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 $PbTiO_3$, $NaNbO_3$, $BiMnO_3$ 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 $PbTiO_3$**: структурные аспекты.

3.2 Исследование P-T фазовой диаграммы **ниобата натрия $NaNbO_3$**.

3.3 Структурные изменения в **манганите висмута $BiMnO_3$** 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. **$PbTO_3$** – классический сегнетоэлектрик, структурный фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую (сегнетоэлектрический-параэлектрический).
2. **$NaNbO_3$** – антисегнетоэлектрик. Фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое. Структурные фазы с модулированными параметрами, по отношению к перовскитной системе.
3. **$BiMnO_3$** – мультиферроик. Исследование поведения сегнетоэлектрической фазы при высоком давлении.

Целью диссертационной работы:

Исследование влияния высокого давления и температуры на кристаллическую структуру перовскитовых сегнетоэлектриков **$PbTiO_3$**, **$NaNbO_3$** и **$BiMnO_3$**, 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 $PbTiO_3$. 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 $NaNbO_3$ 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 $BiMnO_3$ в широком диапазоне температур. Исследование влияния высокого давления на сегнетоэлектрическую фазу манганита висмута.

Новизна научных результатов:

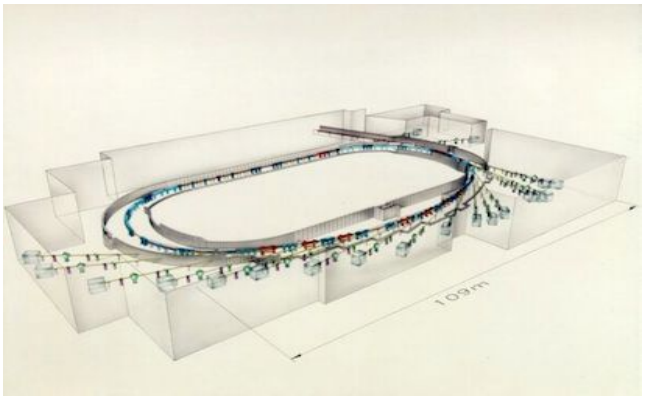
1. Впервые экспериментально установлено изменение рода фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик в **$PbTiO_3$**. Получены барические и температурные коэффициенты тетрагональной и кубической фазы **$PbTiO_3$**.
2. Обнаружен структурный фазовый переход из орторомбической (антисегнетоэлектрической) в ромбоэдрическую (сегнетоэлектрическую) при высоком давлении и комнатной температуре.
3. Впервые построена фазовая диаграмма **$NaNbO_3$** в широком диапазоне 0-4 ГПа давлении и 300-1000 температуры.
4. Впервые исследовано влияние давления на фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в **$BiMnO_3$**. Впервые получены барические и температурные коэффициенты его различных структных фаз.

Положения, выносимые на защиту:

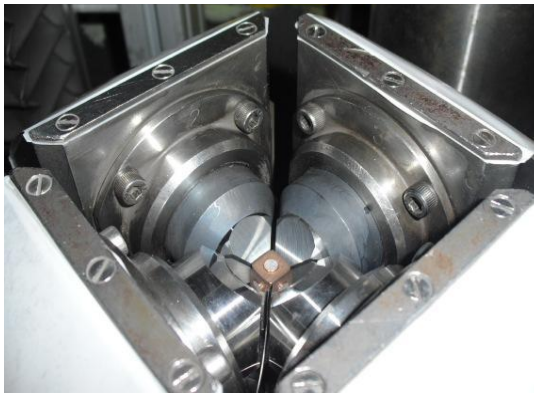
1. Изменение рода фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик с первого на второй.
2. Уменьшение температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик с барическим коэффициентом dTc/dP = – 20(3) К/ГПа, а при давлениях $P > 2$ ГПа этот коэффициент увеличивается до – 113(5) К/ГПа
3. P-T фазовая диаграмма **$NaNbO_3$** 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 dTc/dP = – 39(1) К/ГПа в **$BiMnO_3$**.
6. P-T фазовая диаграмма **$BiMnO_3$** в широком диапазоне температур.

Экспериментальные методы и приборная база, использованная для проведения экспериментов

Рентгеновские дифракционные эксперименты на источнике синхротронного излучения



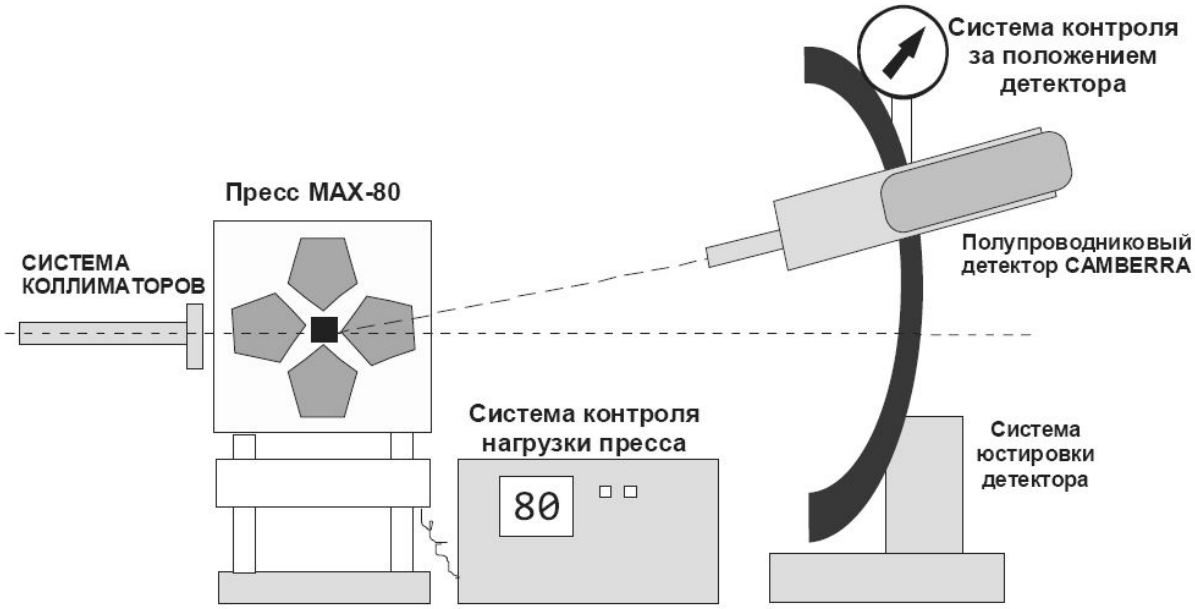
Источник синхротронного излучения DORIS-III

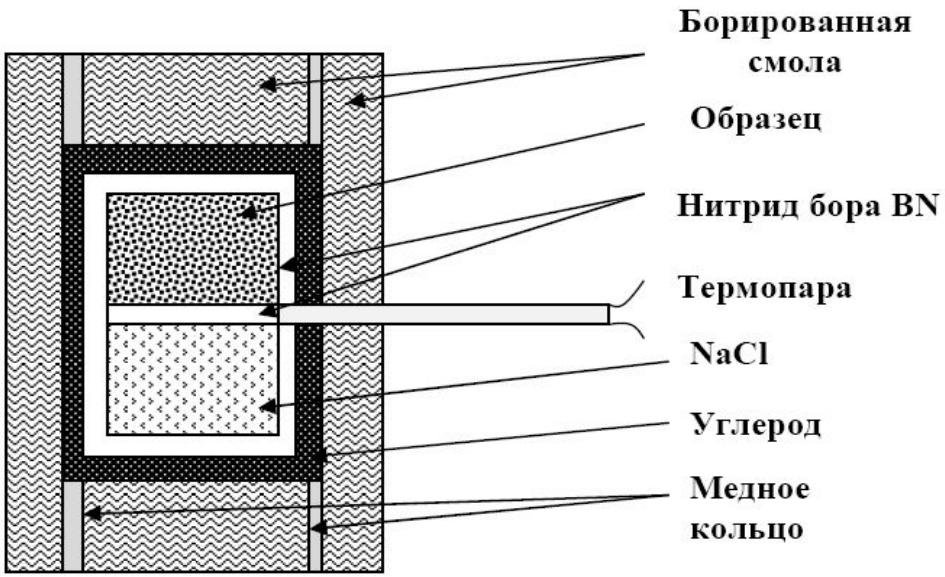


Энергодисперсионный рентгеновский дифрактометр при высоких давлениях и температурах в экспериментальном канале F2.1 (DESY, Hamburg, Germany)

