

NaFe(W_{0.75}Mo_{0.25}O₄)₂ ба NaFe(W_{0.5}Mo_{0.5}O₄)₂ Нэгдлүүдийн Кристалл Бүтцийн Судалгаа

Л.Ням-Очир^{1,*}, О.Гэрэлмаа¹, Н.Төвжаргал¹, Р.Галбадрах¹, Б.Энхсаруул²

¹Физикийн тэнхим, МУИС-ШУС

²Химийн тэнхим, МУИС-ШУС

Хатуу биеийн урвалын аргаар NaFe(W_{0.75}Mo_{0.25}O₄)₂ ба NaFe(W_{0.5}Mo_{0.5}O₄)₂ нэгдлүүдийн кристаллыг гарган авах туршилтыг урвалын температур, хугацаа, орчны өөр өөр нөхцөлд гүйцэтгэв. Дээжүүдийг нунтгийн рентген дифракцын аргаар судалж, кристалл нэгдлүүдийг тодорхойлсон ба бүтцийн параметруудийг тодорхойлохдоо Ритвельдийн аргаар тооцоо хийв. NaFe(W_{0.75}Mo_{0.25}O₄)₂ кристаллын эгэл тор нь моноклин сингоний P2/c (13) огторгуйн групптэй, торын параметрууд нь $a=9.908(2)\text{Å}$, $b=5.743(1)\text{Å}$, $c=4.963(1)\text{Å}$, $\beta=90.632(1)^\circ$ байсан бол NaFe(W_{0.5}Mo_{0.5}O₄)₂ кристаллын хувьд $a=9.904(1)\text{Å}$ $b=5.746(1)\text{Å}$ $c=4.955(1)\text{Å}$ $\beta=90.574(1)^\circ$ байв.

PACS numbers: 61.05.cp, 61.05.cf

I. ОРШИЛ

Давхар вольфрамит NaFe(WO₄)₂ кристаллын соронзон бүтцийн судалгаагаар нам температурт соронзон харилцан үйлчлэлийн дүнд эгэл торын a тэнхлэг дагуу 10Å орчим зайд Fe атомын ионууд харилцан эсрэг байрласан үр дүн илэрсэн [1]. Мөн NaFe(MoO₄)₂ кристаллын соронзон бүтцийг судалсан судалгаанд спинүүдийн нам температур дахь чиглэлийг тогтоожээ [2]. Эдгээр судалгаануудыг харьцуулахад NaFe(WO₄)₂ ба NaFe(MoO₄)₂ нэгдлүүдийн кристалл эгэл тор нь өөр өөр симметрийн огторгуйн групптэй, өөр өөр торын тогтмолуудтай байгаа бөгөөд соронзон бүтцийн эгэл торууд нь мөн өөр хэмжээстэй байгаа юм [1-4]. W болон Mo атомуудын ионы радиус кристалл бүтцийн эгэл торын хэмжээсүүдэд нөлөөлөх асуудал болон нам температур дахь Fe³⁺ ион хоорондын торын a тэнхлэг дагуух соронзон харилцан үйлчлэл нь эдгээр атомуудаар хэрхэн дамжиж, NaFe(WO₄)₂ ба NaFe(MoO₄)₂ нэгдлүүдийн соронзон бүтэц нь ялгаатай байгааг тодруулах зэрэг асуудлуудын үүднээс NaFe(W_xMo_{1-x}O₄)₂ нэгдлийн кристалл бүтцийн судалгаа нь ач холбогдолтой юм. Иймээс тус ажилд NaFe(W_xMo_{1-x}O₄)₂ нэгдлийн кристаллыг $x=0.75$; 0.25 утгуудад хатуу биеийн урвалын аргаар гарган авах зорилго тавьж ажиллалаа.

II. ТУРШИЛТ

Хатуу биеийн урвалын аргаар NaFe(W_xMo_{1-x}O₄)₂ нэгдлийн кристаллыг $x=0.75$; 0.25 утгуудад гарган авахын тулд Na₂MoO₄·2H₂O, MoO₃, WO₃, Fe₂O₃ нэгдлүүдийг тодорхой харьцаагаар жигнэж, шингэн ацетонд соронзон холигчоор 4 цагийн хугацаатайгаар холив. Үүний дараагаар хатааж, шахсан бэлдэцийг агаарт болон агаарыг соруулсан кварц хоолойд

