

YÜKSƏK TƏZYİQLƏRDƏ $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ BİRLƏŞMƏSİNDƏ QURULUŞ FAZA KEÇİDLƏRİ

S.H. CABAROV

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

Ovuntu halında hazırlanmış $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ birləşməsinin quruluş xassələri $P = 0-3.6$ GPa təzyiq intervalında neytron difraksiyası, $P = 4-30.3$ GPa təzyiq intervalında rentgen difraksiyası və $P = 0-36.46$ GPa təzyiq intervalında Raman spektroskopiyası metodu ilə kompleks şəkildə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, BaTiO_3 normal şəraitdə, P4mm fəza qruplu tetraqonal simmetriyaya malikdir. Yüksək təzyiqin təsiri ilə $P \approx 19$ GPa-da tetraqonal-kubik faza keçidi baş verir və Pm-3m fəza quruluşlu kubik faza formalaşır.

Açar sözlər: Neytron difraksiyası, rentgen difraksiyası, Raman spektroskopiyası, yüksək təzyiq.

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

1. GİRİŞ.

Perovskit kristal quruluşa malik olan BaTiO_3 və onun əsasında alınmış bərk məhlullar seqnetoelektrik materiallar arasında ən çox öyrənilən birləşmədir [1,2]. Barium titanat əsasında alınmış multiferroik birləşmələr daha çox tədqiq edilməyə başlamışdır. Ti atomlarını Fe, Co, Mn kimi maqnit xassələrinə malik olan element atomları ilə qismən əvəzləmələr aparıldığı zaman, seqnetoelektrikliklə yanaşı həm də maqnit xassələr meydana çıxır ki, bu tip birləşmələr müasir elektronikada və spintronikada mühüm materiallar hesab olunurlar [3]. $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ bərk məhlullarının polikristal nümunələrinin neytron difraksiyası tədqiqatları göstərir ki, Mn atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq bu birləşmələrdə aşağı temperatur oblastında uzaq maqnit nizamlılığı yaranır və anti-ferromaqnit xassələri müşahidə edilir [4].

Son zamanlarda ovuntu halında olan Ti atomlarının Fe atomları ilə qismən əvəzlənməsi yolu ilə $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ bərk məhlulları sintez edilmiş, onların kristal quruluşları və səth morfoloqiyaları öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu birləşmələrdə x konsentrasiyanın 0.08 qiymətindən başlayaraq kristal quruluşda əsaslı dəyişmələr müşahidə edilir. Lakin, səth morfoloqiyasında və ovuntu dənələrinin ölçülərində əsaslı dəyişikliklər $x = 0.1$ qiymətindən sonra baş verir [5]. Bu kristalların kristal quruluşları və ölçü effektləri kifayət qədər ətraflı öyrənilməsinə baxmayaraq, temperatur və təzyirin təsiri ilə kristal quruluşda baş verən dəyişikliklər kifayət qədər dəqiq öyrənilməmişdir.

Təqdim edilən işdə, $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ birləşməsinin kristal quruluşuna və atom dinamikasına yüksək təzyiqin təsiri öyrənilmişdir. Quruluş xassələri $P = 0-3.6$ GPa təzyiq intervalında neytron difraksiyası və $P = 4-30.3$ GPa təzyiq intervalında rentgen difraksiyası, atom dinamikası isə $P = 0-36.46$ GPa təzyiq intervalında Raman spektroskopiyası ilə öyrənilmişdir.

2. TƏCRÜBƏ.

$\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ birləşməsi standart metodla 24 saat ərzində 1050°C temperaturda BaCO_3 , TiO_2 və Fe_2O_3 oksidlərindən sintez edilmişdir. Alınmış nümunələr 5 saat ərzində 1300°C temperaturda saxlanılmışdır.

