

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. **PbTiO₃** – классический сегнетоэлектрик, структурный фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую (сегнетоэлектрический-параэлектрический).
2. **NaNbO₃** – антисегнетоэлектрик. Фазовый переход из антисегнетоэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое. Структурные фазы с модулированными параметрами, по отношению к перовскитной системе.
3. **BiMnO₃** – мультиферроик. Исследование поведения сегнетоэлектрической фазы при высоком давлении.

Целью диссертационной работы:

Исследование влияния высокого давления и температуры на кристаллическую структуру перовскитовых сегнетоэлектриков **PbTiO₃**, **NaNbO₃** и **BiMnO₃**, 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:

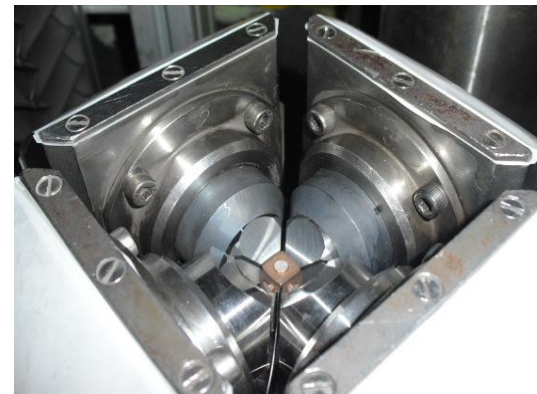
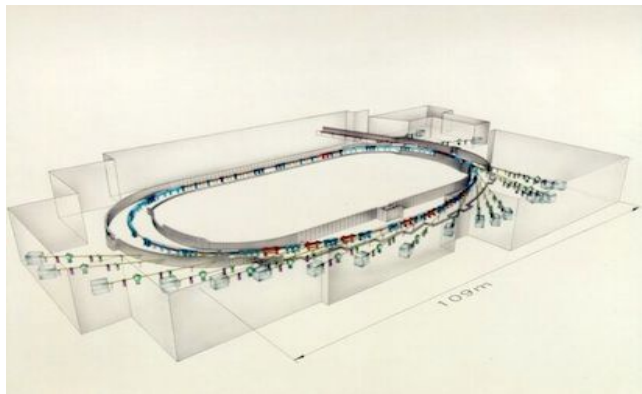
1. Впервые экспериментально установлено изменение рода фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик в PbTiO_3 . Получены барические и температурные коэффициенты тетрагональной и кубической фазы PbTiO_3 .
2. Обнаружен структурный фазовый переход из орторомбической (антисегнетоэлектрической) в ромбоэдрическую (сегнетоэлектрическую) при высоком давлении и комнатной температуре.
3. Впервые построена фазовая диаграмма NaNbO_3 в широком диапазоне 0-4 ГПа давления 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 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 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 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

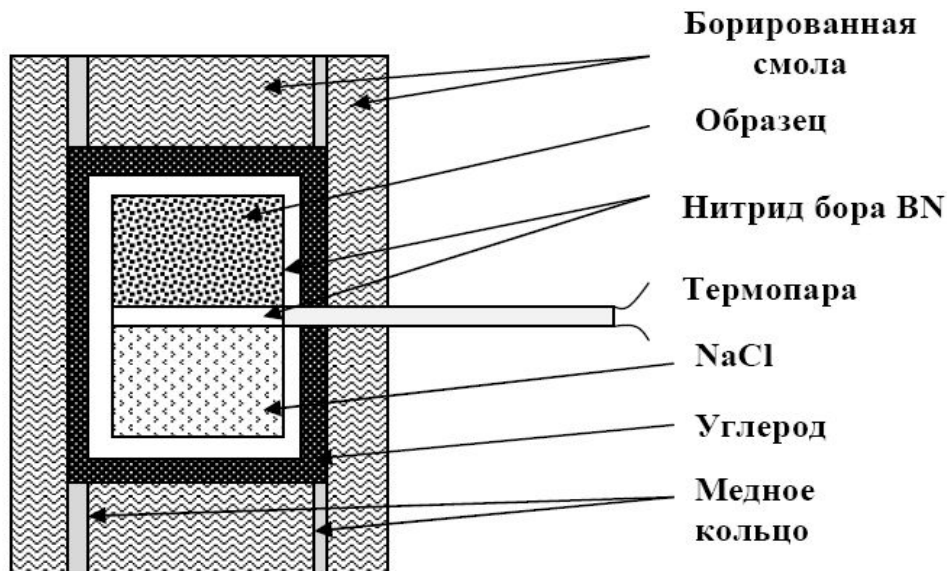
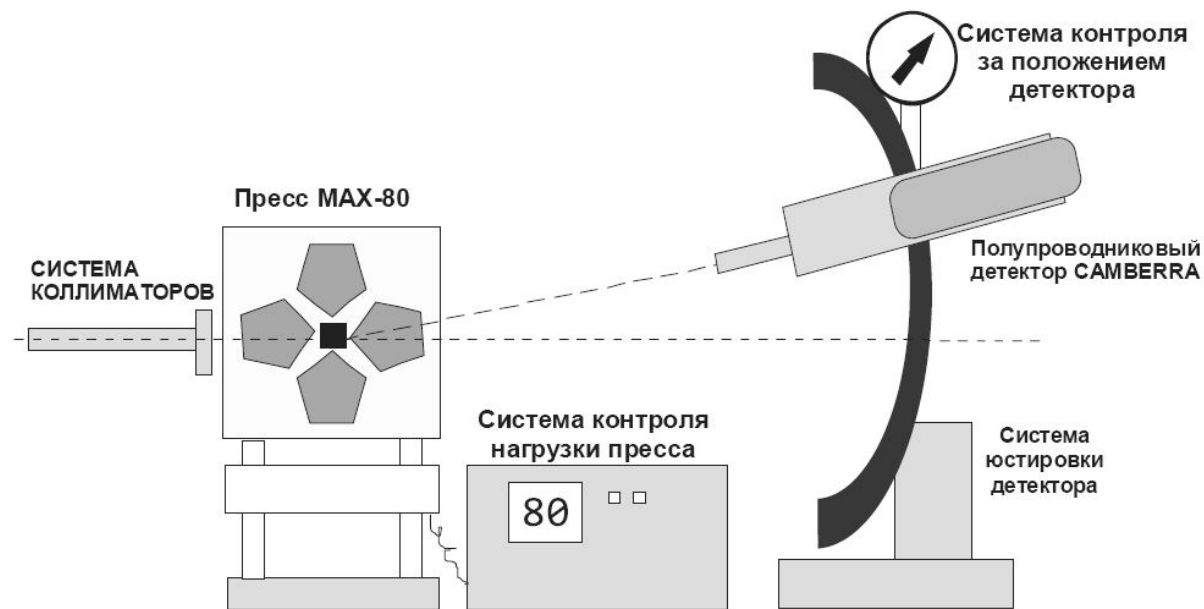


Энергодисперсионный рентгеновский дифрактометр при высоких давлениях и температурах в экспериментальном канале F2.1 (DESY, Hamburg, Germany)



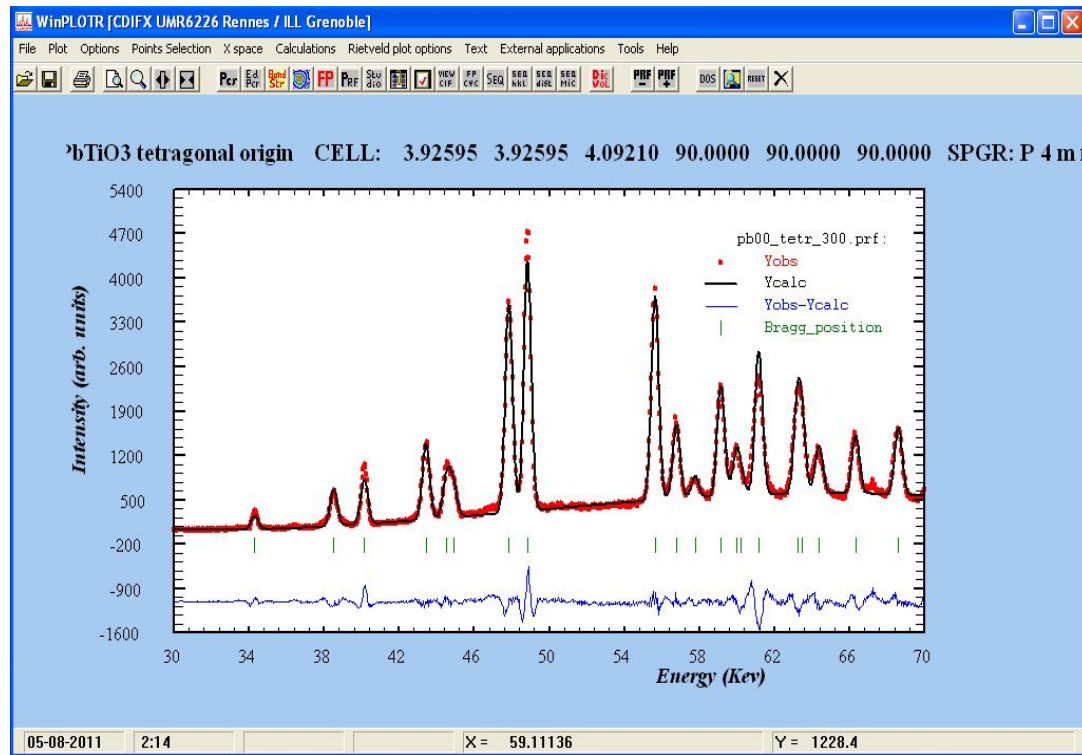
Камера высокого давления

Экспериментальные методы и приборная база, использованная для проведения экспериментов