Камера высокого давления

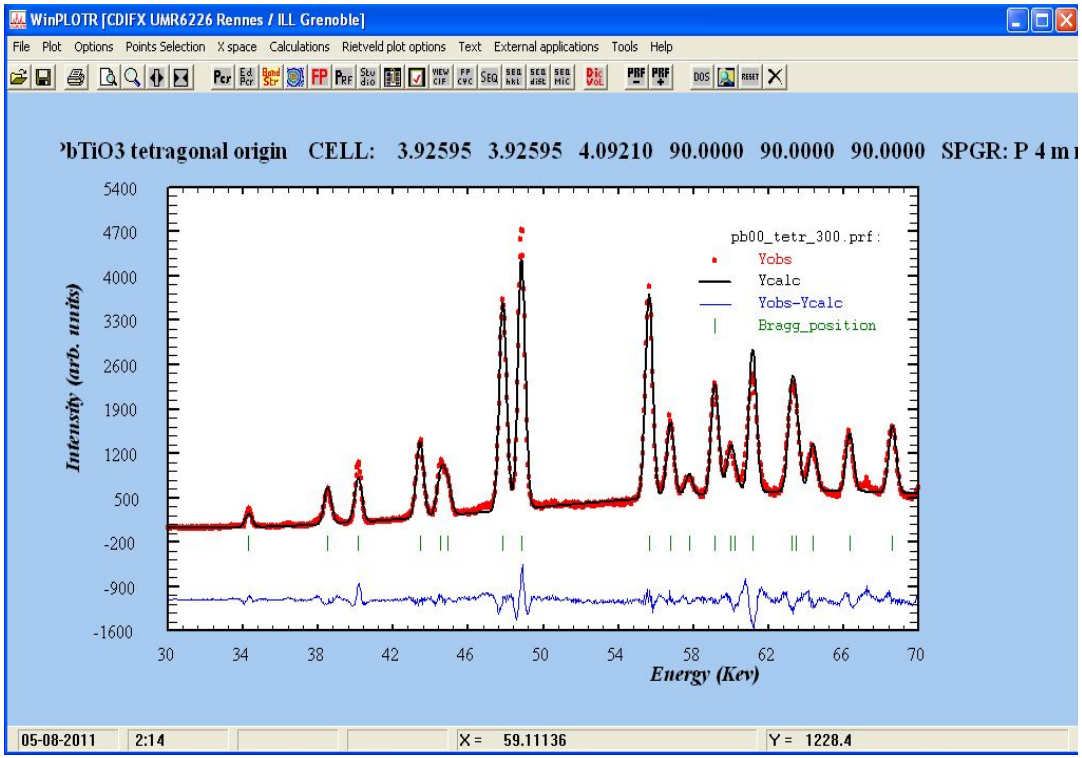
Экспериментальные методы и приборная база, использованная для проведения экспериментов





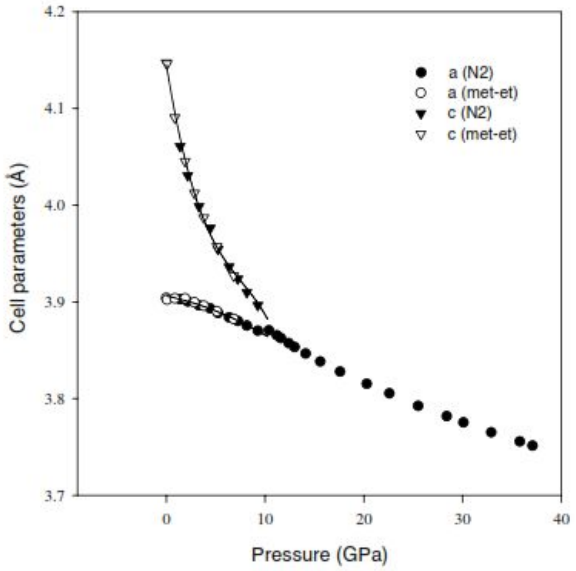
Обработки экспериментальных данных

Программа FullProf для обработка дифракционных спектров методом полнопрофилного анализа

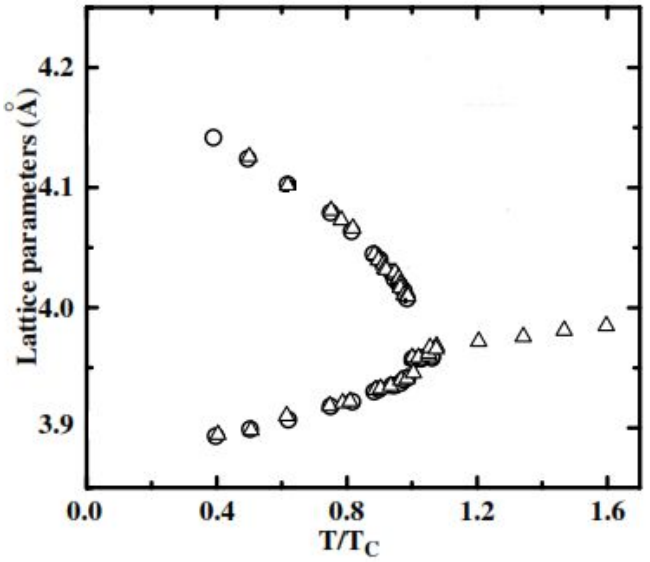



```
=> Cell parameters         :
                              3.95427    0.00037
                              3.95427    0.00037
                              3.96097    0.00160
                             90.00000    0.00000
                             90.00000    0.00000
                             90.00000    0.00000
```

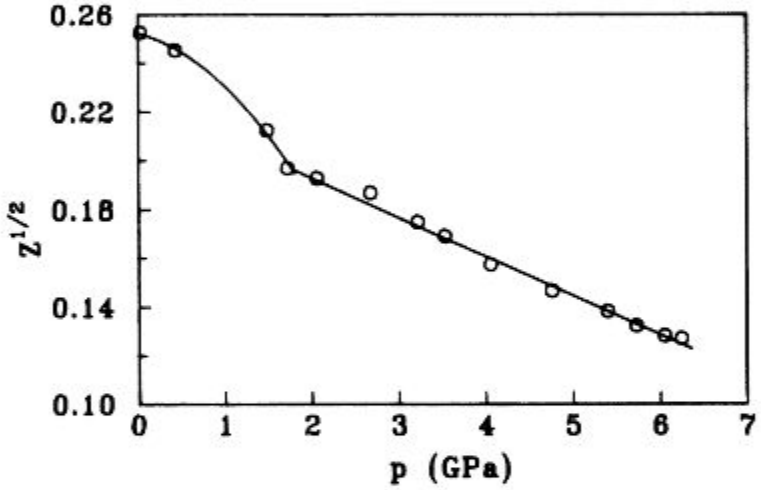
Кристаллическая структура $PbTiO_3$



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

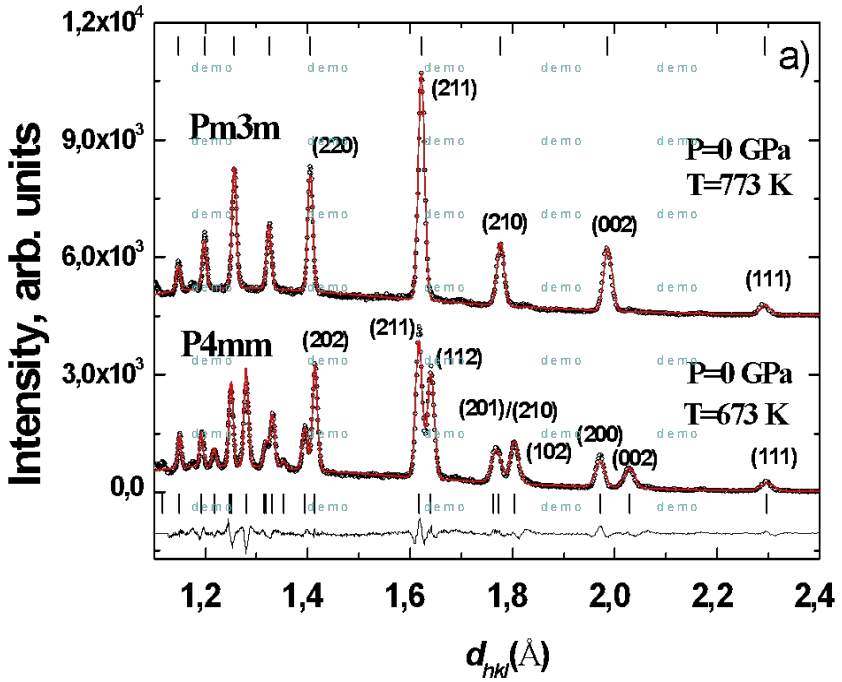


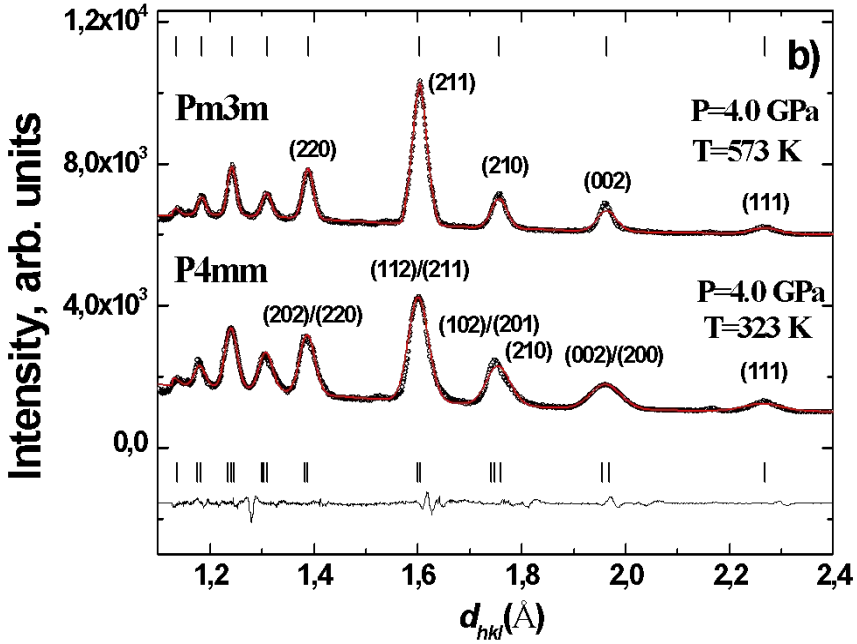
S.C.Costa, P.S.Pizani, J.P.Rino, D.S.Borges, J.Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 5771–5783



