

Джабаров Сакин Гамид оглы

## ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
доктор философии по физике

Специальность **01.04.10** - физика полупроводников и диэлектриков

# Структурные фазовые переходы в перовскитных сегнетоэлектриках $\text{PbTiO}_3$ , $\text{NaNbO}_3$ , $\text{BiMnO}_3$ при высоких давлениях

Научный руководитель:

доктор технических наук

**А.И. Мамедов**

Научный консультант:

доктор физико-математических наук

**Д.П. Козленко**

# Структура диссертации

## Введение.

**Глава 1.** Обзор основных сведений о физических свойствах объектов исследования.

**Глава 2.** Экспериментальный метод и приборная база, использованная для проведения экспериментов

**Глава 3.** Влияние высокого давления и температуры на кристаллическую структуру перовскитных сегнетоэлектриков:

3.1 Индуцированное давлением изменение характера фазового перехода в **титанате свинца  $\text{PbTiO}_3$** : структурные аспекты.

3.2 Исследование P-T фазовой диаграммы **ниобата натрия  $\text{NaNbO}_3$** .

3.3 Структурные изменения в **манганите висмута  $\text{BiMnO}_3$**  при высоком давлении и температуре.

## Заключение

## Список литературы

# Актуальность темы

## Сегнетоэлектрические перовскитные оксиды

### Научные задачи

Развитие  
сегнетоэлектрического  
эффекта

Структурные фазовые  
переходы при давлении и  
температуре

Магнетоэлектрический  
эффект  
(мультиферроики)

### Практическое применение

Электроника

### Исследования физических свойств

Создание моделей и предсказание свойств

Синтез новых (анти)сегнетоэлектриков,  
мультиферроиков

## Объекты исследования:

Оксидные сегнетоэлектрики с перовскитноподобной кристаллической структурой:

1. **PbTiO<sub>3</sub>** – классический сегнетоэлектрик, структурный фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую (сегнетоэлектрический-параэлектрический).
2. **NaNbO<sub>3</sub>** – антисегнетоэлектрик. Фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое. Структурные фазы с модулированными параметрами, по отношению к перовскитной системе.
3. **BiMnO<sub>3</sub>** – мультиферроик. Исследование поведения сегнетоэлектрической фазы при высоком давлении.

## Целью диссертационной работы:

Исследование влияния высокого давления и температуры на кристаллическую структуру перовскитовых сегнетоэлектриков **PbTiO<sub>3</sub>**, **NaNbO<sub>3</sub>** и **BiMnO<sub>3</sub>**, определение структурных механизмов формирования их сегнетоэлектрических свойств и построение фазовых диаграмм этих соединений в широком диапазоне давлений и температур.

## Основные задачи диссертационной работы:

- Исследование структурных аспектов формирования сегнетоэлектрического состояния в перовскитном оксиде  $\text{PbTiO}_3$ . Исследование влияния высокого давления на фазовый переход сегнетоэлектрик – параэлектрик. Получение барических и температурных характеристик различных фаз титаната свинца
- Исследование P-T фазовой диаграммы сложного структурно-модулированного оксида  $\text{NaNbO}_3$  в широком диапазоне давлений и температур. Исследование барических зависимостей критических температур фазовых переходов между его структурно-модулированными фазами.
- Исследование влияния высокого давления на структурные параметры различных фаз сложного оксида – мультиферроика  $\text{BiMnO}_3$  в широком диапазоне температур. Исследование влияния высокого давления на сегнетоэлектрическую фазу манганита висмута.

## Новизна научных результатов:

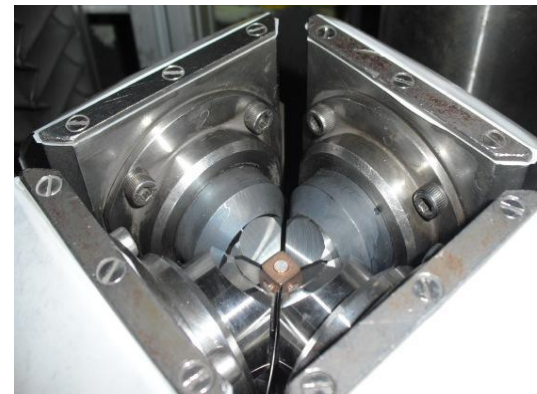
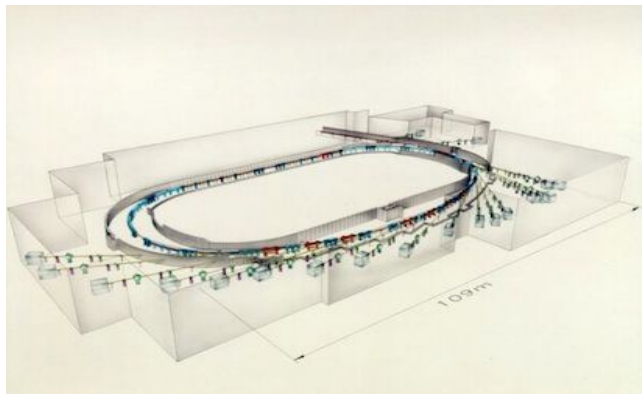
1. Впервые экспериментально установлено изменение рода фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик в  $\text{PbTiO}_3$ . Получены барические и температурные коэффициенты тетрагональной и кубической фазы  $\text{PbTiO}_3$ .
2. Обнаружен структурный фазовый переход из орторомбической (антисегнетоэлектрической) в ромбоэдрическую (сегнетоэлектрическую) при высоком давлении и комнатной температуре.
3. Впервые построена фазовая диаграмма  $\text{NaNbO}_3$  в широком диапазоне 0-4 ГПа давления и 300-1000 температуры.
4. Впервые исследовано влияние давления на фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в  $\text{BiMnO}_3$ . Впервые получены барические и температурные коэффициенты его различных структурных фаз.

## Положения, выносимые на защиту:

1. Изменение рода фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик с первого на второй.
2. Уменьшение температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик с барическим коэффициентом  $dT_c/dP = -20(3)$  К/ГПа, а при давлениях  $P > 2$  ГПа этот коэффициент увеличивается до  $-113(5)$  К/ГПа
3. P-T фазовая диаграмма  $\text{NaNbO}_3$  в широком диапазоне температур.
4. Индуцированный давлением фазовый переход из антисегнетоэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу при высоком давлении.
5. Уменьшение температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик с барическим коэффициентом  $dT_c/dP = -39(1)$  К/ГПа в  $\text{BiMnO}_3$ .
6. P-T фазовая диаграмма  $\text{BiMnO}_3$  в широком диапазоне температур.

# Экспериментальные методы и приборная база, использованная для проведения экспериментов

Рентгеновские дифракционные эксперименты на источнике синхротронного излучения



Источник синхротронного излучения DORIS-III

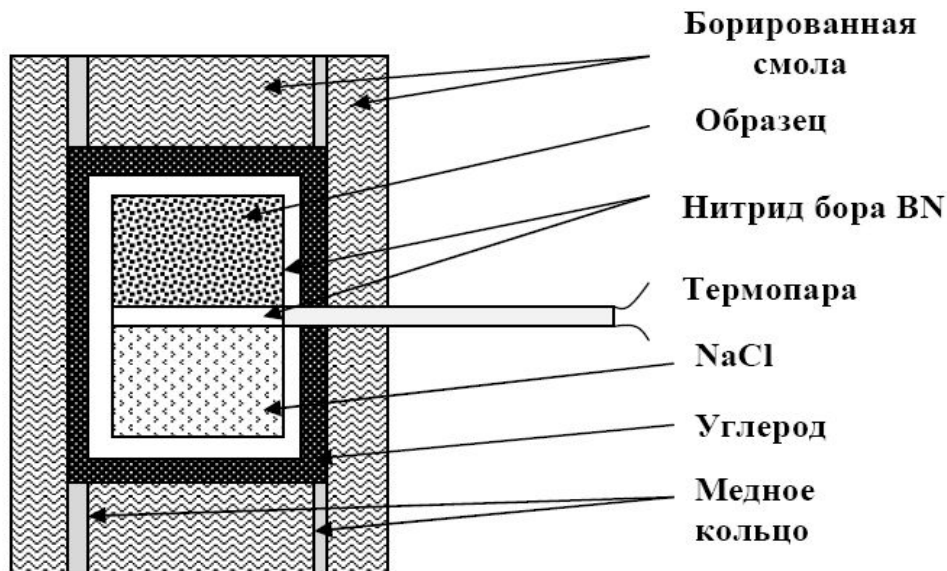
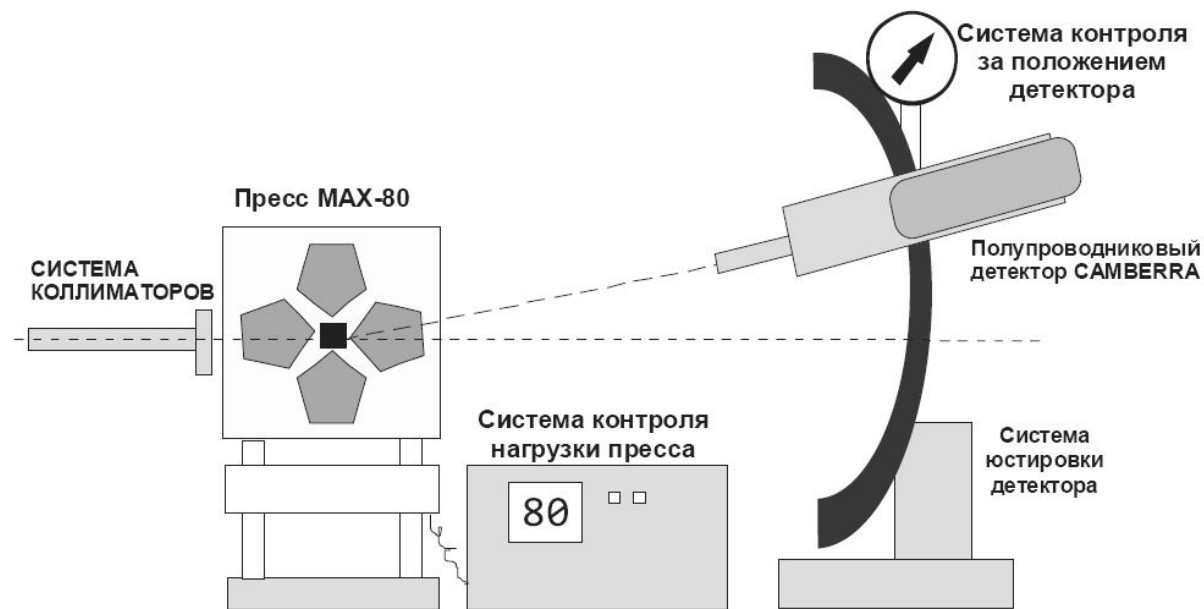


