzone w ramach symetrii jednoskośnej (grupa przestrzenna $C2/c$ oraz współrzędne atomów z Tabeli 2.1) przy użyciu czterech parametrów sieci: a_m^1 , b_m^1 , c_m^1 oraz β_m^1 . Osie jednoskośne są trudne do zwizualizowania, więc zastosowano układ pseudoheksagonalny jako prostszy i bardziej bezpośredni. Wektory sieci pseudoheksagonalnej $\mathbf{a}_h^1$, $\mathbf{b}_h^1$ oraz $\mathbf{c}_h^1$ otrzymujemy z odwrotnej transformacji od równań (2.3a-c):

$$\mathbf{a}_h^1 = -\frac{3}{2}\mathbf{a}_m^1 - \frac{1}{2}\mathbf{b}_m^1 - \mathbf{c}_m^1, \quad (2.4a)$$

$$\mathbf{b}_h^1 = +\frac{3}{2}\mathbf{a}_m^1 - \frac{1}{2}\mathbf{b}_m^1 + \mathbf{c}_m^1, \quad (2.4b)$$

$$\mathbf{c}_h^1 = +\mathbf{c}_m^1, \quad (2.4c)$$

gdzie $\mathbf{a}_m^1$, $\mathbf{b}_m^1$ oraz $\mathbf{c}_m^1$ oznaczają zdeformowane wektory sieci jednoskośnej. Obliczenie iloczynów skalarnych $\mathbf{a}_h^1\mathbf{a}_h^1$ i $\mathbf{b}_h^1\mathbf{b}_h^1$ prowadzi do wyniku:

$$a_h^1 = b_h^1, \quad (2.5)$$

natomiast obliczenie iloczynów skalarnych $\mathbf{a}_h^1 \mathbf{c}_h^1$ i $\mathbf{b}_h^1 \mathbf{c}_h^1$ prowadzi do wniosku:

$$\alpha_h^1 + \beta_h^1 = 180^\circ. \quad (2.6)$$

Ostatnie równanie oznacza, że pseudoheksagonalne kąty α_h^1 oraz β_h^1 mogą różnić się od 90° o taką samą wartość lecz w przeciwnych kierunkach, tj. $\alpha_h^1 = 90^\circ + \delta\alpha$ oraz $\beta_h^1 = 90^\circ - \delta\alpha$. Istnieje odpowiedniość między czterema jednoskośnymi stałymi sieci: a_m^1 , b_m^1 , c_m^1 i β_m^1 oraz czterema parametrami pseudoheksagonalnymi: a_h^1 , c_h^1 , α_h^1 i γ_h^1 , która jest dana równaniami (2.5) oraz (2.6). W artykule [27] została pokazana zgodność między pseudoheksagonalną symetrią kryształów a modelem anizotropowego poszerzenia pików dla tlenków M_2O_3 .

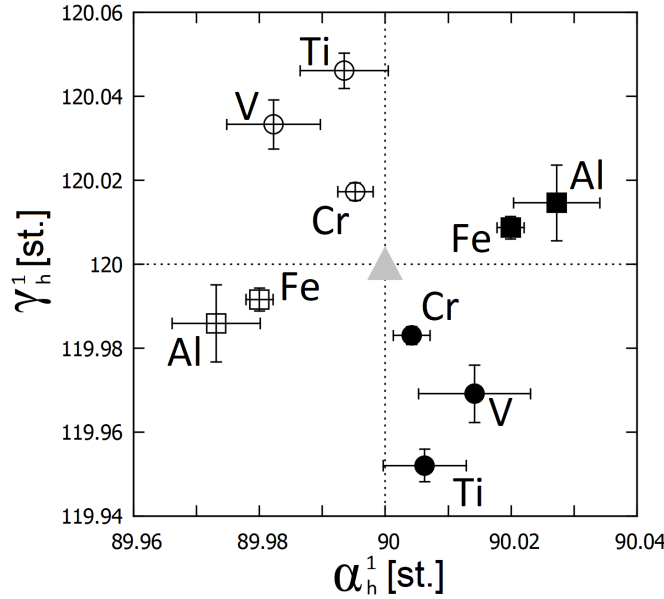
Ułamkowe położenia atomowe 12 jonów metalu oraz 18 jonów tlenu nie były dopasowywane, tj. zostały równe wartościom uzyskanym z udokładnień w ramach niezdeformowanego trygonalnego modelu (grupa przestrzenna $R\bar{3}c$, patrz Tabela 2.1). Dwa różne izotropowe parametry temperaturowe dla metalu i tlenu były udokładniane, podobnie jak w przypadku niezdeformowanego modelu. Wynikowe stałe sieci, wzięte dla dodatnich odchyłeń $\alpha_h^1 > 90^\circ$ znajdują się w Tabeli 2.3.

Współczynniki jakości dopasowania otrzymane dla wszystkich pięciu związków pokazują lepszą zgodność z danymi modelu pseudoheksagonalnego (niska symetria) niż modelu niezdeformowanego (wysoka symetria). Założona jednoskośna symetria powinna prowadzić do powstania słabych pików braggowskich, które są zabronione w grupie przestrzennej $R\bar{3}c$, co było dyskutowane w [59], ale zdeformowanie jest słabe i w żadnym z analizowanych obrazów dyfrakcyjnych nie zaobserwowaliśmy takich pików. Najważniejszy aspekt wyników jest połączony z odchyleniami α_h^1 od 90° i γ_h^1 od 120° .

Dla każdego z badanych związków istnieją dwa minima odpowiadające $\alpha_h^1 = 90^\circ \pm \delta\alpha_h$ oraz $\gamma_h^1 = 120^\circ \pm \delta\gamma_h$, tj. są dwie inaczej zdeformowane, pseudoheksagonalne (jednoskośne) struktury o niższej symetrii, które pasują lepiej do danych niż niezdeformowana trygonalna struktura o wyższej symetrii. Wartości α_h^1 oraz γ_h^1 odpowiadające najlepszym dopasowaniom dla wszystkich pięciu związków są pokazane na Rys. 2.9. Dla dodatnio zdeformowanych związków Ti_2O_3 , V_2O_3 i Cr_2O_3 najlepsze dopasowanie otrzymujemy dla różnych znaków odchyłeń $\delta\alpha_h$ oraz $\delta\gamma_h$ tzn. $\delta\alpha_h \delta\gamma_h < 0$. Dla ujemnie zdeformowanych związków Al_2O_3 i $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ najlepsze dopasowanie otrzymujemy dla tego samego znaku odchyłeń $\delta\alpha_h$ oraz $\delta\gamma_h$ tzn.

Tabela 2.3: (według [27]) Wartości współrzędnych atomowych: $x(O)$ oraz $z(M)$, a także parametry sieci w temperaturze pokojowej struktury M_2O_3 o wysokiej symetrii (trygonalnej, górny indeks „0”) oraz parametry sieci struktury M_2O_3 o niskiej symetrii (górny indeks „1”) przy użyciu osi pseudoheksagonalnych (dolny indeks „h”) oraz przy użyciu osi jednoskośnych (dolny indeks „m”). Objętość heksagonalnej i pseudoheksagonalnej komórki elementarnej są pokazane odpowiednio jako V_h^0 oraz V_h^1 . Każda kolumna zawiera dane dla jednego z tlenków M_2O_3 . Współczynniki jakości dopasowania wRp dla modeli struktur o wysokiej i niskiej symetrii są podane na dole tabeli.

	Ti ₂ O ₃	V ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
x(O)	0.31092(160)	0.31110(240)	0.30585(60)	0.30615(92)	0.30640(66)
z(M)	0.34463(20)	0.34640(28)	0.34751(7)	0.35219(21)	0.35528(6)
a_h^0 [Å]	5.15941(10)	4.95311(11)	4.95896(2)	4.76002(10)	5.03612(3)
a_h^1 [Å]	5.15811(15)	4.95237(20)	4.95853(6)	4.76039(24)	5.03634(7)
$\delta a_h/a_h^0 \times 10^6$	-252(35)	-149(46)	-86(13)	76(55)	44(16)
c_h^0 [Å]	13.60497(35)	13.99985(41)	13.59477(8)	12.99437(37)	13.75243(10)
c_h^1 [Å]	13.60486(32)	13.99990(39)	13.59477(8)	12.99441(37)	13.75246(10)
$\delta c_h/c_h^0 \times 10^6$	-8(35)	4(40)	0(8)	3(40)	2(10)
α_h^0 [st.]	90	90	90	90	90
α_h^1 [st.]	90.0063(66)	90.0142(89)	90.0042(29)	90.0272(69)	90.0199(21)
$\delta \alpha_h \times 10^6$ [rad]	109(115)	248(156)	73(51)	475(120)	347(37)
β_h^0 [st.]	90	90	90	90	90
β_h^1 [st.]	89.9937(66)	89.9858(89)	89.9958(29)	89.9728(69)	89.9801(21)
$\delta \beta_h \times 10^6$ [rad]	-109(115)	-248(156)	-73(51)	-475(120)	-347(37)
γ_h^0 [st.]	120	120	120	120	120
γ_h^1 [st.]	119.9520(39)	119.9691(68)	119.9830(21)	120.0146(90)	120.0087(27)
$\delta \gamma_h \times 10^6$ [rad]	-838(68)	-539(119)	-297(37)	255(157)	152(47)
V_h^0 [Å ³]	313.6383(118)	297.4476(121)	289.5229(25)	254.9788(107)	302.0658(32)
V_h^1 [Å ³]	313.6291(127)	297.4525(156)	289.5223(38)	254.9809(153)	302.0668(50)
$\delta V_h/V_h^0 \times 10^6$	-29(55)	16(66)	-2(16)	8(73)	3(20)
a_m^0 [Å]	9.54661(22)	9.76151(26)	9.50465(5)	9.08838(24)	9.61830(6)
a_m^1 [Å]	9.54644(43)	9.76207(55)	9.50473(17)	9.08997(44)	9.61951(14)
$\delta a_m/a_m^0 \times 10^6$	-18(50)	57(63)	9(19)	175(55)	126(16)
b_m^0 [Å]	5.15941(10)	4.95311(11)	4.95896(2)	4.76002(10)	5.03612(3)
b_m^1 [Å]	5.16185(34)	4.95469(55)	4.95980(17)	4.75934(69)	5.03568(22)
$\delta b_m/b_m^0 \times 10^6$	473(68)	318(113)	171(34)	-144(147)	-87(44)
c_m^0 [Å]	13.60497(35)	13.99985(41)	13.59477(8)	12.99437(37)	13.75243(10)
c_m^1 [Å]	13.60486(32)	13.99990(39)	13.59477(8)	12.99441(37)	13.75246(10)
$\delta c_m/c_m^0 \times 10^6$	-8(35)	4(40)	0(8)	3(40)	2(10)
β_m^0 [st.]	161.8186(61)	162.9651(74)	162.4687(14)	162.3990(70)	162.4043(18)
β_m^1 [st.]	161.8276(116)	162.9714(157)	162.4720(48)	162.3995(128)	162.4049(38)
$\delta \beta_m \times 10^6$ [rad]	156(229)	111(302)	57(87)	8(255)	12(73)
wRp (R3c) [%]	9.45	6.41	3.72	2.71	3.66
wRp (C2/c) [%]	9.26	6.35	3.67	2.68	3.59



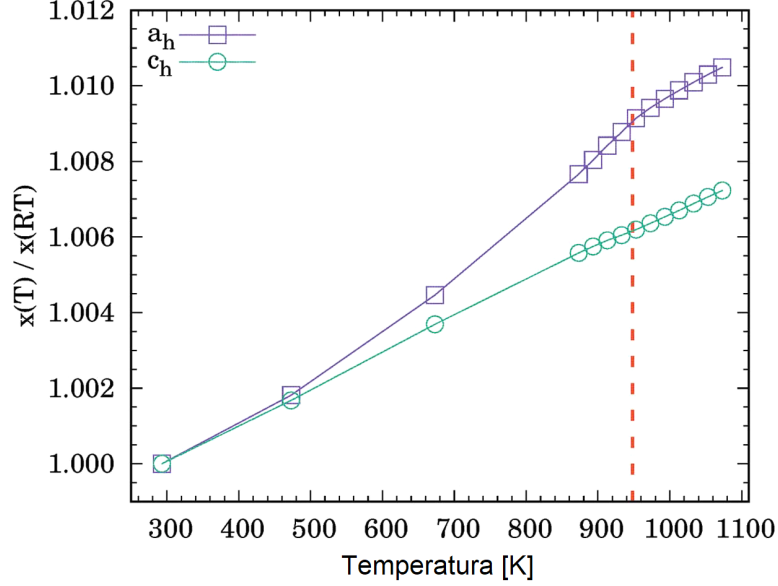
Rysunek 2.9: (według [27]) Mapa pokazująca wartości α_h^1 oraz γ_h^1 odpowiadające najlepszym udokładnieniom metodą Rietvelda w ramach symetrii pseudoheksagonalnej dla tlenków Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 oraz $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ w temperaturze pokojowej. Dodatkowo i ujemnie odkształcone tlenki zostały pokazane za pomocą odpowiednio kółek i kwadratów. Dla każdego związku istnieją dwa równoważne rozwiązania pokazane za pomocą odpowiednio pełnych i pustych symboli. Szary trójkąt reprezentuje nieodkształconą trygonalną strukturę.

$\delta\alpha_h\delta\gamma_h > 0$. Jest to nowy, ważny wynik. Należy podkreślić, że obydwa rozwiązania odpowiadają geometrycznie różnym strukturom, ale eksperyment proszkowej dyfrakcji promieniowania synchrotronowego nie jest w stanie wskazać, która z nich jest bliższa rzeczywistości. W tym celu pomocne mogłyby się okazać obliczenia modelowe przy pomocy teorii funkcjonału gęstości, które mogłyby wskazać na jedno z tych rozwiązań jako bardziej prawdopodobne.

Główne efekty najlepiej opisać względną zmianą parametrów sieci pomiędzy zdeformowaną i niezdeformowaną strukturą, np. $\delta a_h/a_h^0 = (a_h^1 - a_h^0)/a_h^0$. Dla kątów odchylenia, np. $\delta\alpha_h = (\alpha_h^1 - \alpha_h^0)$ są podane w Tabeli 2.3 w radianach. Największe odchylenia są rzędu $\delta b_m/b_m^0 \approx 5 \times 10^{-4}$ i jest to za mało aby zaobserwować rozszczepienie pików. Tylko odchylenia a_h , α_h , β_h oraz γ_h są większe od ich niepewności statystycznych. Odchylenia stałej sieci c_h oraz objętości komórki elementarnej V_h są mniejsze niż ich niepewności statystyczne, jak pokazano w Tabeli 2.3.

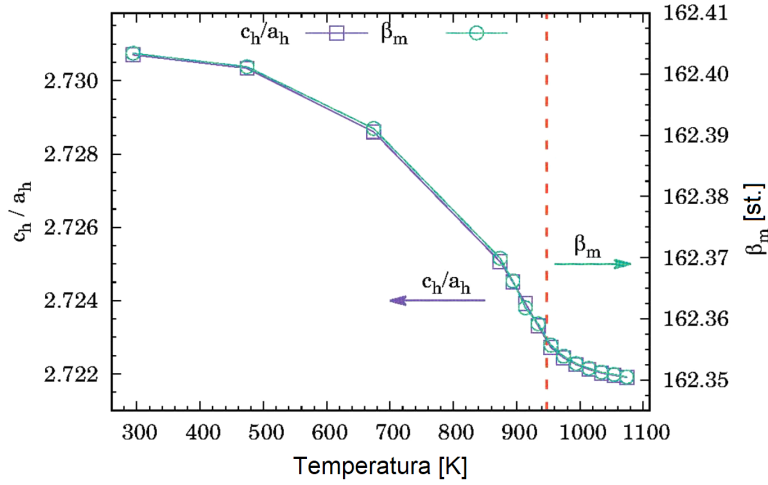
W poprzedniej sekcji na Rys. 2.3 i 2.4 widzieliśmy podobną sekwencję $\beta_{\text{próbka}}(2\theta)$ dla $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powyżej i poniżej T_N , więc z analizy metodą Rietvelda spodziewamy

się uzyskać podobny wynik udokładnień powyżej i poniżej T_N . Rys. 2.10 przedstawia temperaturową zależność względnego wydłużenia heksagonalnych stałych sieci $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tj. $a_h(T)/a_h(RT)$ oraz $c_h(T)/c_h(RT)$. Wyniki te są podobne do wyników z artykułu [84], które również wykazują zmianę nachylenia $a_h(T)$ oraz $c_h(T)$ w pobliżu $T_N = 950$ K.



Rysunek 2.10: (według [59]) Zależność temperaturową względnego wydłużenia heksagonalnych parametrów sieci a_h^0 oraz c_h^0 dla $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ otrzymana z udokładnień do danych z dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Pionowa przerywana linia oznacza temperaturę Néela, $T_N = 950$ K.

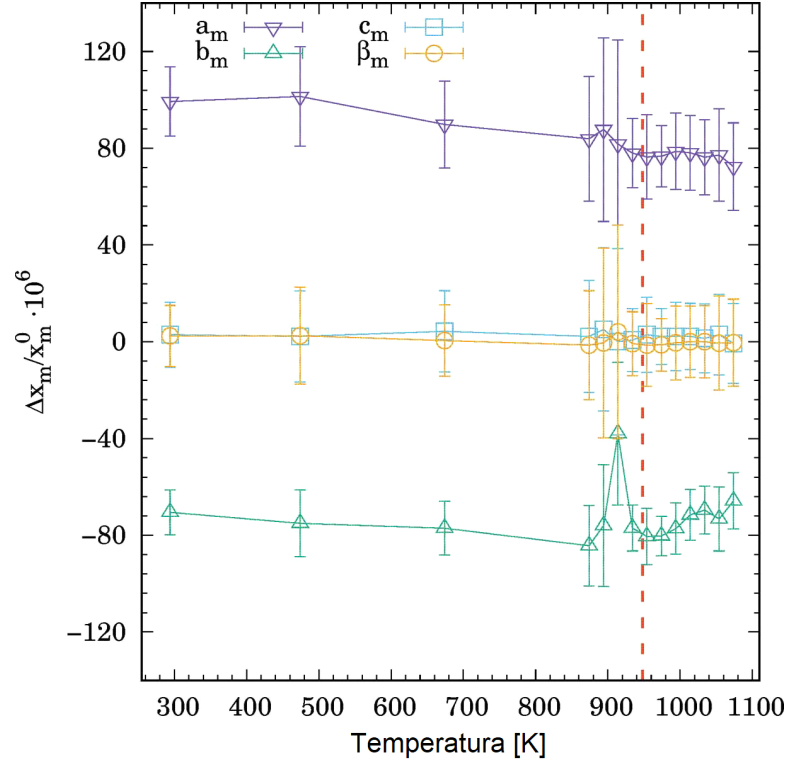
Zależność temperaturową stosunku heksagonalnych stałych sieci c_h^0/a_h^0 jest podobna do zależności temperaturowej jednoskośnego kąta β_m^1 dla $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, co zostało pokazane na Rys. 2.11. W pobliżu T_N obydwie krzywe $c_h^0(T)/a_h^0(T)$ oraz $\beta_m^1(T)$ mają punkt przegięcia, co wskazuje na istnienie sprzężenia spin-sieć w $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [59]. Relatywna wielkość odkształcenia jednoskośnego została oszacowana przez policzenie względnej zmiany jednoskośnych stałych sieci względem trygonalnych stałych sieci np. $(a_m^1 - a_m^0)/a_m^0 \times 10^6$. Zaobserwowaliśmy dodatnią zmianę a_m i ujemną zmianę b_m (obydwie większe niż niepewności statystyczne) podczas gdy wartości c_m oraz β_m nie zmieniły się w ramach niepewności (patrz Rys. 2.12). Głównym wnioskiem tej części badań jest to, że jednoskośne odkształcenie $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ jest obserwowane zarówno poniżej jak i powyżej T_N .



Rysunek 2.11: (według [59]) Zależność temperaturowa stosunku heksagonalnych parametrów sieci c_h^0/a_h^0 (lewa skala) jest porównana z zależnością temperaturową jednoskośnego kąta β_m^1 (prawa skala) dla α -Fe₂O₃. Pionowa przerywana linia oznacza temperaturę Néela, $T_N = 950$ K.

Głównym wnioskiem tego rozdziału jest to, że zbadane w tej pracy związki o strukturze korundu można podzielić na dwie kategorie: „dodatnio zniekształcone” oraz „ujemnie zniekształcone”, patrz Tabela 2.4. Charakter tego pseudoheksagonalnego zniekształcenia oraz anizotropowych naprężeń jest opisywany przez tę samą funkcję $W_4(h, k, l)$ pomnożoną przez dodatni lub ujemny współczynnik, patrz Tabele 2.3 i 2.2. Wiązania metal-metal są w „dodatnio zniekształconych związkach” i nie ma ich w „ujemnie zniekształconych związkach”. Możliwe jest, że także inne własności (nie wspomniane tutaj) mogą również zależeć od znaku dystorsji. Interesującym może być także zbadanie czy inne związki o strukturze korundu, również można zaklasyfikować do jednej z tych dwóch kategorii. Opublikowane wartości kątów wiązań M–O–M oraz O–M–O wskazują na to, że np. Ga₂O₃ oraz In₂O₃ powinny też mieć ujemną deformację [27]. Możliwe jest także, że część związków o strukturze korundu jest niezdeformowana, tj. „neutralna”.

Deformacja związków M₂O₃ ma interesującą własność. Przy zmianie znaku obydwu odkształceń kątów, tzn. $\delta\alpha_h$ oraz $\delta\gamma_h$ otrzymujemy drugie minimum pokazane na Rys. 2.9 odpowiadające innej zdeformowanej strukturze, która tak samo dobrze pasuje do danych eksperymentalnych. Przez zmianę znaku tylko jednego z $\delta\alpha_h$ lub $\delta\gamma_h$ „dodatnio zdeformowana” struktura przekształca się „ujemnie zdeformowaną” i *vice versa*. Zestawienie własności ujemnej i dodatniej deformacji związków M₂O₃ jest opisane w Tabeli 2.4.



Rysunek 2.12: (według [59]) Zależność temperaturowa względnych zmian jednooskośnych parametrów sieci a_m^1 , b_m^1 , c_m^1 oraz β_m^1 dla α -Fe₂O₃ (patrz tekst). Pionowa przerywana linia oznacza temperaturę Néela, $T_N = 950$ K.

Nanodrutu α -Fe₂O₃ uzyskane w procesie utleniania żelaza [85, 86, 87] rosną w heksagonalnym kierunku [110], tj. wzdłuż wyróżnionej jednoskośnej osi $\mathbf{b}_m$, a cały proces zachodzi w temperaturach od 973 do 1073 K tj. zarówno poniżej jak i powyżej temperatury Néela α -Fe₂O₃, $T_N = 950$ K. Symetria nanodrutów α -Fe₂O₃ jest raportowana jako trygonalna [85, 86, 87], jednakże anizotropia ich wzrostu wskazuje na jednoskośną symetrię struktury krystalicznej α -Fe₂O₃.

Jednoskośna deformacja struktury krystalicznej V₂O₃ w temperaturze pokojowej opisana powyżej może być porównana z niskotemperaturową metaliczną fazą zaobserwowaną w V₂O₃ poniżej 153 K [77]. Obydwie struktury są opisane przy pomocy tej samej grupy przestrzennej $C2/c$ [w [77] został użyty inny wybór osi odpowiadający symbolowi grupy przestrzennej $I2/a$ równoważnej $C2/c$] oraz mają tę samą wyróżnioną oś jednoskośną $\mathbf{b}_m = -\mathbf{a}_h - \mathbf{b}_h$. Niskotemperaturowa faza V₂O₃ wykazuje silne rozszczepienie pików braggowskich. Względna deformacja $\delta b_m/b_m^0$ w 153 K [77] dla V₂O₃ jest ok. 20 razy większa w porównaniu do deformacji fazy jednoskośnej w temperaturze pokojowej [27].

Tabela 2.4: Porównanie dodatnio i ujemnie zdeformowanych tlenków M_2O_3

	Dodatnio zdeformowane:	Ujemnie zdeformowane:
Związki	Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3	Al_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2O_3$
Udokładnia metodą Rietvelda struktury jednoskośnej C2/c	$(\gamma_h^1 > 120^\circ \text{ oraz } \alpha_h^1 < 90^\circ)$ lub $(\gamma_h^1 < 120^\circ \text{ oraz } \alpha_h^1 > 90^\circ)$	$(\gamma_h^1 > 120^\circ \text{ oraz } \alpha_h^1 > 90^\circ)$ lub $(\gamma_h^1 < 120^\circ \text{ oraz } \alpha_h^1 < 90^\circ)$
Model anizotropowego poszerzenia pików braggowskich	$A_4 > 0$	$A_4 < 0$
względne odległości metal-metal	mniejsze	większe

Uporządkowanie magnetyczne $\alpha\text{-Fe}_2O_3$ może być opisane przy pomocy magnetycznej grupy przestrzennej C2/c [59, 61]. Słaby moment ferromagnetyczny jest skierowany wzdłuż osi jednoskośnej $\mathbf{b}_m$, a składowe antyferromagnetyczne obracają się w płaszczyźnie prostopadłej do $\mathbf{b}_m$. W ten sposób zarówno struktura magnetyczna jak i krystaliczna są opisane przy pomocy tej samej symetrii.

Rozdział 3

Symetria materiałów MX_2 o strukturze rutylu

W tym rozdziale opisano symetrię trzech związków o nominalnej strukturze rutylu: $\beta\text{-MnO}_2$, MnF_2 i $\beta\text{-PbO}_2$. Szerokości pików braggowskich z eksperymentów proszkowej dyfrakcji promieniowania synchrotronowego i dyfrakcji neutronów zostały przeanalizowane za pomocą: (i) modelu odkształconej struktury rutylu, tzw. struktury typu CaCl_2 , opisanej przy pomocy grupy przestrzennej $Pn\bar{m}$ oraz (ii) modelu anizotropowego poszerzenia pików braggowskich. Obydwa modele dają równoważne wyniki. Dla $\beta\text{-MnO}_2$, niższa, rombową symetria została zaobserwowana dla temperatur zarówno powyżej jak i poniżej temperatury Néela. Uporządkowanie magnetyczne $\beta\text{-MnO}_2$ jest typu fali gęstości spinowej, a nie typu helisy. Nasze wyniki wspierają hipotezę de Wolffa [88] o rombowej symetrii $\beta\text{-MnO}_2$. Struktura krystaliczna MnF_2 jest także rombową mimo braku takiej sugestii z analizy struktury magnetycznej, a symetria $\beta\text{-PbO}_2$ jest także rombową. Wyniki opisane w tym rozdziale zostały opublikowane w artykułach [37, 38].

Motywację do zbadania struktury krystalicznej $\beta\text{-MnO}_2$ (nazwa minerału: *piroluzyt*) stanowi fragment artykułu de Wolffa z 1959 roku o rodzinie tlenków MnO_2 [88], w którym autor sugerował potrzebę użycia rombowej symetrii zamiast symetrii tetragonalnej. W zakończeniu pracy [88] de Wolff napisał: „*W tym kontekście może być wspomniany osobliwy szczegół wielu obrazów dyfrakcyjnych piroluzytu ($\beta\text{-MnO}_2$) . . . Poszerzenie pokazane przez kilka linii na Rys. 1B (szcze-*

gólnie (200), (210), (310) oraz (400)) nie może być jakkolwiek wyjaśnione przez poszerzenie wynikające z rozmiarów kryształitów, które powodowałoby, że (400) byłby ledwie szerszy od (200), podczas gdy jest on dwukrotnie szerszy. Wychodzi na to, że szerokość linii jest równa odległości pomiędzy dubletem składowych, który zostałby uzyskany z sieci rombowej nieco różniącej się od domniemanej sieci tetragonalnej piroluzytu. W rzeczy samej poszerzone linie mają kształt ledwie rozdzielonego dubletu.”¹

Struktura krystaliczna β -MnO₂, MnF₂ i β -PbO₂ jest opisywana przy pomocy tetragonalnej grupy przestrzennej $P4_2/mnm$ [89]. W pierwszym badanym materiale, β -MnO₂, poniżej temperatury Néela $T_N = 92$ K momenty magnetyczne jonów Mn⁴⁺ wykazują uporządkowanie magnetyczne w postaci antyferromagnetycznej helisy co zostało pokazane przy pomocy dyfrakcji neutronów [90, 62]. β -MnO₂ był referencyjnym materiałem użytym do testowania wczesnych modeli hamiltonianów dla układów z modulowanym uporządkowaniem magnetycznym [7]. Drugi badany materiał, MnF₂ jest kolinearnym antyferromagnetykiem [91] z momentami magnetycznymi jonów Mn²⁺ skierowanymi wzdłuż osi [001] poniżej temperatury Néela $T_N = 66.7$ K [92, 93]. MnF₂ jest cytowany m.in. jako referencyjny jednoosiowy antyferromagnetyk w sekcji 1.5 tomu D międzynarodowych tablic krystalograficznych [94]. Uporządkowanie magnetyczne zarówno β -MnO₂ jak i MnF₂ jest stabilne, tj. te dwa związki nie wykazują żadnego magnetycznego przejścia fazowego podczas chłodzenia od T_N do ok. 1 K (bez obecności zewnętrznego pola magnetycznego i zmian ciśnienia).

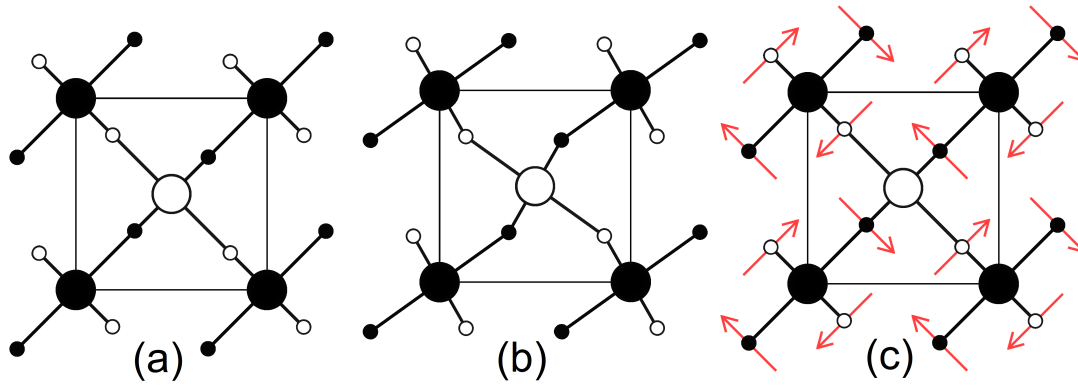
W szóstym rozdziale niniejszej rozprawy zostanie pokazana klasyfikacja modów magnetycznych w strukturach modulowanych z której wynika, że uporządkowanie magnetyczne typu helisy jest niekompatybilne z obrotami niewłaściwymi (inwersją, odbiciami zwierciadlanymi, płaszczyznami poślizgu), z czego wynika, że struktura magnetyczna β -MnO₂ jest niezgodna z grupą przestrzenną $P4_2/mnm$. W piątym rozdziale niniejszej rozprawy zostanie zaprezentowana klasyfikacja modów magnetycznych w strukturach bez modulacji, z której wynika, że kolinear-

¹tłumaczenie własne; w oryginale: ”In this connection a curious detail of many pyrolusite (β -MnO₂) patterns may be mentioned . . . The broadening shown by several lines in Fig. 1B (notably (200), (210), (310) and (400)) cannot, however, be explained as particle-size broadening. The latter would make (400) hardly broader than (200), whereas it is actually twice as broad. It turns out that the line width is equal to the distance between doublet components which would be obtained from an orthorhombic lattice slightly departing from the alleged tetragonal lattice of pyrolusite. Indeed the broadened lines have the profile of a hardly resolved doublet.”

ne antyferromagnetyczne uporządkowanie wzdłuż wyróżnionej osi dla MnF_2 jest kompatybilne z magnetyczną grupą przestrzenną $P4_2'/mnm'$ wywodzącą się od grupy przestrzennej $P4_2/mnm$ (patrz również wpis nr 0.15 w bazie MAGNDA-TA [24]).

Trzeci badany materiał $\beta\text{-PbO}_2$ (nazwa minerału: plattneryt) nie zawiera jonów magnetycznych. Jest on powszechnie używany jako elektroda w akumulatorach kwasowo-ołowiowych. Jakościowe badania własności fizycznych $\beta\text{-PbO}_2$ są złożone m.in. ze względu na trudności w uzyskaniu monokryształów. Przy użyciu obliczeń opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT, *density functional theory*) można się spodziewać pierścieni węzłowych (ang. *nodal rings*) Diraca w elektronowej strukturze pasmowej $\beta\text{-PbO}_2$ gdy sprzężenie spin-orbita jest pominięte [95, 96]. Pierścienie węzłowe Diraca zamieniają się w punkty Diraca gdy sprzężenie spin-orbita jest uwzględnione. Symetria $\beta\text{-PbO}_2$ opisywana przy pomocy grupy $P4_2/mnm$ gwarantuje istnienie punktów Diraca na linii Γ -Z tj. stan półmetaliczny (ang. *semimetallic*) jest chroniony przez symetrię, czyli nie jest wrażliwy na obecność sprzężenia spin-orbita. Jednakże, jeśli symetria struktury krystalicznej $\beta\text{-PbO}_2$ nie jest opisywana za pomocą grupy $P4_2/mnm$ lecz jednej z jej podgrup rombówkich niezawierających odbić zwierciadlanych m_{110} i $m_{1\bar{1}0}$ i obrotu czterokrotnego wokół osi $[001]$ stowarzyszonego z przesunięciem o $(1/2, 1/2, 1/2)$, wtedy stan półmetaliczny przestaje być chroniony przez symetrię. W symetrii rombówkiej punkty Diraca znikają co skutkuje tym, że $\beta\text{-PbO}_2$ byłby opisywany jako izolator [95, 96]. Obliczenia DFT opisane w [95] sugerują, że $\beta\text{-PbO}_2$ jest izolatorem o niskiej symetrii (rombowa grupa przestrzenna $Pnmm$) poniżej 200 K i jest półmetalem o wysokiej symetrii (tetragonalna struktura typu rutylu, $P4_2/mnm$) powyżej 200 K. Z tego powodu ustalenie symetrii struktury krystalicznej $\beta\text{-PbO}_2$ jest kluczowym krokiem prowadzącym do lepszego zrozumienia własności elektronowych $\beta\text{-PbO}_2$.

Zarówno $\beta\text{-MnO}_2$ jak i $\beta\text{-PbO}_2$ mają wysokociśnieniową fazę o rombówkiej strukturze typu CaCl_2 (grupa przestrzenna $Pnmm$). Przejście $P4_2/mnm \rightarrow Pnmm$ zachodzi w 7.3 GPa dla $\beta\text{-MnO}_2$ [97] oraz w 4.0 GPa dla $\beta\text{-PbO}_2$ [98, 99]. To przejście fazowe jest związane z optycznym modem opisanym nieprzywiedlną reprezentacją B_{1g} grupy punktowej $4/mmm$ [100, 101]. Struktury o wysokiej (tetragonalnej) i niskiej (rombówkiej) symetrii są pokazane schematycznie na Rys. 3.1a



Rysunek 3.1: (według [38]) Schematyczny widok wzdłuż osi z na (a) tetragonalną i (b) rombową komórkę elementarną związków MX_2 o nominalnej strukturze rutylu. Jony M oraz X są pokazane za pomocą odpowiednio dużych i małych kółek. Pełne i puste symbole oznaczają jony w płaszczyznach odpowiednio $z = 0$ i $z = 1/2$. Deformacja kierunków wiązań M-X została powiększona. (c) Wektory własne modu optycznego B_{1g} anionów X zostały pokazane za pomocą strzałek leżących w płaszczyźnie rysunku.

i 3.1b, natomiast wychylenia atomów spowodowane modem optycznym B_{1g} są pokazane na Rys. 3.1c. Podobna sytuacja miała miejsce we wcześniejszych badaniach kalcytu [102], gdzie jednoskośna symetria obserwowana w warunkach normalnych jest podobna do wysokociśnieniowej jednoskośnej fazy dla 1.5 GPa [103].