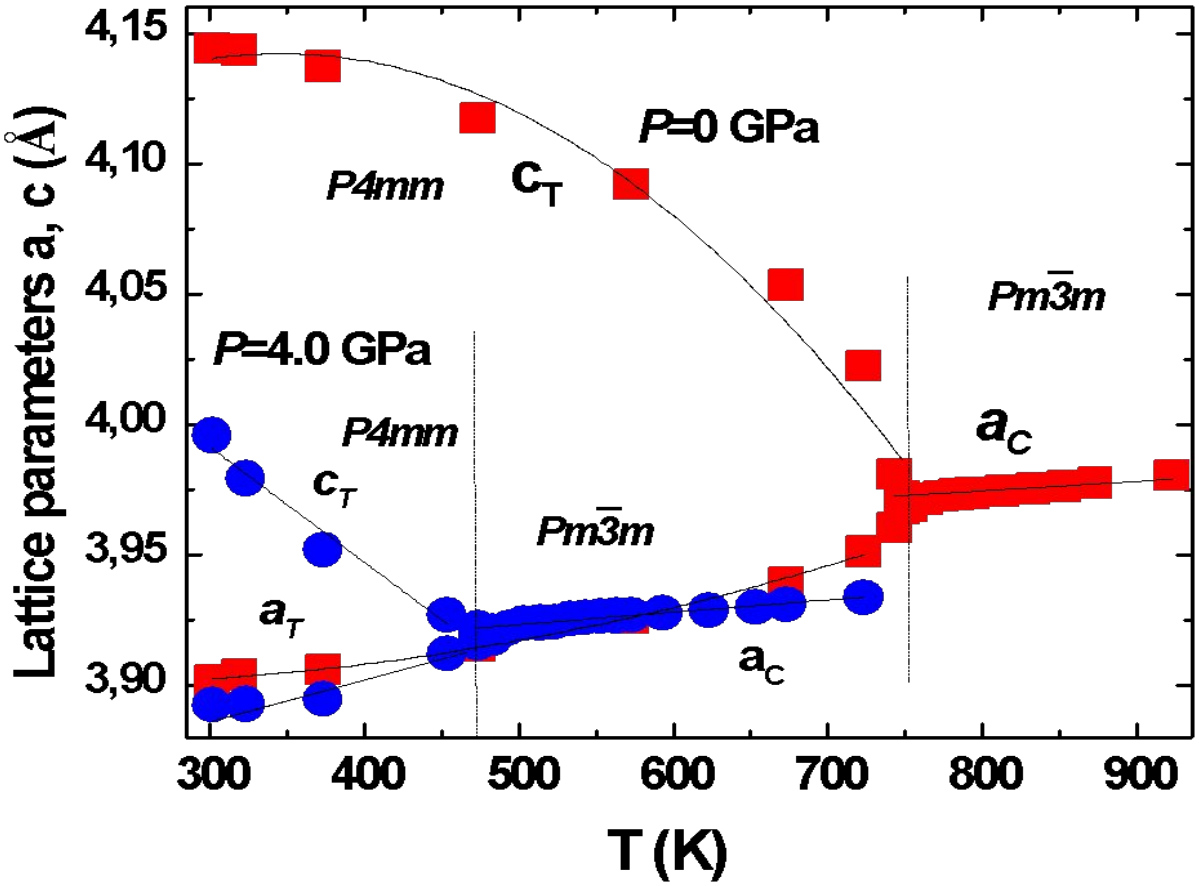
R.Ramirez, M.F.Lapena, J.A.Gonzalo, Physical Review B, 42, 4, (1990) 2604–2606.

Энергодисперсионные рентгеновские спектри $PbTiO_3$





Параметры элементарной ячейки титаната свинца



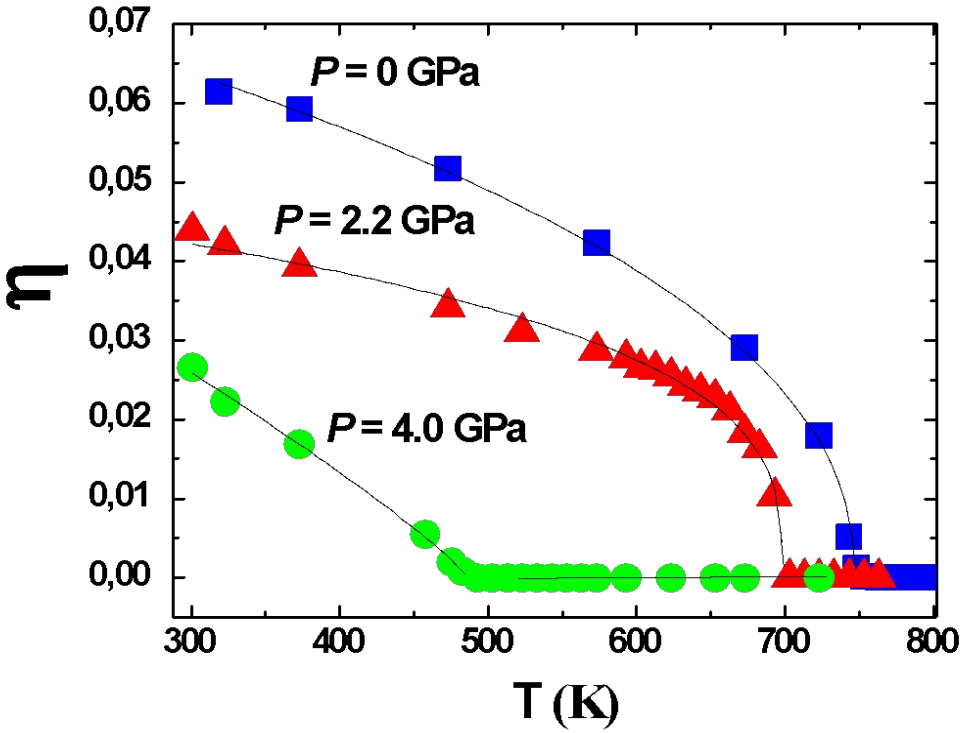
Спонтанное напряжение η - параметр порядка

