

**BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> BƏRK MƏHLULLARININ QURULUŞ VƏ SƏTH XASSƏLƏRİ****S.H. CABAROV, Ə.İ. MƏMMƏDOV, R.Z. MEHDİYEVƏ, R.E. HÜSEYNOV,  
İ.B. BAYKULOV***Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,  
Bakı, Az 1143, H.Cavid, 131*

BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.08, 0.09$  və  $0.1$ ) bərk məhlulları sintez edilmiş, onların kristal quruluşları otaq temperaturunda neytron difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, BaTiO<sub>3</sub> normal şəraitdə,  $P4mm$  fəza qruplu tetraqonal simmetriyaya malikdir.  $x$  konsentrasiyasının  $0.08, 0.09$  və  $0.1$  qiymətlərində sintez edilmiş birləşmələrin kristal quruluşları  $P6_3/mmc$  fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya uyğun gəlir. Alınmış birləşmələrin morfolojiyası skanedici elektron mikroskopu ilə tədqiq edilmişdir. Ti atomlarının Fe atomları ilə əvəz edilməsi zamanı kristal quruluşda və səthdə baş vermiş dəyişmələr öyrənilmişdir.

**Açar sözləri:** BaTiO<sub>3</sub>, neytron difraksiyası, skanedici elektron mikroskopu

**PACs:** 81.40.Vw, 61.05.C-, 77.80.B-

**1. GİRİŞ.**

BaTiO<sub>3</sub> klassik seqnetoelektrik materiallar arasında ən çox öyrənilən birləşmədir [1, 2]. Son zamanlarda bari-um titanat əsasında alınmış multiferroik birləşmələr daha çox tədqiq edilməyə başlamışdır. Ti atomlarını Fe, Co, Mn kimi maqnit xassələrinə malik olan element atomları ilə əvəz etdikcə, bu seqnetoelektrik birləşmədə həm də maqnit xassələri almaq mümkündür ki, bu tip birləşmələr müasir elektronikada və spintronikada mühüm materiallar hesab olunurlar [3].

BaTi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> bərk məhlullarının polikristal nümunələrinin neytron difraksiyası tədqiqatları göstərir ki, konsentrasiyasının  $0 \leq x \leq 0.5$  intervalında bu birləşmələrdə maqnit xassələri müşahidə edilmir [4]. Lakin, Mn atomlarının konsentrasiyasının sonrakı artımı zamanı aşağı temperaturda oblastında uzaq maqnit nizamlılığı yaranır və antiferromaqnit xassələri müşahidə edilir [4]. Ti atomları tamamilə Mn atomları ilə əvəz edildiyi zaman antiferromaqnit-paramaqnit fəza keçidi temperaturu maksimum olur və  $T_N \approx 230$  K qiymətinə malik olur.

Perovskit quruluşlu seqnetoelektriklərdə atom əvəzləmələri ilə alınmış birləşmələrdə yalnız kristal quruluşlarında deyil, həm də səth morfolojiyasında əsaslı dəyişikliklər baş verir. Skanedici elektron mikroskopunda Li<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> bərk məhlullarında aparılan səth quruluşu tədqiqatları göstərir ki, antiseqnetoelektrik xassələrə malik olan bu birləşmələrdə səth quruluşu elementlərin ion radiuslarından kəskin asılıdır. Li atomları Na atomlarıyla əvəz edildikcə, polikristalların kristallitlərinin ölçü effektlərində dəyişmə müşahidə edilir [5].

Bu işdə, BaTiO<sub>3</sub> perovskit seqnetoelektrikində Ti atomlarının Fe atomları ilə qismən əvəzləmələri aparılmış, müxtəlif konsentrasiyalarda ( $x = 0, 0.08, 0.09$  və  $0.1$ ) bərk məhlulları sintez edilmişdir. Onların kristal quruluşu otaq temperaturunda neytron difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Alınmış birləşmələrin tox nümunələrinin morfolojiyası skanedici elektron mikroskopu ilə tədqiq edilmişdir.

**2. TƏCRÜBƏ.**

BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.08, 0.09$  və  $0.10$ ) bərk məhlullarının tox nümunələri standart metodla 24 saat ərzində 1050°C temperaturda BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> və Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oksidlərin-

dən sintez edilmişdir. Alınmış nümunələr 5 saat ərzində 1300°C temperaturda saxlanılmışdır.

