

BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ BƏRK MƏHLULLARININ RENTGEN QURULUŞ ANALİZİ**R.E. HÜSEYNOV, Ə.İ. MƏMMƏDOV, R.Z. MEHDİYEVA, S.H. CABAROV***Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr., 131*

BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ ($x = 0.1-1.2$) bərk məhlulları sintez edilmiş və alınmış nümunələrin kristal quruluşları otaq temperaturunda rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu bərk məhlullar normal şəraitdə, $P6_3/mmc$ fəza qəfəslə heksaqonal simmetriyaya və $a \approx 5.8$ Å, $c \approx 23.1$ Å qəfəs parametrlərinə malikdir. Atomların koordinatları və atomlararası məsafələr təyin edilmişdir.

Açar sözləri: seqnetoelektrik, ferroelektrik, multiferroik, rentgen difraksiyası.

PACS: 81.40.Vw, 61.05.C-, 77.80.B-

GİRİŞ.

Barium heksoferrit keramikalarında eyni zamanda həm seqnetoelektrik, həm də ferromağnit xassələri mövcuddur və bu xassələrə malik birləşmələr multiferroiklər adlanır [1, 2]. Eyni zamanda seqnetoelektrik və ferromağnit xassələrinə malik olan birləşmələrdə zəif ferromağnetizm müşahidə edilir. Otaq temperaturunda seqnetoelektriklərdə ferromağnetizmi artırmaq məqsədilə BiFeO₃ [3], LuFe₂O₄ [4] və Pb₂Fe₂O₅ [5] birləşmələrində quruluş və maqnit xassələri geniş tədqiq edilir. Son illərdə multiferroik xassələrə malik material olduğu üçün, heksaqonal kristal quruluşlu BaFe₁₂O₁₉ geniş tədqiq edilməyə başlanmışdır. Belə ki, bu birləşmə yaddaş elementləri, müxtəlif çeviricilər, sensorlar kimi geniş tətbiq sahələrinə malikdir.

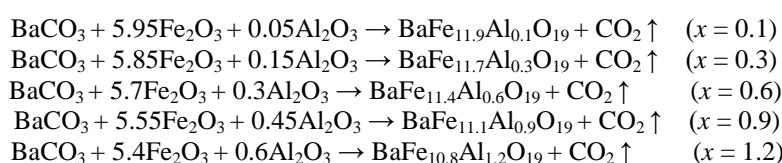
Barium ferrit əsasında alınmış BaFe_{12-x}Me_xO₁₉ (Me=Al, Ti, Co, Sc və s.) bərk məhlulları unikal fiziki xassələrə malik birləşmələrdirlər. Bu birləşmələrdə ferromağnit-paramağnit fəza keçidi ~740 K temperatur ətrafında baş verir [6]. Bu birləşmələrdə elektrik müqaviməti kifayət qədər böyük qiymətə malik olur (~10⁵–10⁹ Om·sm). Funksional xassələri idarə etmək üçün maqnit matrisanı

əmələ gətirən Fe atomlarını digər keçid metalları ilə əvəz edirlər. Əsasən, Sc atomları 2*b* mövqeyindəki Fe atomlarını əvəz edir, Ti və Co atomları isə, konsentrasiyadan asılı olaraq 4*f*IV və 4*f*VI mövqələri tuturlar [7-10].

Bu işdə, BaFe₁₂O₁₉ heksoferritində maqnit aktiv olan dəmir ionlarının diamağnit alüminium ionları ilə geniş konsentrasiya diapazonunda ($x=0.1-1.2$) əvəz edilməsi zamanı baş verən quruluş dəyişmələri öyrənilmişdir.

TƏCRÜBƏ.

