

BaTiO₃ VƏ BaMnO₃ POLİKRIŞTALLARININ NEYTRON DİFRAKSİYASI İLƏ TƏDQIQI

S.H. CABAROV

*Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr. 131*

BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələrinin kristal quruluşları otaq temperaturunda neytron difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, BaTiO₃ normal şəraitdə, *P4mm* fəza qəfəsli tetraqonal simmetriyaya malikdir. Qəfəs parametrləri: $a=3.9872(4)$ Å, $c = 4.0314(5)$ Å qiymətlərinə uyğundur. BaMnO₃ birləşməsi isə normal şəraitdə, *R-3m* fəza qəfəsli romboedrik simmetriyaya malikdir. Qəfəs parametrləri: $a = 5.6786(3)$ Å, $c = 35.3076(5)$ Å qiymətlərinə uyğundur. Hər bir birləşmə üçün atom koordinatları və atomlararası məsafələr təyin edilmişdir.

Açar sözləri: BaTiO₃, BaMnO₃, kristal quruluş, atom koordinatları, neytron difraksiyası.

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

1. GİRİŞ

BaTiO₃ məlum seqnetoelektrik materiallar arasında ən çox öyrənilən, dielektrik və seqnetoelektrik xassələrinə görə keramika texnologiyaları sənayesində geniş tətbiq edilən seqnetoelektrik materialdır. Barium titanat mürəkkəb fəza çevrilmələri nümayiş etdirən, çoxfunksiyalı maqnit oksididir [1]. BaMnO₃ birləşməsi də aşağı temperaturda ($T_N < 230$ K) antiferromaqnit xassələri göstərən materialdır [2]. BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələrinin hər ikisi ABO₃ ümumi formulu olan perovskit kristal quruluşa malikdirlər. Perovskit quruluşun əsasını BO₆ oktaedrləri təşkil edirlər ki, bu quruluşlu maddələrin fiziki xassələri əsasən BO₆ oktaedrlərinin müəyyən bucaq qədər çevrilmələrindən və atomların ideal mövqelərindən müəyyən qədər sürüşmələrindən asılıdırlar [3]. Perovskitlərdə B atomlarının BO₆ oktaedrlərinin mərkəzindən müəyyən qədər sürüşməsi nəticəsində spontan polyarlaşma əmələ gəlir ki, bu cür maddələrdə seqnetoelektriklik (və ya anti-seqnetoelektriklik) müşahidə edilir (PbTiO₃, NaNbO₃ və s.) [4, 5]. BO₆ oktaedrlərinin mərkəzindən duran B atomları maqnit xassələrinə malik atomlar (Mn, Fe və s.) olduğu zaman perovskitlərdə uzaq maqnit nizamlılığı yaranır ki, bu cür maddələrdə ferromaqnetizm (və ya antiferromaqnetizm) müşahidə edilir (BiMnO₃, YMnO₃ və s.) [6, 7].

Perovskit quruluş nə qədər sadə görünsə də, bu birləşmələrdə baş verən müxtəlif fiziki hadisələri atom səviyyələrində öyrənmək üçün, bu birləşmələrin kristal quruluşlarının, atomlararası məsafələrinin və bucaqlarının dəqiq öyrənilməsi vacibdir. Təqdim edilən işdə, BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələrinin kristal quruluşları neytron difraksiyası ilə tədqiq edilmişdir. Maqnit xassələrinə malik Mn⁴⁺ ionları ilə diamaqnit Ti⁴⁺ ionlarının kristal quruluşlarına və atomlararası məsafələrə təsirləri öyrənilmişdir.

2. TƏCRÜBƏ

Polikristal BaTiO₃ və BaMnO₃ nümunələri standart üsullarla bərkfazlı reaksiya şəklində sintez edilmişdir. Yüksək təmiz BaCO₃, TiO₂ və MnO tozları stexiometrik miqdarda götürülmüş və həvəngdəstədə qarışdırılmışdır. Bu qarışıq, 1320 K-də 24 saat ərzində qızdırılmışdır. Sonra alınmış birləşmə bərk halda sıxılmış və 5 saat açıq havada 1570 K-də təblənmişdir.