Обработки экспериментальных данных

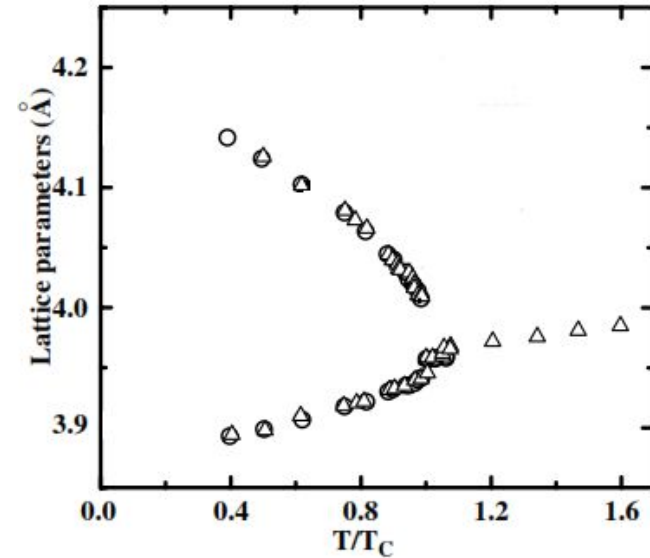
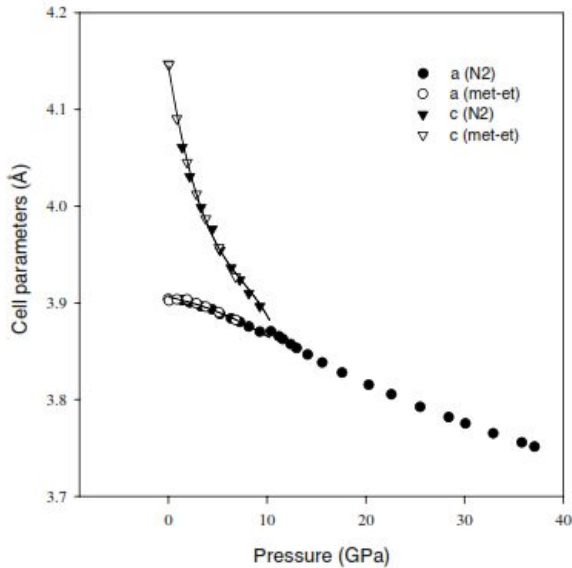
Программа FullProf для обработка дифракционных спектров методом полнопрофильного анализа



=> Cell parameters :

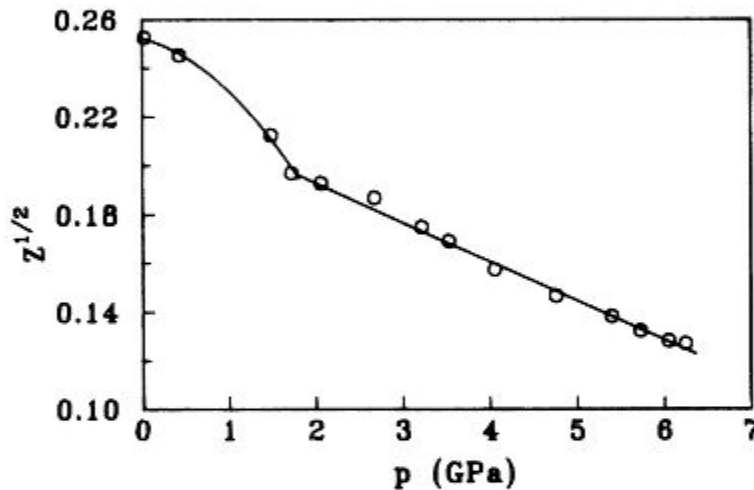
3.95427	0.00037
3.95427	0.00037
3.96097	0.00160
90.00000	0.00000
90.00000	0.00000
90.00000	0.00000

Кристаллическая структура PbTiO_3



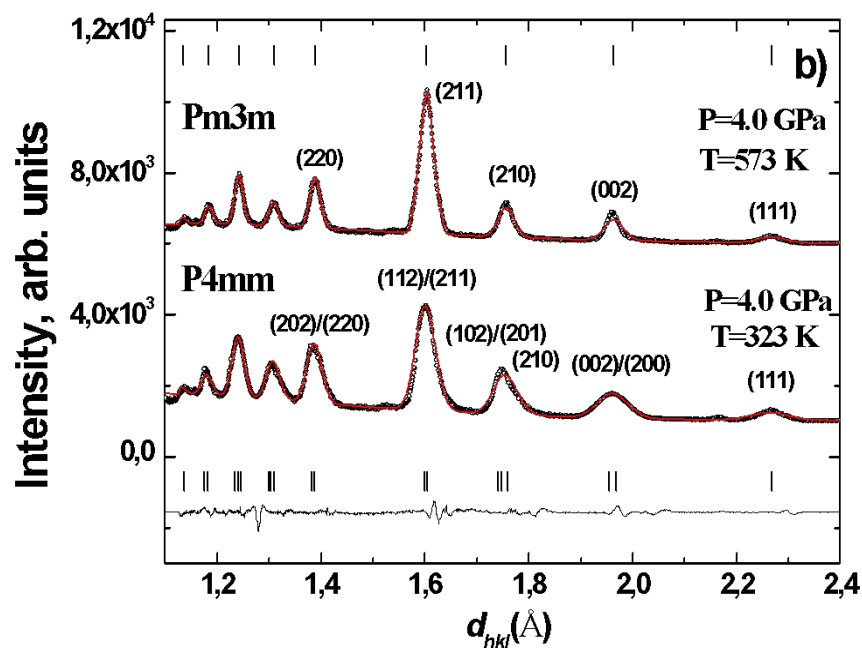
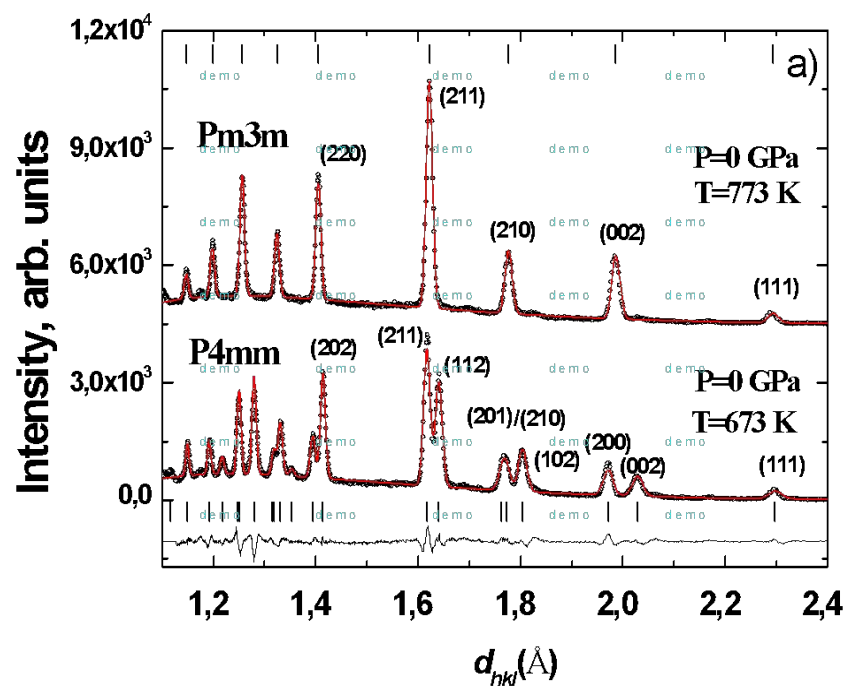
A.Sani, M.Hanfland, D.Levy, J.Phys.:
Condens. Matter, 14, 10601–10604, (2002).