Sintez edilmiş birləşmələrin tox nümunələri otaq temperaturunda neytron difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Neytron tədqiqatları IBR-2 impuls reaktorunun (Neytron Fizikası Laboratoriyası, Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutu, Dubna, Rusiya) DN-12 difraktometrində aparılmışdır. Bu difraktometrə neytron dəstəsi, xüsusi güzgülərdən hazırlanmış neytron kanalı vasitəsilə nümunənin üzərinə salınır. Quruluş məlumatları alınmış difraksiya xəttlərinin dəyişiklikliyi ilə təyin olunur. Nümunə neytron dəstəsi vasitəsilə şüalandırılır. Nümunədən səpələnən şüa He-dan hazırlanmış qaz detektoru vasitəsilə qeyd edilir. Qeydedici detektorun Breq bucağı  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\Delta d/d = 0.015$ -dir. Spektrlər 2 saat ərzində qeyd alınmışdır. Alınmış spektrlər çoxkanallı analizatorda saxlanılmışdır və sonradan FullProf proqramı vasitəsilə Ritveld metodu ilə analiz olunmuşdur [6].

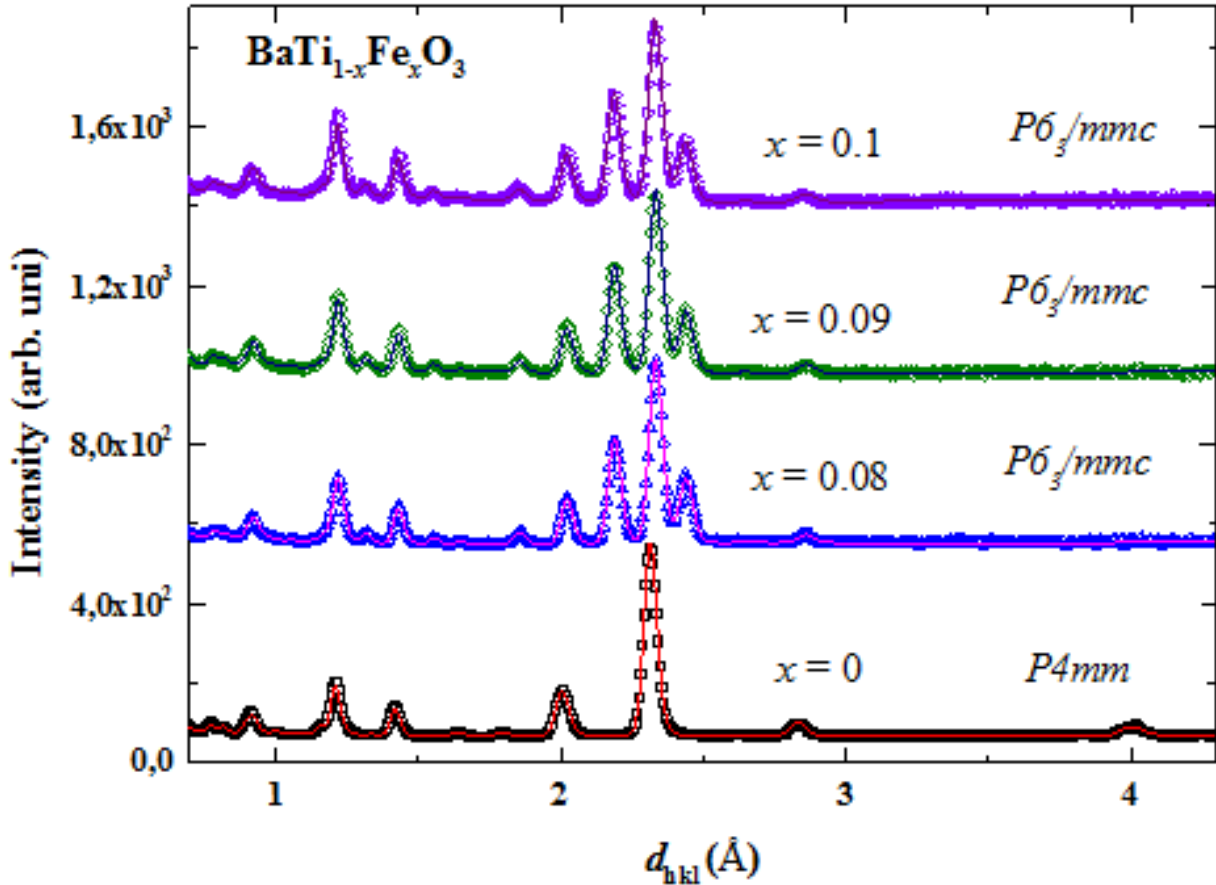
BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> birləşmələrinin səth morfolojiyalarının tədqiqi təcrübələri SEM (Scanning Electron Microscope, ZEISS, SIGMA VP) cihazında yerinə yetirilmişdir. Bu mikroskopda elektron mənbə kimi sirkonium halqasına daxil edilmiş volfram elementidir. Şottki effektinə əsaslanan termo emissiya prosesi ilə gərginlik üçün işçi rejim  $0.05$  V -  $30$  keV, şüa mənbəyi ilə nümunə arasında işçi məsafə  $\leq 10$  mm kimi götürülür. Nümunə hazırlığı xüsusi seçilmiş laboratoriya şəraitində karbon altlıqların üzərinə çəkilir və gümüş yuvacıqlara yerləşdirilir. Nümunələr kamerasına yerləşdirildikdən sonra turbo molekulyar nasoslar vasitəsi  $10^{-7}$  mBar vakuüm şəraiti yaradılır. Yüksək vakuümün yaradılmasında məqsəd elektronların sərbəst qaçış yolunu uzatmaq, elastiki və ya qeyri-elastiki toqquşma ehtimalının azaldılmasıdır. Bu zaman sürətləndirilmiş elektronlara verilən enerji birbaşa nümunənin atomları ilə qarşılıqlı təsirə ötürülür və xətanın kiçilməsinə gətirib çıxarır. Eksperimental hissə ilə bərabər mikroskopda elektron optikasında baş verən proseslərin nəzəri hissəsi və ya optikası daha böyük maraq kəsb edir. Termoemissiya effektinin təsiri altında Volfram elementindən buraxılan elektronlar elektrostatik sahə ilə istiqamətləndirilir. Potensial sahədə sürətlənmiş elektronlar  $30$  kV enerjiyə kimi sürətləndirilir və nümunə ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