Энергодисперсионный рентгеновский дифрактометр при высоких давлениях и температурах в экспериментальном канале F2.1 (DESY, Hamburg, Germany)



Камера высокого давления

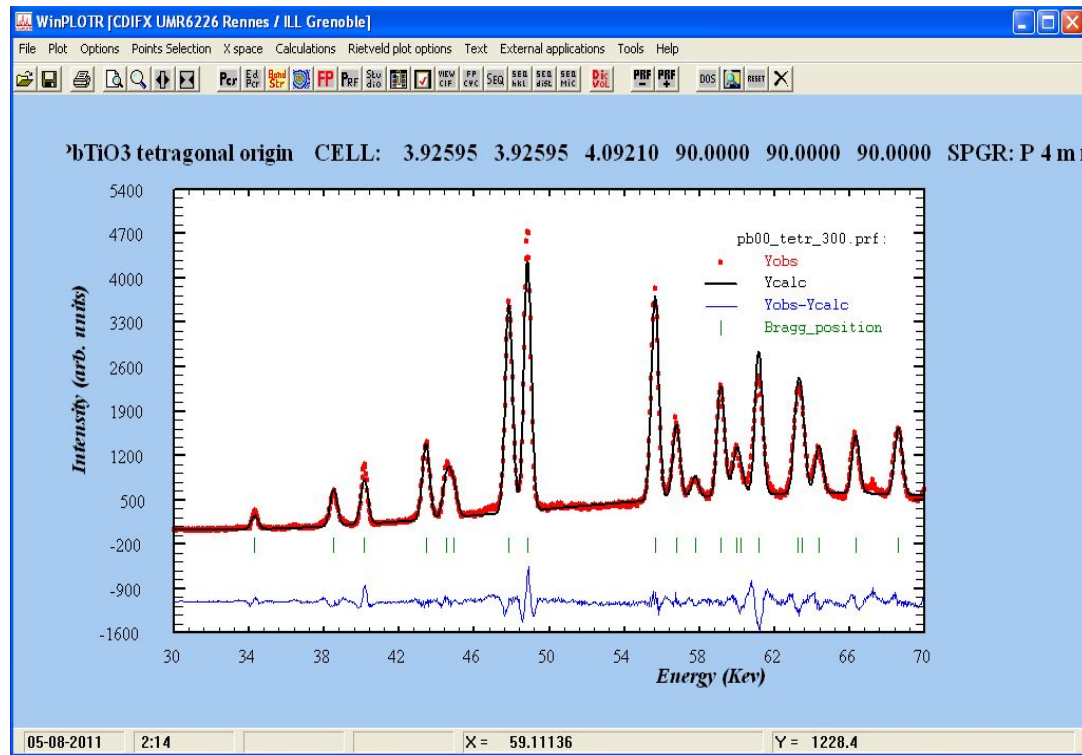
# Экспериментальные методы и приборная база, использованная для проведения экспериментов





# Обработки экспериментальных данных

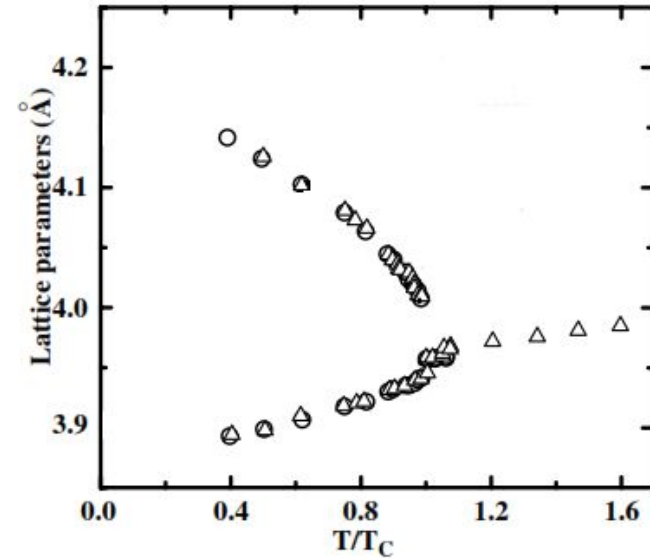
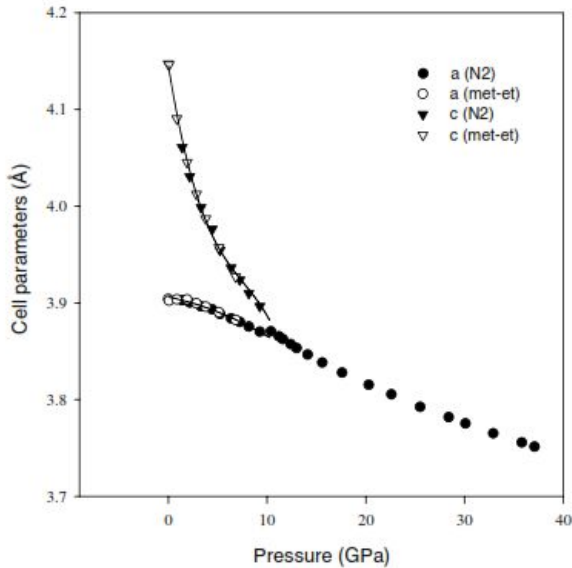
## Программа FullProf для обработка дифракционных спектров методом полнопрофильного анализа



=> Cell parameters :

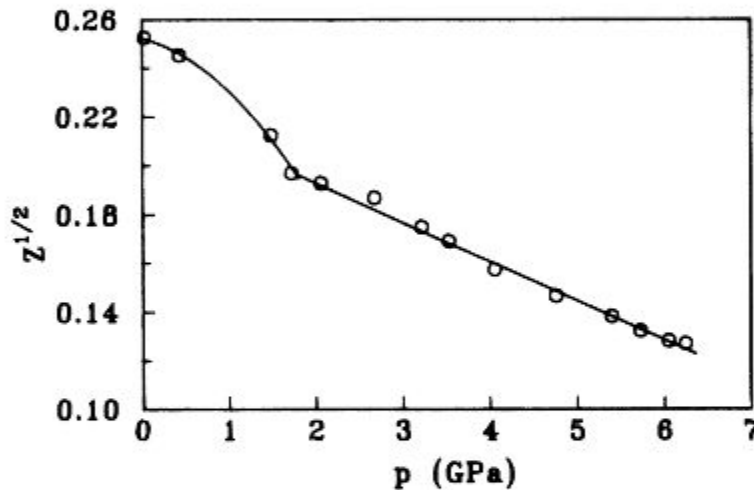
3.95427	0.00037
3.95427	0.00037
3.96097	0.00160
90.00000	0.00000
90.00000	0.00000
90.00000	0.00000

# Кристаллическая структура $\text{PbTiO}_3$



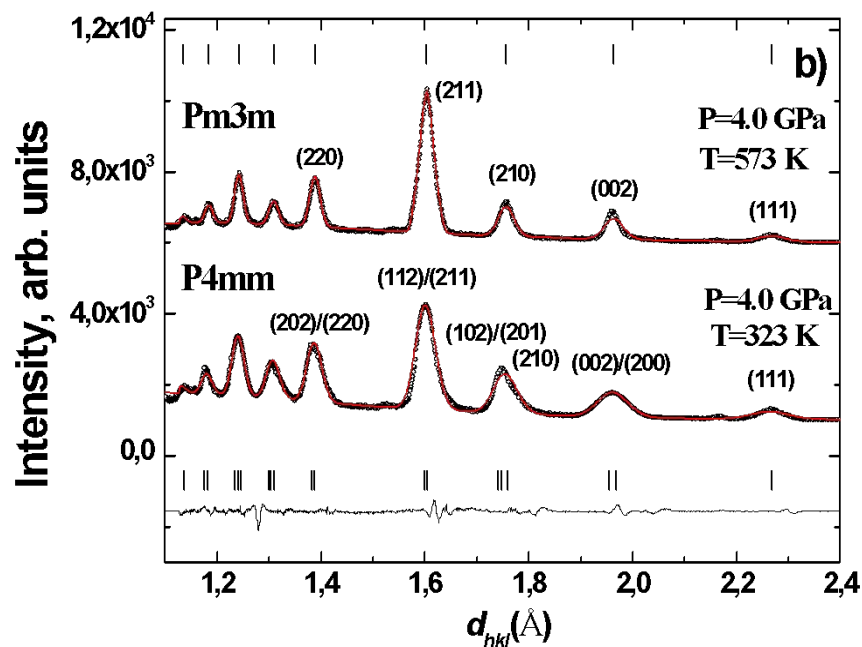
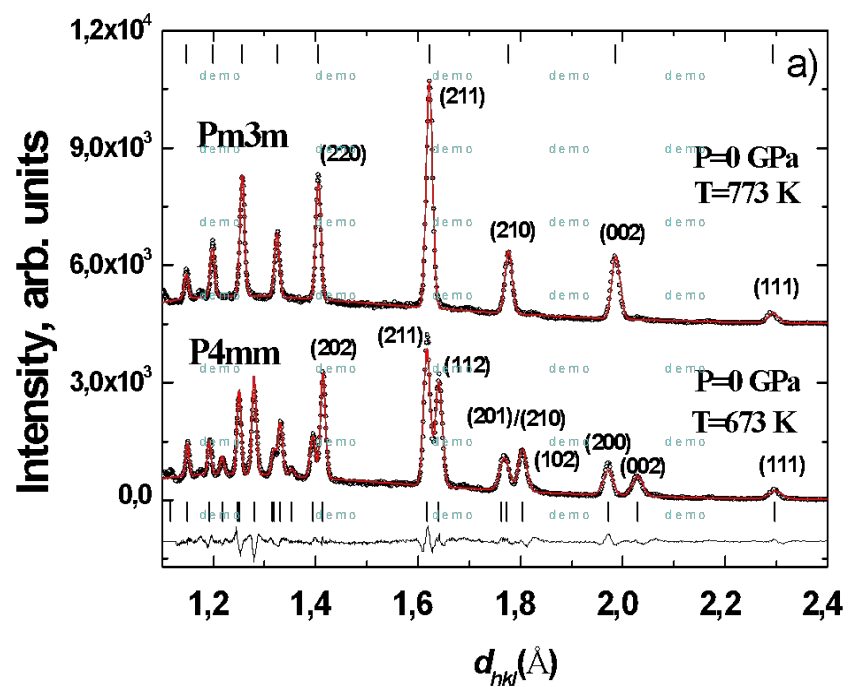
A.Sani, M.Hanfland, D.Levy, J.Phys.:  
Condens. Matter, 14, 10601–10604, (2002).