Tədqiq edilən BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ ($x=0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ və 1.2) bərk məhlullarının nümunələri standart metodla “yüksək təmiz” markalı Fe₂O₃, Al₂O₃ və BaCO₃ oksidlərindən sintez edilmişdir. Əvvəlcə oksidlər və barium karbonat müvafiq miqdarda və qaydada qarışdırılmış, sonra isə ilkin mərhələdə açıq havada 1470 K temperaturda 6 saat qızdırılmışdır. Son mərhələdə isə açıq havada 1570 K temperaturda 6 saat qızdırılmışdır. Sintezdən sonra nümunələr yavaş aşağı sürətlə soyudulmuşdur (100 K·saat⁻¹). BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ ($x=0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ və 1.2) bərk məhlullarının toz nümunələrinin alınma reaksiyaları aşağıdakı şəkildə ifadə olunur:

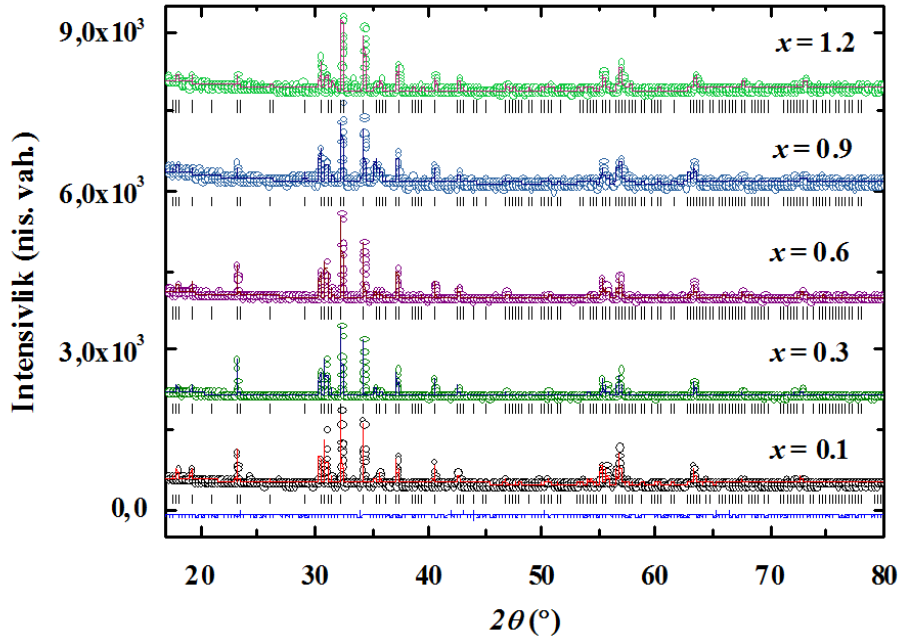


Alınmış nümunələrin kristal quruluşları rentgen difraksiyası metodu ilə, 40 kV, 40 mA, CuK_α – şüalanma ($\lambda=1.5406$ Å) parametrlərə malik olan D8 Advance (Bruker) – toz difraktometrində tədqiq edilmişdir. Alınmış spektrlər çoxkanallı analizatorda saxlanılmışdır və sonradan FullProf proqramı vasitəsilə Ritveld metodu ilə analiz olunmuşdur [11].

NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ ($x=0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ və 1.2) bərk məhlullarının nümunələri üçün otaq temperaturunda, normal şəraitdə rentgen difraksiyası metodu ilə alınmış spektrlər şəkil 1-də göstərilmişdir. Alınmış spektrlərə əsa-

sən birləşmələrin kristal quruluşları Ritveld metodu ilə təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ birləşmələri otaq temperaturunda $P6_3/mmc$ fəza qruplu heksaqonal quruluşa malikdirlər. Qəfəs parametrləri: $a=5.889(2)$ Å, $c=23.186(6)$ Å qiymətlərinə müvafiqdir ki, bu da əvvəlki nəticələrə uyğun gəlir [12, 13]. Aşkar edilmişdir ki, BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ birləşmələrində Al atomlarının (x) konsentrasiyasının artması ilə qəfəs parametrlərinin qiymətlərində azalma baş verir. Bu azalma, Fe³⁺ ionlarının ($r_{\text{Fe}} = 0.645$ Å) Al³⁺ ionlarına ($r_{\text{Al}} = 0.535$ Å) nəzərən daha böyük ion radiuslarına malik olması ilə əlaqədar olur [12]. Birləşmələrin uyğun qəfəs parametrləri cədvəl 1-də verilmişdir.



Şəkil 1. BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9 və 1.2) nümunələrinin rentgen difraksiyası spektrləri.