$\eta = c/a-1$

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

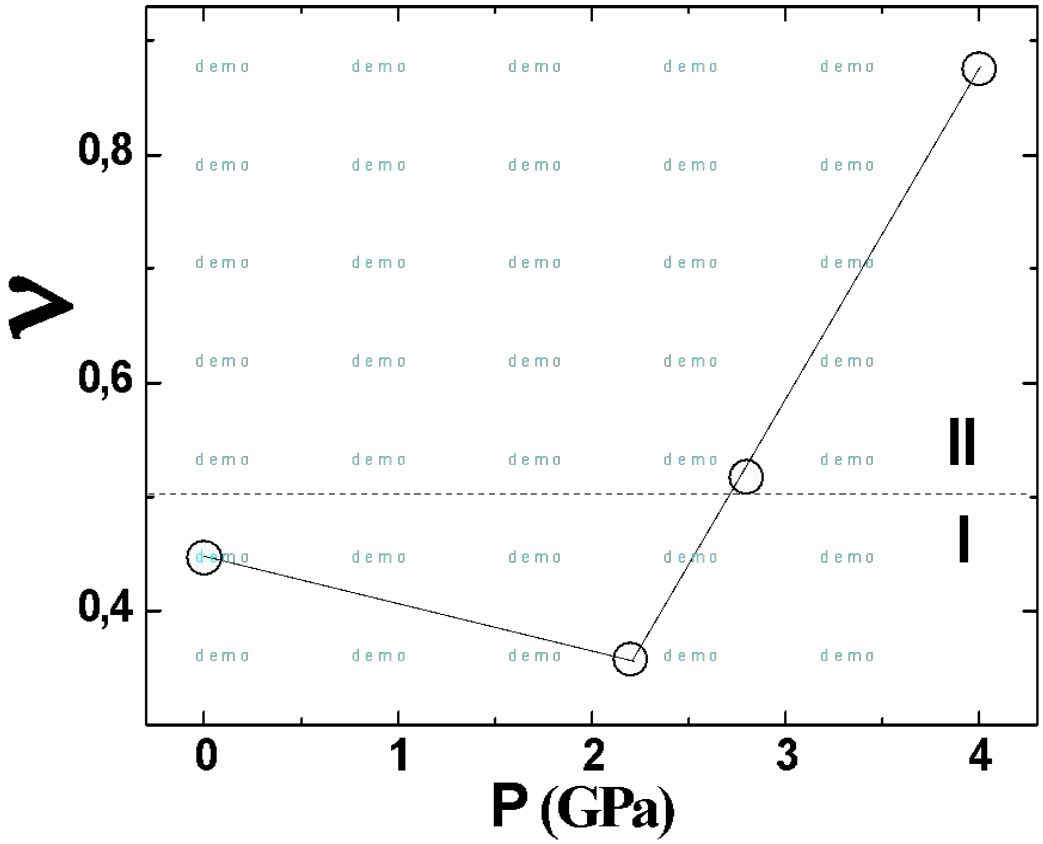
$$\eta(T) = A(T_C - T)^{\upsilon}$$

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

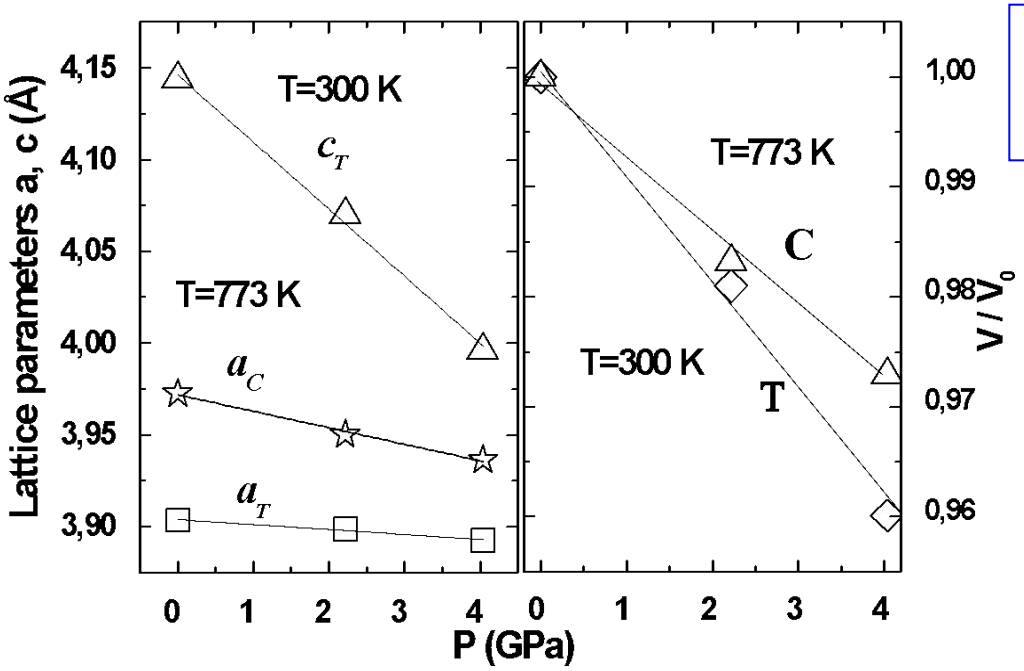


P (ГПа)	A	ν
0	0.0041(2)	0.447(5)
2,2	0.0067(2)	0.305(4)
4,0	0.0002(7)	0.87(5)

V – 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*

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

пр.гр:*Pm3m*

$k_a = 0.00092(3)$ ГПа$^{-1}$

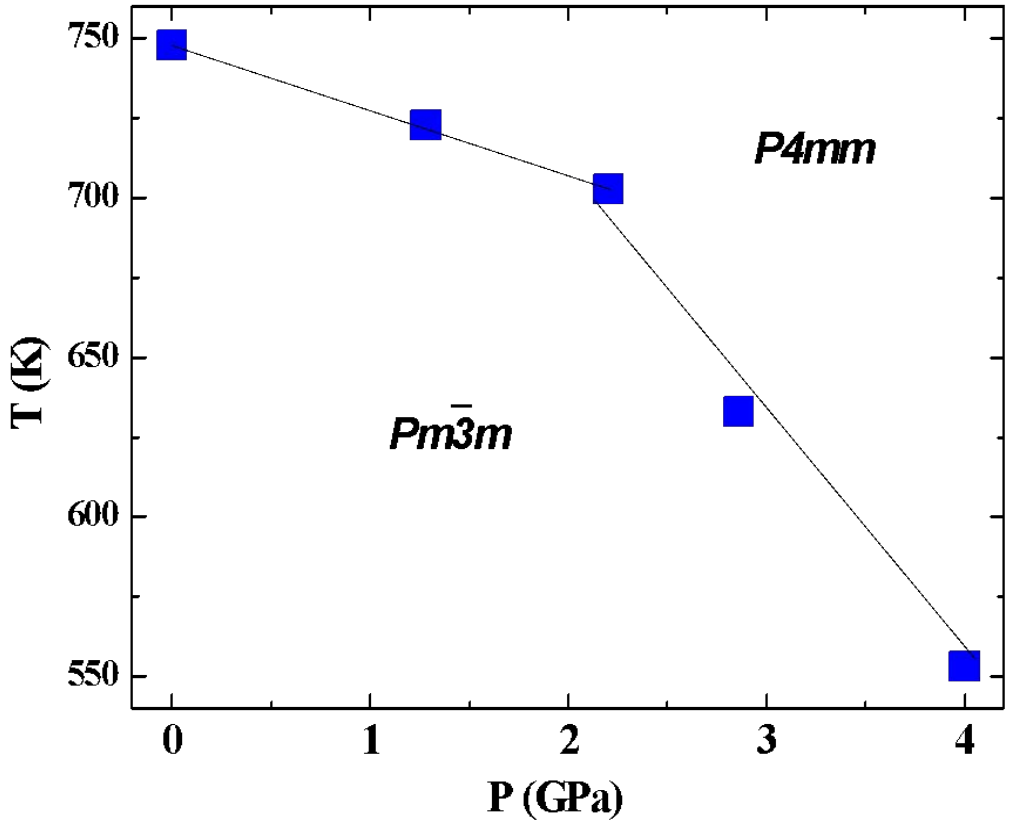
Уравнение состояния Берча-Мурнагана

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

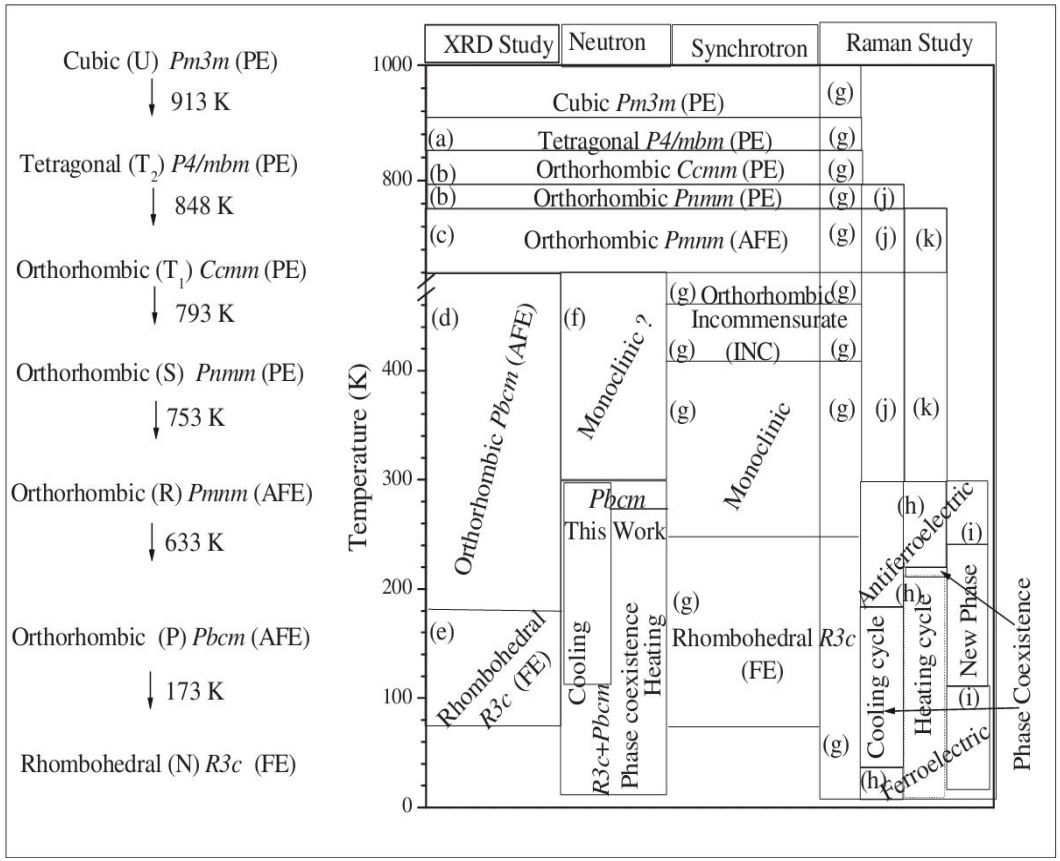
пр.гр:*P4mm* $B_0 = 90(8)$ ГПа, $B' = 4$

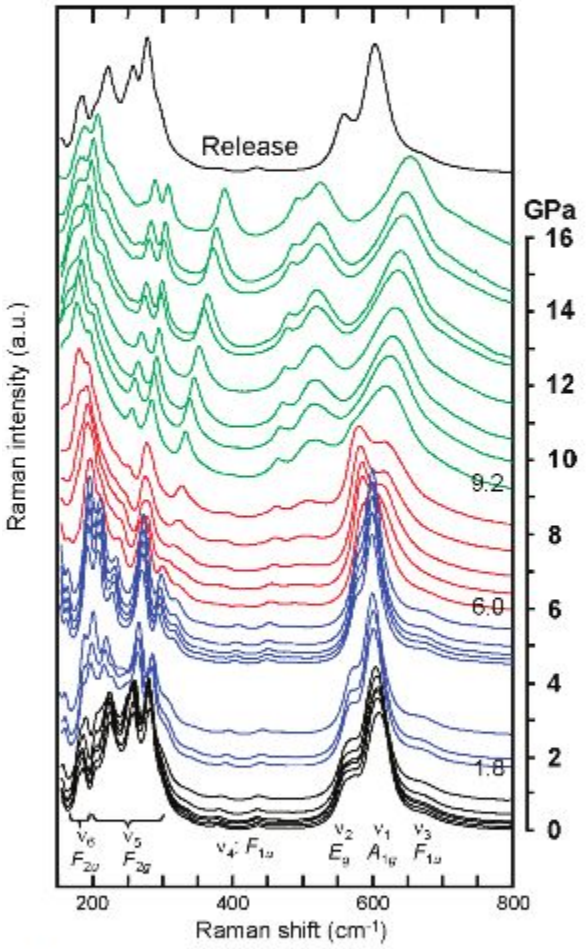
пр.гр:*Pm3m* $B_0 = 138(9)$ ГПа, $B' = 4$

P–T диаграмма $PbTiO_3$ на основе полученных экспериментальных данных.



