

(Fe,Mn)WO₄- ийн БҮТЦИЙН БОЛОН СОРОНЗОН ШИНЖ ЧАНАРЫН СУДАЛГАА

H. Ehrenberg¹, M. Wiesmann¹, I.Svoboda¹, H. Weitzel¹,
H. Fuess¹, Д. Сангаа²

¹ Fachbereich Materialwissenschaft, Technische Hochschule
Darmstadt, Petersenstr. 23, D-64287, German

² Монгол Улсын Их Сургууль, Физикийн Факультет

Товч дүгнэлт:

Байгалийн нунтаг дээж FeWO₄ ба MnWO₄ дээр рентген цацрагийн дифракц ба соронзон мэдрэх чадвар (χ)-ийн температурын хамаарлыг судалжээ.

Рентген дифракцийн хэмжилтээс кристалл торын тогтмолуудыг Ритвельдийн аргаар нарийвчлан тооцоолжээ. Соронзон мэдрэх чадварын температурын хамаарлаас урьд ажиглагдаагүй нэгэн шилжилт буйг ажигласан байна.

1. Оршил

FeWO₄ ба MnWO₄ нэгдлүүд нь бага катионтой металл вольфрамын хоёр валентын шилжилттэй бүлгийн изоморф гишүүдийн нэг юм. AWO₄ бүлгийн нэгдлүүдийг (A=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Cu) хүчилтөрөгчийн ионоор нягт дүүргэгдсэн хувирсан гексагонал тор байж болох вольфрамын бүтцээр төлөөлдөг. A²⁺, W⁶⁺ - катионууд O, A, O, W... гэсэн дараалсан үеүүдийн хоорондох октоэдрийн 1/4 зайд байрладаг.

Иймээс бүтэц нь өөртөө z-тэнхлэгт параллель шилжилттэй октоэдр AO₆ буюу WO₆ -ийн огтлогдсон завсарын зиг-заг хэлхээг агуулсан байдаг[1-2].

FeWO₄ ба MnWO₄ -ийн бүтцийг моноклиник сингони, огторгуйн групп нь P2/c гэж тодорхойлсон байна[3-4].

Торын параметрууд нь:

FeWO₄

a=4.73 Å, α=90°

b=5.70 Å, β=89°55'

MnWO₄

a=4.82 Å, α=90°

b=5.76 Å, β=89°07'

$c=4.95 \text{ \AA}$, $\gamma=90^\circ$

$c=4.97 \text{ \AA}$, $\gamma=90^\circ$

(Mn,Fe)WO₄ -ийн соронзон мэдрэх чадварыг (Mn,Fe)-ийн харьцаанаас хамааруулан судалсан байна[4].

MnWO₄ -хувьд Нээлийн цэг ба соронзон момент нь: $T_N = 14.4^\circ\text{K}$, $\mu = 5.83 \text{ \mu}_B$

FeWO₄ -хувьд харгалзах параметр нь $T_N = 75.9^\circ\text{K}$, $\mu = 5.41 \text{ \mu}_B$.

Дээрх Нээлийн температурыуд ба соронзон моментууд нь FeWO₄ -ээс MnWO₄ хуртэл хоёр фазын концентрациас ойролцоогоор шугаман хамааралтай өөрчлөгдөх бөгөөд энэ нь тухайн дээж (Fe_xMn_{1-x})WO₄ -д Mn ба Fe-ийн процентыг тодорхойлох арга болгон хэрэглэх боломжийг олгож байна [4].

2. Туршилтын хэсэг.

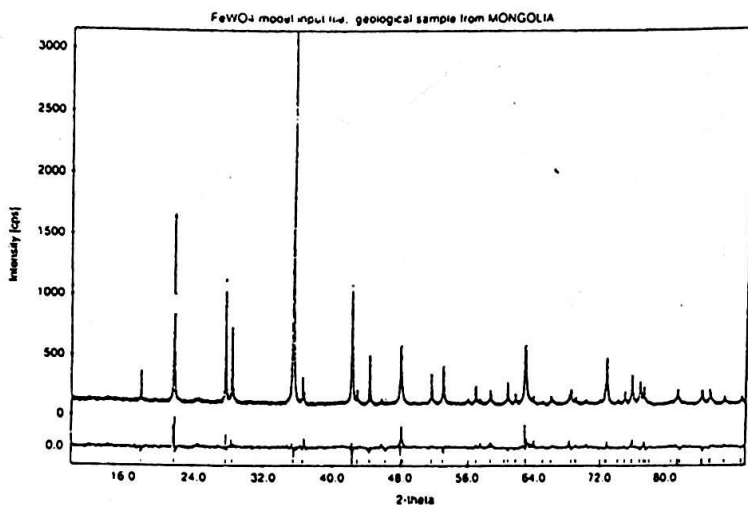
1. Рентген дифрактометрийн хэмжилт.