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

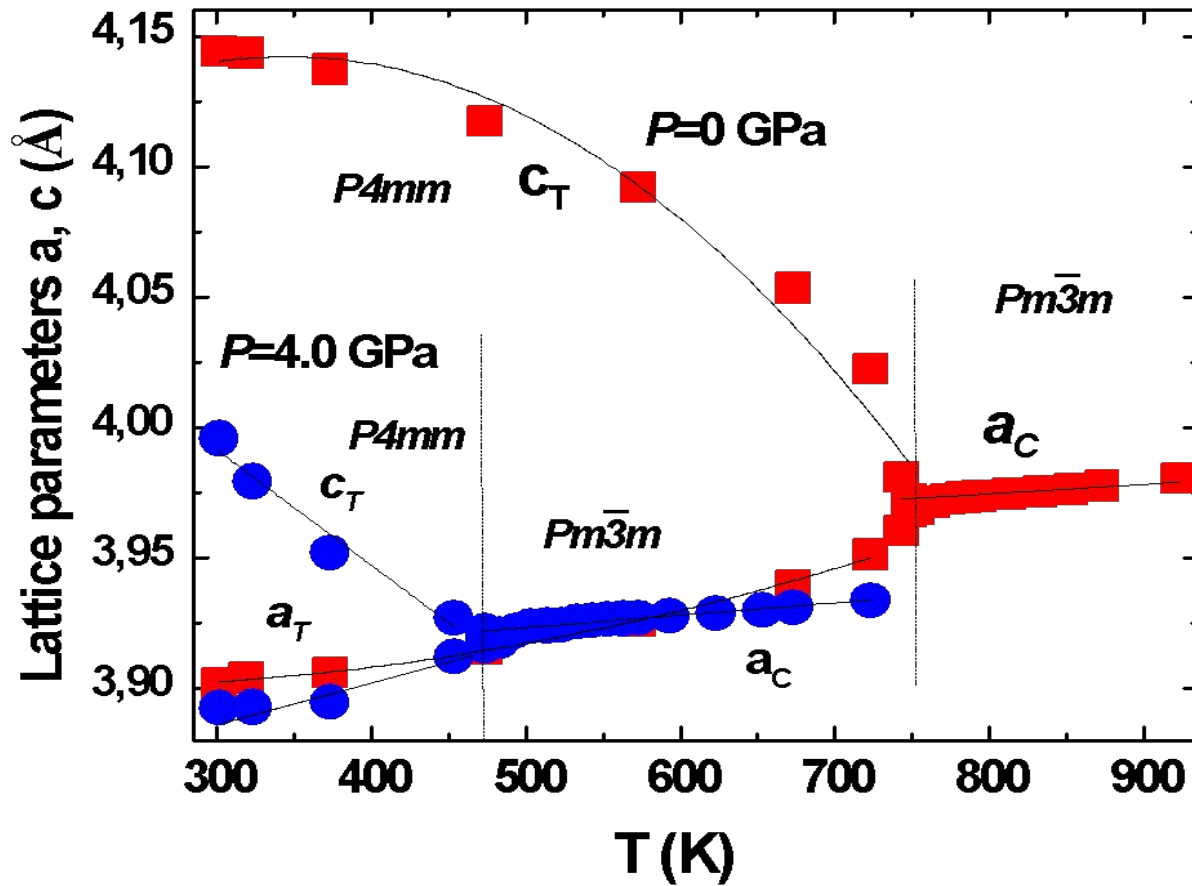


R.Ramirez, M.F.Lapena, J.A.Gonzalo, Physical
Review B, 42, 4, (1990) 2604–2606.

Энергодисперсионные рентгеновские спектры PbTiO_3



Параметры элементарной ячейки титаната свинца



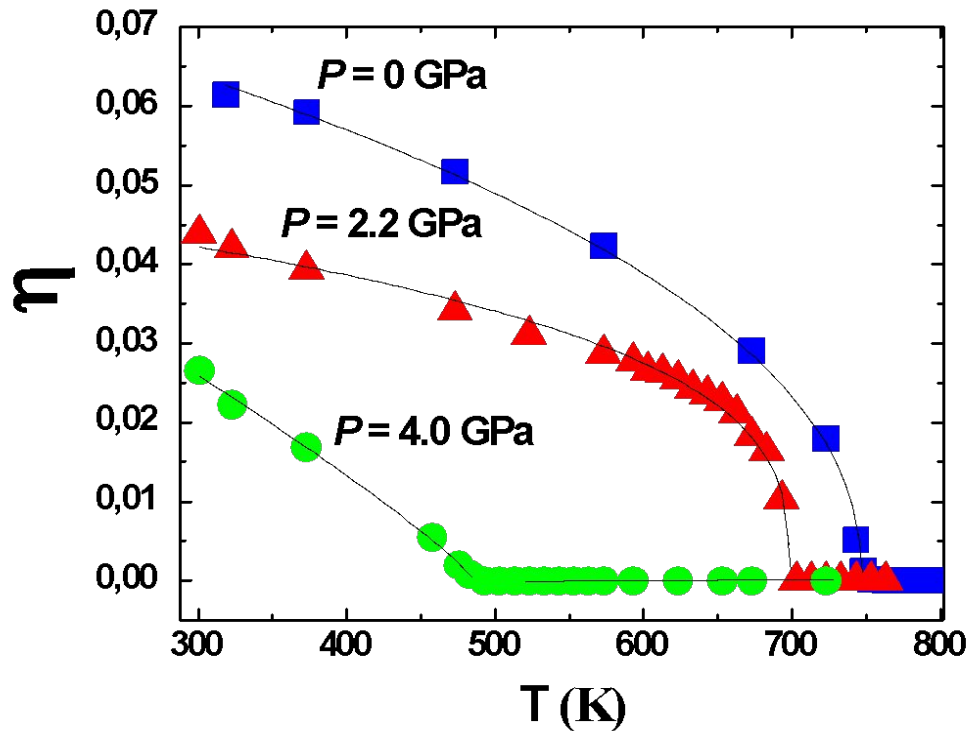
Спонтанное напряжение η - параметр порядка

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

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

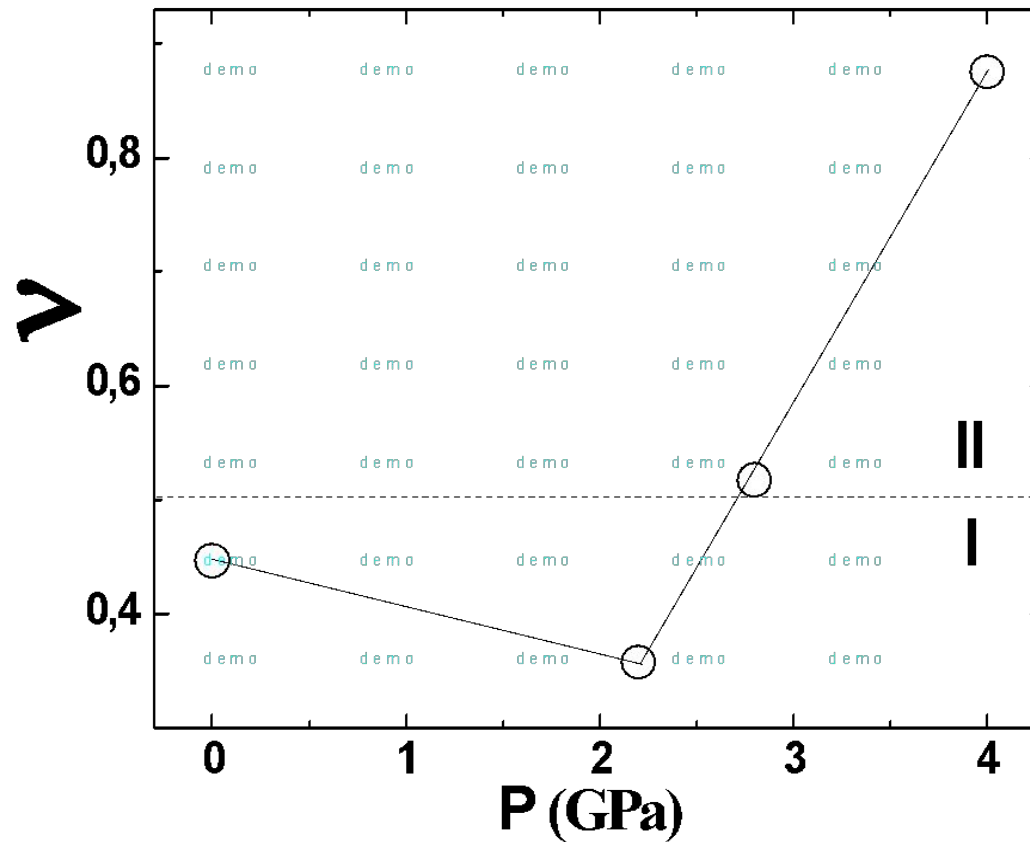
R.Ramirez, M.F.Lapena, J.A.Gonzalo, Physical Review B, 42, 4, (1990) 2604–2606.

