

# AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

*Əlyazması hüququnda*

## **PEROVSKİT QURULUŞLU $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) KERAMİK MATERIALLARIN YÜKSƏK TƏZYİQLƏR ALTINDA FAZA KEÇİDLƏRİNİN TƏDQIQI**

İxtisas: 2223.01–“Kristalloqrafiya, kristallar fizikası”

Elm sahəsi: Fizika

İddiaçı: **Asif Həmdulla oğlu Əsədov**

Fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim  
edilmiş dissertasiyanın

### **AVTOREFERATI**

**Bakı - 2026**

Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Fizika İnstitutu” PHŞ-nin Kristalloqrafiya və kristallofizika laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər: Fizika elmləri doktoru, professor  
**Rəfiqə Zabil qızı Mehdiyeva**

Rəsmi opponentlər: Fizika elmləri doktoru, dosent  
**Mehriban Şirin qızı Həsənova**

Fizika elmləri doktoru, dosent  
**Mahmud Həşim oğlu Kazımov**

Fizika elmləri doktoru, dosent  
**Arzu Oruc oğlu Daşdəmirov**

Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Ali Attestasiya Komissiyasının Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi “Fizika İnstitutu” PHŞ-nin nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.14 Dissertasiya şurası.

Dissertasiya şurasının  
sədri:

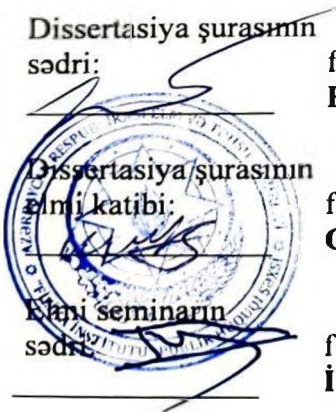
fizika elmləri doktoru, professor  
**Elçin Məmmədəli oğlu Hüseynov**

Dissertasiya şurasının  
elmi katibi:

fizika üzrə fəlsəfə doktoru, dosent  
**Günəl Tələt qızı İmanova**

Elmi seminarın  
sədri:

fizika elmləri doktoru, professor  
**İmaməddin Rəcəbəli oğlu Əmiraslanov**



## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı və işlənmə dərəcəsi:** Ekstremal şəraitdə materialların tədqiqi bərk cisimlərin struktur, elektron və termodinamik xassələri haqqında fundamental təsəvvürlər yaradan kondensə olunmuş cismlər fizikası və materialşünaslığın təməlini təşkil edir. Yüksək təzyiqlər altında olan tədqiqatların yeni mərhələləri, maddənin ekzotik hallarını və ətraf mühit şəraitində əlçatmaz olan unikal fiziki hadisələri aşkara çıxarır. Müxtəlif sinif materiallar arasında mürəkkəb qurululuşlu oksidlər zəngin kimyəvi strukturu, tənzimləmə bilən elektron xüsusiyyətləri, kataliz, enerji saxlama və rəqəmsal cihazlarda potensial tətbiqləri səbəbindən əhəmiyyətli dərəcədə diqqəti cəlb etmişdir.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) laylı perovskit materiallarının yüksək təzyiqlərdə tədqiq olunması xüsusilə maraq kəsb edir, çünki təzyiq əhəmiyyətli struktur dəyişikliklərinə, elektron keçidlərə və hətta amorfizasiyaya<sup>1</sup> səbəb ola bilər ki, bu da öz növbəsində materialın xüsusiyyətlərində kəskin dəyişikliklərə səbəb olur, bunlara yüksək keçiricilik, dəyişdirilmiş optik xassələr və ya maddənin yeni maqnit halı kimi nümunələri göstərmək olar.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) -nin yüksək təzyiqlər altında faza keçidini anlamaq təkcə bərk cismlər fizikası haqqında biliklərimizi inkişaf etdirmək üçün əsas deyil, həm də bu materialların xüsusi texnologiyaların hazırlanmasında tətbiqi üçün vacibdir.  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) kimi perovskitəbənzər materiallar, perovskit strukturu kimi tanınan xüsusi kristal quruluşa malik olan materiallardır. Bu materiallar yüksək istilik sabilliyi<sup>2</sup>, elektrik keçiriciliyi və güclü maqnitizm<sup>3</sup> kimi unikal xüsusiyyətlərinə görə geniş tətbiq imkanlarına malikdir. Bundan başqa, yüksək faydalı iş əmsallı optik örtüklər və filterlər kimi istifadə olunaraq aerokosmik optik alətlərin keyfiyyətini yaxşılaşdırmaq qabiliyyətinə malikdirlər<sup>4</sup>.

---

<sup>1</sup> B. Winkler, A. Friedrich, W. Morgenroth, E. Haussühl, və b.. Chinese Science Bulletin, 2014. c.59, №.36, s. 5278–5282.

<sup>2</sup> S.J. Patwe, V. Katari, N.P. Salke, S.K. Deshpande, və b. Journal of Materials Chemistry C, 2015. c.3, №.17, s.4570–4584.