Cədvəl 1.
BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x=0.1, 0.3, 0.6, 0.9 və 1.2)
bərk məhlullarının otaq temperaturunda
qəfəs parametrləri və həcmi.

Birləşmə	a, Å	c, Å	V, Å ³
BaFe _{11.9} Al _{0.1} O ₁₉	5.889(2)	23.186(7)	696.43295
BaFe _{11.7} Al _{0.3} O ₁₉	5.885(3)	23.163(8)	694.83184
BaFe _{11.4} Al _{0.6} O ₁₉	5.883(5)	23.160(8)	694.31598
BaFe _{11.1} Al _{0.9} O ₁₉	5.881(4)	23.146(2)	693.39213
BaFe _{10.8} Al _{1.2} O ₁₉	5.879(7)	23.117(7)	692.13241

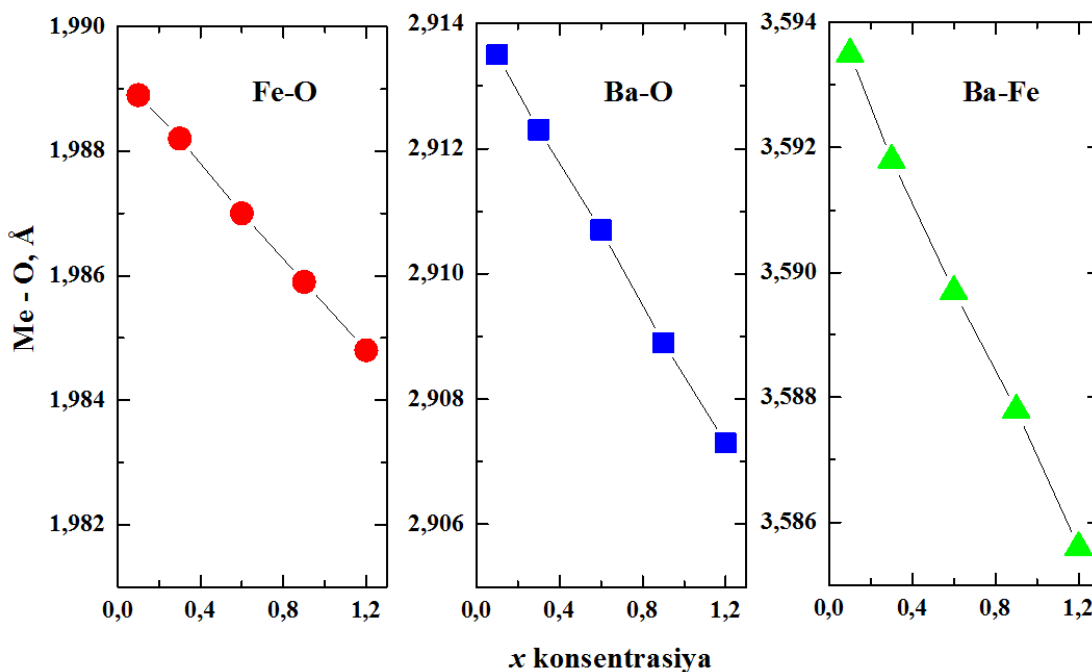
Al atomlarının daxil olmadıqları BaFe₁₂O₁₉ birləşməsində Fe və O atomları FeO₆ oktaedrləri, FeO₅ bipiramidalı və FeO₄ tetraedrləri əmələ gətirirlər [14]. Aparılmış Raman spektroskopiyası tədqiqatları göstərir ki, Fe³⁺ ionları Al³⁺ ionları ilə əvəz edildikdə, rəqs modalının tezliklərində sürüşmə baş verir [12]. Buradan belə nəticə çıxır ki, atomlararası məsafələrdə dəyişmə baş verir. Rentgen difraksiyası ilə təyin edilmiş atom koordinatlarının köməyi (cədvəl 2) ilə DIAMOND proqramında təyin edilmiş qiymətlər göstərir ki, Fe atomlarını Al atomları ilə qismən əvəz etdikdə: Fe(5)/Al(5)O₆, Fe(1)/Al(1)O₆, Fe(5)/Al(5)O₆, Fe(1)/Al(1)O₆, Fe(4)/Al(4)O₆ və Fe(5)/Al(5)O₆ oktaedrləri, Fe(2)/Al(2)O₅ bipiramidalı və Fe(3)/Al(3)O₄ tetraedrləri əmələ gəlir [15]. BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x=0.1, 0.3, 0.6, 0.9 və 1.2) birləşmələri üçün rentgen difraksiyası ilə alınmış atom koordinatlarının qiymətləri həm BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x=0.1, 0.3, 0.6, 0.9 və 1.2) birləşmələri üçün alınmış neytron difraksiyası nəticələrinə [16], həm də BaFe₁₂O₁₉ barium heksaferrit üçün alınmış rentgen difraksiyası nəticələrinə uyğun gəlir [17]. Birləşmələrin tərkibində Fe atomları Al atomları ilə əvəz edildikdə, atom koordinatlarında sürüşmə baş verir ki, bunun nəticəsində atomlararası məsafələrin qiymətlərində kiçilmə baş verir. Şəkil 2-də Fe(Al) və O atomlarının arasındakı məsafələrin konsentrasiyadan (x) asılılığı verilmişdir. Asılılıqlardan görünür ki, atomlararası məsafələr