Naszą hipotezą badawczą jest to, że symetria $\beta\text{-MnO}_2$ w stanie uporządkowanym magnetycznie, tj. poniżej temperatury Néela, $T_N = 92$ K jest rombową, natomiast w stanie paramagnetycznym tetragonalna o strukturze rutylu. Symetria struktury magnetycznej MnF_2 jest w zgodzie ze strukturą magnetyczną, a $\beta\text{-PbO}_2$ nie zawiera jonów magnetycznych, więc dla tych dwóch substancji nie spodziewamy się obniżenia symetrii. Zostały wykonane eksperymenty dyfrakcji promieniowania synchrotronowego i dyfrakcji neutronów co zostało opisane pod koniec rozdziału pierwszego niniejszej rozprawy.

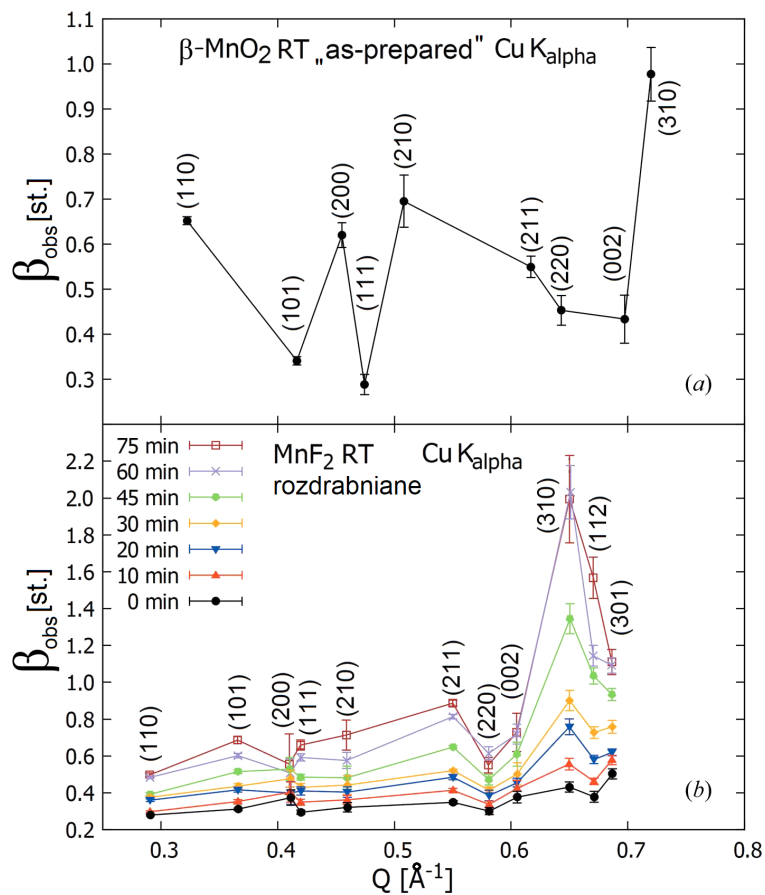
3.1 Analiza poszerzenia pików braggowskich w związkach MX_2

Podobnie jak wcześniej dla tlenków M_2O_3 , w pierwszym kroku przyjrzyjmy się zależności szerokości pików braggowskich od wskaźników h , k , l . Do pików braggowskich na obrazach dyfrakcyjnych MX_2 dla proszkowej laboratoryjnej dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji promieniowania synchrotronowego i dyfrakcji neutronów dopasowany został profil pseudo-Voigta.

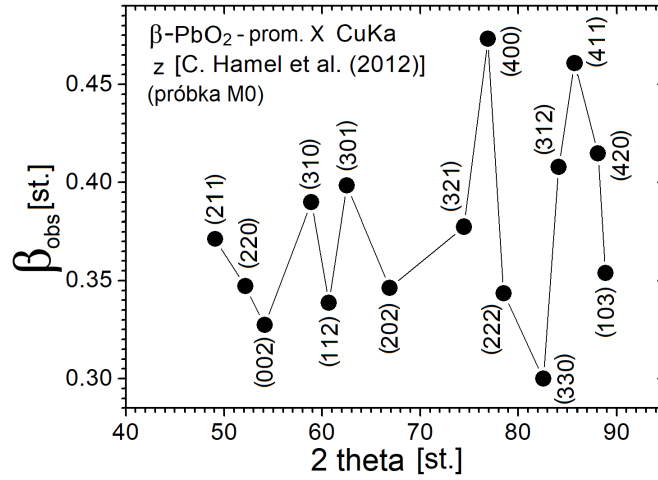
Wykresy typu Williamsona-Halla, tj. szerokość całkowita, β w funkcji długości wektora rozpraszania, $Q = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$, gdzie 2θ jest kątem rozproszenia otrzymane dla $\beta\text{-MnO}_2$ oraz MnF_2 dla laboratoryjnej dyfrakcji rentgenowskiej znajdują się odpowiednio na Rys. 3.2a oraz 3.2b. Analogiczny wykres $\beta(2\theta)$ dla próbki $\beta\text{-PbO}_2$ (próbka M0) znajduje się na Rys. 3.3. Na każdym z tych rysunków widać podobną sekwencję szerokości: piki (hkl) z $h = k$ są lokalnie wąskie, natomiast piki z $h \neq k$ są lokalnie szerokie. To selektywne ze względu na wskaźniki h, k, l poszerzenie jest trwałym efektem, który jest obserwowany również dla mielonych próbek MnF_2 . Sekwencja szerokości pików w zależności od wskaźników h, k, l zaobserwowana dla laboratoryjnej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w pełni potwierdza sugestię o rombowej symetrii $\beta\text{-MnO}_2$ zaproponowaną przez de Wolffa [88]. Zaskakująco, MnF_2 oraz $\beta\text{-PbO}_2$ wykazują podobną sekwencję szerokości pików, która również wskazuje na symetrię rombową, mimo że uporządkowanie magnetyczne MnF_2 jest kompatybilne z tetragonalną symetrią, a $\beta\text{-PbO}_2$ nie ma jonów magnetycznych.

Pewne efekty dotyczące zmian szerokości pików $\beta\text{-PbO}_2$ z temperaturą zostały pokazane na Rys. 3.4. Wybrane piki braggowskie (400), (222), (330), (312) i (411) zlokalizowane są w wąskim przedziale kątowym: $20.5^\circ < 2\theta < 22.6^\circ$. Szerokość (222) i (330) praktycznie nie zależy od temperatury, podczas gdy szerokość (400), (411) i (312) zmniejsza się ze wzrostem temperatury, patrz Rys. 3.4. To niestandardowe zachowanie szerokości pików braggowskich w $\beta\text{-PbO}_2$ motywuje do przeprowadzenia analizy anizotropowego poszerzenia pików [49].

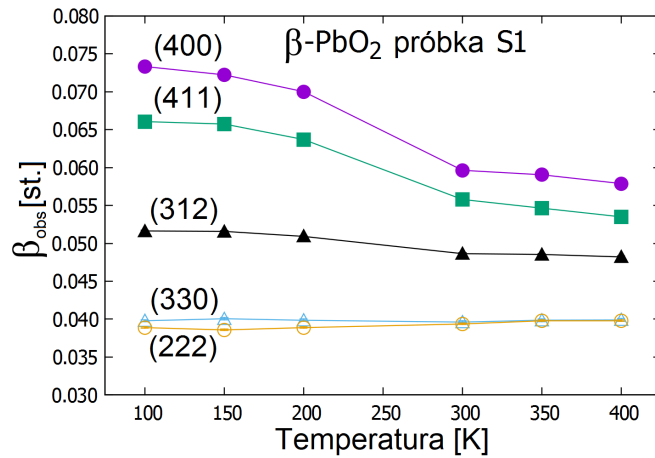
Eksperymentalne wartości $\beta_{\text{próbka}}(Q)$ otrzymane zarówno w 100 K jak i w 300 K dla $\beta\text{-MnO}_2$ oraz MnF_2 zostały pokazane odpowiednio na Rys. 3.5 oraz 3.6. Eksperymentalne wartości $\beta_{\text{próbka}}(2\theta)$ otrzymane w temperaturze pokojowej dla oby-



Rysunek 3.2: (według [37]) Wykres typu Williamsona-Halla szerokości całkowitej, β_{obs} , od długości wektora rozpraszania, Q , dla pików braggowskich z laboratoryjnych pomiarów dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla $\beta\text{-MnO}_2$ (panel a) oraz MnF_2 (panel b). Czas mielenia jest dany dla każdej próbki MnF_2 . Zaznaczone zostały wskaźniki Millera. Linie łączą punkty w celu łatwiejszego śledzenia trendu.



Rysunek 3.3: (według [38]) Szerokości całkowite β_{obs} zaobserwowane dla pików braggowskich β -PbO₂ (próbka M0) przy użyciu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (Cu $K\alpha$). Dane zostały użyczone dzięki uprzejmości autorów referencji [64]. Zostały pokazane tetragonalne wskaźniki. Linie łączą punkty dla pokazania trendu.



Rysunek 3.4: (według [38]) Zależność temperaturowa szerokość całkowitej β_{obs} wybranych pików braggowskich (patrz tekst) obserwowana dla β -PbO₂ (próbka S1) przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego o długości fali 0.44275(4) Å. Niepewności statystyczne są mniejsze od symboli. Linie łączą punkty dla pokazania trendu.

dwu próbek $\beta\text{-PbO}_2$ zostały pokazane na Rys. 3.7. Wartości $\beta_{\text{próbka}}$ dla $\beta\text{-MnO}_2$ mają podobną zależność od wskaźników h , k , l dla 90 i 295 K. Ta niezależna od modelu obserwacja potwierdza, że deformacja sieci tetragonalnej $\beta\text{-MnO}_2$ jest obecna zarówno poniżej jak i powyżej T_N .

Podobnie jak w poprzednim rozdziale, także dla związków MX_2 zastosujemy model anizotropowego poszerzenia pików (patrz pierwszy rozdział), który dla układu tetragonalnego opisuje szerokość pików za pomocą funkcji:

$$\beta_{\text{próbka}}(\theta) = \frac{B_0}{\cos \theta} + \left\{ A_0 + A_1 \frac{W_1}{Q^4} + A_2 \frac{W_2}{Q^4} + A_3 \frac{W_3}{Q^4} + A_4 \frac{W_4}{Q^4} \right\}^{1/2} \tan \theta, \quad (3.1)$$

gdzie $W_i = W_i(h, k, l)$ są następującymi wielomianami od wskaźników h , k , l :

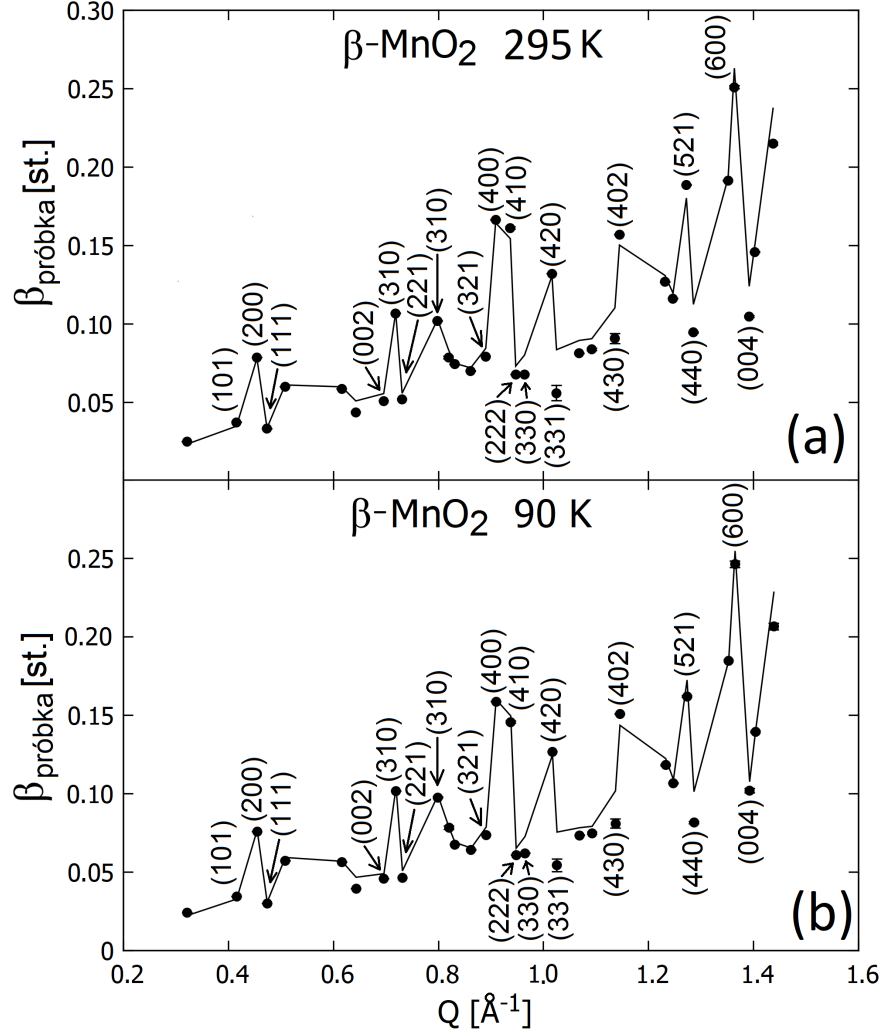
$$W_1(h, k, l) = (h^4 + k^4), \quad (3.2a)$$

$$W_2(h, k, l) = (h^2 k^2), \quad (3.2b)$$

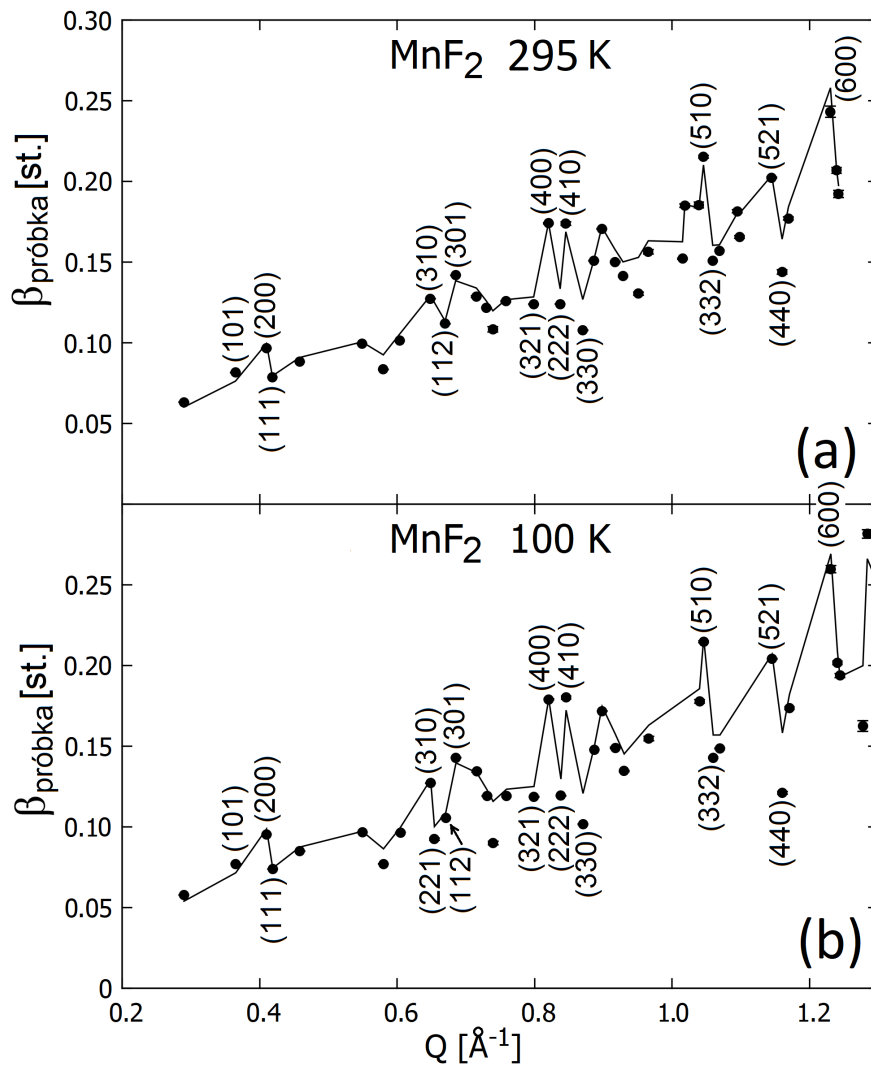
$$W_3(h, k, l) = l^4, \quad (3.2c)$$

$$W_4(h, k, l) = (h^2 + k^2)l^2. \quad (3.2d)$$

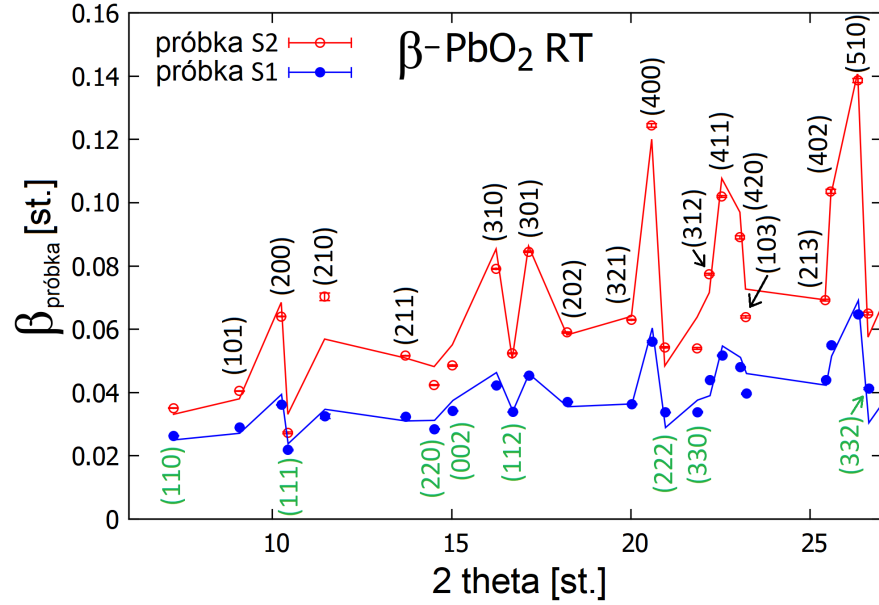
Parametr B_0 odpowiada za wkład od rozmiaru kryształitów zaś A_0 odpowiada za średni (izotropowy) wkład od mikroodkształceń (ang. *microstrain*), natomiast A_1 , A_2 , A_3 , A_4 opisują anizotropowy wkład do szerokości. Zależność $\beta_{\text{próbka}}(2\theta)$ dla wybranych związków MX_2 została dopasowana przy użyciu modelu anizotropowego poszerzenia pików (równania (3.1) i (3.2a-d)). Dane eksperymentalne i dopasowane szerokości pików z tetragonalnymi wskaźnikami h , k , l są pokazane na Rys. 3.5, 3.6 i 3.7. Dopasowane wartości parametrów B_0 i A_i znajdują się w Tabelach 3.1 i 3.2. Okazuje się, że dla związków MX_2 podobnie jak dla tlenków M_2O_3 (opisanych w poprzednim rozdziale) kluczowa do odwzorowania selektywnej ze względu na wskaźniki h , k , l sekwencji szerokości pików braggowskich jest niezerowa wartość jednego z parametrów anizotropowego poszerzenia pików. Dla tlenków M_2O_3 tym parametrem był współczynnik stojący przy antysymetrycznym ze względu na zamianę $h \leftrightarrow k$ wielomianie $(3h^3 - 3k^3 + (k - h)^3)l$, natomiast dla związków MX_2 jest to parametr A_2 stojący przy wielomianie $h^2 k^2$. Ujemne wartości A_2 prowadzą do poszerzeń pików typu (h0l) oraz zwięzania się pików typu (hhl) co zgadza się z danymi eksperymentalnymi (Rys. 3.5, 3.6 i 3.7). W ar-



Rysunek 3.5: (według [37]) Wykres typu Williamsona-Halla szerokości całkowych $\beta_{\text{próbka}}(Q)$ (punkty) obserwowanych dla pików braggowskich przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego dla β -MnO₂ w 295 K (panel a) oraz 90 K (panel b). Szerokości całkowe dopasowane za pomocą modelu anizotropowych poszerzeń pików braggowskich, równanie (3.1), są przedstawione za pomocą łamanej linii. Dla wybranych pików zaznaczone zostały tetragonalne wskaźniki Millera.



Rysunek 3.6: (według [37]) Wykres typu Williamsona-Halla szerokości całkowych $\beta_{\text{próbk}}(Q)$ (punkty) obserwowanych dla pików braggowskich przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego dla MnF₂ w 295 K (panel a) oraz 100 K (panel b). Szerokości całkowite dopasowane za pomocą modelu anizotropowych poszerzeń pików braggowskich, równanie (3.1), są przedstawione za pomocą łamanej linii. Dla wybranych pików zaznaczone zostały tetragonalne wskaźniki Millera.



Rysunek 3.7: (według [38]) Szerokości całkowite $\beta_{\text{próbka}}$ zaobserwowane dla pików braggowskich zmierzonych przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego dla $\beta\text{-PbO}_2$, próbki S1 oraz S2 w RT przy użyciu długości fali $0.44275(4) \text{ \AA}$ są pokazane za pomocą odpowiednio pełnych i pustych symboli. Szerokości wynikające z dopasowania modelu anizotropowego poszerzenia pików braggowskich [49], (patrz równanie (3.1)) są pokazane za pomocą łamanej linii. Zostały pokazane tetragonalne wskaźniki. Wskaźniki pików z $h = k$ są napisane kolorem zielonym poniżej punktów, podczas gdy inne wskaźniki są napisane kolorem czarnym powyżej punktów.

Tabela 3.1: (według [37]) Wartości parametrów modelu anizotropowego poszerzenia pików braggowskich [49] (równanie (3.1)) otrzymane na podstawie analizy obserwowanych szerokości całkowych, $\beta(2\theta)$, dla β -MnO₂ oraz MnF₂. B_0 oraz A_0 opisują odpowiednio średni rozmiar krystalitów oraz izotropowe mikroodkształcenia. A_1 , A_2 , A_3 , A_4 opisują anizotropowe mikroodkształcenia.

	β -MnO ₂ 295 K	β -MnO ₂ 90 K	MnF ₂ 295 K	MnF ₂ 100 K
B_0 [°]	0.029(3)	-0.001(4)	0.029(3)	0.023 (4)
A_0 [(°) ²]	0.157(18)	0.0712(16)	0.157(18)	0.167 (20)
A_1 [(°) ² Å ⁻⁴]	$23(6) \times 10^{-5}$	$62(6) \times 10^{-5}$	$26(5) \times 10^{-5}$	$33(5) \times 10^{-5}$
A_2 [(°) ² Å ⁻⁴]	$-110(13) \times 10^{-5}$	$-140(12) \times 10^{-5}$	$-78(10) \times 10^{-5}$	$-98(12) \times 10^{-5}$
A_3 [(°) ² Å ⁻⁴]	$-56(18) \times 10^{-5}$	$-28(10) \times 10^{-5}$	$2(14) \times 10^{-5}$	$-3(16) \times 10^{-5}$
A_4 [(°) ² Å ⁻⁴]	$-45(18) \times 10^{-5}$	$-39(10) \times 10^{-5}$	$-1(14) \times 10^{-5}$	$2(16) \times 10^{-5}$

Tabela 3.2: (według [38]) Wartości współczynników modelu anizotropowego poszerzenia pików braggowskich [49] otrzymane z analizy proszkowych obrazów dyfrakcyjnych β -PbO₂

Parametr	Próbka S1	Próbka S2
H_0 [st.]	0.0190(12)	0.0183(27)
A_0 [st. ²]	0.0145(22)	0.0791(140)
A_1 [st. ² Å ⁻⁴]	$61(7) \times 10^{-6}$	$387(32) \times 10^{-6}$
A_2 [st. ² Å ⁻⁴]	$-159(15) \times 10^{-6}$	$-935(70) \times 10^{-6}$
A_3 [st. ² Å ⁻⁴]	$37(22) \times 10^{-6}$	$-13(74) \times 10^{-6}$
A_4 [st. ² Å ⁻⁴]	$-168(15) \times 10^{-6}$	$-665(70) \times 10^{-6}$

tykule [37] zostało pokazane, że zakładając rombowa symetrię poszczególnych krystalitów ze „średnią” symetrią tetragonalną otrzymuje się $A_2 = -2A_1$. Wartości współczynników A_1 i A_2 z Tabel 3.1 i 3.2 nie spełniają ściśle tego równania, ale ujemna wartość współczynnika A_2 dla wszystkich próbek w każdej temperaturze jednoznacznie wskazuje na ujemną korelację między zmianami stałych sieci a oraz b poszczególnych krystalitów co jest silnym argumentem za rombowa symetrią badanych związków MX₂. W następnej sekcji zostaną omówione udokładnienia metodą Rietvelda przy założeniu rombowej symetrii struktury krystalicznej.

Tabela 3.3: (według [38]) Parametry dozwolone przez symetrię w tetragonalnej strukturze typu rutylu (grupa przestrzenna $P4_2/mnm$, po lewej) oraz rombowej strukturze typu CaCl_2 (grupa przestrzenna $Pnnm$, po prawej). Ostatni wiersz zawiera warunki na parametry sieci oraz warunki na anizotropowe parametry przemieszczenia.

$P4_2/mnm$						$Pnnm$					
Symetria						Symetria					
Jon	Poz.	pozycji	x	y	z	Jon	Poz.	pozycji	x	y	z
M	(2a)	mmm	0	0	0	M	(2a)	2/m	0	0	0
X	(4f)	m2m	x	x	0	X	(4g)	m	x	y	0
$a = b, \quad x[X] = y[X],$ $U_{11}[M] = U_{22}[M], \quad U_{11}[X] = U_{22}[X]$						$a \neq b, \quad x[X] \neq y[X],$ $U_{11}[M] \neq U_{22}[M], \quad U_{11}[X] \neq U_{22}[X]$					

3.2 Udokładnienia struktury związków MX_2 o wysokiej i niskiej symetrii metodą Rietvelda

Analiza anizotropowych szerokości pików $\beta\text{-MnO}_2$, MnF_2 oraz $\beta\text{-PbO}_2$ z poprzedniej sekcji (Rys. 3.2, 3.3, 3.5, 3.6, 3.7) wskazuje na potrzebę użycia symetrii niższej niż tetragonalna. Analiza symetrii modulowanej struktury magnetycznej $\beta\text{-MnO}_2$ [37] wskazuje, że struktura krystaliczna $\beta\text{-MnO}_2$ powinna być opisywana za pomocą rombowej niskiej symetrii $Pnnm$ często nazywanej strukturą typu CaCl_2 [89]. Obliczenia DFT przeprowadzone dla $\beta\text{-PbO}_2$ również wskazują na potrzebę użycia struktury typu CaCl_2 (obliczenia DFT zostały omówione w artykule [38]). Modele struktury: tetragonalny (wysoka symetria) i rombowy (niska symetria) są porównane w Tabeli 3.3.

Obrazy dyfrakcyjne dyfrakcji promieniowania synchrotronowego i dyfrakcji neutronów dla $\beta\text{-MnO}_2$, MnF_2 oraz $\beta\text{-PbO}_2$ uzyskane w temperaturze pokojowej były analizowane metodą Rietvelda przy użyciu programu *Jana2006* [23] przy założeniu dwóch różnych modeli struktury krystalicznej: (i) wyższej symetrii tetragonalnej ($P4_2/mnm$) oraz niższej symetrii rombowej ($Pnnm$). Założono anizotropowe atomowe parametry przemieszczenia (ADP, ang. *atomic displacement parameters*) dla Pb oraz O w $\beta\text{-PbO}_2$, podczas gdy dla $\beta\text{-MnO}_2$ oraz MnF_2 przyjęte zostały izotropowe atomowe parametry przemieszczenia. Współczynnik absorpcji $\beta\text{-PbO}_2$ obliczony dla promieniowania rentgenowskiego o długości fali $0.44275 \text{ \AA}$ wynosi $\mu R \approx 4$. Dla tak wysokich wartości $\mu R > 1$ poprawka na absorpcję używana w standardowych programach do analizy typu Rietvelda nie działa

Tabela 3.4: (według [38]) Parametry sieci a , b , c oraz współrzędne tlenu $(x, y, 0)$ otrzymane z udokładnień metodą Rietvelda do danych proszkowej dyfrakcji neutronów β -PbO₂ w 300 oraz 100 K. 'Tetr.' i 'Romb.' oznaczają odpowiednio tetragonalną grupę przestrzenną $P4_2/mnm$ oraz rombową grupę przestrzenną $Pnmm$. Ostatnia kolumna zawiera współczynnik jakości dopasowania wRp.

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	x	y	wRp (%)
S1, 300K	Tetr.	4.95452(11)	= a	3.38481(10)	0.3069(3)	= x	6.48
S1, 300K	Romb.	4.95701(21)	4.95141(24)	3.38478(8)	0.3079(13)	0.3058(14)	5.99
S2, 300K	Tetr.	4.95736(21)	= a	3.38821(18)	0.3068(4)	= x	6.49
S2, 300K	Romb.	4.96232(33)	4.95193(35)	3.38819(14)	0.3087(13)	0.3051(14)	5.42
S1, 100K	Tetr.	4.95198(15)	= a	3.38270(13)	0.3068(4)	= x	8.17
S1, 100K	Romb.	4.95518(27)	4.94838(29)	3.38267(11)	0.3078(14)	0.3061(15)	7.34
S2, 100K	Tetr.	4.95502(33)	= a	3.38621(27)	0.3068(6)	= x	9.31
S2, 100K	Romb.	4.96233(36)	4.94757(37)	3.38625(17)	0.3100(12)	0.3039(12)	6.68

dobrze, może zwłaszcza przekłamywać wartości położeń atomów i współczynniki temperaturowe jak zostało to przedyskutowane w [104]. Ponadto duża różnica atomowych czynników rozpraszania przez Pb i O prowadzi do dużych niepewności położeń i atomowych parametrów wychyleń tlenu. W związku z tym ograniczyliśmy analizę metodą Rietvelda obrazów dyfrakcyjnych β -PbO₂ uzyskanych przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego tylko do informacji o stałych sieci oraz o mikrostrukturze.

Parametry strukturalne fazy β -PbO₂ otrzymane z udokładnień metodą Rietvelda neutronowych obrazów dyfrakcyjnych próbek S1 i S2 w temperaturach 100 K oraz 300 K znajdują się w Tabelach 3.4 i 3.5. Analogiczne tabele dla β -MnO₂ i MnF₂ znajdują się w artykule [37]. Wartości współczynnika jakości dopasowania wRp wskazują na preferencję rombowej symetrii.

Miarą rombowego odkształcenia stałych sieci jest stosunek względnej różnicy do średniej r_{ab} :

$$r_{ab} = 2 \frac{a - b}{a + b}, \quad (3.3)$$

natomiast miarą odkształcenia podsieci anionów O/F jest parametr r_{xy} obliczany na podstawie współrzędnych anionów $(x, y, 0)$:

$$r_{xy} = 2 \frac{x - y}{x + y}. \quad (3.4)$$

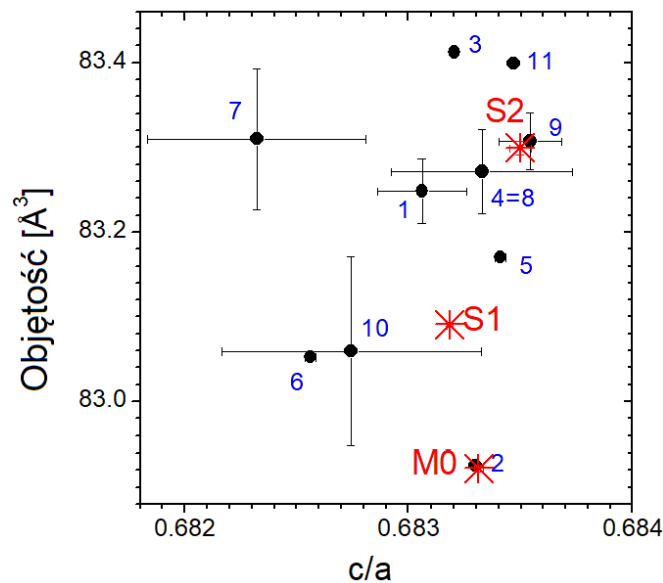
Dla każdego udokładnienia rombowej struktury β -MnO₂, MnF₂, oraz β -PbO₂

Tabela 3.5: (według [38]) Stosunek c/a , objętość komórki elementarnej, r_{ab} oraz r_{xy} (patrz tekst) obliczone dla β -PbO₂ w 300 oraz 100 K z parametrami z Tabeli 3.4.

		c/a	Obj. (Å ³)	r_{ab}	r_{xy}	wRp (%)
S1, 300K	Tetr.	0.683176(24)	83.088(3)	0	0	6.48
S1, 300K	Romb.	0.683213(25)	83.077(5)	0.00113(7)	0.007(9)	5.99
S2, 300K	Tetr.	0.683470(45)	83.267(6)	0	0	6.49
S2, 300K	Romb.	0.683498(42)	83.258(9)	0.00210(10)	0.012(9)	5.42
S1, 100K	Tetr.	0.683100(33)	82.951(4)	0	0	8.17
S1, 100K	Romb.	0.683122(34)	82.943(7)	0.00137(9)	0.005(9)	7.34
S2, 100K	Tetr.	0.683390(71)	83.139(9)	0	0	9.31
S2, 100K	Romb.	0.683407(51)	83.137(10)	0.00298(10)	0.020(8)	6.68

otrzymaliśmy dodatni znak obydwu r_{ab} i r_{xy} co dla β -PbO₂ zostało ujęte w Tabeli 3.5. Analogiczne tabele dla β -MnO₂ oraz MnF₂ znajdują się w artykule [37]. W udokładnieniach rombowej struktury startowe parametry były dobierane tak, aby $a > b$ i za każdym razem otrzymywano $x > y$ jako wynik udokładnienia. Dla startowych parametrów $a < b$ za każdym razem otrzymywano $x < y$. Nie są to jednak dwie różne deformacje jak to miało miejsce w poprzednim rozdziale dla tlenków M₂O₃ lecz ta sama deformacja opisywana w układzie współrzędnych obróconym o 90° wokół osi [001]. Drugą rozróżnialną deformacją byłaby struktura dla której znaki r_{ab} oraz r_{xy} byłyby przeciwne, jednakże w żadnym z badanych materiałów nie stwierdzono tego typu deformacji. Taka sama korelacja znaków r_{ab} i r_{xy} jak w obecnych badaniach β -MnO₂, MnF₂, oraz β -PbO₂ została też zaobserwowana, w badaniach w wysokim ciśnieniu, np. β -MnO₂ [97] lub NiF₂ [105].