Sintez edilmiş BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələrinin toz nümunələri otaq temperaturunda neytron difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Neytron difraksiyası metodu, ənənəvi rentgen və elektron difraksiyasından bir sıra üstünlüklərə malikdir:

- neytronların nüvələrdən səpilməsi hesabına, hətta yüngül element atomlarını (H, Li və s.) belə görmək imkanı,
- elementlərin dövrü cədvəlində qonşu sıra nömrəsi olan atomların biri-birindən seçilməsi və s.

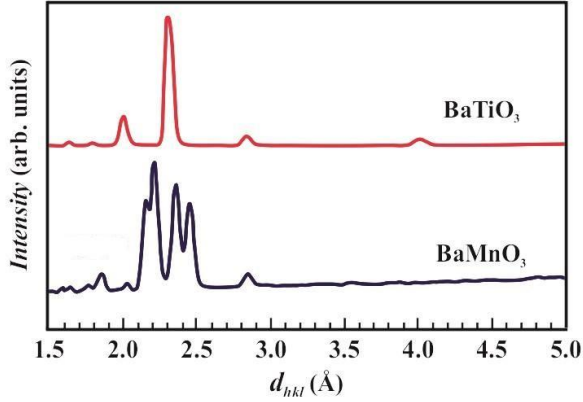
Neytron tədqiqatları İBR-2 impuls reaktorunun (Neytron Fizikası Laboratoriyası, Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutu, Dubna, Rusiya) DN-12 difraktometrində aparılmışdır. Neytron dəstəsi, xüsusi güzgülərdən hazırlanmış neytron kanalı vasitəsilə nümunənin üzərinə salınır. Quruluş məlumatları, alınmış difraksiya xətlərinin dəyişikliyi ilə təyin olunur. Nümunə neytron dəstəsi vasitəsilə şüalandırılır. Nümunədən səpələnən şüa He-dan hazırlanmış qaz detektoru vasitəsilə qeyd edilir. Qeydedici detektorun Breq bucağı $\alpha = 90^\circ$, $d/d = 0.015$ -dir. Spektrlər, 2 saat ərzində qeydə alınmışdır. Alınmış spektrlər çoxkanallı analizatorda saxlanılmışdır və sonradan FullProf proqramı vasitəsilə Ritveld metodu ilə analiz olunmuşdur [8].

3. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ

BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələrinin otaq temperaturunda, normal şəraitdə neytron difraksiyası metodu ilə 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. Barium manqanat isə otaq temperaturunda *R-3m* fəza qruplu romboedrik kristal quruluşa malikdir. Qəfəs parametrləri BaTiO₃ üçün: $a=3.9872(4)$ Å, $c=4.0314(5)$ Å qiymətlərinə, BaMnO₃ üçün: $a=5.6786(3)$ Å, $c = 35.3076(5)$ Å qiymətlərinə uyğundur ki, bu da əvvəlki nəticələrə uyğun gəlir [1, 9]. Hər iki birləşmə üçün atom koordinatları cədvəl 1-də verilmişdir.

BaTiO₃ birləşməsinin kristal quruluşu, PbTiO₃ klassik seqnetoelektrikinin kristal quruluşuna çox uyğun gəlir [10] və perovskit seqnetoelektriklərin tipik quruluşunu əmələ gətirirlər. Bu birləşmələrin kristal quruluşlarında TiO₆ oktaedrləri əsas rol oynayırlar (şəkil 2). Ti atomları

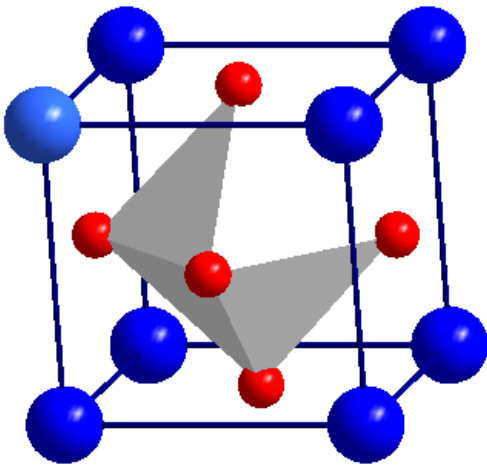
nın oktaedrin mərkəzindən sürüşməsi nəticəsində spontan polyarlaşma əmələ gəlir ki, onun nəticəsində də seqneto-elektrik xassələr yaranır.