Кристаллическая структура $NaNbO_3$

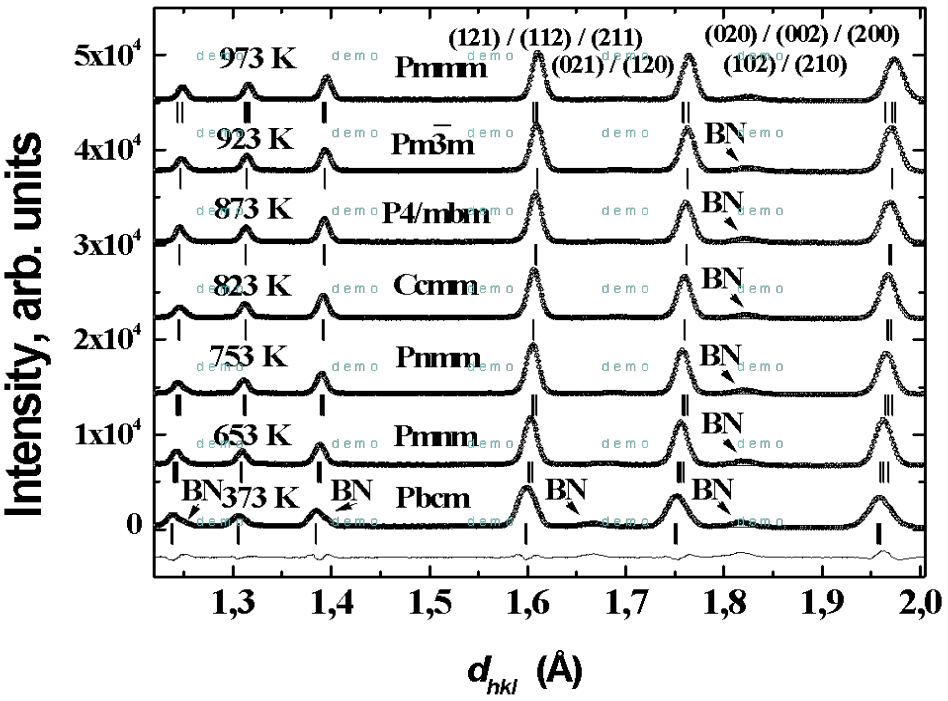


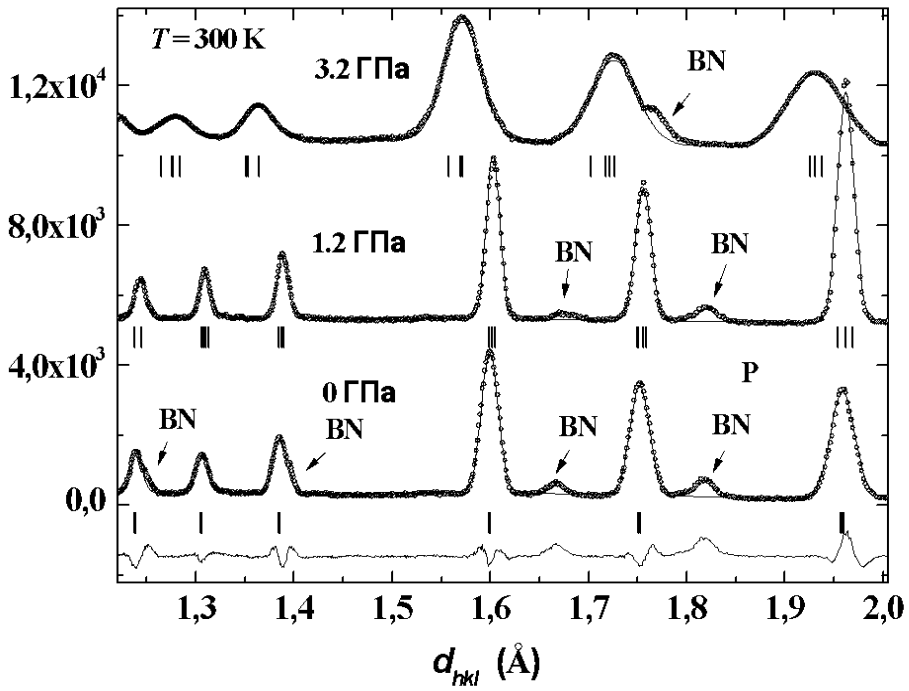


S.K.Mishra, N.Choudhury, S.L.Chaplot, P.S.Krishna, R.Mittal, Phys. Rev. B, (2007) 76, 024110

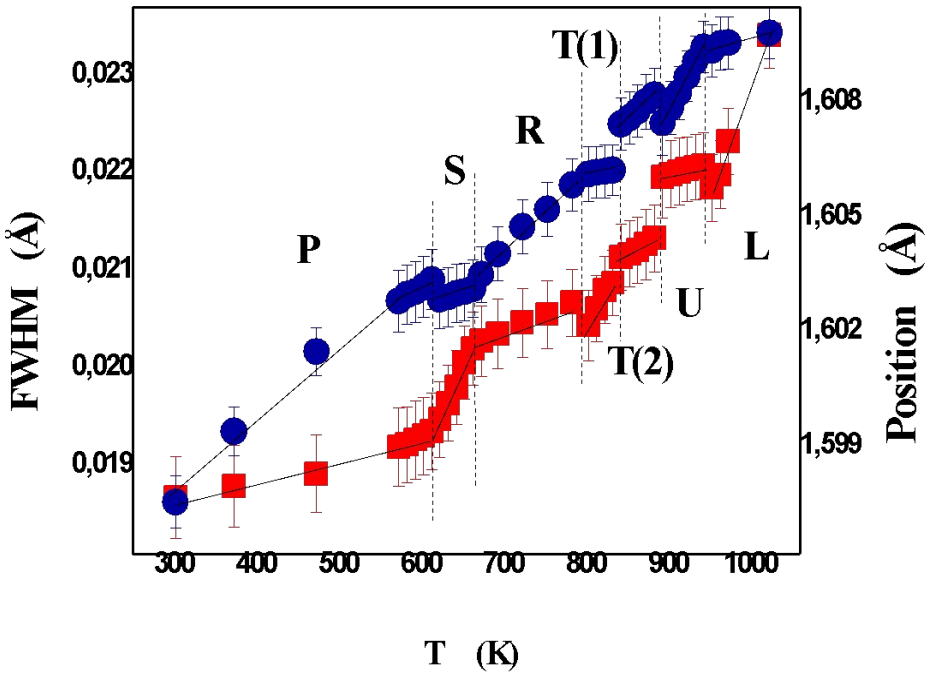
Yosuke Shiratori, Rainer Waser, Arnaud Magrez, Minoru Kato, Kunihiro Kasezawa, Christian Pithan, *J. Phys. Chem. C,* (2008), 112, 9610–9616

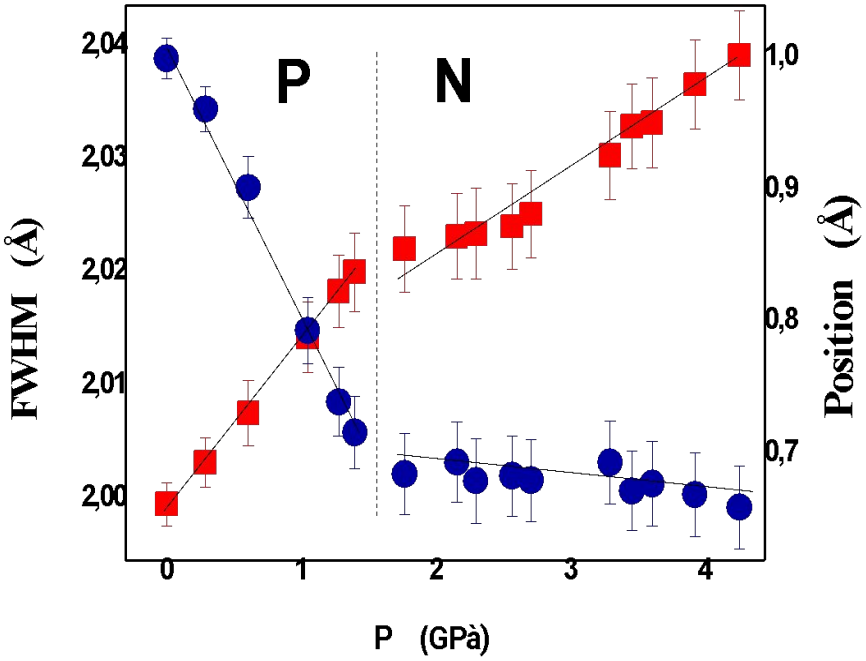
Энергодисперсионные рентгеновские дифракционные спектры $NaNbO_3$



