



AŞAĞI TEMPERATURLAR OBLASTINDA $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ SİSTEMİNDƏ FERROMAQNİT-PARAMAQNİT FAZA KEÇİDLƏRİ

Rövşən Fikrət oğlu Həşimov

Fizika İnstitutu, AMEA

E-mail: rovi248@gmail.com

Neytron difraksiyası metodu ilə $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.50, 0.37$ və 0.22) birləşmələrinin maqnit xassələri tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar $5\text{ K} \leq T \leq 295\text{ K}$ temperatur intervalında aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələri aşağı temperaturlar oblastında ferromaqnit xassələrə malik olurlar. Hər birləşmə üçün manqan atomlarının xüsusi maqnit momentləri təyin edilmiş, ferromaqnit-paramaqnit faza keçidi temperaturu müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: Neytron difraksiyası metodu, aşağı temperaturlar, ferromaqnit, Kūri temperaturu, perovskit

GİRİŞ

Perovskit quruluşa malik olan mürəkkəb oksidlərdə bir çox maraqlı fiziki xassələr aşkar edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu materiallarda seqnetoelektrik, ferromaqnit, yarımkəçirici və s. funksional xassələr müşahidə edilə bilər. Bu xassələrin formalaşmasının quruluş aspektləri mövcuddur. Onlarda seqnetoelektrik və ya antiseqnetoelektrik xassələri əsasən metal atomlarının öz ideal mövqelərindən sürüşmələri nəticəsində yaranır. Yarımkəçirici xassələr isə, tərkibləri əmələ gətirən atomların elektron konfigurasiyasına və bu atomların kristal quruluşda tutduqları mövqedən asılı olaraq yaranır. Bu birləşmələrin tərkibinə maqnit xassələrə malik olan metal ionları daxil olduqları zamanı ferromaqnit, ferrimaqnit və ya antiferromaqnit xassələri də müşahidə edilə bilər. Həm seqnetoelektrik, həm də ferromaqnit xassələrin müşahidə edildiyi materiallar – multiferroiklər isə daha mürəkkəb xarakter daşıyırlar və mühüm elmi-praktiki əhəmiyyət kəsb edirlər. Kation-kation əvəzləmələri zamanı bu materiallarda fiziki xassələrin: elektrik və maqnit xassələrinin qarşılıqlı idarə edilməsi mümkündür. Ona görə də perovskit birləşmələr və onların əsasında sintez edilmiş müxtəlif konsentrasiyalı bərk məhlulların fundamental fiziki xassələrinin tədqiq edilməsi kondensə olunmuş hal fizikasının əsas istiqamətlərindəndir [1-3].

Perovskit birləşmələrinin kristal quruluşları və maqnit xassələri uzun müddətdir ki, müxtəlif tədqiqat metodları ilə tədqiq edilir. Məlumdur ki, manqanidlər əsasən aşağı temperaturlar oblastında maqnit xassələri göstəririlər [4-6]. Onların tətbiq oblastlarının genişlənməsinin əsas tələblərindən biri, otaq temperaturunda (və daha yüksək temperaturlarda) maqnit xassələrinə malik olan yeni tərkiblərin sintez edilməsidir. Rentgen və neytron difraksiyası metodu ilə kompleks şəkildə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, kation-kation əvəzləmələri nəticəsində otaq temperaturunda və normal şəraitdə uzaq maqnit nizamlılığına malik ferromaqnit və ya antiferromaqnit xassələrə malik olan mürəkkəb oksidlər də almaq mümkündür. Məlumdur ki, kristallar əsasən aşağı temperaturlarda maqnit xassələrinə malik olurlar. İstilik rəqslərinin amplitudlarının artması hesabına maqnit xassələrinin zəifləməsi baş verir. Ona görə də bu birləşmələrin maqnit xassələri əsasən aşağı temperaturlar oblastında tədqiq edilir. Bu tədqiqatlar arasında neytron difraksiyası tədqiqatları xüsusi yer tutur. Bu metodun üstünlüyü ondan inarətdir ki, spin-spin qarşılıqlı təsir nəticəsində maqnit xassəli metal atomlarının maqnit momentləri təyin edilməsi və yekun maqnit momentinin qiymətinin hesablanması mümkündür. Temperatur və təzyiqin təsiri ilə bu birləşmələrdə maqnit momentinin qiymətinin dəyişmə mexanizmi müəyyən etmək mümkündür [7-9].