Sintez edilmiş birləşmələrin toz nümunələri otaq temperaturunda $P = 0-3.6$ GPa təzyiq intervalında 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 üzünə salınır. Quruluş məlumatları, alınmış difraksiya xətlərinin dəyişikliyi ilə təyin olunur. Nümunə neytron dəstəsi vasitəsilə şüalandırılır. Nümunədən səpilən şüa heliumdan hazırlanmış qaz detektoru vasitəsilə qeyd edilir. Qeydedici detektorun Breq bucağı $\alpha = 90^\circ$, $\Delta d/d = 0.015$ -dir. Yüksək təzyiqlər almaq üçün safir zindanlarından istifadə edilmişdir. Spektrlər, 2 saat ərzində qeydə alınmışdır. Alınmış spektrlər çoxkanallı analizatorda saxlanılmış və sonradan Full-Prof proqramı vasitəsilə Ritveld metodu ilə analiz olunmuşdur [6].

Şinxrotron şüalandırma metodu ilə $P = 4-30.3$ GPa təzyiq intervalında rentgen difraksiyası eksperimentləri, PETRA-III mənbəyinin P02.2 kanalında (DESY, Hamburg, Almaniya) yerinə yetirilmişdir. PETRA-III mənbəyində aparılan tədqiqatlar zamanı yüksək təzyiqlərin alınması üçün 250 mkm-lik almaz zindanlardan istifadə edilmişdir. Almaz zindanların arasında nümunələrin yerləşdirilməsi üçün Re qasketdən istifadə edilmişdir. Qasketin 125 mkm-lik hissəsində 30 mkm-lik nümunə yerləşdirilmişdir. Təzyiqin qiymətini təyin etmək üçün, nümunənin yanında 10 mkm-lik yaqut kristalı yerləşdirilmişdir. Təzyiqin qiyməti yaqutun lüminessensiya xətlərinə nəzərən 0.005 GPa dəqiqliyi ilə təyin edilmişdir. Almaz zindandan ibarət olan təzyiq kamerasında hidrostatikani təmin etmək üçün, Ne qazından istifadə edilmişdir.

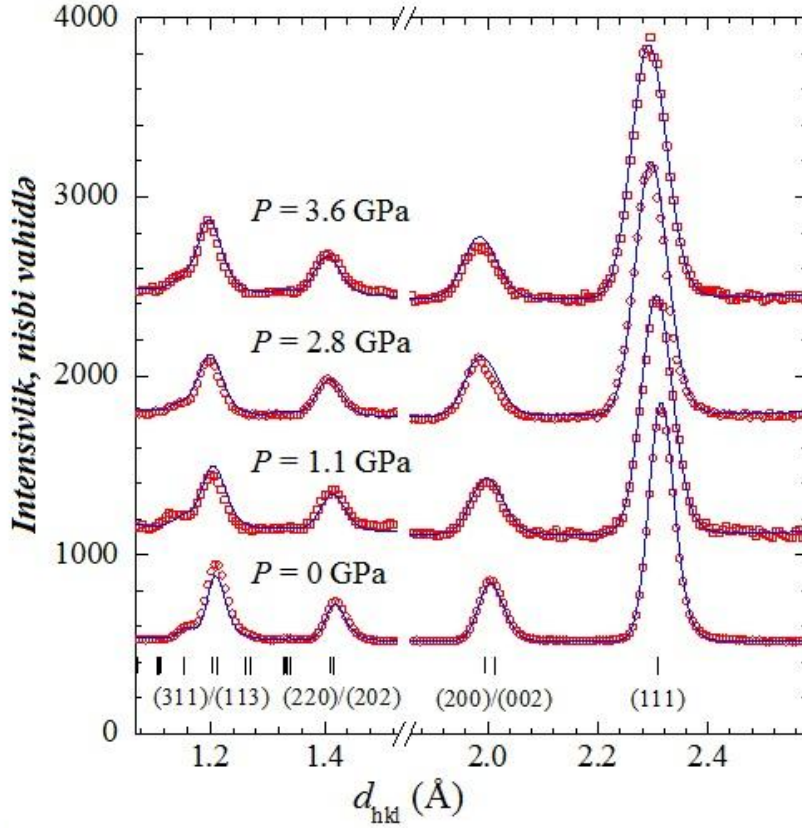
Raman spektrləri $P = 0-36.46$ GPa təzyiq intervalında LabRam spektrometrində (632 nm dalğa uzunluqlu NeHe lazeri) ölçülmüşdür. Raman tədqiqatları zamanı yüksək təzyiqlərin alınması üçün almaz zindanlardan istifadə edilmişdir.