<sup>3</sup> H. Man, A. Ghasemi, M. Adnani, M.A. Siegler, və b. Physical Review Materials, 2023. c.7, №.6,

<sup>4</sup> W. J. Lee, H. J. Kim, J. Kang, D.H. Jang, və b. Annual Review of Materials Research, 2017. c.47 s.391–423.

Ümumilikdə, yüksək təzyiq altında  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) sistemlərinin faza keçidi mexanizmi hələ də kifayət qədər öyrənilməmişdir. Əvvəlki elmi tədqiqatlar, əsasən adi şəraitdə və ya piroxlor/perovskit ailəsinin fərqli üzvlərində aparıldığından, müxtəlif lantanoidlər üzrə təzyiqin struktur və elektron xüsusiyyətlərin təsiri ilə bağlı boşluqlar hələ də qalmaqdadır. Bu dissertasiya məhz həmin boşluğu aradan qaldırmaq üçün eksperimental metodlarla nəzəri modelləşdirməni birləşdirərək,  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) materiallarının yüksək təzyiqdə davranışını sistemli şəkildə tədqiq etməyi qarşısına məqsəd qoymuşdur.

**Tədqiqatın obyekti və predmeti:** Tədqiqatın obyektini  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  və  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  laylı perovskit materialları, predmetini isə onların yüksək təzyiq altında (normal təzyiqdən 30.0 GPa-a qədər) struktur faza keçidləri, atom və ionların yerdəyişməsi,  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin əyilməsi və fırlanması (təhrifi) kimi struktur deformasiya mexanizmləri, həmçinin bu dəyişikliklərin materialın elektrik, dielektrik və vibrasiya xassələrinə təsiri təşkil edir.

**Tədqiqatın məqsəd və vəzifələri:** Dissertasiya işinin əsas məqsədi  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) birləşmələrində yüksək təzyiq nəticəsində baş verən struktur dəyişikliklərinin və onlarla bağlı faza keçidlərinin mexanizminin aydınlaşdırılmasıdır. Bu məqsədə nail olmaq üçün aşağıdakı vəzifələr həll edilmişdir:

- $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) birləşmələrinin yüksək təzyiq altında struktur sabitliyinin və faza keçid ardıcılığının araşdırılması;

- Müşahidə olunan struktur dəyişikliklərinin elektron və mexaniki xassələrdəki dəyişikliklərlə əlaqələndirilməsi;

- Kristal qəfəsdə  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  və  $\text{O}^{2-}$  ionlarının paylanması və kristal quruluşun əmələgəlmə mexanizminin öyrənilməsi;

- $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ailəsində  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{metal}$ ) oktaedrlərinin strukturunun materialın fiziki xassələrinə təsirinin təyini;

- Yüksək təzyiqdən asılı olaraq materialların vibrasiya spektrlərinin (Raman modlarının) öyrənilməsi.

**Tədqiqat metodları:**  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) birləşmələrinin mürəkkəb kristal quruluşa malik olması onların struktur, kimyəvi və

fiziki xassələrinin dəqiq təyini üçün hərtərəfli yanaşma tələb edir. Bu məqsədlə işdə rentgen şüalarının difraksiyası, neytron difraksiyası və Raman spektroskopiyası metodları bir-birini tamamlayan şəkildə tətbiq edilmişdir:

1. Rentgen şüalarının difraksiyası (XRD) —  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ) birləşmələrinin kristal quruluşunun, qəfəs parametrlərinin və faza tərkibinin müəyyən edilməsi üçün tətbiq edilmişdir. Bu üsul kristal qəfəsdə atomların düzülüşü haqqında məlumat verməklə, müxtəlif birləşmələrin struktur xüsusiyyətlərinin müqayisəsinə imkan yaradır;

2. Neytron difraksiyası (ND) — materialdakı atomların, xüsusilə rentgen şüaları ilə çətin müşahidə olunan yüngül oksigen atomlarının mövqelərinin dəqiq təyini üçün istifadə edilmişdir. Bu üsul elementlərin kimyəvi rabitələrini və yerli mühitini daha dərindən öyrənməyə imkan verir.

3. Raman spektroskopiyası — atomların rəqsi hərəkət rejimlərinin, kimyəvi rabitələrin gücü və təbiətinin təhlili üçün tətbiq edilmişdir. Yüksək təzyiq altında Raman modlarının dəyişməsi faza keçidlərinin dinamik səviyyədə təsdiqinə imkan verir.

4. Müqayisəli təhlil: Bu tədqiqatın dördüncü metodu  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ ) birləşmələrinin struktur, kimyəvi və fiziki xassələrini digər əlaqəli birləşmələrlə müqayisə etməkdir. Bu müqayisəli təhlil müxtəlif birləşmələr arasındakı oxşarlıqlar və fərqlər, habelə hər birinin üstünlükləri və mənfi cəhətləri haqqında hərtərəfli başa düşülməyə imkan verir.