(Fe,Mn)WO₄-ийн нунтаг дээжийг тасалгааны температурт Co K- α цацраг ашиглан рентген дифрактометр STOE дээр хэмжилтийг явууллаа. Хэмжилтийн үр дүнг боловсруулахын өмнө стандарт "Powder Diffraction Program Library" программ ашиглан дээжийн нэгэн төрлийн фазтай болохыг тодруулсан юм. Уг дээжийн кристалл торын параметрууд болон Fe, W, O атомуудын байршил, температурын параметрыг тодорхойлохын тулд Ритвельдийн анализыг FULLPROF программын[6] тусламжтай гүйцэтгэлээ. Торын параметрын анхны утгууд, атомуудын координат, температурын факторыг [7]-оос авлаа.

Зураг.1-д (Mn,Fe)WO₄-ийн дифрактограммын боловсруулалтын үр дүнг харуулав.

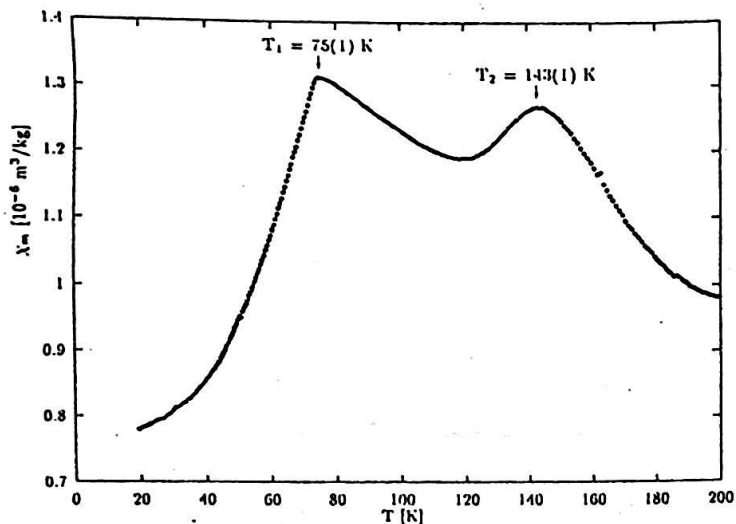
2. Соронзон мэдрэх чадварыг хэмжилт.

Материалын соронзон чанар гадны соронзон орноос яаж хамаарч байна вэ гэдгийг соронзон мэдрэх чадвар $\chi=M/H$ харуулдаг. Хэмжилтийг LakeShore фирмийн соронзон мэдрэх багаж (Susceptometer) дээр явууллаа



Зураг.1. $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{WO}_4$ -ийн Ритвельд анализ хийсэн рентгендифрактограмм.

Дээжийн соронзон шинж чанарыг соронзон орны хүч H -ийн тусламжтай соронзжилт M -ийг өөрчлөх замаар тодорхойллоо.. Нунтаг дээж $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{WO}_4$ -ийн нэвтрүүлэлт χ -г 20-200 K температурын мужид хэмжсэн юм. Энэ хэмжилтийн ур дунг зураг.2-д узуулэв. 75K ба 143K температурын уед хоер максимум ажиглагдсны эхнийх нь вольфрамитийн антиферромагнетик фазад харгалзана. Хоердугаар максимум нь 2-р соронзон фазийн нолоо юм. Гэсэн ч дээжийн рентген цацрагийн дифракцаар нэмэлт пикууд ажиглагдсан. Эдгээр фазийг оорчлох боломжгуй юм. Зураг.2-д $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{WO}_4$ -ийн соронзон мэдрэх чадвар ба температурын хамаарлыг харуулав.



