

La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ BİRLƏŞMƏSİNİN KRİSTAL QURULUŞUNUN RENTGENOQRAFİK TƏDQIQI

R.F. HƏŞİMOV

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının Fizika İnstitutu,

Bakı, AZ-1143, H. Cavid küç., 131, Azərbaycan

rovshan.hashimov@physics.science.az

La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin kristal quruluşu tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar otaq temperaturunda və normal şəraitdə rentgen difraksiyası metodu ilə aparılmışdır. Alınmış rentgen difraksiyası spektri Ritveld metodu ilə Fullprof proqramında analiz edilmiş və kristalloqrafik parametrləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin kristal quruluşu Pm-3m fəza qruplu kubik simmetriyalı perovskit quruluşuna uyğun gəlir. Qəfəs parametrləri: $a=b=c=3.90704$ Å-dir. Diamond 3.2 proqramında kristal quruluş alınmış və MnO₆ oktaedrik quruluş göstərilmişdir.

Açar sözlər: Rentgen difraksiyası, kristal quruluş, La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃, perovskit.

PACS: 65.40.-b

GİRİŞ

ABO₃ perovskit quruluşuna malik olan tərkiblər geniş tədqiq edilən materiallardan hesab edirlər. Onların böyük maraq doğurmasının səbəbi təbiətdə geniş yayılması və müxtəlif oblastlarda tətbiq edilmə imkanlarının olmasıdır. Bu quruluş ilk dəfə 1839-cu ildə CaTiO₃ birləşməsində aşkar edilmişdir [1]. Tədqiqatlar zamanı müəyyən edilmişdir ki, yerin mantiya qatı əsasən (Mg,Fe)SiO₃, CaSiO₃ və MgSiO₃ tərkiblərindən ibarətdir. Perovskit quruluşuna malik olan tərkiblərdə müxtəlif fiziki xassələrin alınması məqsədi ilə bir çox qeyri-üzvi birləşmələr də sintez edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, PbTiO₃, BaTiO₃ tərkiblərində seqnetoelektriklik, pyeoelektriklik müşahidə edilir [2,3].

Müəyyən edilmişdir ki, Mn, Fe, Co və s. maqnit xassələrə malik olan element atomlarının daxil olduqları perovskitlərdə ferromaqnit (antiferromaqnit) xassələri müşahidə edilir [4,5]. Bu tərkiblər arasında manqanidlər xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Manqanidlər əsasən aşağı temperatur oblastında antiferromaqnit xassələrə malik olurlar. Temperaturun qiyməti yüksəldikcə istilik rəqslərinin amplitudunun artması hesabına uzaq maqnit nizamlığı qismən pozulur və buna görə də, maqnit xassələri yox olur. Bu tərkiblərdə maqnit xassələrinin quruluş aspektlərinin tədqiq edilməsi vacibdir. Çünki, alınmış nəticələr əsasında normal şəraitdə və otaq temperaturunda maqnit xassələrə malik olan birləşmələrin sintez edilməsi mümkündür.

Manqanidlərdə kation-kation əvəzləmələri zamanı kristal quruluşda yaranan dəyişikliklər, bir çox yeni fiziki-kimyəvi xassələrin müşahidə edilməsinə imkan verir. La atomlarının qismən Ba atomları ilə əvəz edilməsi ilə, standart metodla sintez edilmiş La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ perovskit birləşməsinin termik xassələri yüksək temperatur oblastında tədqiq edilmişdir. Kompleks şəkildə aparılmış TG, DSC, DTG və DTA analizləri nəticəsində yüksək temperaturlarda aparılmış tədqiqatlardan müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmənin termik xassələri: $30 \geq T \geq 220^\circ\text{C}$, $220 \geq T \geq 407^\circ\text{C}$, $407 \geq T \geq 429^\circ\text{C}$, $429 \geq T \geq 500^\circ\text{C}$ və $500 \leq T \leq 890^\circ\text{C}$ intervallarında stabil olur. Bu intervallar arasında isə müxtəlif termik keçidlər baş verir. Ən ciddi effekt, mərkəzi piki $T = 414^\circ\text{C}$ temperaturda olan faza keçidində

qeyd olunmuşdur. Həmin faza keçidinin aktivləşmə enerjisi və sahəsinin enerjisi təyin edilmişdir [6].

La və Ba atomlarının ion radiuslarında yaranmış fərqə görə x konsentrasiyanın müxtəlif qiymətlərində La_{1-x}Ba_xMnO₃ bərk məhlullarının kristal quruluşları fərqlənməlidir. Ona görə də, La_{1-x}Ba_xMnO₃ sisteminə daxil olan yeni kristalların sintez edilməsi, onların kristal quruluşlarının və müxtəlif fiziki xassələrinin tədqiq edilməsi vacibdir. Təqdim edilən tədqiqat işində, La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin polikristalları sintez edilmiş, alınmış tərkibin kristal quruluşu rentgen difraksiyası metodu ilə otaq temperaturunda və normal şəraitdə tədqiq edilmişdir.