S.C.Costa, P.S.Pizani, J.P.Rino, D.S.Borges,  
J.Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 5771–5783

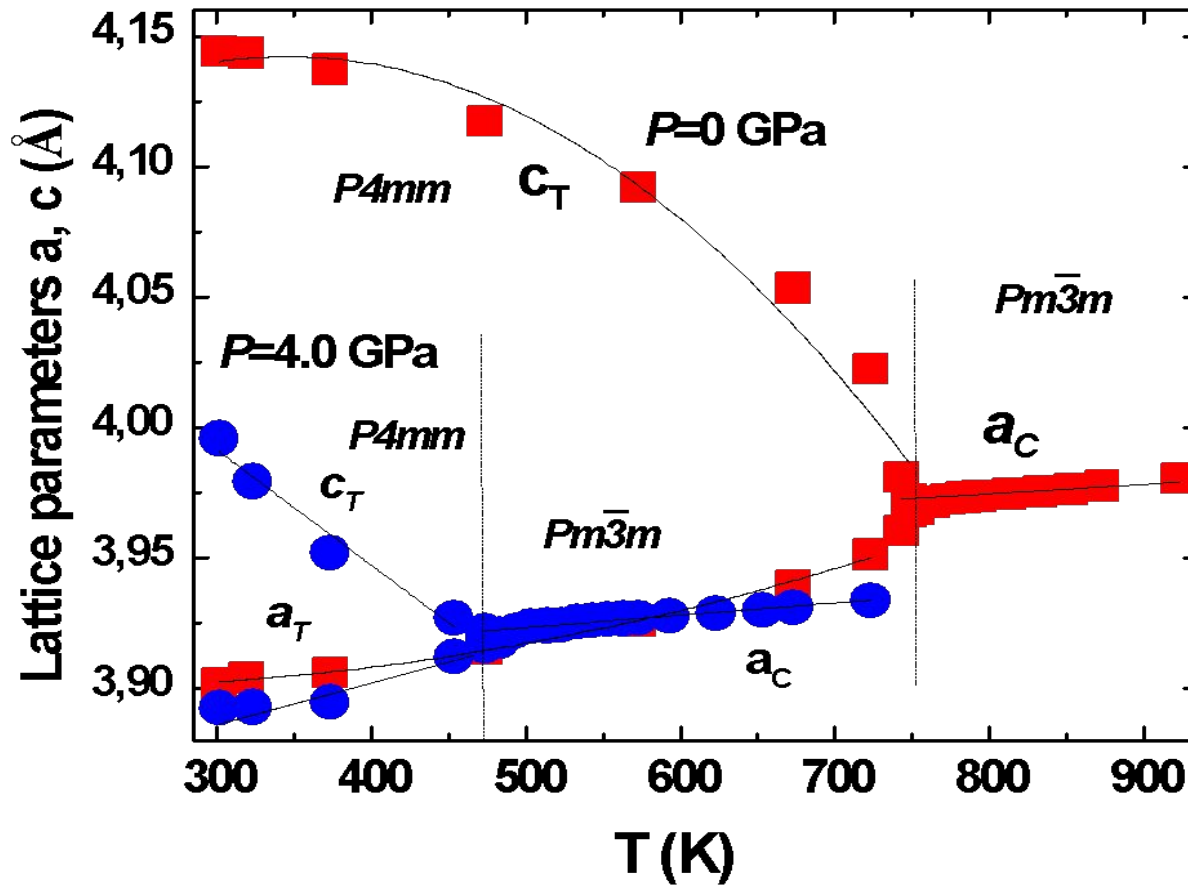


R.Ramirez, M.F.Lapena, J.A.Gonzalo, Physical  
Review B, 42, 4, (1990) 2604–2606.

# Энергодисперсионные рентгеновские спектры $\text{PbTiO}_3$



# Параметры элементарной ячейки титаната свинца



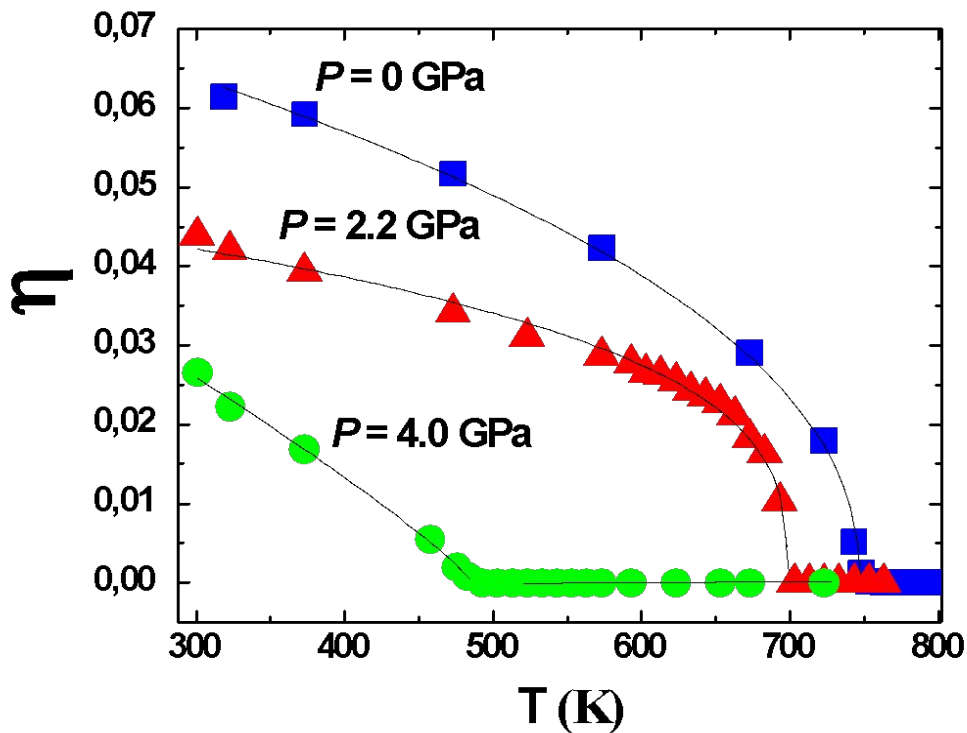
# Спонтанное напряжение $\eta$ - параметр порядка

$$\eta = c/a-1$$

$$\eta(T) = A(T_C - T)^{\nu}$$

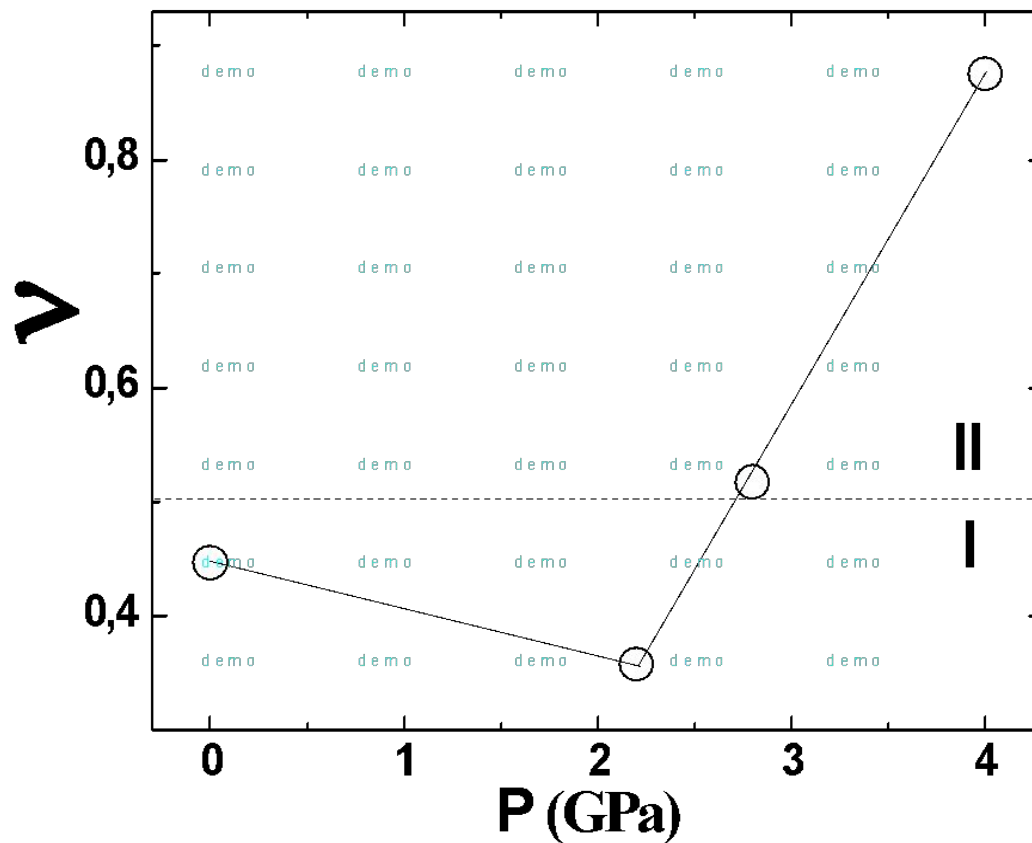
R.Ramirez, M.F.Lapena, J.A.Gonzalo, Physical Review B, 42, 4, (1990) 2604–2606.