байрлуулж, 550°C-ээс 900°C хүртэлх температурыудад 12-24 цагийн хугацаатайгаар урвал явуулж NaFe(W_{0.75}Mo_{0.25}O₄)₂ ба NaFe(W_{0.5}Mo_{0.5}O₄)₂ нэгдлүүдийн кристаллыг гаргаж авах тохиромжтой нөхцлийг тодорхойлох туршилтуудыг явуулсан. Туршилтуудыг явуулсны дараагаар дээжүүдийг нунтгийн рентген дифрактометр PW1800 төхөөрөмжөөр Cu анодын Ka цацрагаар, STOE Stadi P дифрактометрт Mo анодын Ka цацрагаар тус бүр Брэггийн 5°-60° өнцгийн мужид хэмжиж, хэмжилтийн дүнд кристалл фазын чанарын анализ хийсэн ба торын параметруудийг тодорхойлохдоо Ритвельдийн аргаар FullProf программд [5] тооцоо хийсэн.

III. РЕНТГЕН ДИФРАКЦЫН ХЭМЖИЛТ, ТООЦОО

NaFe(W_{0.5}Mo_{0.5}O₄)₂ нэгдлийн бэлдэцүүдийг өөр өөр температурт 12-24 цагийн хугацаатай тавьж урвал явуулсны дараах нунтгийн рентген дифракцын хэмжилтийг Зур. 1-д үзүүлээ. Дифрактограммд хийсэн кристалл фазын чанарын анализын дүнд Fe₂O₃, Na₂W₂O₇, NaFe(MoO₄)₂ зэрэг нэгдлүүд илэрч байсан бөгөөд 600°C температурт урвал явуулсан дээжид шинээр NaFe(W_{0.5}Mo_{0.5}O₄)₂ кристалл дангаар үүссэн үр дүн гарав. NaFe(W_{0.5}Mo_{0.5}O₄)₂ нэгдлийг тооцохдоо NaFe(WO₄)₂ бүтцийг анхны загвар болгон авав.

NaFe(W_{0.75}Mo_{0.25}O₄)₂ нэгдлийн бэлдэцүүдэд мөн урвал явуулсны дараа хийсэн нунтгийн рентген дифракцын хэмжилтүүдэд кристалл фазын чанарын анализ хийхэд 800°C температурт явуулсан урвалын дээж хамгийн сайн үр дүнг үзүүлсэн. Иймд уг хэмжилтийг сонгон авч Ритвельдийн аргаар бүтцийн параметруудийг тооцоолохдоо NaFe(WO₄)₂ бүтцийн өгөгдлийг анхны загвар болгон авав. NaFe(W_xMo_{1-x}O₄)₂ цувааны нөгөө зах болох

*Electronic address: nyam_ochir@yahoo.com

$\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ бүтцийн өгөгдлийг мөн анхны загварт ашиглаж туршсан бөгөөд эгэл торын өөр хэмжээсээс шалтгаалж огт тохирохгүй байсан болно. Тооцооны үр дүн буюу дифрактограммын цэг бүрд загвараас тооцсон утга болон хэмжилтийн утгуудыг харьцуулсан үр дүнг Зур.2-т үзүүлээ. Онол болон туршлагын зөрүүг хамгийн бага байлгах хувьсагчуудын утгыг олох уг тооцооны дүнд эгэл торын параметруудыг $a=9.901(2)\text{\AA}$, $b=5.741(1)\text{\AA}$, $c=4.960(1)\text{\AA}$, $\beta=90.632(1)^\circ$ утгатайгаар тодорхойлсон бөгөөд симметрийн хувьд моноклин сингоний $P2/c$ (13) огторгуйн групп тус бүтцэд тохиров. Ритвельдийн аргаар хийсэн тооцоонд 30 хүртэлх параметрийн утгыг хувьсаж минимальчлах тооцоог хийсэн ба эцсийн үр дүнг гарган авахад $R_F=4.9$ байв.

Ритвельдийн аргаар гарган авсан кристалл бүтцүүдийн эгэл тор дахь атомын байрлалуудыг тооцоолсон үр дүнг Хүс.1-д нэгтгэв. Эдгээр үр дүнгүүдээс үзэхэд $\text{NaFe}(\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4)_2$ ба $\text{NaFe}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4)_2$ кристаллууд нь бүтцийн хувьд тун ойролцоо байгаа бөгөөд харгалзах параметруудийн хувьд 1% болон түүнээс бага зөрүүтэйг тооцоо харуулав.