### **Müdafiəyə çıxarılan əsas müddəalar:**

1.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  və  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  laylı perovskitlərində yüksək təzyiqin (0.0 GPa–30.0 GPa) təsiri ilə qeyri-mərkəzsimmətrik monoklinik  $\text{P2}_1$  fəza qrupundan daha yüksək simmetriyaya malik monoklinik  $\text{P2}_1/\text{m}$  fəza qrupuna keçidin, müvafiq kritik təzyiq hədlərinin ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  üçün 16.3 GPa,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  üçün 19.2 GPa,  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  üçün 13.8 GPa) və bu keçidlərin xarakterinin müəyyən edilməsi.

2. Faza keçidinin əsas mexanizminin  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin kooperativ əyilməsi və fırlanması, həmçinin  $\text{Ln}^{3+}$  (La, Nd, Pr) ionlarının kristalloqrafik oxlar boyunca xarakterik yerdəyişməsinin müəyyən edilməsi.

3. Neytron difraksiyası məlumatları əsasında təzyiq artdıqca oktaedrlərin orta əyilmə bucağının kəskin artmasının, Ln ionlarının simmetriya müstəvisinə doğru hərəkətinin və qəfəsin anizotrop sıxılmasının ( $a:b:c \approx 1:2:3$ ) müəyyən edilməsi.

4.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  və  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  kristalları üçün simmetriya pozuntularının müəyyən edilməsi və faza keçidi üçün tələb olunan kritik təzyiqin  $\text{Ln}^{3+}$  ionunun radiusundan asılılığının müəyyən edilməsi.

5. Yüksək təzyiqlər altında Raman spektroskopiyası vasitəsilə fonon modlarının sürüşməsinin, eninin dəyişməsinin və yeni modların yaranmasının müəyyən edilməsi; Qruneyzen parametrlərinin hesablanması əsasında faza keçidlərinin dinamik səviyyədə təsdiqi.

6. Rentgen difraksiyası, neytron difraksiyası və Raman spektroskopiyasının tamamlayıcı kombinasiyasının tətbiqi əsasında laylı perovskitlərdə struktur, statik və dinamik dəyişikliklərin hərtərəfli təhlilinin təmin edilməsi.

### **Tədqiqatın elmi yeniliyi:**

1. İlk dəfə olaraq  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  və  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  laylı perovskitlərində yüksək təzyiqin (0–30.0 GPa) təsiri ilə qeyri-mərkəzsəmmetrik monoklinik  $P2_1$  fəza qrupundan daha yüksək simmetriyaya malik  $P2_1/m$  fəza qrupuna keçid aşkar edilmiş və hər üç birləşmə üçün kritik təzyiq hədləri (müvafiq olaraq 16.3, 19.2 və 13.8 GPa) müəyyən edilmişdir.

2. İlk dəfə olaraq bu faza keçidlərinin əsas mexanizmi  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin kooperativ əyilməsi və fırlanması, həmçinin  $\text{Ln}^{3+}$  (La, Nd, Pr) ionlarının kristalloqrafik oxlar boyunca xarakterik yerdəyişməsi eksperimental məlumatlar və sıxlıq funksional nəzəriyyəsi (DFT) hesablamaları ilə əsaslandırılmışdır.

3. Yeni olaraq, neytron difraksiyası məlumatları əsasında təzyiq artdıqca oktaedrlərin orta əyilmə bucağının kəskin artdığı, Ln ionlarının simmetriya müstəvisinə doğru hərəkət etdiyi və qəfəsin anizotrop sıxıldığı ( $a:b:c \approx 1:2:3$ ) müəyyən edilmişdir; bu, kristal simmetriyasının yüksəlməsinin atom səviyyəsində izahını verir.

4. İlk dəfə olaraq faza keçidi üçün tələb olunan kritik təzyiqin

$\text{Ln}^{3+}$  ionunun radiusundan asılılığı aşkar edilmiş və bu asılılıq ion radiusunun azalması ilə artan daxili «kimyəvi təzyiq» konsepsiyası

əsasında izah olunmuşdur.

5. İlk dəfə olaraq  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) birləşmələrinin fonon modlarının yüksək təzyiqdən asılılığı öyrənilmiş, faza keçidi zamanı yeni vibrasiya modlarının yarandığı aşkar edilmiş və seçilmiş modlar üçün Qruneysen parametrləri hesablanmışdır.

6. Metodoloji yenilik kimi,  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) laylı perovskitlərinin yüksək təzyiqdəki davranışı rentgen difraksiyası, neytron difraksiyası və Raman spektroskopiyasının tamamlayıcı kombinasiyası ilə tədqiq edilmiş, struktur, statik və dinamik dəyişikliklərin vahid yanaşma çərçivəsində təhlilinə imkan yaradan eksperimental baza formalaşdırılmışdır.

### **Tədqiqatın nəzəri və praktiki əhəmiyyəti:**

**Nəzəri əhəmiyyəti:** Laylı perovskitlərin yüksək təzyiq altında davranışının öyrənilməsi onların ekstremal şəraitdə (məsələn, yüksək təzyiqli sənaye mühiti) performansının proqnozlaşdırılması, struktur və elektron xassələri haqqında məlumat əldə edilməsi və bunun əsasında xüsusi tətbiqlər üçün yeni materialların dizaynı baxımından mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Həmçinin, təzyiqlə yaranan faza keçidlərinin tədqiqi mürəkkəb oksidlərdə struktur qeyri-sabitliyinin əsas mexanizmlərini açır.

