

BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ HEKSAFERRİTLƏRİNİN DİFERENSİAL TERMİK ANALİZİ**R.E. HÜSEYNOV, Ə.İ. MƏMMƏDOV, S.H. CABAROV, R.Z. MEHDİYEVA,
X.Ə. ƏHMƏDOV***Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutu,
AZ 1143, Bakı şəhəri, H.Cavid pr. 131
r.e.huseynov@gmail.com*

BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ heksaferritinin müxtəlif Al konsentrasiyalarının ($x = 0.1 - 1.2$) diferensial termik və termoqravimetrik analizləri ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu bərk məhlullar 30-950°C temperatur intervalında kristal quruluşlarını saxlayırlar və heç bir faza keçidi baş vermir. Verilən enerji sistem tərəfindən monoton olaraq tam udulur, DTA və TG əyrlərində endo və ekzo effektlər müşahidə edilmir.

Açar sözlər: Heksaferrit, rentgen difraksiyası, diferensial termik analiz.

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

1. GİRİŞ.

Heksaqonal kristal quruluşa malik olan BaFe₁₂O₁₉ birləşməsi, sabit maqnit xassələri göstərən [1] və informasiya daşıyıcı material [2] kimi çox əhəmiyyətli birləşmədir. Lakin, bu birləşmə multiferroik xassələrinə malik material kimi daha maraqlıdır. Multiferroiklərdə iki ferroik xassə: eyni zamanda seqnetoelektrik və ferromaqnit xassələri müşahidə edilir. Bu xassələr həm üçqat birləşmələrdə (BiMnO₃), həm də bərk məhlullarda (BaTi_{1-x}Mn_xO₃) müşahidə edilə bilər [3,4]. Belə materiallar smart materiallar hesab olunurlar və yaddaş elementləri, müxtəlif çeviricilər, sensorlar kimi spintronikada geniş tətbiq edilirlər [5].

Barium heksaferritin əsas fiziki xassələri onun maqnit quruluşu ilə bağlıdır. Fe³⁺ maqnit effektiv kationları, beş fərqli qeyri-ekvivalent kristalloqrafik mövqedə yerləşirlər. Bu ionlar, oksigen atomları ilə birlikdə oktaedrlər (Fe1 - 2a, Fe4 - 4f_{VI}, Fe5 - 12k), pentaedrlər (bipiramidalar) (Fe2 - 2b) və tetraedrlər (Fe3 - 4f_{IV}) əmələ gətirirlər. Küri temperaturundan (740 K) aşağı temperaturalarda 12 Fe³⁺ kationu, bir-birinə antiparalel olan 5 fərqli qəfəsaltı maqnit yaradır: 1·Fe1↑, 2·Fe2↓, 1·Fe3↑, 2·Fe4↓, 6·Fe5↑ [6].

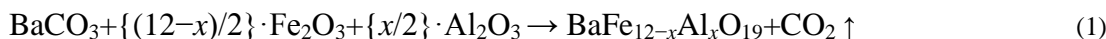
Barium heksaferritin maraqlı obyekt kimi geniş tədqiq edilməsi ilə yanaşı, son zamanlarda onun əsasında

alınmış BaFe_{12-x}Me_xO₁₉ (Me=Ga, In və s.) bərk məhlulları da böyük maraq kəsb edirlər. Bu birləşmələrdə aparılmış tədqiqatlardan görünür ki, Fe³⁺ → Al³⁺ əvəzləmələri $x=1.2$ qiymətinə qədər maqnit nizamlılığı saxlanılır [6].

Tədqim edilən bu işdə, diferensial termik analiz metodu ilə, BaFe₁₂O₁₉ heksaferritində maqnit aktiv olan dəmir ionlarının diamagnetik alüminium ionları ilə geniş konsentrasiya diapazonunda ($x=0.1-1.2$) əvəz edilməsi zamanı baş verən termik hadisələr və kütlə itkiləri öyrənilmişdir.

2. TƏCRÜBƏ.

Tədqiq edilən BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ və 1.2) bərk məhlullarının nümunələri “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 temperatura qədər qızdırılmış və bu temperaturda 6 saat saxlanılmışdır. Son mərhələdə isə açıq havada 1570 K temperaturda 6 saat saxlanılmışdır. Sintezdən sonra nümunələr çox 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 ($\lambda=1.5406\text{Å}$) 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 [7].