S.P. Singh, R.Ranjan, A.Senyshyn, D.Trots, H.Boysen, J. Phys.: Condens. Matter, 21, (2009) 375902

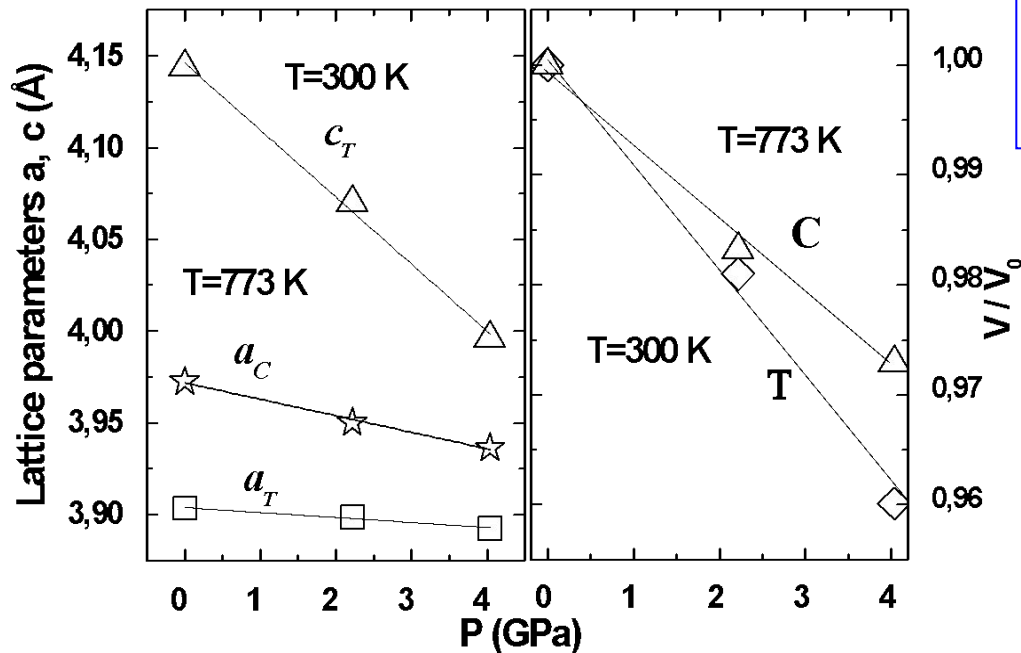


P (ГПа)	A	$\nu$
0	0.0041(2)	0.447(5)
2,2	0.0067(2)	0.305(4)
4,0	0.0002(7)	0.87(5)

# $\nu$ – вышеупомянутый параметр порядка



# Параметры и объем элементарной ячейки титаната свинца



$$k_i = -\frac{1}{a_{i0}} \frac{da_i}{dP}, (a_i = a, b, c)$$

пр.гр:  $P4mm$

$$k_a = 0.00069(4), k_b = 0.00883(5) \text{ ГПа}^{-1}$$

пр.гр:  $Pm3m$

$$k_a = 0.00092(3) \text{ ГПа}^{-1}$$

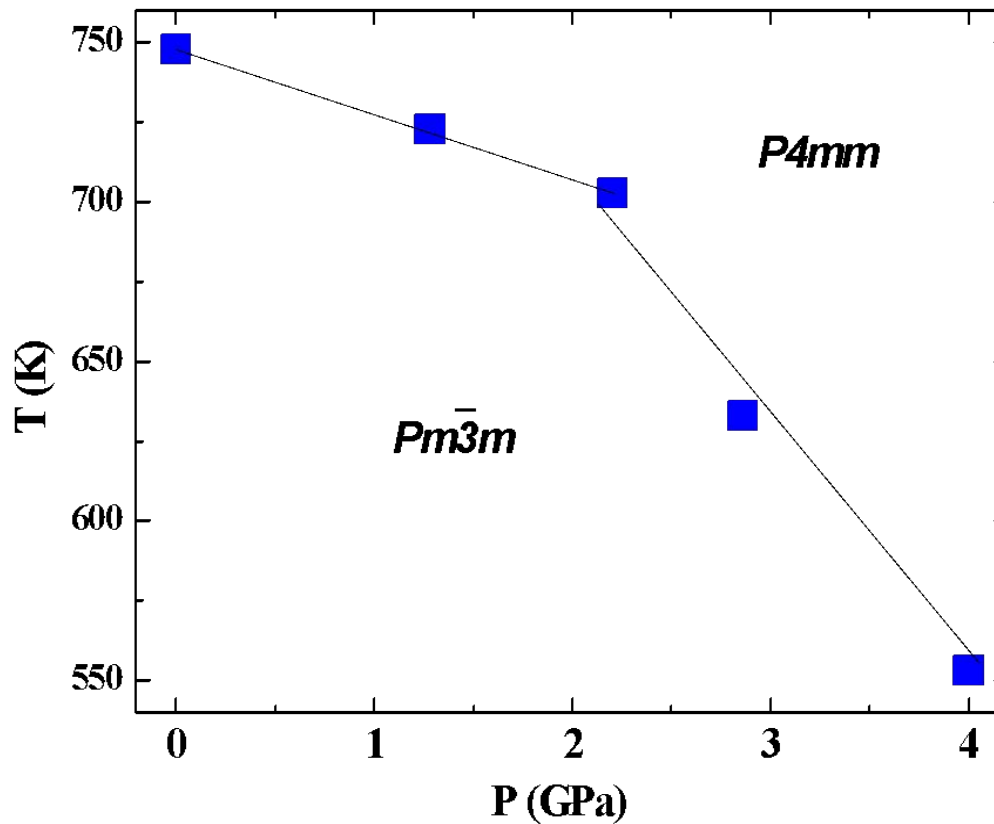
Уравнение состояния  
Берча-Мурнагана

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

пр.гр:  $P4mm$   $B_0 = 90(8) \text{ ГПа}$ ,  $B' = 4$

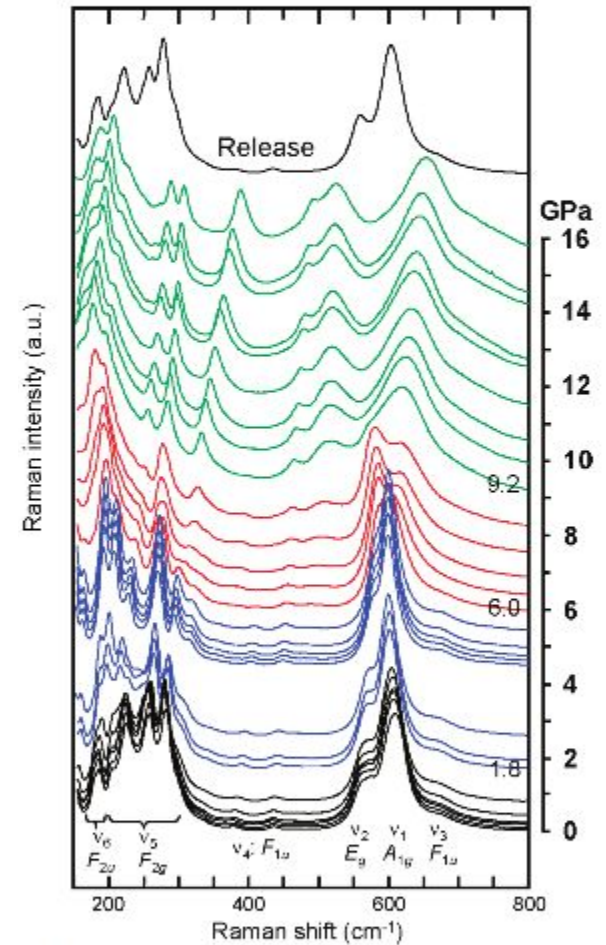
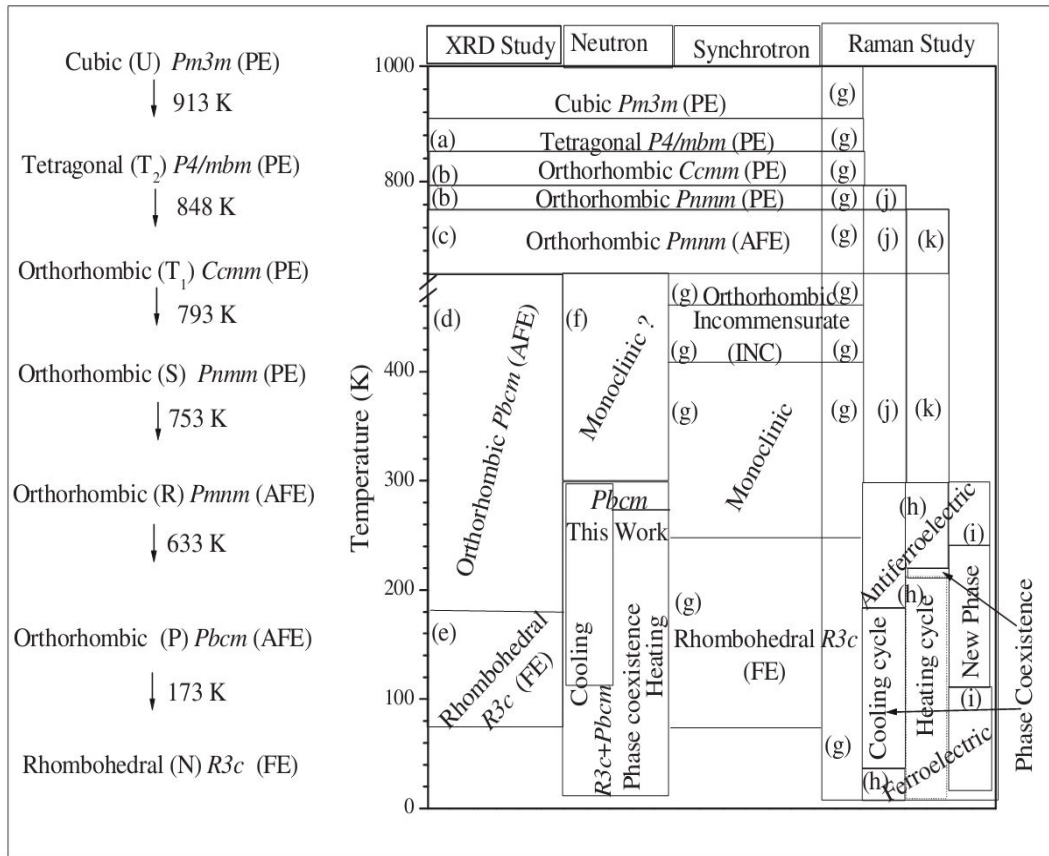
пр.гр:  $Pm3m$   $B_0 = 138(9) \text{ ГПа}$ ,  $B' = 4$