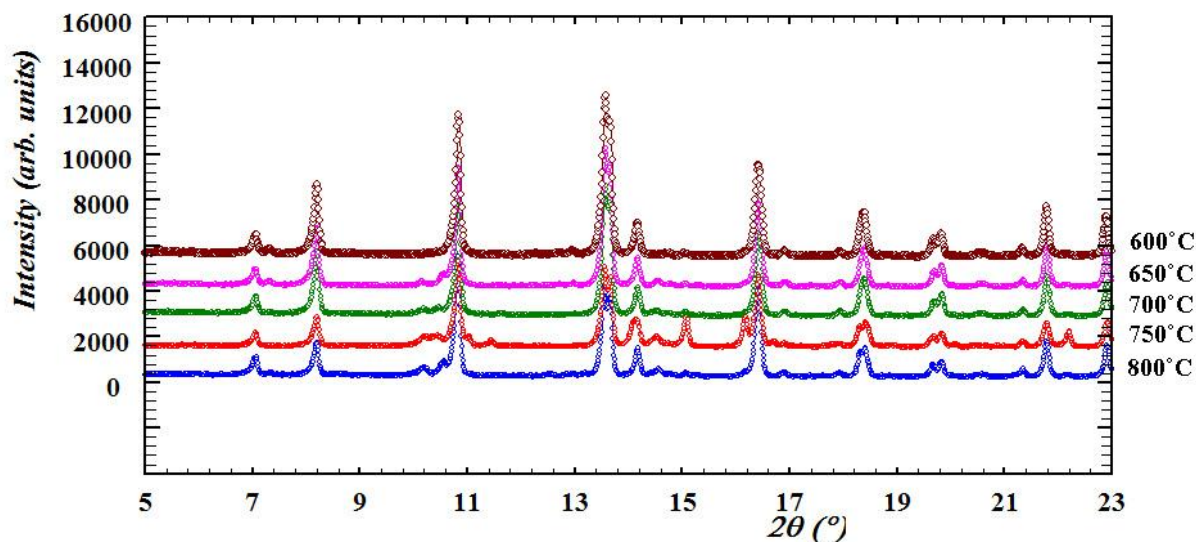
IV. ДҮГНЭЛТ, ҮР ДҮН

Хатуу биеийн урвалын аргаар $\text{NaFe}(\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4)_2$ ба $\text{NaFe}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4)_2$ нэгдлүүдийн кристаллыг гарган авах

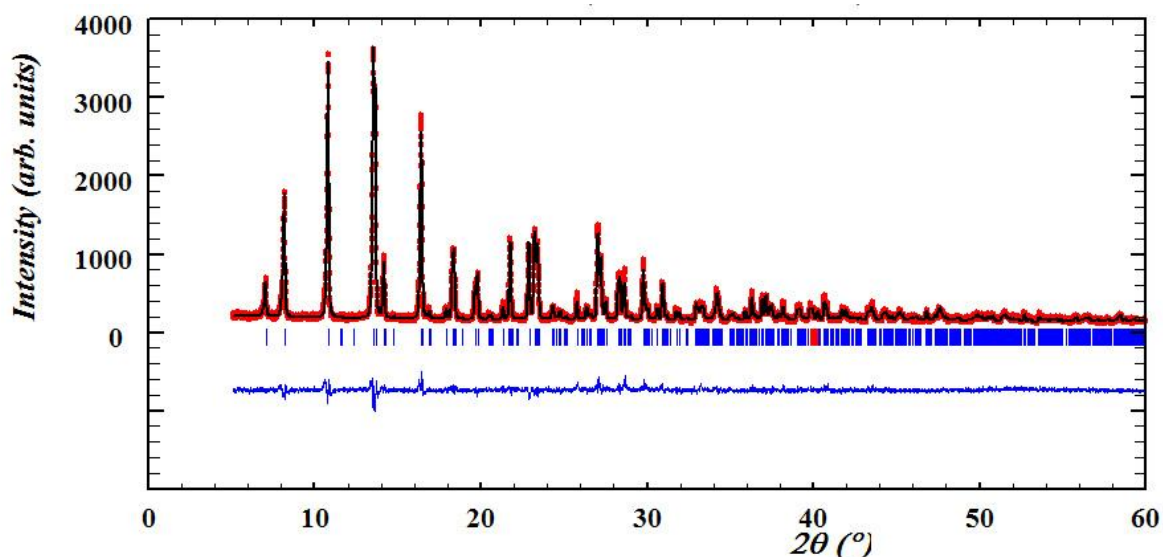
туршилтыг 550°C -ээс 900°C хүртэлх температурыудад 12-24 цагийн хугацаатайгаар хийсэн үр дүнгүүдээс үзэхэд $\text{NaFe}(\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4)_2$ кристаллд урвалын 800°C , $\text{NaFe}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4)_2$ кристаллд урвалын 600°C температурыуд тохиромжтой байв. Дээжид агуулагдах W болон Mo-ийн харьцаа бага хэмжээгээр зөрүүтэй хэдий ч кристаллыг гарган авах урвалын температур нь харьцангуй их, 200°C -ийн ялгаатай байна.