xətti olaraq azalır və azalma $k_i = -(1/l_0)(dl/dx)_{T, P}$ qanunu üzrə baş verir. Ba, Fe və Al atomlarının arasındakı məsafələrə görə k_i -nin alınmış qiymətləri: $k_{\text{Fe(Al)-O}}=0.00185(9)$, $k_{\text{Ba-O}}=0.00192(1)$, $k_{\text{Ba-Fe(Al)}}=0.00194(8)$ qiymətlərinə uyğundur. Şəkidən də görünür ki, Fe atomları Al atomları ilə əvəz edildikdə, Fe(Al) və O atomlarının əmələ gətirdikləri oktaedrlər, bipiramidalı və tetraedrlər, Fe(Al) və Ba atomlarının arasındakı məsafələrə nisbətən daha dayanıqlı olurlar.

Cədvəl 2.
BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉ birləşməsinin otaq temperaturunda
atom koordinatları.

Atom	x	y	z
Ba	2/3	1/3	1/4
Fe1(Al1)	0.00000	0.00000	0.00000
Fe2(Al2)	0.00000	0.00000	0.2573(1)
Fe2(Al2)	0.00000	0.00000	1/4
Fe3(Al3)	1/3	2/3	0.0274(1)
Fe4(Al4)	1/3	2/3	0.1889(8)
Fe5(Al5)	0.1668(9)	0.3374(1)	-0.1082(9)
O1	0.00000	0.00000	0.1501(6)
O2	1/3	2/3	-0.0551(2)
O3	0.1887(5)	0.3643(1)	1/4
O4	0.1555(9)	0.3129(1)	0.0518(2)
O5	0.5033(9)	0.0052(1)	0.1490(8)

Əvvəlki tədqiqatlarda BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ (x=0.1, 0.3, 0.6, 0.9 və 1.2) toz polikristallarının mikroquruluşlarının analizi göstərir ki, Fe atomları Al atomları ilə əvəz edildikdə, tozların ölçülərində də kiçilmə baş verir. x=0.1 və 0.3 olduqda 500 nm miqyasda müşahidə edilən toz dənələri, x=0.6, 0.9 və 1.2 qiymətlərində 200 nm ölçülərində müşahidə edilir [12]. Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, atomlararası məsafələr azaldıqca, yalnız atomlararası məsafələr və qəfəs parametrləri deyil, həm də mikroquruluşlarda azalma baş verir.



Şəkil 2. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ və 1.2) nümunələrində Fe(Al), Ba və O atomlarının arasındakı məsafələrin x konsentrasiyasından asılılığı.

NƏTİCƏ.

Beləliklə, toz halında olan $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.1-1.2$) bərk məhlullarının nümunələri rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, nor-

mal şəraitdə, $P6_3/mmc$ fəza qəfəslı heksaqonal simmetriyaya malikdirilər və konsentrasiyanın $x = 0.1-1.2$ intervalında bu kristal quruluş saxlanılır. Mikroquruluşa uyğun olaraq, atom səviyyələrində olan ölçülərdə də x konsentrasiyasından asılı olaraq azalma baş verir.