**Praktik əhəmiyyəti:** Yüksək təzyiqli sintez adi üsullarla əldə edilə bilməyən unikal xassəli yeni laylı perovskitlərin istehsalına, təzyiqlə kristal quruluşun və faza keçidlərinin idarə edilməsi isə elektronika, optika və enerji çevrilməsi üçün yeni funksional materialların işlənib hazırlanmasına imkan verir. Nəticələr həmçinin yüksək təzyiq sensorları və aktivatorları kimi cihazların dizaynında tətbiq oluna bilər.

### **İddiəçının şəxsi töhfəsi:**

Tədqiqatın bütün mərhələləri problemin qoyuluşu və elmi əsaslandırılması çıxmaq şərti ilə, elmi ədəbiyyatın analitik icmalı, eksperimental və nəzəri işlərin planlaşdırılması və icrası, alınan nəticələrin şərhə və ümumiləşdirilməsi, eləcə də elmi məqalələrin yazılması və nəşrə hazırlanması müəllif tərəfindən şəxsən yerinə yetirilmişdir.

### **Müəllifin bilavasitə şəxsi iştirakı ilə:**

1. Almaz-zindan qəfəsi (DAC) şəraitində 0–30 GPa təzyiq diapazonunda rentgen difraksiyası (XRD) və Raman spektroskopiyası ölçmələri aparılmış, habelə otaq şəraitində neytron difraksiyası (ND) təcrübələri icra edilmişdir.

2. Difraksiya məlumatlarının Rietveld metodunun tətbiqi ilə tam struktur təhlili yerinə yetirilmiş, qəfəs parametrləri, atom koordinatları və  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin təhrif (əyilmə və fırlanma) göstəriciləri müəyyən edilmişdir.

3. Raman modlarının təzyiqdən asılılığı təhlil edilmiş, Qruneysen parametrləri hesablanmış və Rabitə-Valentlik Cəmi (BVS) analizləri aparılmışdır.

4. Eksperimental nəticələrin sıxlıq funksional nəzəriyyəsi (DFT) hesablamaları ilə müqayisəsi həyata keçirilmiş, faza keçidlərinin kritik təzyiq qiymətləri ( $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  üçün 16.3 GPa,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  üçün 19.2 GPa,  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  üçün 13.8 GPa) müəyyən edilmişdir.

Alınan nəticələrin elmi interpretasiyası, müdafiəyə çıxarılan əsas müddəaların formalaşdırılması və dissertasiya mövzusu üzrə çap olunmuş elmi məqalələrin mətnlərinin hazırlanması müəllif tərəfindən şəxsən yerinə yetirilmişdir.

### **Aprobasiyası və tətbiqi:**

Dissertasiya işinin mövzusu üzrə 4-ü xarici nüfuzlu və 1-yerli jurnalda olmaqla, 5 elmi məqalə və 7 konfrans materialı çap olunmuşdur.

Dissertasiya mövzusu üzrə təqdim edilən məqalələr aşağıdakı jurnallarda çap olunmuşdur:

1. A structural phase transition in  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at high pressure - Physica B: Condensed Matter (2023) [https://doi.org/ 10.1016/j.physb.2023.414753](https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414753)

2. The Effects of High Pressure on the Crystal Structure and Vibration Spectra of Layered Perovskite-Like  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ - Solid State Ionics (2024) <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116447>

3. "IR RATIONAL AND X-RAY MEASUREMENTS OF  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  UNDER HIGH PRESSURE CONDITION" Advanced



4. A search for pressure-induced phase transition in the layered perovskite-like  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  - Journal of Alloys and Compounds, 2024

5. The structural mechanisms of pressure-induced phase transitions in the Carpy-Galy phase layered perovskites - Solid State Sciences, 2024 <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107676>

Dissertasiya mövzusu üzrə təqdim edilən aşağıdakı elmi konfranslarda iştirak edilmişdir:

1. The XXVI International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022)

2. 57th meeting of the PAC for Condensed Matter Physics – (Dubna 2023)

3. Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированных сред (РНИКС-2023)

4. Нейтронные Исследования Конденсированного Состояния (2023)

5. 135th session of the Scientific Council-2024

6. Молодежная Школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2024)

7. 11 th International Conference on Superconductivity and Magnetism - ICSM2026 & 4 th International Conference on Quantum Materials and Technologies - ICQMT2026- Muğla, Türkiye.

**Dissertasiya işinin yerinə yetirildiyi təşkilatın adı:** Dissertasiya işi Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun “Kristalloqrafiya və kristallofizika” laboratoriyasında yerinə yetirilmişdir.