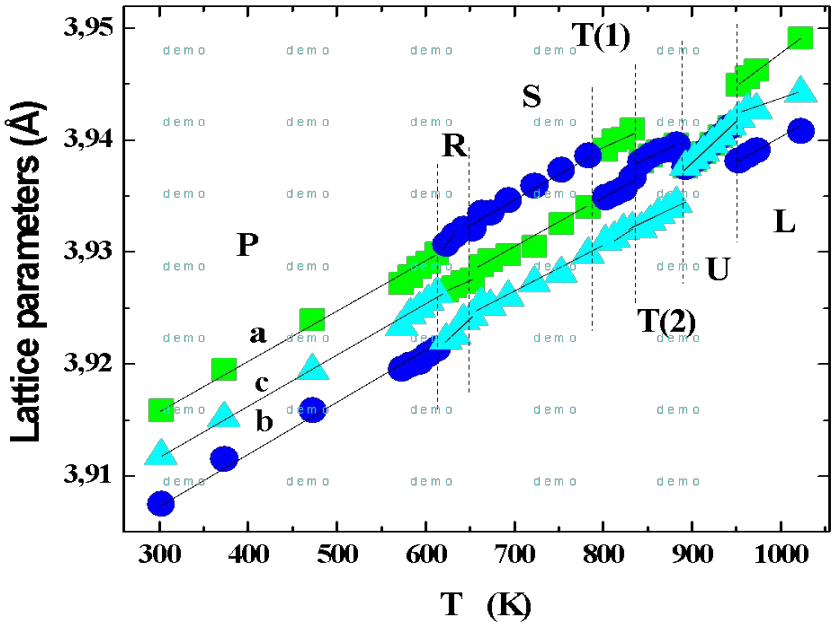


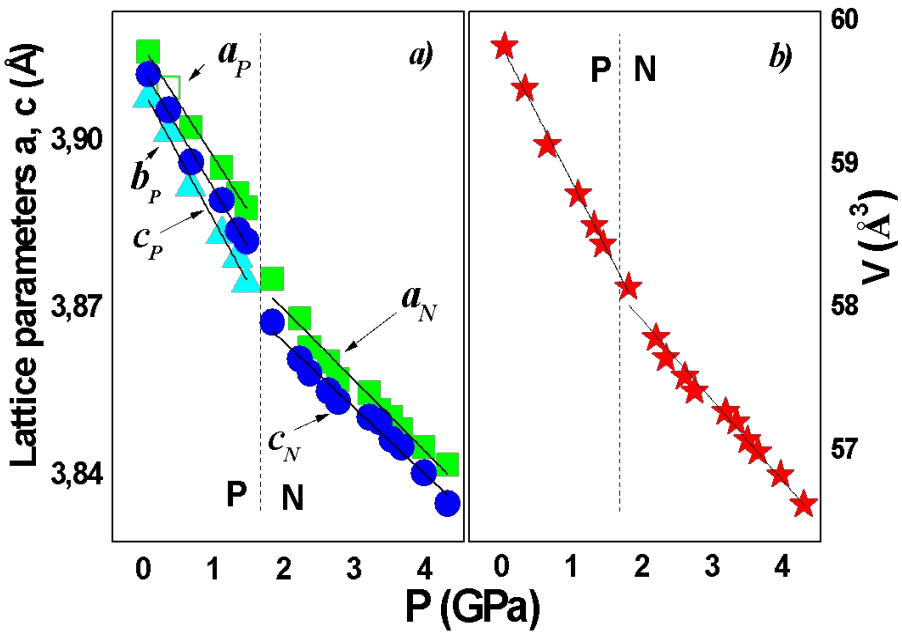
Зависимости положения (синяя кривая) и ширины (красная кривая) дифракционного пика (121)/(112)/(211) от температуры и давления в $NaNbO_3$





Параметров и объем элементарной ячейки $NaNbO_3$





Фаза	Параметры элементарной ячейки (Å)	Коэффи-циент теплового расширения (K^{-1})	Темпера-тура фазового перехода (K)
N	$a = 5.480(3)$, $c = 18.98(8)$	-----	-----
P	$a \approx 5.537(8)$, $b \approx 5.526(1)$ $c \approx 15.65(4)$	$3.34(1)\times10^{-5}$	T_{N-P}=173
R	$a = 5.552(9)$, $b = 5.558(9)$ $c = 23.53(8)$	$4.60(9)\times10^{-5}$	T_{P-R}=623
S	$a = 5.556(7)$, $b \approx 5.562(6)$ $c = 47.101(2)$	$3.29(7)\times10^{-5}$	T_{R-S}=673
T(1)	$a = 7.878(3)$, $b = 7.869(9)$ $c = 7.861(9)$	$3.92(2)\times10^{-5}$	$T_{S-T(1)}$=793
T(2)	$a = 5.569(6)$, $c \approx 3.932(6)$	$3.28(1)\times10^{-5}$	$T_{T(1)-T(2)}$=843
U	$a = 3.938(6)$	$5.40(5)\times10^{-5}$	$T_{T(2)-U}$=893
L	$a \approx 3.945(7)$	$3.30(1)\times10^{-5}$	T_{U-L}=948

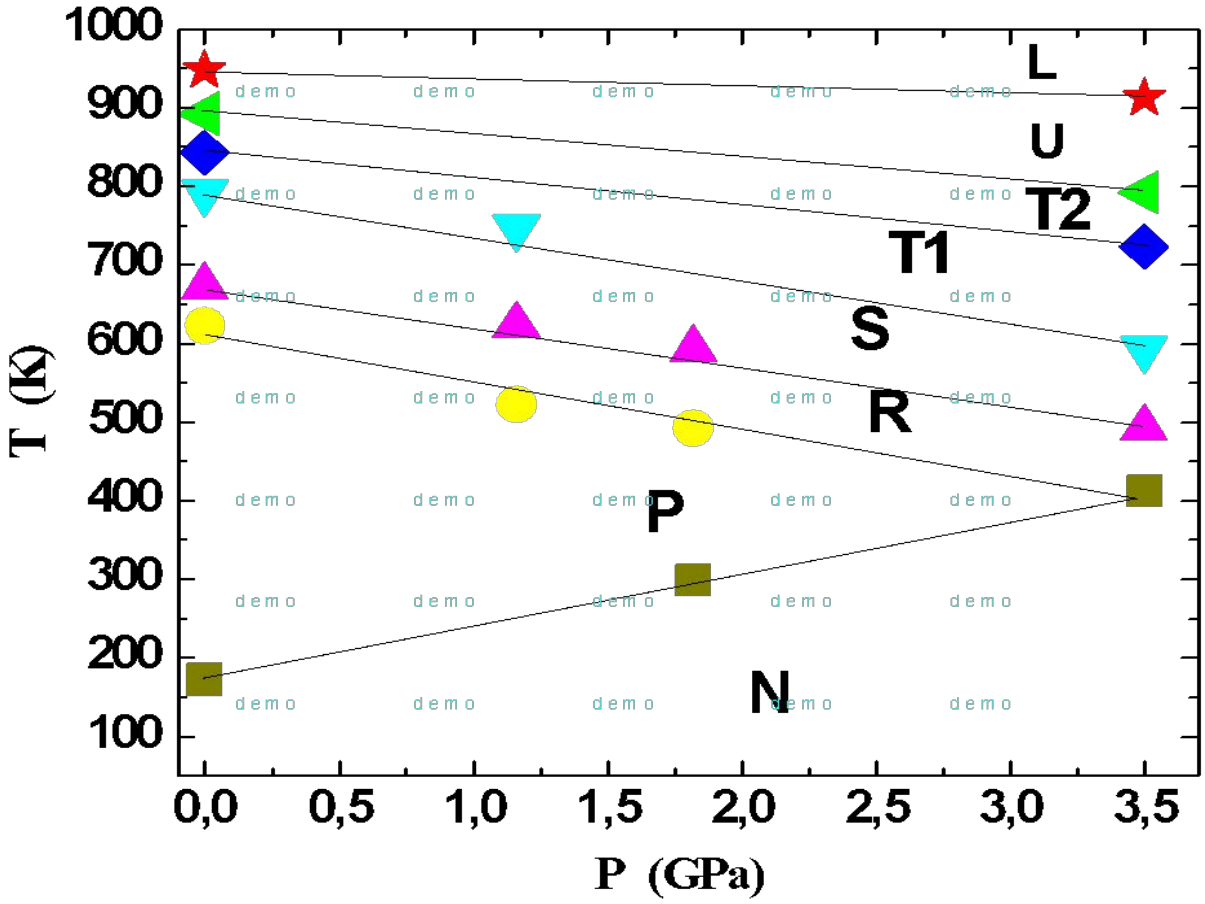
пр.гр:*Pbcm* $B_0 = 37(4)$ ГПа, $B' = 4$