**3. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.**

BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0, 0.08, 0.09$  və  $0.1$ ) bərk məhlulla-

rının neytron difraksiyası metodu ilə otaq temperaturunda, normal şəraitdə alınmış spektrləri şəkil 1-də göstərilmişdir. Alınmış spektrlərə əsasən birləşmələrin kristal quruluşları Ritveld metodu ilə təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, barium titanat otaq temperaturunda  $P4mm$  fəza qruplu tetraqonal kristal quruluşa malikdir ki, bu da əvvəlki tədqiqatların nəticələrinə uyğun gəlir [7]. Ti atomları Fe atomları ilə qismən əvəz edildikcə, birləşmələrin kristal quruluşlarında əsaslı dəyişikliklər müşahidə edilir. Spektrlərin analizi göstərmişdir ki, BaTi<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.08</sub>O<sub>3</sub> birləş-

məsinin kristal quruluşu  $P6_3/mmc$  fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya uyğun gəlir. BaTi<sub>0.91</sub>Fe<sub>0.09</sub>O<sub>3</sub> və BaTi<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> birləşmələrinin də kristal quruluşları  $P6_3/mmc$  fəza qruplu heksaqonal simmetriyaya uyğun gəlir. Bu birləşmələr üçün alınmış qəfəs parametrlərinin qiymətləri və atom koordinatları cədvəl 1-də verilmişdir. Bu kristal quruluşda: Ba1 – (2b) (0, 0, 0.25); Ba2 – (4f) (1/3, 2/3, z); Ti/Fe1 – (2a) (0, 0, 0); Ti/Fe2 – (4f) (1/3, 2/3, z); O1 – (6h) (x, -x, 0.25) и O2 – (12k) (x, -x, z) mövqelərində yerləşirlər.