**Dissertasiyanın strukturu və həcmi:** Dissertasiya işinə giriş, dörd fəsil, əsas nəticələr və ədəbiyyat siyahısı daxildir. İşin məzmunu 60 şəkil, 11 cədvəl və 165 adda ədəbiyyat siyahısı daxil olmaqla 176 səhifədə şərh olunmuşdur. Dissertasiyanın həcmi (məndəki boşluqlar və şəkillər, cədvəllər, qrafiklər və ədəbiyyat siyahısı istisna edilməklə) – 215955 işarədir (giriş – 21733, I fəsil – 52587, II fəsil – 70214, III – fəsil 53498, IV fəsil 15490, nəticə – 2433 işarə).

## DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

**Giriş** hissəsi tədqiqatın konseptual çərçivəsini və elmi əsaslandırılmasını əhatə edir. Tədqiqatın elmi yeniliyi, bu materialların yüksək təzyiq altında faza keçid mexanizmlərinin sistematik tədqiqinə həsr olunmasında və müxtəlif lantanoid elementlərinin (La, Nd, Pr) ion radiusundan asılı olaraq struktur davranış fərqlərinin müqayisəli təhlilinə yönəlməsindədir. Tədqiqatın əsas hədəfləri, konkret vəzifələri və müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar ətraflı şəkildə formalaşdırılmış və əsaslandırılmışdır.

Dissertasiyanın **birinci fəslində** ferroelektrik kristalların ümumi xüsusiyyətləri, onların fiziki mahiyyəti və kristalloqrafik əsasları, həmçinin laylı perovskit tipli  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) lantanoid birləşmələrinin mövcud elmi tədqiqatlarda necə öyrənildiyi haqqında geniş ədəbiyyat icmalını təqdim edilmişdir. Bu fəsil, mövzunun elmi əsaslarını və dissertasiya işinin aktuallığını formalaşdırmaq baxımından nəzəri bazanı təmin etmişdir.

İlk öncə, ferroelektrik kristalların spesifik xüsusiyyəti kimi spontan polyarlaşma hadisəsi müzakirə olunur. Ferroelektrlərdə spontan polyarlaşma kristal qəfəsdə kation və anionların nizamlı yerdəyişməsi nəticəsində yaranır və bu hadisə onların elektrofiziki xassələrinin əsasını təşkil edir<sup>5</sup>. Bu xüsusiyyət, həmçinin histerezis effektinin müşahidə olunmasına səbəb olur ki, bu da ferroelektrləri digər dielektrik materiallardan fərqləndirir. Histerezis effekti ferroelektrlərin xarici elektrik sahəsinə cavabını qeyri-xətti edir və onların praktiki tətbiqlərdə, xüsusilə yaddaş cihazlarında və sensor texnologiyalarında istifadəsinə imkan yaradır<sup>6</sup>.

Fəsilə perovskit tipli kristalların quruluş labilliyi xüsusi vurğulanır. Perovskitlərin əsas xüsusiyyətlərindən biri onların müxtəlif ionlarla stabil quruluş formalaşdırma qabiliyyətidir. Lantanoidlər ailəsinin demək olar ki, bütün elementləri müəyyən şəraitdə perovskit quruluşunda iştirak edə bilər. Bu, perovskitlərin həm nəzəri baxımdan,

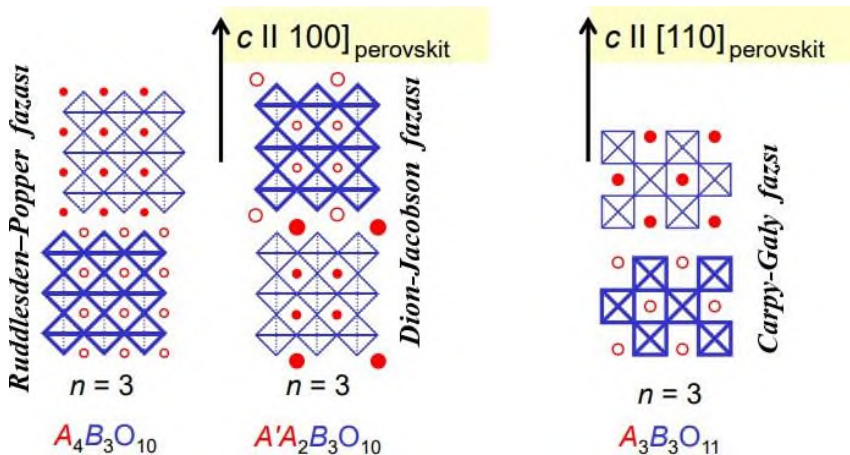
---

<sup>5</sup> C. Moure, O. Peña. Progress in Solid State Chemistry, 2015. c. 43 s. 123–148.

<sup>6</sup> S.A. Basun, G. Cook, V.Y. Reshetnyak, A. V. Glushchenko, və b.. Physical Review

В, - 2011. с.84, №.2, - с.024105.

həm də tətbiqi sahələrdə geniş öyrənilməsinin əsas səbəblərindən biridir<sup>7</sup>.