3. NƏTİCƏLƏRİN MÜZAKİRƏSİ.

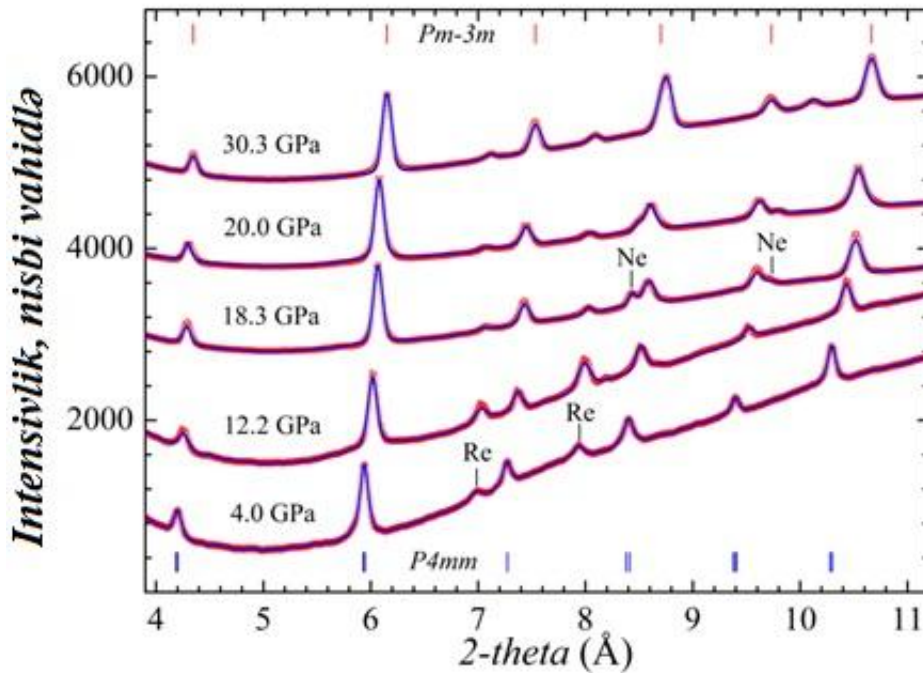
Şəkil 1-də $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ polikristallarının safir zindanlar vasitəsilə alınmış yüksək təzyiqlər oblastında tədqiq edilmiş neytron difraksiyası spektrləri göstərilmişdir. Alınmış spektrlərin Ritveld metodu ilə analiz edilməsi

göstərmişdir ki, normal şəraitdə bu birləşmənin kristal quruluşu $P4mm$ fəza qruplu tetraqonal simmetriyaya uyğun gəlir. 0 - 3.6 GPa təzyiq intervalında heç bir faza keçidi baş verməmişdir. Bu nəticə, digər oxşar birləşmələr üçün olan nəticələrdən kəskin şəkildə fərqlənir. $BaTiO_3$ klassik perovskit birləşməsində $P \approx 2$ GPa təzyiqdə tetraqonal-kubik faza keçidi müşahidə edilmişdir [7]. Göründüyü ki,

$BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ kristallarında tetraqonal-kubik faza keçidini müşahidə etmək üçün $P = 3.6$ GPa-dan daha yüksək təzyiqlərdə quruluş tədqiqatlarına ehtiyac vardır. Ona görə də, almaz zindanlar vasitəsilə sinxrotron şüalandırma metodu ilə yüksək intensivlikli rentgen difraksiyası tədqiqatları yerinə yetirilmişdir.