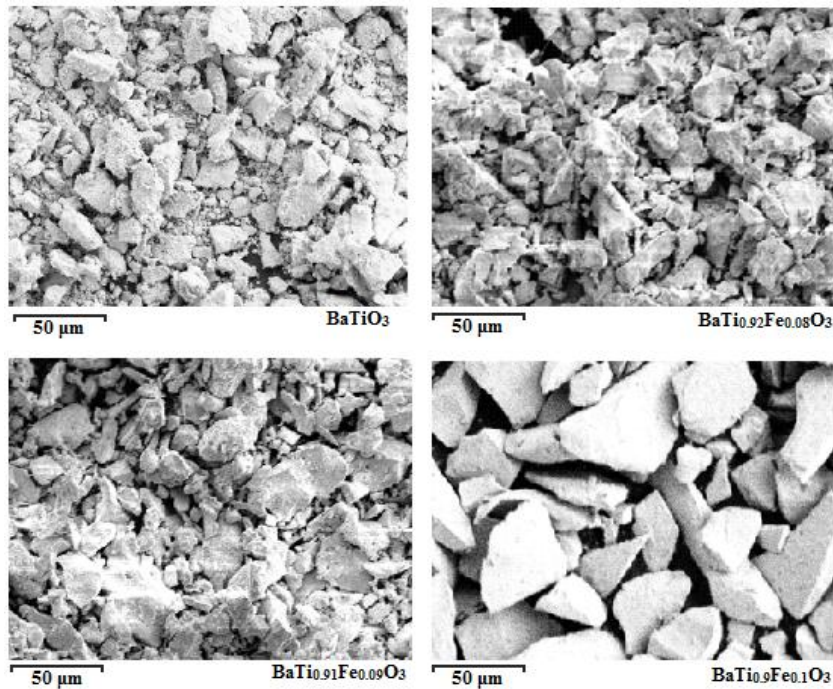
Şəkil 1. BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0, 0.08, 0.09 və 0.1) bərk məhlullarının otaq temperaturunda, normal şəraitdə alınmış neytron difraksiyası spektrləri.

Cədvəl 1.

BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.08, 0.09 və 0.1) bərk məhlullarının  $P6_3/mmc$  heksaqonal fazasında qəfəs parametrləri və atom koordinatları.

x	0.08	0.09	0.10
a (Å)	5.714(4)	5.713(3)	5.713(3)
c (Å)	13.940(3)	13.947(2)	13.929(3)
Ba2: z	0.097(3)	0.093(4)	0.093(3)
Ti/Fe2: z	0.843(4)	0.847(2)	0.846(2)
O1: x	0.513(4)	0.513(4)	0.510(3)
O2: x	0.831(2)	0.831(3)	0.831(3)
z	0.080(4)	0.081(4)	0.081(4)

Şəkil 2-də BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x=0, 0.08, 0.09 və 0.1) bərk məhlullarının toz nümunələrinin morfolojiyası verilmişdir. Göründüyü kimi, BaTiO<sub>3</sub> nümunələrinin toz dənələrinin ölçüləri maksimum  $R \approx 25$  mkm, minimum  $R \approx 3$  mkm təşkil edir. Ti atomları qismən Fe atomları ilə əvəz edildikdə, x konsentrasiyanın 0.08 və 0.09 qiymətlərində kristallitlərin ölçülərində əsaslı dəyişikliklər yaranmır. Lakin, konsentrasiyanın x=0.1 qiymətində kristallitlərin qiymətlərində əsaslı dəyişikliklər yaranır. BaTi<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> birləşmələrinin toz dənələrinin ölçüləri  $R \approx 50$  mkm-ə qədər böyüür.



Şəkil 2.  $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$  ( $x = 0, 0.08, 0.09$  və  $0.1$ ) bərk məhlullarının otaq temperaturunda, normal şəraitdə skanedici elektron mikroskopunda alınmış səth morfoloqiyası.

$BaTi_{1-x}Fe_xO_3$  bərk məhlullarının neytron difraksiyası tədqiqatları göstərmişdir ki, bu birləşmələrdə  $x$  konsentrasiyasının qiymətinin 0-0.1 intervalında maqnit xassələri müşahidə edilmir. Ti atomları qismən Fe atomları ilə əvəz edildikcə, metal atomları  $Ti(Fe)O_6$  oktaedrlərinin mərkəzinə doğru yerdəyişmə edirlər. Bunun nəticəsində də, bu birləşmələrdə Fe atomlarının konsentrasiyası artdıqca, seqnetoelektrik xassələri azalmağa başlayır. Kristal quruluşda baş verən bu əsaslı dəyişikliklər, Ti və Fe atomlarının ion radiuslarının arasındakı fərqlə əlaqədardır:  $Ti^{4+}$  ionlarının ion radiusu  $R_{Mn} = 0.54 \text{ \AA}$  və  $Fe^{4+}$  ionlarının ion radiusu  $R_{Ti} = 0.65 \text{ \AA}$  biri-birindən kifayət qədər fərqlənirlər [8]. Bildiyimiz kimi, ion radiusların fərqlənməsi, kristal quruluşa birbaşa təsir göstərir.