**Şəkil 1. Dion-Jacobson , Ruddlesden-Popper və Carpy-Galy perovskit ailələrinin sxematik görünüşü<sup>8</sup>.**

Birinci fəsilə laylı perovskitlərin əsas ailələri Dion–Jacobson<sup>9</sup>, Ruddlesden–Popper<sup>10</sup> və Carpy–Galy<sup>11</sup> strukturları müqayisəli şəkildə təqdim olunmuşdur (Şəkil 1). Bu ailələrin hər birində perovskit bloklarının düzülüş forması, aralıq təbəqələrin yerləşməsi və nəticədə yaranan fiziki xassələr arasındakı əlaqə ətraflı izah edilmişdir. Xüsusilə,  $A_2B_2O_7$  tipli perovskitlərdə  $Ln$  ( $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ) və  $Ti^{4+}$  ionlarının kristal qəfəsdə yerləşməsi və  $TiO_6$  oktaedrlərinin təhrif formaları onların ferroelektrik və dielektrik xassələrinin əsasını təşkil edir<sup>12</sup>.

<sup>7</sup> T. Saha-Dasgupta. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014. c.26, №.19, s.193201.

<sup>8</sup> N. Valdez, N.A. Spaldin. Polyhedron, 2019. c.171, s.181–192.

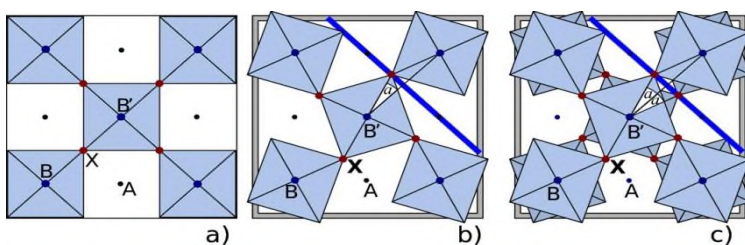
<sup>9</sup> M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux. Materials Research Bulletin, 1981. c. 16, №.11, s.1429–1435.

<sup>10</sup> S.N. Ruddlesden, P. Popper 1958. Acta Crystallographica c.11, №.1, s. 54–55.

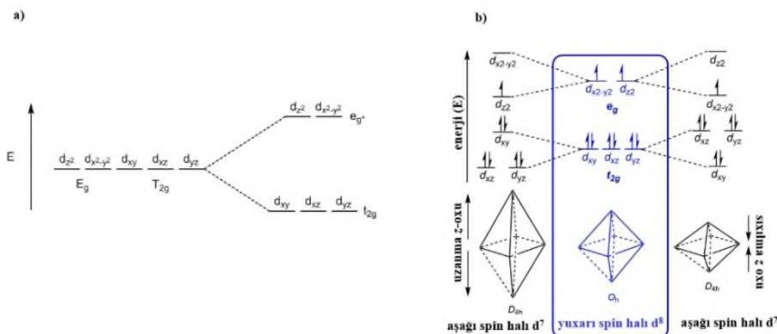
<sup>11</sup> R. Portier, A. Carpy, M. Fayard, J. Galy. Physica Status Solidi (a), 1975. c. 30, №.2, s.683–697.

<sup>12</sup> Y.A. Titov, N.M. Belyavina, V.Y. Markiv, M.S. Slobodyanik, vø b. Journal of

Fəsilə də ayrıca olaraq perovskitlərin struktur qeyri-sabitliyinin əsas səbəbləri müzakirə edilir. Üç mühüm mexanizm (Şəkil 2) – oktaedral əyilmə, Jahn–Teller təhrifləri (Şəkil 3) və kation yerdəyişmələri (Şəkil 4) hərtərəfli şərh olunur. Oktaedral əyilmələrin klassifikasiyası üçün Glazerin notasiyası<sup>13</sup>, kristal qəfəsin uyğunluğunu qiymətləndirmək üçün isə Goldschmidt-in tolerantlıq faktoru nəzəriyyəsi<sup>14</sup> təhlil edilir. Bu modellərin tətbiqi göstərir ki, ion radiuslarının nisbətindəki kiçik fərqlər belə kristal simmetriyasının dəyişməsinə və nəticədə ferroelektrik xassələrin sabitliyinə ciddi təsir göstərir.



**Şəkil 2. a) İdeal perovskit quruluşunda oktaedrlər əyilməmiş vəziyyətdədir, b) oktaedral əyilmələr eyni fazada baş verir və c) oktaedral əyilmələr əks fazalarda baş verir**

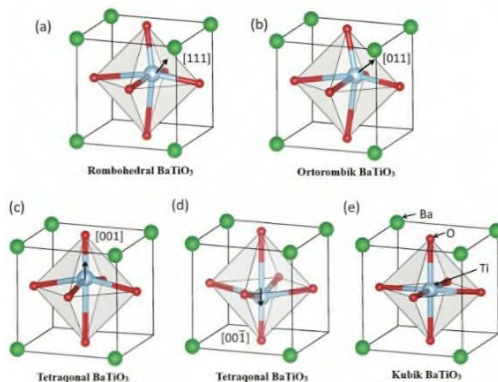


**Şəkil 3. Jahn -Teller effektinin nəticəsində oktaedrlərin uzanma və ya sıxılmalar.**

Alloys and Compounds, 2005. c.387, №.1–2, s.82–85.

