



BDU
1919

BAKİ UNİVERSİTETİNİN
XƏVƏRLƏRİ
ВЕСТНИК **NEWS**
БАКИНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА OF BAKU UNIVERSITY

FİZİKA-RİYAZİYYAT
elmləri seriyası

серия
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

series of
PHYSICO-MATHEMATICAL SCIENCES

1
2018

UOT 538.981

PEROVSKİT BİRLƏŞMƏLƏRİN KRİSTAL VƏ MAQNİT QURULUŞLARI

S.H.CABAROV
AMEA, Fizika İnstitutu
sakin@jinr.ru

BaTiO₃ klassik seqnetoelektriki əsasında perovskit tip seqnetoelektriklərin kristal quruluşları təqdim edilmişdir. Bu birləşmədə Ti atomlarının Mn atomları ilə qismən əvəz edilməsi zamanı magnit xassələrinin əmələ gəlmə mexanizmi müəyyən edilmişdir. BaTi_{1-x}Mn_xO₃ bərk məhlullarında müxtəlif fazaların kristal quruluşları, qəfəs parametrləri, atom koordinatları, atomlararası məsafələr tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: BaTiO₃, kristal quruluş, seqnetoelektrik

Perovskit kristal quruluş ilk dəfə CaTiO₃ mineralında aşkar olunmuşdur və ABO₃ ümumi formada xarakterizə edilir. Burada, A – bir, iki və ya üçvalentli metal, B – uyğun olaraq beş, dörd və ya üçvalentli (A⁺¹B⁺⁵O₃, A⁺²B⁺⁴O₃, A⁺³B⁺³O₃) metaldir. Paraelektrik fazada əsasən kubik kristal quruluşa malik olurlar: kubun düyünlərində və mərkəzində metal atomları dururlar, oksigen atomları isə mərkəzdəki metal atomu ətrafında oktaedr əmələ gətirirlər.

Eyni fazada seqnetoelektrik və maqnit xassələrinə malik olan birləşmələr multiferroiklər adlanırlar [1]. Materialların eyni fazada bir neçə funksiyanı özündə saxlaması, komponentlərin azalmasına, sıxlığın artmasına və istifadə edilən cihazlarda əməliyyatların sürətlərinin artmasına səbəb olur. Seqnetoelektrikliyin və maqnetizmin eyni bir materialda mövcud olması, maqnit sahəsinin təsiri ilə seqnetoelektrik polyarlaşmasının alınmasına və əksinə, elektrik sahəsində maqnetizmin manipulyasiyasına imkan verən çoxfunksiyalı qurğuların istehsal edilməsinə şərait yaradır [2-4]. Multiferroikliyin mövcud olması ilk dəfə XIX əsrin son onilliyində Pier Kuri tərəfindən verilmişdir [5]. İlk dəfə multiferroik 1950-ci ildə Smolenski və başqaları tərəfindən sintez edilmişdir [6]. Lakin seqnetoelektrikliyin və maqnetizmin təbiətinin fərqliliyinə görə maqnetoelektrik effektin zəif olmasına görə, XXI əsrə qədər multiferroiklik az öyrənilmişdir. Bu çatışmazlıqlar onların texniki tətbiqlərinə çətinliklər törədir [7, 8].

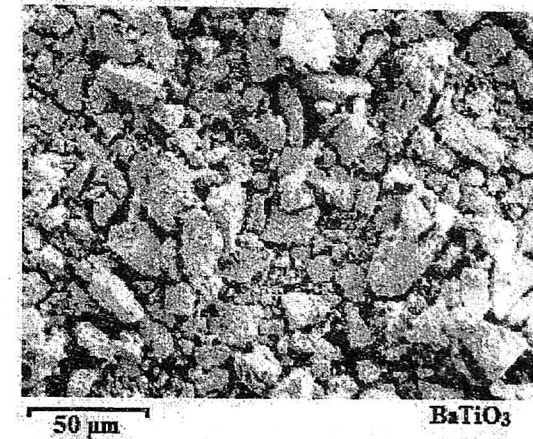
Son zamanlarda barium titanat əsasında alınmış multiferroik birləşmələr daha çox tədqiq edilməyə başlanılmışdır. Ti atomlarını Fe, Co, Mn kimi maqnit

xassələrinə malik olan element atomları ilə əvəz etdikcə, bu seqnetoelektrik birləşmədə həm də maqnit xassələri almaq mümkündür ki, bu tip birləşmələr müasir elektronikada və spintronikada mühüm materiallar hesab olunurlar [3]. BaTi_{1-x}Mn_xO₃ bərk məhlullarının polikristal nümunələrinin neytron difraksiyası tədqiqatları göstərir ki, konsentrasiyasının $0 \leq x \leq 0.5$ intervalında bu birləşmələrdə maqnit xassələri müşahidə edilmir [4]. Lakin, Mn atomlarının konsentrasiyasının sonrakı artımı zamanı aşağı temperaturda uzaq maqnit nizamlılığı yaranır və antiferromaqnit xassələri müşahidə edilir [4].

Təqdim edilən bu işdə, BaTiO₃ birləşməsi əsasında alınmış BaTi_{1-x}Mn_xO₃ bərk məhlullarının kristal quruluşları və bu birləşmələrdə maqnetizmin əmələgəlmə xüsusiyyətləri araşdırılmışdır.

BaTiO₃ birləşməsinin kristal quruluşu

Barium titanat, hazırda ən çox öyrənilmiş seqnetoelektrik materiallardan biridir. Digər məlum seqnetoelektriklərlə müqaisədə bu birləşmə çox sadə kristal quruluşa malikdir və bu da imkan verir ki, bir çox fiziki xassələri quruluş baxımından izah etmək üçün, BaTiO₃-dan model kimi istifadə edək. Ona görə də bu birləşmə həm monokristal şəkilində, həm də keramika kimi uzun illərdir ki, ətraflı tədqiq edilməkdədir. BaTiO₃ birləşməsinin polikristallarının keramika nümunələrinin skanedici elektron mikroskopunda alınmış səth morfologiyası şəkil 1-də verilmişdir.



Şəkl. 1. Barium titanat birləşməsinin ovuntu halında nümunələrinin morfologiyası.

$T_C > 403$ K temperaturalarda BaTiO₃ kubik simmetriyada $Pm\bar{3}m$ fəza qruplu perovskit quruluşa malikdir, qəfəs parametrlərinin qiymətləri: $a = b = c = 4.009$ Å-dir. Bu kristal quruluşda bütün atomlar öz ideal mövqələrində yerləşirlər: Pb : (0, 0, 0); Ti : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$); 3O : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Kristal quruluşu düzgün təsvir etmək üçün, bir neçə metoddan istifadə

edirlər. Bunlardan biri odur ki, mərkəzində Ti atomları olan oktaedrlərə baxırlar və kubik simmetriyada onlar ideal halda olurlar Ti – O arasındakı məsafələrin hamısı bir-birlərinə bərabər olurlar. Digər metodu isə müstəvi kəsik şəklində təsvir etmək olur. Kubik simmetriyada müstəvi kəsikdə O2 və Ti atomları eyni mövqedə yerləşirlər.