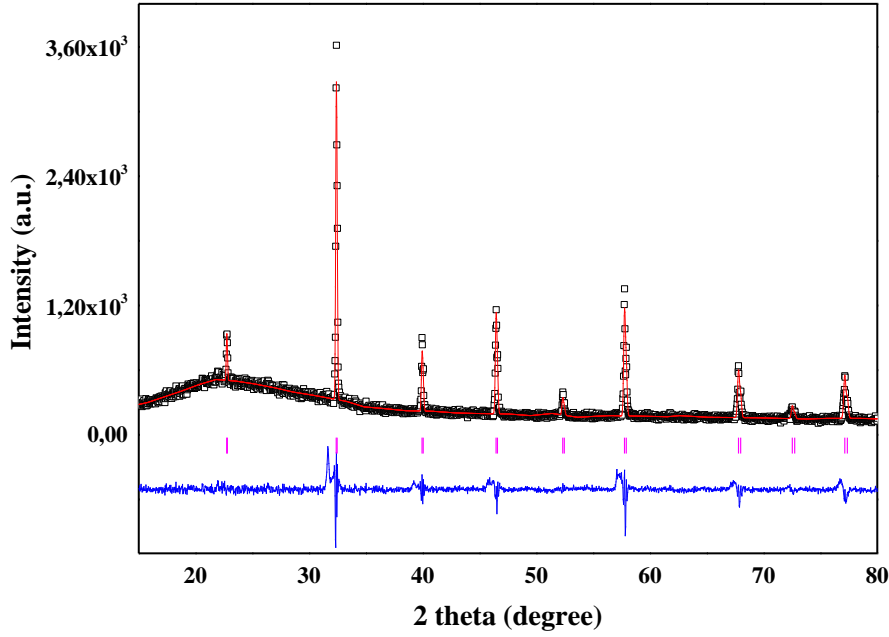
TƏCRÜBƏ

Təqdim edilən işdə, La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsi yüksək təmizliyə malik olan (>99.999%) La₂O₃, Mn₂O₃ və BaCO₃ oksidlərindən standart metodla sintez edilmişdir. Sintez prosesindən əvvəl La₂O₃ oksidi 2 saat ərzində 1000°C temperaturda açıq havada qızdırılmış və tərkibindən H₂O və CO₂ molekulları kənarlaşdırılmışdır. Sonrakı mərhələdə oksidlər uyğun miqdarda qarışdırılaraq 20 mm ölçüdə preslənmişdir. Bu şəkildə hazırlanmış material 5 saat ərzində açıq havada 1000°C temperaturda barium karbonatın tam parçalanmasına qədər qızdırılmışdır. Sonra nümunə yenidən həvəngdəstədə əzilərək ovuntu halına salınmış və qarışdırılmışdır. Son mərhələdə nümunə platin altlıq üzərində yerləşdirilərək 10 saat ərzində 1550°C temperaturda açıq havada qızdırılmışdır. Sintez prosesindən sonra nümunə saatda 80°C sürəti ilə soyudulmuşdur.

La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin kristal quruluşu rentgen difraksiyası metodu ilə 40 kV, 40 mA, $\lambda=1.5406$ Å, CuK α şüalanma parametrlili D8 Advance (Bruker) difraktometrində otaq temperaturunda tədqiq edilmişdir. Alınmış spektr Ritveld metodu ilə Fullprof proqramında yüksək dəqiqliklə analiz edilmişdir.

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

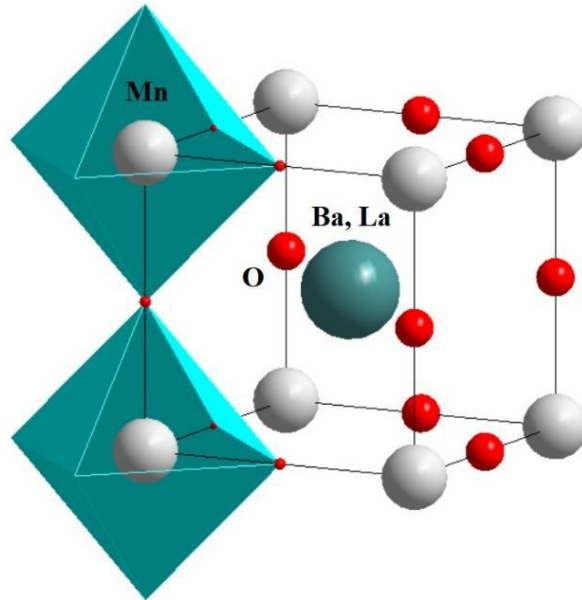
La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin rentgen difraksiyası spektri şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ birləşməsinin otaq temperaturunda alınmış rentgen difraksiyası spektri.