Skoncentrujemy się na wynikach udokładnień dla tetragonalnej struktury, które znajdują się w Tabeli 3.4. Stałe sieci β -PbO₂ próbek S1 i S2 różnią się znacząco, co nie jest zaskakujące jeśli weźmie się pod uwagę szeroki rozkład stechiometrii i defektów w próbkach β -PbO₂. Obecne wyniki zostały porównane z innymi badaniami strukturalnymi β -PbO₂ opublikowanymi w literaturze. Objętość tetragonalnej komórki elementarnej $V = a^2c$ oraz stosunek c/a zestawione na Rys. 3.8 i Tabeli 3.6 podkreślają względnie szeroki rozkład parametrów (ok. 0.2% dla c/a oraz ok. 0.6% dla V) kryształów β -PbO₂. Można zobaczyć, że próbki S1 i S2 odtwarzają trend dodatniej korelacji, tj. większe V odpowiada większemu c/a , którą wykazuje większość próbek zebranych na Rys. 3.8. Wartości stałych sieci a ,



Rysunek 3.8: (według [38]) Wartości stosunku tetragonalnych parametrów sieci c/a oraz objętości komórki elementarnej $V = a^2c$ dla β -PbO₂ opublikowane w latach 1926-2019 (z referencjami znajdującymi się w Tabeli 3.6) są pokazane za pomocą pełnych kółek. Nasze wyniki dla próbek S1 oraz S2, a także dla próbki M0 [64] zostały pokazane za pomocą gwiazdek.

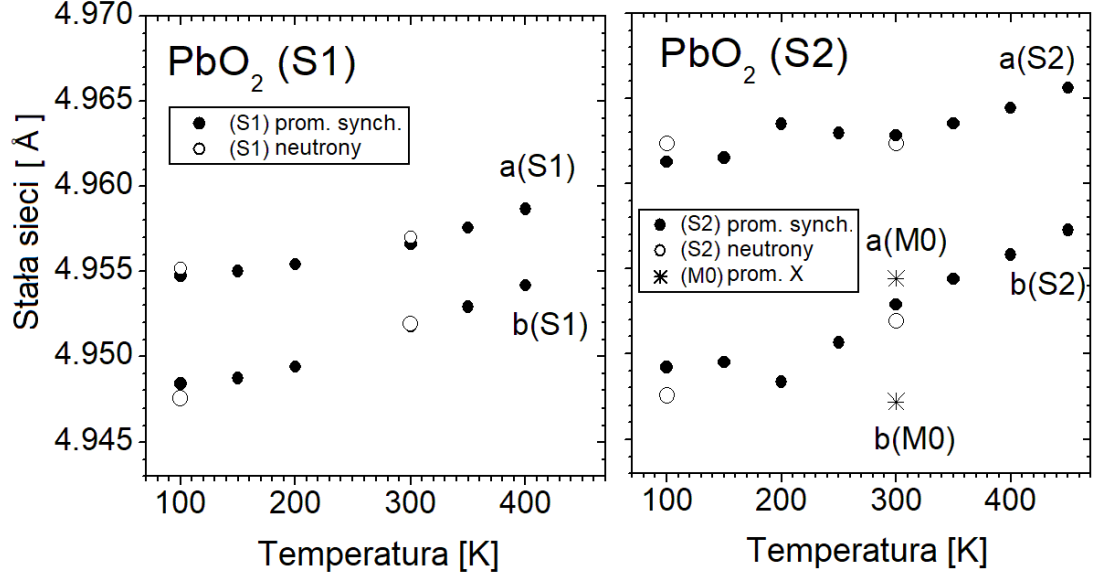
b próbek S1, S2 i M0 przedstawione na Rys. 3.9 potwierdzają rombowe zniekształcenie w temperaturze 300 K. Dla obydwu próbek S1 i S2 różnica $a - b$ zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury powyżej 200 K, patrz Rys. 3.9. Jest to główną przyczyną selektywnych zmian szerokości pików braggowskich pokazanych na Rys. 3.4.

Zależność temperaturowa tetragonalnych stałych sieci a , c oraz rombowych stałych sieci a , b , c dla β -MnO₂ oraz MnF₂ są odpowiednio pokazane na Rys. 3.10 oraz 3.11. Odształcenie rombowe r_{ab} (patrz równanie (3.3)), pokazane na Rys. 3.12 jest prawie niezależne od temperatury pomiędzy 100 K i 295 K zarówno dla β -MnO₂ jak i dla MnF₂.

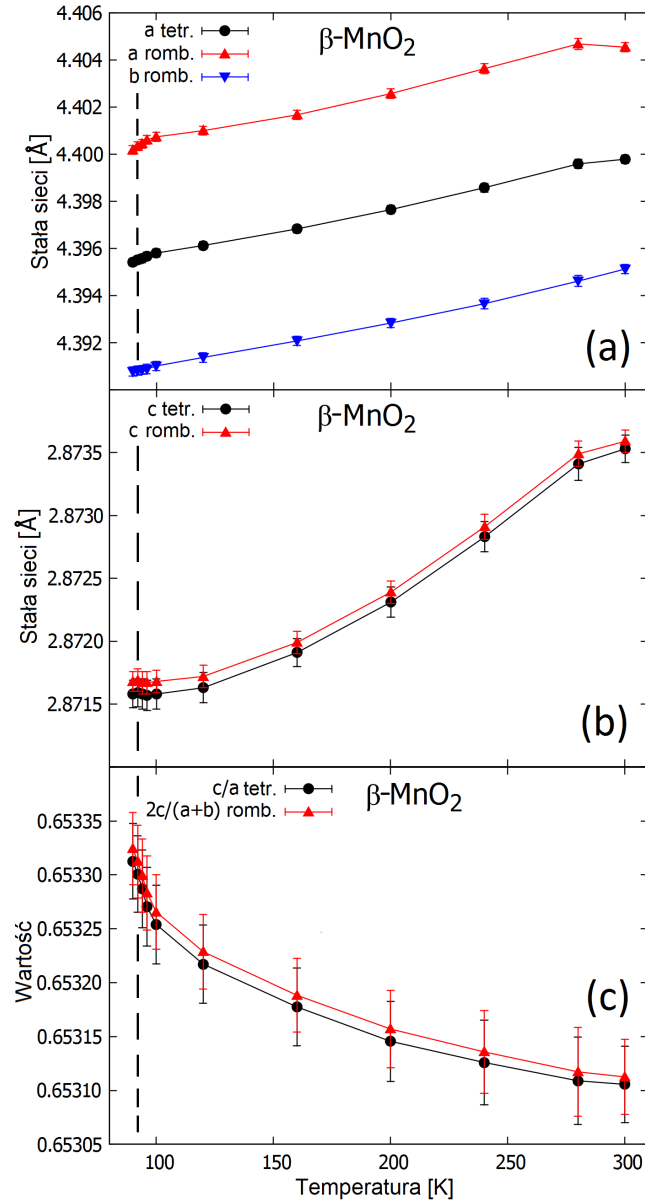
Parametry przemieszczeń atomów w symetrii rombowej mogą mieć inne wartości U_{11} i U_{22} zarówno dla jonów Pb jak i O co zostało podkreślone w Tabeli 3.3. Udokładnione wartości U_{ij} uzyskane dla neutronowych obrazów dyfrakcyjnych β -PbO₂ znajdują się w Tabeli 3.7. Dla obydwu próbek S1 i S2 otrzymaliśmy $U_{22} > U_{11}$ i ta anizotropia jest bardziej wyraźna w 300 K niż 100 K. Wydłużenie U_{22} względem U_{11} może być spowodowane drganiami sieci, ale może być również oznaką preferowania wybranego kierunku w zjawiskach transportu, np. przewod-

Tabela 3.6: (według [38]) Tetragonalne parametry sieci a , c oraz referencje dla badań strukturalnych β -PbO₂ ponumerowane od 1 do 11 jak na Rys. 3.8. Próbkę β -Pb _{x} O₂ powiązane z akumulatorami z [106, 107] miały stechiometrię ołowiu $0.95 < x < 1$.

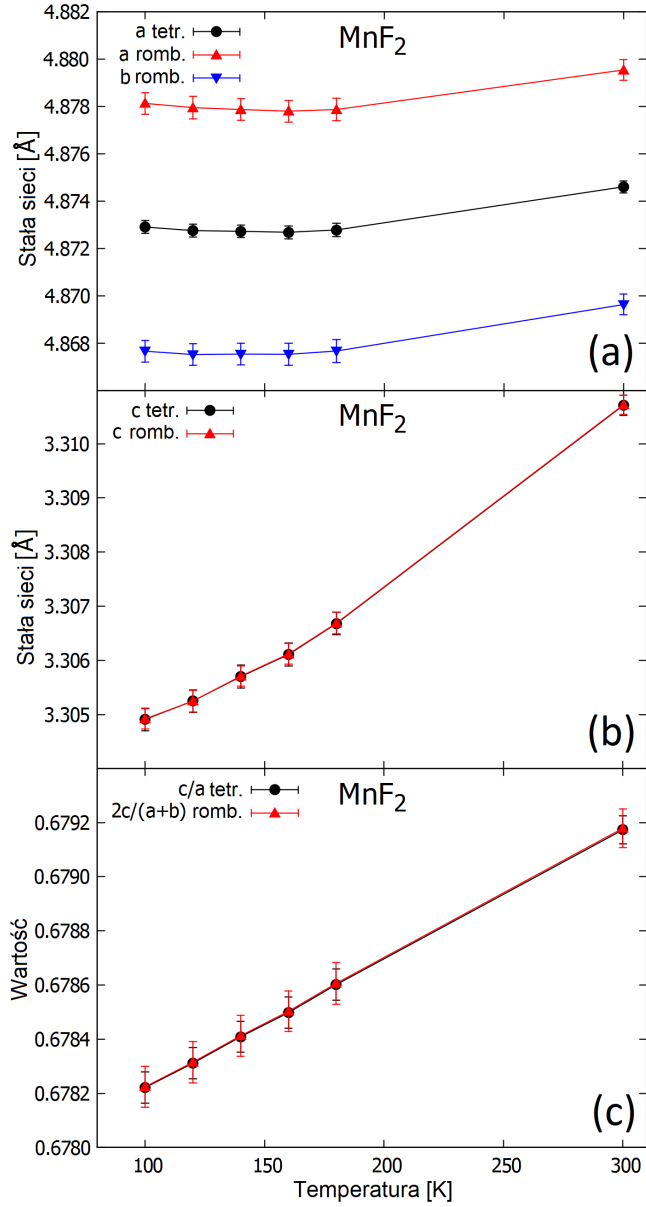
Nr	a (Å)	c (Å)	Metoda	Autorzy i rok	Ref.
M0	4.9509(1)	3.3830(1)	prom. X	(C. Hamel et al. 2012)	[64]
1	4.958(1)	3.3867(7)	prom. X	(C. Paulsen et al. 2019)	[108]
2	4.951	3.383	neutrony	(D.O. Scanlon et al. 2011)	[109]
3	4.9606	3.3893	prom. X	(D. Taylor et al. 1984)	[110]
4	4.9578(2)	3.3878(2)	neutrony	(J.D. Jorgensen et al. 1982)	[106]
5	4.9556(1)	3.3867(1)	neutrony	(R. J. Hill 1981)	[107]
6	4.9553(1)	3.3823(1)	neutrony	(R. J. Hill 1981)	[107]
7	4.961(2)	3.385(2)	prom. X	(H. Harada et al. 1981)	[111]
8	4.9578(2)	3.3878(2)	neutrony	(P. D'Antonio et al. 1980)	[112]
9	4.958(1)	3.389(1)	prom. X	(Y. Syono et al. 1968)	[113]
10	4.955(3)	3.383(2)	neutrony	(J. Leciejewicz et al. 1962)	[114]
11	4.96	3.39	prom. X	(V. Goldschmidt et al. 1926)	[115]



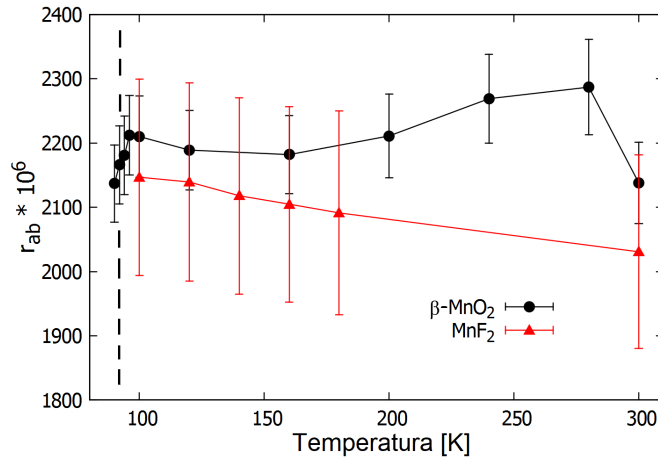
Rysunek 3.9: (według [38]) Zależność temperaturowa parametrów sieci a oraz b dla β -PbO₂ przy opisie struktury za pomocą grupy przestrzennej $Pnnm$ dla próbki S1 (lewy panel) oraz próbki S2 (prawy panel). Wyniki dla badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego w temperaturze pokojowej próbki M0 [64] są pokazane za pomocą gwiazdek. Niepewności są porównywalne z rozmiarem symboli.



Rysunek 3.10: (według [37]) Temperaturowa zależność rombówych parametrów sieci $\beta\text{-MnO}_2$, a_O , b_O oraz tetragonalnego parametru sieci, a_t (panel a), a także c_O i c_t (panel b) oraz stosunku c/a (panel c) otrzymanych na podstawie udokładnień metodą Rietvela danych dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Pionowa przerywana linia oznacza temperaturę Néela $T_N = 92$ K. Punkty są połączone liniami dla pokazania trendu.



Rysunek 3.11: (według [37]) Temperaturowa zależność rombówych parametrów sieci β - MnF_2 , a_O , b_O oraz tetragonalnego parametru sieci, a_t (panel a), a także c_O i c_t (panel b) oraz stosunku c/a (panel c) otrzymanych na podstawie udokładnień metodą Rietvelde danych dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Punkty są połączone liniami dla pokazania trendu.



Rysunek 3.12: (według [37]) Zależność temperaturowa parametru deformacji rombowej r_{ab} wyznaczona dla β -MnO₂ oraz MnF₂. Pionowa przerywana linia oznacza temperaturę Néela β -MnO₂ $T_N = 92$ K. Punkty są połączone liniami dla pokazania trendu.

ności jonowej lub dyfuzji wodoru. Większość pomiarów dyfuzji wodoru została wykonana na polikrystalicznych próbkach β -PbO₂, np. [116], a jej kierunkowy charakter jest na razie jedynie hipotezą.

Anizotropia parametrów przemieszczeń atomów w β -PbO₂ jest fizycznym zjawiskiem potwierdzającym rombową strukturę β -PbO₂. W artykule [38] na podstawie obliczeń modelowych zostało pokazane, że rombową symetrię β -PbO₂ przejawia się również anizotropią stałych elastycznych C_{11} oraz C_{22} w płaszczyźnie (001). Także współczynnik sprężystości objętościowej (ang. *bulk modulus*) oraz częstości modów aktywnych ramanowsko obliczone w ramach symetrii rombowej β -PbO₂ lepiej zgadzają się z danymi eksperymentalnymi niż analogiczne wielkości obliczone na podstawie modelu struktury tetragonalnej [38].

3.3 Analiza struktury magnetycznej β -MnO₂

Neutronowa dyfrakcja proszkowa β -MnO₂ [62, 63] została zmierzona między temperaturą pokojową i 12 K, tj. zarówno powyżej jak i poniżej $T_N = 92$ K. Analiza metodą Rietvela danych dyfrakcji neutronów została przeprowadzona przy założeniu tetragonalnej symetrii struktury krystalicznej ($P4_2/mnm$) i modulowanej struktury magnetycznej typu helisy za [7]. Ograniczenia na modulowaną strukturę magnetyczną narzucane przez symetrię tetragonalną nie były rozważane w [62, 63].

Tabela 3.7: (według [38]) Anizotropowe parametry przemieszczeń (w Å²) dla β -PbO₂ (próbki S1 i S2) otrzymane na podstawie udokładnień metodą Rietvela dla danych proszkowej dyfrakcji neutronów w 100 i 300 K.

Pb					
Próbka	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
S1, 300 K	0.0041(10)	-0.0002(19)	0.0107(24)	0.0018(7)	-0.0007(7)
S1, 100 K	0.0007(12)	-0.0020(22)	0.0052(26)	-0.0011(9)	0.0004(8)
S2, 300 K	0.0055(11)	0.0016(19)	0.0099(23)	0.0021(9)	-0.0003(9)
S2, 100 K	0.0016(10)	0.0044(20)	0.0059(21)	-0.0028(11)	0.0007(10)

O					
Próbka	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}
S1, 300 K	0.0079(14)	0.0079(28)	0.0117(30)	0.0040(10)	-0.0074(9)
S1, 100 K	0.0035(15)	0.0038(31)	0.0048(31)	0.0020(13)	-0.0040(11)
S2, 300 K	0.0090(14)	0.0101(28)	0.0123(29)	0.0046(13)	-0.0077(12)
S2, 100 K	0.0045(13)	0.0059(26)	0.0051(26)	0.0024(16)	-0.0034(14)

Hipoteza o rombowej symetrii struktury krystalicznej β -MnO₂ broni się dla danych proszkowej dyfrakcji neutronów opisanych w [62, 63]. Obrazy dyfrakcyjne dla dyfrakcji neutronów dla β -MnO₂ zmierzone przy długości fali $\lambda = 1.22$ Å w 295 K oraz 12 K były analizowane metodą Rietvela przy użyciu programu *Jana2006* [23]. Obydwa modele: faza tetragonalna ($P4_2/mnm$) oraz faza rombową ($Pnnm$) były rozważane w analogii do analizy danych dyfrakcji promieniowania synchrotronowego. Modulowane uporządkowanie magnetyczne jonów Mn^{4+} zostało opisane za pomocą magnetycznej grupy superprzestrzennej $Pnnm.1'(00\gamma)s00s$ przedstawionej w Tabeli 3.9. Model bazujący na $Pnnm.1'(00\gamma)s00s$ może opisać antyferromagnetyczną falę gęstości spinowej wzdłuż kierunku [100] oraz ferromagnetyczną falę gęstości spinowej w kierunku [010]. Pełne rozumowanie prowadzące do wyboru grupy $Pnnm.1'(00\gamma)s00s$ znajduje się w artykule [37]. Moment magnetyczny jonów Mn^{4+} w podsieci 1 zlokalizowanych w $\mathbf{r} = (n_1, n_2, n_3)$, gdzie n_1, n_2, n_3 są liczbami całkowitymi, jest dany równaniem:

$$M_1 = [M_{10} \cos(2\pi x_4), M_{20} \cos(2\pi x_4), 0], \quad (3.5)$$

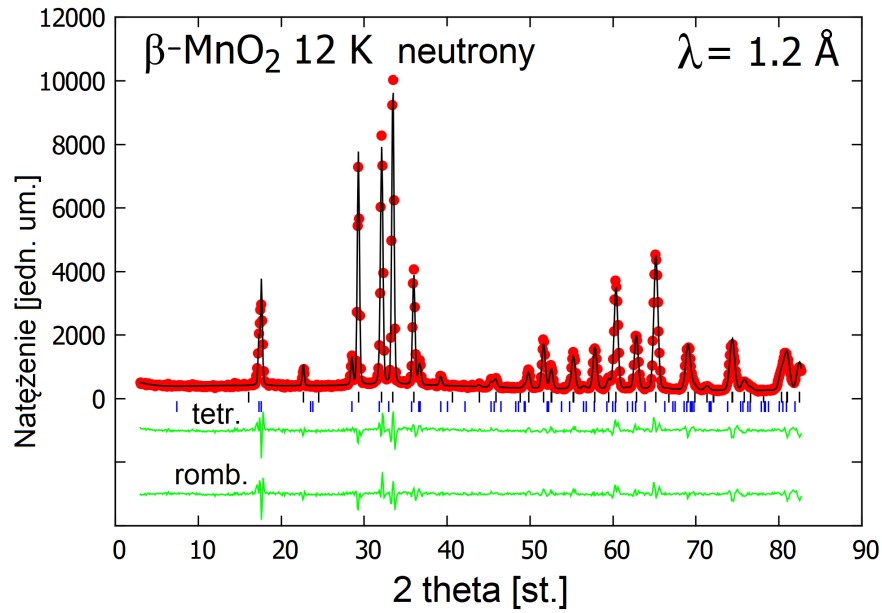
a dla jonów Mn^{4+} w podsieci 2 w $\mathbf{r} = (n_1 + \frac{1}{2}, n_2 + \frac{1}{2}, n_3 + \frac{1}{2})$ jest dany równaniem:

$$M_2 = [-M_{10} \cos(2\pi x_4), M_{20} \cos(2\pi x_4), 0], \quad (3.6)$$

Tabela 3.8: (według [37]) Stałe sieci (a , b , c), współrzędne położeniowe jonów O^{2-} [$x(O)$, $y(O)$] oraz parametry izotropowych przemieszczeń [$U_{iso}(Mn)$, $U_{iso}(O)$] otrzymane dla β - MnO_2 z udokładnień metodą Rietvelda do danych dyfrakcji promieniowania synchrotronowego w 12 K oraz w 295 K. Zostały porównane wyniki otrzymane dla modeli tetragonalnej ($P4_2/mnm$) oraz rombowej ($Pnmm$) struktury krystalicznej. Udokładnienia porządku magnetycznego zostały wykonane z SDW wzdłuż $[100]$ [patrz równania (3.5) i (3.6)].

<i>Parametr</i>	Neutrony 12 K <i>P4₂/mnm</i>	Neutrony 12 K <i>Pnmm</i>	Neutrony 295 K <i>P4₂/mnm</i>	Neutrony 295 K <i>Pnmm</i>
$a[\text{\AA}]$	4.39240(49)	4.39945(91)	4.39969(39)	4.40725(78)
$b[\text{\AA}]$	4.39240(49)	4.38503(98)	4.39969(39)	4.39214(78)
$c[\text{\AA}]$	2.87261(41)	2.87249(34)	2.87408(32)	2.87405(30)
$r_{ab} = \frac{2(a-b)}{a+b}$	0	0.003282(304)	0	0.003434(252)
$\frac{2c}{a+b}$	0.65400(11)	0.65399(13)	0.65325(8)	0.65324(11)
$x(O)$	0.3047(4)	0.3063(16)	0.3049(3)	0.3072(13)
$y(O)$	0.3047(4)	0.3030(16)	0.3049(3)	0.3026(13)
$U_{iso}(Mn)[\text{\AA}^2]$	0.0003(13)	0.0001(11)	0.0004(10)	0.0004(9)
$U_{iso}(O)[\text{\AA}^2]$	0.0031(8)	0.0025(8)	0.0033(7)	0.0032(7)
$q_m[\text{\AA}^{-1}]$	0.29494(68)	0.29447(58)	—	—
$M_0[\mu_B]$	3.120(57)	3.113(48)	—	—
$wRp[\%]$	8.62	7.94	6.87	6.57

gdzie $x_4 = \mathbf{q}_m \mathbf{r}$. Wynik udokładnienia przedstawia Rys. 3.13, natomiast parametry udokładnienia w tym modelu są zaprezentowane w Tabeli 3.8. Zarówno w temperaturze pokojowej jak i 12 K odnotowano niższe wartości wRp dla modelu o symetrii rombowej niż tetragonalnej. Podobnie jak w analizie danych dyfrakcji promieniowania synchrotronowego, dla dyfrakcji neutronów stałe sieci spełniają zależność $a > b$, a parametry położeniowe tlenu spełniają $x > y$. Najlepszy rezultat dla $T = 12$ K został otrzymany z amplitudą antyferromagnetycznej fali gęstości spinowej $M_{10} = 3.11(5)\mu_B$ oraz zerową amplitudą ferromagnetycznej fali gęstości spinowej $M_{20} = 0$. Jakość dopasowania jest taka sama jak otrzymana w [62, 63] z uporządkowaniem magnetycznym w postaci helisy i momentem magnetycznym $2.20\mu_B$ (który spełnia $2.20 \times \sqrt{2} = 3.11$).



Rysunek 3.13: (według [37]) Zaobserwowany i udokładniony metodą Rietvela proszkowy obraz dyfrakcyjny dla β -MnO₂ otrzymany w 12 K dla $\lambda = 1.22 \text{ \AA}$. Górna i dolna krzywa różnicowa zostały pokazane dla modeli odpowiednio tetragonalnego i rombowego. Górny i dolny rząd pionowych odcinków oznacza pozycje odpowiednio pików braggowskich oraz magnetycznych satelitów.

Tabela 3.9: (według [37]) Magnetyczna superprzestrzenna grupa $Pnnm.1'(00\gamma)s00s$ opisująca antyferromagnetyczną poprzeczną falę gęstości spinowej wzdłuż [100] oraz ferromagnetyczną poprzeczną falę gęstości spinowej wzdłuż [010].

$Pnnm.1'(00\gamma)s00s$					
$\{1 0000\}$	x_1	x_2	x_3	x_4	m
$\{2_{001} 000\frac{1}{2}\}$	$-x_1$	$-x_2$	x_3	$x_4 + \frac{1}{2}$	m
$\{2_{010} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$	$-x_1 + \frac{1}{2}$	$x_2 + \frac{1}{2}$	$-x_3 + \frac{1}{2}$	$-x_4$	m
$\{2_{100} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$	$x_1 + \frac{1}{2}$	$-x_2 + \frac{1}{2}$	$-x_3 + \frac{1}{2}$	$-x_4 + \frac{1}{2}$	m
$\{\bar{1} 0000\}$	$-x_1$	$-x_2$	$-x_3$	$-x_4$	m
$\{m_{001} 000\frac{1}{2}\}$	x_1	x_2	$-x_3$	$-x_4 + \frac{1}{2}$	m
$\{m_{010} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$	$x_1 + \frac{1}{2}$	$-x_2 + \frac{1}{2}$	$x_3 + \frac{1}{2}$	x_4	m
$\{m_{100} \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\}$	$-x_1 + \frac{1}{2}$	$x_2 + \frac{1}{2}$	$x_3 + \frac{1}{2}$	$x_4 + \frac{1}{2}$	m
$\{1' 000\frac{1}{2}\}$	x_1	x_2	x_3	$x_4 + \frac{1}{2}$	$-m$
$\dots \times \{1' 000\frac{1}{2}\}$					

Rozdział 4

Symetria chromu

W tym rozdziale opisano symetrię struktury krystalicznej i magnetycznej chromu. Struktura krystaliczna chromu jest opisywana przy pomocy grupy przestrzennej $Im\bar{3}m$ (tzw. bcc, ang. *body centered cubic*), a struktura magnetyczna chromu jest w postaci fali gęstości spinowej. Wysokorozdzielcze badania dyfrakcji promieniowania synchrotronowego oraz dyfrakcji neutronów pokazały poszerzenia refleksów braggowskich zależne od wskaźników h , k , l potwierdzające hipotezę o jednoskośnej symetrii chromu ($P2_1/n$). Udokładnienia metodą Rietvelda pozwoliły oszacować kąt jednoskośny jako $\beta_m = 90.05(1)^\circ$ dla polikrystalicznego chromu oraz $\beta_m = 90.29(1)^\circ$ dla nanokrystalicznego chromu. Modulowane uporządkowanie magnetyczne w chromie można opisać za pomocą magnetycznych grup przestrzennych odpowiednio $P2_1/n(0\beta 0)00$ (poprzeczna fala gęstości spinowej) oraz $P2'_1/n'(0\beta 0)00$ (podłużna fala gęstości spinowej). Obydwie te grupy pozwalają opisać zarówno modulację magnetyczną jak i położeniową. Jednoskośna symetria chromu jest obserwowana również dla fazy paramagnetycznej, tj dla $T > T_N = 311$ K. Wyniki opisane w tym rozdziale zostały opublikowane w artykule [117].

Struktura krystaliczna chromu jest opisywana za pomocą grupy przestrzennej $Im\bar{3}m$ (tzw. bcc, ang. *body centered cubic*) [9]. Chrom jest jednym z pierwszych układów, w którym za pomocą dyfrakcji neutronów zostało wykryte uporządkowanie magnetyczne typu fali gęstości spinowej [118, 8]. Między temperaturą Néela, $T_N = 311$ K, a temperaturą przejścia typu spin-flip, $T_{SF} = 122$ K, chrom wykazu-

je uporządkowanie magnetyczne typu poprzecznej fali gęstości spinowej (TSDW, ang. *transverse spin density wave*). Wektor modulacji magnetycznej $q_m \approx 0.046$ r.l.u. (indeks dolny „m” oznacza magnetyzm) jest skierowany wzdłuż jednego z kierunków [100], [010] albo [001], a momenty magnetyczne są prostopadłe do q_m . W temperaturze $T_{SF} = 122$ K momenty magnetyczne obracają się o 90° i poniżej T_{SF} tworzą podłużną falę gęstości spinowej (LSDW, ang. *longitudinal spin density wave*), tj. momenty magnetyczne stają się równoległe do q_m . Wczesne badania dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach chromu [119] pokazały, że obydwa modulowane uporządkowania TSDW oraz LSDW współlistnieją z modulacją położenia atomów i/lub modulacją rozkładu ładunku opisanego przy pomocy wektora modulacji $q_p = 2q_m$ (dolny indeks „p” oznacza położenie). Kolejne badania przy użyciu dyfrakcji neutronów na monokryształach chromu w 144 K pokazały, że uporządkowanie magnetyczne typu TSDW ma także trzecią składową harmoniczną $3q_m$ [120]. Badania przy użyciu dyfrakcji promieniowania synchrotronowego pokazały, że modulacja położenia i/lub gęstości ładunku współlistnieje z modulacją magnetyczną między T_N oraz 10 K [121, 122]. Te badania wykazały nie tylko obecność drugiej harmoniczej, ale także obecność czwartej harmoniczej $2q_p = 4q_m$ modulacji położenia atomów i/lub gęstości ładunku w monokryształach chromu [121, 122].

Już w latach 1960-tych zaczęto sobie zdawać sprawę, że struktura magnetyczna chromu jest niekompatybilna z symetrią regularną sieci krystalicznej [123, 124]. Modulacje w chromie są opisywane jednym wektorem modulacji co wymaga niższej symetrii od regularnej. Poszukiwania niższej symetrii oparte na hipotezie o możliwym rozdzieleniu pików braggowskich przeprowadził w 1968 roku Combley [125]. W pracy [125] założono dystorsję tetragonalną i za pomocą dokładnej analizy szerokości linii nie potwierdzono hipotezy o tetragonalnej symetrii chromu, ale ustalono górny limit na potencjalne odkształcenie tetragonalne $c = a(1 + \Delta)$, gdzie $\Delta \approx 10^{-5}$ [125]. Dylatometryczne badania z monokryształami chromu pokazały, że względne rombowe lub tetragonalne odkształcenia są rzędu $|\Delta a/a| \approx 20 \times 10^{-6}$ [126]. Jednakże, według pracy przeglądowej Fawcetta [9]: „Należy zauważyć, że termin oś regularna odnosi się do paramagnetycznego Cr, symetria podłużnej fali gęstości spinowej jest tetragonalna, natomiast symetria poprzecznej fali gęstości spinowej z zewnętrznym polem magnetycznym wzdłuż re-

gularnej osi prostopadłej do Q jest rombowa”¹.

4.1 Udokładnienie struktury chromu o wysokiej i niskiej symetrii metodą Rietvelda

Anizotropowe poszerzenie pików braggowskich

Zostały wykonane eksperymenty dyfrakcji promieniowania synchrotronowego i dyfrakcji neutronów co zostało opisane pod koniec rozdziału pierwszego niniejszej rozprawy. Podobnie jak dla tlenków M_2O_3 i związków MX_2 analizę struktury krystalicznej chromu rozpoczęto do przeanalizowania szerokości pików braggowskich.

Wyznaczono szerokości całkowite pików braggowskich i wyrażono je w jednostkach sieci odwrotnej ΔQ aby porównywać wyniki z różnych instrumentów:

$$\Delta Q = \Delta \left\{ \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \right\} = \frac{2\pi\beta}{\lambda} \cos(\theta), \quad (4.1)$$

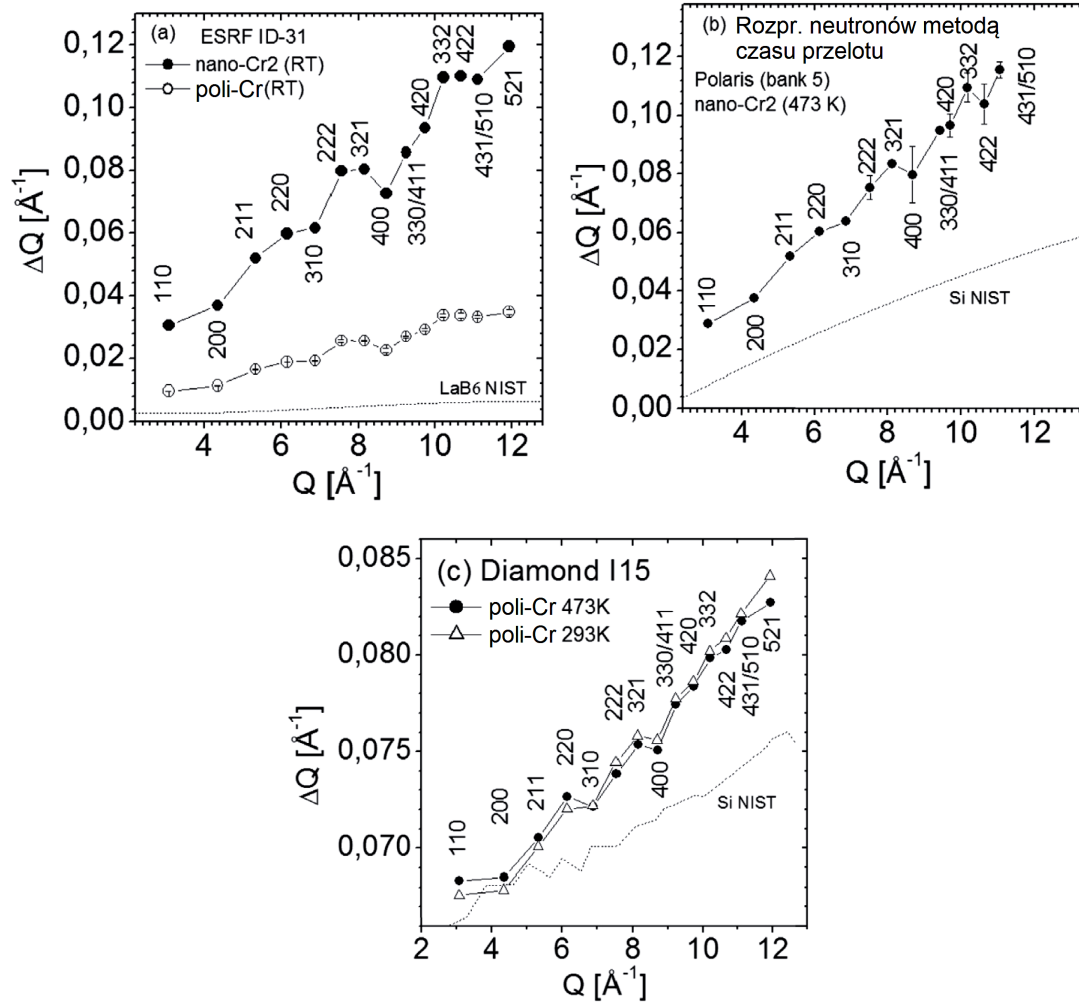
gdzie β to szerokość całkowita.