$T < T_C$ temperaturlarda atomlarda öz əvvəlki mövqələrindən sürüşmə baş verir və ideal perovskit quruluşdan təhrif olunma başlayır. Belə quruluşda atom koordinatları δz_{Ti} , δz_{O1} və δz_{O2} parametrlərindən asılı olurlar. Öz mövqələrindən sürüşmüş halda atom koordinatları belə olurlar: Pb : (0, 0, 0); Ti : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$) və O_I : ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, δz_{O1}), 2O_{II} : ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{O2}$). Müstəvi kəsikdə O2 və Ti atomlarının mövqələri üst-üstə düşürlər. Koordinatların δz qədər dəyişməsi nəticəsində bu birləşmədə polyarizasiya əmələ gəlir və ona görə də bu faza seqnetoelektrik faza adlanır. Bu halda, BaTiO₃ P4mm fəza qruplu tetragonal simmetriyaya malik olur və qəfəs parametrlərinin qiymətləri $a = b = 3.992 \text{ \AA}$, $c = 4.035 \text{ \AA}$ -dir. $T = 263 \text{ K}$ -də barium titanatda daha aşağı simmetriyalı ortorombik simmetriyalı A2mm fəza qrupuna malik fazaya quruluş faza keçidi baş verir. Atom koordinatları: 2Ba:(0, 0, 0), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$); 2Ti:($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{Ti}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, δz_{Ti}); 2O_I:(0, 0, $\frac{1}{2} + \delta z_{O1}$), (0, $\frac{1}{2}$, δz_{O1}); 4O₂:($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} + \delta y_{O2}$, $\frac{1}{4} + \delta z_{O2}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} + \delta y_{O2}$, $\frac{3}{4} + \delta z_{O2}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4} - \delta y_{O2}$, $\frac{1}{4} + \delta z_{O2}$), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4} - \delta y_{O2}$, $\frac{3}{4} + \delta z_{O2}$) qiymətlərinə malik olurlar.

Mn əlavə edilmiş BaTiO₃ kristallarında polimorfizm

BaTiO₃ birləşməsində Ti atomlarının Mn atomları ilə qismən əvəz edilmiş və alınmış birləşmələrin kristal quruluşları neytron difraksiyası metodu ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, BaTi_{1-x}Mn_xO₃ $x \leq 0.01$ nümunələri üçün difraksiya piklərinin mövqələri P4mm tetragonal kristal quruluşu uyğun gəlir. Neytron toz difraksiyası spektrlərindən Ritveld metodu ilə tetragonal faza üçün alınmış qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələr cədvəl 1-də verilmişdir [1].

Bildiyimiz kimi, BaTi_{1-x}Mn_xO₃ kristallarının tetragonal quruluşu həcmi üçölçülü Ti/MnO₆ tetraedrlərindən təşkil olunmuşdur. Ba ionları oktaedrlərin arasında yerləşirlər. Ti/Mn ionları isə oksigen oktaedrinin mərkəzindən sürüşmüş formada yerləşirlər ki, bunun nəticəsində də spontan polyarlaşma baş verir. İon sürüşməsinin əmələ gətirdiyi spontan polyarlaşmanın hesablanmış qiyməti, $x = 0$ və 0.01 qiymətləri üçün 0.25(3) və 0.20(3) C/m² qiymətlərinə uyğun gəlir. Spontan spolyarlaşmanın qiymətinin azalması, Mn atomlarının əlavə edilməsi ilə tetragonal polyar fazanın dəyişməsi hesabına baş verir. Ola bilər ki, bu, 3d metalı ilə 2p oksigeninin hibridləşməsi nəticəsində perovskit oksidlərdə mövcud olan seqnetoelektriklikdir. Effektiv olması üçün, boş orbitalların tutulmasında keçid metallardan istifadə edilir [2-4]. Boş olmayan 3d vəziyyətindəki Ti ionları Mn ionları ilə əvəz edildikdə 2p-3d hibridləşməsi

zəifləyir, uyğun olaraq ionların mərkəzdən sürüşməsinin stabilləşməsi pozulur və nəticədə seqnetoelektrik polyarlaşması pozulur.

Cədvəl 1

Otaq temperaturunda BaTi_{0.99}Mn_{0.01}O₃ birləşməsinin qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri

Fəza qrupu P4mm, $a = b = 3.9930(4) \text{ \AA}$, $c = 4.0209(5) \text{ \AA}$			
Atom	x	y	z
Ba	0	0	0
M (Ti/Mn)	0.5	0.5	0.4823(2)
O1	0.5	0.5	0.0185(3)
O2	0.5	0	0.5221(3)
Atomlararası məsafələr			
M-O1 2.177(2) Å×1			
M-O1 1.856(2) Å×1			
M-O2 2.000(2) Å×4			

Mn atomlarının BaTi_{1-x}Mn_xO₃ seqnetoelektriklərinin Küri temperaturuna necə təsir etməsini öyrənmək üçün, temperaturun təsiri ilə BaTi_{0.99}Mn_{0.01}O₃ birləşməsinin kristal quruluşu neytron difraksiyası ilə tədqiq edilmişdir. Ti atomlarının Mn atomlarının əlavə edilməsi nəticəsində Küri temperaturunun qiymətinin BaTiO₃ ($T_C = 403 \text{ K}$) ilə müqaisədə bir qədər azalır. Tetragonal-kubik faza keçidi temperaturunun qiymətinin azalması, həmçinin ikivalentli Ba atomlarının Sr atomları ilə əvəz edilməsi zamanı da baş verir [5, 6]. Mn atomlarının miqdarı artdıqca BaTi_{1-x}Mn_xO₃ birləşmələrində $x = 0.04$ olduqda neytron difraksiyası mənzərəsində $d_{hkl} = 2.18 \text{ \AA}^\circ$ və 2.44 \AA mövqələrində yeni quruluş pikləri müşahidə edilir ki, bu da P6₃/mmc fəza qrupuna və $a \approx 5.7 \text{ \AA}$, $c \approx 13.9 \text{ \AA}$ qəfəs parametrlərinə malik 6H-tip heksoqonal kristal quruluşuna uyğun gəlir [7-9]. Mn atomlarının miqdarı artdıqca heksoqonal simmetriyaya uyğun gələn difraksiya piklərinin intensivliklərinin tetragonal simmetriyaya uyğun gələn difraksiya piklərinin intensivliklərinə nəzərən artması müşahidə edilir. Mn atomlarının miqdarının sonrakı artımı ilə tetragonal polyar fazanın azalması baş verir və $x = 0.09$ olduqda tetragonal faza yox olur. $0.09 \leq x \leq 0.12$ intervalında BaTi_{1-x}Mn_xO₃ birləşmələri təmiz 6H tip heksoqonal olurlar. BaTi_{0.99}Mn_{0.01}O₃ birləşməsinin 6H tip heksoqonal fazada qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri cədvəl 2-də verilmişdir [8, 10].