- [1] M. Fiebig. J. Phys. D Appl. Phys., 2005, v.38, p.R123.
- [2] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura. Nature, 2003, v.426, p.55.
- [3] S. Ryu, J.Y. Kim, Y.H. Shin, B.G. Park, J.Y. Son, H.M. Jang. Chem. Mater., 2009, v.21, p.5050.
- [4] N. Ikeda, H. Ohsumi, K. Ohwada, K. Ishii, T. Inami, K. Kakurai, Y. Murakami, K. Yoshii, S. Mori, Y. Horibe, H. Kito. Nature, 2005, v.436, p.1136.
- [5] M. Wang, G.L. Tan. Mater. Res. Bull., 2011, v.46, p.438.
- [6] T. Tsutaoka, N. Koga. J. Magn. Magn. Mater., 2013, v.325, p.36.
- [7] B.T. Shirk, W.R. Buesssem. J. Appl. Phys., 1969, v.40, p.1294.
- [8] A.C. Камзин, Л.П. Ольховик, В.Л. Розенбаум. ФТТ, 1999, т.41, с.483.
- [9] Ш.Ш.Башкиров, А.Б.Либерман, В.И.Синявский. Магнитная микроструктура ферритов. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1978, 181 с.
- [10] E. Kreber, U. Gonser. Appl. Phys., 1976, v.10, p.175.
- [11] J. Rodriguez-Carvajal. Physica B., 1993, v.192, p.55.
- [12] A.V. Trukhanov, N.T. Dang, S.V. Trukhanov, S.H. Jabarov, I.S. Kazakevich, A.I. Mammadov, R.Z. Mehdiyeva, V.A. Turchenko, R.E. Huseynov. Physics of the Solid State., 2016, v.58(5), P.992-996.
- [13] S.H. Jabarov, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, A.I. Mammadov, V.A. Turchenko, R.Z. Mehdiyeva, R.E. Huseynov. Optoelectronics And Advanced Materials-Rapid Communications. 2015, v.9(3-4), p.468-470.
- [14] R.D. Shannon. Acta Cryst. A., 1976, v.32, p.751.
- [15] W. Pennington. J. Appl. Crystallogr., 1999, v.32, p.1028-1029.
- [16] V.A. Turchenko, A.V. Trukhanov, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, A.M. Balagurov. Crystallography Reports., 2015, v.60(5), p. 629-635.
- [17] X. Obradors, A. Collomb, M. Pernet, D. Samaras, J.C. Joubert. J. of Sol. Stat. Chem., 1985, v.56, p.171-181.

BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ BƏRK MƏHLULLARININ RENTGEN QURULUŞ ANALİZİ

R.E.Huseynov, A.I.Mammadov, R.Z.Mehdieva, S.H.Jabarov,

X-RAY ANALYSIS OF THE SOLID SOLUTIONS BaFe_{12-x}Al_xO₁₉

BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ solid solutions are synthesized and crystal structures of obtained compounds by X-ray diffraction method at room temperature are investigated. It was found that, there is a hexagonal symmetry with *P63/mmc* space group and cell parameters $a \approx 5.8 \text{ \AA}$, $c \approx 23.1 \text{ \AA}$ under normal condition. Atomic coordinates and interatomic distances are determined.

Р.Э.Гусейнов, А.И.Мамедов, Р.З.Мехдиева, С.Г.Джабаров,

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ BaFe_{12-x}Al_xO₁₉

Синтезированы твердые растворы BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ и исследованы кристаллические структуры полученных соединений методом рентгеновской дифракции при комнатной температуре. Установлено, что при нормальных условиях имеют место соединения с гексагональной симметрией пространственной группой *P6₃/mmc* симметрии и параметрами ячейки $a \approx 5.8 \text{ \AA}$, $c \approx 23.1 \text{ \AA}$. Определены координаты атомов и межатомные расстояния.

Qəbul olunma tarixi: 27.02.2017