#### 4. NƏTİCƏ.

Beləliklə, toz halında olan  $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$  bərk məhlulları sintez edilmiş, onların kristal quruluşları və səth morfoloqiyaları öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrdə  $x$  konsentrasiyasının 0.08 qiymətindən başlayaraq kristal quruluşda əsaslı dəyişmələr müşahidə edilərsə də, səth morfoloqiyasında əsaslı dəyişikliklər  $x=0.1$  qiymətindən sonra baş verir. Hər bir birləşmə üçün fəza qrupları, qəfəs parametrləri və atom koordinatları təyin edilmişdir. Toz halında olan nümunələrin ölçü effektləri öyrənilmişdir.

- [1] M. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981, 736 с.
- [2] Ф. Иона, Д. Шуран. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965, 556 с.
- [3] D.P. Kozlenko, N.T. Dang, S.H. Jabarov, A.A. Belik, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, C. Lathe, L.S. Dubrovinsky, V.Yu. Kazimirov, M.B.Smirnov, B.N. Savenko, A.I. Mammadov, E. Takayama-Muromachi, L.H. Khiet. J. of All. and Comp. 2014, v. 585, p. 741-747.
- [4] N.T. Dang, D.P. Kozlenko, T.L. Phan, S.E. Kichanov, N.V. Dang, T.D. Thanh, L.H. Khiet, S.H. Jabarov, T.A. Tran, D.B. Vo, B.N. Savenko. J. of Elec. Mat. 2016, v.45, p. 2477-2483.
- [5] S.H. Jabarov, A.V. Trukhanov, E.A. Kornieva, R.Z. Mehdiyeva, S.E. Kichanov, A.I. Mammadov, E.V. Lukin, R.E. Huseynov. J. of Surf. Invest. X-ray, Synch. and Neut. Tech., 2014, v.8, p.1198-1200.
- [6] D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, S. Lee, J.G. Park, V.P. Glazkov, B.N. Savenko. JETP letters. 2005, v. 82, p.193-197.
- [7] С.Г. Джабаров. Усп. Физ. Мет., 2015, т.16, с. 329-352.
- [8] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. Вестн. Моск. Ун-та. сер. 2, Химия, 2008, т. 49, с. 363-384.

**S.H. Jabarov, A.I. Mammadov, R.Z. Mehdiyeva, R.E. Huseynov, I.B. Baykulov**

**STRUCTURAL AND SURFACE PROPERTIES OF SOLID SOLUTION BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>**

Solid solutions of the BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system ( $x = 0, 0.08, 0.09$  and  $0.1$ ) were synthesized by neutron diffraction methods, studied their crystal structures at room temperature. It was found that BaTiO<sub>3</sub> crystallizes in tetragonal system with space group  $P4mm$  under normal conditions. The crystalline structures of the compounds synthesized, with a concentration  $x = 0.08, 0.09$  and  $0.1$  corresponds to hexagonal symmetry with the space group  $P6_3/mmc$ . The morphology of the obtained compounds was studied using a scanning electron microscope. The changes in the crystal structure and surface with the substitution of Ti atoms by Fe are investigated.

**С.Г. Джабаров, А.И. Мамедов, Р.З. Мамедов, Р.Э. Гусейнов, И.Б. Байкулов**

**СТРУКТУРНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub>**

Синтезированы твердые растворы системы BaTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ( $x = 0, 0.08, 0.09$  и  $0.1$ ), методами нейтронной дифракции, изучены их кристаллические структуры при комнатной температуре. Установлено, что BaTiO<sub>3</sub> при нормальных условиях кристаллизуется в тетрагональной симметрии и относится к пространственной группе  $P4mm$ . Кристаллические структуры соединений синтезированные, с концентрацией  $x = 0.08, 0.09$  и  $0.1$  соответствует гексагональной симметрии с пространственной группой  $P6_3/mmc$ . Морфология полученных соединений изучена с помощью сканирующего электронного микроскопа. Исследованы изменения кристаллической структуры и поверхности при замещении атомов Ti атомами Fe.

*Qəbul olunma tarixi: 08.11.2017*