6H tip quruluş c oxu boyunca düzülmiş M₂O₉ oktaedrlərin dimerlərinin, künclərdə dayanan MO₆ oktaedrləri ilə əlaqələrindən ibarətdir. Bu quruluşda oktaedrlərlə əhatə olunmuş M1 və M2 iki asılı olmayan kristalloqrafik keçid metalı mövcuddur. M2 metal atomları dimerlərin daxilində yerləşirlər, M1 metal atomları isə künclərdə dayanan oktaedrlərin daxilində yerləşirlər. Dimerlərin daxilində yerləşən M2 metal atomları arasındakı məsafələr 2.552(4) Å-ə yaxındır. Dimerlərin daxilində metal ionlarının elektrostatik dəfətməsinin azalması nəticəsində M2 ionları oksogen oktaedrlərinin mərkəzlərindən sürüşmüş vəziyyətdə olurlar ki, bu da dimerlərdə oktaedrlərin təhrif olunmasına və

M-O rabitələrindən üçünün digər üçünə nəzərən kiçik olmasına gətirib çıxarıb [8]. BaTi_{0.9}Mn_{0.1}O₃ birləşməsində, M1-M2, O2-O1 və M2-O2 atomları arasındakı məsafələri 1.996(1) Å, 1.956(2) Å və 1.970(1) Å qiymətlərinə uyğun gəlirlər. Bunu qeyd etmək lazımdır ki, tetraqonal fazaya nisbətən 6H tip heksaqonal fazada oktaedr simmetriyasının təhrif olunması azdır. BaTi_{0.99}Mn_{0.01}O₃ birləşməsində tetraqonal fazada M-O rabitələrinin uzunluqlarının orta qiyməti 0.058 Å olduğu halda, BaTi_{0.9}Mn_{0.1}O₃ birləşməsində 6H tip heksaqonal fazada M-O rabitələrinin uzunluqlarının orta qiyməti təxminən dörd dəfə kiçik, 0.015 Å olur. Ti və Mn atomlarından koherent neytron dalğalarının səpilməsinin uyğun olması səbəbindən (Ti = -3.438 fm və Mn = -3.73 fm) [11], ola bilər ki, keçid metalları Ti və Mn atomlarının nisbi yerləşmələri, bizim təcrübələrimizdə dəqiq təyin edilə bilməsin. Lakin bu məlumatlar rabitələrin uzunluqlarının analizi ilə dəqiqləşdirilə bilər [12]. [13] işində Şannon göstərmişdir ki, oksigen atomlarının oktaedr konfigurasiyasında Ti⁴⁺-O²⁻ və Mn⁴⁺-O²⁻ atomlararası məsafələri 2.005 Å və 1.930 Å qiymətlərinə uyğundur. Onu görə də qeyd etmək lazımdır ki, BaTi_{0.9}Mn_{0.1}O₃ birləşməsində 6H tip heksaqonal fazada M1-O2 rabitəsinin uzunluğu 1.996(2) Å olur ki, bu da Ti⁴⁺-O²⁻ rabitəsinin uzunluğuna uyğun gəlir. Beləliklə, bu göstərilənlər bizə, BaTi_{0.9}Mn_{0.1}O₃ birləşməsində M1 atomlarının Ti atomlarına uyğun gəldiyini söyləməyə imkan verir. M2 atomları isə M2-O1 atomlararası məsafəsi 1.957(2) Å, M2-O2 atomlararası məsafəsi 1.970(1) Å qiymətlərinə uyğun gəlməsi göstərir ki, M2 ionları Ti və Mn kationlarının hər birinə uyğun gəlirlər.

Cədvəl 2

Otaq temperaturunda BaTi_{0.9}Mn_{0.1}O₃ birləşməsinin 6H tip heksaqonal fazada qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri

Fəza qrupu P6 ₃ /mmc, a = b = 5.7062(4) Å, c = 13.9297(5) Å			
Atom	x	y	z
Ba1	0	0	0.25
Ba2	1/3	2/3	0.0988(2)
M1 (Ti/Mn)	0	0	0
M2 (Ti/Mn)	1/3	2/3	0.8416(2)
O1	0.5166(2)	-0.5166(2)	0.25
O2	0.8320(3)	-0.8320(3)	0.0795(3)
Atomlararası məsafələr			
M1-O2 1.996(2) Å×6			
M2-O1 1.957(2) Å×2			
M2-O2 1.970(2) Å×4			
M1-M2 3.965(1) Å×1			
M2-M2 2.552(1) Å×1			

BaTi_{1-x}Mn_xO₃ birləşmələrində x ≥ 0.2 olduqda d_{hkl} = 2.46 Å qiymətində yeni difraksiya piki əmələ gəlir, d_{hkl} = 2.1 Å və 2.25 Å qiymətlərində mövcud piklərin intensivliklərinin artması müşahidə olunur ki, bu da yeni quruluş fazasının əmələ gəlməsinə uyğun gəlir. Alınmış məlumatların analizi göstərir ki, alınmış yeni quruluşlu faza, a ≈ 5.7 Å və c ≈ 27.9 Å qəfəs parametrləri, R-3m fə-

za qruplu 12R tip romboedrik kristal quruluşu malikdir [10, 12]. BaTi_{0.7}Mn_{0.3}O₃ birləşməsinin Ritveld metodu ilə neytron difraksiyası analizlərindən alınmış 12R tip romboedrik fazada qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri cədvəl 3-də verilmişdir.

Mn atomlarının konsentrasiyası artdıqca, difraksiya mənzərəsində 12R tip romboedrik fazaya uyğun gələn difraksiya piklərinin intensivlikləri, 6H tip heksaqonal fazaya uyğun gələn difraksiya piklərinin intensivliklərinə nəzərən artır ki, bu da Mn atomlarının artması ilə 12R fazanın inkişafına səbəb olur. Mn atomlarının x = 0.5 diapozonuna qədər bu fazaların mövcudluğu müşahidə edilir. BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O₃ birləşməsində 6H tip heksaqonal və 12R tip romboedrik fazaların faizlə həcm nisbətləri 31:69 olur. Neytron difraksiyası nəticələrinin analizi göstərir ki, BaTi_{1-x}Mn_xO₃ nümunələrində x ≥ 0.4 olduqda MnO və BaCO₃ oksidlərinin mövcudluğu, Mn atomlarının BaTiO₃ birləşməsində həllolma sərhədini müəyyən edir. BaTi_{1-x}Mn_xO₃ birləşməsində 12R tip quruluş c oxu boyunca düzülmiş M₃O₁₂ oktaedrlərin trimerlərinin, künclərdə dayanan MO₆ oktaedrləri ilə əlaqələrindən ibarətdir. Bu quruluşda M1, M2 və M3 keçid metalları üçün üç ekvivalent olmayan oktaedrlər vardır. Oktaedrlər sərhədlərdən bir-birləri ilə məhdudlaşır və mərkəzlərində M keçid metalı dayanır. M1 və M3 mövqeyində yerləşən keçid metallarının ətrafındakı oksigen oktaedrləri eyni məsafədə yerləşən eyni altı M-O rabitəsindən ibarətdir. M2 atomları isə ətrafındakı oksigen oktaedrinə təhrif olunmuş vəziyyətdə olur və üç böyük M-O rabitəsindən ibarətdir. Trimerlərdə metal ionlarının arasındakı kiçik məsafələrin kiçik olmasına görə (2.614(1) Å) onlar arasında elektrostatik itələmə qüvvəsi nəticəsində oktaedrlərin mərkəzindən sürüşmə baş verir [10].