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

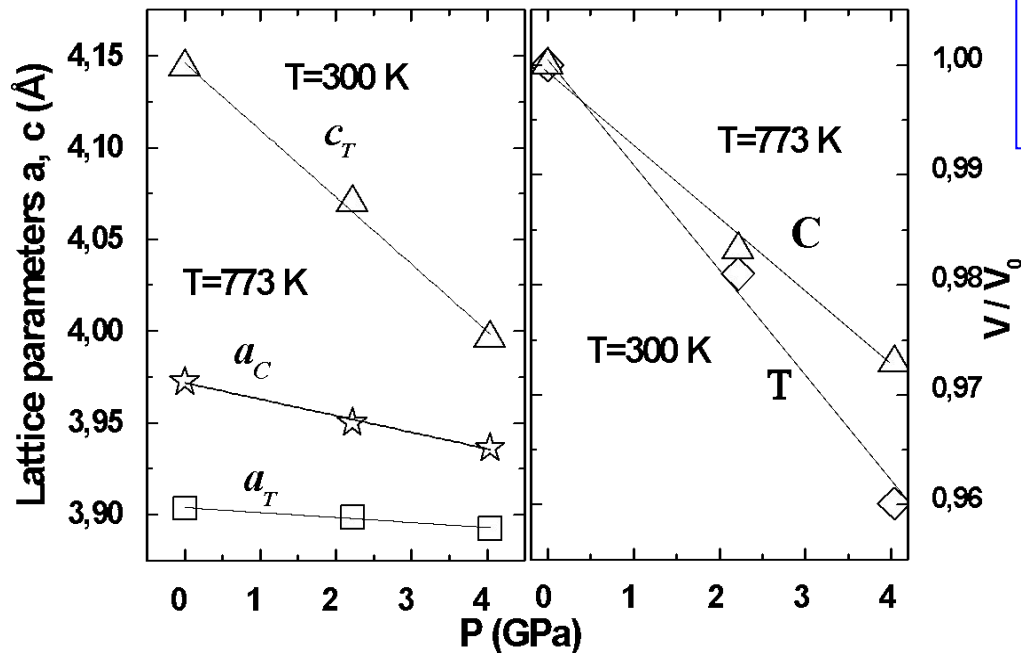


P (ГПа)	A	ν
0	0.0041(2)	0.447(5)
2,2	0.0067(2)	0.305(4)
4,0	0.0002(7)	0.87(5)

ν – 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: $Pm3m$

$$k_a = 0.00092(3) \text{ ГПа}^{-1}$$

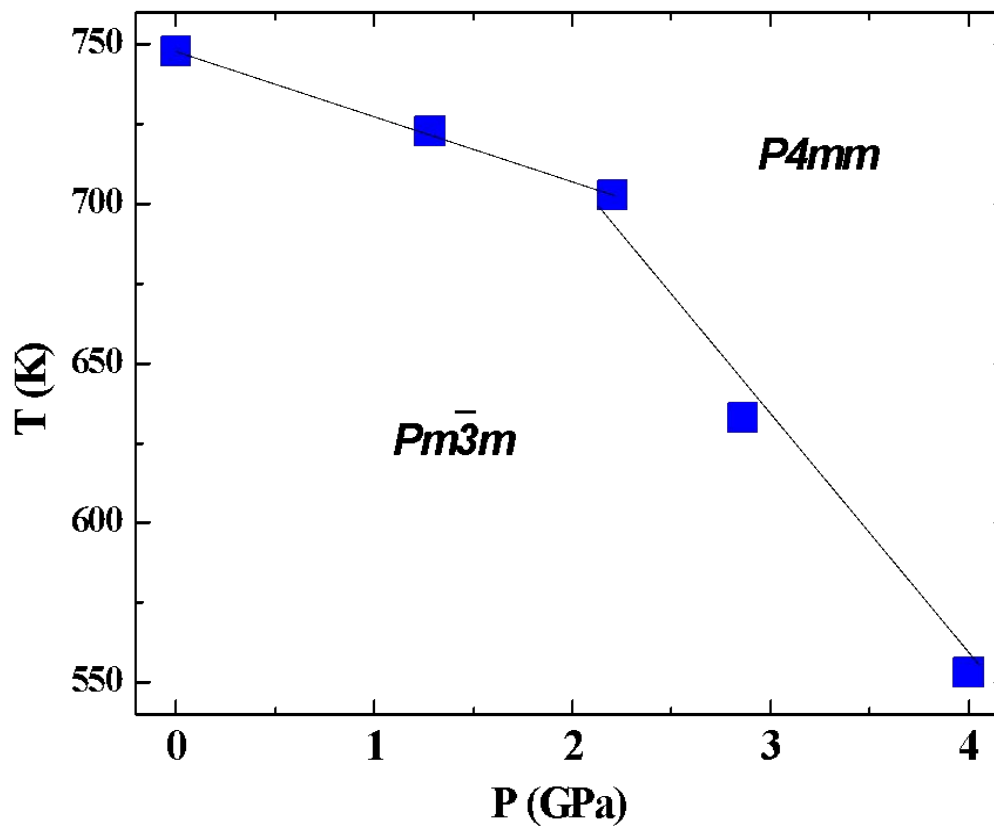
Уравнение состояния
Берча-Мурнагана

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

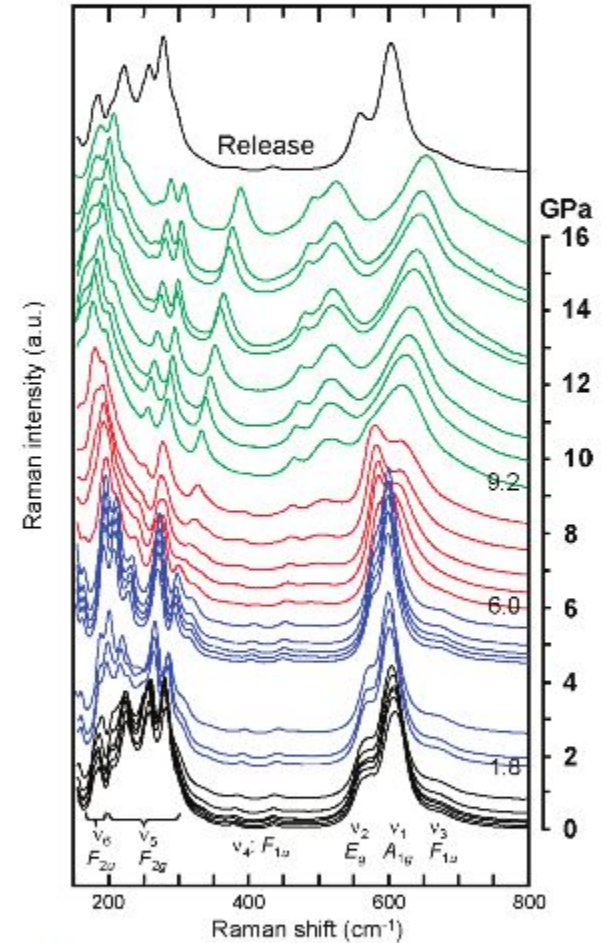
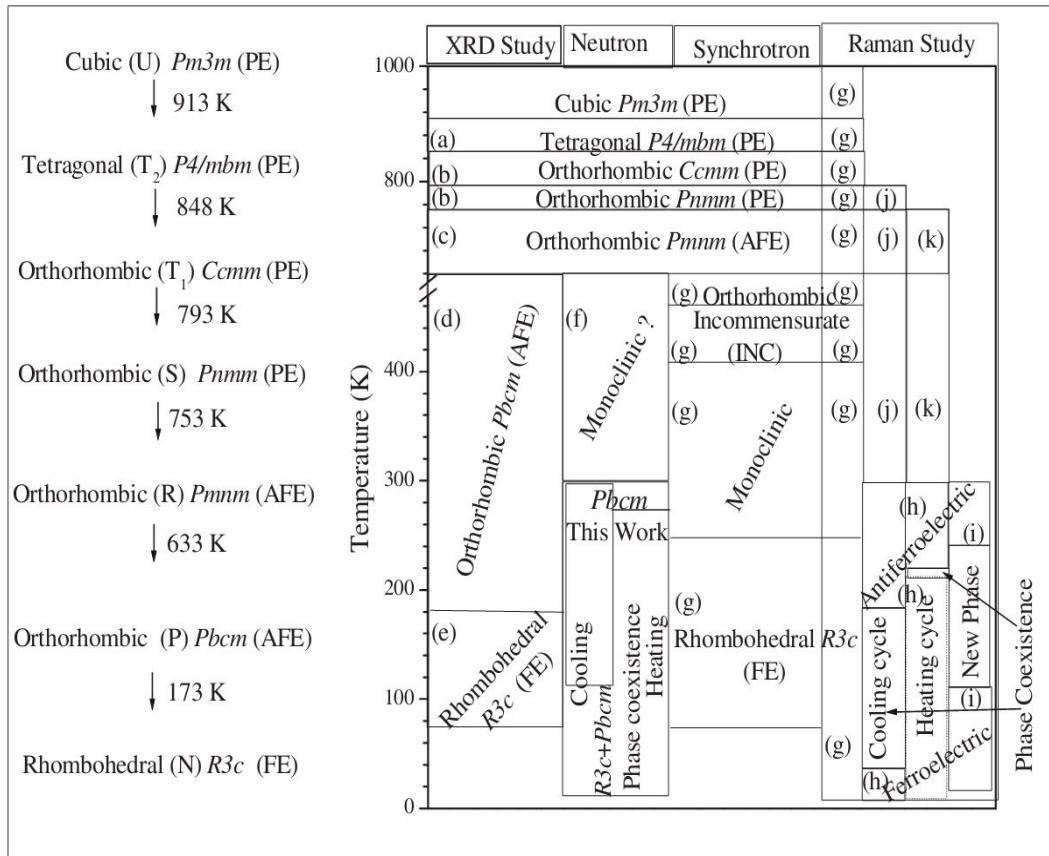
пр.гр: $P4mm$ $B_0 = 90(8) \text{ ГПа}$, $B' = 4$