пр.гр: *Pbcm* $k_a = 0.0050(6)$, $k_b = 0.0071(7)$, $k_c = 0.0054(5)$ $ГПа^{-1}$

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

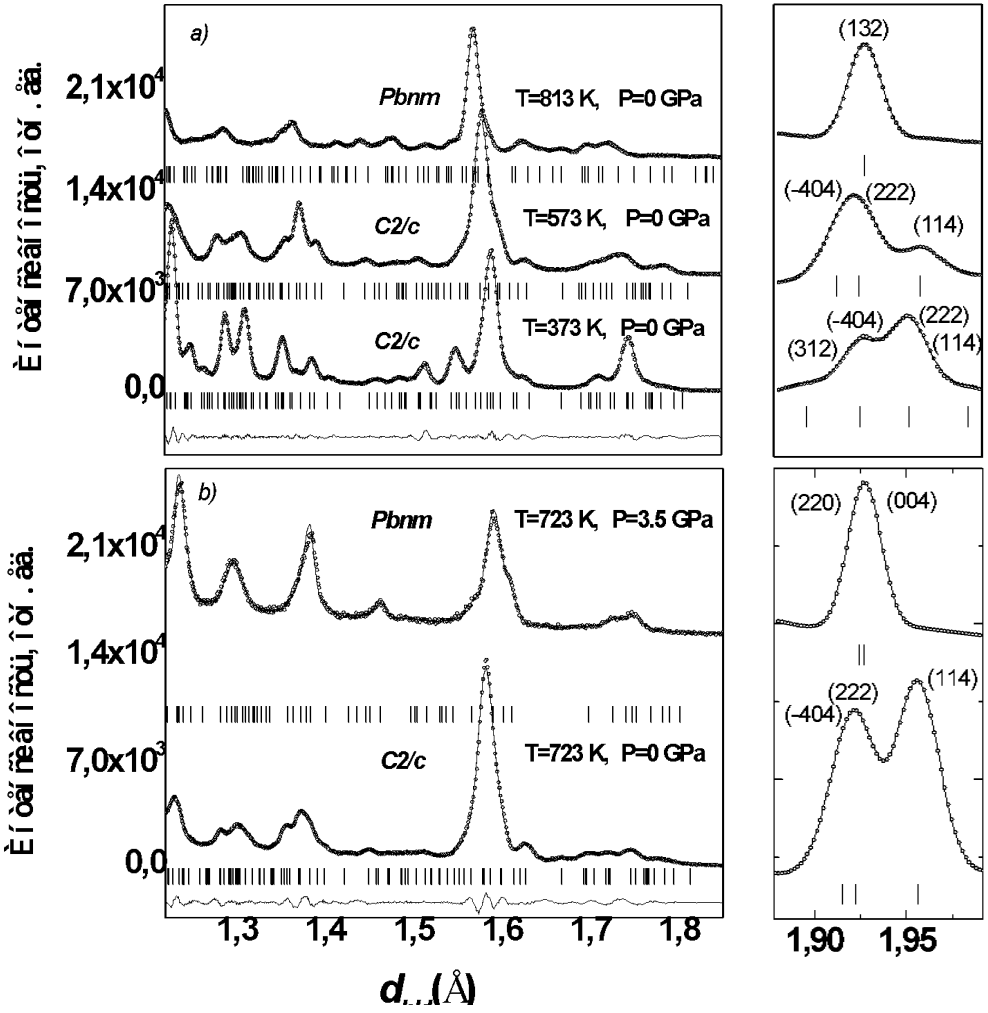
пр.гр: *R3c* $k_a = 0.0032(8)$, $k_c = 0.0042(5)$ $ГПа^{-1}$

P–T диаграмма $NaNbO_3$ на основе полученных экспериментальных и литературных* данных.

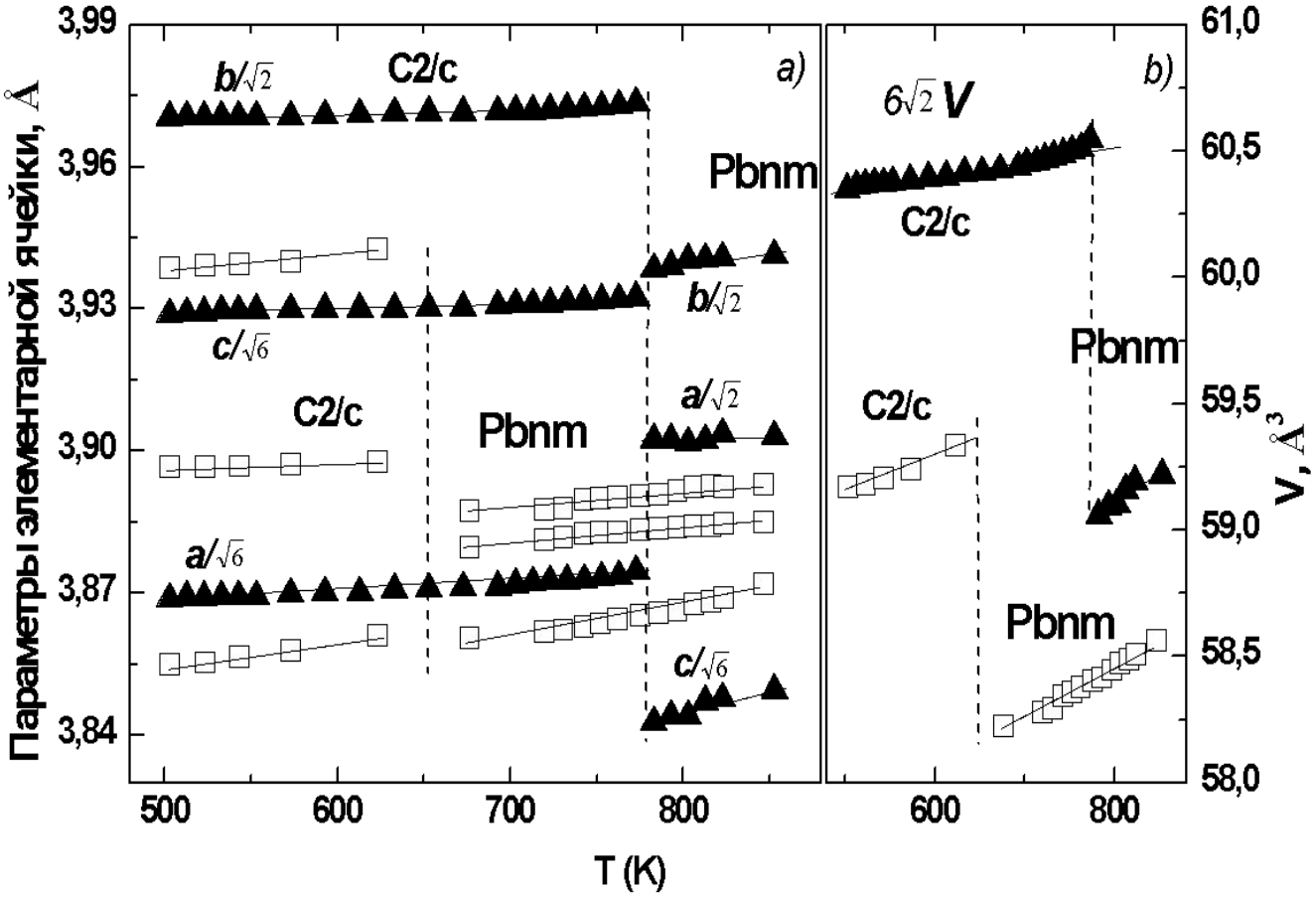


* S.K.Mishra, N.Choudhury, S.L.Chaplot, P.S.Krishna, R.Mittal, Phys. Rev. B, (2007) 76, 024110

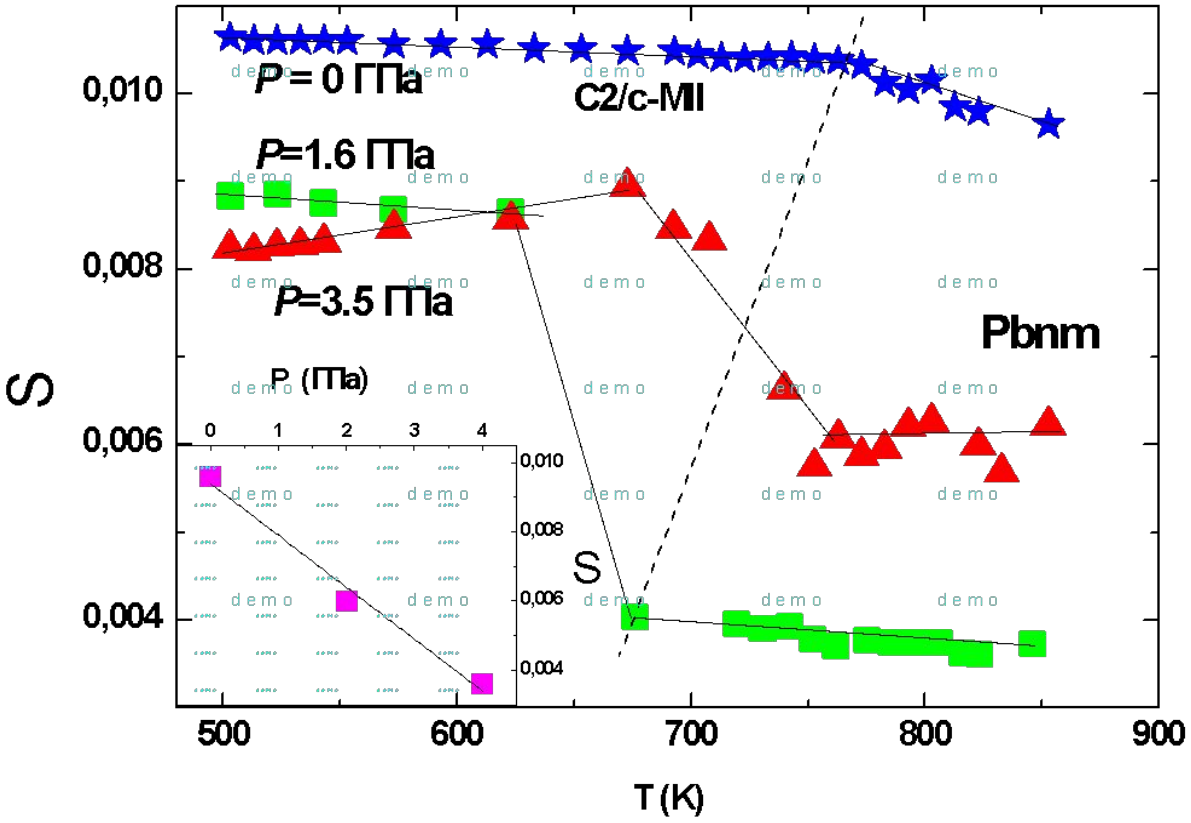
Энергодисперсионные рентгеновские дифракционные спектры $BiMnO_3$