Diferensial termik analiz (DTA) və termoqravimetrik analiz (TGA) təcrübələri Almaniya istehsalı olan “STA 449 F3 Jupiter[®]” cihazında yerinə yetirilmişdir. “STA 449 F3 Jupiter[®]” cihazında işçi oblast otaq temperaturundan 1000°C-ə kimi, termik işləmə sürəti 0,001-50°C/dəq, Julabo F25 soyuducu sistemidir. “Proteus Analysis” proqram təminatından istifadə olunaraq kinetik parametrlər təyin olunmuşdur. Yanma məhsullarının sistemdən xaric edilməsi və kondensasiya prosesinin qar-

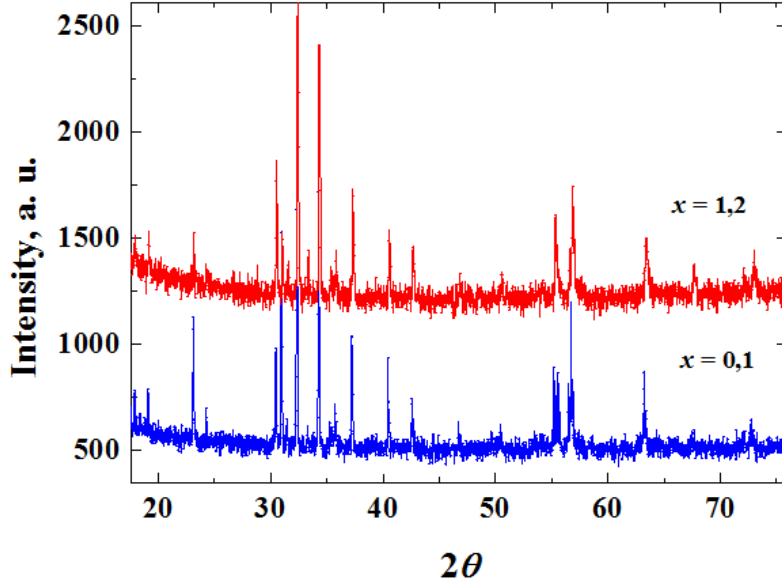
şısının alınması məqsədi ilə arqon təsirsiz qazından istifadə edilmişdir. Standart 160 mq alüminium-oksit əsaslı pəndən istifadə olunmuşdur. Termocüt üzərində yerləşdirilmiş elektron qeydedici vasitəsi nümunə 10⁻⁴q dəqiqliyi ilə nümunənin kütləsi təyin olunur və avtomatik rejimdə qeyd olunur. Proqram təminatı avtomatlaşdırılmış qaydada nümunə ilə dolu pənin kütləsi ilə boş pənin kütlə fərqi təyin edir. Təyin olunmuş kütlə proqram təminatında yaddaşda saxlanılır. Termik spektrlərdə yaranan endo və ekzotermik effektlərin parametrləri “Evaluation” menyusundan istifadə olunmaqla hesablanılır.

3. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

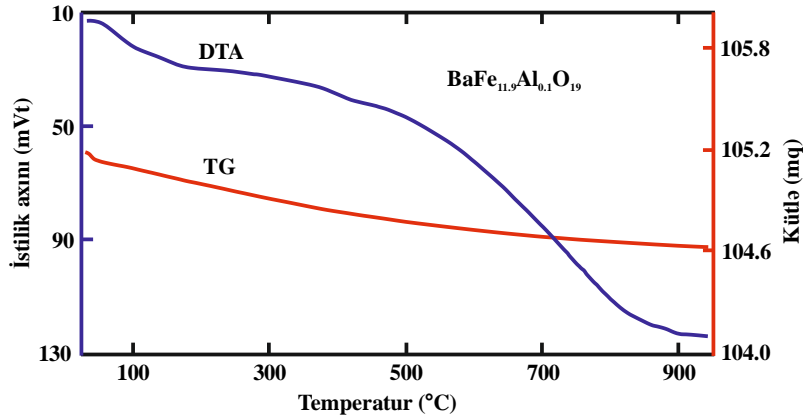
BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ ($x=0.1-1.2$) bərk məhlullarının nümunələri üçün otaq temperaturunda, normal şəraitdə rentgen

difraksiyası metodu ilə alınmış spektrlərin analizi göstərir ki, bu birləşmələrin otaq temperaturunda kristal quruluşları $P6_3mmc$ fəza qruplu heksoqonal quruluşa malikdirlər. Qəfəs parametrləri: $a \approx 5.8 \text{ \AA}$, $c \approx 23.2 \text{ \AA}$ qiymətlərinə uyğundur ki, bu da əvvəlki nəticələrə uyğun gəlir [8]. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ birləşmələrində Al atomları-