Cədvəl 3

Otaq temperaturunda BaTi_{0.7}Mn_{0.3}O₃ birləşməsinin 12R tip romboedrik fazada qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri

Fəza qrupu R-3m, a = b = 5.6880(4) Å, c = 27.8891(5) Å				
Atom	Mövqeyi	x	y	z
Ba1	6c	0	0	0.2886(2)
Ba2	6c	0	0	0.1274(2)
M1 (Ti/Mn)	3b	0	0	0.5
M2 (Ti/Mn)	6c	0	0	0.4063(2)
M3 (Ti/Mn)	3a	0	0	0
O1	18h	0.1503(3)	0.8500(3)	0.4570(3)
O2	18h	0.1681(3)	0.8300(3)	0.6259(4)
Atomlararası məsafələr				
M1-O1 1.912(2) Å×6				
M2-O1 2.054(2) Å×3				
M2-O2 1.899(2) Å×3				
M3-O2 1.980(3) Å×6				
M1-M2 2.614(1) Å×1				
M2-M3 3.863(1) Å×1				

M3-O2 rabitəsinin uzunluğu 1.980(2) Å alınır ki, bu $Ti^{4+}-O^{2-}$ rabitəsinin gözlənilən qiymətindən bir qədər kiçikdir. Lakin böyük ehtimalla M3 mövqeyində Ti atomları dayanır. M1-O1 rabitəsinin uzunluğu 1.912(2) Å alınır ki, bu da $Mn^{4+}-O^{2-}$ rabitəsinin gözlənilən qiymətinə yaxındır və Mn kationları trimerin mərkəzi oktaedrinde yerləşir. M2-O rabitəsi isə M2-O1 və M2O1 rabitələri üçün 2.054(2) Å və 1.899(2) Å qiymətlərini alır ki, bu da öz mövqeyindən bir qədər sürüşmüş Mn və Ti atomlarına uyğun gəlir.

Məlumdur ki, 6H tip heksaqonal fazada dimerlərin tərkibində və 12R tip romboedral fazada trimerlərin tərkibində oktaedrlərin mərkəzində olan manqan atomları ($Mn-O-Mn \sim 90^\circ$) güclü antiferromaqnit qarşılıqlı təsirdə olurlar və daxili spin rabitəsi nəticəsində antiferromaqnit faza əmələ gəlir [14-16]. Həcmdəki dimerlərdəki (və ya trimerlərdəki) maqnit manqan kationları ilə sərhəddəki dimerlərdəki (və ya trimerlərdəki) manqan kationları arasındakı ($Mn-O-Mn \sim 180^\circ$) qarşılıqlı əlaqə nəticəsində üçölçülü maqnit nizamı yaranır [14-16].

Tərkibdə Mn atomlarının sayı artdıqca dimerlərin (və ya trimerlərin) daxilində və dimerlərin (və ya trimerlərin) aralarında maqnit qarşılıqlı təsiri güclənir. 6H və 12R tip fazalarda $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ birləşmələrində Mn atomlarının sayı artdıqca, aşağı temperaturlarda uzaq maqnit nizamlılığı yaranmalıdır. $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ birləşməsində 10 K- qədər aşağı temperaturlarda difraksiya mənzərələrində heç bir dəyişikliklər müşahidə edilmir və bu birləşmədə uzaq maqnit nizamlılığı yaranmır. Bu, oktaedrlərin daxilində yerləşən Ti^{4+} qeyri-maqnit ionlarının üstünlüyü ilə bağlıdır. 6H tip fazada dimerlərin və 12R tip fazada trimerlərin bir-birilərindən maqnit qarşılıqlı təsirindən təcrid edir [8, 12].

Beləliklə, $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$ birləşmələrində neytron difraksiyası tədqiqatları göstərmişdir ki, Mn atomlarının miqdarı artdıqca spontan polyarlaşmanın və Kuri temperaturunun azalması baş verir. Mn atomlarının x konsentrasiyası artdıqca, iki quruluş dəyişməsi baş verir: $x > 0.01$ olduqda tetraqonal P4mm fazadan 6H tip $P6_3/mmc$ fəza qruplu heksaqonal fazaya və $x > 0.12$ olduqda 12R tip R-3m fəza qruplu romboedrik fazaya. Bu quruluşda Mn və Ti atomları dimerlərdə oktaedrlərin daxilində yerləşərkən, Ti atomları oktaedrlərin bucaqlarının dəyişməsi zamanı üstünlük nümayiş etdirir. 12 R tip quruluşda isə əsas rolu trimerlər oynayır və bu halda Ti və Mn atomlarının hər biri ayrı-ayrı oktaedrlərin mərkəzində yerləşirlər. Qeyri-maqnit Ti ionlarının təsiri ilə 6H və 12R tip quruluşlarda uzaq maqnit nizamlılığı, dimerlər (və ya trimerlər) arasında üçölçülü maqnit qarşılıqlı təsiri yaranma bilmir.

Ti əlavə edilmiş $BaMnO_3$ birləşmələrində quruluş çevrilmələri

Maqnit xassələrinə malik olan $BaMnO_3$ ferromaqnitlərində seqnetoelektrikliyin də alınması üçün, birləşmələrin tərkibindəki Mn atomları Ti atomları ilə qismən əvəz edilmişdir. Sintez edilmiş $BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) birləşmələrin kristal quruluşları rentgen difraksiyası metodu ilə, maqnit quruluşları neytron difraksiyası metodu ilə və atom dinamikaları Raman spektroskopiyası

ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, $BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ birləşmələrinin konsentrasiyası artdıqca: 15R \rightarrow 8H \rightarrow 9R \rightarrow 10H \rightarrow 12R fazaları müşahidə edilir. Hər bir fazanın kristal quruluşları və maqnit nizamlılıqları ayrı-ayrılıqda dəqiq öyrənilmişdir. Ti atomlarının əlavə edilmədiyi $BaMnO_3$ birləşməsinin rentgen difraksiya piklərinin mövqeləri $a \approx 5.7$ Å və $c = 35.3$ Å qəfəs parametrlərinə malik olan R-3m fəza qruplu 15R fazalı romboedrik kristal quruluşu uyğun gəlir. Belə quruluş əvvəllər Adkin və b. tərəfindən $BaMnO_{2.99(1)}$ materialı üçün verilmişdir [17]. $BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ birləşmələrinin kristal quruluşlarının daha dəqiq təyin edilməsi üçün əlavə olaraq neytron difraksiyası tədqiqatları da aparılmışdır. Neytron difraksiyası metodu ilə 15R fazanın bütün quruluş məlumatları alınmışdır ($R_p = 6.38\%$ və $R_{wp} = 8.34\%$). Qəfəs parametrləri, fəza qrupu, atom koordinatları və atomlararası məsafələr cədvəl 4-də verilmişdir.