# **P–T диаграмма $\text{PbTiO}_3$ на основе полученных экспериментальных данных.**





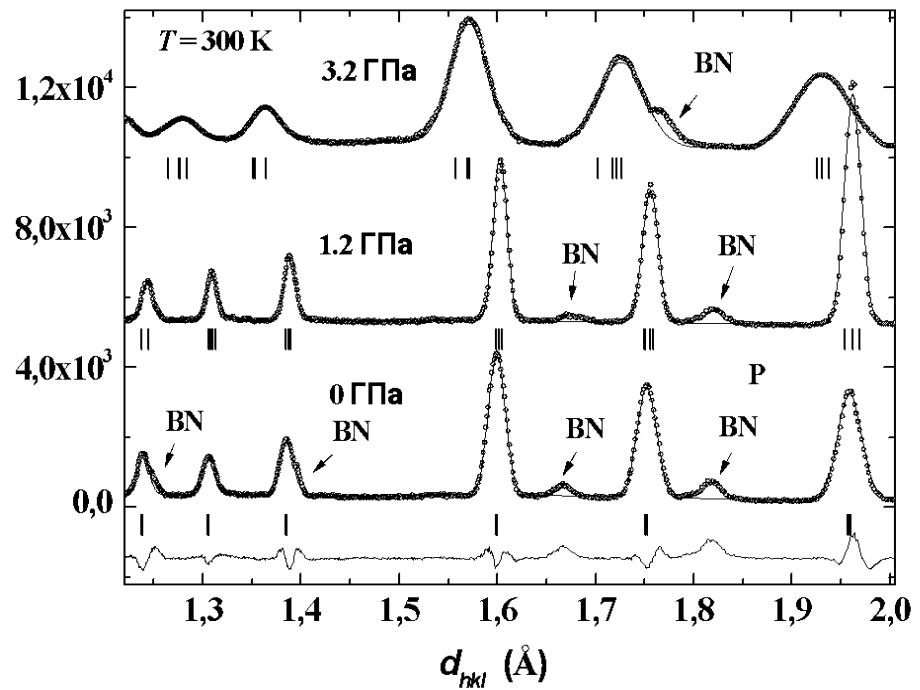
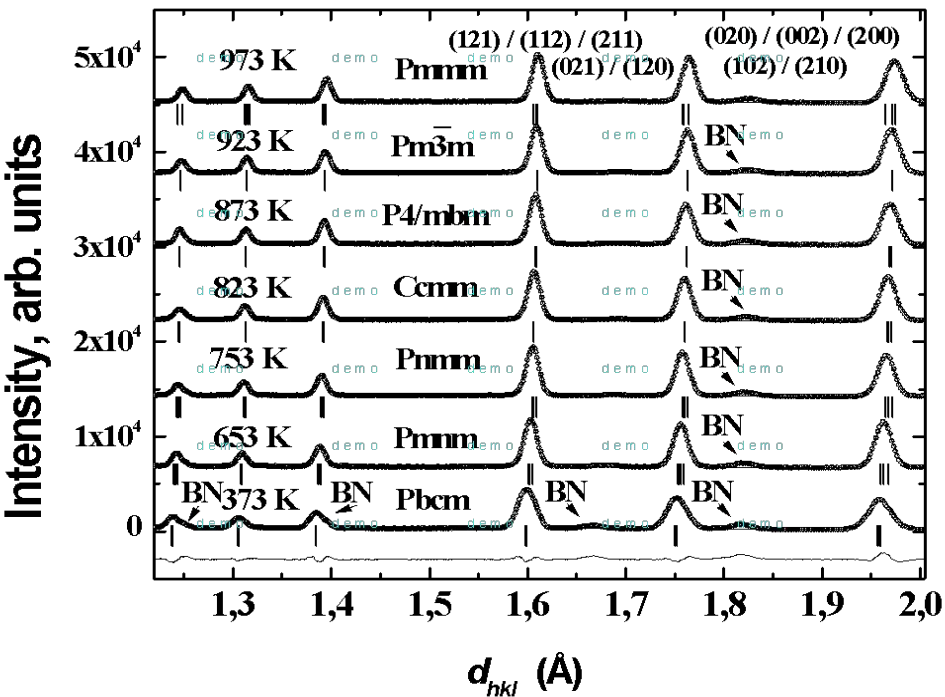
# Кристаллическая структура $\text{NaNbO}_3$



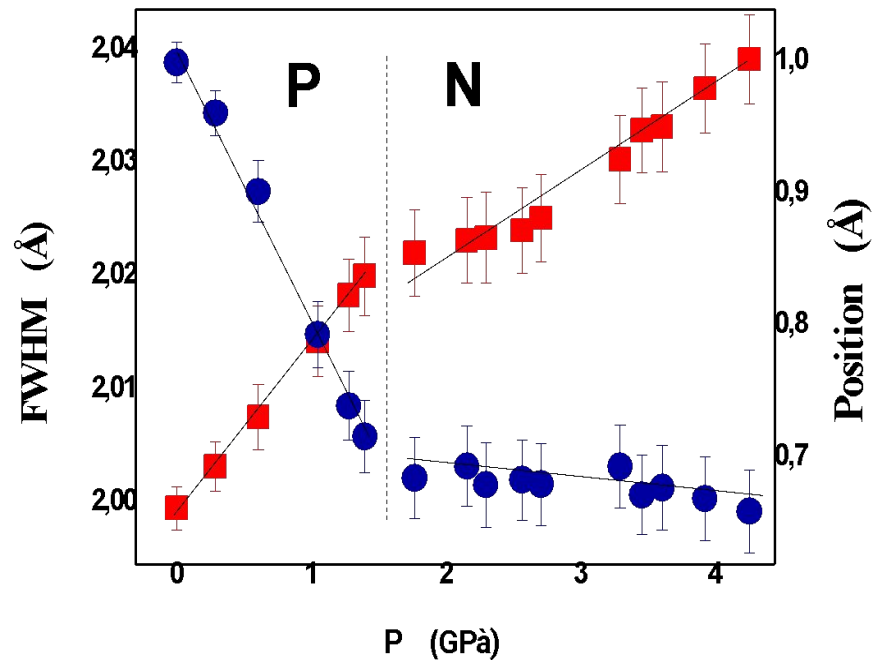
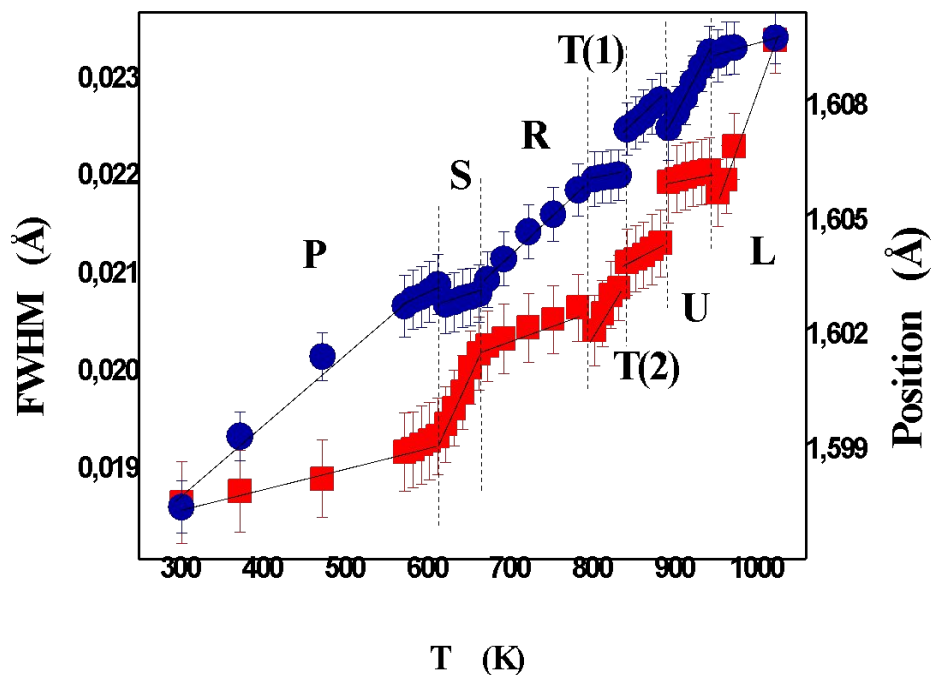
S.K.Mishra, N.Choudhury, S.L.Chaplot,  
P.S.Krishna, R.Mittal, Phys. Rev. B,  
(2007) 76, 024110

Yosuke Shiratori, Rainer Waser, Arnaud  
Magrez, Minoru Kato, Kunihiro Kasezawa,  
Christian Pithan, J. Phys. Chem. C, (2008),  
112, 9610–9616