Şəkil 1. BaTiO₃ və BaMnO₃ toz nümunələrinin otaq temperaturunda neytron difraksiyası spektrləri.

Cədvəl 1. BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələrinin otaq temperaturunda atom koordinatları.

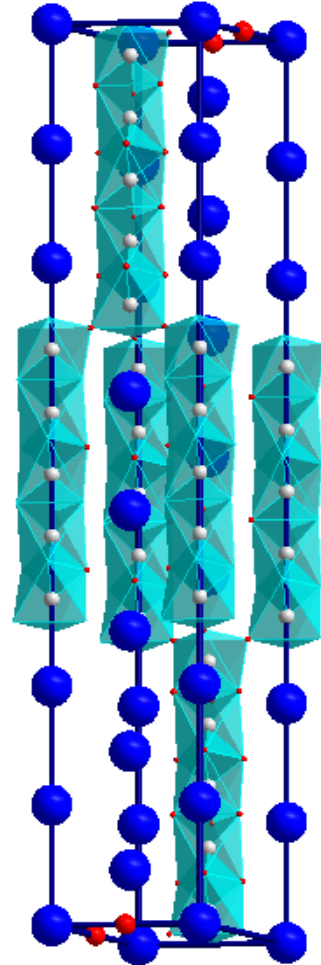
Atom	x	y	Z
BaTiO₃			
Ba	0	0	1
Ti	0.5	0.5	0.5274(4)
O1	0.5	0.5	0.9993(6)
O2	0.5	0	0.5125(2)
BaMnO₃			
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	0.1337(1)
Ba3	0	0	0.2653(1)
Mn1	0	0	0.3618(1)
Mn2	0	0	0.4316(2)
Mn3	0	0	0.5
O1	0.5	0	0
O2	0.1860(2)	-0.1860(2)	0.0642(2)
O3	0.4833(3)	-0.4833(3)	0.1328(2)



Şəkil 2. BaTiO₃ birləşməsinin otaq temperaturunda kristal quruluşu. Ba atomları göy rənglə, O atomları qırmızı rənglə göstərilmişdir. Ti atomları oktaedrin daxilində yerləşirlər.

Cədvəl 2. BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələrinin atomlarının arasındakı məsafələr.

BaTiO₃ birləşməsində atomlararası məsafələr, Å	
Ba – O1	2.819(4) × 4
Ba – O2	2.799(4) × 4
Ba – O2	2.871(2) × 4
Ba – Ti	3.402(7) × 4
Ba – Ti	3.531(3) × 4
Ti – O1	1.902(5) × 1
Ti – O1	2.128(9) × 1
Ti – O2	1.994(5) × 4
BaMnO₃ birləşməsində atomlararası məsafələr, Å	
Mn1 – O1	1.923(2) × 3
Mn1 – O2	1.921(3) × 3
Mn2 – O2	1.883(4) × 3
Mn2 – O3	1.914(5) × 3
Mn3 – O3	1.899(5) × 6
Ba1 – O1	2.839(3) × 6
Ba1 – O2	2.913(5) × 6
Ba2 – O2	3.061(6) × 3
Ba2 – O3	2.844(2) × 6
Ba2 – O3	2.970(5) × 3
Ba3 – O1	2.908(3) × 3
Ba3 – O2	2.849(3) × 6
Ba3 – O3	2.912(5) × 3



Şəkil 3. BaMnO₃ birləşməsinin otaq temperaturunda kristal quruluşu. Ba atomları göy rənglə, O atomları qırmızı rənglə, pentamerlərin daxilində yerləşən Ti atomları isə boz rənglə göstərilmişdir.

Cədvəl 2-də BaTiO₃ birləşməsində atomlararası məsafələrin qiymətləri verilmişdir. Ti və O1 atomlarının arasındakı məsafəyə nəzər salsaq görürük ki, müxtəlif O1 atomları Ti atomundan fərqli məsafələrdə yerləşmişdirlər. Bu, onu göstərir ki, Ti atomları oktaedrin mərkəzində ideal formada yerləşməmişdir və O1 atomlarından birinə tərəf sürüşmüş formadadır. BaMnO₃ kristallarında isə bu mənzərə daha mürəkkəb xarakter alır (şəkil 3). Oktaedrlər birləşərək petraedrlər əmələ gətirdiyinə görə, onların mərkəzlərində duran Mn atomları maqnit nizamlılıqları əmələ gətirirlər. Ona görə də, BaMnO₃ birləşməsi otaq temperaturundan bir qədər aşağı temperaturlarda (~230 K) maqnit xassələrinə malik olurlar [2].