Cədvəl 4

Otaq temperaturunda 15R tip fazada $BaMnO_3$ birləşməsinin qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri

Fəza qrupu R-3m, $a = 5.6786(3)$ Å, $c = 35.3076(5)$ Å			
Atom	x	y	z
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	0.1337(1)
Ba3	0	0	0.2653(1)
M1 (Ti/Mn)	0	0	0.3618(1)
M2 (Ti/Mn)	0	0	0.4316(2)
M3 (Ti/Mn)	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)
Atomlararası məsafələr			
M1-O1 1.923(2) Å×3	M3-O3 1.899(5) Å×6	Ba2-O3 2.844(2) Å×6	
M1-O2 1.921(3) Å×3	Ba1-O1 2.839(2) Å×6	Ba2-O3 2.970(5) Å×3	
M2-O2 1.883(4) Å×3	Ba1-O2 2.913(5) Å×6	Ba3-O1 2.908(3) Å×3	
M2-O3 1.980(3) Å×6	Ba2-O2 3.061(6) Å×3	Ba3-O2 2.849(3) Å×6	
	Ba3-O3 2.912(5) Å×3		

Təmiz 15R fazasına malik olan $BaMnO_3$ birləşməsində Mn atomları Ti atomları ilə əvəz edildikcə $BaMn_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ birləşməsinin rentgen difraksiyası spektrlərində 2θ -nin 26.19° və 29.86° qiymətlərində yeni maksimumların əmələ gəlməsi müşahidə edilmişdir. Alınmış nəticələrin analizi göstərir ki, bu maksimumlar $a \approx 5.7$ Å, $c \approx 18.8$ Å qəfəs parametrlərinə malik $P6_3/mmc$ fəza qruplu 8H tip heksaqonal simmetriyaya uyğun gəlir. Neytron difraksiyası metodu ilə alınmış 8H fazanın bütün quruluş məlumatları: qəfəs parametrləri, fəza qrupu, atom koordinatları və atomlararası məsafələr cədvəl 5-də verilmişdir.

Otaq temperaturunda 8H tip fazada $BaMn_{0.95}Ti_{0.05}O_3$ birləşməsinin qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri

Fəza qrupu $P6_3/mmc$, $a = 5.6819(4) \text{ \AA}$, $c = 18.7784(5) \text{ \AA}$

Atom	x	y	z
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	0.25
Ba3	1/3	2/3	0.1343(3)
M1 (Ti/Mn)	1/3	2/3	0.5542(3)
M2 (Ti/Mn)	1/3	2/3	0.6857(2)
O1	0.5	0	0
O2	0.5165(4)	-0.5165(4)	0.25
O3	0.1852(4)	-0.1852(4)	0.8795(4)
Atomlararası məsafələr			
M1-O1 1.930(3) $\text{\AA} \times 3$	Ba1-O1 2.841(3) $\text{\AA} \times 6$	Ba3-O1 3.008(5) $\text{\AA} \times 3$	
M1-O3 1.917(6) $\text{\AA} \times 3$	Ba1-O3 2.906(5) $\text{\AA} \times 6$	Ba3-O2 2.823(5) $\text{\AA} \times 3$	
M2-O2 1.908(3) $\text{\AA} \times 3$	Ba2-O2 2.846(2) $\text{\AA} \times 6$	Ba3-O3 2.859(2) $\text{\AA} \times 6$	
M2-O3 1.904(6) $\text{\AA} \times 3$	Ba2-O3 3.039(6) $\text{\AA} \times 6$		

8H quruluş oksigen çatışmazlığı olan $BaMnO_{2.95}$ birləşməsində də müşahidə edilmişdir [17]. 15R quruluşda kubik və heksaqonal laylarda MnO_6 oktaedrlərinin nisbəti 1:5 olduğu halda, 8H quruluşda bu nisbət 1:4 olur. Ritveld metodu ilə neytron difraksiyası spektrlərindən 15R və 8H fazalar yüksək dəqiqliklə ($R_p = 7.17\%$ və $R_{wp} = 9.69\%$) təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, 15R və 8H fazalarının faiz nisbətləri 47.6:52.4% təşkil edir (cədvəl 6).

Cədvəl 6

$BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) birləşmələri üçün neytron difraksiyası ilə təyin edilmiş fazalar nisbəti

Nümunə	Faza	Fazalar nisbəti (%)
$x = 0$	15R	100
$x = 0.05$	15R	47.6
	8H	52.4
$x = 0.1$	8H	43.8
	9R	56.2
$x = 0.15$	9R	100
$x = 0.2$	9R	71.5
	10H	19.7
	12R	8.8
$x = 0.25$	9R	61.6
	12R	38.4

$BaMn_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ birləşməsinin rentgen difraksiyası spektrlərində 8H tip faza mövcud olmasına baxmayaraq, 15R tip fazaya uyğun gələn difraksiya maksimumları tamamilə yox olmuşdurlar. Lakin spektrlərdə 2θ -nın 26.84° , 27.95° , 35.07° və 47.82° qiymətlərində yeni maksimumların əmələ gəlməsi

müşahidə edilmişdir. Bu yeni yaranmış maksimumlar, qəfəs parametrləri $a \approx 5.7 \text{ \AA}$, $c \approx 20.9 \text{ \AA}$ olan R-3m fəza qəfəsli 9R tip romboedrik fazaya uyğun gəlir. Bu yeni 9R tip fazada kubik və heksaqonal laylarda MnO_6 oktaedrlərinin nisbəti 1:3 olur. $BaMn_{0.9}Ti_{0.1}O_3$ birləşməsinin difraksiya spektrini 8H və 9R tip fazalar tam xarakterizə edirlər. Müəyyən edilmişdir ki, 8H və 9R fazalarının faiz nisbətləri 47.6:52.4% təşkil edir (cədvəl 6).

$BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ birləşmələrində Ti atomlarının konsentrasiyası artdıqca, 8H fazanın tamamilə yox olması və yalnız 9R fazanın mövcud olması müşahidə edilmişdir. Rentgen və neytron difraksiyası məlumatları göstərir ki, $BaMn_{0.85}Ti_{0.15}O_3$ birləşməsinin quruluşu R-3m fəza qruplu 9R tip romboedrik kristal quruluşuna uyğun gəlir. Ədəbiyyatdan məlumdur ki, $Ba_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$ birləşməsi [17] və oksigen çatışmazlığı olan $Ba_{0.85}Ti_{0.15}MnO_{2.93}$ birləşməsi [18] də R-3m fəza qruplu 9R tip romboedrik kristal quruluşuna malikdirlər. Neytron difraksiyası metodu ilə alınmış 9R fazanın bütün quruluş məlumatları: qəfəs parametrləri, fəza qrupu, atom koordinatları və atomlararası məsafələr cədvəl 7-də verilmişdir.