Dyfraktogramy promieniowania synchrotronowego i neutronów dla próbek poli-Cr oraz nano-Cr₂ uzyskane w temperaturze pokojowej oraz 473 K wykazują anizotropowe poszerzenie pików braggowskich zależne od wskaźników h, k, l co pokazano na Rys. 4.1a-c. Piki (222) są szerokie, a piki (400) wąskie co zgadza się z jednoskośnym odkształceniem a nie zgadza się z tetragonalnym odkształceniem [117] sugerowanym dla chromu w pracach [9, 19]. Żelazo, o podobnej strukturze typu bcc wykazuje szeroki pik (200) oraz wąski pik (222) (np. Rys. 3b z pracy [127]) co sugeruje możliwe odkształcenie tetragonalne żelaza jak opisał to Laughlin w [128, 129].

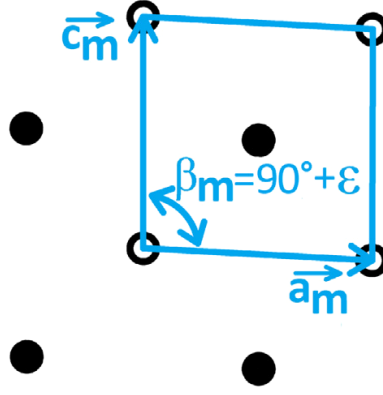
Jednoskośny model struktury krystalicznej

Modulacje magnetyczne i położeniowe w chromie [8, 9, 121] są opisywane przy pomocy wektora modulacji magnetycznej $\mathbf{q}_m$ skierowanego wzdłuż jednego z kierunków [100], [010] lub [001], z czego wynika, że jednoskośny model struktury

¹tłumaczenie własne; w oryginale: ”One should note that the term cube axis refers to paramagnetic Cr, the symmetry in the longitudinal SDW phase being tetragonal, while in the transverse SDW phase with a polarizing field along a cubic axis perpendicular to Q the symmetry is orthorhombic”



Rysunek 4.1: (według [117]) Wykres typu Williamsona-Halla szerokości całkowitej ΔQ w funkcji długości wektora rozpraszania Q dla różnych próbek Cr z wysokorozdzielczej linii synchrotronowej ID-31@ESRF (panel a), z neutronowego dyfraktometru TOF Polaris@ISIS (panel b) oraz linii I15-1@Diamond (panel c). Łamane linie łączą punkty eksperymentalne w celu ułatwienia śledzenia trendu. Przerywane linie oznaczają oszacowaną instrumentalną zdolność rozdzielczą na podstawie referencyjnych próbek LaB_6 (panel a) oraz Si (panele b, c). Zostały pokazane wskaźniki (hkl) dla układu regularnego.



Rysunek 4.2: (według [117]) Schematyczne przedstawienie jednoskośnej komórki elementarnej z osiami $\mathbf{a}_m$ oraz $\mathbf{c}_m$ w płaszczyźnie rysunku. Oś $\mathbf{b}_m$ jest prostopadła do płaszczyzny rysunku. Puste i pełne symbole oznaczają atomy Cr odpowiednio w ($z = 0$, podsieć 1, spin „do góry”) oraz w ($z = \frac{1}{2}$, podsieć 2, spin „do dołu”). Regularna przestrzennie centrowana komórka elementarna odpowiada $\beta_m = 90^\circ$

krystalicznej z wyróżnioną osią $\mathbf{b}_m$ równoległą do $\mathbf{q}_m$ wydaje się być najprawdopodobniejszym modelem.

Dane uzyskane przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego oraz dane rozpraszania neutronów techniką czasu przelotu próbki poli-Cr były analizowane metodą Rietvelda [40] przy pomocy programu Jana2006 [23]. Zostały użyte dwa modele struktury krystalicznej: (i) model sieci regularnej przestrzennie centrowanej wysokiej symetrii (grupa przestrzenna $Im\bar{3}m$) z atomami Cr w pozycji (2a) tj. (0, 0, 0) oraz (ii) model jednoskośnej struktury niskiej symetrii (grupa przestrzenna $P2_1/n$; wyróżniona oś $\mathbf{b}_m$) z atomami Cr w pozycji (2a) tj. (0, 0, 0). Między tymi grupami zachodzi relacja grupa-podgrupa, a osie regularne $\mathbf{a}_c$, $\mathbf{b}_c$ i $\mathbf{c}_c$ są równe osiom jednoskośnym $\mathbf{a}_m$, $\mathbf{b}_m$ i $\mathbf{c}_m$ [52]:

$$\mathbf{a}_m = \mathbf{a}_c, \quad \mathbf{b}_m = \mathbf{b}_c, \quad \mathbf{c}_m = \mathbf{c}_c. \quad (4.2)$$

Struktura regularna centrowana przestrzennie odpowiada jednoskośnemu kątowi $\beta_m = 90^\circ$. Puste symbole na Rys. 4.2 reprezentują podsieć 1 (rodzina (0, 0, 0) zarówno w układzie regularnym jak i jednoskośnym), a pełne symbole reprezentują podsieć 2 (rodzinę $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ zarówno w układzie regularnym jak i jednoskośnym). Momenty magnetyczne najbliższych sąsiednich atomów w podsieciach 1 i 2 są przeciwnie skierowane [9].

Jednoskośny model ma cztery niezależne parametry sieci: a_m , b_m , c_m , β_m ,

Tabela 4.1: (według [117]) Wartości regularnego parametru sieci a_c oraz jednoskośnych parametrów sieci a_m , β_m otrzymanych z udokładnień dla próbki poli-Cr dla danych proszkowej dyfrakcji promieniowania synchrotronowego oraz dyfrakcji neutronów TOF. Wartości wskaźnika jakości dopasowania wRp zostały podane zarówno dla udokładnień modelu regularnego jak i jednoskośnego.

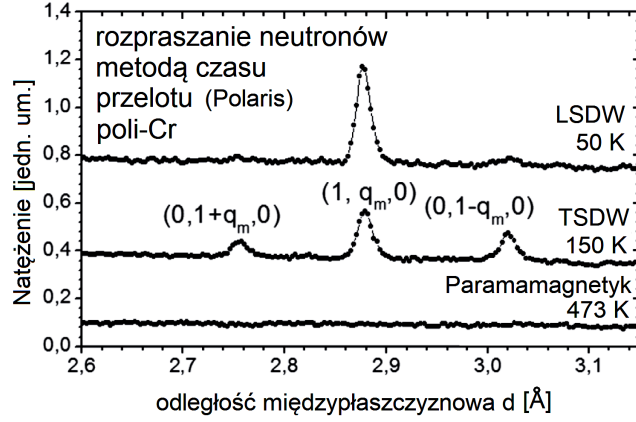
Metoda	T [K]	a_c [Å]	$a_m = c_m$ [Å]	b_m [Å]	β_m [Å]	wRp [%] (regularne)	wRp [%] (jednoskośne)
SR	293	2.8856(1)	2.8858(1)	2.8853(2)	90.090(6)	11.24	10.93
n-TOF	50	2.8822(1)	2.8809(1)	2.8842(1)	90.116(3)	2.03	1.80
n-TOF	150	2.8828(1)	2.8817(1)	2.8848(1)	90.116(2)	1.80	1.56
n-TOF	473	2.8887(1)	2.8878(1)	2.8911(1)	90.117(2)	2.33	1.88

a model regularny tylko jeden parametr: a_c . Udokładnienia z czterema niezależnymi jednoskośnymi parametrami sieci były numerycznie niestabilne. Stabilne i prawidłowe dopasowania zostały uzyskane z trzema niezależnymi jednoskośnymi parametrami sieci: a_m , b_m i β_m oraz założonym więzem: $c_m = a_m$.

Jednoskośna struktura krystaliczna poli-Cr - analiza metodą Rietvelda

Wynikowe parametry udokładnień metodą Rietvelda dyfraktogramów próbki poli-Cr znajdują się w Tabeli 4.1. Parametry komórki jednoskośnej $a_m = c_m > b_m$ mają wartości bardzo bliskie do udokładnionej stałej sieci regularnej a_c , podczas gdy wartości jednoskośnego kąta β_m znacznie odbiegają od nieodkształconej wartości 90° . Dla wszystkich dyfraktogramów uzyskanych przy pomocy dyfrakcji promieniowania synchrotronowego oraz dyfrakcji neutronów (patrz Tabela 4.1) model jednoskośny daje nieco lepsze współczynniki jakości dopasowania niż model regularny.

Należy podkreślić, że symetria jednoskośna jest obserwowana w trzech stanach chromu: dla temperatur, w których chrom jest paramagnetyczny (473 K), chrom ma uporządkowanie typu poprzecznej fali gęstości spinowej (150 K) oraz chrom ma uporządkowanie typu podłużnej fali gęstości spinowej (50 K). Pomijając rozszerzalność cieplną stałe sieci $a_m = a_c$, b_m oraz kąt β_m nie zmieniają się w ramach niepewności eksperymentalnej podczas przejścia Néela oraz przejścia typu spin-flip (122 K).



Rysunek 4.3: (według [117]) Wybrany fragment obrazu dyfrakcyjnego próbki poli-Cr zmierzony przy pomocy instrumentu Polaris@ISIS w 50 K, 150 K oraz 473 K (dyfrakcja neutronów TOF). Obrazy dyfrakcyjne zostały przesunięte w pionie dla czytelności. Zostały pokazane jednoskośne wskaźniki magnetycznych pików satelitarnych.

Magnetyczne piki braggowskie w polikrystalicznym chromie

Magnetyczne maksima braggowskie $(1, q_m, 0)$, $(0, 1 + q_m, 0)$ oraz $(0, 1 - q_m, 0)$ zaobserwowane dla rozpraszania neutronów metodą czasu przelotu zostały przedstawione na Rys. 4.3. Obserwowane położenia magnetycznych pików są w zgodzie z [8, 9], tj. satelity $(0, 1 + q_m, 0)$ oraz $(0, 1 - q_m, 0)$ są widoczne w 150 K (dla poprzecznej fali gęstości spinowej) i prawie niewidoczne w 50 K (dla podłużnej fali gęstości spinowej). W monokryształe chromu satelity powinny całkowicie zniknąć poniżej 122 K, podczas gdy na Rys. 4.3 można dopatrzyć się bardzo słabych satelitów na górnej krzywej ($T = 50$ K). Oznacza to, że mała część próbki nie zmieniła charakteru modulacji. Próbkę poli-Cr zachowuje się prawie w ten sam sposób co monokrystały Cr [9], które całkowicie zmieniają charakter modulacji w $T_{SF} = 122$ K

4.2 Opis modulacji magnetycznych w ramach symetrii jednoskośnej

Analiza magnetycznych grup superprzestrzennych

Model jednoskośnej struktury krystalicznej zaproponowany powyżej dla objętościowego chromu powinien być przedyskutowany w kontekście znanych modulacji magnetycznych [9, 130] i strukturalnych [130, 121]. Zarówno uporządkowania w postaci poprzecznej jak i podłużnej fali gęstości spinowej są opisywane przy pomocy wektora modulacji $(0, q_m, 0)$ i nieparzystych krotności wyższych rzędów: $q_m, 3q_m, \dots$ [130]. Modulacje położenia atomów lub ładunku są opisane przy pomocy $(0, 2q_m, 0)$ i parzystych krotności wyższych rzędów: $2q_m, 4q_m, \dots$ [121, 130].

Symetria modulowanego uporządkowania magnetycznego oraz symetria modulacji położenia atomów powinny być kompatybilne z symetrią struktury krystalicznej, tj. z jednoskośną grupą $P2_1/n$ (patrz równania (4.2)). Wszystkie wektory w tej sekcji są wyrażone w układzie jednoskośnym zdefiniowanym równaniami (4.2). Stosujemy notację z przeglądu magnetycznych grup superprzestrzennych [18, 19], gdzie x_1, x_2, x_3 oznaczają współrzędne x, y, z w układzie jednoskośnym. Dla każdego atomu w $\mathbf{r}_\mu$ przesuniętego o translację sieciową $\mathbf{l} = n_1\mathbf{a}_m + n_2\mathbf{b}_m + n_3\mathbf{c}_m$, gdzie n_1, n_2, n_3 są całkowite, czwarta współrzędna x_4 jest fazą modulacji, tj. $x_4 = \mathbf{q}_m(\mathbf{r}_\mu + \mathbf{l})$ [18]. W najogólniejszym przypadku modulowany składnik momentu magnetycznego wzdłuż osi x jest dany równaniem:

$$M_x(x_4) = \sum_{n=1,3,\dots} \left(M_{x,ns} \sin(2\pi n x_4) + M_{x,nc} \cos(2\pi n x_4) \right), \quad (4.3)$$

gdzie sumowanie przebiega po nieparzystych n . Modulacja położenia atomów wzdłuż osi x jest dana równaniem:

$$u_x(x_4) = \sum_{n=2,4,\dots} \left(u_{x,ns} \sin(2\pi n x_4) + u_{x,nc} \cos(2\pi n x_4) \right), \quad (4.4)$$

gdzie sumowanie przebiega po parzystych n . Analogiczne równania zachodzą dla kierunków y oraz z .

Poprzeczną oraz podłużną falę gęstości spinowej można opisać za pomocą magnetycznych grup superprzestrzennych odpowiednio $P2_1/n(0\beta 0)00$ oraz $P2'_1/n'(0\beta 0)00$

Tabela 4.2: (według [117]) Magnetyczna grupa superprzestrzenna $P2_1/n(0\beta0)00$ opisująca poprzeczną falę gęstości spinowej ($122 \text{ K} < T < 311 \text{ K}$).

$P2_1/n(0\beta0)00$					
$\{1 0000\}$	x_1	x_2	x_3	x_4	m
$\{2_y \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$	$-x_1 + \frac{1}{2}$	$x_2 + \frac{1}{2}$	$-x_3 + \frac{1}{2}$	x_4	m
$\{1 0000\}$	$-x_1$	$-x_2$	$-x_3$	$-x_4$	m
$\{m_y \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$	$x_1 + \frac{1}{2}$	$-x_2 + \frac{1}{2}$	$x_3 + \frac{1}{2}$	$-x_4$	m

Tabela 4.3: (według [117]) Magnetyczna grupa superprzestrzenna $P2'_1/n'(0\beta0)00$ opisująca podłużną falę gęstości spinowej ($T < 122 \text{ K}$).

$P2'_1/n'(0\beta0)00$					
$\{1 0000\}$	x_1	x_2	x_3	x_4	m
$\{2'_y \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$	$-x_1 + \frac{1}{2}$	$x_2 + \frac{1}{2}$	$-x_3 + \frac{1}{2}$	x_4	-m
$\{1 0000\}$	$-x_1$	$-x_2$	$-x_3$	$-x_4$	m
$\{m'_y \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$	$x_1 + \frac{1}{2}$	$-x_2 + \frac{1}{2}$	$x_3 + \frac{1}{2}$	$-x_4$	-m

jak pokazano w Tabelach 4.2 oraz 4.3.

Podsieci 1 oraz 2 reprezentowane przez $(0, 0, 0)$ oraz $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ mają momenty magnetyczne oznaczone jako odpowiednio (M_x^1, M_y^1, M_z^1) oraz (M_x^2, M_y^2, M_z^2) . Ich modulacje położeniowe są opisane funkcjami odpowiednio (u_x^1, u_y^1, u_z^1) oraz (u_x^2, u_y^2, u_z^2) .

W przypadku grupy $P2_1/n(0\beta0)00$ (poprzeczna fala gęstości spinowej) zastosowanie równań (6.6) i (6.7) [patrz rozdział szósty] do operatora $\{2_y|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$ daje:

$$(M_x^1, M_y^1, M_z^1) = (+M_x^0 \cos(2\pi x_4), +M_y^0 \cos(2\pi x_4), +M_z^0 \cos(2\pi x_4)), \quad (4.5a)$$

$$(M_x^2, M_y^2, M_z^2) = (-M_x^0 \cos(2\pi x_4), +M_y^0 \cos(2\pi x_4), -M_z^0 \cos(2\pi x_4)), \quad (4.5b)$$

$$(u_x^1, u_y^1, u_z^1) = (+u_x^0 \cos(4\pi x_4), +u_y^0 \cos(4\pi x_4), +u_z^0 \cos(4\pi x_4)), \quad (4.5c)$$

$$(u_x^2, u_y^2, u_z^2) = (-u_x^0 \cos(4\pi x_4), +u_y^0 \cos(4\pi x_4), -u_z^0 \cos(4\pi x_4)), \quad (4.5d)$$

gdzie M_x^0, M_y^0, M_z^0 oraz u_x^0, u_y^0, u_z^0 są amplitudami odpowiednio momentu magnetycznego oraz położenia atomowych. Z powyższych równań widać, że grupa $P2_1/n(0\beta0)00$ z $M_x^0 \neq 0$ i $M_y^0 = M_z^0 = 0$ oraz $u_y^0 \neq 0$ i $u_x^0 = u_z^0 = 0$ opisuje eksperymentalnie obserwowaną poprzeczną falę gęstości spinowej oraz modulację położeniową w chromie [8, 121, 130].

W przypadku grupy $P2'_1/n'(0\beta0)00$ (poprzeczna fala gęstości spinowej) zastosowanie równań (6.6) i (6.7) [patrz rozdział szósty] do operatora $\{2'_y|\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\}$

daje:

$$(M_x^1, M_y^1, M_z^1) = (+M_x^0 \cos(2\pi x_4), +M_y^0 \cos(2\pi x_4), +M_z^0 \cos(2\pi x_4)), \quad (4.6a)$$

$$(M_x^2, M_y^2, M_z^2) = (+M_x^0 \cos(2\pi x_4), -M_y^0 \cos(2\pi x_4), +M_z^0 \cos(2\pi x_4)), \quad (4.6b)$$

$$(u_x^1, u_y^1, u_z^1) = (+u_x^0 \cos(4\pi x_4), +u_y^0 \cos(4\pi x_4), +u_z^0 \cos(4\pi x_4)), \quad (4.6c)$$

$$(u_x^2, u_y^2, u_z^2) = (-u_x^0 \cos(4\pi x_4), +u_y^0 \cos(4\pi x_4), -u_z^0 \cos(4\pi x_4)). \quad (4.6d)$$

Z powyższych równań widać, że grupa $P2_1'/n'(0\beta0)00$ z $M_y^0 \neq 0$ i $M_x^0 = M_z^0 = 0$ oraz $u_y^0 \neq 0$ i $u_x^0 = u_z^0 = 0$ opisuje eksperymentalnie obserwowaną podłużną falę gęstości spinowej w chromie [8, 130].

Modulowane uporządkowanie magnetyczne w polikrystalicznym chromie - analiza metodą Rietvelda

Udokładnienia metodą Rietvelda modelu jednoskośnej struktury krystalicznej z poprzeczną falą gęstości spinowej (magnetyczna grupa superprzestrzenna $P2_1/n(0\beta0)00$) dały $M_x^0 = 0.435(16)\mu_b$ oraz $q_m = 0.0458(8)$ r.l.u. Zaproponowana magnetyczna grupa superprzestrzenna zezwala także na modulację ferromagnetyczną wzdłuż osi y, która nie została zaobserwowana w danych proszkowej dyfrakcji neutronów. Uporządkowanie w postaci poprzecznej fali gęstości spinowej współlistnieje z podłużną modulacją pozycji atomów wzdłuż osi y w zgodności ze znanymi danymi eksperymentalnymi [121].

Udokładnienia metodą Rietvelda modelu jednoskośnej struktury krystalicznej z podłużną falą gęstości spinowej (magnetyczna grupa superprzestrzenna $P2_1'/n'(0\beta0)00$) dały $M_x^0 = 0.446(12)\mu_b$ oraz $q_m = 0.0507(63)$ r.l.u. Zaproponowana magnetyczna grupa superprzestrzenna zezwala także na modulację ferromagnetyczną wzdłuż osi x oraz z, która nie została zaobserwowana w danych proszkowej dyfrakcji neutronów. Uporządkowanie w postaci poprzecznej fali gęstości spinowej współlistnieje z podłużną modulacją pozycji atomów wzdłuż osi y w zgodności ze znanymi danymi eksperymentalnymi [121].

Zaproponowany opis przy użyciu jednoskośnej symetrii zarówno w fazie z poprzeczną jak i podłużną falą gęstości spinowej bazuje na podstawie tej samej grupy przestrzennej $P2_1/n$ w temperaturze 122 K, w której obraca się płaszczyzna modulacji momentów magnetycznych [9].

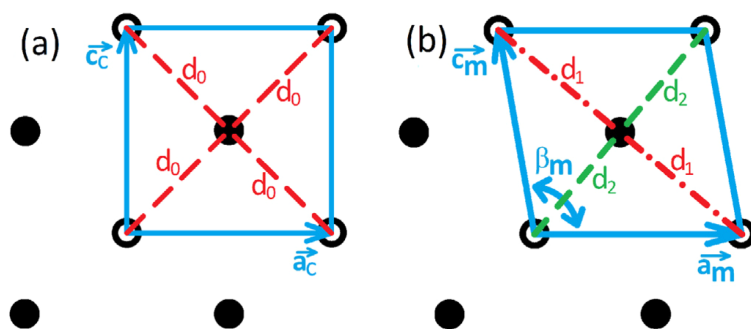
Złamanie symetrii regularnej struktury krystalicznej chromu może być jakościowo opisane jako względne jednoskośne odkształcenie, dla poli-Cr $0.05/90 \approx 550 \times 10^{-6}$, tj. o rząd wielkości więcej niż względne rombowe i tetragonalne odkształcenia $|\Delta a/a| \approx 20 \times 10^{-6}$ otrzymane w dylatometrycznych badaniach z chłodzeniem w polu oraz z chłodzeniem pod naprężeniem monokryształów chromu [126]. Odkształcenie zaobserwowane w poli-Cr jest około 5 razy większe niż odkształcenia zaobserwowane w innych materiałach, np. BiFeO_3 [131], $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [59], oraz Cr_2O_3 [27]. Względne jednoskośne odkształcenie próbki nanokrystalicznej nano-Cr $0.28/90 \approx 3100 \times 10^{-6}$ jest około 5 razy większe niż w poli-Cr co opisano w [117].

Odległości międzyatomowe w sieci chromu są inne w regularnej strukturze przestrzennie centrowanej i w jednoskośnej strukturze przedstawionej powyżej. W strukturze regularnej (pokazanej na Rys. 4.4a) atom chromu ma dokładnie ośmiu równo odległych najbliższych sąsiadów w odległości $d_0 = a_c\sqrt{3}/2$. W strukturze jednoskośnej (pokazanej na Rys. 4.4b) jest czterech sąsiadów w odległości d_1 oraz czterech w odległości d_2 :

$$d_1 = \sqrt{\left(\frac{b_m}{2}\right)^2 + a_m^2 \sin^2\left(\frac{\beta_m}{2}\right)}, \quad (4.7a)$$

$$d_2 = \sqrt{\left(\frac{b_m}{2}\right)^2 + a_m^2 \cos^2\left(\frac{\beta_m}{2}\right)}. \quad (4.7b)$$

Biorąc wartości stałych sieci poli-Cr (Tabela 4.1) dla modelu regularnego otrzymujemy $d_0 = 2.4974 \text{ \AA}$, natomiast dla jednoskośnego modelu $d_1 = 2.4987 \text{ \AA}$ oraz $d_2 = 2.4961 \text{ \AA}$, tj. względna różnica między d_1 oraz d_2 wynosi 10^{-3} . Możliwy wpływ tej różnicy odległości międzyatomowych powinien być uwzględniony w obliczeniach modelowych własności fizycznych chromu.



Rysunek 4.4: (według [117]) Schemat regularnej centrowanej przestrzennie komórki elementarnej chromu (panel a) oraz jednoskośnej komórki chromu (panel b). Puste i pełne symbole reprezentują atomy Cr odpowiednio w $(z = 0, \text{ podsieć } 1, \text{ spin „do góry”})$ oraz w $(z = \frac{1}{2}, \text{ podsieć } 2, \text{ spin „do dołu”})$. Przerywane linie pokazują odległości między atomem w $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ a jego 8-ma najbliższymi sąsiadami w podsieci 1.

Rozdział 5

Klasyfikacja uporządkowań magnetycznych bez modulacji

W tym rozdziale opisano klasyfikację możliwych kierunków momentów magnetycznych w kryształach bez modulacji. Okazuje się, że każdą z 1651 magnetycznych grup przestrzennych można przyporządkować do jednej z 32 kategorii, które w zależności od pozycji Wyckoffa odpowiadają jednemu z 64 modów magnetycznych. Przedstawiona w tym rozdziale klasyfikacja pozwala odpowiedzieć na pytanie: *Które magnetyczne grupy przestrzenne mogą opisać dany mod magnetyczny?* Wyniki opisane w tym rozdziale zostały opublikowane w artykułach [132, 133].

W badaniach uporządkowanych magnetycznie materiałów należy znaleźć model uporządkowania momentów magnetycznych, który daje zgodność (i) z obserwowanymi magnetycznymi wkładami do intensywności pików braggowskich w dyfrakcji neutronów oraz (ii) z wynikami innych pomiarów jak np. magnetyzacja, podatność magnetyczna itp. Aby opisać strukturę magnetyczną materiału należy podać magnetyczną grupę przestrzenną G_m [11], która powinna być podgrupą szarej magnetycznej grupy G_c1' , gdzie G_c oznacza grupę przestrzenną opisującą strukturę krystaliczną. Dla dużych grup G_c1' liczba podgrup, które należy przetestować może być rzędu 100. Dodatkową trudnością są rozdzielanie pozycji Wyckoffa, które następują przy przejściu do niektórych podgrup.

Takie trudności są w materiałach z uporządkowaniem antyferromagnetycznym ze słabym ferromagnetyzmem (ang. *canted antiferromagnetism with weak*

ferromagnetism), np. w $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (patrz trzeci rozdział niniejszej rozprawy) lub w ortoferrytach ziem rzadkich [134]. W tych związkach dyfrakcja neutronów dostarcza informacji jedynie o składowych antyferromagnetycznych, a informacja o słabej składowej ferromagnetycznej pochodzi z pomiarów namagnesowania. W ortoferrytach ziem rzadkich jest dodatkowa trudność polegająca na tym, że obydwie składowe antyferromagnetyczna i ferromagnetyczna przechodzą ciągłą reorientację wraz ze zmianą temperatury. Zaprezentowana klasyfikacja pozwala w znaczącym stopniu ograniczyć liczbę magnetycznych grup przestrzennych do przetestowania w takich materiałach.

W klasycznym rozumieniu mod magnetyczny definiuje się poprzez podanie współrzędnych jonów $[x, y, z]$ oraz składowych momentu magnetycznego $[M_x, M_y, M_z]$ dla wszystkich jonów w komórce elementarnej. Dodatkową motywacją do przeprowadzenia klasyfikacji grup magnetycznych ze względu na dozwolone przez nie kierunki momentów magnetycznych stanowi obserwacja, że wystarczy podać tylko zbiór kierunków momentu magnetycznego abstrahując od położenia jonów magnetycznych aby zdefiniować zjawiska takie jak: (i) uporządkowanie kolinearne w tym ferromagnetyzm, (ii) kolinearny antyferromagnetyzm ze słabym momentem ferromagnetycznym, (iii) ciągła ferromagnetyczna reorientacja spinu, (iv) ciągła antyferromagnetyczna reorientacja spinu.

* * *

Grupami punktowymi (niemagnetycznymi) nazywamy grupy składające się wyłącznie z operacji symetrii, które nie zmieniają położenia co najmniej jednego punktu w przestrzeni. Trójwymiarowych grup punkowych jest nieskończenie wiele, ale warunek na periodyczność sieci ogranicza ten zbiór do 32 grup [135].

Grupy przestrzenne (niemagnetyczne) otrzymujemy z krystalograficznych grup punkowych poprzez dodanie na translacji do sąsiednich komórek elementarnych, dodawanie centrowań oraz stowarzyszenie translacji z niektórymi operatorami co prowadzi do obrotów śrubowych i płaszczyzn poślizgu. W sumie jest 230 grup przestrzennych [135, 136].

Magnetyczne grupy punktowe otrzymujemy przez dodanie operacji odwrócenia czasu $1'$ w niemagnetycznych grupach punktowych. Operacja $1'$ może występować samodzielnie jako jeden z generatorów grupy, może też być stowarzyszony

z inną operacją symetrii np. $2'$ lub m' . Operator odwrócenia czasu nie zmienia położeń jonów, a jedynie zmienia znak wszystkich składowych wszystkich momentów magnetycznych na przeciwny $[M_x, M_y, M_z]' \rightarrow [-M_x, -M_y, -M_z]$. Istnieją 122 magnetyczne grupy punktowe [12, 14].

Magnetyczne grupy przestrzenne otrzymujemy na jeden z dwóch równoważnych sposobów. Pierwszym jest wystartowanie od magnetycznych grup punktowych i dodanie translacji. Drugim jest wystartowanie od niemagnetycznych grup przestrzennych i dodanie operacji odwrócenia czasu $1'$. Obydwa podejścia prowadzą do tego samego zbioru 1651 magnetycznych grup przestrzennych [11, 15, 17].

Rozważmy operację $(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t})$ należącą do pewnej magnetycznej grupy przestrzennej, gdzie $\mathbf{R}$ oznacza macierz obrotu (właściwego lub niewłaściwego), $\theta = +1/-1$ dla operacji niestowarzyszonej/stowarzyszonej z operacją $1'$, $\mathbf{t}$ oznacza translację. Położenie $\mathbf{r} = [x, y, z]$ transformuje się za pomocą wzoru:

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}\mathbf{r} + \mathbf{t}, \quad (5.1)$$

natomiast kierunek momentu magnetycznego $\mathbf{M} = [M_x, M_y, M_z]$ transformuje się za pomocą wzoru [13]:

$$\mathbf{M} \rightarrow \theta \det(\mathbf{R})\mathbf{R}\mathbf{M}. \quad (5.2)$$

Zauważmy, że inwersja, $\bar{1}$, zmienia znak współrzędnych położenia, ale nie zmienia kierunku momentu magnetycznego:

$$\mathbf{r} \rightarrow \bar{1}\mathbf{r} = \mathbf{r}, \quad (5.3)$$

$$\mathbf{M} \rightarrow \theta \det(\bar{1})\bar{1}\mathbf{M} = (+1)(-1)(-\mathbf{M}) = +\mathbf{M}. \quad (5.4)$$

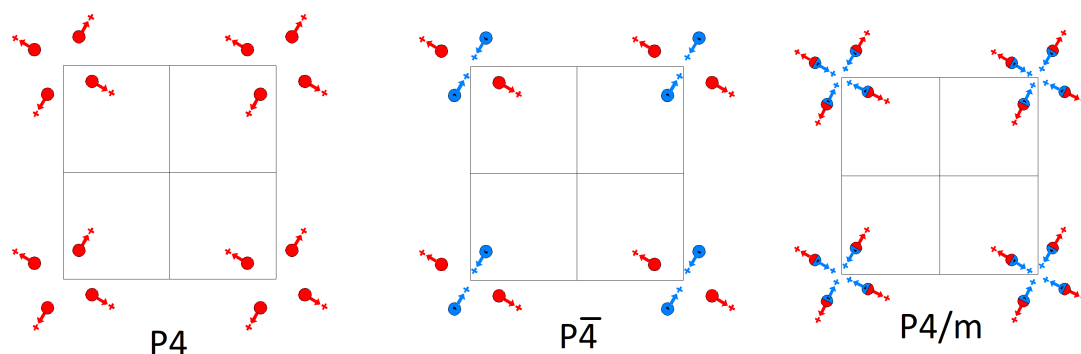
Każdy obrót niewłaściwy jest obrotem właściwym złożonym z inwersją $(\mathbf{R}_{\text{niewł}}, \theta|\mathbf{t}) = (\bar{1}\mathbf{R}_{\text{wł}}, \theta|\mathbf{t})$, gdzie $\det(\mathbf{R}_{\text{niewł}}) = -1$ oraz $\det(\mathbf{R}_{\text{wł}}) = +1$ transformuje kierunek momentu magnetycznego w ten sam sposób co odpowiadający mu obrót właściwy $(\mathbf{R}_{\text{wł}}, \theta|\mathbf{t})$:

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &\rightarrow \theta \det(\mathbf{R}_{\text{niewł}})\mathbf{R}_{\text{niewł}}\mathbf{M} = \theta \det(\bar{1}\mathbf{R}_{\text{wł}})\bar{1}\mathbf{R}_{\text{wł}}\mathbf{M} = \\ &= \theta \det(\bar{1}) \det(\mathbf{R}_{\text{wł}})\bar{1}(\mathbf{R}_{\text{wł}}\mathbf{M}) = (-1)(-1)\theta \det(\mathbf{R}_{\text{wł}})\mathbf{R}_{\text{wł}}\mathbf{M} = \\ &= \theta \det(\mathbf{R}_{\text{wł}})\mathbf{R}_{\text{wł}}\mathbf{M}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

5.1 Mod magnetyczny z połoženiami oraz bez położeń atomów

Tradycyjnie *modem magnetycznym* nazywa się zbiór położeń i kierunków wszystkich momentów magnetycznych w magnetycznej komórce elementarnej. Pojęcie to będzie używane w dwóch różnych znaczeniach: (i) *mod magnetyczny z połoženiami* jonów magnetycznych (czyli w tradycyjnym sensie) oraz (ii) *mod magnetyczny bez położeń* tj. zbiór kierunków momentów magnetycznych z pominięciem położeń jonów magnetycznych. Na przykład uporządkowanie AFM z momentami magnetycznymi wzdłuż jednego kierunku np. $[0, \pm M_y, 0]$ ma ten sam mod bez położeń bez względu na liczbę atomów w komórce elementarnej. Gdy położenia są pomijane to każda permutacja kolejności, w której rozważamy atomy w modzie magnetycznym bez położeń jest równoważna. Dla uporządkowania AFM z czterema atomami w komórce magnetycznej istnieją trzy różne magnetyczne mody z połoženiami oznaczane jako A, C, G [137]. Odpowiadają one jednemu modowi magnetycznemu bez położeń.

Motywacja rozważania dwóch znaczeń modu magnetycznego wynika z tego, że każde z tych znaczeń jest w innej relacji do symetrii. Mod magnetyczny z połoženiami jest określony za pomocą magnetycznej grupy przestrzennej podczas gdy mod magnetyczny bez położeń za pomocą magnetycznej grupy punktowej. Te koncepty są zwizualizowane na Rys. 5.1 dla ogólnej pozycji Wyckoffa trzech magnetycznych grup przestrzennych: $P4$, $P\bar{4}$ oraz $P4/m$ (wszystkie bez udziału operacji odwrócenia czasu, $1'$, czyli tzw. grupy nieprimowane). Te grupy używają takiej samej tetragonalnej komórki elementarnej, ale jony magnetyczne mają w nich inne położenia oraz różnią się liczebnością położeń w komórce elementarnej. Magnetyczne struktury pokazane na Rys. 5.1 mają inne mody magnetyczne z połoženiami, ale takie same mody magnetyczne bez położeń tj. takie same zbiory kierunków momentu magnetycznego: $[u, v, w]$, $[\bar{u}, v, w]$, $[\bar{u}, \bar{v}, w]$ oraz $[u, \bar{v}, w]$ czyli w ramach płaszczyzny (001) niekolinearne uporządkowanie AFM i prostopadłe do płaszczyzny uporządkowanie FM. Te trzy uporządkowania magnetyczne odpowiadają temu samemu modowi oznaczanemu jako Tetr1, który jest przypisany do kategorii 9, zobacz Tabela 5.5.