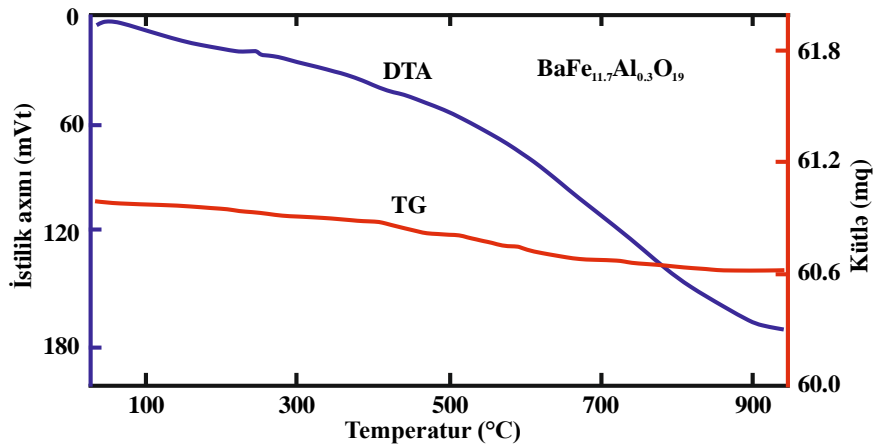
nın (x) konsentrasiyasının artması ilə, difraksiya maksimumlarında sürüşmə baş verir (şəkil 1). Bu sürüşmə, Fe^{3+} ionlarının ($r_{\text{Fe}}=0.645 \text{ \AA}$) Al^{3+} ionlarına ($r_{\text{Al}}=0.535 \text{ \AA}$) nəzərən daha böyük ion radiuslarına malik olması və bunun nəticəsində də qəfəs parametrlərinin konsentrasiyadan asılı olaraq azalması ilə əlaqədar olur [9].



Şəkil 1. $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.1$ və 1.2) nümunələrinin rentgen difraksiyası spektrləri.

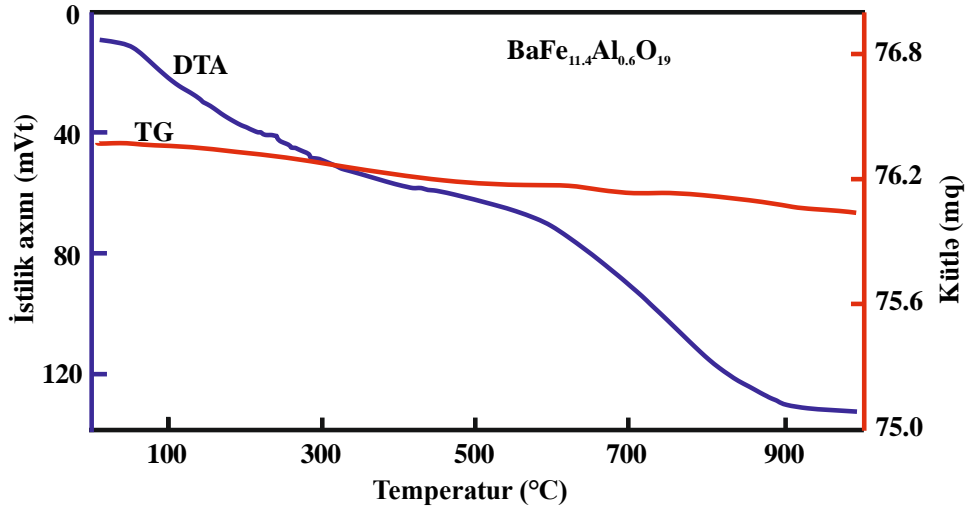


Şəkil 2. $\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19}$ birləşməsinin DTA və TG analizləri.