Cədvəl 7

Otaq temperaturunda 9R tip fazada $BaMn_{0.85}Ti_{0.15}O_3$ birləşməsinin qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri

Fəza qrupu R-3m, $a = 5.6800(4) \text{ \AA}$, $c = 20.9944(6) \text{ \AA}$

Atom	x	y	z
Ba1	0	0	0
Ba2	0	0	0.2160(2)
M1 (Mn/Ti)	0	0	0.3817(3)
M2 (Mn/Ti)	0	0	0.5
O1	0.5	0	0
O2	0.1473(4)	-0.1473(4)	0.5580(3)
Atomlararası məsafələr			
M1-O1 1.929(3) $\text{\AA} \times 3$	Ba1-O1 2.840(2) $\text{\AA} \times 6$	Ba2-O2 2.852(3) $\text{\AA} \times 6$	
M1-O2 1.924(6) $\text{\AA} \times 3$	Ba1-O2 2.925(5) $\text{\AA} \times 6$	Ba2-O3 2.903(6) $\text{\AA} \times 3$	
M2-O2 1.893(4) $\text{\AA} \times 6$	Ba2-O1 2.959(4) $\text{\AA} \times 3$		

$BaMn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ birləşməsinin rentgen difraksiyası spektrləri əsasən 9R tip fazaya uyğun gəlməsinə baxmayaraq, yeni quruluş fazanın əmələ gəlməsinə uyğun olan 2θ -nın 26.3° , 28.8° və 29.3° qiymətlərində yeni maksimumların əmələ gəlməsi müşahidə edilmişdir. Spektrlərin analizləri göstərmişdir ki, bu üç maksimum eyni bir fazaya uyğun gəlmir. Müəyyən edilmişdir ki, difraksiya spektrində meydana gəlmiş yeni maksimumlar Ti atomlarının konsentrasiyasının çox olduğu $BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ ($0.5 < x < 1$) birləşmələrində və oksigen çatışmazlığı olan $BaMnO_{3-\delta}$ birləşmələrində müşahidə edilmiş [20, 21, 23], $a \approx 5.7 \text{ \AA}$, $c \approx 23.3 \text{ \AA}$ qəfəs parametrlərinə $P6_3/mmc$ fəza qəfəsli 10H tip heksaqonal simmetriyaya malik və $a \approx 5.7 \text{ \AA}$, $c \approx 27.9 \text{ \AA}$ qəfəs parametrlərinə R-3m fəza qəfəsli 12R tip romboedrik simmetriyaya malik fazalara uyğun

gəlirlər. 10H faza iki quruluş modeli ilə alınmışdır. Onlardan birincisi $BaMnO_{2.91}$ birləşməsinə uyğun gələn 10H quruluş modeli göstərilmişdir [17]. Bu quruluşda c oxu boyunca $Mn(Ti)O_6$ oktaedrlərindən ibarət dimerlər və trimerlər bir-birlərini əvəz edirlər. İkinci modeldə isə Mn atomlarının Ce atomları ilə əvəzlənməsi aparılmış $BaMnO_3$ birləşməsinin 10H tip quruluş modeli istifadə edilmişdir [37]. Bu quruluş modelində düyünlərdə dayanmış $Mn(Ti)O_6$ birqat oktaedrləri c oxu boyunca $Mn(Ti)O_6$ oktaedrlərindən ibarət tetramerlərlə əvəz olunurlar. Hər iki model eyni sayda asılı olmayan atom parametrlərinə malikdirlər. Ritveld metodu ilə neytron difraksiyası spektrlərinin analizi göstərmişdir ki, 10H fazası $BaMnO_{2.91}$ modelinə nəzərən ($R_p = 7.73\%$ və $R_{wp} = 10.52\%$) Mn atomlarının Ce atomları ilə əvəzlənməsi aparılmış $BaMnO_3$ birləşməsinin quruluş modelinə ($R_p = 6.92\%$ və $R_{wp} = 9.70\%$) daha yüksək dəqiqliklə uyğun gəlir. Ona görə də seçim olaraq bu model götürülmüşdür. $BaMn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ kristallarının 10H fazasının qəfəs parametrləri, fəza qrupu, atom koordinatları və atomlararası məsafələri cədvəl 8-də verilmişdir. Ritveld metodu ilə işlənmiş neytron difraksiya spektrləri göstərir ki, 9R+10H+12R faza modeli $BaMn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ birləşməsinin tam xarakterizə edir.

$BaMn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ birləşməsinin 12R fazası üçün quruluş modeli $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ birləşməsində [24] mövcud model istifadə edilmişdir.

Cədvəl 8

Otaq temperaturunda 10H tip fazada $BaMn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ birləşməsinin qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri

Fəza qrupu $P6_3/mmc$, $a = 5.6525(4) \text{ \AA}$, $c = 23.2622(6) \text{ \AA}$

Atom	x	y	z
Ba1	2/3	1/3	1/4
Ba2	2/3	1/3	0.4682(5)
Ba3	0	0	0.3392(4)
M1 (Mn/Ti)	0	0	0.5
M2 (Mn/Ti)	1/3	2/3	0.4045(3)
M3 (Mn/Ti)	1/3	2/3	0.2989(3)
O1	0.1670(2)	0.3352(3)	0.4482(4)
O2	0.1780(3)	0.3560(4)	1/4
O3	0.4800(2)	0.9600(3)	0.3500(4)
Atomlararası məsafələr			
M1-O1 2.036(6) $\text{\AA} \times 6$	M3-O3 1.864(5) $\text{\AA} \times 3$	Ba2-O3 3.300(7) $\text{\AA} \times 3$	
M2-O1 1.915(5) $\text{\AA} \times 3$	Ba1-O2 2.828(2) $\text{\AA} \times 6$	Ba3-O1 3.020(7) $\text{\AA} \times 3$	
M2-O3 1.916(5) $\text{\AA} \times 3$	Ba1-O3 2.958(7) $\text{\AA} \times 6$	Ba3-O2 2.710(7) $\text{\AA} \times 3$	
M3-O2 1.899(5) $\text{\AA} \times 3$	Ba2-O1 2.530(7) $\text{\AA} \times 3$	Ba3-O3 2.883(3) $\text{\AA} \times 3$	
	Ba2-O1 2.861(3) $\text{\AA} \times 6$		

Rentgen difraksiyası spektrləri göstərmişdir ki, $BaMn_{0.75}Ti_{0.25}O_3$ birləşməsinin quruluşunda 10H fazası müşahidə edilmir, yalnız 9R və 12R tip quruluş fazalarından ibarət olur. Ti atomlarının x konsentrasiyası 2-dən 2.5-ə qədər artdıqda, 12R fazasının faiz miqdarı 8.8%-dən 38.4%-ə qədər artmışdır.