Neytron tədqiqatları göstərdi ki, BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələri ümumi forma (ABO₃) cəhətdən oxşar olsalar da, kristal quruluşlarında çox fərqlənirlər. Onların fiziki xassələrindəki fərqlər də, atom səviyyələrindəki fərqlə bağlı olur. Mn⁴⁺ ionlarının ion radiusu $R_{Mn}=0.54 \text{ \AA}$ və

Ti⁴⁺ ionlarının ion radiusu $R_{Ti}=0.65 \text{ \AA}$ biri-birindən kifayət qədər fərqlənirlər [11]. Bildiyimiz kimi, ion radiuslarının fərqlənməsi, kristal quruluşa birbaşa təsir göstərir.

4. NƏTİCƏ

Beləliklə, toz halında olan BaTiO₃ və BaMnO₃ birləşmələrinin kristal quruluşları otaq temperaturunda neytronoqrafiya ilə öyrənilmişdir. Hər bir nümunənin simmetriyası, qəfəs parametrləri və atom koordinatları müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, Ti⁴⁺ və Mn⁴⁺ ionlarının ion radiuslarının fərqi görə, bu birləşmələrin kristal quruluşlarında böyük fərqlər meydana çıxır. BaMnO₃ kristalları BaTiO₃ kristallarından fərqli simmetriya və qəfəs parametrlərinə malik olmaqla yanaşı, həm də uzaq maqnit nizamlılığının əmələ gəlməsi üçün mühüm hesab olunan petramerlərə malik olurlar.

- [1] С.Г.Джабаров. Усп.Физ.Мет.,2015, т.16, с. 329-352.
- [2] J.Varignon, P.Ghosez. Phys. Rev., В. 2013, v.87, p.140403.
- [3] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах галлоидных соединений ABX₃, Наука, 1981, 262 с.
- [4] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
- [5] Ф. Иона, Д. Шуране. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965, 556 с.
- [6] 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. J. of All. and Comp., 2014, v.585, p.741-747.
- [7] 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.
- [8] J. Rodriguez-Carvajal. Phys., В. 1993, v.192, p.55-69.
- [9] J.J. Adkin, M.A. Hayward. Chem. Mater., 2007, v.19, p.755-762.
- [10] S.G. Jabarov, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, A.V. Belushkin, B.N. Savenko, R.Z. Mextieva, C. Lathe. Phys. of the Sol. Stat., 2011, v. 53, p.2300-2304.
- [11] 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

POLYCRYSTALLINE BaTiO₃ AND BaMnO₃ STUDY BY NEUTRON DIFFRACTION

The crystal structures of BaTiO₃ and BaMnO₃ compounds were studied by neutron diffraction. It is established that BaTiO₃ at normal conditions has tetragonal symmetry with the spatial group P4mm. The value of the lattice parameters: $a=39872(4) \text{ \AA}$, $c=40314(5) \text{ \AA}$ are corresponding. The BaMnO₃ compound at normal conditions has a rhombohedral symmetry with the space group R-3m. The value of the lattice parameters: $a=56786(3) \text{ \AA}$, $c=353076(5) \text{ \AA}$ are corresponding. The coordinate atoms and the interatomic distances for each compound are determined.

С.Г. Джабаров

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ BaTiO₃ И BaMnO₃ МЕТОДОМ НЕЙТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

Методом нейтронной дифракции исследованы кристаллические структуры соединений BaTiO₃ и BaMnO₃. Установлено, что BaTiO₃ при нормальных условиях обладает тетрагональной симметрией с пространственной группой P4mm. Значение параметры решетки: $a = 39872(4) \text{ \AA}$, $c = 40314(5) \text{ \AA}$ соответственны. Соединение BaMnO₃ при нормальных условиях, обладает ромбоэдрической симметрией с пространственной группой R-3m. Значение параметры решетки: $a=56786(3) \text{ \AA}$, $c=353076(5) \text{ \AA}$ соответственны. Определены координаты атомов и межатомные расстояния для каждого соединений.

Qəbul olunma tarixi: 12.04.2017