$15^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ bucaq intervalında alınmış rentgen difraksiyası spektrində 9 difraksiya maksimumu müşahidə edilmişdir. Ritveld metodu ilə Fulprof proqramında aparılmış analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, difraksiya maksimumları: (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300) və (310) atom müstəvilərinə uyğun gəlir. Bu atom müstəviləri Pm-3m fəza qruplu kubik simmetriyalı perovskit quruluşuna uyğun gəlmişdir. Qəfəs parametrlərinin qiymətləri: $a = b = c = 3.90702 \text{ \AA}$ müəyyən edilmişdir. Bu qiymət $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ bir qədər kiçikdir ki, o da La və Ba atomlarının ikivalentli halda ion radiusları arasındakı fərqlə əlaqədardır. Mü-

əyyən edilmişdir ki, ikivalentli halda barium atomlarının ion radiusları: $R_{\text{Ba}^{2+}} = 1.37 \text{ \AA}$, lantan atomlarının ion radiusları isə: $R_{\text{La}^{2+}} = 1.20 \text{ \AA}$ olur [7]. Ona görə də, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ birləşmələrində barium atomlarının konsentrasiyası artdıqca qəfəs parametrlərinin qiymətlərində artma müşahidə edilir. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, kubik kristal quruluşunda Mn atomları: $x/a = 0$, $y/b = 0$, $z/c = 0$, Ba və La atomları: $x/a = 0.5$, $y/b = 0.5$, $z/c = 0.5$, O atomları isə: $x/a = 0.5$, $y/b = 0$, $z/c = 0$ koordinatlarında yerləşirlər. $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ birləşməsinin kristal quruluşu şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ birləşməsinin kristal quruluşu.

Şəkil 2-dən görüldüyü kimi, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ birləşməsində Mn atomları O atomları ilə kovalent rabitələr əmələ gətirərək MnO_6 oktaedrləri formalaşdırırlar. Mn atomları bu oktaedrlərin mərkəzində dayanırlar.

Ona görə də, otaq temperaturunda bu birləşmədə maqnit xassələrin formalaşması ehtimalı böyükdür. Mn atomlarının maqnit momentlərinin təyin edilməsi üçün neytron difraksiyası tədqiqatlarına ehtiyac vardır. Ba və

La atomları isə eyni kristalloqrafik mövqedə dayanaraq növbələşirlər.

NƏTİCƏ

Ovuntu halında sintez edilmiş La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin kristal quruluşu otaq temperaturunda

rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin kristal quruluşu Pm-3m fəza qruplu kubik simmetriyalı perovskit quruluşu uyğun gəlir. Kristalloqrafik parametrlər: qəfəs parametrləri və atom koordinatları təyin edilmiş, La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin kristal quruluşu qurulmuşdur.

- [1] Ф. Иона, Д. Ширани. Сегнетоэлектрические кристаллы. Москва, Мир, 1965, 554 с.
- [2] С.Г. Джабаров. Успехи физика металлов, 2015, 16, с.329-352.
- [3] S.G. Jabarov, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, A.V. Belushkin, B.N. Savenko, R.Z. Mextieva, C. Lathe. Physics of the Solid State, 2011, 53, 11, p.2300-2304.
- [4] 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. Khiem. Structural polymorphism in multiferroic BiMnO₃ at high pressure and temperatures. 2014, 585, p.741-747.
- [5] N.O. Golosova, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, L.S. Dubrovinsky, A.I. Mammadov, R.Z. Mehdiyeva, S.H. Jabarov, H.-P. Liermann, K.V. Glazyrin, N.T. Dang, V.G. Smatkov, V.V. Eremkin, B.N. Savenko. Structural, magnetic and vibrational properties of multiferroic GaFeO₃ at high pressure, 2016, 684, p.352-358.
- [6] R.F. Həşimov. La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ birləşməsinin termik xassələri, Gənc Tədqiqatçı, 2019, v, 2, s.49-52.
- [7] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. Почти полная система средних кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации, Вестн. Моск. Ун-та, Сер.2. Химия. 2008, 49, 6, с.363-384.

R.F. Hashimov

X-RAY STUDY OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPOUND La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃

The crystal structure of the La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ compound has been studied. The studies were carried out by X-ray diffraction at room temperature and under normal conditions. The obtained X-ray diffraction spectrum was analyzed by the Rietveld method in the Fullprof program and the crystallographic parameters were determined. It was found that the crystal structure of La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ corresponds to the perovskite structure of the cubic symmetry of the Pm-3m space group. The unit cell parameters correspond to: $a = b = c = 3.90704 \text{ \AA}$. The crystal structure was obtained using the Diamond 3.2 software and the octahedral structure of MnO₆ is shown.

Р.Ф. Гашимов

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЯ La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃

Исследована кристаллическая структура соединения La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃. Исследования проводились методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре и нормальных условиях. Полученный спектр рентгеновской дифракции анализирован методом Ритвельда в программе Fullprof и определены кристаллографические параметры. Установлено, что кристаллическая структура La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ соответствует структуре перовскита кубической симметрии пространственной группы Pm-3m. Параметры элементарной ячейки соответствуют: $a = b = c = 3.90704 \text{ \AA}$. Кристаллическая структура получена с использованием программного обеспечения Diamond 3.2, и показана октаэдрическая структура MnO₆.

Qəbul olunma tarixi: 07.02.2022