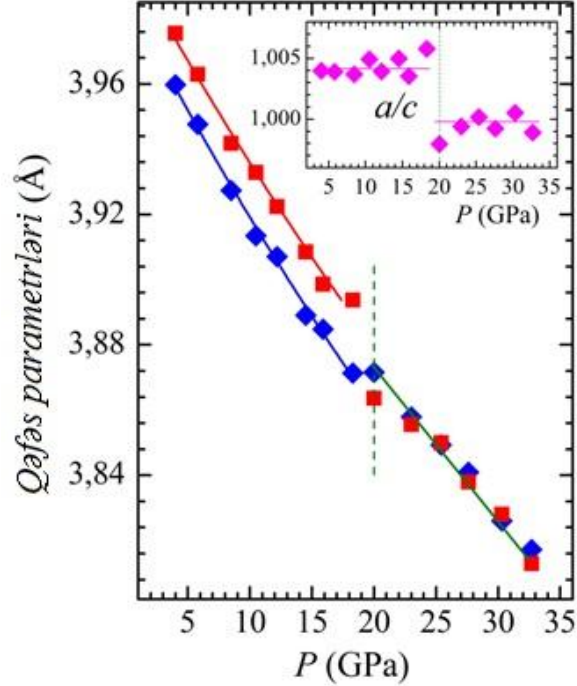
Şəkil 1. $BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ birləşməsinin yüksək təzyiqlər oblastında neytron difraksiyası spektrləri.



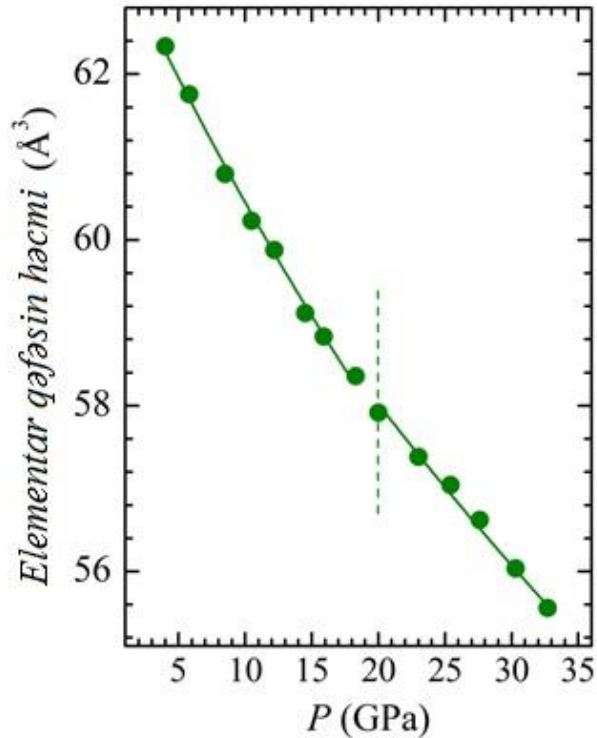
Şəkil 2. $BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O_3$ birləşməsinin yüksək təzyiqlər oblastında rentgen difraksiyası metodu ilə alınmış spektrləri.