<sup>13</sup> A.M. Glazer, Acta Crystallographica B, 1972. c.28, №.11, s.3384–3392.

<sup>14</sup> V.M. Goldschmidt. Die Naturwissenschaften, 1926. c.14, №.21, s.477–485.



**Şəkil 4.  $ABO_3$  kristalının müxtəlif fazalarda  $Ti^{3+}$  kationun yerdəyişmələri<sup>15</sup>.**

Məsələn,  $La^{3+}$  ionunun böyük radiusu ( $1.16 \text{ \AA}$ )  $La_2Ti_2O_7$ -də monoklinik  $P2_1$  fazasının sabit qalmasına səbəb olur, halbuki daha kiçik radiuslu  $Nd^{3+}$  ( $1.109 \text{ \AA}$ ) və  $Pr^{3+}$  ( $1.126 \text{ \AA}$ ) ionları strukturda daha güclü təhriflər yaradır və ortorombik simmetriyanın üstünlük təşkil etməsinə gətirib çıxarır<sup>16,17,18</sup>. Neytron difraksiyası üsullarında əldə edilən nəticələr göstərir ki,  $TiO_6$  oktaedrlərinin əyilmə nümunələri və Ln ionlarının yerdəyişmələri struktur qeyri-sabitliyinin əsas göstəriciləridir<sup>19</sup>.

Dissertasiyanın **ikinci fəslində** tədqiqatın eksperimental-metodoloji bazası formalaşdırılmışdır. İlk mərhələdə  $La_2Ti_2O_7$ ,  $Nd_2Ti_2O_7$  və  $Pr_2Ti_2O_7$  nümunələrinin hazırlanması üçün istifadə

<sup>15</sup> S. A. Hayward, E. K. H. Salje. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. c.14, №.36, s.L599.

<sup>16</sup> A.G. Asadov, D.P. Kozlenko, A. Mammadov, R. Mehdiyeva, və b.. Physica B: Condensed Matter, 2023. c.655 s.414753.

<sup>17</sup> A.G. Asadov, A. Mammadov, D.P. Kozlenko, R. Mehdiyeva, və b.. Journal of

Alloys and Compounds, 2024. c.1003 s.175461.

<sup>18</sup> A.G. Asadov, R. Mehdiyeva, A. Mammadov, D.P. Kozlenko, və b.. Solid State Ionics, - 2024. c.406 - s.116447.

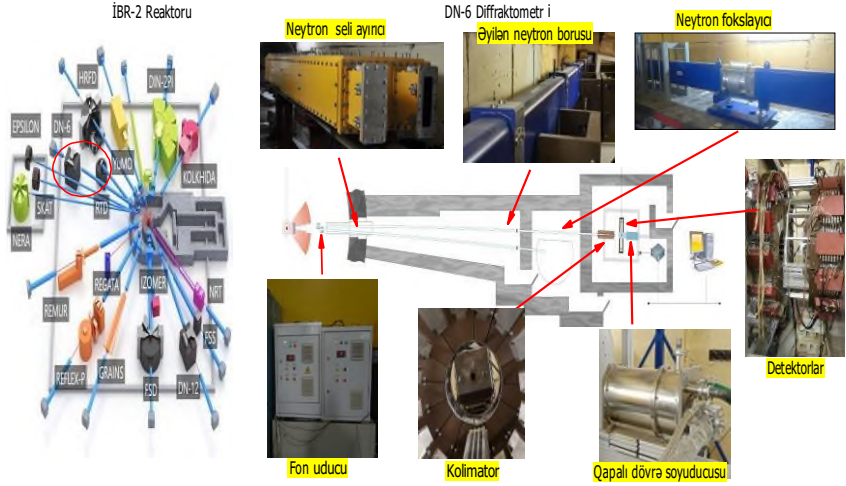
<sup>19</sup> C.J. Howard, H.T. Stokes. Acta Crystallographia Section B, - 2005. c.61 s.93–111.

edilən Minerallaşma Polimerləşən Kompleks (MPC) sintezi metodunun kimyəvi və texnoloji xüsusiyyətləri izah olunur. MPC metodunun seçilməsinin əsas səbəbi bircins qarışıq, yüksək saflıq dərəcəsi və monoklinik  $P2_1$  fazanın stabil formalaşmasını təmin etməsidir. Bu üsulla sintez edilən nümunələrdə faza tərkibi və morfoloji quruluş daha sabit olmuş, bu da sonrakı yüksək təzyiqli eksperimentlərin dəqiqliyini artırmışdır.

Fəsilə yüksək təzyiqin alınması texnologiyası geniş təsvir olunur: almaz zindan qəfəslərinin (DAC) konstruksiyası, iş prinsipləri və tətbiq diapazonu ətraflı izah edilmişdir. DAC texnologiyası sayəsində nümunələrdə 30 GPa-ya qədər təzyiq diapazonunda tədqiqat aparmaq mümkün olmuşdur. Təzyiqin dəqiq ölçülməsi üçün yaqut lüminessensiya üsulu tətbiq edilmiş, onun kalibrasiya prinsipləri və etibarlılığı şərh olunmuşdur. Analiz göstərir ki, bu üsul nanometr ölçülü sahələrdə belə təzyiqi dəqiq ölçməyə imkan verir.