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

P–T диаграмма PbTiO_3 на основе полученных экспериментальных данных.



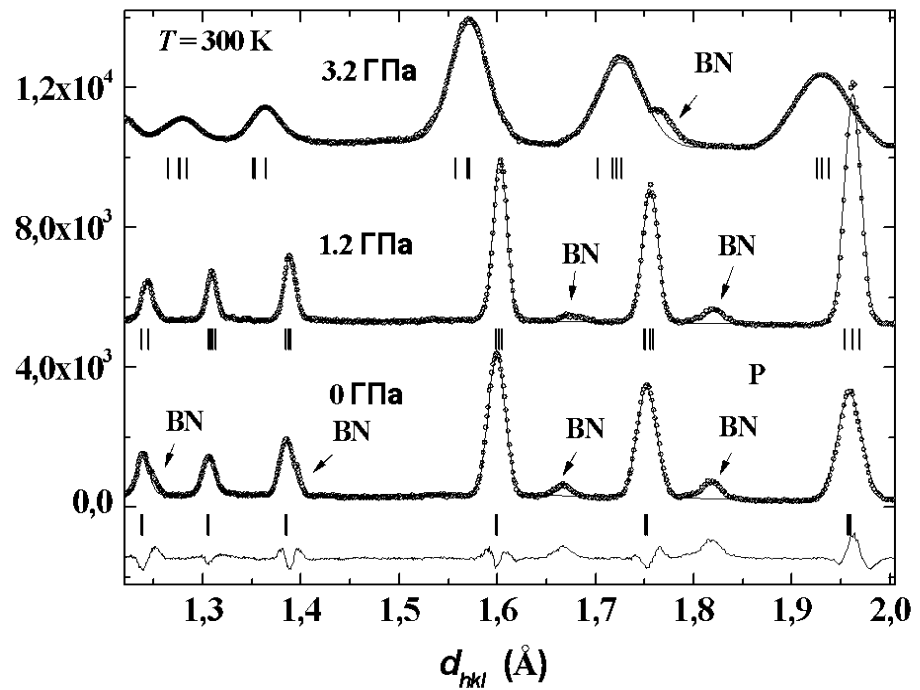
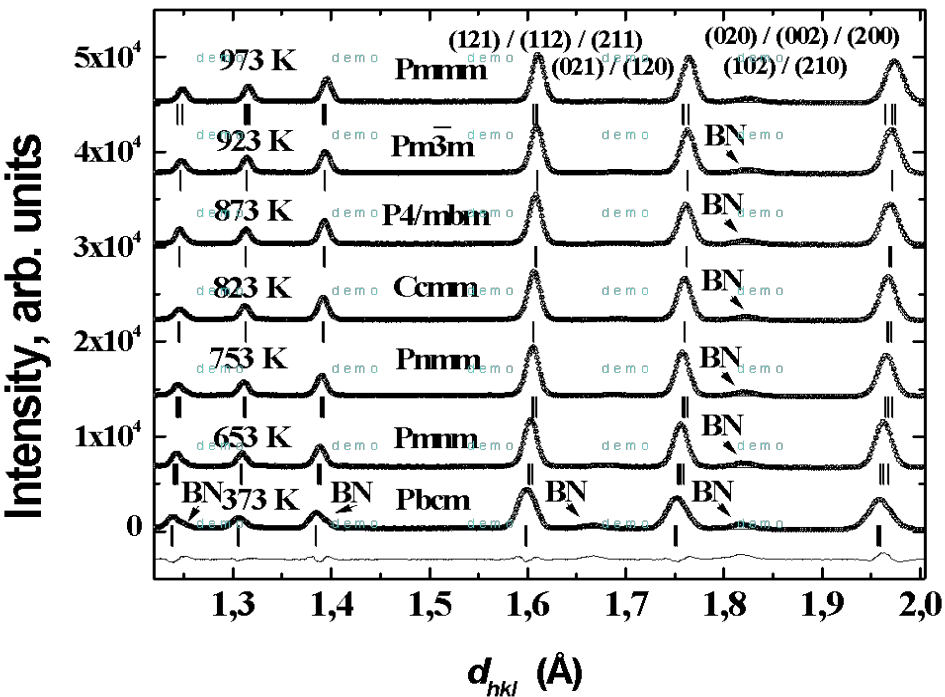
Кристаллическая структура NaNbO_3



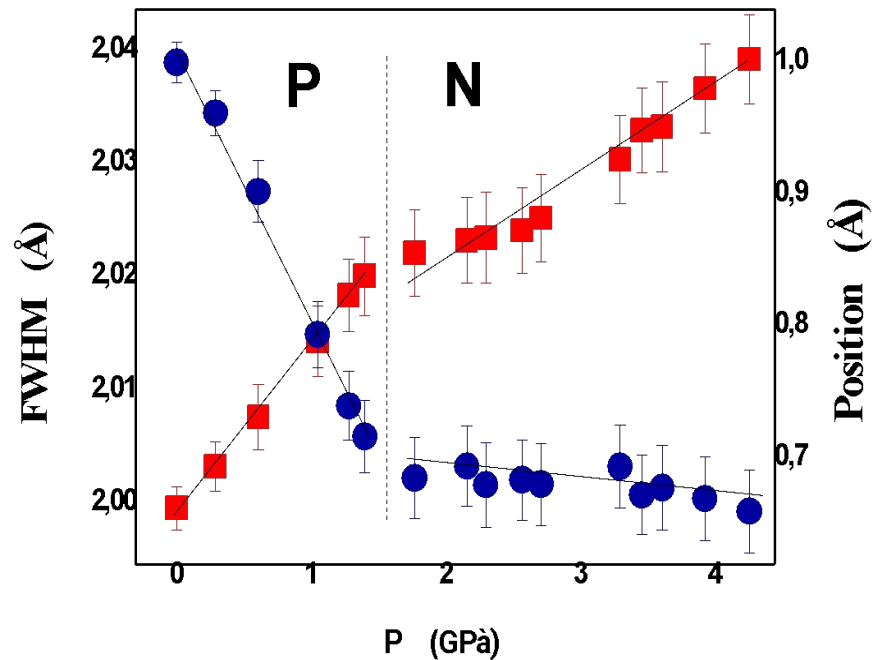
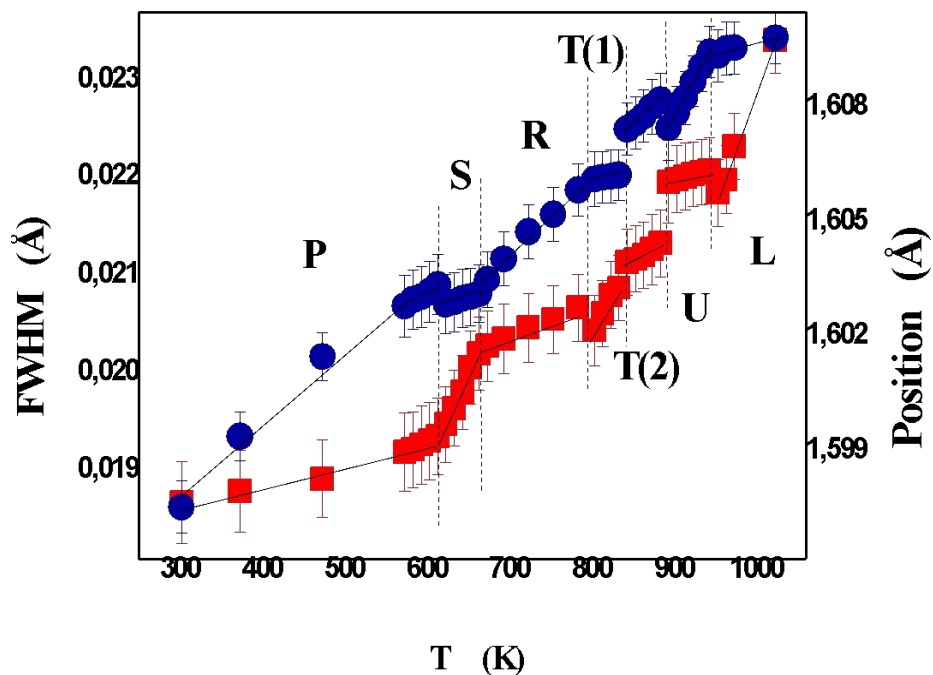
S.K.Mishra, N.Choudhury, S.L.Chaplot, P.S.Krishna, R.Mittal, Phys. Rev. B, (2007) 76, 024110