Rysunek 5.1: (według [133]) Schematyczne przedstawienie uporządkowania magnetycznego w ogólnej pozycji Wyckoffa w magnetycznych grupach przestrzennych $P4$, $P\bar{4}$ oraz $P4/m$ przy użyciu konwencji z tablic magnetycznych grup przestrzennych [15]. Wszystkie trzy uporządkowania odpowiadają temu samemu modowi bez położeń Tetr1.

Liczba modów bez położeń

Przeanalizowano wszystkie 1651 magnetyczne grupy przestrzenne ze wszystkimi grupami punktowymi pozycji Wyckoffa skatalogowanymi w tablicach magnetycznych grup przestrzennych [15]. Znalazona liczba magnetycznych modów bez położeń dla wszystkich układów krystalograficznych jest podsumowana w Tabeli 5.1. Klasyfikacja trójskośnych, jednoskośnych oraz rombowych magnetycznych grup przestrzennych wraz z możliwymi w nich modami jest pokazana w Tabeli 5.3. Klasyfikacja dla wszystkich układów krystalograficznych jest zebrana w Dodatku.

W kryształach o strukturze krystalicznej opisanej przez 230 grupy przestrzenne możliwe jest istnienie 64 różnych modów bez położeń. Ich wyprowadzenie znajduje się w kolejnych podsekcjach. Zaproponowane podejście znacząco ułatwia poszukiwanie symetrii struktury magnetycznej, ponieważ redukuje liczbę grup do sprawdzenia. Jeżeli wiemy jaki mod opisuje strukturę magnetyczną to wystarczy znaleźć odpowiadające mu magnetyczne grupy punktowe w klasyfikacji podanej w Tabeli 5.5 na końcu tego rozdziału. Ogranicza to poszukiwania do około kilkunastu grup zamiast wszystkich 1651.

Tabela 5.1: (według [133]) Liczba modów magnetycznych w ramach wszystkich siedmiu układów krystalograficznych z podziałem na mody ze składową FM i bez niej. Jednoosiowy mod FM (00F) oraz jednoosiowy mod AFM (00A) występują dla wszystkich układów krystalograficznych oprócz trójskośnego oraz regularnego i z tego powodu są wypisane osobno.

układ	mody FM	mody nie-FM	Wszystkie mody
Trójskośny	1	1	2
Jednoskośny	3	2	5
Rombowy	2	3	5
Tetragonalny	3	10	13
Trygonalny	3	6	9
Heksagonalny	3	12	15
Regularny	0	13	13
00F & 00A	1	1	2
SUMA	16	48	64

5.2 Nowa kolejność wypisu magnetycznych grup punktowych

Naszym celem jest wybranie magnetycznych grup punktowych, które opisują ten sam zbiór kierunków momentu magnetycznego. Może to być osiągnięte poprzez użycie właściwego sposobu numeracji grup (pokazanego w Tabeli 5.2 poniżej), który różni się od tradycyjnego sposobu wyprowadzenia magnetycznych grup punktowych zaprezentowanego np. w [13].

Magnetyczne grupy punktowe wypisane w n-tym rzędzie Tabeli 5.3 należą do n-tej kategorii w naszej klasyfikacji. Należy zauważyć, że w tradycyjnej notacji magnetyczne grupy punktowe wyprowadzone z tej samej niemagnetycznej grupy punktowej są przedstawione razem np. zbiór $\{222, 2'2'2, 2221'\}$ jest oddzielony od $\{mm2, m'm2', m'm'2, mm21'\}$ oraz $\{mmm, m'mm, m'm'm, m'm'm', mmm1'\}$. W naszej klasyfikacji (Tabela 5.3) grupy są zebrane razem w inny sposób np. kategoria nr 6 $\{222, mm2, mmm\}$ jest oddzielona od kategorii 7 $\{2'2'2, m'm2', m'm'2, m'm'm\}$ i od kategorii 8 $\{2221', mm21', m'mm, m'm'm', mmm1'\}$. Dla momentów magnetycznych $[M_x, M_y, M_z]$ operacja odwrócenia czasu $1'$ ma taki sam efekt jak inwersja $\bar{1}$ na położenie $[x, y, z]$. Magnetyczne grupy punktowe z kolumny 1 Tabeli 5.3 odpowiadają jeden do jednego niemagnetycznym krystalograficznym grupom punktowym i dlatego mamy 32 kategorie.

Tabela 5.2: (według [133]) Klasyfikacja wszystkich 122 magnetycznych grup punktowych do 32 kategorii (każdy wiersz odpowiada jednej kategorii). Symbol $\bullet$ oznacza na raz: (i) liczbę niezależnych ferromagnetycznych składowych momentu magnetycznego dla kryształów opisanych daną magnetyczną klasą oraz (ii) liczbę niezależnych niezerowych składowych momentu magnetycznego dla jonów magnetycznych znajdujących się w pozycjach z daną magnetyczną grupą punktową pozycji.

Nr kat.	1	2	3	Trzy	Dwa	Jeden	Zero
Symetria trójskośna							
1	1		$\bar{1}$	$\bullet$			
2	$11'$	$\bar{1}'$	$\bar{1}1'$				$\bullet$
Symetria jednoskośna							
3	2	m	$2/m$			$\bullet$	
4	$2'$	m'	$2'/m'$		$\bullet$		
5	$21'$	$m1', 2'/m, 2/m'$	$2/m1'$				$\bullet$
Symetria rombowa							
6	222	$mm2$	mmm				$\bullet$
7	$2'2'2$	$m'm2', m'm'2$	$m'm'm$			$\bullet$	
8	$2221'$	$mm21', m'mm, m'm'm'$	$mmm1'$				$\bullet$
Symetria tetragonalna							
9	4	$\bar{4}$	$4/m$			$\bullet$	
10	$4'$	$\bar{4}'$	$4'/m$				$\bullet$
11	$41'$	$\bar{4}1', 4/m', 4'/m'$	$4/m1'$				$\bullet$
12	422	$4mm, \bar{4}2m$	$4/mmm$				$\bullet$
13	$42'2'$	$4m'm', \bar{4}2'm'$	$4/mmm'm'$			$\bullet$	
14	$4'22'$	$4'm'm, \bar{4}'2m', \bar{4}'2'm$	$4'/mmm'm$				$\bullet$
15	$4221'$	$4mm1', \bar{4}2m1', 4/m'mm, 4'/m'm'm, 4'/m'm'm', 4'/m'm'm'$	$4/mmm1'$				$\bullet$
Symetria trygonalna							
16	3		$\bar{3}$			$\bullet$	
17	$31'$	$\bar{3}'$	$\bar{3}1'$				$\bullet$
18	32	$3m$	$\bar{3}m$				$\bullet$
19	$32'$	$3m'$	$\bar{3}m'$			$\bullet$	
20	$321'$	$3m1', \bar{3}'m, \bar{3}'m'$	$\bar{3}m1'$				$\bullet$
Symetria heksagonalna							
21	6	$\bar{6}$	$6/m$			$\bullet$	
22	$6'$	$\bar{6}'$	$6'/m'$				$\bullet$
23	$61'$	$\bar{6}1', 6'/m, 6/m'$	$6/m1'$				$\bullet$
24	622	$6mm, \bar{6}m2,$	$6/mmm$				$\bullet$
25	$62'2'$	$6m'm', \bar{6}m'2',$	$6/mmm'm'$			$\bullet$	
26	$6'22'$	$6'mm', \bar{6}'m'2, \bar{6}'m'2',$	$6'/mmm'm'$				$\bullet$
27	$6221'$	$6mm1', \bar{6}m21', 6/m'mm, 6'/mmm', 6'/m'm'm'$	$6/mmm1'$				$\bullet$
Symetria regularna							
28	23		$m\bar{3}$				$\bullet$
29	$231'$	$m'\bar{3}'$	$m\bar{3}1'$				$\bullet$
30	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$				$\bullet$
31	$4'32'$	$\bar{4}'3m'$	$m\bar{3}m'$				$\bullet$
32	$4321'$	$\bar{4}3m1', m'\bar{3}'m, m'\bar{3}'m'$	$m\bar{3}m1'$				$\bullet$

5.3 Mody magnetyczne bez położeń - opis przy pomocy magnetycznych grup punktowych

Dwa znaczenia magnetycznych grup punktowych

Magnetyczne grupy punktowe będą rozważane w dwóch różnych kontekstach.

Po pierwsze, jako magnetyczna grupa punktowa, która definiuje magnetyczną klasę kryształu. Magnetyczne grupy przestrzenne można otrzymać z tych grup punktowych poprzez dodanie translacji oraz zmodyfikowanie wybranych operacji symetrii przez stowarzyszenie ich z translacjami lub przez zmianę ich w obroty śrubowe lub płaszczyzny poślizgu lub dodanie centrowań.

Po drugie, jako magnetyczna grupa punktowa określająca symetrię pozycji Wyckoffa. W tym kontekście składowe momentu magnetycznego jonu w danej pozycji Wyckoffa muszą być niezmiennicze ze względu na wszystkie operacje magnetycznej grupy punktowej.

Magnetyczna grupa, która definiuje magnetyczną klasę kryształu w naszym kontekście określa możliwe kierunki i liczbę składowych ferromagnetycznych. Magnetyczna grupa punktowa pozycji Wyckoffa określa symetrię otoczenia danej pozycji w sieci krystalicznej. W naszym kontekście określa ona możliwe kierunki momentu magnetycznego w danej pozycji Wyckoffa. Symetria lokalna musi być zgodna z symetrią globalną przez co magnetyczna grupa pozycji jest zawsze podgrupą grupy klasy magnetycznej.

Liczba niezależnych składowych momentu magnetycznego

Można tu postawić dwa pytania: (i) *Jaka jest liczba niezależnych składowych ferromagnetycznych dozwolona dla danej klasy magnetycznej?* (ii) *Jaka jest liczba niezależnych składowych momentu magnetycznego dozwolona dla danej pozycji Wyckoffa z daną grupą symetrii pozycji?* Odpowiedzi na te pytania wynikają z własności jednowymiarowych nieprzywiedlnych reprezentacji 32 niemagnetycznych grup punktowych np. [138, 139], które odpowiadają jeden do jednego (nie-szarym) magnetycznym grupom punktowym. Trywialna (wierna) nieprzywiedlna reprezentacja odpowiada białej (nieprimowanej) magnetycznej grupie punktowej. Inne jednowymiarowe nieprzywiedlne reprezentacje (złożone z -1 oraz $+1$) odpowiadają czarno-białym magnetycznym grupom punktowym. Interesujące są tylko

reprezentacje, które opisują transformację chociaż jednej składowej momentu pędu J_x, J_y, J_z , które są wektorami osiowymi i transformują się tak samo jak składowe momentu magnetycznego M_x, M_y, M_z . Przegląd nieprzywiedlnych reprezentacji jest podsumowany w Tabeli 5.2. Magnetyczne grupy punktowe z każdego wiersza Tabeli 5.2 mają taką samą liczbę niezależnych składowych momentu magnetycznego co zostało zaznaczone symbolem $\bullet$ w jednej z kolumn „Trzy” „Dwa” „Jeden” „Zero”. Dla grup w znaczeniu magnetycznych klas liczba ta oznacza, liczbę niezależnych składowych ferromagnetycznych, a dla grup symetrii pozycji, liczbę niezerowych składowych momentu magnetycznego w danej pozycji Wyckoffa.

Z Tabeli 5.2 wynika, że trzy niezależne składowe (M_x, M_y, M_z) są możliwe tylko w trójskośnych magnetycznych grupach punktowych 1 oraz $\bar{1}$. Dwie niezależne składowe tj. $(M_x, 0, M_z)$ są możliwe tylko w jednoskośnych magnetycznych grupach punktowych $2', m'$ oraz $2'/m'$. Kilka tetragonalnych, trygonalnych i heksagonalnych (tj. jednoosiowych) magnetycznych grup punktowych zezwala na jedną składową momentu magnetycznego wzdłuż wyróżnionego kierunku, a większość magnetycznych grup punktowych, w tym wszystkie regularne grupy, nie zezwala na żadną składową momentu magnetycznego. W przypadku grupy symetrii pozycji oznacza to brak uporządkowania magnetycznego w danej pozycji Wyckoffa.

Na przykład rozważmy magnetyczne grupy punkowe z kategorii nr 3 (Tabela 5.2, rząd 3). Załóżmy, że pierwszy jon magnetyczny (w ogólnej pozycji Wyckoffa) ma składowe momentu magnetycznego oznaczone jako $[u, v, w]$ za notacją użytą w tablicach magnetycznych grup przestrzennych [15]. Transformacja momentu magnetycznego jest opisana równaniem (5.2). Dla grupy 2 mamy 2-krotny obrót właściwy wokół specjalnej osi $[010]$ (arbitralny wybór osi jednoskośnych) tj. $\mathbf{R} = 2_{010}$ używając notacji Seitz [140, 141], więc $\det(\mathbf{R}) = 1$ oraz $\theta = 1$:

$$\theta \det(\mathbf{R}) \mathbf{R}[u, v, w] = 2_{010}[u, v, w] = [-u, v, -w] = [\bar{u}, v, \bar{w}]. \quad (5.6)$$

Dla grupy m mamy płaszczyznę zwierciadlaną (010) (niewłaściwy obrót dwukrotny) tj. $\mathbf{R} = m_{010}$, więc $\det(\mathbf{R}) = -1$ oraz $\theta = 1$:

$$\theta \det(\mathbf{R}) \mathbf{R}[u, v, w] = -m_{010}[u, v, w] = [-u, v, -w] = [\bar{u}, v, \bar{w}]. \quad (5.7)$$

Dla grupy $2/m$ mamy operatory 2_{010} , m_{010} oraz inwersję $\bar{1}$ (dla której $\det(\mathbf{R}) = -1$):

$$\theta \det(\mathbf{R}) \mathbf{R}[u, v, w] = (-1) \bar{1}[u, v, w] = [u, v, w]. \quad (5.8)$$

Dla jednoskośnych grup z kategorii nr 3 tj. 2 , m oraz $2/m$ otrzymujemy ten sam zbiór kierunków $\{[u, v, w], [\bar{u}, v, \bar{w}]\}$ odpowiadający modowi magnetycznemu bez położeń AFA w notacji [137]. W przypadku kategorii nr 3 zbiór kierunków momentu magnetycznego ma dwa elementy, podczas gdy w grupie $2/m$ można mieć 4 jony magnetyczne z powtórzonymi kierunkami momentów magnetycznych. Magnetyczne grupy punktowe z kategorii nr 3 będą nazywane grupami magnetycznymi modu AFA. Dla grup magnetycznych z kategorii nr 4 tj. $2'$, m' , oraz $2'/m'$ otrzymujemy zbiór kierunków $\{[u, v, w], [u, \bar{v}, w]\}$, więc te grupy odpowiadają magnetycznemu modowi bez położeń FAF.

Można sprawdzić używając równania (5.2), że wszystkie magnetyczne grupy punktowe wypisane w każdej kategorii w Tabeli 5.2 dają taki sam zbiór kierunków momentu magnetycznego. Z drugiej strony magnetyczne grupy punktowe z dwóch różnych kategorii mają różne zbiory kierunków momentu magnetycznego. Istnieje odpowiedniość jeden do jednego między 32 kategoriami magnetycznych grup punktowych oraz 32 możliwymi zbiorami kierunków momentu magnetycznego.

Klasyfikacja modów magnetycznych dozwolonych przez symetrię dla układów trójskośnego, jednoskośnego i rombowego

Mody magnetyczne bez położeń dla układów trójskośnego, jednoskośnego i rombowego zostały przedstawione w Tabeli 5.3. Kolumny w Tabeli 5.3 odpowiadają jednej z ośmiu kategorii magnetycznych grup punktowych (wiersze od nr 1 do nr 8 w Tabeli 5.2). Oprócz numeru kategorii są one również jednoznacznie oznaczone przez mod bez położeń w ogólnej pozycji Wyckoffa (wiersz nr 1 w Tabeli 5.3): FFF, FAF, AFA, AFB, ABC1, ABC2, ABA oraz AAA. Wszystkie trójskośne, jednoskośne oraz rombowe magnetyczne grupy przestrzenne zostały przyporządkowane do kategorii w Dodatku.

Wiersze w tabeli Tabeli 5.3 reprezentują wszystkie możliwe magnetyczne grupy punktowe pozycji Wyckoffa (z liczbą niezależnych składowych momentu magnetycznego podaną w Tabeli 5.2). Na przecięciu każdego wiersza i kolumny

Tabela 5.3: (według [133]) Klasyfikacja przypisująca trójskośne, jednoskośne oraz rombowe magnetyczne grupy przestrzenne do różnych modów magnetycznych. Kolumny oznaczają klasy magnetyczne. Wiersze oznaczają symetrie pozycji Wyckoffa. Każda komórka zawiera możliwy mod bez położeń (patrz tekst). „F” oznacza uporządkowanie ferromagnetyczne. „A”, „B” i „C” oznaczają różne uporządkowania antyferromagnetyczne. „—” oznacza, że dane symetrie pozycji nie są podgrupami klasy magnetycznej. „0” oznacza zerową składową momentu magnetycznego. Należy podkreślić, że wszystkie te mody za wyjątkiem „0F0”, „0A0” oraz „000” są możliwe tylko w układach trójskośnym, jednoskośnym i rombowym (są one niemożliwe w wyższych symetriach).

	Z FERROMAGNETYZMEM				BEZ FERROMAGNETYZMU			
Układ Kryst. →	Trój- skośny	Jedno- skośny	Jedno- skośny	rombowy	rombowy	rombowy	Jedno- skośny	Trój- skośny
Kategoria nr →	1	4	3	7	6	8	5	2
Klasa Magnetyczna →								
Magnetyczna grupa punktowa pozycji ↓								

znajduje się symbol modu magnetycznego bez pozycji (czyli zbioru kierunków momentu magnetycznego) dozwolony przez symetrię w tych pozycjach Wyckoffa. W celu ułatwienia szukania modelu uporządkowania magnetycznego zgodnego z symetrią lista wszystkich magnetycznych grup przestrzennych odpowiadających kategoriom od nr 1 do nr 8 z Tabeli 5.3 (tj. od trójskośnych do rombówych) znajduje się w Dodatku.

Symbole modów magnetycznych bez położeń w Tabeli 5.3 są wewnątrz cudzysłowu „” przez co należy rozumieć jako dowolną permutację kierunków, np. symbol „AF0” oznacza AF0, A0F, 0AF, 0FA, FA0 lub F0A (w układzie rombowym można wybrać dowolną permutację osi). Mody w układzie jednoskośnym np. AFA lub ABA są napisane przy założeniu wyróżnionej osi y , ale inne wyróżnione osie też są możliwe, np. FAA lub AAF. Mody „0F0” oraz „0A0” w układzie jednoskośnym mogą mieć niezerową składową skierowaną tylko wzdłuż wyróżnionej osi, podczas gdy te same mody „0F0” oraz „0A0” w układzie rombowym mogą mieć niezerową składową skierowaną wzdłuż dowolnej osi tj. F00, 0F0, 00F lub A00, 0A0, 00A. W Dodatku są zebrane wszystkie możliwe permutacje kierunków w układach jednoskośnym oraz rombowym. „ABC1” i „ABC2” odnoszą się do dwóch różnych typów uporządkowania AFM z niezerowymi składowymi $[u, v, w]$ momentu magnetycznego w układzie rombowym jak zostało to wyjaśnione w Tabeli 5.5 na końcu tego rozdziału. Znak „–” w Tabeli 5.3 oznacza, że dane symetrie pozycji nie są podgrupami klasy magnetycznej np. magnetyczne grupy przestrzenne klasy magnetycznej $2'/m'$ nie mogą mieć symetrii pozycji 2 ani m . Mod 000 oznacza, że symetria pozycji zabrania uporządkowania magnetycznego w danych pozycjach Wyckoffa.

Ferromagnetyczne i nieferromagnetyczne klasy magnetyczne

Jednym z wniosków z klasyfikacji magnetycznych grup przestrzennych w Tabeli 5.3 jest to, że istnieją cztery zbiory „ferromagnetycznych” klas magnetycznych (kategorie nr 1, 3, 4, 7 tj. kolumny po lewej stronie Tabeli 5.3), które zezwalają na uporządkowanie FM przynajmniej jednej składowej dla wszystkich pozycji Wyckoffa. Wszystkie magnetyczne grupy punktowe w magnetycznych klasach „ferromagnetycznych” są podgrupami limitującej grupy $\frac{\infty}{m} \frac{2'}{m'}$ jak zostało to wyjaśnione w [10, 12, 14]. Pozostałe cztery zbiory „nieferromagnetycznych” klas magnetycz-

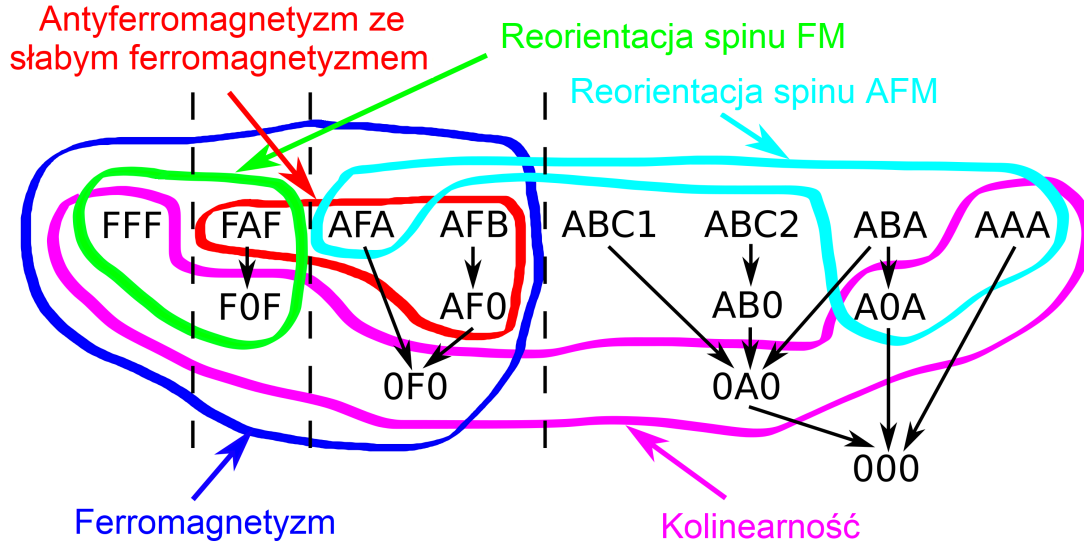
nich (kategorie nr 2, 5, 6, 8 tj. kolumny po prawej stronie Tabeli 5.3) zabraniają uporządkowania FM we wszystkich pozycjach Wyckoffa. W zależności od klasy magnetycznej albo uporządkowanie FM jest możliwe we wszystkich pozycjach Wyckoffa, albo nie jest możliwe w żadnej pozycji Wyckoffa. Jest to faktem dla wszystkich klas magnetycznych i dla wszystkich układów krystalograficznych jak pokazuje przegląd tabel (Dodatek).

5.4 Zjawiska powiązane z analizą symetrii magnetycznej

Klasyfikacja magnetycznych grup przestrzennych z tabeli 5.3 może posłużyć do znalezienia klas magnetycznych i pozycji Wyckoffa, w których są możliwe wybrane zjawiska magnetyczne: kolinearne uporządkowanie FM, kolinearne uporządkowanie AFM, AFM ze słabym momentem ferromagnetycznym (AFM-WFM), reorientacja spinu FM oraz reorientacja spinu AFM. Mody które zezwalają na te zjawiska są pokazane schematycznie za pomocą kolorowych obwódek na Rys. 5.2. Czarne strzałki wskazują transformację z pozycji Wyckoffa o niższej symetrii punktowej do pozycji Wyckoffa o wyższej symetrii punktowej w ramach tej samej kategorii (tj. tej samej kolumny Tabeli 5.3).

5.5 Kolinearne mody FM oraz AFM

Powyższe wyniki powinny być zestawione z wynikami pracy Gena Shirane [142] oraz aktualnie stosowaną metodologią analizy wyników proszkowej dyfrakcji neutronów. Shirane [142] podsumował jaka informacja o kierunku momentu magnetycznego uporządkowanego kolinearnie może być uzyskana z pomiarów proszkowej dyfrakcji neutronów dla każdego z siedmiu układów krystalograficznych. W istocie Shirane rozważał mody magnetyczne bez położeń. Intensywność magnetycznego pików braggowskiego jest proporcjonalna do średniej $\langle \sin^2 \eta \rangle$ po równoważnych wskaźnikach hkl , gdzie η jest kątem między wektorem rozpraszania i kierunkiem



Rysunek 5.2: (według [133]) Schematyczne przedstawienie modów magnetycznych, które zezwalają na wybrane zjawiska magnetyczne w układach trójskośnym, jednoskośnym i rombowym. Czarne strzałki wskazujące w dół oznaczają przejście z pozycji Wyckoffa od niższej symetrii do wyższej symetrii pozycji. Mody zgodne z danymi zjawiskami zostały zakreślone kolorową obwódką: reorientacja spinu FM - zieloną, reorientacja spinu AFM - jasnoniebieską, kolinearność - fioletowy, ferromagnetyzm - ciemnoniebieski, antyferromagnetyzm ze (słabym) ferromagnetyzmem - czerwony. Porównaj z Tabelą 5.3.

momentów magnetycznych (równanie (8) w pracy [142]):

$$\langle \sin^2 \eta \rangle = \frac{1}{N_{hkl}} \sum_{\{hkl\}} \sin^2 \eta_{hkl}, \quad (5.9)$$

gdzie N_{hkl} jest liczbą nieidentycznych refleksów z tym samym kątem 2θ . Shirane policzył wartość wyrażenia $\langle \sin^2 \eta \rangle$ jako funkcję kątów ϕ_a , ϕ_b i ϕ_c między kierunkiem momentów magnetycznych a osiami krystalograficznymi **a**, **b** oraz **c** [142]. Posłużymy się notacją modów magnetycznych z pracy [137]. Wyniki Shiranego [142] pokazane w kolumnach 1-4 są porównane z wynikami klasyfikacji modów magnetycznych w kolumnach 5-9 Tabeli 5.4.

Możliwe magnetyczne mody FM oraz AFM muszą spełniać więcej wymogów niż te podane w [142]. Według pracy [142] w układach jednoskośnym i rombowym kąty ϕ_a , ϕ_b i ϕ_c mogą być dowolne. Nasze wyniki pokazują, że tak nie jest bo w układzie rombowym moment magnetyczny może być tylko równoległy do osi [100], [010] lub [001]. Odpowiednie kolinearne mody magnetyczne FM oraz AFM są opisane w kolumnach 8 oraz 9. Należy zauważyć, że nowy rezultat z kolumn

Tabela 5.4: (według [133]) Podsumowanie głównego wyniku pracy [142] dla kolinearnych struktur FM oraz AFM znajduje się w kolumnach 1-4. Symbol $-\phi_a$ w kolumnie 2 oznacza, że wkład magnetyczny do intensywności pików braggowskich zależy / nie zależy od kąta ϕ_a . Kolumny 3-4 opisują zależność od kątów ϕ_b oraz ϕ_c w ten sam sposób jak kolumna 2. Wartości kątów ϕ_a , ϕ_b i ϕ_c dozwolone przez magnetyczną symetrię (nie podane w [142]) znajdują się w kolumnach 5-7, a odpowiadające im kolinearne mody FM oraz AFM znajdują się w kolumnach 8 i 9. „dow.” oznacza dowolną wartość kąta.

Shirane				Nasza klasyfikacja					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Ukł. kryst.				ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	FM	AFM	
Trójskośny	ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	(dow.	dow.	dow.)	FFF	AAA	
Jednoskośny	ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	(90°	0°	90°)	0F0	0A0	
Jednoskośny	ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	(dow.	90°	dow.)	F0F	A0A	
Rombowy	ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	(0°	90°	90°)	F00	A00	
Rombowy	ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	(90°	0°	90°)	0F0	0A0	
Rombowy	ϕ_a	ϕ_b	ϕ_c	(90°	90°	0°)	00F	00A	
Tetragonalny	—	—	ϕ_c	(90°	90°	0°)	00F	00A	
Trygonalny	—	—	ϕ_c	(90°	90°	0°)	00F	00A	
Heksagonalny	—	—	ϕ_c	(90°	90°	0°)	00F	00A	
Regularny	—	—	—	(—	—	—)	—	—	

5-9 Tabeli 5.4 dotyczy wszystkich pozycji Wyckoffa we wszystkich magnetycznych grupach przestrzennych. Główne wnioski można podsumować:

- Kolinearna reorientacja spinu FM lub AFM jest możliwa tylko w modach F0F lub A0A w symetrii jednoskośnej oraz w modach FFF lub AAA w symetrii trójskośnej. W wyższych symetriach nie jest ona możliwa jak to opisano w poprzednich sekcjach.
- Dla układu rombowego kolinearne uporządkowanie FM i AFM musi mieć momenty magnetyczne skierowane równoległe lub antyrównoległe do jednej z głównych osi.
- Dla układów jednoosiowych tj. tetragonalnego, trygonalnego i heksagonalnego kolinearne uporządkowanie FM i AFM musi mieć momenty magnetyczne skierowane równoległe lub antyrównoległe do głównej osi [001]. Zależność kąta ϕ_c w pracy [142] jest poprawna, ale dla $\phi_c \neq 0$ symetria wymaga aby kolinearnie uporządkowane momenty magnetyczne były równe zero.

- Dla układu regularnego kolinearne uporządkowanie FM i AFM jest zabronione przez symetrię. Shirane pokazał, że dla układu regularnego wkłady magnetyczne do proszkowej dyfrakcji neutronów nie zależą od ϕ_a , ϕ_b , ϕ_c [142]. Jest to prawda, ale symetria wymaga jeszcze więcej tzn. że kolinearne uporządkowanie momenty magnetyczne muszą być równe zero.

Należy zmienić interpretację głównego wyniku pracy Shirane [142]. Jeżeli w badanym materiale ze strukturą krystaliczną opisaną za pomocą symetrii tetragonalnej, trygonalnej lub heksagonalnej proszkowa dyfrakcja neutronów daje kolinearne uporządkowanie FM lub AFM z momentami magnetycznymi nierównoległymi do głównej osi tj. $\phi_c \neq 0$ to pierwotne przypisanie symetrii jest prawdopodobnie niewłaściwe. Należy wówczas szukać modelu struktury magnetycznej w niższych symetriach: rombowej, jednoskośnej lub trójskośnej. Może to być zrobione przy użyciu informacji z Tabeli 5.3.

5.6 Niekolinearne mody magnetyczne

5.6.1 Słaby ferromagnetyzm

Uporządkowanie antyferromagnetyczne ze słabym momentem ferromagnetycznym (AFM-WFM) jest obserwowane dla wielu związków np. α -Fe₂O₃ [1, 58] lub ortoferrytów ziem rzadkich, RFeO₃ [134]. Materiały te są bardzo istotne w możliwych zastosowaniach m.in. jako sensory pola magnetycznego lub w technologii zapisu informacji, jako tzw. multiferroiki. Biorąc pod uwagę klasyfikację magnetycznych grup przestrzennych (Tabela 5.3 i Rys. 5.2) stany AFM-WFM mogą być obserwowane w układach jednoskośnych (AFA, FAF) i rombowych (AFB, AF0) oraz jako kombinacja niekolinearnego uporządkowania antyferromagnetycznego ze składową WFM wzdłuż osi głównej w układach jednoosiowych: tetragonalnym, trygonalnym oraz heksagonalnym. Konkretnie pozycje Wyckoffa, które zezwalają na uporządkowanie AFM-WFM są zebrane w Dodatku.

5.6.2 Ciągła reorientacja spinu

Przejrzenie Tabeli 5.3 i Rys. 5.2 pokazuje, że zjawisko ciągłej ferromagnetycznej reorientacji spinu jest możliwe w modach: FFF (układ trójskośny), FAF i F0F

(obydwa układ jednoskośny). Zjawisko ciągłej antyferromagnetycznej reorientacji spinu jest możliwe w modach: AAA (układ trójskośny), AFA, ABA, A0A (układ jednoskośny). Klasyfikacja modów pokazuje, że ciągła reorientacja spinu jest możliwa tylko w kryształach o symetrii trójskośnej lub jednoskośnej [132]. Każdy mod AFA lub FAF z dwoma niezerowymi składowymi FM lub AFM tj. nachylony względem wszystkich osi może zdarzyć się tylko w symetrii jednoskośnej (tj. nie możliwe w innych układach). Z klasyfikacji magnetycznych grup przestrzennych (Tabela 5.3 i Rys. 5.2) można odczytać, że mody FAF, AFA i ABA mogą tylko występować dla pozycji Wyckoffa z symetrią pozycji 1 lub $\bar{1}$, podczas gdy mody F0F i A0A tylko w pozycjach Wyckoffa z symetrią pozycji $2'$, m' , $2'/m'$. Lista wszystkich pozycji Wyckoffa trójskośnych i jednoskośnych magnetycznych grup przestrzennych wraz z przypisanym do nich modem znajduje się Dodatku.

Restrykcje narzucające trójskośną oraz jednoskośną symetrię powinny być skonfrontowane z przykładami badań ciągłej reorientacji spinu dla różnych materiałów. Lista kilku przykładów, które potwierdzają potrzebę użycia jednoskośnej symetrii do poprawnego opisu struktury krystalicznej oraz struktury magnetycznej znajduje się poniżej.

Przejście Morina w pobliżu 260 K w hematycie, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [3] jest ciągłą antyferromagnetyczną reorientacją spinu ze słabą składową ferromagnetyczną prostopadłą do płaszczyzny reorientacji [58]. Struktura krystaliczna $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ była opisywana jako struktura typu korundu w ramach trygonalnej grupy przestrzennej $R\bar{3}c$ (nr 167) [58]. Wysokorozdzielcza dyfrakcja promieniowania synchrotronowego pokazała, że struktura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ powinna być opisywana przy pomocy jednoskośnej magnetycznej grupy przestrzennej $C2/c$ (nr 15.1.92) co zostało opisane w drugim rozdziale.

Trójskładnikowy międzymetaliczny związek TbCo_3B_2 wykazuje zjawisko ciągłej ferromagnetycznej reorientacji spinu momentów magnetycznych Co^{3+} około 30 K [143]. Wczesne badania TbCo_3B_2 opisywały strukturę tego związku za pomocą rombowej grupy przestrzennej $Cmcm$ (nr 65), podczas gdy bardziej szczegółowa wysokorozdzielcza dyfrakcja neutronów [144] wykazała, że poprawny opis struktury krystalicznej oraz ciągłej reorientacji spinu w TbCo_3B_2 jest za pomocą jednoskośnej grupy przestrzennej $C2'/m'$ (nr 12.5.70).

Magnetokaloryczny związek Mn_3Sn_2 wykazuje zjawisko ciągłej ferromagne-

tycznej reorientacji spinu około 230 K [145]. Wczesne badania Mn_3Sn_2 były interpretowane w ramach rombowej grupy przestrzennej $Pnma$ (nr 62). Bardziej szczegółowe badania magnetycznego uporządkowania przy pomocy dyfrakcji neutronów oraz analizy spektrum Mössbauera ^{119}Sn doprowadziły do konkluzji [146], że magnetyczne uporządkowanie powinno być opisywane przy pomocy magnetycznej grupy przestrzennej $P2'_1/n'$ (nr 14.5.90).