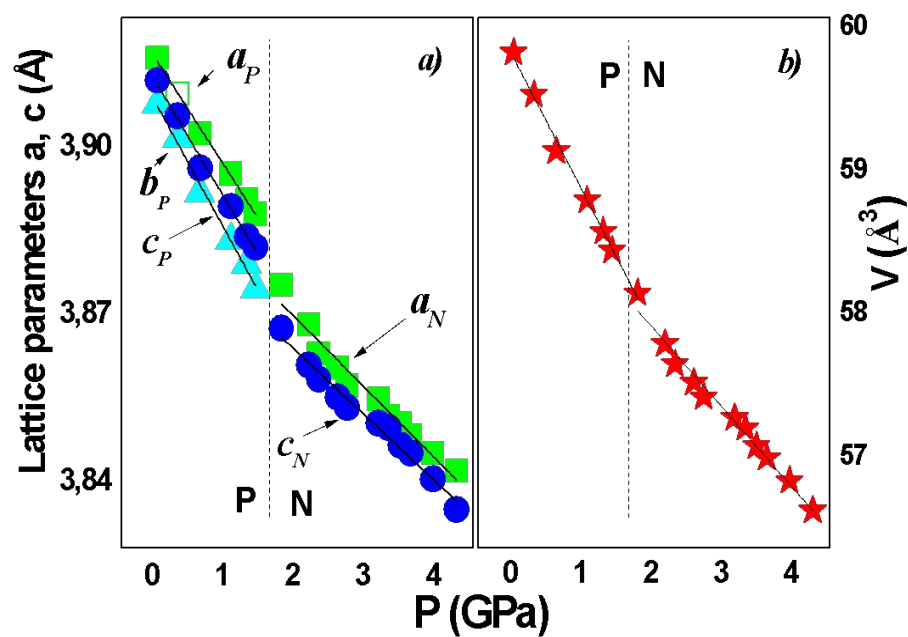
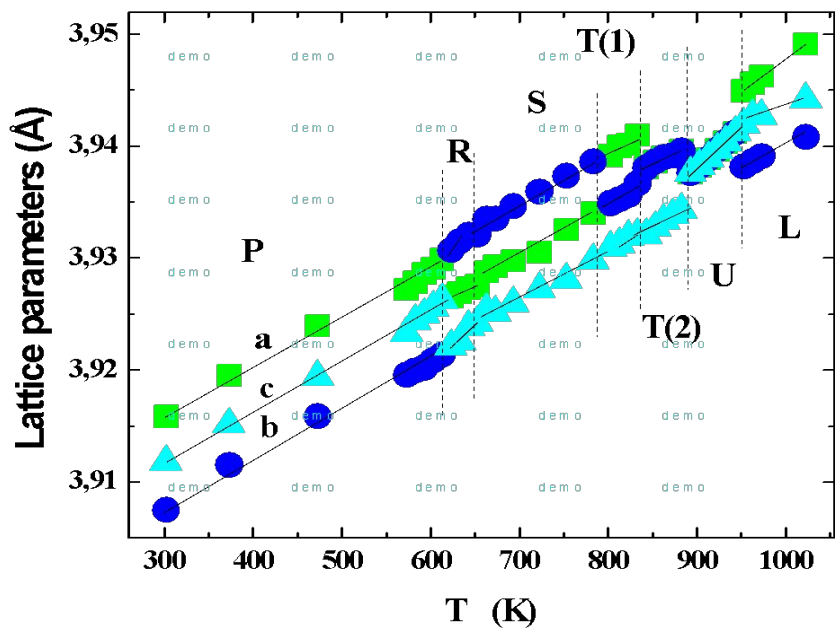
# Энергодисперсионные рентгеновские дифракционные спектры $\text{NaNbO}_3$



# Зависимости положения (синяя кривая) и ширины (красная кривая) дифракционного пика (121)/(112)/(211) от температуры и давления в $\text{NaNbO}_3$



# Параметров и объем элементарной ячейки $\text{NaNbO}_3$



Фаза	Параметры элементарной ячейки (Å)	Коэффициент теплового расширения (K <sup>-1</sup> )	Температура фазового перехода (K)
<b>N</b>	$a = 5.480(3), c = 18.98(8)$	-----	-----
<b>P</b>	$a \approx 5.537(8), b \approx 5.526(1)$ $c \approx 15.65(4)$	$3.34(1) \times 10^{-5}$	$T_{N-P} = 173$
<b>R</b>	$a = 5.552(9), b = 5.558(9)$ $c = 23.53(8)$	$4.60(9) \times 10^{-5}$	$T_{P-R} = 623$
<b>S</b>	$a = 5.556(7), b \approx 5.562(6)$ $c = 47.101(2)$	$3.29(7) \times 10^{-5}$	$T_{R-S} = 673$
<b>T(1)</b>	$a = 7.878(3), b = 7.869(9)$ $c = 7.861(9)$	$3.92(2) \times 10^{-5}$	$T_{S-T(1)} = 793$
<b>T(2)</b>	$a = 5.569(6), c \approx 3.932(6)$	$3.28(1) \times 10^{-5}$	$T_{T(1)-T(2)} = 843$
<b>U</b>	$a = 3.938(6)$	$5.40(5) \times 10^{-5}$	$T_{T(2)-U} = 893$
<b>L</b>	$a \approx 3.945(7)$	$3.30(1) \times 10^{-5}$	$T_{U-L} = 948$

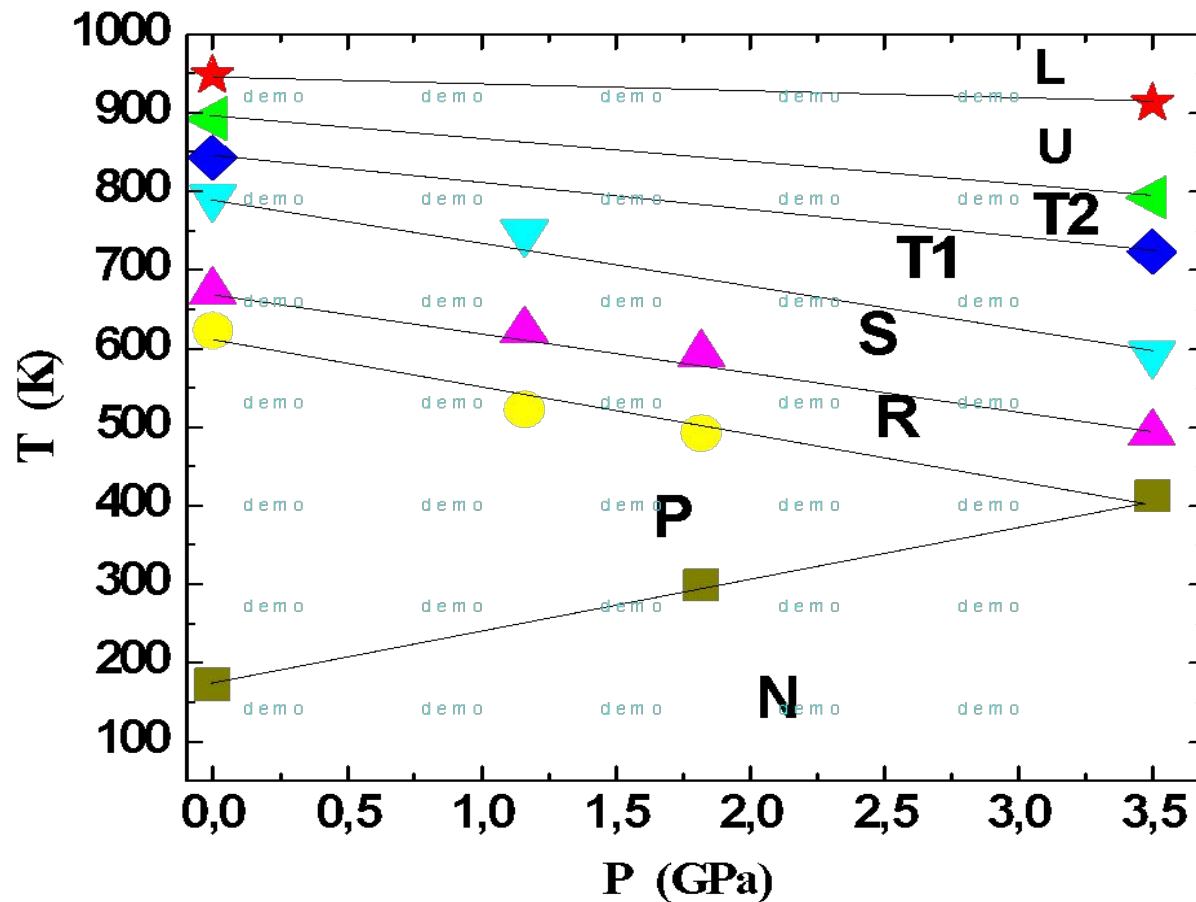
пр.гр: **Pbct**  $B_0 = 37(4)$  ГПа,  $B' = 4$

пр.гр: **Pbct**  $k_a = 0.0050(6)$ ,  
 $k_b = 0.0071(7)$ ,  $k_c = 0.0054(5)$  ГПа<sup>-1</sup>