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

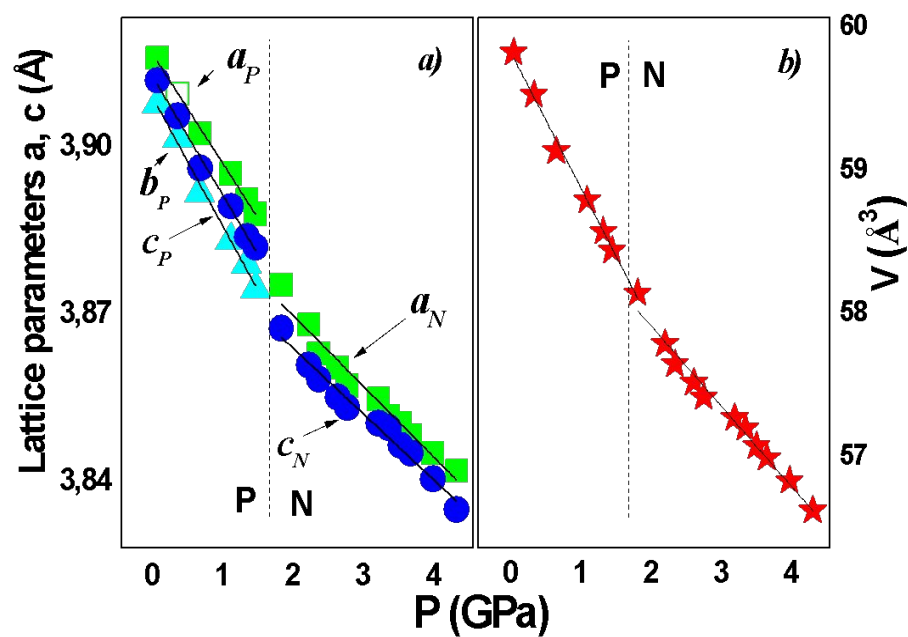
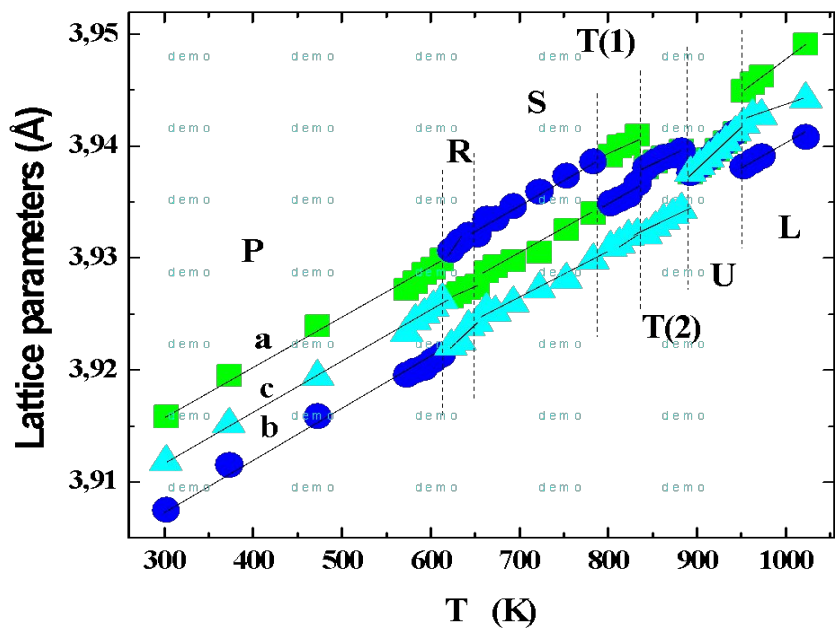
Энергодисперсионные рентгеновские дифракционные спектры NaNbO_3



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

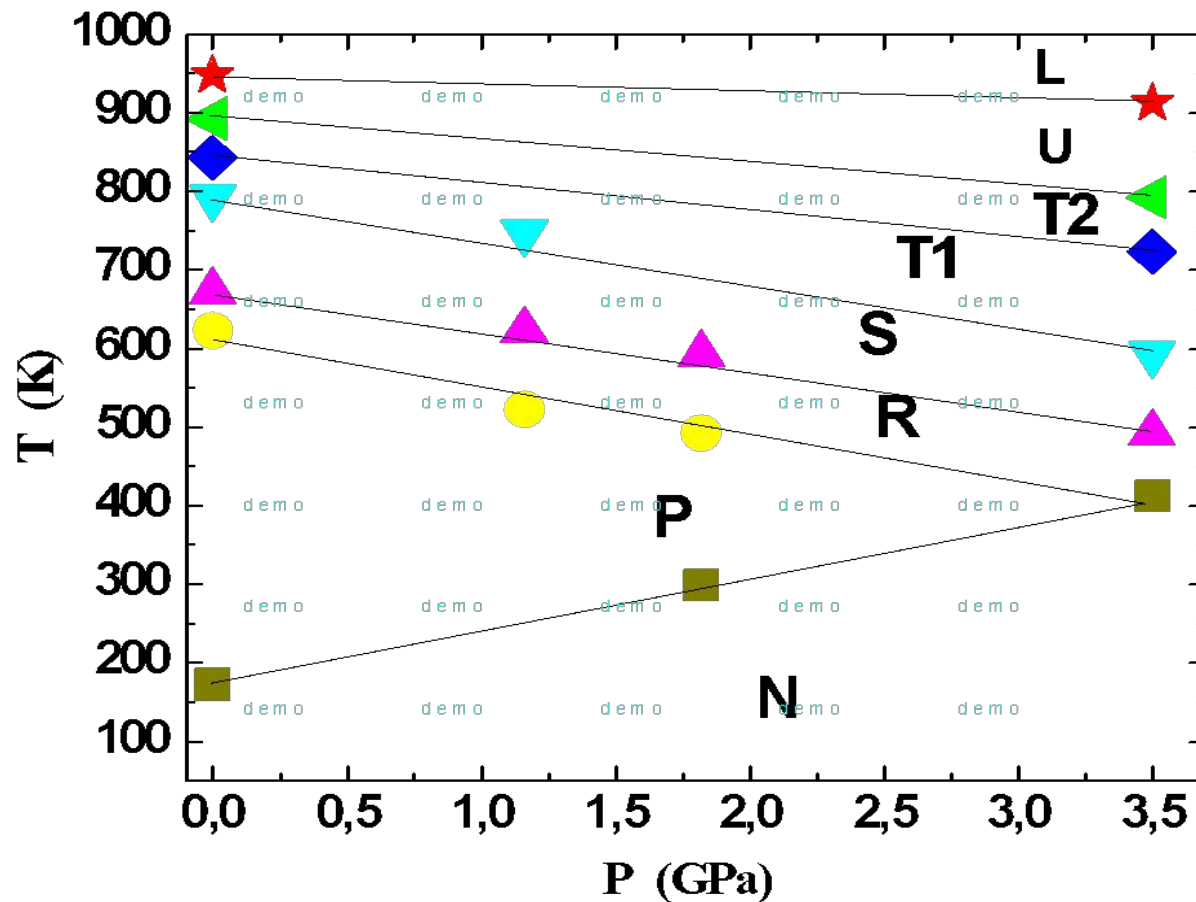
пр.гр: **Pbct** $B_0 = 37(4)$ ГПа, $B' = 4$