Manqanidlər perovskit birləşmələr arasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sisteminin termik və quruluş xassələri geniş tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu tərkiblər kifayət qədər yüksək simmetriyaya malik Pm-3m fəza qruplu kubik simmetriyaya malik olurlar. Yüksək temperaturlara qarşı da dayanıqlı xassələr göstəririlər. Bu tərkiblərin bir çox fiziki xassələrinin müəyyən edilməsinə baxmayaraq, onların maqnit xassələri kifayət qədər öyrənilməmişdir.



Bu işdə, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.50, 0.37$ və 0.22) birləşmələrinin maqnit xassələrinin neytron difraksiyası metodu ilə tədqiqi zamanı alınmış nəticələr təqdim edilmişdir. Tədqiqatlar aşağı temperaturlar oblastında ($T = 5-295$ K) yerinə yetirilmişdir.

MATERIAL VƏ METODLAR

Təqdim edilən işdə, $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ sistemi birləşmələri sintez edilmişdir. Barium atomlarının $x = 0.50, 0.37$ və 0.22 konsentrasiyasında alınmış birləşmələr yüksək təmizliyə malik olan ($> 99.999\%$) La_2O_3 , Mn_2O_3 və BaCO_3 oksidlərindən perovskitlər üçün xarakterik olan standart metodla sintez edilmişdir. Məlumdur ki, oksidlərin sintez prosesi qeyri-oksidlərin sintezindən fərqlənir. Belə ki, qeyri-oksidi materialların sintezi zamanı oksidləşməni minimuma endirmək məqsədi ilə yüksək vakuum şəraitində aparılır. Oksid materiallarda isə buna ehtiyac olmadığı üçün normal şəraitdə də sintez aparmaq mümkündür. Birləşmələrin alınması zamanı sintez prosesindən əvvəl La_2O_3 oksidi 2 saat ərzində 1000°C temperaturda açıq havada qızdırılmış və tərkibindən H_2O və CO_2 molekulları kənarlaşdırılmışdır. Sonrakı mərhələdə oksidlər uyğun gələn stexiometrik miqdarda qarışdırılaraq 20 mm ölçüdə preslənmişdir. Bu şəkildə hazırlanmış material 5 saat ərzində açıq havada 1000°C temperaturda barium karbonatın tam parçalanmasına qədər qızdırılmışdır. Sonra isə yəni-dən həvəngdəstədə əzilərək toz halına salınaraq qarışdırılmışdır. Son mərhələdə nümunə platin altlıq üzərində yerləşdirilərək 10 saat ərzində 1550°C temperaturda açıq havada qızdırılmışdır. Sintez prosesindən sonra alınmış nümunə saatda 80°C sürəti ilə soyudulmuşdur.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.50, 0.37$ və 0.22) birləşmələrinin kristal quruluşu və maqnit xassələri neytron difraksiyası metodu ilə $5\text{ K} \leq T \leq 295\text{ K}$ temperatur intervalında tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar Rusiyanın Dubna şəhərində yerləşən Birləşmiş Nüvə Tədqiqatları İnstitutunda İBR-2M impuls reaktorunda DN-2 difraktometrində yerinə yetirilmişdir. Aşağı temperaturların alınması üçün xüsusi hazırlanmış helium kameradan istifadə edilmişdir. Alınmış neytron difraksiyası spektrləri çoxkanallı analizatorda saxlanılmış, volfram üçün alınmış neytron difraksiyası spektri ilə normallaşdırılmış və Ritveld metodu ilə Fullprof proqramında yüksək dəqiqliklə analiz edilmişdir.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

$\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$ bərk məhlullarının aşağı temperaturlar oblastında aparılmış neytronoqrafik tədqiqatları zamanı bu tərkiblərdə baş verən maraqlı fiziki xassələr müşahidə edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ikivalentli lantan və barium atomlarının bərabər konsentrasiyası ilə alınmış $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsi yüksək simmetriyalı Pm-3m sinqoniyalı kubik kristal quruluşuna malik olur. Bu kristal quruluş ABO_3 kimyəvi formaya malik olan perovskit və perovskitə bənzər birləşmələr üçün xarakterik kristal quruluş hesab edilir. Təcrübi nəticələrin analiz edilməsi nəticəsində aşkar edilmişdir ki, lantan atomlarının konsentrasiyası artdıqca kristal quruluşda kubik simmetriya saxlanılır. Məlumdur ki, faza keçidlərinin və bu keçidlərdən irəli gələn bir çox nəzəri hesablamaların aparılması zamanı bir çox məsələlərin həllində model obyektin seçilməsi lazım gəlir. Bu zaman elə obyekt seçilməlidir ki, həmin sistem ideal formada olsun. O zaman həmin quruluşlar üçün modeldən istifadə edərək nəzəri və empirik hesablamaların aparılması, təcrübədən birbaşa təyin edilməsi mümkün olmayan parametrlərin təyin edilməsi mümkündür. Tədqiqatlar zamanı alınmış $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələri bu baxımdan perovskit manqanitlər üçün uyğun model obyektlər hesab edilə bilərlər.