пр.гр: **R3c**  $B_0 = 45(4)$  ГПа,  $B' = 4$

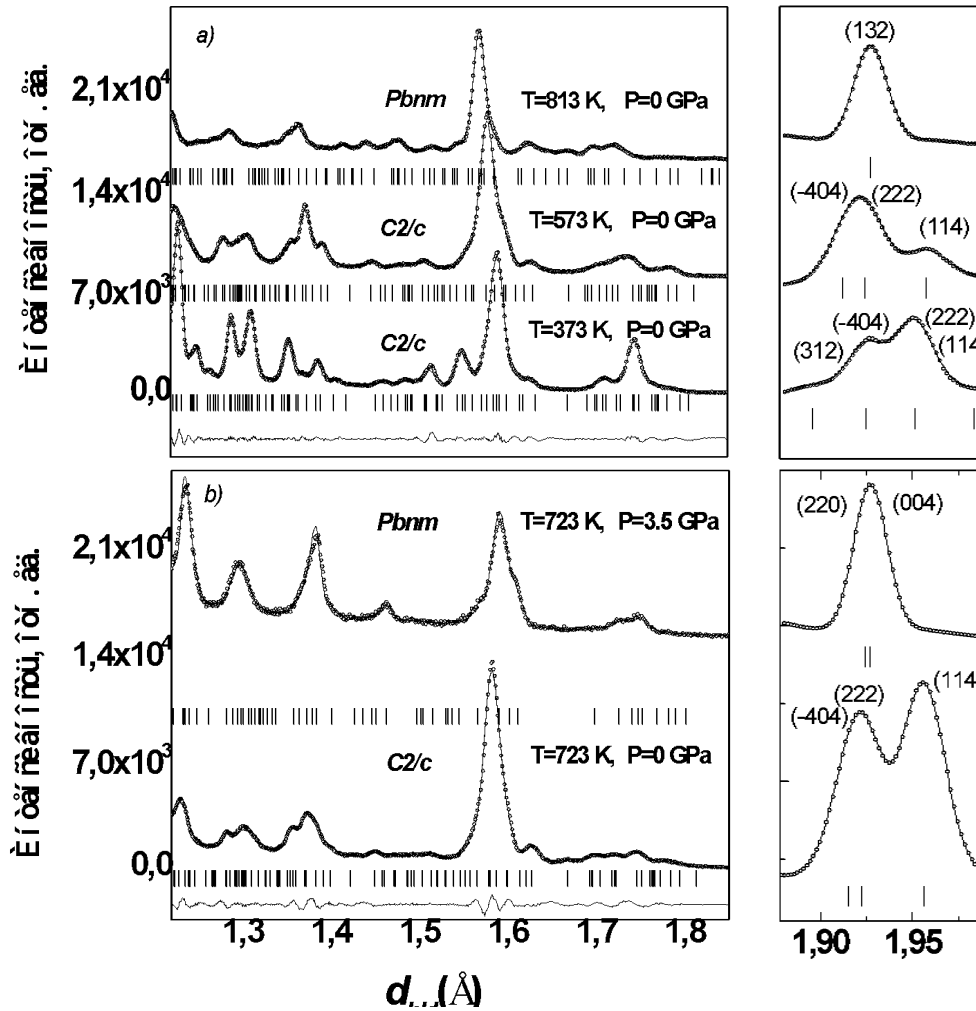
пр.гр: **R3c**  $k_a = 0.0032(8)$ ,  $k_c = 0.0042(5)$  ГПа<sup>-1</sup>

# P–T диаграмма $\text{NaNbO}_3$ на основе полученных экспериментальных и литературных\* данных.

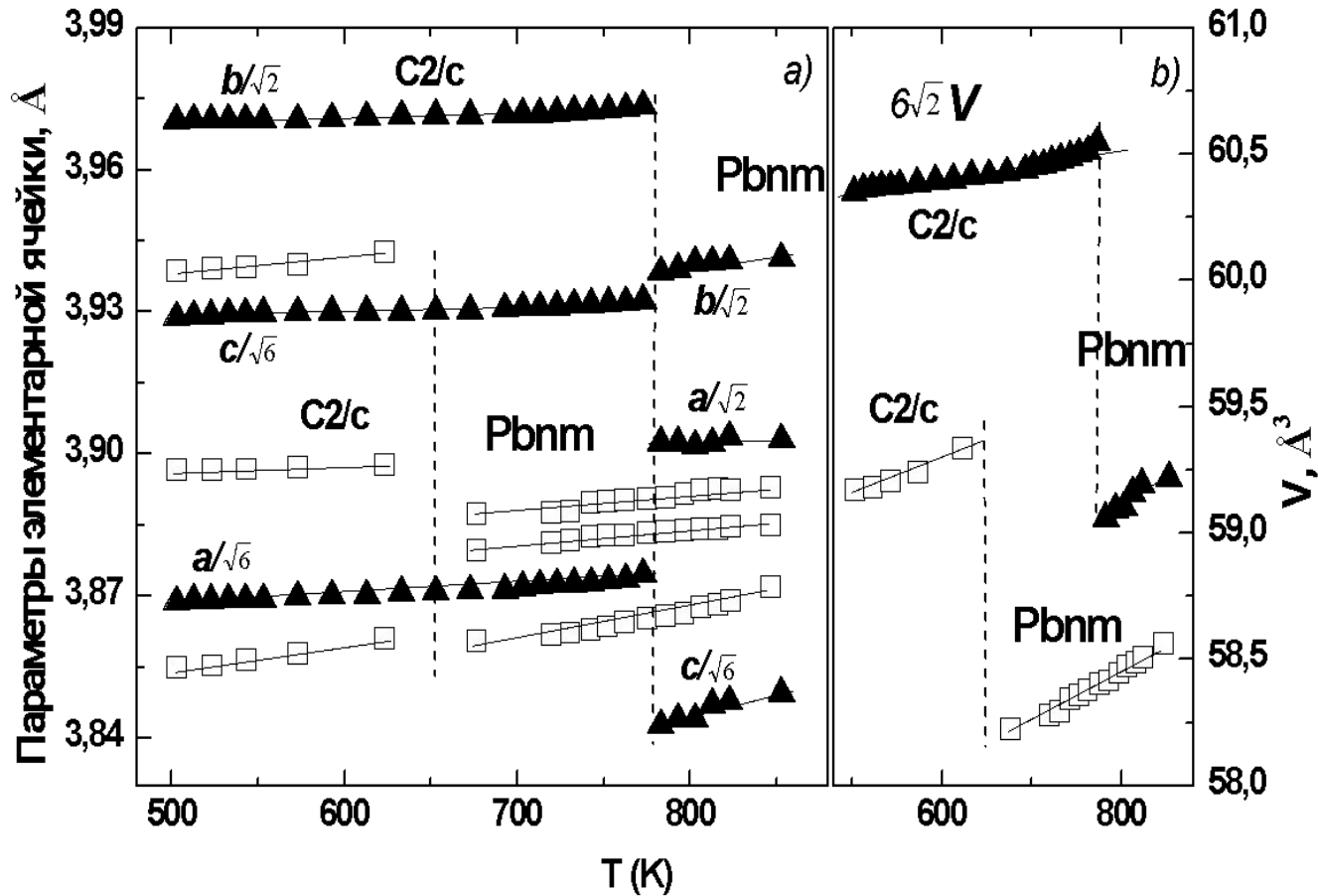


\* S.K.Mishra, N.Choudhury, S.L.Chaplot, P.S.Krishna, R.Mittal, Phys. Rev. B, (2007) 76, 024110