Międzymetaliczny ferromagnetyk o strukturze typu kagomé $\text{Pr}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ wykazuje zjawisko ciągłej ferromagnetycznej reorientacji spinu wokół 7 K. Był on opisywany za pomocą heksagonalnej grupy przestrzennej $P6_3/mmc$ (nr 194) [147]. Dokładna monokrystaliczna dyfrakcja neutronów oraz pomiary magnetyzacji [148] wykazały, że struktura krystaliczna oraz magnetyczne uporządkowanie powinny być opisane za pomocą jednoskośnej magnetycznej grupy przestrzennej $C2'/c'$ (nr 15.5.96).

5.7 Zastosowania klasyfikacji magnetycznych grup przestrzennych

Patrząc na przykłady opisane powyżej można użyć klasyfikacji modów magnetycznych (Tabela 5.3) do wielu innych materiałów. Badania opisujące ciągłą reorientację spinu opublikowane do tej pory można podzielić na dwa typy, w zależności od wielkości odkształcenia jednoskośnego.

1. Przypadki ze zbyt małym odkształceniem, których symetria struktury magnetycznej jest opisywana przy użyciu magnetycznych grup przestrzennych, ale ich jednoskośna struktura krystaliczna nie została potwierdzona eksperymentalnie. Na przykład można zacytować badania La_2CuO_4 [149] gdzie autorzy napisali „*Nasze udokładnienia ostatecznie nie pokazały żadnej przesłanki za jednoskośnym odkształceniem, ale z naszej analizy danych byliśmy w stanie określić górną granicę 0.02° na możliwe odchylenia α , β i γ od 90°* ”¹. W innym artykule o LiFePO_4 [150] autorzy napisali: „*W związku z tym jeśli struktura krystaliczna ma niższą symetrię niż $Pnma$ we wszystkich temperaturach to odchylenie musi być wystar-*

¹tłumaczenie własne; w oryginale: ”Our refinements finally did not show any evidence of a monoclinic distortion, but from our data analysis we were able to place upper bounds of 0.02° on possible deviations of α , β or γ from 90° .”

*czajaco małe aby nie mogło być łatwo zaobserwowane*². Ponowna analiza danych dyfrakcji promieniowania synchrotronowego NdFeO₃ [151] także nie pozwala stwierdzić jednoskośnego odkształcenia struktury magnetycznej.

2. Przypadki z wystarczająco dużym odkształceniem z bezpośrednim eksperymentalnym dowodem symetrii jednoskośnej struktury krystalicznej. Przykłady takich związków zostały omówione w poprzedniej sekcji.

Przypadki z eksperymentalnym dowodem są bardziej przekonujące w prezentacji ale w obydwu przypadkach jednoskośna symetria powinna zostać użyta przy budowaniu modeli zjawisk fizycznych.

* * *

Standardowy sposób użycia tablic magnetycznych grup przestrzennych [15] oraz programów takich jak np. MWYCKPOS [17], ISO-MAG [16] lub Jana2006 [23] daje odpowiedź na pytanie: *Jakie mody magnetyczne są możliwe dla tej grupy?* W tej sekcji zaprezentowaliśmy klasyfikację magnetycznych grup przestrzennych, która daje odpowiedź na odwrotne pytanie: *Jakie magnetyczne grupy przestrzenne mogą opisać dany mod magnetyczny?* Takie podejście jest praktyczne ponieważ znacząco ogranicza liczbę grup do sprawdzenia. Wystarczy analizować 64 typy modów zamiast 1651 magnetycznych grup przestrzennych. Można użyć naszej klasyfikacji pokazanej w Tabelu 5.3 w celu znalezienia właściwej kategorii grup dla badanego materiału. Znalezienie najlepszej magnetycznej grupy przestrzennej może być wykonane przy użyciu programów np. Jana2006 albo k-SUBGROUPSMAG, ale w wielu przypadkach może być ono ograniczone do niewielkiego zbioru wpisów do sprawdzenia.

Podana nowa klasyfikacja grup magnetycznych w oparciu o mody magnetyczne może się okazać użyteczna w szukaniu uporządkowań magnetycznych nowych materiałów oraz w uaktualnianiu symetrii znanych już materiałów.

²tłumaczenie własne; w oryginale: "Therefore, if the crystal structure has a lower symmetry than *Pnma* at all temperatures, the deviation must be small enough not to be readily observed."

Tabela 5.5: (według [133]) Lista 32 kategorii magnetycznych grup punktowych z odpowiadającymi im symbolami modu (kolumna „Mod”) wraz ze zbiorem kierunków momentu magnetycznego w ogólnej pozycji Wyckoffa (kolumna „Kierunki”). Magnetyczne grupy punktowe zostały wypisane w kolumnach 1-3 w tej samej kolejności jak w Tabeli 5.2.

Nr	Kat.	Mod	1	2	3	Kierunki
Symetria trójskośna						
1	FFF		1		$\bar{1}$	$[u, v, w]$
2	AAA		$11'$	$\bar{1}'$	$\bar{1}1'$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}]$
Symetria jednoskośna						
3	AFA		2	m	$2/m$	$[u, v, w], [\bar{u}, v, \bar{w}]$
4	FAF		$2'$	m'	$2'/m'$	$[u, v, w], [u, \bar{v}, w]$
5	ABA		$21'$	$m1', 2'/m, 2/m'$	$2/m1'$	$[u, v, w], [\bar{u}, v, \bar{w}], [\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, \bar{v}, w]$
Symetria rombową						
6	ABC1		222	$2mm, m2m, mm2$	mmm	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}]$
7	ABF		$2'2'2$	$2'm'm, m'2'm, m'm'2$	$m'm'm$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [u, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, w]$
8	ABC2		$2221'$	$mm21', m'm'm'$ $m'mm, mm'm, mmm'$	$mmm1'$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, w]$
Symetria tetragonalna						
9	Tetr1		4	4	$4/m$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{v}, u, w], [v, \bar{u}, w]$
10	Tetr2		$4'$	$4'$	$4'/m$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [v, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{v}, u, \bar{w}]$
11	Tetr3		$41'$	$41', 4/m', 4'/m'$	$4/m1'$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{v}, u, w], [v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, v, \bar{w}], [v, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{v}, u, \bar{w}]$
12	Tetr4		422	$4mm, 42m, 4m2$	$4/mmm$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{v}, u, w], [v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}], [v, u, \bar{w}], [\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}]$
13	Tetr5		$42'2'$	$4m'm', 42'm', 4m'2'$	$4/mm'm'$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{v}, u, w], [v, \bar{u}, w]$ $[u, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, w], [\bar{v}, \bar{u}, w], [v, u, w]$
14	Tetr6a		$4'22'$	$4'mm', 4'2m', 4'm2'$	$4'/mmm'$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [v, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{v}, u, \bar{w}]$ $[\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}], [\bar{v}, \bar{u}, w], [v, u, w]$
14	Tetr6b		$4'2'2$	$4'm'm, 4'2'm, 4'm'2$	$4'/mm'm$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [v, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{v}, u, \bar{w}]$ $[u, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, w], [v, u, \bar{w}], [\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}]$
15	Tetr7		$4221'$	$4mm1', 42m1', 4m21'$ $4'/m'm'm, 4'/m'mm'$ $4/m'mm, 4/m'm'm'$	$4/mmm1'$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{v}, u, w], [v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}], [v, u, \bar{w}], [\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, v, \bar{w}], [v, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{v}, u, \bar{w}]$ $[u, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, w], [\bar{v}, \bar{u}, w], [v, u, w]$

Tabela 5.5 (kontynuacja)

Nr	Kat.	Mod	1	2	3	Kierunki
Symetria trygonalna						
16	Trig1		3		$\bar{3}$	$[u, v, w], [\bar{u}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$
17	Trig2		$31'$	$\bar{3}'$	$\bar{3}1'$	$[u, v, w], [\bar{u}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, \bar{u} + v, \bar{w}], [u - v, u, \bar{w}]$
18	Trig3a		312	$31m$	$\bar{3}1m$	$[u, v, w], [\bar{u}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{u} + v, v, \bar{w}], [u, u - v, \bar{w}]$
18	Trig3b		321	$3m1$	$\bar{3}m1$	$[u, v, w], [\bar{u}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[v, u, \bar{w}], [u - v, \bar{v}, \bar{w}], [\bar{u}, \bar{u} + v, \bar{w}]$
19	Trig4a		$312'$	$31m'$	$\bar{3}1m'$	$[u, v, w], [\bar{u}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[v, u, w], [u - v, \bar{v}, w], [\bar{u}, \bar{u} + v, w]$
19	Trig4b		$32'1$	$3m'1$	$\bar{3}m'1$	$[u, v, w], [\bar{u}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{v}, \bar{u}, w], [\bar{u} + v, v, w], [u, u - v, w]$
20	Trig5a		$3121'$	$31m1', \bar{3}'1m, \bar{3}'1m'$	$\bar{3}1m1'$	$[u, v, w], [\bar{u}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{u} + v, v, \bar{w}], [u, u - v, \bar{w}]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, \bar{u} + v, \bar{w}], [u - v, u, \bar{w}]$ $[v, u, w], [u - v, \bar{v}, w], [\bar{u}, \bar{u} + v, w]$
20	Trig5b		$3211'$	$3m11', \bar{3}'m1, \bar{3}'m'1$	$\bar{3}m11'$	$[u, v, w], [\bar{u}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[v, u, \bar{w}], [u - v, \bar{v}, \bar{w}], [\bar{u}, \bar{u} + v, \bar{w}]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, \bar{u} + v, \bar{w}], [u - v, u, \bar{w}]$ $[\bar{v}, \bar{u}, w], [\bar{u} + v, v, w], [u, u - v, w]$
Symetria heksagonalna						
21	Hex1		6	$\bar{6}$	$6/m$	$[u, v, w], [\bar{v}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, \bar{v}, w], [v, \bar{u} + v, w], [u - v, u, w]$
22	Hex2		$6'$	$\bar{6}'$	$6'/m'$	$[u, v, w], [\bar{v}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[u, v, \bar{w}], [\bar{v}, u - v, \bar{w}], [\bar{u} + v, \bar{u}, \bar{w}]$
23	Hex3		$61'$	$\bar{6}1', 6'/m, 6/m'$	$6/m1'$	$[u, v, w], [\bar{v}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, \bar{v}, w], [v, \bar{u} + v, w], [u - v, u, w]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [v, \bar{u} + v, \bar{w}], [u - v, u, \bar{w}]$ $[u, v, \bar{w}], [\bar{v}, u - v, \bar{w}], [\bar{u} + v, \bar{u}, \bar{w}]$
24	Hex4		622	$6mm, \bar{6}m2, \bar{6}2m$	$6/mmm$	$[u, v, w], [\bar{v}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, \bar{v}, w], [v, \bar{u} + v, w], [u - v, u, w]$ $[v, u, \bar{w}], [u - v, \bar{v}, \bar{w}], [\bar{u}, \bar{u} + v, \bar{w}]$ $[\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{u} + v, v, \bar{w}], [u, u - v, \bar{w}]$
25	Hex5		$62'2'$	$6m'm', \bar{6}m'2', \bar{6}2'm'$	$6/mm'm'$	$[u, v, w], [\bar{v}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, \bar{v}, w], [v, \bar{u} + v, w], [u - v, u, w]$ $[\bar{v}, \bar{u}, w], [\bar{u} + v, v, w], [u, u - v, w]$ $[v, u, w], [u - v, \bar{v}, w], [\bar{u}, \bar{u} + v, w]$
26	Hex6a		$6'22'$	$6'mm', \bar{6}'m2', \bar{6}'2m'$	$6'/m'mm'$	$[u, v, w], [\bar{v}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[u, v, \bar{w}], [\bar{v}, u - v, \bar{w}], [\bar{u} + v, \bar{u}, \bar{w}]$ $[v, u, \bar{w}], [u - v, \bar{v}, \bar{w}], [\bar{u}, \bar{u} + v, \bar{w}]$ $[v, u, w], [u - v, \bar{v}, w], [\bar{u}, \bar{u} + v, w]$
26	Hex6b		$6'2'2$	$6'm'm, \bar{6}'m'2, \bar{6}'2'm,$	$6'/m'm'm$	$[u, v, w], [\bar{v}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[u, v, \bar{w}], [\bar{v}, u - v, \bar{w}], [\bar{u} + v, \bar{u}, \bar{w}]$ $[\bar{v}, \bar{u}, w], [\bar{u} + v, v, w], [u, u - v, w]$ $[\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{u} + v, v, \bar{w}], [u, u - v, \bar{w}]$
27	Hex7		$6221'$	$6mm1', \bar{6}m21', \bar{6}2m1',$ $6'/mmm', 6'/mm'm$ $6/m'mm, 6/m'm'm'$	$6/mmm1'$	$[u, v, w], [\bar{v}, u - v, w], [\bar{u} + v, \bar{u}, w]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [v, \bar{u} + v, \bar{w}], [u - v, u, \bar{w}]$ $[\bar{u}, \bar{v}, w], [v, \bar{u} + v, w], [u - v, u, w]$ $[u, v, \bar{w}], [\bar{v}, u - v, \bar{w}], [\bar{u} + v, \bar{u}, \bar{w}]$ $[v, u, \bar{w}], [u - v, \bar{v}, \bar{w}], [\bar{u}, \bar{u} + v, \bar{w}]$ $[\bar{v}, \bar{u}, w], [\bar{u} + v, v, w], [u, u - v, w]$ $[\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}], [\bar{u} + v, v, \bar{w}], [u, u - v, \bar{w}]$ $[v, u, w], [u - v, \bar{v}, w], [\bar{u}, \bar{u} + v, w]$

Tabela 5.5 (kontynuacja)

Nr	Kat.	Mod	1	2	3	Kierunki
Symetria regularna						
28	Cub1	23			$m\bar{3}$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}]$ $[w, u, v], [w, \bar{u}, \bar{v}], [\bar{w}, \bar{u}, v], [\bar{w}, u, \bar{v}]$ $[v, w, u], [\bar{v}, w, \bar{u}], [v, \bar{w}, \bar{u}], [\bar{v}, \bar{w}, u]$
29	Cub2	$231'$	$m'\bar{3}'$		$m\bar{3}1'$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, w]$ $[w, u, v], [w, \bar{u}, \bar{v}], [\bar{w}, \bar{u}, v], [\bar{w}, u, \bar{v}]$ $[\bar{w}, \bar{u}, \bar{v}], [\bar{w}, u, v], [w, u, \bar{v}], [w, \bar{u}, v]$ $[v, w, u], [\bar{v}, w, \bar{u}], [v, \bar{w}, \bar{u}], [\bar{v}, \bar{w}, u]$ $[\bar{v}, \bar{w}, \bar{u}], [v, \bar{w}, u], [\bar{v}, w, u], [v, w, \bar{u}]$
30	Cub3	432	$\bar{4}3m$		$m\bar{3}m$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}]$ $[w, u, v], [w, \bar{u}, \bar{v}], [\bar{w}, \bar{u}, v], [\bar{w}, u, \bar{v}]$ $[v, w, u], [\bar{v}, w, \bar{u}], [v, \bar{w}, \bar{u}], [\bar{v}, \bar{w}, u]$ $[v, u, \bar{w}], [\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}], [v, \bar{u}, w], [\bar{v}, u, w]$ $[u, w, \bar{v}], [\bar{u}, w, v], [\bar{u}, \bar{w}, \bar{v}], [u, \bar{w}, v]$ $[w, v, \bar{u}], [w, \bar{v}, u], [\bar{w}, v, u], [\bar{w}, \bar{v}, \bar{u}]$
31	Cub4	$4'32'$	$4'3m'$		$m\bar{3}m'$	$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}]$ $[w, u, v], [w, \bar{u}, \bar{v}], [\bar{w}, \bar{u}, v], [\bar{w}, u, \bar{v}]$ $[v, w, u], [\bar{v}, w, \bar{u}], [v, \bar{w}, \bar{u}], [\bar{v}, \bar{w}, u]$ $[\bar{v}, \bar{u}, w], [v, u, w], [\bar{v}, u, \bar{w}], [v, \bar{u}, \bar{w}]$ $[\bar{u}, \bar{w}, v], [u, \bar{w}, \bar{v}], [u, w, v], [\bar{u}, w, \bar{v}]$ $[\bar{w}, \bar{v}, u], [\bar{w}, v, \bar{u}], [w, \bar{v}, \bar{u}], [w, v, u]$
32	Cub5	$4321'$	$\bar{4}3m1', m'\bar{3}'m, m'\bar{3}'m'$	$m\bar{3}m1'$		$[u, v, w], [\bar{u}, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, \bar{w}]$ $[\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}], [u, v, \bar{w}], [u, \bar{v}, w], [\bar{u}, v, w]$ $[w, u, v], [w, \bar{u}, \bar{v}], [\bar{w}, \bar{u}, v], [\bar{w}, u, \bar{v}]$ $[\bar{w}, \bar{u}, \bar{v}], [\bar{w}, u, v], [w, u, \bar{v}], [w, \bar{u}, v]$ $[v, w, u], [\bar{v}, w, \bar{u}], [v, \bar{w}, \bar{u}], [\bar{v}, \bar{w}, u]$ $[\bar{v}, \bar{w}, \bar{u}], [v, \bar{w}, u], [\bar{v}, w, u], [v, w, \bar{u}]$ $[v, u, \bar{w}], [\bar{v}, \bar{u}, \bar{w}], [v, \bar{u}, w], [\bar{v}, u, w]$ $[\bar{v}, \bar{u}, w], [v, u, w], [\bar{v}, u, \bar{w}], [v, \bar{u}, \bar{w}]$ $[u, w, \bar{v}], [\bar{u}, w, v], [\bar{u}, \bar{w}, \bar{v}], [u, \bar{w}, v]$ $[\bar{u}, \bar{w}, v], [u, \bar{w}, \bar{v}], [u, w, v], [\bar{u}, w, \bar{v}]$ $[w, v, \bar{u}], [w, \bar{v}, u], [\bar{w}, v, u], [\bar{w}, \bar{v}, \bar{u}]$ $[\bar{w}, \bar{v}, u], [\bar{w}, v, \bar{u}], [w, \bar{v}, \bar{u}], [w, v, u]$

Rozdział 6

Klasyfikacja modulowanych uporządkowań magnetycznych typu helisy i cykloidy

W tym rozdziale opisano wykorzystanie formalizmu magnetycznych grup superprzestrzeni do znalezienia symetrii opisujących niewspółmiernie modulowane struktury magnetyczne typu helisy i cykloidy. Magnetyczne grupy superprzestrzenne otrzymujemy jako rozszerzenie trójwymiarowych magnetycznych grup przestrzennych o dodatkowy czwarty wymiar, który określa fazę modulacji. Okazuje się, że helisy są możliwe tylko w kryształach, których grupa symetrii należy do klas krystalograficznych: 1, 2, 222, 4, 422, 3, 32, 6 oraz 622, natomiast cykloidy są możliwe tylko w kryształach, których grupa symetrii należy do klas krystalograficznych: 1, 2, m oraz $mm2$. Dla każdej magnetycznej klasy krystalograficznej podamy kierunki niemodulowanego momentu ferromagnetycznego oraz polaryzacji ferroelektrycznej, które są dozwolone przez symetrię. Zaproponowana klasyfikacja grup superprzestrzennych zostanie przetestowana na danych literaturowych dotyczących multiferroików typu II-ego. Rezultaty opisane w tym rozdziale zostały opublikowane w artykule [152].

Jednym z przykładów modulacji magnetycznej jest fala gęstości spinowej, w której momenty magnetyczne mają stały kierunek, a wartość jednej składowej zmienia się jak $M(\mathbf{r}) = M_0 \cos(\mathbf{q}_m \mathbf{r})$. Materiałem o takiej strukturze magnetycznej jest chrom opisany w czwartym rozdziale niniejszej rozprawy. W obecnym rozdziale zajmiemy się modulacjami typu helisy i cykloidy, w których momenty magnetyczne leżą w równoległych do siebie płaszczyznach. Długość momentów magnetycznych nie ulega zmianie, a ich kierunki w płaszczyźnie obracają się, np. $M_x(\mathbf{r}) = M_0 \cos(\mathbf{q}_m \mathbf{r})$ i $M_y(\mathbf{r}) = M_0 \sin(\mathbf{q}_m \mathbf{r})$. Takie uporządkowanie helikalne jest przypisane do β -MnO₂ [7] opisanego w trzecim rozdziale. W poprzednim rozdziale udało nam się ustalić możliwe symetrie struktury krystalicznej materiałów, w których zachodzi ciągła reorientacja spinu lub istnieje antyferromagnetyzm ze słabym momentem ferromagnetycznym. W tym rozdziale zbadamy możliwe symetrie struktury krystalicznej, w której występuje uporządkowanie typu helisy lub cykloidy.

Motywację do zajęcia się tym problemem stanowi to, że wiele materiałów o strukturze magnetycznej typu helisy lub cykloidy jest multiferroikami wykazującymi sprzężenie magnetoelektryczne [69, 153]. Obecność niezerowej polaryzacji elektrycznej w takich materiałach jest powiązana z nierównoległością sąsiednich momentów magnetycznych. Sprzężenie magnetoelektryczne jest często opisywane przy pomocy oddziaływania Dzyaloshinsky-Moriya (DM) [1, 2], odwrotnego oddziaływania DM [69, 154] lub za pomocą podobnych oddziaływań [68, 155]. Modele te opierają się na analizie lokalnego oddziaływania nierównoległych momentów magnetycznych sąsiadujących jonów.

W tym rozdziale do opisu modulowanego uporządkowania magnetycznego użyjemy magnetycznych grup superprzestrzennych będących rozszerzeniem trójwymiarowych magnetycznych grup przestrzennych o dodatkowy czwarty wymiar, który określa fazę modulacji [18, 19, 156]. Podejście przy użyciu grup przestrzennych ma tę zaletę, że pozwala jednocześnie opisać własności globalne kryształu takie jak kierunek magnetyzacji i polaryzacji elektrycznej oraz własności lokalne takie jak położenie oraz kierunek momentu magnetycznego i polaryzację dla każdego jonu z osobna. Jak się przekonamy podejście oparte na analizie magnetycznych grup superprzestrzennych pozwoli w znaczący sposób ograniczyć liczbę klas, w których mogą istnieć uporządkowania typu helisy i cykloidy.

6.1 Magnetyczne grupy superprzestrzenne

Magnetyczne grupy superprzestrzenne [18, 19, 156] pozwalają opisać symetrię kryształów, których pewne własności zmieniają się w sposób periodyczny z okresem niewspółmiernym ze stałymi sieci. Modulowaną strukturę opisujemy za pomocą niemodulowanej (bazowej) struktury oraz wektora modulacji $\mathbf{k}$ wraz ze zbiorem funkcji atomowych modulacji definiujących odstępstwa od średnich wartości. Funkcje modulacji mogą dotyczyć np. pozycji atomów, momentów magnetycznych, tensorów przemieszczeń atomów lub prawdopodobieństw obsadzeń. W tym rozdziale będzie stosowana notacja [18, 19], gdzie stałe sieci będą nazywane a_1, a_2, a_3 , a położenia atomów x_1, x_2, x_3 . Wartość własności A_μ atomu μ zależy od komórki elementarnej zgodnie z funkcją modulacji $A_\mu(x_4)$ o okresie równym 1, w taki sposób, że wartość $A_{l\mu}$ dla atomu μ w komórce elementarnej $\mathbf{l}$ z bazowym położeniem $\mathbf{r}_{l\mu} = \mathbf{l} + \mathbf{r}_\mu$ ($\mathbf{l} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ jest translacją sieciową bazowej struktury, gdzie n_1, n_2, n_3 są liczbami całkowitymi) jest dana wartością funkcji $A_\mu(x_4)$ dla $x_4 = \mathbf{k}\mathbf{r}_\mu$:

$$A_{l\mu} = A_\mu(x_4 = \mathbf{k}\mathbf{r}_\mu). \quad (6.1)$$

Funkcje atomowych modulacji mogą być przedstawione w postaci szeregu Fouriera:

$$A_\mu(x_4) = A_{\mu,0} + \sum_{n=1,2,\dots} \left[A_{\mu,ns} \sin(2\pi n x_4) + A_{\mu,nc} \cos(2\pi n x_4) \right]. \quad (6.2)$$

Z definicji dowolny operator $(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t})$ z magnetycznej grupy przestrzennej bazowej struktury ($\mathbf{R}$ jest operatorem z grupy punktowej, θ jest równe -1 lub $+1$ w zależności od tego czy operacja zawiera odwrócenie czasu czy nie, $\mathbf{t}$ jest translacją w trójwymiarowej przestrzeni rzeczywistej) transformuje niewspółmiernie modulowaną strukturę w inną niewspółmiernie modulowaną strukturę o takiej samej bazowej strukturze i mającej wszystkie funkcje modulacji przesunięte o wspólną translację w wewnętrznej współrzędnej x_4 , tak że nowe funkcje modulacji $A'_\mu(x_4)$ struktury przetransformowanej za pomocą operatora $(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t})$ spełniają:

$$A'_\mu(x_4) = A_\mu(x_4 + \tau). \quad (6.3)$$

Translacja τ zależy od konkretnej operacji. To powoduje, że startowa modulowana struktura może być odtworzona przez stowarzyszenie z operatorem $(\mathbf{R}, \theta|\mathbf{t})$

dodatkowej translacji τ w tak zwanej wewnętrznej współrzędnej x_4 tj. fazie funkcji modulacji. W tym sensie można mówić o $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t}, \tau)$ jako o operacji symetrii zdefiniowanej w czterowymiarowej matematycznej przestrzeni, w której czwarty wymiar odpowiada ciągłemu argumentowi okresowych funkcji modulacji.

Jeżeli $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t}, \tau)$ należy do (3+1)-wymiarowej grupy superprzestrzennej to $\mathbf{R}$ transformuje wektor modulacji $\mathbf{k}$ na wektor równoważny $\mathbf{k}$ lub $-\mathbf{k}$ [19]:

$$\mathbf{R}\mathbf{k} = R_I\mathbf{k} + \mathbf{H}_{\mathbf{R}}, \quad (6.4)$$

gdzie R_I jest równe $+1$ lub -1 , a $\mathbf{H}_{\mathbf{R}}$ jest wektorem sieci odwrotnej bazowej struktury, który zależy od operacji $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t}, \tau)$. Wektory $\mathbf{H}_{\mathbf{R}}$ mogą być różne od zera tylko gdy wektor modulacji $\mathbf{k}$ zawiera część współmierną.

Jeżeli w bazowej strukturze atom ν jest powiązany z atomem μ za pomocą operacji $(\mathbf{R}, \theta | \mathbf{t}, \tau)$, takiej że $(\mathbf{R} | \mathbf{t})\mathbf{r}_{\nu} = \mathbf{r}_{\mu} + \mathbf{l}$, wtedy ich funkcje modulacji atomowych są ze sobą powiązane zależnością:

$$A_{\mu}(R_I x_4 + \tau_0 + \mathbf{H}_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{t}) = \text{Transf}(\mathbf{R}, \theta) \mathbf{A}_{\nu}(\mathbf{x}_4), \quad (6.5)$$

gdzie $\tau_0 = \tau + \mathbf{k} \cdot \mathbf{t}$ i $\text{Transf}(\mathbf{R}, \theta)$ jest operatorem powiązanym z transformacją lokalnej wielkości A_{μ} pod wpływem punktowej operacji $(\mathbf{R}, \theta)$. Powyższe równanie wprowadza relację między funkcjami modulacji momentów magnetycznych dwóch atomów $\mathbf{M}_{\mu}$ i $\mathbf{M}_{\nu}$ [19]:

$$\mathbf{M}_{\mu}(R_I x_4 + \tau_0 + \mathbf{H}_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{t}) = \theta \det(\mathbf{R}) \mathbf{R} \mathbf{M}_{\nu}(x_4), \quad (6.6)$$

oraz wiąże funkcje wychyleń atomów $\mathbf{u}_{\mu}(\mathbf{x}_4)$, $\mathbf{u}_{\nu}(\mathbf{x}_4)$ z bazowych położeniach $\mathbf{r}_{\mathbf{l}\mu}$ i $\mathbf{r}_{\mathbf{l}\nu}$ [19]:

$$\mathbf{u}_{\mu}(R_I x_4 + \tau_0 + \mathbf{H}_{\mathbf{R}} \cdot \mathbf{t}) = \mathbf{R} \mathbf{u}_{\nu}(x_4). \quad (6.7)$$

6.2 Niewspółmiernie modulowane struktury magnetyczne typu helisa i cykloida

Zajmiemy się magnetycznymi uporządkowaniami, które spełniają warunki [152]:

1. Modulowana struktura magnetyczna ma obracające się momenty magnetyczne tj. uporządkowanie typu helisa lub cykloida i nie jest typu fali gęstości spinowej z ustalonym kierunkiem momentu magnetycznego.
2. Modulowana struktura magnetyczna jest opisana przy pomocy jednego niewspółmiernego wektora modulacji tj. wektora z przynajmniej jedną niewymierną składową.
3. Modulowana struktura magnetyczna ma jedną chiralność.

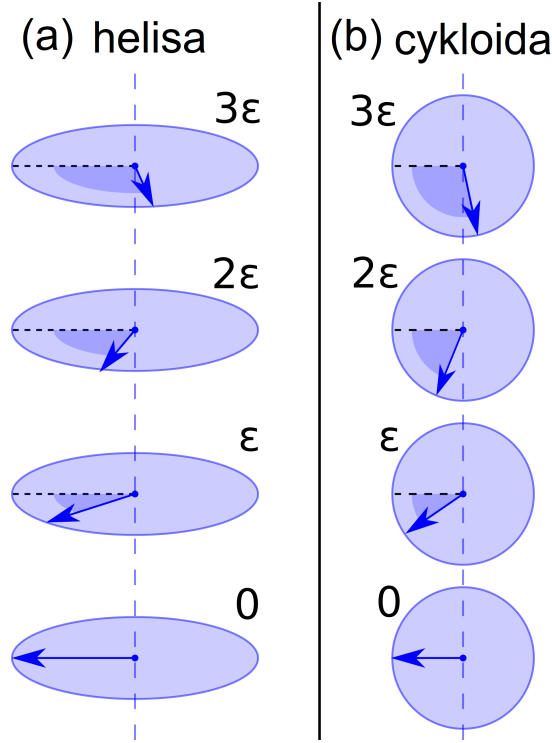
Ograniczamy rozważania do jednej podsieci jonów magnetycznych (jonów powiązanych ze sobą operacjami symetrii). W celu opisanego helikalnego i cykloidalnego uporządkowania wprowadzamy następujące wektory:

$\mathbf{k}_{\text{incom}}$ - składowa niewspółmierna wektora modulacji,

$\mathbf{n}$ - jednostkowy wektor prostopadły do płaszczyzny, w której obracają się momenty magnetyczne,

$\mathbf{e}(\hat{R})$ - jednostkowy wektor charakteryzujący operację symetrii $\hat{R}$ tj. wektor równoległy do osi obrotu (zarówno właściwego jak i niewłaściwego) lub prostopadły do płaszczyzny zwierciadlanej. Dla operacji symetrii, które nie wyróżniają kierunku, np. dla inwersji, $\bar{1}$, lub odwrócenia czasu, $1'$, wektor $\hat{R}$ nie jest określony.

Dla uporządkowania typu helisy $\mathbf{k}_{\text{incom}} \parallel \mathbf{n}$ (patrz Rys. 6.1), jest tylko jeden wyróżniony kierunek wzdłuż $\mathbf{k}_{\text{incom}}$. Dla uporządkowania typu cykloidy zachodzi $\mathbf{k}_{\text{incom}} \perp \mathbf{n}$ (patrz rysunek 6.1), więc są trzy prostopadłe do siebie nierównoważne kierunki: $\mathbf{k}_{\text{incom}}$, $\mathbf{n}$ oraz $(\mathbf{k}_{\text{incom}} \times \mathbf{n})$. Wspólną cechą tych dwóch uporządkowań jest to, że momenty magnetyczne obracają się w ramach jednej płaszczyzny z fazą proporcjonalną do translacji wzdłuż $\mathbf{k}_{\text{incom}}$. Zakładamy, że wszystkie dyskutowane uporządkowania magnetyczne mają dodatnią skrętność. To znaczy, że translacja wzdłuż $\mathbf{k}_{\text{incom}}$ od sąsiedniego atomu do sąsiedniego atomu jest powiązana ze zwiększeniem się fazy modulacji.



Rysunek 6.1: (według [152]) Schematyczne przedstawienie (a) helisy oraz (b) cykloidy opisanych przy pomocy niewymiernego wektora modulacji $\mathbf{k} = [0, 0, k_i]$. Na obydwu panelach momenty magnetyczne obracają się na planie okręgu, podczas gdy w ogólnym przypadku mogą one obracać się na planie elipsy. Dla modulacji typu helisa płaszczyzna obrotu momentu magnetycznego jest prostopadła do $\mathbf{k}$, podczas gdy dla modulacji typu cykloida $\mathbf{k}$ leży w płaszczyźnie, w której obracają się momenty magnetyczne. Został zaznaczony kąt między momentami magnetycznymi i arbitralnie wybranym kierunkiem w płaszczyźnie, w której obracają się momenty magnetyczne: $0, \epsilon, 2\epsilon, \dots$

Obserwacje eksperymentalne uporządkowań typu helisy i cykloidy często są opisywane za pomocą oddziaływania Dzyaloshinsky-Moriya (DM) [1, 2]. Oddziaływanie DM pary magnetycznych jonów z momentami magnetycznymi $\mathbf{S}_i$ oraz $\mathbf{S}_j$ daje wkład do hamiltonianu $H_{DM} \propto \mathbf{D} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, gdzie $\mathbf{D}$ jest wektorem Dzyaloshinsky-Moriya. Moriya [2] ustalił kierunki wektora $\mathbf{D}$ dla oddziałujących jonów magnetycznych w pozycjach powiązanych ze sobą przez inwersję, odbicie zwierciadlane i obrót.

Liczne modele materiałów magnetoelektrycznych opisują je przy pomocy tzw. odwrotnego oddziaływania DM (ang. *inverse Dzyaloshinsky-Moriya interaction*) [69, 154]. Ten odwrotny efekt DM indukuje polaryzację elektryczną poprzez przesunięcie jonu tlenu położonego pomiędzy dwoma jonami magnetycznymi w celu

Tabela 6.1: (według [152]) Związek między iloczynem wektorowym pojedynczych spinów $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ jonów magnetycznych oddzielonych przez wektor $\mathbf{e}_{ij}$, używany w artykułach o elektrycznej polaryzacji w multiferoikach o modulowanym uporządkowaniu magnetycznym, np.[154, 68, 69] oraz wektorami $\mathbf{k}_{incom}$, $\mathbf{n}$ i $\mathbf{k}_{incom} \times \mathbf{n}$ używanymi w niniejszej rozprawie do opisu magnetycznych modulacji (patrz tekst oraz Rys. 6.1).