$BaMn_{0.75}Ti_{0.25}O_3$ üçün neytron difraksiyası metodu ilə alınmış 12R fazasının quruluş məlumatları: qəfəs parametrləri, fəza qrupu, atom koordinatları və atomlararası məsafələr cədvəl 9-da verilmişdir.

Cədvəl 9

Otaq temperaturunda 12R tip fazada $BaMn_{0.75}Ti_{0.25}O_3$ birləşməsinin qəfəs parametrləri, atom koordinatları və atomlararası məsafələri

Fəza qrupu $R-3m$, $a = 5.6606(4) \text{ \AA}$, $c = 27.9628(5) \text{ \AA}$

Atom	x	y	z
Ba1	0	0	0.2798(2)
Ba2	0	0	0.1264(2)
M1 (Mn/Ti)	0	0	0
M2 (Mn/Ti)	0	0	0.4081(3)
M3 (Mn/Ti)	0	0	0.5
O1	0.1678(4)	0.8251(4)	0.6235(4)
O2	0.1470(4)	0.8351(4)	0.4587(4)
Atomlararası məsafələr			
M1-O1 1.995(7) $\text{\AA} \times 6$	Ba1-O1 2.866(3) $\text{\AA} \times 3$	Ba2-O1 2.82(1) $\text{\AA} \times 3$	
M2-O1 1.898(7) $\text{\AA} \times 3$	Ba1-O1 3.18(1) $\text{\AA} \times 3$	Ba2-O2 2.782(3) $\text{\AA} \times 3$	
M3-O2 1.917(7) $\text{\AA} \times 3$	Ba1-O2 2.66(1) $\text{\AA} \times 3$	Ba2-O2 2.870(7) $\text{\AA} \times 3$	
Ba1-O1 2.826(2) $\text{\AA} \times 3$		Ba2-O2 2.883(3) $\text{\AA} \times 3$	

Otaq temperaturunda $BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ birləşmələrin neytron difraksiyası ilə kristal quruluşlarının tədqiq edilməsi göstərmişdir ki, oksigen atomlarının bütün mövqələri tam tutulmuşdur. Bu hadisə göstərmişdir ki, $BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ birləşmələri oksigen stexiometrikdir. x konsentrasiya artdıqca: 15R \rightarrow 8H \rightarrow 9R \rightarrow 10H \rightarrow 12R polimorf faza keçidləri baş vermişdir. Nəzərə alsaq ki, $BaMn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ birləşməsinin kristal quruluşu 12R fazasına uyğun gəlir, o zaman deyə bilərik ki, Ti-nin konsentrasiyasının $0.25 < x < 0.5$ oblastında $BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ sisteminin kristal quruluşu əsasən 12R tip kristal quruluşa uyğun gəlir.

$BaMn_{1-x}Ti_xMnO_3$ birləşmələrində uzaq maqnit nizamlılığını öyrənmək üçün, 10 K-ə qədər aşağı temperatur oblastında neytron difraksiya tədqiqatları aparılmışdır. Aşağı temperaturlar oblastında bütün nümunələrdə maqnit təbiətli yeni maksimumlar müşahidə edilmişdir. Spektrlərin analizi göstərmişdir ki, birləşmələrdəki maqnit xassələri, antiferromaqnit (AFM) nizamlılığa uyğun gəlir. Maqnit qəfəsi 15R və 9R quruluş fazasının c oxu istiqamətinə uyğun gəlirlər. Maqnit quruluşunun vektoru $q = (0 \ 0 \ 1/2)$ olur. 8H fazada maqnit qəfəsinin dalğa vektoru $q = (0 \ 0 \ 1/2)$ olur. Maqnit momentlərinin temperatur asılılıqları:

$$m(T) = m_0 \cdot (1 - (T/T_N)^\alpha)^{2\beta} \quad (1)$$

funksiyası ilə interpolyasiya edilmişdir. Burada $x = 0$ üçün $\alpha = 1.65(6)$, $\beta = 0.14(2)$, $x = 0.1$ üçün $\alpha = 1.29(7)$, $\beta = 0.26(4)$ və $x = 0.2$ üçün $\alpha = 1.10(9)$, $\beta = 0.21(6)$ qiymətlərinə malikdir. T_N Neel temperaturunun qiyməti Mn^{4+} ionlarının yüksək maqnit həssaslığı ilə yaranır. Mn^{4+} ionlarının Ti^{4+} ionları ilə əvəz edil-

məsi nəticəsində $BaMnO_3$ üçün $T_N = 230$ K qiyməti $BaMn_{0.75}Ti_{0.25}O_3$ üçün $T_N = 100$ K-ə qədər enmişdir. Eyni zamanda, Ti atomlarının konsentrasiyası 0-dan 0.25-ə qədər artdıqca, Mn-nın m maqnit momentinin qiyməti $2.0 \mu_B$ -dan $1.2 \mu_B$ -a qədər xətti olaraq azalır. 15R faza üçün alınmış T_N və μ_B qiymətləri $BaMnO_3$ üçün əvvəlki alınmış nəticələrə çox yaxındır [17].

$BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ sistemində Ti atomlarının konsentrasiyası $x < 0.2$ olduqda, bir-birləri ilə 90° bucaq altında əlaqələnen MnO_6 oktaedrlərinin zəncirvari düzülüşündən ibarət quruluş politipləri yaranmışdır ki, bu quruluşlar 15R, 8H və 9R fazalarına uyğun gəlirlər. Ti və Mn atomlarından neytronların koherent səpilməsinin dalğa uzunluğu çox yaxın olduğuna görə, onların kristalloqrafik mövqelərini dəqiq təyin etmək mümkün deyildir. Bununla yanaşı, məlumdur ki, Ti^{4+} ionları O^{2-} ionları ilə oktaedrlərdə əsasən 2.00 \AA uzunluğunda rabitə əmələ gətirirlər ki, Mn^{4+} ionlarının O^{2-} ionları ilə oktaedrlərdə əmələ gətirdikləri rabitələrin uzunluqları bir qədər qısa olurlar və 1.92 \AA qiyməti ətrafında olurlar. Tədqiqat zamanı $M_i - O_i$ ($M = Mn/Ti$, $i = 1 - 3$) rabitələrinin uzunluğu 1.883 \AA -dən 1.930 \AA -dək qiymətlər almışdır ki, bu da 15R fazada M1 – M3 rabitələrində, 8H və 9R fazalarında M1 – M3 rabitələrində Ti^{4+} və Mn^{4+} ionlarının kimyəvi nizamsızlığının göstəricisidir. Ti atomlarının konsentrasiyası artdıqca, $x = 0 - 0.15$ intervalında maqnit nizamlılığının temperaturu $T_N = 230$ K-dən 200 K-ə qədər azalmışdır. Eyni zamanda maqnit nizamlılığını idarə edən, MnO_6 oktaedrlərinin arasındakı Mn-O-Mn bucağının qiyməti də 79.6° -dən 81.2° -ə qədər artmışdır. Mn-O-Mn bucağının artması, maqnit qarşılıqlı təsirin artması və maqnit nizamlılığı temperaturunun artmasının əlamətidir [17].

$BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ birləşmələrində Ti atomlarının konsentrasiyası artdıqca $x \geq 0.2$ olduqda 10H və 12R fazaları yaranmışdır ki, bu fazalar aralıq MnO_6 oktaedrləri ilə birləşmiş oktaedrlər zəncirlərindən ibarətdir. Ti atomlarının konsentrasiyası artdıqca, MnO_6 oktaedrlərinin arasındakı Mn-O-Mn bucağının qiymətində dəyişmə baş vermişdir. Belə ki, 15R, 8H və 9R fazalarda bu bucağın qiyməti 180° olduğu halda, 10H fazada 175.8° , 12R fazada isə 170.4° olmuşdur. Bunun nəticəsində 10H və 12R fazada maqnit qarşılıqlı təsiri zəifləmişdir [17]. Oktaedrlərin mərkəzində yerləşən M1 atomları üçün M1-O1 rabitəsinin uzunluğu $x = 0.2$ olduqda 2.036 \AA olmuşdur, $x = 0.25$ olduqda isə 1.995 \AA olmuşdur ki, bu da Mn^{4+} ionlarının Ti^{4+} atomları ilə əvəz edilməsinə uyğundur. Oksigen atomları ilə əhatə olunmuş M2 və M3 atomları üçün də bu rabitənin uzunluğu $1.864 - 1.917 \text{ \AA}$ intervalında olmuşdur. Bu da Ti^{4+} ionlarının Mn^{4+} ionlarını kimyəvi əvəz etməsi ilə əlaqədardır. Bunun nəticəsində də 20H və 12R quruluşlarda maqnit təsirindən izolə edilmiş zəif maqnit qarşılıqlı təsirlı trimerlər və tetramerlər yaranmışdır. $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ birləşməsində də 12R quruluşu mövcud olur. Bu quruluşda da Ti^{4+} diamaqnit ionları uzaq maqnit nizamlılığını pozaraq, antiferromaqnit fazanın yaranmasına mane olurlar [24]. 10 K aşağı temperatura qədər aparılmış tədqiqatlar göstərmişdir ki, 10H və 12R fazalarında $BaMn_{0.8}Ti_{0.2}O_3$ və $BaMn_{0.75}Ti_{0.25}O_3$ birləşmələrində də $BaTi_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ birləşməsində 12R fazada olduğu kimi maqnit nizamlılığı müşahidə edilmir [24].

ƏDƏBİYYAT

1. R.H. Buttner and E.N. Maslen, Acta Crystallogr. Sect. B 48, 764 (1992).
2. R.E. Cohen, Nature 358, 136 (1992).
3. R.E. Cohen and H. Krakauer, Ferroelectrics 136, 65 (1992).
4. A. Filippetti and N.A. Hill, Phys. Rev. B 65, 195120 (2002).
5. V.S. Tiwari, N. Singh, and D. Pandey, J. Phys. Condens. Matter 7, 1441 (1995).
6. P.K. Singh and A. Chandra, J. Phys. D Appl. Phys. 36, L93 (2003).
7. N.V. Dang, T. Phan, T.D. Thanh, V.D. Lam, L.V. Hong, J. Appl. Phys. 111, 113913 (2012).
8. L. Miranda, A. Feteira, D.C. Sinclair, K. Boulahya, M. Hernando, J. Ramirez, A. Varela, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, Chem. Mater. 21, 1731 (2009).
9. H.T. Langhammer, T. Müller, K.-H. Felgner, and H.-P. Abicht, J. Am. Ceram. Soc. 83, 605 (2004).
10. G.M. Keith, C.A. Kirk, K. Sarma, N.M. Alford, E.J. Cussen, M.J. Rosseinsky, and D.C. Sinclair, Chem. Mater. 16, 2007 (2004).
11. V.F. Sears, Neutron News 3, 26 (1992).
12. F.A. Garcia, U.F. Kaneko, E. Granado, J. Sichelschmidt, M. Ho'lzell, J.G.S. Duque, C.A.J. Nunes, R.P. Amaral, P. Marques-Ferreira, and R. Lora-Serrano, Phys. Rev. B 91, 224416 (2015).
13. R.D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A 32, 751 (1976).
14. P.D. Battle, T.C. Gibb, and C.W. Jones, J. Solid State Chem. 74, 60 (1988).
15. J.J. Adkin and M.A. Hayward, Chem. Mater. 19, 755 (2007).
16. J.J. Adkin and M.A. Hayward, J. Solid State Chem. 179, 70 (2006).
17. J.J. Adkin, M.A. Hayward, Chem. Mater. 19 (2007) 755-762.
18. W. Pennington, J. Appl. Crystallogr. 32 (1999) 1028-1029.
19. L. Miranda, D.C. Sinclair, M. Hernando, A. Varela, J. Ramirez-Castellanos, K. Boulahya, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Parras, Chem. Mater. 22 (2010) 4320-4327.
20. M. Parras, J. Alonso, J.M. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regí, Solid State Ion. 63-65 (1993) 614-619.
21. B.L. Chamberland, A.W. Sleight, J.F. Weiher, J. Solid State Chem. 1 (1970) 506-511.
22. H. Shibahara, H. Hashimoto, J. Cryst. Growth 65 (1983) 683-687.
23. T. Negas, R.S. Roth, J. Solid State Chem. 3 (1971) 323-339.
24. G.M. Keith, C.A. Kirk, K. Sarma, N.M. Alford, E.J. Cussen, M.J. Rosseinsky, D.C. Sinclair, Chem. Mater. 16 (2004) 2007-2015.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Г. ДЖАБАРОВ

РЕЗЮМЕ

Представлены кристаллические структуры сегнетоэлектриков типа перовскита, основанные на классической сегнетоэлектрик $BaTiO_3$. Был определен механизм выявленных магнитных свойств в соединении с частичным замещением атома Ti с атомом Mn. Исследованы кристаллические структуры для различных фаз твердых растворов $BaTi_{1-x}Mn_xO_3$, атомные координаты, межатомные расстояния, параметры решетки.

Ключевые слова: $BaTiO_3$, кристаллическая структура, сегнетоэлектрик

S.H.JABAROV

SUMMARY

Crystal structures of perovskite-type ferroelectrics based on the classical ferroelectric BaTiO_3 are presented. In this compound was observed the mechanism of the revealed magnetic properties of the compound with the partial substitution of the Ti atom with the Mn atom. The crystal structures for various phases of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ solid solutions, atomic coordinates, interatomic distance and lattice parameters were determined.

Key words: BaTiO_3 , crystalstructure, ferroelectric

Redaksiyaya daxil oldu: 16.02.2018-ci il

Çapa imzalandı: 09.04.2018-ci il