пр.гр: **Pbct** $k_a = 0.0050(6)$,
 $k_b = 0.0071(7)$, $k_c = 0.0054(5)$ ГПа⁻¹

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

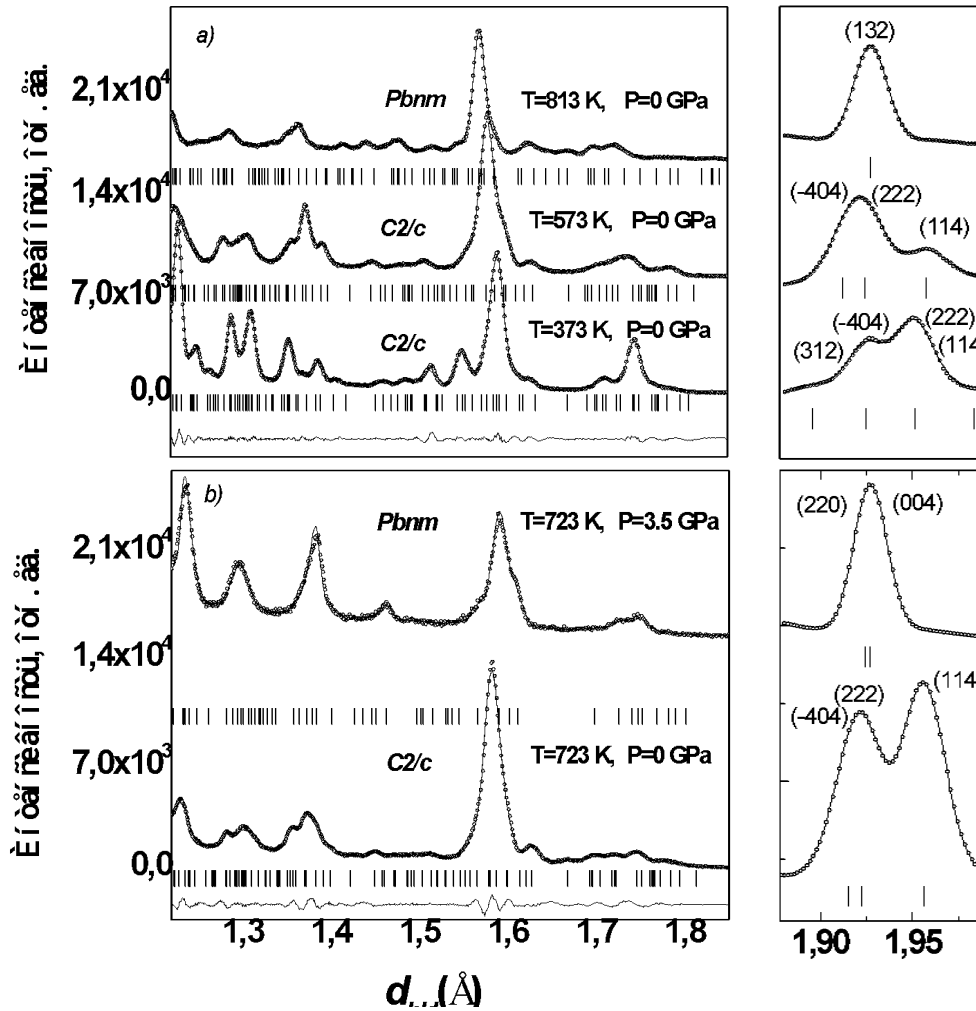
пр.гр: **R3c** $k_a = 0.0032(8)$, $k_c = 0.0042(5)$ ГПа⁻¹

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

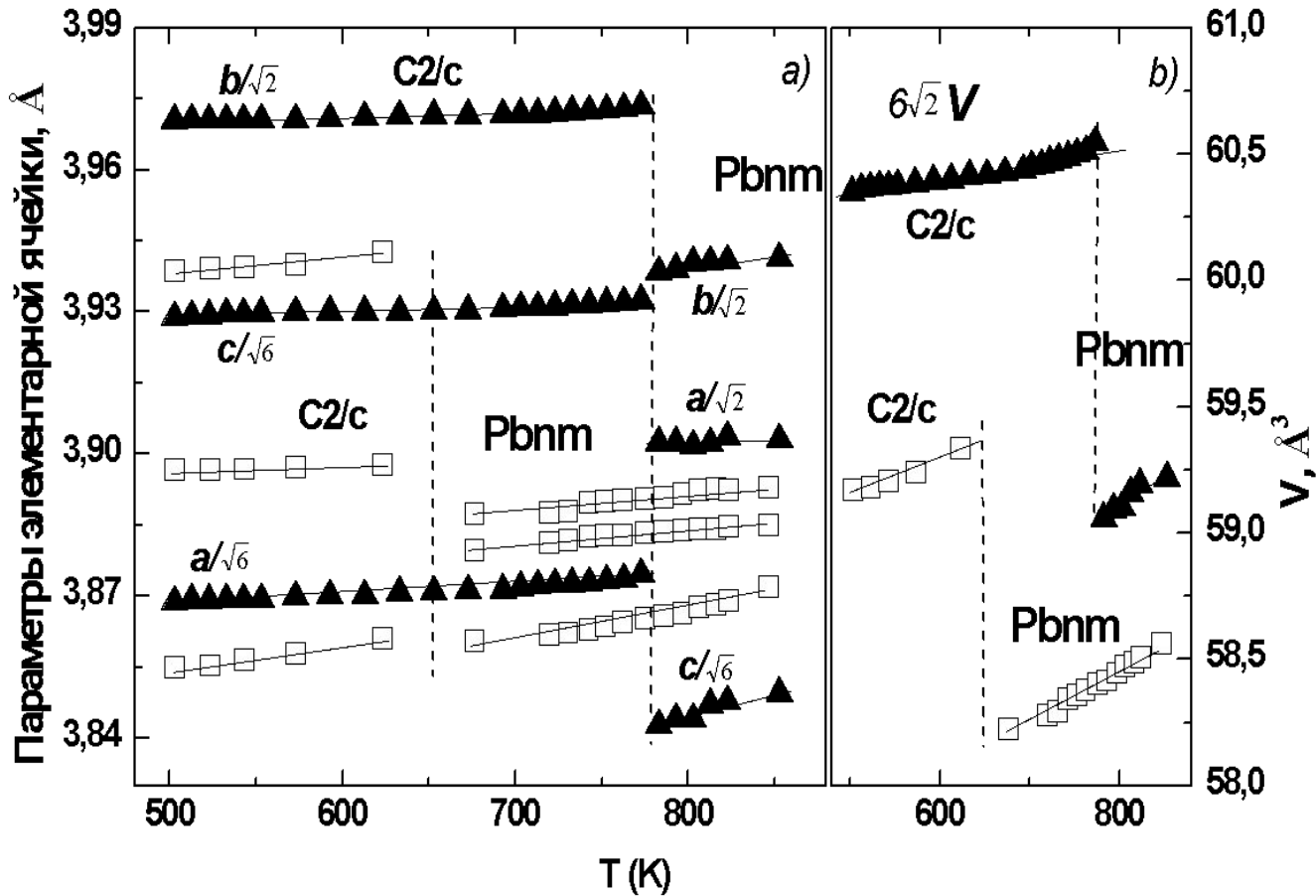


* S.K.Mishra, N.Choudhury, S.L.Chaplot, P.S.Krishna, R.Mittal, Phys. Rev. B, (2007) 76, 024110