Зураг.2. $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{WO}_4$ -ийн соронзон мэдрэх чадварын температурын хамаарал

Үр дун

а) Рентген дифракцийн хэмжилтээс гарах дүгнэлт. Рентген цацрагийн дифрактограммыг боловсруулах Ритвельд анализын FULLPROF программыг ашиглан торын параметрууд болон атомуудын байшил, дулааны хэлбэлзлэлийн коэффициентийг нарийвчлан тодорхойлсон юм.

Тодорхойлсон торын параметруудыг \AA ба энцгийг градусаар илэрхийлбэл:

$a=4.7342(8)$; $b=5.7086$, $c=4.9632(13)$; $\alpha=90.0$; $\beta=89.9703(8)$;
 $\gamma=90.0$

Атомуудийн байршил ба температурын факторыг Хүснэгт.1-д харуулав.

Хүснэгт.1

| Атом | x | y | z | B | эзлэх хувь |
|-------|----------------|----------------|----------------|------|------------|
| Mn/Fe | 0.50000 | 0.67188 (3) | 0.25000 | 1.12 | 0.5 |
| W | 0.00000 | 0.18199 (4) | 0.25000 | 1.34 | 0.5 |
| O1 | 0.07427 (5) | 0.01572 (6) | 0.76039 (5) | 1.45 | 1.0 |
| O2 | 0.09019 (7) | 0.35837 (6) | 0.27524 (5) | 1.43 | 1.0 |

b) Соронзон чанарын хэмжилтээс хийх дүгнэлт.
Хольцолсон дээж дахь $FeWO_4$ -ийн процентыг дараахь томъёогоор [4] соронзон хэмжилтийн үр дунг ашиглаж Нээлийн температурын утгаас тодорхойлсон юм.

$$x = (T_N - T_{N(Mn)}) / (T_{N(Fe)} - T_{N(Mn)}) = 0.99$$

Энд: T_N -Нээлийн температур

$T_{N(Mn)}$ - Нээлийн температур ($MnWO_4$)

$T_{N(Fe)}$ - Нээлийн температур ($FeWO_4$)

Соронзон хэмжилтийн энэ арга нь дурын хольцын концентрацитай геологийн дээжүүдийн хувьд харгалзах фазуудын орцын хэмжээг тодорхойлох арга болж байгаа нь ихээхэн практик ач холбогдолтой юм.

Дүгнэлт

Уг нунтаг дээжийн кристалл торын Fe / Mn атомууд ямар харьцаатай харилцан солилцон суурьших нь торын параметрын утга болон атом хоорондын зайн хэмжээнд хэрхэн нөлөөлдгийг рентген туяаны дифракцийн хэмжилтийн үр дүнгээс тодорхойлж болдгийг харууллаа. Соронзон хэмжилтээр ажиглагдсан нэмэлт шилжилтийн хувьд Fe / Mn өөр

харьцаа бүхий дээж дээр уг хэмжилтийг дахин хийх шаардлагатайг харуулав.

Талархал

Хэмжилтийн үр дүнг боловсруулахад болон дээж бэлдэхэд гүн туслалцаа үзүүлсэн д-р Г.Миехе, проф. Ж. Лхамсүрэн нарт талархлаа илэрхийлье.

Ашигласан ном зохиол

1. Weitzel, H.
Kristallstrukturverfeinerung von Wolframiten und Columbiten.
Z.Kristallogr., 144 (1966), 238-258.
2. Ulku, D.
Untersuchungen zur Kristallstruktur und magnetischen Structur des Ferberits $FeWO_4$.
Z.Kristallogr., 124 (1967), 192-219.
3. Dachs H.; Weitzel, H. & Stoll, E.
Magnetic Structure of Manganesetungstate $MnWO_4$ at 4,2 K.
Solid State Commun. 4 (1966), 473-74.
4. Weitzel, H.
Suszeptibilitäten von Mischkristallen $(Mn,Fe)WO_4$ Wolframit.
N. Jb. Miner. Abn., 113 (1970), 13-28.
5. Rietveld, H.M.
A profile refinement method for nuclear and magnetic stuctures.
J.App. Crystallogr. 2, (1969), 65-71.
6. Rodriguez-Carvajal J.
Abstracts of Satellite Meeting of the XY. Congress of the Int. Union of Crystallography, Toulouse (1990) p.127.
7. Weitzel, H.
Neutronenbeugeng an Mischkristallen $(Mn,Fe)WO_4$ Wolframit.
Z.Kristallogr., 131 (1970), 289-313.