Helisa	Cykloida
$\mathbf{e}_{ij} \parallel \mathbf{n} \parallel \mathbf{k}_i$	$\mathbf{e}_{ij} \parallel \mathbf{k}_i$
$(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \parallel \mathbf{n} \parallel \mathbf{k}_i$	$(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \parallel \mathbf{n}$
$\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) = 0$	$\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \parallel (\mathbf{k}_i \times \mathbf{n})$

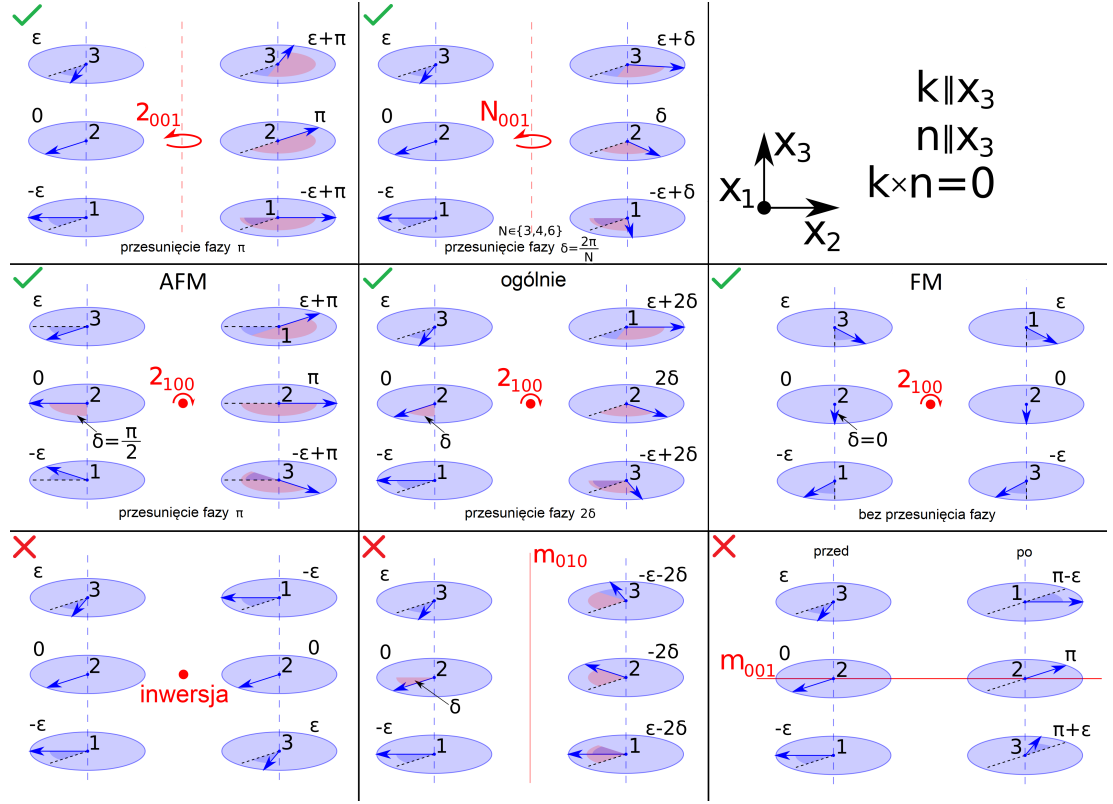
minimalizacji energii DM konfiguracji z przechylonymi momentami magnetycznymi (ang. *canted spin configurations*) [69]. Odwrotne oddziaływanie DM daje polaryzację elektryczną proporcjonalną do $\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, gdzie $\mathbf{e}_{ij}$ jest wektorem jednostkowym (równoległym do kierunku modulacji) łączącym pozycję i-tego oraz j-tego jonu. Ten model daje niezerową polaryzację elektryczną dla uporządkowania magnetycznego typu cykloidy, ale zerową polaryzację elektryczną dla uporządkowania typu helisy, gdyż $\mathbf{e}_{ij} \parallel (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, co zostało pokazane na Rys. 6.1a. Rozszerzona wersja odwrotnego oddziaływania DM, tzw. 'local symmetry theory of canted-spin-caused electric dipoles' została zaprezentowana w [68]. Obliczenia przedstawione w [68] pozwalają określić wektor polaryzacji elektrycznej dla zadanej pary sąsiednich jonów magnetycznych powiązanych operacją symetrii. Jednakże podejście lokalnej symetrii [68, 155], nie rozważa przesunięcia fazy modulacji, które jest możliwe w grupach superprzestrzennych [18] oraz nie rozważa operacji odwrócenia czasu $1'$ [11, 13].

W celu połączenia notacji wektorów $\mathbf{k}_{incom}$, $\mathbf{n}$ i $(\mathbf{k}_{incom} \times \mathbf{n})$ z notacją bazującą na kierunkach poszczególnych momentów magnetycznych $\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j$ połączonych wektorem $\mathbf{e}_{ij}$ ich wzajemna relacja została pokazana w tabeli 6.1.

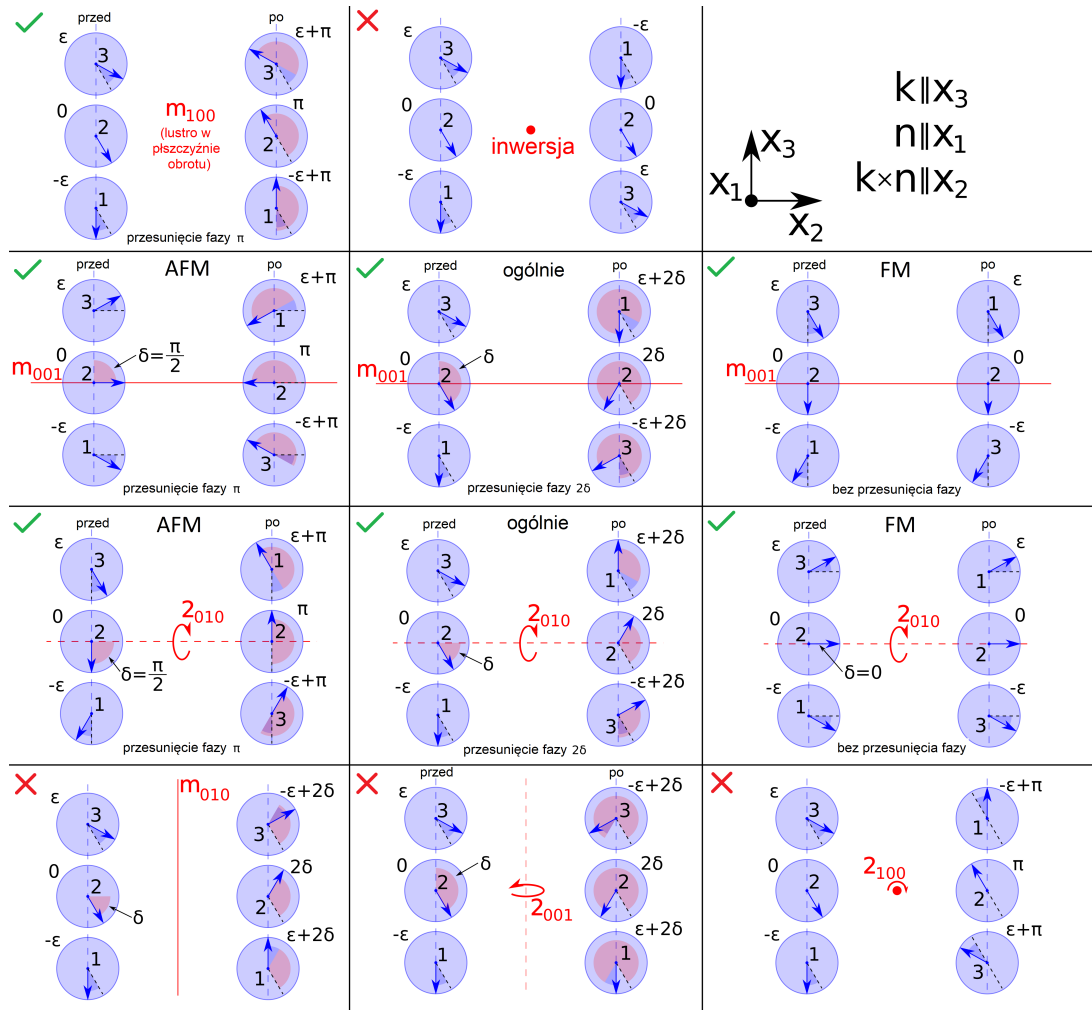
6.3 Operacje symetrii kompatybilne z modulacją typu helisy lub typu cykloidy

Przekształcenia uporządkowania typu helisy i cykloidy przez wszystkie operacje dozwolone w magnetycznych grupach superprzestrzennych zostały przeanalizowane. Wizualizacja operacji, które zachowują skrętność dla uporządkowań typu helisy i cykloidy są pokazane odpowiednio na Rys. 6.2 i 6.3. Modulacja typu helisy jest kompatybilna tylko z obrotami właściwymi i obrotami śrubowymi, co oznacza tylko chiralne magnetyczne grupy supersprzestrzenne. Obroty i obroty śrubowe wokół kierunku $\mathbf{k}_{\text{incom}}$ mogą być 2, 3, 4 lub 6-krotne, a obroty i obroty śrubowe wokół osi prostopadłej do $\mathbf{k}_{\text{incom}}$ mogą być tylko 2-krotne jak pokazano w pracy [152].

Modulacje typu cykloidy są kompatybilne tylko z odbiciami zwierciadlanymi, płaszczyznami poślizgu, osiami dwukrotnymi i 2-krotnymi osiami śrubowymi. Odbicia zwierciadlane i płaszczyzny poślizgu mogą być tylko prostopadłe do $\mathbf{n}$ (tj. płaszczyzna, w której obracają się momenty magnetyczne jest płaszczyzną zwierciadlaną) lub prostopadłe do $\mathbf{k}_{\text{incom}}$, zaś osie dwukrotne i 2-krotne osie śrubowe mogą być tylko równoległe do $\mathbf{k}_{\text{incom}} \times \mathbf{n}$.



Rysunek 6.2: (według [152]) Schematyczne przedstawienie działania operacji symetrii na kolumnę momentów magnetycznych z uporządkowaniem typu helisy. Zostały przedstawione tylko operacje, które zachowują kierunek części niewspółmiernej wektora modulacji. Układ współrzędnych (dla wszystkich operacji) został przedstawiony w prawym górnym panelu wraz z kierunkami k_i oraz n . Symbole ✓ i ✗ w każdym panelu oznaczają, że dana operacja symetrii odpowiednio nie zmienia lub zmienia chiralność modulacji. Operacja N_{001} oznacza 3, 4 lub 6-krotny obrót właściwy lub oś śrubową dla $N = 3, 4$ lub 6. Inwersja oraz wszystkie niewłaściwe obroty (w tym wszystkie odbicia zwierciadlane) są niekompatybilne z modulacją typu helisy o jednej chiralności.



Rysunek 6.3: (według [152]) Schematyczne przedstawienie działania operacji symetrii na kolumnę momentów magnetycznych z uporządkowaniem typu cykloidy. Zostały przedstawione tylko operacje, które zachowują kierunek części niewspółmiernej wektora modulacji oraz zachowują płaszczyznę obrotu momentów magnetycznych. Układ współrzędnych (dla wszystkich operacji) został przedstawiony w prawym górnym panelu wraz z kierunkami $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{n}$ oraz $\mathbf{k}_i \times \mathbf{n}$. Symbole $\checkmark$ i $\times$ każdym panelu oznaczają, że dana operacja symetrii odpowiednio nie zmienia lub zmienia chiralność modulacji. Tylko dwa odbicia zwierciadlane ($\mathbf{e}(m) \parallel \mathbf{k}_i$) i ($\mathbf{e}(m) \parallel \mathbf{n}$) oraz jeden obrót dwukrotny ($\mathbf{e}(2) \parallel \mathbf{k}_i$) są kompatybilne z modulacją typu cykloida o jednej chiralności.

6.4 Grupy kompatybilne z modulacją typu helisy lub typu cykloidy

Magnetyczne grupy superprzestrzenne, które są kompatybilne z uporządkowaniem magnetycznym typu helisy mogą być zbudowane tylko z operatorów z Rys. 6.2, analogicznie dla uporządkowania magnetycznego typu cykloidy tylko z operatorów z Rys. 6.3. Tabela 6.2 zawiera informacje, które spośród wszystkich niemagnetycznych grup punktowych są kompatybilne z uporządkowaniem typu helisy i cykloidy. Widać, że relatywnie mało, niskosymetrycznych grup punktowych spełnia te warunki.

Bardziej szczegółowy wypis magnetycznych grup punktowych kompatybilnych z uporządkowaniem magnetycznym typu helisy znajduje się w Tabeli 6.3. Dla każdej grupy podano możliwe niemodulowane uporządkowania FM i FE w kierunkach $\parallel \mathbf{k}_{\text{incom}}$ i $\perp \mathbf{k}_{\text{incom}}$. W każdym przypadku oprócz osi 2-krotnej $\perp \mathbf{k}_{\text{incom}}$ FE może być tylko skierowany wzdłuż $\mathbf{k} \perp \mathbf{n}$, które jest również równoległe do $(\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$. Wyniki analizy symetrii są porównane z modelem odwrotnym do DM.

Bardziej szczegółowy wypis magnetycznych grup punktowych kompatybilnych z uporządkowaniem magnetycznym typu cykloidy znajduje się w Tabeli 6.4. Dla każdej grupy podano możliwe niemodulowane uporządkowania FM i FE w kierunkach $\parallel \mathbf{k}_{\text{incom}}$, $\parallel \mathbf{n}$ i $\parallel \mathbf{k}_{\text{incom}} \times \mathbf{n}$. W każdym przypadku FE może być tylko skierowany wzdłuż $\mathbf{k}_{\text{incom}} \times \mathbf{n}$, które jest równoległe do $\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$. Wyniki analizy symetrii są porównane z modelem odwrotnym do DM.

Dotychczas rozważane były tylko uporządkowania magnetyczne na planie koła tj. amplituda wychyleń w każdym kierunku w płaszczyźnie obrotów momentów magnetycznych była taka sama. Powyższe rozumowanie można uogólnić na uporządkowania magnetyczne na planie elipsy. Tabela 6.2 podsumowuje, które grupy punktowe są kompatybilne z takim uporządkowaniem. Należy rozdzielić przypadki, w których osie główne elipsy są skierowane wzdłuż osi krystalograficznych, a w których nie są.

W Tabeli 6.4 zostało zebranych siedemnaście materiałów wykazujących uporządkowanie magnetyczne typu helisy lub cykloidy: MnI_2 [157], $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ [158], CuFeO_2 [159], NiI_2 [157], MnWO_4 [160], CoI_2 [161], MnSb_2O_6 [162], $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$ [163], BiFeO_3 [164], 3R-AgFeO_3 [165], $\text{SrMnGe}_2\text{O}_6$ [166], $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ [167], TbMnO_3 [168],

Tabela 6.2: (według [152]) Lista klas krystalograficznych, które zezwalają lub zabraniają na modulacji typu helisy i cykloidy (o jednej chiralności). TAK oznacza, że dana klasa zezwala tylko na modulację na planie okręgu. TAK* oznacza, że dana klasa zezwala na modulację zarówno na planie okręgu jak i elipsy o głównych osiach równoległych do osi krystalicznych. TAK** oznacza, że dana klasa zezwala zarówno na modulację na planie okręgu jak i elipsy, której osie główne są dowolnie zwrócone. Dla klas, które zabraniają modulacji (tj. z „nie”) po symbolu $\rightarrow$ zostały podane maksymalne podgrupy, które zezwalają na modulację.

Nr. grup przest.	układ krystalograficzny	Hermann -Maugin	Schönflies	Zezwala na helisę?	Zezwala na cykloide?
1 2	trójskośny	1 $\bar{1}$	C_1 C_i	TAK** nie ($\rightarrow 1$)	TAK** nie ($\rightarrow 1$)
3-5 6-9 10-15	jednoskośny	2 m $2/m$	C_2 C_s C_{2h}	TAK** nie ($\rightarrow 1$) nie ($\rightarrow 2$)	TAK* TAK** nie ($\rightarrow m$ or 2)
16-24 25-46 47-74	rombowy	222 $mm2$ mmm	D_2 C_{2v} D_{2h}	TAK* nie ($\rightarrow 2$) nie ($\rightarrow 222$)	nie ($\rightarrow 2$) TAK* nie ($\rightarrow mm2$)
75-80 81-82 83-88 89-98 99-110 111-122 123-142	tetragonalny	4 $\bar{4}$ $4/m$ 422 $4mm$ $\bar{4}2m$ $4/mmm$	C_4 S_4 C_{4h} D_4 C_{4v} D_{2d} D_{4h}	TAK nie ($\rightarrow 2$) nie ($\rightarrow 4$) TAK nie ($\rightarrow 4$) nie ($\rightarrow 222$) nie ($\rightarrow 422$)	nie ($\rightarrow 2$) nie ($\rightarrow 2$) nie ($\rightarrow m$ or 2) nie ($\rightarrow 2$) nie ($\rightarrow mm2$) nie ($\rightarrow mm2$) nie ($\rightarrow mm2$)
143-146 147-148 149-155 156-161 162-167	trygonalny	3 $\bar{3}$ 32 $3m$ $\bar{3}m$	C_3 S_6 D_3 C_{3v} D_{3d}	TAK nie ($\rightarrow 1$) TAK nie ($\rightarrow 3$) nie ($\rightarrow 32$)	nie ($\rightarrow 1$) nie ($\rightarrow 1$) nie ($\rightarrow 2$) nie ($\rightarrow m$) nie ($\rightarrow mm2$)
168-173 174 175-176 177-182 183-186 187-190 191-194	heksagonalny	6 $\bar{6}$ $6/m$ 622 $6mm$ $\bar{6}m2$ $6/mmm$	C_6 C_{3h} C_{6h} D_6 C_{6v} D_{3h} D_{6h}	TAK nie ($\rightarrow 3$) nie ($\rightarrow 6$) TAK nie ($\rightarrow 6$) nie ($\rightarrow 32$) nie ($\rightarrow 622$)	nie ($\rightarrow 2$) nie ($\rightarrow m$) nie ($\rightarrow m$ or 2) nie ($\rightarrow 2$) nie ($\rightarrow mm2$) nie ($\rightarrow mm2$) nie ($\rightarrow mm2$)

Tabela 6.3: (według [152]) Lista klas krystalograficznych i klas magnetycznych, które są podstawą magnetycznych grup superprzestrzennych kompatybilnych z modulacją typu **helisy**. Pokazana została relacja między kierunkiem osi obrotu, $\mathbf{k}_i$ oraz iloczynem wektorowym pojedynczych spinów $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{S}_j$ oddzielonych od siebie wektorem $\mathbf{e}_{ij}$. Zaznaczona została obecność niemodulowanych wkładów FM oraz FE. Klasy magnetyczne, które zezwalają na stożkową modulację FM zostały oznaczone gwiazdką po symbolu grupy. Ostatni wiersz zawiera kierunki momentu FE dozwolone przez model odwrotny do DM, patrz np. [69].

Klasa kryst.	Klasa magn.	FM		FE	
		$\parallel \mathbf{k}_i$ $\parallel (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ $\parallel \mathbf{e}_{ij}$	$\perp \mathbf{k}_i$ $\perp (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ $\perp \mathbf{e}_{ij}$	$\parallel \mathbf{k}_i$ $\parallel (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ $\parallel \mathbf{e}_{ij}$	$\perp \mathbf{k}_i$ $\perp (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ $\perp \mathbf{e}_{ij}$
1	1 * 11'	TAK nie	TAK nie	TAK	TAK
2 ($\parallel \mathbf{k}_i$)	2 * 2' 21'	TAK nie nie	nie TAK nie	TAK	nie
2 ($\perp \mathbf{k}_i$)	2 2' * 21'	nie TAK nie	TAK ($\parallel \mathbf{e}(2)$) TAK ($\perp \mathbf{e}(2')$) nie	nie	TAK ($\parallel \mathbf{e}(2)$)
222	222 22'2' 2'22' 2'2'2' * 2221'	nie nie nie TAK ($\parallel \mathbf{e}(2)$) nie	nie TAK ($\parallel \mathbf{e}(2)$) TAK ($\parallel \mathbf{e}(2)$) nie nie	nie	nie
4 ($\parallel \mathbf{k}_i$)	4 * 4' 41'	TAK nie nie	nie nie nie	TAK	nie
422	422 4'22' 4'2'2 42'2' * 4221'	nie nie nie TAK nie	nie nie nie nie nie	nie	nie
3 ($\parallel \mathbf{k}_i$)	3 * 31'	TAK nie	nie nie	TAK	nie
32	32 32' * 321'	nie TAK nie	nie nie nie	nie	nie
6 ($\parallel \mathbf{k}_i$)	6 * 6' 61'	TAK nie nie	nie nie nie	TAK	nie
622	622 6'22' 6'2'2 62'2' * 6221'	nie nie nie TAK nie	nie nie nie nie nie	nie	nie
model odwrotnego oddziaływania DM				nie	nie

Tabela 6.4: (według [152]) Lista klas krystalograficznych i klas magnetycznych, które są podstawą magnetycznych grup superprzestrzennych kompatybilnych z modulacją typu **cykloidy**. Pokazana została relacja między kierunkiem osi obrotu, $\mathbf{k}_i$ oraz iloczynem wektorowym pojedynczych spinów $\mathbf{S}_i$, $\mathbf{S}_j$ oddzielonych od siebie wektorem $\mathbf{e}_{ij}$. Zaznaczona została obecność niemodulowanych wkładów FM oraz FE. Klasy magnetyczne, które zezwalają na stożkową modulację FM zostały oznaczone gwiazdką po symbolu grupy. Ostatni wiersz zawiera kierunki momentu FE dozwolone przez model odwrotny do DM, patrz np. [69].

Klasa Kryst.	Klasa magn.	FM			FE		
		$\parallel \mathbf{k}_i$ $\parallel \mathbf{e}_{ij}$	$\parallel \mathbf{n}$ $\parallel (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$	$\parallel \mathbf{k}_i \times \mathbf{n}$ $\parallel (\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j))$	$\parallel \mathbf{k}_i$ $\parallel \mathbf{e}_{ij}$	$\parallel \mathbf{n}$ $\parallel (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$	$\parallel (\mathbf{k}_i \times \mathbf{n})$ $\parallel (\mathbf{e}_{ij} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j))$
1	1 * 11'	TAK nie	TAK nie	TAK nie	TAK	TAK	TAK
m ($\mathbf{n}$)	m * m' m1'	nie TAK nie	TAK nie nie	nie TAK nie	TAK	nie	TAK
m ($\mathbf{k}_i$)	m m' * m1'	TAK nie nie	nie TAK nie	nie TAK nie	nie	TAK	TAK
2 ($\mathbf{k}_i \times \mathbf{n}$)	2 2' * 21'	nie TAK nie	nie TAK nie	TAK nie nie	nie	nie	TAK
2mm	2mm 2m'm' 2'mm' * 2'm'm 2mm1'	nie nie nie TAK ($\parallel \mathbf{e}(m)$) nie	nie nie TAK ($\parallel \mathbf{e}(m)$) nie nie	nie TAK ($\parallel \mathbf{e}(2)$) nie nie nie	nie	nie	TAK ($\parallel \mathbf{e}(2)$)
model odwrotnego oddziaływania DM					nie	nie	TAK

$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ [169], $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$ [170], $\text{NdFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ [171] dla których zaproponowana klasyfikacja poprawnie opisuje niższą symetrię oraz obserwowany kierunek polaryzacji elektrycznej.

Tabela 6.5: (według [152]) Wybrane przykłady multiferroików z modulowanym uporządkowaniem magnetycznym oraz polaryzacją elektryczną wypisaną zgodnie z klasą krystaliczną opisującą modulację magnetyczną (patrz tekst). Kierunki wyróżnionej przez symetrię osi $\mathbf{e}(\hat{R})$ oraz dozwolone kierunki elektrycznej polaryzacji są podane w odniesieniu do kierunków $\mathbf{k}_{incom}$ oraz $\mathbf{n}$. Dla klas jednoskośnych w drugiej linii są podane kierunki (te same jak wyżej) w odniesieniu do wyróżnionej jednoskośnej osi $\mathbf{b}_m$. Dozwolone kierunki $\mathbf{P}$ zostały wzięte z Tabel 6.3 oraz 6.4 i zgadzają się one z eksperymentalnie obserwowaną polaryzacją raportowaną w podanych referencjach (i rysunkach w tych referencjach). Dla każdego materiału została także podana nominalna grupa przestrzenna opisująca fazę paramagnetyczną (lub w temperaturze pokojowej).

JEDNOSKOŚNE		
HELISA	Klasa 2 z $(\mathbf{e}(2) \parallel \mathbf{k}_{incom})$ $\mathbf{P} \parallel \mathbf{k}_{incom}$ $(\mathbf{e}(2) \parallel \mathbf{b}_m)$ $\mathbf{P} \parallel \mathbf{b}_m$	
MnI ₂	$P\bar{3}m1 \rightarrow 2$	Rys. 1j w Ref. [157]
NaFeSi ₂ O ₆	$C2/c \rightarrow 2$	Rys. 7 w Ref. [158]
CuFeO ₂	$R\bar{3}m \rightarrow 2$	Rys. 4f,4g w Ref. [172]
HELISA	Klasa 2 z $(\mathbf{e}(2) \perp \mathbf{k}_{incom})$ $\mathbf{P} \perp \mathbf{k}_{incom}$ $(\mathbf{e}(2) \parallel \mathbf{b}_m)$ $\mathbf{P} \parallel \mathbf{b}_m$	
MnI ₂	$P\bar{3}m1 \rightarrow 2$	Rys. 1f w Ref. [157]
NiI ₂	$R\bar{3}m \rightarrow 2$	Rys. 2b w Ref. [161]
MnWO ₄	$P2/c \rightarrow 2$	Rys. 4 w Ref. [160]
CYKLOIDA	Klasa 2 z $(\mathbf{e}(2) \parallel (\mathbf{k}_{incom} \times \mathbf{n}))$ $\mathbf{P} \parallel (\mathbf{k}_{incom} \times \mathbf{n})$ $(\mathbf{e}(2) \parallel \mathbf{b}_m)$ $\mathbf{P} \parallel \mathbf{b}_m$	
CoI ₂	$P\bar{3}m1 \rightarrow 2$	Rys. 7g w Ref. [161]
MnSb ₂ O ₆	$P321 \rightarrow 2$	Rys. 3 w Ref. [162]
CYKLOIDA	Klasa m z $(\mathbf{e}(m) \parallel \mathbf{n})$ $\mathbf{P}_1 \parallel (\mathbf{k}_{incom} \times \mathbf{n})$ oraz $\mathbf{P}_2 \parallel \mathbf{k}_{incom}$ $(\mathbf{e}(m) \parallel \mathbf{b}_m)$ $\mathbf{P}_1 \perp \mathbf{b}_m$ oraz $\mathbf{P}_2 \perp \mathbf{b}_m$	
CoI ₂	$P\bar{3}m1 \rightarrow m$	Rys. 7h w Ref. [161]
NaFeGe ₂ O ₆	$C2/c \rightarrow m$	Rys. 1 w Ref. [163]
CYKLOIDA	Klasa m z $(\mathbf{e}(m) \parallel \mathbf{k}_{incom})$ $\mathbf{P}_1 \parallel (\mathbf{k}_{incom} \times \mathbf{n})$ oraz $\mathbf{P}_2 \parallel \mathbf{n}$ $(\mathbf{e}(m) \parallel \mathbf{b}_m)$ $\mathbf{P}_1 \perp \mathbf{b}_m$ oraz $\mathbf{P}_2 \perp \mathbf{b}_m$	
CoI ₂	$P\bar{3}m1 \rightarrow m$	Rys. 7d w Ref. [161]
BiFeO ₃	$R\bar{3}c \rightarrow m$	Ref. [131]
3R-AgFeO ₃	$R\bar{3}m \rightarrow m$	Rys. 11a w Ref. [165]
SrMnGe ₂ O ₆	$C2/c \rightarrow m$	Rys. 5b w Ref. [166]
ROMBOWE		
HELISA	Klasa 222 z $(\mathbf{e}(2) \parallel \mathbf{k}_{incom})$ $\mathbf{P} = 0$	
α -CaCr ₂ O ₄	$Pmmn \rightarrow 222$	Rys. 5 w Ref. [167]
MnGe	$P2_13 \rightarrow 222$	Rys. 5 w Ref. [173]
CYKLOIDA	Klasa $2mm$ z $(\mathbf{e}(m) \parallel \mathbf{k}_{incom})$ $\mathbf{P} \parallel (\mathbf{k}_{incom} \times \mathbf{n})$	
TbMnO ₃	$Pbnm \rightarrow 2mm$	Rys. 4b w Ref. [168]
Ni ₃ V ₂ O ₈	$Cmca \rightarrow 2mm$	Rys. 1c w Ref. [169]
TRYGONALNE		
HELISA	Klasa 3 z $(\mathbf{e}(3) \parallel \mathbf{k}_{incom})$ $\mathbf{P} \parallel \mathbf{k}_{incom}$	
RbFe(MoO ₄) ₂	$P\bar{3}m1 \rightarrow 3$	Rys. 1b w Ref. [170]
HELISA	Klasa 32 z $(\mathbf{e}(3) \parallel \mathbf{k}_{incom})$ $\mathbf{P} = 0$	
NdFe ₃ B ₄ O ₁₂	$R\bar{3}2 = R32$	Rys. 1 w Ref. [171]

Podsumowanie

Podstawowe cele pracy, omówione we wprowadzeniu, zostały osiągnięte. Określono grupy magnetyczne zgodne zarówno z symetrią sieci krystalicznej jak i z symetrią zjawisk magnetycznych dla α -Fe₂O₃ [59], β -MnO₂ [37] oraz chromu [117]. Wyznaczono także parametry sieci krystalicznej, a w szczególności względne odchylenia parametrów ($\Delta x/x$). Są one miarą odstępstw sieci o niskiej symetrii od sieci o wysokiej symetrii. We wszystkich badanych (trzech) materiałach pokazano, że niska symetria opisuje także sieć w stanie paramagnetycznym substancji, tj. powyżej T_N . Jest to zaskakujący wynik gdyż dość rozpowszechniony pogląd, dopuszcza niewielkie deformacje sieci wynikające np. z magnetostrykcji, ale już powyżej T_N , powinna obowiązywać wysoka symetria. Przedstawione badania pokazują, że niska symetria pozostaje również w stanie paramagnetycznym substancji.

Podobny efekt pokazały tlenki nie zawierające jonów magnetycznych, tj. β -PbO₂ [38] a także Ti₂O₃ i Al₂O₃ [27], które mają sieć krystaliczną zgodną z tzw. niską symetrią. W rodzinie związków typu korundu obserwuje się przejście od symetrii trygonalnej do jednoskośnej, które jest stowarzyszone ze zmianą z kątów heksagonalnych $\alpha = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ do pseudo heksagonalnych $\alpha + \delta\alpha$, $\gamma + \delta\gamma$. Jeden podzbiór materiałów odkształca się „dodatnio”, tj. gdy iloczyn $\delta\alpha\delta\gamma < 0$ a drugi podzbiór materiałów „ujemnie” tj. gdy iloczyn $\delta\alpha\delta\gamma > 0$. Znak odkształcenia jest związany z tendencją do tworzenia wiązania metal-metal zasugerowaną przez Goodenough’a w latach 60-tych [76]. Obniżenie symetrii zaobserwowane dla w/w związków może wskazywać na potrzebę rewizji modeli opisujących ich własności fizyczne. Wstępne obliczenia przeprowadzone dla β -PbO₂ metodą DFT [38] wskazały na anizotropię własności elastycznych. Materiały, którym pierwotnie przypisywano wysoką symetrię, ale dokładne badania wskazały na potrzebę użycia niskiej symetrii zostały zebrane w Tabeli 6.6.

Dodatkowym wynikiem badań przeprowadzonych w tej rozprawie są zaproponowane klasyfikacje magnetycznych grup przestrzennych i superprzestrzennych. Przeanalizowano wszystkie struktury magnetyczne które mogą być opisane przy pomocy 1651 magnetycznych grup przestrzennych [15]. Analiza pokazała, że sprowadza się to jedynie do 64 różnych modów magnetycznych. Każdy z tych modów odpowiada jednej z kategorii magnetycznych grup przestrzennych [133]. Zastosowanie tej nowej klasyfikacji znacząco upraszcza poszukiwanie właściwej grupy magnetycznej, jeżeli wiemy jaki jest mod uporządkowania magnetycznego w badanym materiale. Zamiast poszukiwania magnetycznych grup przestrzennych metodą prób i błędów wystarczy tylko sprawdzić grupy należące do jednej kategorii przypisanej do wybranego modu (co oznacza sprawdzenie około kilkunastu grup zamiast kilkuset grup dla całego układu krystalograficznego).

W oparciu o analizę symetrii wyprowadzono także klasyfikację magnetycznych grup superprzestrzennych które mogą opisać modulację typu helisy oraz modulację typu cykloidy [152]. Wnioski z klasyfikacji zostały skonfrontowane z przykładami struktur modulowanych związków typu multiferroic opublikowanych w ostatniej dekadzie. We wszystkich przypadkach struktur typu helisy i cykloidy wybranych z literatury, autorzy zastosowali magnetyczne grupy superprzestrzenne zgodne z zaproponowaną w pracy klasyfikacją [152].

Z zaproponowanych klasyfikacji wynikają też wnioski które kategorie magnetycznych grup przestrzennych mogą opisywać zjawiska magnetyczne takie jak: kolinearna struktura magnetyczna, ciągła ferromagnetyczna reorientacja, ciągła antyferromagnetyczna reorientacja a także antyferromagnetyzm ze słabym ferromagnetyzmem co zostało podsumowane w Tabeli 6.7.

Tabela 6.6: Podsumowanie wyższej i niższej symetrii kryształów. W kolumnie „Wyższa symetria” podano niemagnetyczną grupę przestrzenną pierwotnie używaną do opisu symetrii sieci krystalicznej. W kolumnie „Niższa symetria” podano magnetyczną grupę (super)przestrzenną, która jest zarówno zgodna z obserwowanym odkształceniem komórki elementarnej względem wyższej symetrii jak i obserwowaną strukturą magnetyczną. Dla materiałów niemagnetycznych, w fazie paramagnetycznej oraz przypadków w których uporządkowanie magnetyczne nie jest dokładnie znane podano jedynie niemagnetyczną grupę przestrzenną.

Kryształ	Wyższa symetria	Niższa symetria		Ref.	
	grupa niemagnetyczna	grupa niemagnetyczna	grupa magnetyczna		
Niniejsza rozprawa					
α -Fe ₂ O ₃	R $\bar{3}c$	C2/c	C2/c	[59]	
Cr ₂ O ₃	R $\bar{3}c$		C2/c'	[27]	
Al ₂ O ₃	R $\bar{3}c$		[27]		
Ti ₂ O ₃	R $\bar{3}c$		[27]		
V ₂ O ₃	R $\bar{3}c$		[27]		
β -MnO ₂	P4 ₂ /mmn	Pnnm	Pnnm.1'(00 γ)s00s	[37]	
MnF ₂	P4' ₂ /mmn		Pnnm	[37]	
β -PbO ₂	P4 ₂ /mmn		[38]		
Cr (LSDW)	Im $\bar{3}m$	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n(0 β 0)00	[117]	
Cr (TSDW)	Im $\bar{3}m$		P2' ₁ /n'(0 β 0)00	[117]	
Cr (param.)	Im $\bar{3}m$		[117]		
Literatura					
MnO (param.)	Fm $\bar{3}m$	I4/mmm	C2/c	[174]	
Kalcyt (CaCO ₃)	R $\bar{3}c$	C2/c		[102]	
BiFeO ₃	R3c			Cc'(0 β 0)	[131]
TbCo ₃ B ₂	Cmcm			C2'/m'	[144]
Mn ₃ Sn ₂	Pnma			P2' ₁ /n'	[146]
Pr ₃ Ru ₄ Al ₁₂	P6 ₃ /mmc			C2'/c'	[148]

Tabela 6.7: Podsumowanie klasyfikacji modów magnetycznych. Dla każdego zjawiska zostały podane klasy krystalograficzne lub magnetyczne, w których dane zjawisko może zachodzić. Stożkowe modulacje oznaczają modulacje, w których występuje niemodulowana ferromagnetyczna składowa momentu magnetycznego prostopadła do płaszczyzny, w której obraca się modulowana składowa momentu magnetycznego.