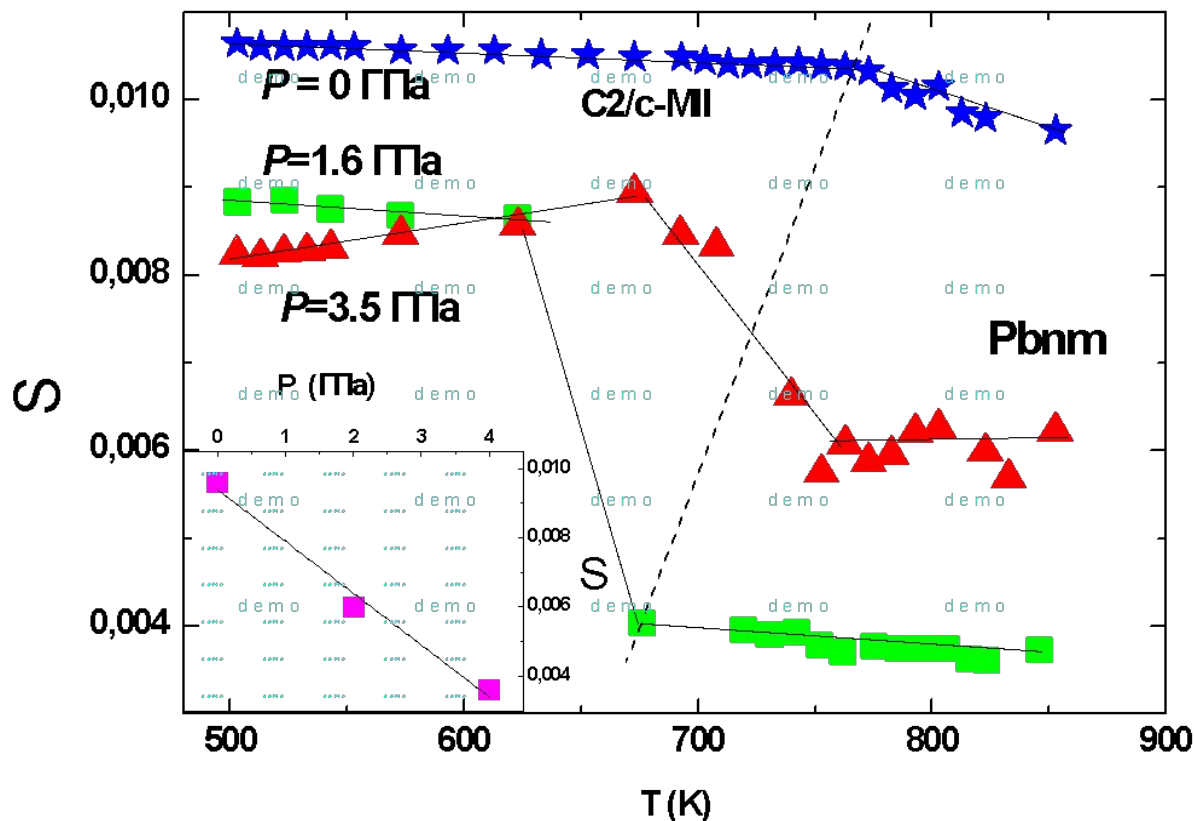
Энергодисперсионные рентгеновские дифракционные спектры BiMnO_3



Параметры и объем элементарной ячейки ViMnO_3

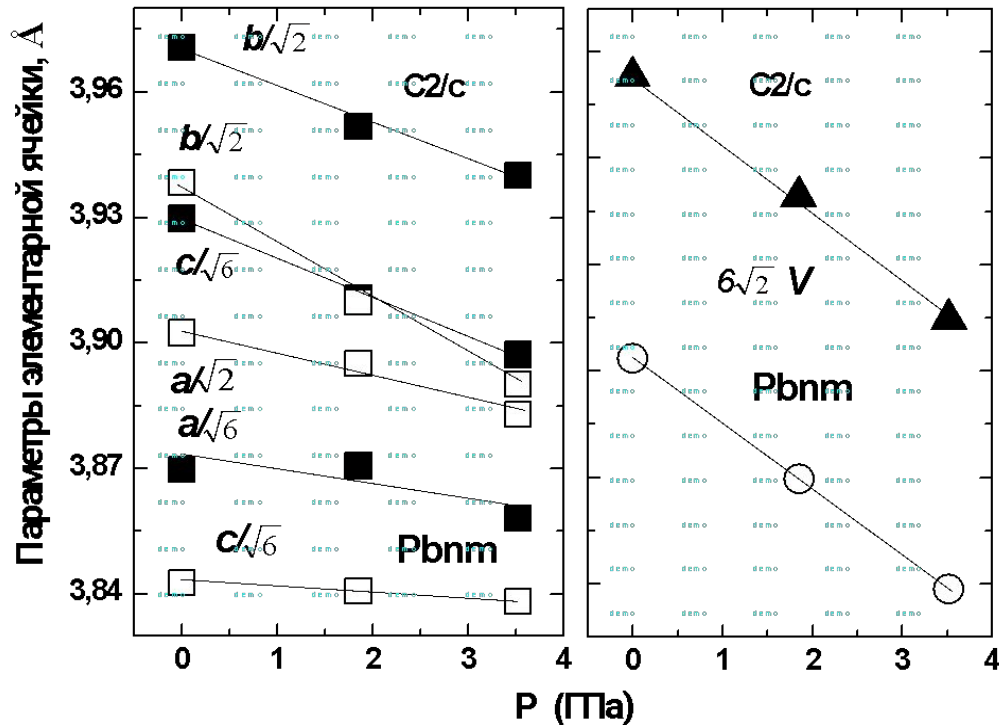


Температурная зависимость параметра орторомбического искажения s для ViMnO_3 при различных давлениях. На вкладке: Зависимость параметра орторомбического искажения s орторомбической фазы ViMnO_3 при температуре $T=850$ К.



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

Параметры и объем элементарной ячейки ViMnO_3



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

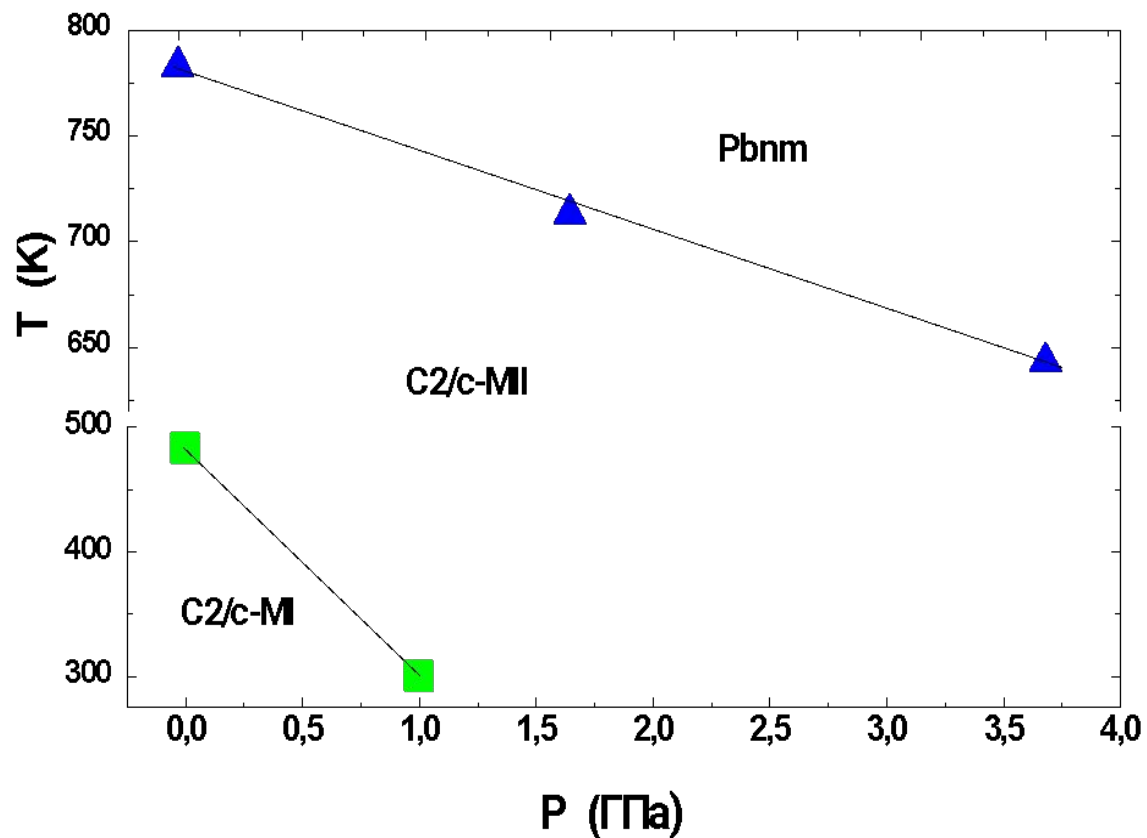
пр.гр: **Pbmn**

$k_a=0.00402(1)$, $k_b=0.00089(9)$,
 $k_c=0.00031(2)$ 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 ViMnO_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 $dT_c/dP = -20(3)$ К/ГПа по $-113(5)$ К/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 $dT_c/dP = -39(1)$ 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