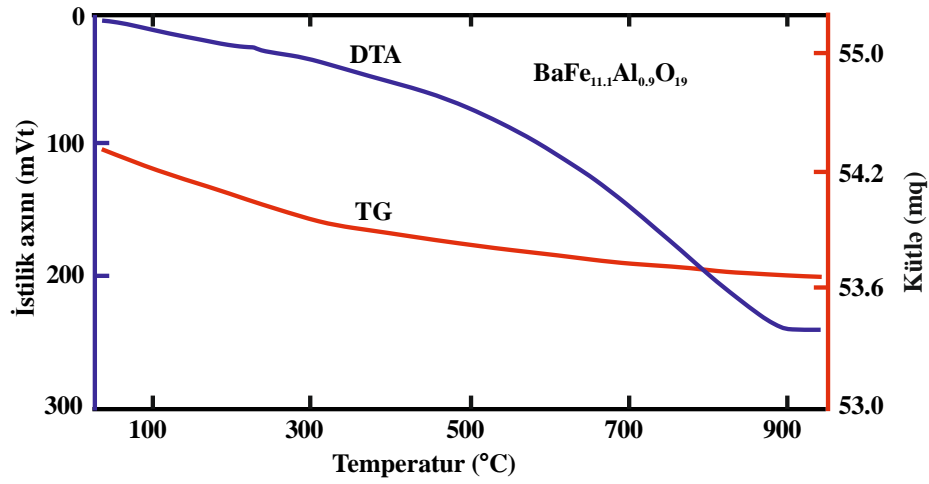


Şəkil 3. $\text{BaFe}_{11.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{19}$ birləşməsinin DTA və TG analizləri.

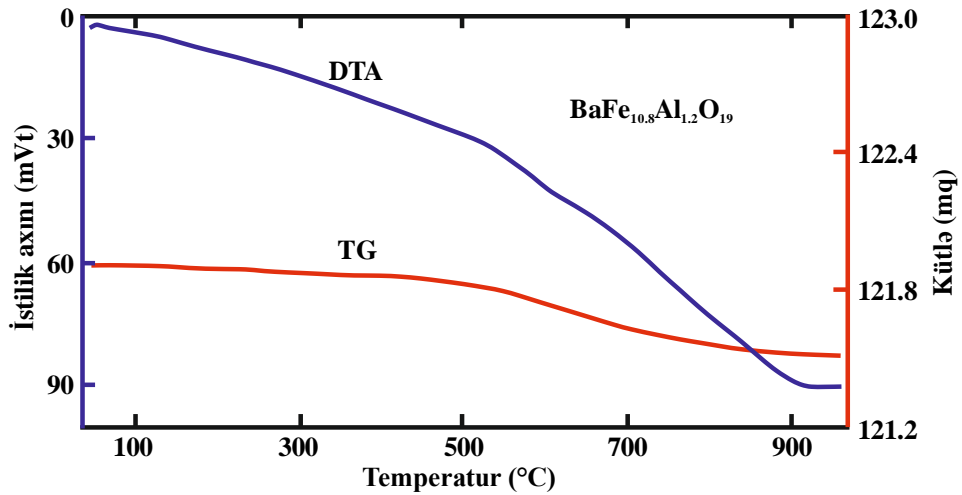
BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ HEKSAFERRİTLƏRİNİN DİFERENSİAL TERMİK ANALİZİ



Şəkil 4. BaFe_{11.4}Al_{0.6}O₁₉ birləşməsinin DTA və TG analizləri.



Şəkil 5. BaFe_{11.1}Al_{0.9}O₁₉ birləşməsinin DTA və TG analizləri.



Şəkil 6. BaFe_{10.8}Al_{1.2}O₁₉ birləşməsinin DTA və TG analizləri.

Başlanğıc kütləsi 105,1 mq olan $x=0,1$ tərkibli nümunənin termik analizindən məlum olmuşdur ki, bu sistemin TG (kütlə) əyrisində 30-950°C temperatur intervalında, nümunənin kütləsində nəzərə çarpacaq qədər dəyişiklik (azalma) müşahidə olunmur (şəkil 2). Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, verilmiş sistem, 950°C-dən daha

böyük temperturda faza keçidinə malikdir. Yüksək temperaturlarda isə, quruluş faza keçidləri deyil, əsasən ərimə və parçalanma kimi hadisələr baş verir. BaFe_{11.9}Al_{0.1}O₁₉ birləşməsində, 30-950°C temperatur intervalında kütlə azalması 0.47% olmuşdur. DTA əyrisində isə heç bir effekt müşahidə olunmur ki, bu da bilavasitə TG əyrisində

effektin olmaması ilə əlaqədardır. DTA əyrisində baş və rən endo və yaxud ekzo effektlər TG (kütlə) əyrisində mütləq müşahidə olunmalıdır. Bizim $x=0.1$ tərkibli nümunədə DTA əyrisində monoton olaraq azalma müşahidə edilir ki, bu da, sistemə verilən enerji selinin fiziki olaraq sistem tərəfindən udulması və enerjinin həmin sistemdə faza keçidi yarada biləcək səviyyəyə çatmamasını göstərir. Sistemə verilən enerji sistem tərəfindən tam udulur, TGA və DTA əyriələrində monoton azalma baş verir, endo və ekzo effektlər müşahidə edilmir. Bu verilənlər sintez edilmiş birləşmələrin geniş temperatur diapazonunda termik dayanıqlığını və eyni fazanın olmasını göstərir.