Zjawisko	Warunki
ciągła ferromagnetyczna reorientacja spinu	klasy magnetyczne: $\bar{1}$, 1 (kat. 1, ukł. trójskośny) $2'/m'$, m' , $2'$ (kat. 4, ukł. jednoskośny) wszystkie pozycje Wyckoffa
ciągła antyferromagnetyczna reorientacja spinu	klasy magnetyczne: $\bar{1}1'$, $11'$, $\bar{1}'$ (kat. 2, ukł. trójskośny) $2/m$, m , 2 (kat. 3, ukł. jednoskośny) $2/m1'$, $m1'$, $21'$, $2/m'$, $2'/m$ (kat. 5, ukł. jednoskośny) wybrane pozycje Wyckoffa (patrz Dodatek)
kolinearny antyferromagnetyzm ze słabym momentem ferromagnetycznym	klasy magnetyczne: $2/m$, m , 2 (kat. 3, ukł. jednoskośny) $2'/m'$, m' , $2'$ (kat. 4, ukł. jednoskośny) $m'm'm$, $m'm'2$, $m'm2'$, $2'2'2$ (kat. 7, ukł. rombowy) wybrane pozycje Wyckoffa (patrz Dodatek)
modulacja typu helisy	klasy krystalograficzne: 622, 6, 422, 4, 32, 3, 222, 2, 1
stożkowa modulacja typu helisy	klasy magnetyczne: $62'2'$, 6, $42'2'$, 4, $32'$, 3, $2'2'2$, $2'$, 2, 1
modulacja typu cykloidy	klasy krystalograficzne: 2mm, m, 2, 1
stożkowa modulacja typu cykloidy	klasy magnetyczne: $2'mm'$, m' , $2'$, 1

Bibliografia

- [1] I. Dzyaloshinsky. A thermodynamic theory of “weak” ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids*, 4:241 – 255, 1958.
- [2] T. Moriya. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 120:91–98, 1960.
- [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] D.N. Astrov. Magnetoelectric effect in chromium oxide. *Sov. Phys. JETP*, 13:729–730, 1961.
- [5] N.F. Mott. Metal-insulator transition. *Rev. Mod. Phys.*, 40:677–683, 1968.
- [6] J.M. Honig and T.B. Reed. Electrical properties of Ti_2O_3 single crystals. *Phys. Rev.*, 174:1020–1026, 1968.
- [7] A. Yoshimori. A new type of antiferromagnetic structure in the rutile type crystal. *J. Phys. Soc. Japan*, 14:807–821, 1959.
- [8] A.W. Overhauser and A. Arrott. Mechanism of antiferromagnetism in chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 4:226–227, 1960.
- [9] E. Fawcett. Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium. *Rev. Mod. Phys.*, 60:209–283, 1988.
- [10] P. Curie. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d’un champ électrique et d’un champ magnétique. *J. Phys.*, 3:393–415, 1894.
- [11] N.V. Belov, N.N. Neronova, and T.S. Smirnova. Shubnikov groups. *Kristallografia*, 2:315, 1957.

- [12] A.V. Shubnikov. *Simmetria i Antisimmetria Konechnych Figur*. USSR Academy of Sciences, Moscow, 1951.
- [13] W. Opechowski and R. Guccione. *Magnetism*, ed. G.T. Rado and H. Suhl, Vol. 2A ch. 3, p. 105, New York,. Academic Press, 1965.
- [14] A.V. Shubnikov and N.V. Belov. *Colored Symmetry*. Macmillan, New York, 1964.
- [15] D.B. Litvin. *Magnetic Group Tables 1-, 2- and 3-Dimensional Magnetic Subperiodic Groups and Magnetic Space Groups*. International Union of Crystallography, Chester, 2013.
- [16] B.J. Campbell, H.T. Stokes, D.E. Tanner, and D.M. Hatch. *ISODISPLACE*: a web-based tool for exploring structural distortions. *J. Appl. Cryst.*, 39:607–614, 2006.
- [17] S.V. Gallego, E.S. Tasci, G. de la Flor, J.M. Perez-Mato, and M.I. Aroyo. Magnetic symmetry in the Bilbao Crystallographic Server: a computer program to provide systematic absences of magnetic neutron diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 45:1236–1247, 2012.
- [18] A. Janner and T. Janssen. Symmetry of incommensurate crystal phases. I. Commensurate basic structures. *Acta Cryst. A*, 36:399–408, 1980.
- [19] J.M. Perez-Mato, J.L. Ribeiro, V. Petricek, and M.I. Aroyo. Magnetic superspace groups and symmetry constraints in incommensurate magnetic phases. *J. Phys. Condens. Matter*, 24:163201, 2012.
- [20] A. Oleś, F. Kajzar, M. Kucab, and W. Sikora, editors. *Magnetic Structures Determined by Neutron Diffraction*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa-Kraków, 1976.
- [21] D.E. Cox, editor. *Magnetic Structure Data Sheets*. Neutron Diffraction Commision IUCr, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, 1972.

- [22] H.T. Stokes, B.J. Campbell, and R. Cordes. Tabulation of irreducible representations of the crystallographic space groups and their superspace extensions. *Acta Cryst. A*, 69:388–395, 2013.
- [23] V. Petříček, M. Dušek, and L. Palatinus. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, 229:345–352, 2014.
- [24] S.V. Gallego, J.M. Perez-Mato, L. Elcoro, E.S. Tasci, R.M. Hanson, K. Momma, M.I. Aroyo, and G. Madariaga. *MAGNDATA*: towards a database of magnetic structures. I. The commensurate case. *J. Appl. Cryst.*, 49(5):1750–1776, 2016.
- [25] S.V. Gallego, J.M. Perez-Mato, L. Elcoro, E.S. Tasci, R.M. Hanson, M.I. Aroyo, and G. Madariaga. *MAGNDATA*: towards a database of magnetic structures. II. The incommensurate case. *J. Appl. Cryst.*, 49(6):1941–1956, 2016.
- [26] W.L. Bragg. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. *Proc. Camb. Philos. Soc.*, 17:43–57, 1913.
- [27] P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and F. Fauth. Positive and negative monoclinic deformation of corundum-type trigonal crystal structures of M_2O_3 metal oxides. *Acta Cryst. B*, 74:660–672, 2018.
- [28] B.E. Warren. *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, 2003.
- [29] R.E. Smallman and A.H.W. Ngan. Chapter 5 - characterization and analysis. In R.E. Smallman and A.H.W. Ngan, editors, *Modern Physical Metallurgy (Eighth Edition)*, pages 159–250. Butterworth-Heinemann, Oxford, eighth edition edition, 2014.
- [30] K.D. Rouse, M.J. Cooper, E.J. York, and A. Chakera. Absorption corrections for neutron diffraction. *Acta Cryst. A*, 26:682–691, 1970.
- [31] M.T. Dove. *Structure and Dynamics; An Atomic View of Materials*. Oxford University Press, 2003.
- [32] G.E. Bacon. *Neutron Diffraction*. Clarendon Press, Oxford, 1975.

- [33] V.F. Sears. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News*, 3:26–37, 1992.
- [34] E. Prince, editor. *International Tables for Crystallography Volume C: Mathematical, physical and chemical tables*. Springer, Dordrecht, 2006.
- [35] G.L. Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Cambridge University Press, 1978.
- [36] A. Leineweber. Reflection splitting-induced microstrain broadening. *Powder Diff.*, 32:S35–S39, 2017.
- [37] P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, I. Sosnowska, F. Fauth, and D. Oleszak. Verification of the de Wolff hypothesis concerning the symmetry of β -MnO₂. *Acta Cryst. A*, 75:889–901, 2019.
- [38] P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, N. Gonzalez Szewacki, I. Sosnowska, E. Suard, and F. Fauth. Orthorhombic symmetry and anisotropic properties of β -PbO₂. *Phys. Rev. B*, 103:064109, 2021.
- [39] T. Ida, M. Ando, and H. Toraya. Extended pseudo-Voigt function for approximating the Voigt profile. *J. Appl. Cryst.*, 33:1311–1316, 2000.
- [40] H.M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, 2:65–71, 1969.
- [41] Certificate Standard Reference Material 660a Lanthanum Hexaboride Powder Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction. [online], 2000. [dostęp: 2021-03-02].
- [42] G. Courbion and G. Ferey. Na₂Ca₃Al₂F₁₄: A new example of a structure with "independent F[−]" – a new method of comparison between fluorides and oxides of different formula. *J. Solid State Chem.*, 76:426 – 431, 1988.
- [43] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal. Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), edited by R. Delhez and E.J. Mittenmeijer, 2000. 118-123.
- [44] G. Caglioti, A. Paoletti, and F.P. Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3:223–228, 1958.

- [45] P. Thompson, D.E. Cox, and J.B. Hastings. Rietveld refinement of Debye–Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *J. Appl. Cryst.*, 20:79–83, 1987.
- [46] G.K Williamson and W.H Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1:22–31, 1953.
- [47] P. Scherrer. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Göttinger Nachrichten Gesell.*, 2:98, 1918.
- [48] A.L. Patterson. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Phys. Rev.*, 56:978–982, 1939.
- [49] P.W. Stephens. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.*, 32:281–289, 1999.
- [50] N.C. Popa. The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all Laue groups in Rietveld refinement. *J. Appl. Cryst.*, 31:176–180, 1998.
- [51] E. Kroumova, J.M. Perez-Mato, and M.I. Aroyo. *WYCKSPLIT*: a computer program for determination of the relations of Wyckoff positions for a group-subgroup pair. *J. Appl. Cryst.*, 31:646, 1998.
- [52] S. Ivantchev, E. Kroumova, G. Madariaga, J.M. Pérez-Mato, and M.I. Aroyo. *SUBGROUPGRAPH*: a computer program for analysis of group-subgroup relations between space groups. *J. Appl. Cryst.*, 33:1190–1191, 2000.
- [53] F. Fauth, I. Peral, C. Popescu, and M. Knapp. The new material science powder diffraction beamline at ALBA synchrotron. *Powder Diffr.*, 28:S360–S370, 2013.
- [54] C. Ma and G.R. Rossman. Tistarite, Ti_2O_3 , a new refractory mineral from the Allende meteorite. *Am. Mineral.*, 94:841–844, 2009.
- [55] J.V.P. Long. Karelianite, a new vanadium mineral. *Am. Mineral.*, 48:33–41, 1963.

- [56] O. Kouvo and Y. Vuorelainen. Eskolaite, a new chromium mineral. *Am. Mineral.*, 43:1098–1106, 1958.
- [57] W.H. Zachariasen. The crystal structure of sesquioxides and compounds of type ABO_3 . *Skr. Nor. Vidensk Oslo I, Mat. Naturv. Klasse*, 2:1–165, 1928.
- [58] A. Morrish. *Canted Antiferromagnetism: Hematite*. Singapore: World Scientific, 1994.
- [59] P. Fabrykiewicz, M. Stękiel, I. Sosnowska, and R. Przeniosło. Deformations of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rhombohedral lattice across the Néel temperature. *Acta Cryst. B*, 73:27–32, 2017.
- [60] A.N. Fitch. The high resolution powder diffraction beam line at ESRF. In *European Powder Diffraction 4*, volume 228 of *Mater. Sci. Forum*, pages 219–222, 1996.
- [61] M. Stękiel, R. Przeniosło, I. Sosnowska, A. Fitch, J.B. Jasiński, J.A. Lussier, and M. Bieringer. Lack of a threefold rotation axis in $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ crystals. *Acta Cryst. B*, 71:203–208, 2015.
- [62] M. Regulski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and J.-U. Hoffmann. Incommensurate magnetic structure of $\beta\text{-MnO}_2$. *Phys. Rev. B*, 68:172401, 2003.
- [63] M. Regulski, R. Przeniosło, I. Sosnowska, and J.-U. Hoffmann. Short and long range magnetic ordering in $\beta\text{-MnO}_2$ –a temperature study–. *J. Phys. Soc. Japan*, 73:3444–3447, 2004.
- [64] C. Hamel, T. Brousse, D. Bélanger, and D. Guay. Effect of ball-milling on the physical and electrochemical properties of PbO_2 and $\text{PbO}_2/\text{BaSO}_4$ nanocomposite. *J. Electrochem. Soc.*, 159:A60–A67, 2012.
- [65] F. Keffer. Anisotropy in the antiferromagnetic MnF_2 . *Phys. Rev.*, 87:608–612, 1952.
- [66] A.W. Hewat. D2B, a new high resolution neutron powder diffractometer at ILL Grenoble. In *High Resolution Powder Diffraction*, volume 9 of *Mater. Sci. Forum*, pages 69–80, 1986.

- [67] R. Przeniosło, J. Wagner, H. Natter, R. Hempelmann, and W. Wagner. Studies of the fractal microstructure of nanocrystalline and amorphous chromium obtained by electrodeposition. *J. Alloys Compd.*, 328:259–263, 2001.
- [68] T.A. Kaplan and S.D. Mahanti. Canted-spin-caused electric dipoles: A local symmetry theory. *Phys. Rev. B*, 83:174432, 2011.
- [69] H. Katsura, N. Nagaosa, and A.V. Balatsky. Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 95:057205, 2005.
- [70] B.N. Brockhouse. Antiferromagnetic structure in Cr_2O_3 . *J. Chem. Phys.*, 21:961–962, 1953.
- [71] A.H. Hill, A. Harrison, C. Dickinson, W. Zhou, and W. Kockelmann. Crystallographic and magnetic studies of mesoporous eskolaite, Cr_2O_3 . *Microporous Mesoporous Mater.*, 130:280–286, 2010.
- [72] P.J. Brown, J.B. Forsyth, and F. Tasset. Precision determination of antiferromagnetic form factors. *Physica B*, 267-268:215–220, 1999.
- [73] P.J. Brown, J.B. Forsyth, E. Lelièvre-Berna, and F. Tasset. Determination of the magnetization distribution in Cr_2O_3 using spherical neutron polarimetry. *J. Phys. Condens. Matter*, 14:1957–1966, 2002.
- [74] J.D. Barnett, S. Block, and G.J. Piermarini. An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell. *Rev. Sci. Instrum.*, 44:1–9, 1973.
- [75] F.J. Morin. Oxides which show a metal-to-insulator transition at the Néel temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 3:34–36, 1959.
- [76] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, and A.W. Sleight. A rare earth oxide-corundum transition and crystal chemistry of oxides having the corundum structure. *Inorg. Chem.*, 8:1985–1993, 1969.
- [77] P.D. Dernier and M. Marezio. Crystal structure of the low-temperature antiferromagnetic phase of V_2O_3 . *Phys. Rev. B*, 2:3771–3776, 1970.
- [78] J.B. Goodenough. Metallic oxides. *Progr. Sol. State Chem.*, 5:145–399, 1971.

- [79] D.B. McWhan, T.M. Rice, and J.P. Remeika. Mott transition in Cr-doped V_2O_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 23:1384–1387, 1969.
- [80] L.L. Van Zandt, J.M. Honig, and J.B. Goodenough. Resistivity and magnetic order in Ti_2O_3 . *J. Appl. Phys.*, 39:594–595, 1968.
- [81] A. Tanaka. On the metal–insulator transitions in VO_2 and Ti_2O_3 from a unified viewpoint. *J. Phys. Soc. Japan*, 73:152–162, 2004.
- [82] J.B. Goodenough. *Magnetism and the Chemical Bond*. John Wiley and Sons, New York, 1978.
- [83] J.B. Goodenough. Transition-metal oxides with metallic conductivity. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4:1200–1205, 1965.
- [84] L. Petrás, A. Preisinger, and K. Mereiter. Magnetostriction studied with precise high temperature powder diffraction. *Mater. Sci. Forum*, 228-231:393–398, 1996.
- [85] Y. Fu, J. Chen, and H. Zhang. Synthesis of Fe_2O_3 nanowires by oxidation of iron. *Chem. Phys. Lett.*, 350(5):491–494, 2001.
- [86] X. Wen, S. Wang, Y. Ding, Z.L. Wang, and S. Yang. Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanobelts and nanowires. *J. Phys. Chem. B*, 109(1):215–220, 2005.
- [87] L. Yuan, Y. Wang, R. Cai, Q. Jiang, J. Wang, B. Li, A. Sharma, and G. Zhou. The origin of hematite nanowire growth during the thermal oxidation of iron. *Mater. Sci. Eng. B*, 177(3):327–336, 2012.
- [88] P.M. de Wolff. Interpretation of some $\gamma\text{-MnO}_2$ diffraction patterns. *Acta Cryst.*, 12:341–345, 1959.
- [89] W.H. Baur. The rutile type and its derivatives. *Crystallogr. Rev.*, 13:65–113, 2007.
- [90] J. Gonzalo and D. Cox. Neutron diffraction study of magnetic spiral structure of MnO_2 . *Ann. Fis.*, 66:407, 1970.

- [91] M. Griffel and J.W. Stout. Preparation of single crystals of manganous fluoride. the crystal structure from X-ray diffraction. the melting point and density. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:4351–4353, 1950.
- [92] R.A. Erickson. Neutron diffraction studies of antiferromagnetism in manganous fluoride and some isomorphous compounds. *Phys. Rev.*, 90:779–785, 1953.
- [93] H.A. Alperin, P.J. Brown, R. Nathans, and S. J. Pickart. Polarized neutron study of antiferromagnetic domains in MnF_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 8:237–239, 1962.
- [94] A. Authier, editor. *International Tables for Crystallography Volume D: Physical properties of crystals*. Chichester: Wiley, 2014.
- [95] T. Chen, D. Shao, P. Lu, X. Wang, J. Wu, J. Sun, and D. Xing. Anharmonic effect driven topological phase transition in PbO_2 predicted by first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 98:144105, 2018.
- [96] S.-Y. Yang, H. Yang, E. Derunova, S.S.P. Parkin, B. Yan, and M.N. Ali. Symmetry demanded topological nodal-line materials. *Adv. Phys.: X*, 3:1414631, 2018.
- [97] J. Haines, J.M. Léger, and S. Hoyal. Second-order rutile-type to CaCl_2 -type phase transition in $\beta\text{-MnO}_2$ at high pressure. *J. Phys. Chem. Solids*, 56:965–973, 1995.
- [98] E. Huang, A.S. Li, and S.-C. Yu. Compression studies of single crystal SnO_2 and PbO_2 in a diamond cell. *Terr., Atmos. Oceanic Sci. J.*, 3:111–127, 1992.
- [99] J. Haines, J.M. Léger, and O. Schulte. The high-pressure phase transition sequence from the rutile-type through to the cotunnite-type structure in PbO_2 . *J. Phys.: Condens. Matter*, 8:1631–1646, 1996.
- [100] J.F. Scott. Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions. *Rev. Mod. Phys.*, 46:83–128, 1974.
- [101] A. Mirgorodsky and M. Smirnov. Soft modes and proper ferroelasticity-3: Rutile- NiF_2 . *Ferroelectrics*, 159(1):151–153, 1994.

- [102] R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz, and I. Sosnowska. Monoclinic deformation of calcite crystals at ambient conditions. *Physica B*, 496:49–56, 2016.
- [103] L. Merrill and W.A. Bassett. The crystal structure of $\text{CaCO}_3(\text{II})$, a high-pressure metastable phase of calcium carbonate. *Acta Cryst. B*, 31:343–349, 1975.
- [104] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, and P. Scardi. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.*, 32:36–50, 1999.
- [105] J.D. Jorgensen, T.G. Worlton, and J.C. Jamieson. Pressure-induced strain transition in NiF_2 . *Phys. Rev. B*, 17:2212–2214, 1978.
- [106] J.D. Jorgensen, R. Varma, F.J. Rotella, G. Cook, and N.P. Yao. Lead deficiency and hydrogen content in battery electrode $\beta\text{-PbO}_2$. *J. Electrochem. Soc.*, 129:1678–1681, 1982.
- [107] R.J. Hill. The crystal structures of lead dioxides from the positive plate of the lead/acid battery. *Mater. Res. Bull.*, 17:769 – 784, 1982.
- [108] C. Paulsen, C. Benndorf, J. Kösters, V. Galéa-Clolus, P. Clolus, R.-D. Hofmann, and R. Pöttgen. Tetravalent lead in nature – plattnerite crystals from Mine du Pradet (France) and Mount Trevasco (Italy). *Z. Naturforsch B*, 74:427 – 432, 2019.
- [109] D.O. Scanlon, A.B. Kehoe, G.W. Watson, M.O. Jones, W.I.F. David, D.J. Payne, R.G. Egdell, P.P. Edwards, and A. Walsh. Nature of the band gap and origin of the conductivity of PbO_2 revealed by theory and experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 107:246402, 2011.
- [110] D. Taylor. Thermal expansion data. II: Binary oxides with the fluorite and rutile structures, MO_2 , and the antiferite structure, M_2O . *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 83:32 – 37, 1984.
- [111] H. Harada, Y. Sasa, and M. Uda. Crystal data for $\beta\text{-PbO}_2$. *J. Appl. Cryst.*, 14:141–142, 1981.
- [112] P. D’Antonio and A. Santoro. Powder neutron diffraction study of chemically prepared β -lead dioxide. *Acta Cryst. B*, 36:2394–2397, 1980.

- [113] Y. Syono and S. Akimoto. High pressure synthesis of fluorite-type PbO_2 . *Mater. Res. Bull.*, 3:153 – 157, 1968.
- [114] J. Leciejewicz and I. Padło-Sosnowska. Note on the oxygen parameter in tetragonal PbO_2 . *Naturwissenschaften*, 49:373–374, 1962.
- [115] V.M. Goldschmidt, T. Barth, D. Holmsen, G. Lunde, and W. Zachariasen. Geochemische verteilungsgesetze der elemente VI. *Norwegian Academy of Sciences and Letters, Mathematics-Natural Sciences Section*, 1926:5–21, 1926.
- [116] J.R. Gavarri, P. Garnier, P. Boher, A.J. Dianoux, G. Chedeville, and B. Jacq. Proton motions in battery lead dioxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 75:251 – 262, 1988.
- [117] R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz, I. Sosnowska, D. Wardecki, W.A. Sławiński, H.Y. Playford, R. Hempelmann, and M. Bukowski. Crystallite size effect on the monoclinic deformation of the bcc crystal structure of chromium. *Physica B*, 530:183–190, 2018.
- [118] L.M. Corliss, J.M. Hastings, and R.J. Weiss. Antiphase antiferromagnetic structure of chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 3:211–212, 1959.
- [119] Y. Tsunoda, M. Mori, N. Kunitomi, Y. Teraoka, and J. Kanamori. Strain wave in pure chromium. *Solid State Comm.*, 14:287–289, 1974.
- [120] S. Iida, Y. Tsunoda, Y. Nakai, and N. Kunitomi. Third harmonics of spin density wave in Cr and its alloys. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 50:2587–2594, 1981.
- [121] D. Gibbs, K.M. Mohanty, and J. Bohr. High-resolution X-ray-scattering study of charge-density-wave modulation in chromium. *Phys. Rev. B*, 37:562–564, 1988.
- [122] J.P. Hill, G. Helgesen, and D. Gibbs. X-ray-scattering study of charge- and spin-density waves in chromium. *Phys. Rev. B*, 51:10336–10344, 1995.
- [123] E.W. Lee and M.A. Asgar. Magnetostriction and anomalous thermal expansion of chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 22:1436–1439, 1969.

- [124] P.J. Brown, C. Wilkinson, J.B. Forsyth, and R. Nathans. Some observations on the higher temperature antiferromagnetic phase of chromium. *Proc. Phys. Soc.*, 85:1185–1189, 1965.
- [125] F.H. Combley. An investigation of the crystal structure of antiferromagnetic chromium. *Acta Cryst. B*, 24:142–144, 1968.
- [126] M.O. Steinitz, L.H. Schwartz, J.A. Marcus, E. Fawcett, and W.A. Reed. Lattice anisotropy in antiferromagnetic chromium. *Phys. Rev. Lett.*, 23:979–982, 1969.
- [127] Á. Révész, T. Ungár, A. Borbély, and J. Lendvai. Dislocations and grain size in ball-milled iron powder. *Nanostructured Materials*, 7:779–788, 1996.
- [128] D.E. Laughlin. The β iron controversy revisited. *J. Phase Equilibria Diffus.*, 39:274–279, 2018.
- [129] D.E. Laughlin, M.A. Willard, and M.E. McHenry. *Magnetic Ordering: Some Structural Aspects Transformations and Evolution in Materials*, edited by P. Turchi and A. Gonis. The Minerals, Metals and Materials Society, 2000.
- [130] M. Mori and Y. Tsunoda. Searching for charge density waves in chromium. *J. Phys. Condens. Matter*, 5:L77–L84, 1993.
- [131] 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. *J. Phys. Soc. Japan*, 81:044604, 2012.
- [132] R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz, and I. Sosnowska. Crystal symmetry aspects of materials with magnetic spin reorientation. *Acta Cryst. A*, 74:705–708, 2018.
- [133] P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, and I. Sosnowska. Magnetic modes compatible with the symmetry of crystals (submitted paper). *Acta Cryst. A*, 2021.
- [134] H.P. Wijn, editor. *Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III, vol. 27f3*. Springer, Berlin, 1994.

- [135] T. Hahn, editor. *International Tables for Crystallography Volume A: Space-Group Symmetry*. Springer, 2005.
- [136] M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, and H. Wondratschek. Bilbao Crystallographic Server I: Databases and crystallographic computing programs. *Z. Krist.*, 221:15–27, 2006.
- [137] E.F. Bertaut. Representation analysis of magnetic structures. *Acta Cryst. A*, 24:217–231, 1968.
- [138] A.P. Cracknell. *Applied Group Theory*. Clarendon Press, Oxford, 1968.
- [139] M. Hamermesh. *Group theory and its application to physical problems*. Dover Publications, New York, 1989.
- [140] F. Seitz. A Matrix-algebraic Development of the Crystallographic Groups. *Z. Kristallogr.*, 91:336–366, 1935.
- [141] A.M. Glazer, M.I. Aroyo, and A. Authier. Seitz symbols for crystallographic symmetry operations. *Acta Cryst. A*, 70:300–302, 2014.
- [142] G. Shirane. A note on the magnetic intensities of powder neutron diffraction. *Acta Cryst.*, 12:282–285, 1959.
- [143] M. Dubman, E.N. Caspi, H. Etteedgui, L. Keller, M. Melamud, and H. Shaked. Magnetic ordering and spin-reorientation transitions in TbCo_3B_2 . *Phys. Rev. B*, 72:024446, 2005.
- [144] E.J. Wolfson, E.N. Caspi, H. Etteedgui, H. Shaked, and M. Avdeev. The effect of non-magnetic dilution of the Tb sublattice in TbCo_3B_2 . *J. Phys. Condens. Matter*, 22:026001, 2010.
- [145] T. Mazet, H. Ihou-Mouko, and B. Malaman. Mn_3Sn_2 : A promising material for magnetic refrigeration. *Applied Physics Letters*, 89(2):022503, 2006.
- [146] T. Mazet, Q. Recour, and B. Malaman. Neutron diffraction and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy study of Mn_3Sn_2 . *Phys. Rev. B*, 81:174427, 2010.

- [147] W. Ge, H. Ohta, Ch. Michioka, and K. Yoshimura. Magnetic properties of the novel layered compounds $\text{RE}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$ ($\text{RE} = \text{La-Nd}$). *J. Phys.: Conf. Ser.*, 344:012023, 2012.
- [148] M.S. Henriques, D.I. Gorbunov, A.V. Andreev, X. Fabrèges, A. Gukasov, M. Uhlarz, V. Petříček, B. Ouladdiaf, and J. Wosnitza. Complex magnetic order in the kagome ferromagnet $\text{Pr}_3\text{Ru}_4\text{Al}_{12}$. *Phys. Rev. B*, 97:014431, 2018.
- [149] M. Reehuis, C. Ulrich, K. Prokeš, A. Gozar, G. Blumberg, S. Komiya, Y. Ando, P. Pattison, and B. Keimer. Crystal structure and high-field magnetism of La_2CuO_4 . *Phys. Rev. B*, 73:144513, 2006.
- [150] R. Toft-Petersen, M. Reehuis, T.B.S. Jensen, N.H. Andersen, J. Li, M.D. Le, M. Laver, Ch. Niedermayer, B. Klemke, K. Lefmann, and D. Vaknin. Anomalous magnetic structure and spin dynamics in magnetoelectric LiFePO_4 . *Phys. Rev. B*, 92:024404, 2015.
- [151] W. Sławiński, R. Przeniosło, I. Sosnowska, M. Brunelli, and M. Bieringer. Anomalous thermal expansion in polycrystalline NdFeO_3 studied by SR and X-ray diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 254:149–152, 2007.
- [152] P. Fabrykiewicz, R. Przeniosło, and I. Sosnowska. Crystal symmetry for incommensurate helical and cycloidal modulations. *Acta Cryst. A*, 77:160–172, 2021.
- [153] M. Mostovoy S.-W. Cheong. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. *Nat. Mater.*, 6:13–20, 2007.
- [154] I.A. Sergienko and E. Dagotto. Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites. *Phys. Rev. B*, 73:094434, 2006.
- [155] H. J. Xiang, E. J. Kan, Y. Zhang, M.-H. Whangbo, and X. G. Gong. General theory for the ferroelectric polarization induced by spin-spiral order. *Phys. Rev. Lett.*, 107:157202, 2011.

- [156] P.M. de Wolff, T. Janssen, and A. Janner. The superspace groups for incommensurate crystal structures with a one-dimensional modulation. *Acta Cryst A*, 37:625–636, 1981.
- [157] T. Kurumaji, S. Seki, S. Ishiwata, H. Murakawa, Y. Tokunaga, Y. Kaneko, and Y. Tokura. Magnetic-field induced competition of two multiferroic orders in a triangular-lattice helimagnet MnI_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 106:167206, 2011.
- [158] M. Baum, A.C. Komarek, S. Holbein, M.T. Fernández-Díaz, G. André, A. Hiess, Y. Sidis, P. Steffens, P. Becker, L. Bohatý, and M. Braden. Magnetic structure and multiferroic coupling in pyroxene $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. *Phys. Rev. B*, 91:214415, 2015.
- [159] T. Kimura, J.C. Lashley, and A.P. Ramirez. Inversion-symmetry breaking in the noncollinear magnetic phase of the triangular-lattice antiferromagnet CuFeO_2 . *Phys. Rev. B*, 73:220401, 2006.
- [160] I. Urcelay-Olabarria, J.M. Perez-Mato, J.L. Ribeiro, J.L. García-Muñoz, E. Ressouche, V. Skumryev, and A.A. Mukhin. Incommensurate magnetic structures of multiferroic MnWO_4 studied within the superspace formalism. *Phys. Rev. B*, 87:014419, 2013.
- [161] T. Kurumaji, S. Seki, S. Ishiwata, H. Murakawa, Y. Kaneko, and Y. Tokura. Magnetoelectric responses induced by domain rearrangement and spin structural change in triangular-lattice helimagnets NiI_2 and CoI_2 . *Phys. Rev. B*, 87:014429, 2013.
- [162] R.D. Johnson, K. Cao, L.C. Chapon, F. Fabrizi, N. Perks, P. Manuel, J.J. Yang, Y.S. Oh, S.-W. Cheong, and P.G. Radaelli. MnSb_2O_6 : A polar magnet with a chiral crystal structure. *Phys. Rev. Lett.*, 111:017202, 2013.
- [163] L. Ding, P. Manuel, D.D. Khalyavin, F. Orlandi, and A.A. Tsirlin. Unraveling the complex magnetic structure of multiferroic pyroxene $\text{NaFeGe}_2\text{O}_6$: A combined experimental and theoretical study. *Phys. Rev. B*, 98:094416, 2018.

- [164] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J.F. Marucco, and S. Fusil. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals. *Phys. Rev. B*, 76:024116, 2007.
- [165] N. Terada, Y. Ikeda, H. Sato, D.D. Khalyavin, P. Manuel, F. Orlandi, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, A. Miyake, A. Matsuo, M. Tokunaga, and K. Kindo. Difference in magnetic and ferroelectric properties between rhombohedral and hexagonal polytypes of AgFeO_2 : A single-crystal study. *Phys. Rev. B*, 99:064402, 2019.
- [166] C.V. Colin, L. Ding, E. Ressouche, J. Robert, N. Terada, F. Gay, P. Lejay, V. Simonet, C. Darie, P. Bordet, and S. Petit. Incommensurate spin ordering and excitations in multiferroic $\text{SrMnGe}_2\text{O}_6$. *Phys. Rev. B*, 101:235109, 2020.
- [167] L.C. Chapon, P. Manuel, F. Damay, P. Toledano, V. Hardy, and C. Martin. Helical magnetic state in the distorted triangular lattice of $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$. *Phys. Rev. B*, 83:024409, 2011.
- [168] M. Kenzelmann, A.B. Harris, S. Jonas, C. Broholm, J. Schefer, S.B. Kim, C.L. Zhang, S.-W. Cheong, O.P. Vajk, and J.W. Lynn. Magnetic inversion symmetry breaking and ferroelectricity in TbMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.*, 95:087206, 2005.
- [169] G. Lawes, A.B. Harris, T. Kimura, N. Rogado, R.J. Cava, A. Aharony, O. Entin-Wohlman, T. Yildirim, M. Kenzelmann, C. Broholm, and A.P. Ramirez. Magnetically driven ferroelectric order in $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. Lett.*, 95:087205, 2005.
- [170] M. Kenzelmann, G. Lawes, A.B. Harris, G. Gasparovic, C. Broholm, A.P. Ramirez, G.A. Jorge, M. Jaime, S. Park, Q. Huang, A. Ya. Shapiro, and L.A. Demianets. Direct transition from a disordered to a multiferroic phase on a triangular lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 98:267205, 2007.
- [171] M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, and L. Bezmaternikh. Single magnetic

- chirality in the magnetoelectric $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$. *Phys. Rev. B*, 81:094429, 2010.
- [172] T. Nakajima, S. Mitsuda, K. Takahashi, M. Yamano, K. Masuda, H. Yamazaki, K. Prokes, K. Kiefer, S. Gerischer, N. Terada, H. Kitazawa, M. Matsu-da, K. Kakurai, H. Kimura, Y. Noda, M. Soda, M. Matsuura, and K. Hirota. Comprehensive study on ferroelectricity induced by a proper-screw-type magnetic ordering in multiferroic CuFeO_2 : Nonmagnetic impurity effect on magnetic and ferroelectric order. *Phys. Rev. B*, 79:214423, 2009.
- [173] O.L. Makarova, A.V. Tsvyashchenko, G. Andre, F. Porcher, L.N. Fomicheva, N. Rey, and I. Mirebeau. Neutron diffraction study of the chiral magnet MnGe . *Phys. Rev. B*, 85:205205, 2012.
- [174] P. Fabrykiewicz and R. Przeniosło. Distortion of the crystal structure of MnO at ambient conditions. *Physica B*, 489:56–62, 2016.