Урвал явуулан гарган авсан дээжид нунтгийн рентген дифракцын аргаар кристалл фазын чанарын анализ хийж дээжийн цэвэр байдлыг шалгасан бөгөөд шинэ бүтцүүдийн хувьд $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ бүтцийг анхны загвар болгон авч үзлээ. Уг загварыг ашиглан Ритвельдийн аргаар дифрактограммтай харьцуулан тооцох замаар $\text{NaFe}(\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4)_2$ ба $\text{NaFe}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4)_2$ кристаллуудын бүтцийн параметруудыг тодорхойлж Хүс.1-д нэгтгэв.

Тус тооцооноос үзэхэд туршилтаар гарган авсан кристаллуудын бүтцийн параметрууд нь хоорондоо 1% болон түүнээс бага зөрүүтэй ба дээжид тухайн кристалл дангаараа агуулагдаж байгаа үр дүн гарч байна. Иймээс цаашид $\text{NaFe}(\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4)_2$ нэгдлийн соронзон бүтцэд Mo болон W атомуудын үзүүлэх нөлөөг судлах дараагийн судалгаанд тус ажлаар тодорхойлсон аргачлалаар дээжийг бэлтгэж, судалгаа явуулах бололцоотой гэж дүгнэж байна.



Зур.1. $\text{NaFe}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4)_2$ нэгдлийн бэлдэцүүдийг зурагт заасан температурыудад урвал явуулсны дараах дифрактограммуудын хэсэг.



Зур.2. $\text{NaFe}(\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4)_2$ кристалл бүтцийг $\text{NaFe}(\text{WO}_4)_2$ бүтцийн загвараас Ритвельдийн аргаар тооцсон тооцоо болон туршилтын өгөгдлийн харьцуулалт. Хар шугамаар тооцооны үр дүн, улаан цэгүүдээр хэмжилтийн өгөгдлийг дүрслэв. ($R_F=4.9$)

Хүснэгт.1. Дифрактограммаас тооцсон $\text{NaFe}(\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4)_2$ ба $\text{NaFe}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4)_2$ кристалл бүтцийн параметрууд.

	$\text{NaFe}(\text{W}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_4)_2$ $a=9.901(2)\text{Å}, b=5.741(1)\text{Å}, c=4.960(1)\text{Å},$ $\beta=90.632(1)^\circ$				$\text{NaFe}(\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_4)_2$ $a=9.904(1)\text{Å}, b=5.746(1)\text{Å}, c=4.955(1)\text{Å},$ $\beta=90.574(1)^\circ$			
	x/a	y/b	z/c	Occ	x/a	y/b	z/c	Occ
W	0.237(1)	0.184(2)	0.257(1)	0.75	0.238(1)	0.184(1)	0.258(1)	0.5
Mo	0.237(1)	0.184(2)	0.257(1)	0.25	0.238(1)	0.184(1)	0.258(1)	0.5
Fe	0	0.671(1)	0.25	0.5	0	0.675(1)	0.25	0.5
Na	0.5	0.693(2)	0.25	0.5	0.5	0.687(1)	0.25	0.5
O-1	0.092(1)	0.631(2)	0.625(2)	1	0.097(1)	0.637(1)	0.609(1)	1
O-2	0.372(2)	0.393(1)	0.380(1)	1	0.358(1)	0.387(1)	0.388(2)	1
O-3	0.323(3)	0.093(1)	0.938(1)	1	0.326(2)	0.085(1)	0.951(1)	1
O-4	0.105(1)	0.106(2)	0.572(3)	1	0.124(1)	0.095(1)	0.570(1)	1

- [1] L. Nyam-Ochir, H. Ehrenberg, A. Buchsteiner, A. Senyshyn, H. Fuess, and D.Sangaa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, 3251 (2008).
- [2] E. Muessig, K. G. Bramnik, and H. Ehrenberg, *Acta Cryst.* **B 59**, 611. (2003).
- [3] P. V. Klevtsov, and R. F. Klevtsova, *J. Solid State Chem.* **2**, 278 (1970).
- [4] R. F. Klevtsova, and N. V. Belov, *Soviet Physics-Crystallography* **15**, 32 (1970).
- [5] T. Roisnel, and J. Rodriguez-Carvajal, *Mater. Sci. Forum*, 378-381, 118 (2001)