$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ bərk məhlullarının ən vacib fiziki xassələri onların ferromaqnit xassələrə malik olmalarıdır. Müəyyən edilmişdir ki, tərkiblərdə lantan atomlarının konsentrasiyası artdıqca həm maqnit momentlərinin qiymətlərində həm də Kuri temperaturunun qiymətində artma müşahidə edilmişdir. $T = 295\text{ K}$ temperaturda (otaq temperaturunda) manqan atomların maqnit momentlərinin qiymətləri təyin edilmişdir. $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$ birləşməsində $\mu = 1.40\ \mu_B$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ birləşməsində $\mu = 1.47\ \mu_B$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşməsində $\mu = 1.49\ \mu_B$ qiymətləri müəyyən edilmişdir. Temperaturun təsiri ilə manqan atomlarının maqnit momentlərinin qiymətlərinin azalmasına əsasən Kuri temperaturunun qiymətləri də təyin edilmişdir. Bu tərkiblərdə manqan atomlarının maqnit momentlərinin və ferromaqnit-paramaqnit faza keçidi temperaturunun konsentrasiyadan asılılığı cədvəl 1-də verilmişdir.

**Cədvəl 1.**

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələrində Mn atomlarının maqnit momentləri və ferromaqnit – paramaqnit faza keçidi temperaturu

Birləşmə	La atomlarının konsentrasiyası	Mn atomlarının maqnit momenti	Küri temperaturu
$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$	$x = 0.50$	$1.40 \mu_B$	317 K
$\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$	$x = 0.63$	$1.47 \mu_B$	322 K
$\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$	$x = 0.78$	$1.49 \mu_B$	330 K

Cədvəl 1-də verilmiş qiymətlərdən göründüyü kimi, $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin hər biri üçün maqnit xassələri formalaşdıran parametrlərin qiymətləri demək olar ki, eyni tərtibdə olurlar. Lakin kiçik fərqlər müşahidə edilmişdir ki, bu da lantan və bariyum elementlərinin ion radiusları arasında fərq nəticəsində tərkiblərin kristal quruluşunda yaranan fərq nəticəsində maqnit quruluşda yaranan dəyişikliklərlə əlaqədardır. Cədvəl 1-də $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələri üçün verilmiş parametrlərdən görünür ki, lantan atomlarının konsentrasiyası artdıqca ferromaqnit-paramaqnit faza keçidi temperaturunun qiymətində artma müşahidə edilmişdir. Neytron difraksiyası tədqiqatları aşağı temperaturlar oblastında aparıldığı üçün yüksək temperaturlarda bu tərkiblər üçün maqnit xassələr tədqiq edilməmişdir. Lakin maqnit momentlərinin temperatur asılılığının Origin 9 proqramından istifadə edərək Brillüen funksiyası ilə interpolasiya edilməsi nəticəsində Küri temperaturunun qiymətləri də müəyyən edilmişdir.

YEKUN NƏTİCƏ

Neytron difraksiyası tədqiqatları nəticəsində aşağı temperaturlar oblastında bariyum atomlarının $x=0.50$, 0.37 və 0.22 konsentrasiyası intervalında alınmış $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{MnO}_3$ bərk məhlullarının kristal quruluşu və maqnit xassələri haqqında aparılmış kompleks tədqiqatlardan aşağıdakılar təyin edilmişdir:

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin kristal quruluşları tədqiq edilmiş, otaq temperaturunda və normal şəraitdə bu tərkiblərin yüksək simmetriyalı kubik sinkoniyalı ideal perovskit quruluşu malik olmaları müəyyən edilmişdir.

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələrinin aşağı temperaturlar oblastında quruluş tədqiqatları aparılmış, qəfəs parametrlərinin və elementar özəyin həcmnin təcrübi qiymətlərinə əsasən istilikdən genişlənmə əmsalları təyin edilmişdir.

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələrində dördvalentli manqan atomlarının maqnit momentləri təyin edilmiş, hər bir tərkib üçün aşağı temperaturlar oblastında maqnit momentlərinin temperatur asılılıqları alınmışdır. Maqnit momentlərinin qiymətlərinə əsasən tərkiblərdə lantan atomlarının konsentrasiyasından asılı olaraq maqnit momentinin qiymətinin dəyişmə mexanizmi müəyyən edilmişdir.