Параметры и объем элементарной ячейки $BiMnO_3$

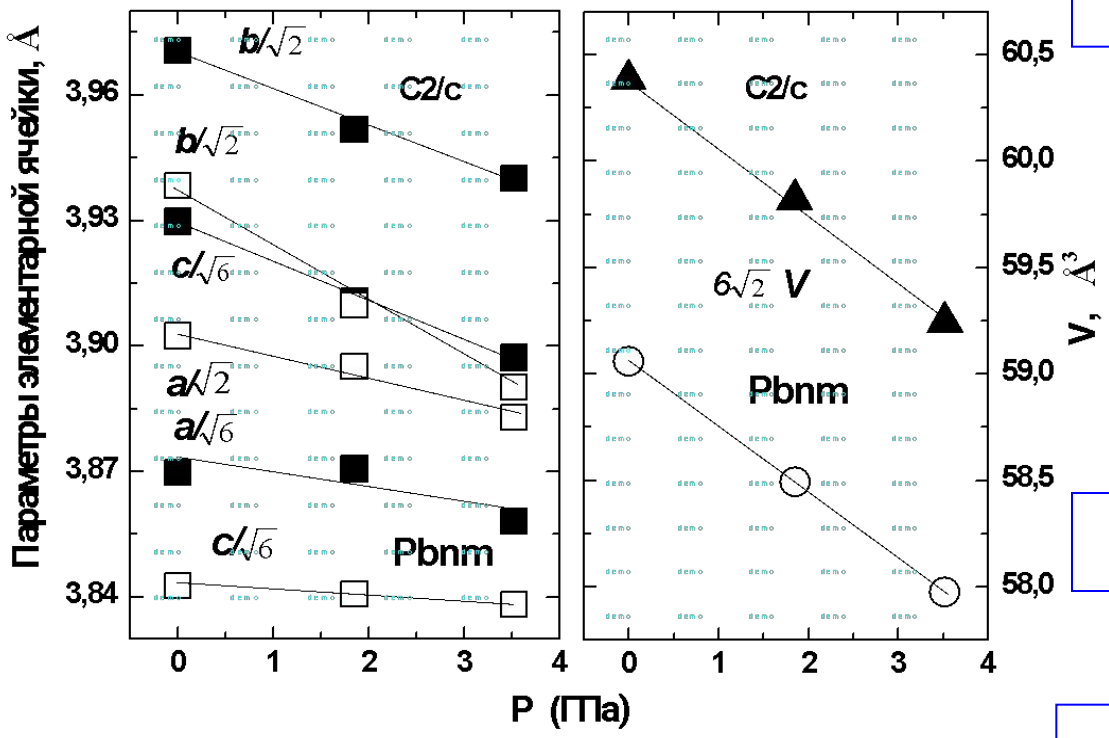


Температурная зависимость параметра орторомбического искажения *s* для $BiMnO_3$ при различных давлениях. На вкладке: Зависимость параметра орторомбического искажения s орторомбической фазы $BiMnO_3$ при температуре T=850 K.



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

Параметры и объем элементарной ячейки $BiMnO_3$



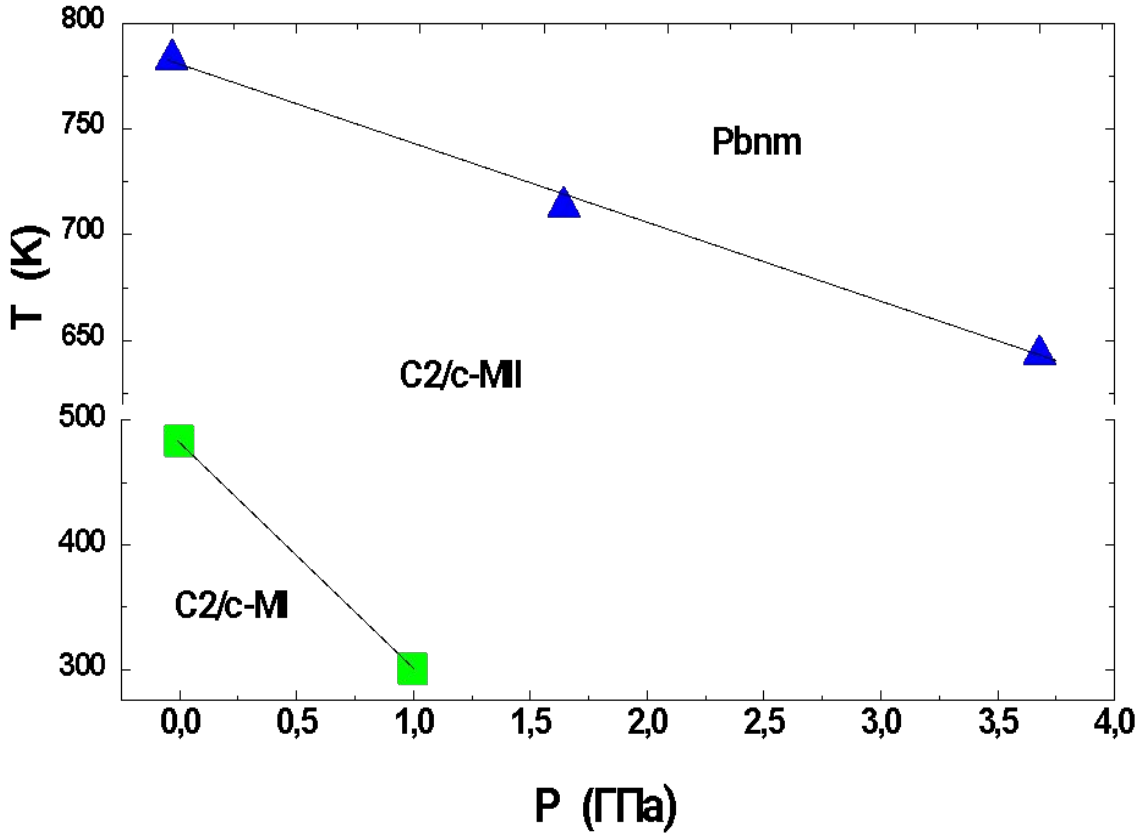
пр.гр: *C2/c* k_a=0.00191(4), k_b=0.00237(1), k_c=0.00084(4) $ГПа^{-1}$

пр.гр: *Pbmn*
k_a=0.00402(1), k_b=0.00089(9), k_c= 0.00031(2) $ГПа^{-1}$

пр.гр:*C2/c* B_0 = 168(8) ГПа, B'=4

пр.гр:*Pbmn* B_0 = 209(6) ГПа, B'=4

P–T диаграмма $BiMnO_3$ на основе полученных экспериментальных данных.



Основные результаты диссертационной работы

1. Исследованы структурные аспекты формирования сегнетоэлектрической фазы в перовскитном оксиде $PbTiO_3$ при воздействии температуры и давления. Получены барические и температурные коэффициенты кубической и тетрагональной фазы этого соединения.

2. Установлено, что в $PbTiO_3$ 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 dTc/dP = – 20(3) K/ГПа по – 113(5) K/ГПа.

3. Исследована структурная P-T фазовая диаграмма ниобата натрия $NaNbO_3$ в широком диапазоне давлений и температур. Получены температурные и барические коэффициенты для структурно-модулированных фаз этого соединения.

Основные результаты диссертационной работы

4. В $NaNbO_3$ 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 $BiMnO_3$ при высоком давлении и температуре. Получены барические и температурные коэффициенты для моноклинных и орторомбической фаз этого соединения.

6. Установлено, что в $BiMnO_3$ температура фазового перехода из моноклинной в орторомбическую фазу уменьшается при давлении с коэффициентом dTc/dP= -39(1) K/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., *Индуцированное 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 фестивал», 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