$\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ birləşməsinin $P = 4\text{-}32.7$ GPa təzyiqlər oblastında alınmış rentgen difraksiyası spektrləri şəkil 2-də göstərilmişdir. Rentgen quruluş analizlərindən məlumdur ki, kubik quruluşlarda müşahidə edilən maksimumlar, tetraqonal quruluşa faza keçidi zamanı qəşaləşirlər. Yüksək təzyiqlər oblastında quruluş tədqiqatları zamanı bəzən maksimumlar birləşərək genişlənmiş piklər əmələ gətirirlər. Belə quruluşları analiz etmək üçün bir neçə metoddan istifadə edirlər. Ən çox istifadə edilən metod, difraksiya mənzərələrində alınmış maksimumların

yarım hündürlükdə eninin təzyiqliq asılılığının analiz edilməsidir. Digər metod isə, bütün spektrləri aşağı simmetriyalı quruluş fazasına uyğun analiz edib, alınmış qəfəs parametrlərinin təzyiqdən asılı olaraq dəyişmə mexanizmidir. $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ birləşməsinin yüksək təzyiqlərdə alınmış rentgen spektrlərinin maksimumlarının yarımhündürlükdə enlərinin kifayət qədər fərqlənmədiklərinə görə (şəkil 2), faza keçidləri ikinci metodla araşdırılmışdır.



Şəkil 3. $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ birləşməsinin qəfəs parametrlərinin və tetraqonal təhrif olunmanın təzyiqliq asılılıqları.



Şəkil 4. $\text{BaTi}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_3$ birləşməsinin elementar qəfəsinin həcmi təzyiqliq asılılıqları.

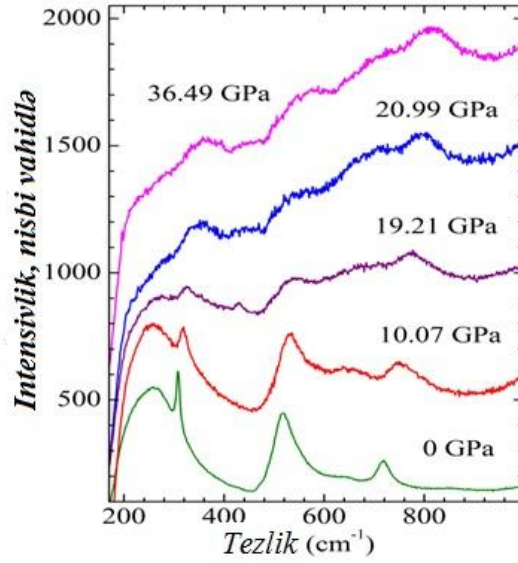
Difraksiya spektrlərinin hamısı P4mm tetraqonal fazaya uyğun analiz edilmiş, qəfəs parametrlərinin və c/a tetraqonal təhrif olunmanın təzyiç asılılıqları alınmışdır. Şəkil 3-dən görünür ki, $P \approx 19$ GPa təzyiqdə c/a tetraqonal təhrif olunmanın qiyməti vahidə yaxınlaşmışdır. a və c qəfəs parametrlərinin qiymətlərində də yaxınlaşma baş vermişdir. Bu faktlar bizə deməyə imkan verir ki, $P_{cr} \approx 19$ GPa yüksək təzyiqdə P4mm tetraqonal simmetriyalı kristal quruluşdan, Pm-3m kubik simmetriyalı kristal quruluşa faza keçidi baş vermişdir.

Otaq temperaturunda BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ birləşməsinin qəfəs parametrlərinin və elementar qəfəsin nisbi həcmnin təzyiqdən asılılıqları şəkil 4-də verilmişdir.

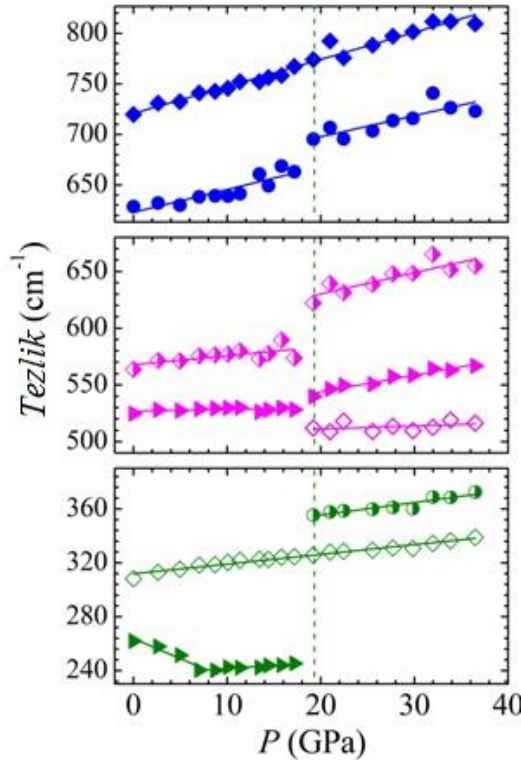
BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ polikristallarının həcmi sıxılması Berç-Murnaqaan tənliyi ilə öyrənilmişdir:

$$P = \frac{3}{2}B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3})\left[1 + \frac{3}{4}(B' - 4)(x^{-2/3} - 1)\right],$$

burada $x = (V/V_0)$ – nisbi həcmnin dəyişməsi, V_0 – elementar qəfəsin $P = 0$ GPa təzyiqdə qiyməti, B_0 və B' – empirik parametrlərdir, fiziki mənaları: $B_0 = V(dP/dV)_T$ hərtərəfli sıxılma modulu və $B' = (dB_0/dP)_T$ onun təzyiç görə birinci tərtib törəməsidir. Təcrübədən alınmış nəticələrə görə (şəkil 3.18) tetraqonal faza üçün: $B_0 = 121(3)$ GPa və $B' = 4.0(5)$ qiymətlərinə, kubik faza üçün: $B_0 = 147(8)$ GPa və $B' = 4.0(5)$ qiymətlərinə uyğundur.



Şəkil 5. BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ birləşməsinin yüksək təzyiqlər oblastında Raman spektrləri.



Şəkil 6. BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ birləşməsinin rəqs modalalarının təzyiç asılılıqları.

Yerdəyişmə tip seqnetoelektriklərin atom dinamika-sını öyrənmək üçün çox zaman infraqırmızı spektroskopi-yadan və ya Raman spektroskopiyasından istifadə edilir. Yüksək təzyiqlərdə atom dinamikası tədqiqatları apar-maq üçün Raman spektroskopiyası daha uyğundur. BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ birləşməsində $P \approx 19$ GPa təzyiqdə alın-mış tetraqonal-kubik faza keçidini dəqiqləşdirmək məqsə-diylə, almaz zindanlarda Raman spektroskopiyası metodu ilə $P = 0-36.49$ GPa təzyiq oblastında atom dinamikası tədqiqatları aparılmışdır. Otaq temperaturunda yüksək tezliklərdə alınmış Raman spektrləri şəkil 5-də ve-rilmişdir.

Normal şəraitdə alınmış Raman spektrlərində altı müxtəlif tezlik modası müşahidə edilmişdir: $\nu_1 = 261$, $\nu_2 = 309$, $\nu_3 = 524$, $\nu_4 = 565$, $\nu_5 = 629$ və $\nu_6 = 723$ sm⁻¹. Şə-kil 6-da rəqs modalarının tezliklərinin təzyiq asılılıqları verilmişdir. Asılılıqlardan görünür ki, $\nu_3 = 524$ sm⁻¹ tezlik-lərdə baş verən rəqslər $P = 19$ GPa təzyiqdə iki fərqli tez-liklərdə davam etmişdir. $\nu_2 = 309$ və $\nu_6 = 723$ sm⁻¹ tezlik modalarından başqa, digər bütün rəqs modalarında bu fa-za keçidi öz təsirini göstərir. Faza keçidindən sonra $\nu_2 = 352$ və $\nu_3 = 511$ sm⁻¹ tezliklərində iki yeni rəqs modası müşahidə edilmişdir.