$\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.63}\text{Ba}_{0.37}\text{MnO}_3$ və $\text{La}_{0.78}\text{Ba}_{0.22}\text{MnO}_3$ birləşmələrində manqan atomlarının maqnit momentlərinin temperatur asılılıqları Brillüen funksiyası ilə interpolasiya edilmiş, alınmış funksiyanın absis oxu ilə kəsişmə nöqtəsinə uyğun olaraq və bu tərkiblər üçün ferromaqnit – paramaqnit faza keçidi temperaturları (Küri temperaturu) təyin edilmişdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Jabarov, S.H. High-pressure effect on the ferroelectric-paraelectric transition in PbTiO_3 / D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov [et al.] // Physics of the Solid State, -2011. - p. 2300-2304.
2. Jabarov, S.H. Structural studies of the PT phase diagram of sodium niobate / S.H.Jabarov, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov [et al.] // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, -2012. №6, - p. 546-551.



3. Jabarov, S.H. Pressure-induced change in the order of the phase transition in lead titanate: Structural aspects / S.H.Jabarov, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov [et al.] // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, -2012. №1, - p. 69-73.
4. Kozlenko, D.P. Structural polymorphism in multiferroic BiMnO₃ at high pressures and temperatures / D.P.Kozlenko, N.T. Dang, S.H. Jabarov [et al.] // Journal of alloys and compounds, -2014, 585, - p. 741-747.
5. Kozlenko, D.P. The structural, magnetic and vibrational properties of Ti-doped BaMnO₃ / D.P.Kozlenko, S.H.Jabarov, T.A.Tran [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, -2017, 695, -p. 2539-2548.
6. Jabarov, S.H. Crystal structure and vibrational spectra of hexagonal manganites YMnO₃ and LuMnO₃ under high pressure / S.H.Jabarov, N.T.Dang, S.E.Kichanov [et al.] // Materials Research Express, -2019, 6, - p. 086110.
7. Kozlenko, D.P. Competing magnetic and structural states in multiferroic YMn₂O₅ at high pressure / D.P.Kozlenko, N.T.Dang, S.E.Kichanov [et al.] // Physical Review, -2015, 92, - p. 134409.
8. Dang, N.T. Effect of Fe doping on structure, magnetic and electrical properties La_{0.7}Ca_{0.3}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O₃ manganite / N.T.Dang, V.S.Zakhvalinskii, D.P.Kozlenko [et al.] // Ceramics International, -2018, 44, - p. 14974-14979.
9. Trukhanov, S.V. Magnetotransport properties and phase separation in iron substituted lanthanum-calcium manganite / S.V.Trukhanov, N.T.Dang [et al.] // Materials Research Express, -2018, 5, - p. 086108.

FERROMAGNETIC-PARAMAGNETIC PHASE TRANSITIONS IN THE La_{1-x}Ba_xMnO₃ SYSTEM IN THE LOW-TEMPERATURE REGION

R.F. Hashimov

Magnetic properties of compounds La_{1-x}Ba_xMnO₃ ($x = 0.50, 0.37$ and 0.22) were studied by neutron diffraction. The studies were carried out in the temperature range $5 \text{ K} \leq T \leq 295 \text{ K}$. It was found that La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃, La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ and La_{0.78}Ba_{0.22}MnO₃ have ferromagnetic properties at low temperatures. For each compound, the specific magnetic moments of manganese atoms are determined and the temperature of the ferromagnetic-paramagnetic phase transition is determined.

Keywords: *neutron diffraction method, low temperatures, ferromagnet, Curie temperature, perovskite*

ФЕРРОМАГНИТНО-ПАРАМАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ La_{1-x}Ba_xMnO₃ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Р.Ф. Гашимов

Методом нейтронографии исследованы магнитные свойства соединений La_{1-x}Ba_xMnO₃ ($x = 0.50, 0.37$ и 0.22). Исследования проводились в диапазоне температур $5 \text{ K} \leq T \leq 295 \text{ K}$. Установлено, что La_{0.5}Ba_{0.5}MnO₃, La_{0.63}Ba_{0.37}MnO₃ и La_{0.78}Ba_{0.22}MnO₃ обладают ферромагнитными свойствами в области низких температур. Для каждого соединения определены удельные магнитные моменты атомов марганца и определена температура фазового перехода ферромагнитное-парамагнитное.

Ключевые слова: *нейтронографический метод, низкие температуры, ферромагнетик, температура Кюри, перовскит*