Digər birləşmələrdə də analogi əyriələr alınmışdır (şəkil 3-6). Enerji udulmalarının və kütlə itkisinin dəyişmə mexanizmi, bütün birləşmələr üçün eyni baş verir. Ən çox kütlə itkisi $BaFe_{11.1}Al_{0.9}O_{19}$ birləşməsində baş vermişdir ki, bu da 1,104% təşkil edir (şəkil 5). DTA əyriələrindən görünür ki, $\sim 500^{\circ}C$ temperaturdan sonra dəyişmə baş verir. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, bu temperaturda ferromaqnit-paramaqnit faza keçidi baş verir. Şəkillərdən gö-

ründüyü kimi, paramaqnit fazada enerji udulması daha böyük sürətlə baş verir.

4. NƏTİCƏ.

Beləliklə, toz halında olan $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x=0.1-1.2$) bərk məhlullarının nümunələri rentgen difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, normal şəraitdə, $P6_3/mmc$ fəza qəfəsləli heksaqonal simmetriyaya malikdir 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.

$30-950^{\circ}C$ temperatur intervalında, $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x=0.1-1.2$) bərk məhlullarının diferensial termik analizləri aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələr yuxarı temperaturda oblastında öz quruluşlarını saxlayırlar. Enerji udulmalarının və kütlə itkilərinin qiymətləri hesablanmış və onların dəyişmə mexanizmləri verilmişdir.

- | | |
|--|--|
| <p>[1] E.Richte, T.J.E. Miller, T.W. Neumann, T.L. Hudson. IEEE Transact. Industry Applications. 1985, v.21, p. 644.</p> <p>[2] Q.A. Pankhurst, R.S. Pollard. J. Phys.: Condens. Matter., 1993, v.5, p.5457.</p> <p>[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. Khiem. J. Alloy Compd., 2014, v.585, p.741.</p> <p>[4] N.T. Dang, D.P. Kozlenko, T.L. Phan, S.E. Kichanov, N.V. Dang, T.D. Thanh, L.H. Khiem, S.H. Jabarov, T.A. Tran, D.B. Vo, B.N. Savenko. J. Elect. Mat., 2016, v. 45, p.2477.</p> | <p>[5] A.K. Звездин, А.П. Пятаков. УФН, 2004, т.174, с. 465.</p> <p>[6] V.A. Turchenko, A.V. Trukhanov, I.A. Bobrikov, S.V. Trukhanov, A.M. Balagurov. Crystallography Reports. 2015, v.60(5), p.629.</p> <p>[7] J. Rodriguez-Carvajal. Physica B., 1993, v.192, p.55.</p> <p>[8] A.V. Trukhanov, N.T. Dang, S.V. Trukhanov, S.H. Jabarov, I.S. Kazakevich, A.I. Mammadov, R.Z. Mekhdiyeva, V.A. Turchenko, R.E. Huseynov. Physics of the Solid State, 2016, v.58(5), p.992.</p> <p>[9] Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко. Вестн. Моск. Ун-та. Сер.2. Химия. 2008, т.49. с.363.</p> |
|--|--|

R.E. Huseynov, A.I. Mammadov, S.H. Jabarov, R.Z. Mehdiyeva, X.A. Ahmedov

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ HEXAFERRITES

Hexaferrites $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ with various concentrations of Al ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, \text{ and } 1.2$) were investigated by differential thermal analysis and thermogravimetric analysis. The investigations of crystal structure of solid solutions in temperature interval $30-950^{\circ}C$ show the absence of any structural phase transition. The energy supplied to the system of solid solutions is completely absorbed by it. Monotonic decrease is observed on the TGA and DTA curves without the appearance of endo- and exo-effects.

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

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ГЕКСАФЕРРИТОВ

Методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализа исследованы гексаферриты $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ с различными концентрациями Al ($x = 0.1, 0.3, 0.6, 0.9$ и 1.2). Исследования кристаллической структуры твердых растворов в температурном диапазоне $30-950^{\circ}C$ показали отсутствие каких-либо структурных фазовых переходов. Энергия, подаваемая в систему твердых растворов полностью поглощается. На кривых TGA и DTA наблюдается монотонное уменьшение без проявления эндо- и экзо-эффектов.

Qəbul olunma tarixi: 06.06.2017