Göründüyü kimi, BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ birləşməsi üçün Raman spektroskopiyası ilə aparılmış atom dinamikası tədqiqatlarının nəticələri də rentgen difraksiyası ilə aparılmış quruluş tədqiqatlarının nəticələrini təsdiq et-mişdir. Kompleks şəkildə yerinə yetirilmiş Raman spek-troskopiyası, neytron və rentgen difraksiyası tədqiqatları-nın nəticələri, bizə deməyə imkan verir ki, BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ perovskit birləşməsində $P \approx 19$ GPa təz-yiqdə P4 mm fəza qruplu tetraqonal fazadan, Pm-3m fəza qruplu kubik fazaya quruluş faza keçidi baş verir.

4. NƏTİCƏ.

Yüksək təzyiqlər oblastında, ovuntu halında olan BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ birləşməsinin quruluş xassələri atom dinamikası tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksək təzyiqin təsiri ilə $P \approx 19$ GPa-da tetraqonal-kubik faza keçidi baş verir. Qəfəs parametrlərinin, elementar qə-fəsin həcmnin və atomların rəqs modalarının tezliklərinin təzyiqdən asılılıqları alınmışdır. Berç-Murnaqaq tənliyi həll edilmiş, hərtərəfli sıxılma modulu təyin edilmişdir.

- | | |
|--|--|
| <p>[1] <i>M. Лайнс, А. Гласс.</i> Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.:Мир, 1981. 736 с.</p> <p>[2] <i>Ф. Иона, Д. Ширане.</i> Сегнетоэлектрические кристаллы. М.:Мир, 1965. 556 с.</p> <p>[3] <i>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.</i> J. of All. and Comp., 2014, v.585, p.741-747.</p> <p>[4] <i>N.T. Dang, D.P. Kozlenko, T.L. Phan, S.F. Kichanov, N.V. Dang, T.D. Thanh, L.H. Khiem,</i></p> | <p><i>S.H. Jabarov, T.A. Tran, B. VoD, B.N. Savenko.</i> J. of Elec. Mat., 2016, v.45, p.2477-2483.</p> <p>[5] <i>S.H. Cabarov, Ə.İ. Məmmədov, R.Z. Mehdiyeva, R.E. Hüseynov, B. Baykulovİ.</i> AJP Fizika, 2017, v.XXIII, №4, p.20-23.</p> <p>[6] <i>D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, S. Lee, J.G. Park, V.P. Glazkov, B.N. Savenko.</i> JETP letters, 2005, v.82, p.193-197.</p> <p>[7] <i>S.H. Jabarov, A.I. Mammadov, A.V. Trukhanov.</i> Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 11, 2017, p.223-225.</p> |
|--|--|

S.H. Jabarov

STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS OF THE COMPOUND BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ at HIGH PRESSURES

The structural properties of the compound prepared in the powdery BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ are studied by neutron diffraction in the pressure range $P = 0-3.6$ GPa, X-ray diffraction in the pressure range $P = 4-30.3$ GPa and Raman spectroscopy in the pressure range $P = 0-36.46$ GPa. It is established that BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ has a tetragonal symmetry with the spatial group P4mm in ambient conditions. The tetragonal cubic phase transition takes place under high pressure at $P \approx 19$ GPa and cubic phase with a spatial group Pm-3m forms.

С.Г. Джабаров

СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СОЕДИНЕНИЕ BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Структурные свойства соединения приготовленные в порошкообразном виде BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ исследовались нейтронной дифракции в интервале давления $P = 0-3.6$ ГПа, рентгеновский дифракции в интервале давления $P = 4-30.3$ ГПа и рамановской спектроскопии в интервале давления $P = 0-36.46$ ГПа. Установлено, что при нормальных условиях BaTi_{0.99}Fe_{0.01}O₃ имеет тетрагональную симметрию с пространственной группой P4mm. Под воздействием высокого давления при $P \approx 19$ ГПа происходит тетрагональный-кубический фазовый переход, и образуется кубическая фаза с пространственной группой Pm-3m.

Qəbul olunma tarixi: 09.03.2018