# Энергодисперсионные рентгеновские дифракционные спектры $\text{BiMnO}_3$

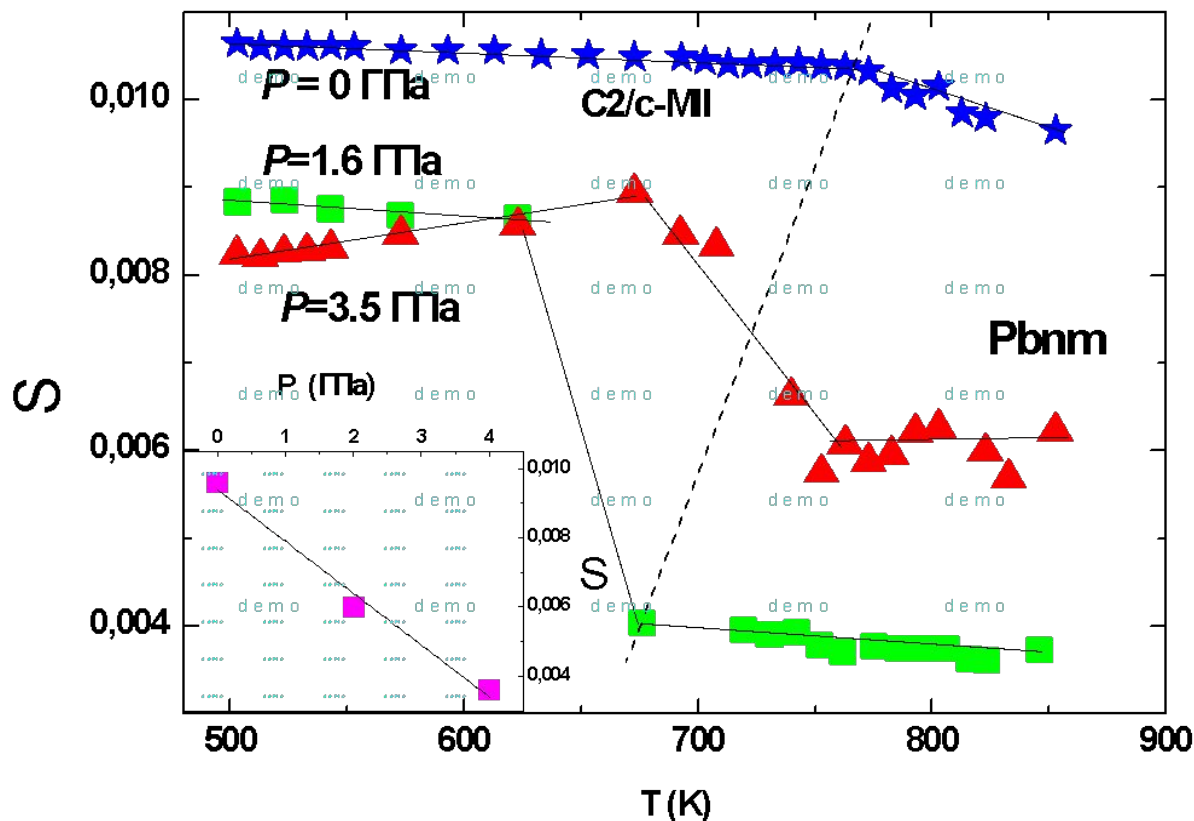


# Параметры и объем элементарной ячейки $\text{ViMnO}_3$



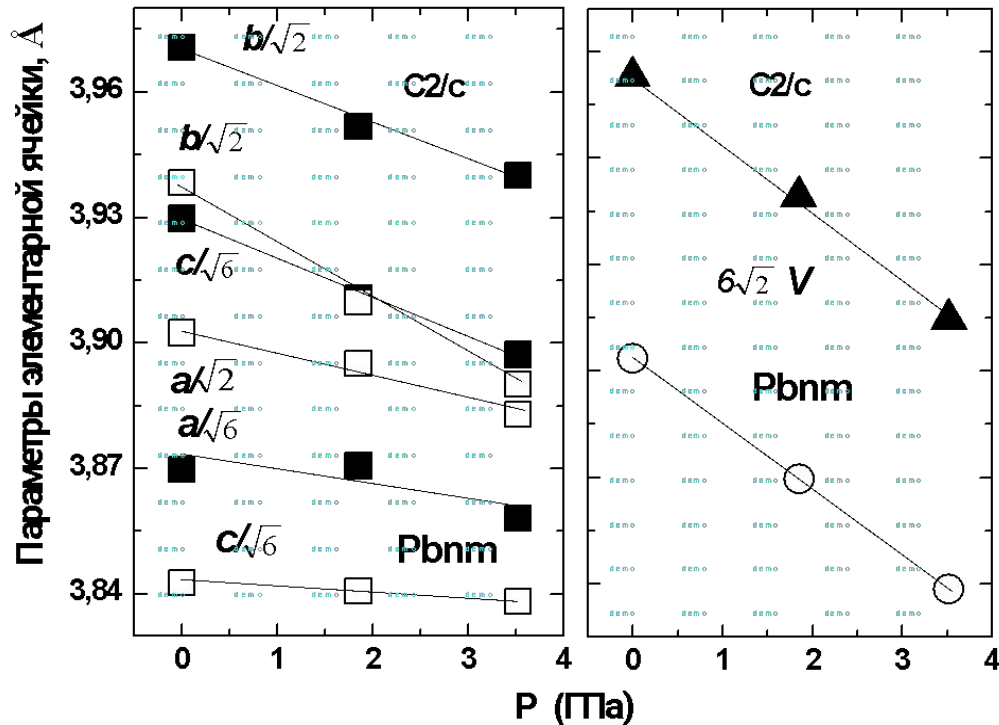


Температурная зависимость параметра орторомбического искажения  $s$  для  $\text{ViMnO}_3$  при различных давлениях. На вкладке: Зависимость параметра орторомбического искажения  $s$  орторомбической фазы  $\text{ViMnO}_3$  при температуре  $T=850$  К.



$$s = \left\{ \sum_i \frac{1}{3} [(a_i - \langle a \rangle) / \langle a \rangle]^2 \right\}^{1/2}$$

# Параметры и объем элементарной ячейки $\text{ViMnO}_3$



пр.гр: **C2/c**  $k_a=0.00191(4)$ ,  
 $k_b=0.00237(1)$ ,  $k_c=0.00084(4)$  ГПа<sup>-1</sup>

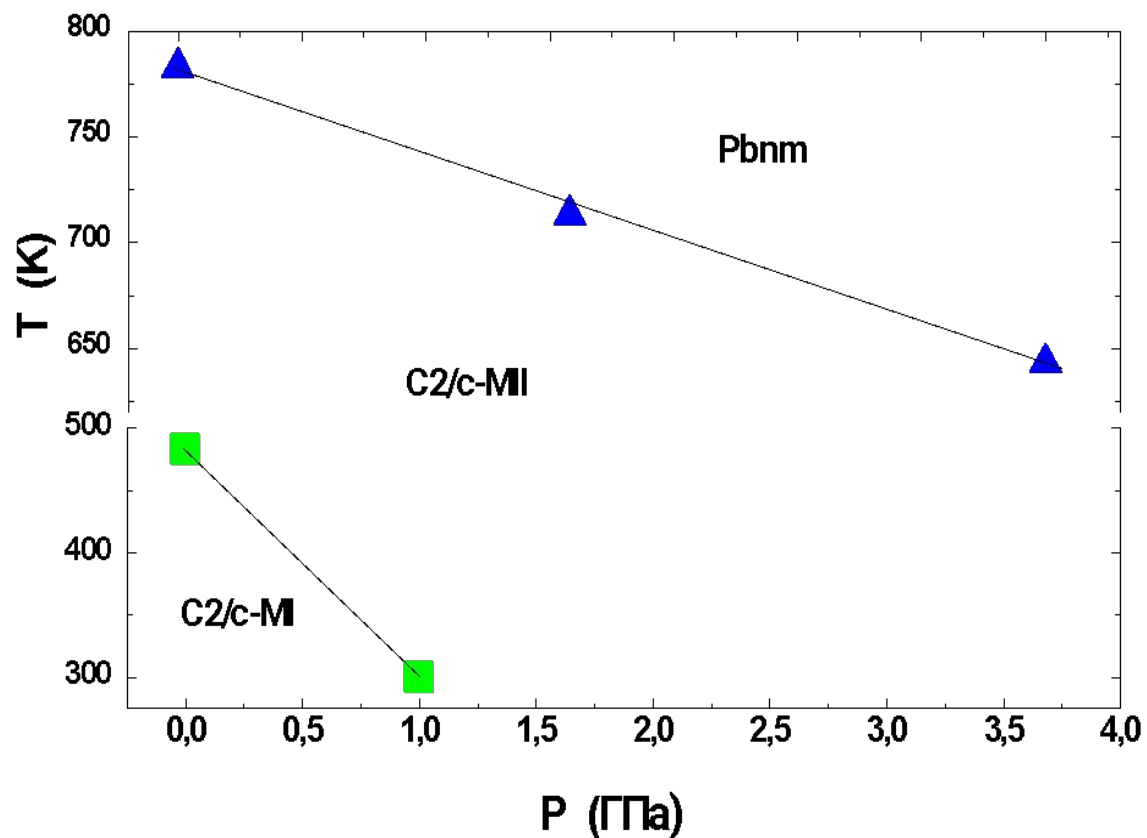
пр.гр: **Pbmn**

$k_a=0.00402(1)$ ,  $k_b=0.00089(9)$ ,  
 $k_c=0.00031(2)$  ГПа<sup>-1</sup>

пр.гр: **C2/c**  $B_0 = 168(8)$  ГПа,  $B'=4$

пр.гр: **Pbmn**  $B_0 = 209(6)$  ГПа,  $B'=4$

# **P–T диаграмма $\text{ViMnO}_3$ на основе полученных экспериментальных данных.**



## Основные результаты диссертационной работы

1. Исследованы структурные аспекты формирования сегнетоэлектрической фазы в перовскитном оксиде  $\text{PbTiO}_3$  при воздействии температуры и давления. Получены барические и температурные коэффициенты кубической и тетрагональной фазы этого соединения.
2. Установлено, что в  $\text{PbTiO}_3$  при высоком давлении происходит изменение рода фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик с первого на второй. Это влечет изменение в барическом поведении температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик с  $dT_c/dP = -20(3)$  К/ГПа по  $-113(5)$  К/ГПа.
3. Исследована структурная P-T фазовая диаграмма ниобата натрия  $\text{NaNbO}_3$  в широком диапазоне давлений и температур. Получены температурные и барические коэффициенты для структурно-модулированных фаз этого соединения.

## Основные результаты диссертационной работы

4. В  $\text{NaNbO}_3$  обнаружен фазовый переход из антисегнетоэлектрической фазы с орторомбической структурой в сегнетоэлектрическую фазу с ромбоэдрической структурой при высоком давлении  $P=1.6$  ГПа.
5. Исследованы структурные изменения при фазовом переходе сегнетоэлектрик-параэлектрик в мультиферроике  $\text{BiMnO}_3$  при высоком давлении и температуре. Получены барические и температурные коэффициенты для моноклинных и орторомбической фаз этого соединения.
6. Установлено, что в  $\text{BiMnO}_3$  температура фазового перехода из моноклинной в орторомбическую фазу уменьшается при давлении с коэффициентом  $dT_c/dP = -39(1)$  К/ГПа.

## Список основных публикаций по теме диссертационной работы

1. Джабаров С.Г., Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Белушкин А.В., Савенко Б.Н., Мехтиева Р.З., Лате К., *Влияние высокого давления на переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в  $PbTiO_3$*  // **ФТТ**, Т. 53, вып. 11, 2185-2189 (2011).
2. Джабаров С.Г., Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Мамедов А.И., Мехтиева Р.З., Лукин Е. В., Савенко Б.Н., Лате К., *Индукцированное давлением изменение характера фазового перехода в титанате свинца: структурные аспекты* // **Электронная обработка материалов**, Т. 48, вып. 1, 83–87 (2012).
3. Джабаров С.Г., Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Белушкин А.В., Мамедов А.И., Мехтиева Р.З., С.Г Козленко Д.П., Савенко Б.Н., Лате К., *Структурный исследование Р-Т фазовой диаграммы ниобата натрия* // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования**, №6, с.1-7, (2012)
4. Джабаров С.Г., Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Мамедов А.И., Мехтиева Р.З., Лукин Е. В., Савенко Б.Н., *Структурные изменение в  $NaNbO_3$  при высокой температуре* // **Azerbaijan Journal of Physics**, Т. 17, вып. 4, 47-51, (2011).
5. Джабаров С.Г., Козленко Д.П., Кичанов С.Е., Мамедов А.И., Данг Т.Н., Мехтиева Р. З., Савенко Б.Н., Лате К., *Влияние высокого давления и температуры на кристаллическую структуру манганита висмута  $BiMnO_3$*  // **Azerbaijan Journal of Physics**, 2012, (в печать).

# Апробация работы

1. Международная конференция «Перспективы применения ядерной энергии в мирных целях», 8 – 10 ноября, 2010 г., Баку.
2. «XV научная конференция молодых ученых и специалистов ОИЯИ», 14 – 19 февраля, 2011 г., Дубна.
3. «45 – ая школа ПИЯФ РАН по Физике конденсированного состояния», 14 – 19 марта, 2011 г., Санкт-Петербург.
4. «I научный фестиваль», 13 – 15 июня, 2011 г., Баку.
5. Международная научная школа «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям», 31 октября – 4 ноября, 2011 г., Дубна.
6. VIII Национальная конференция «Рентгеновское Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано – Био – Инфо – Когнитивные технологии», 14 – 18 ноября, 2011 г., Москва.
7. Международная конференция «Перспективы применения ядерной энергии в мирных целях», 23 – 25 ноября, 2011 г., Баку.
8. «XVI научная конференция молодых ученых и специалистов ОИЯИ», 14 – 19 февраля, 2012 г., Дубна.
9. «46 – ая школа ПИЯФ РАН по Физике конденсированного состояния», 12 – 17 марта, 2012 г., Рощино.

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**