Gibbs sərbəst enerjisi konsepsiyası əsasında faza keçidlərinin təzyiqdən asılı davranışı izah edilmiş, keçidlərin I, II və III növ üzrə təsnifatı aparılmış, onların kristalloqrafik və termodinamik göstəriciləri sistemləşdirilmişdir. Bu yanaşma göstərir ki, təzyiq yalnız struktur parametrlərini dəyişməklə məhdudlaşmır, həm də materialın daxili enerjisini yenidən paylayaraq simmetriyasını transformasiya edir.

Strukturun öyrənilməsi üçün tətbiq olunan rentgen difraksiyası və İBR-2 reaktorunda DN-6 neytron diffraktometri vasitəsi ilə (Şəkil 5) neytron difraksiyası (ND) metodlarının nəzəri əsasları geniş izah edilmişdir. Rentgen difraksiyası kristal qəfəsdəki atomların yerləşməsinə öyrənməyə, qəfəs parametrlərini hesablamağa və faza tərkibini müəyyən etməyə imkan verir. ND isə yüngül elementlərin, xüsusilə oksigen atomlarının mövqelərini daha dəqiq izləmək baxımından üstündür. Bu metodların kombinasiyası struktur dəyişikliklərinin həm kation, həm də anion səviyyəsində izlənməsini mümkün etmişdir.

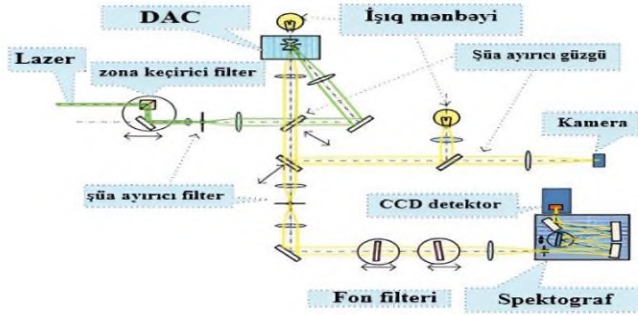
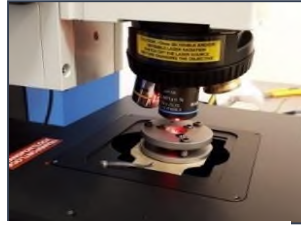


**Şəkil 5. IBR-2 Reaktoru və DN-6 diffraktometrinin sxematik təsviri.**

Fəsilə xüsusi diqqət Rietveld analizinə yönəldilmişdir. Bu üsul polikristal difraksiyası məlumatlarının emalında istifadə edilmiş və struktur parametrlərinin ən kiçik detalları ilə müəyyən edilməsinə imkan vermişdir.

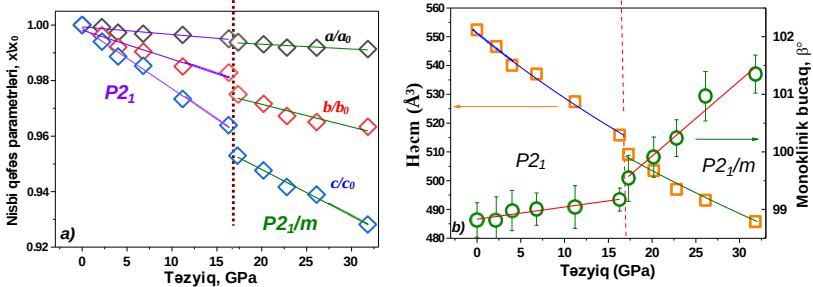
Digər mühüm metodoloji yanaşma Raman spektroskopiyası ilə bağlıdır. Confotec® Duo Raman spektrometri (Şəkil 6) ilə Raman spektrlərinin təhlili materiallarda atomların rəqsi hərəkət modlarını izləməyə imkan vermişdir.

Bu metodun tətbiqi ilə vibrasiya modlarının təzyiq altında dəyişməsi müşahidə olunmuş, həmçinin Qrüneisen parametrləri hesablanmışdır.



**Şəkil 6. Confotec® Duo Raman spektrometrinin ümumi görünüşü və texniki sxemi.**

Dissertasiyanın **üçüncü fəslində**  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  kristalının yüksək təzyiqdə davranışı öyrənilmişdir. Rentgen difraksiyası nəticələri göstərmişdir ki, təzyiq artdıqca qəfəs parametrləri monoton şəkildə Şəkil 7-də verildiyi kimi azalır.



**Şəkil 7. a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin aşağı təzyiqli və yüksək təzyiqli fazaları üçün nisbi qəfəs parametrlərinin təzyiqdən asılılığı. b)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin aşağı təzyiqli və yüksək təzyiqli fazaları üçün elementar qəfəs həcmnin təzyiqdən**

**asılılığı**

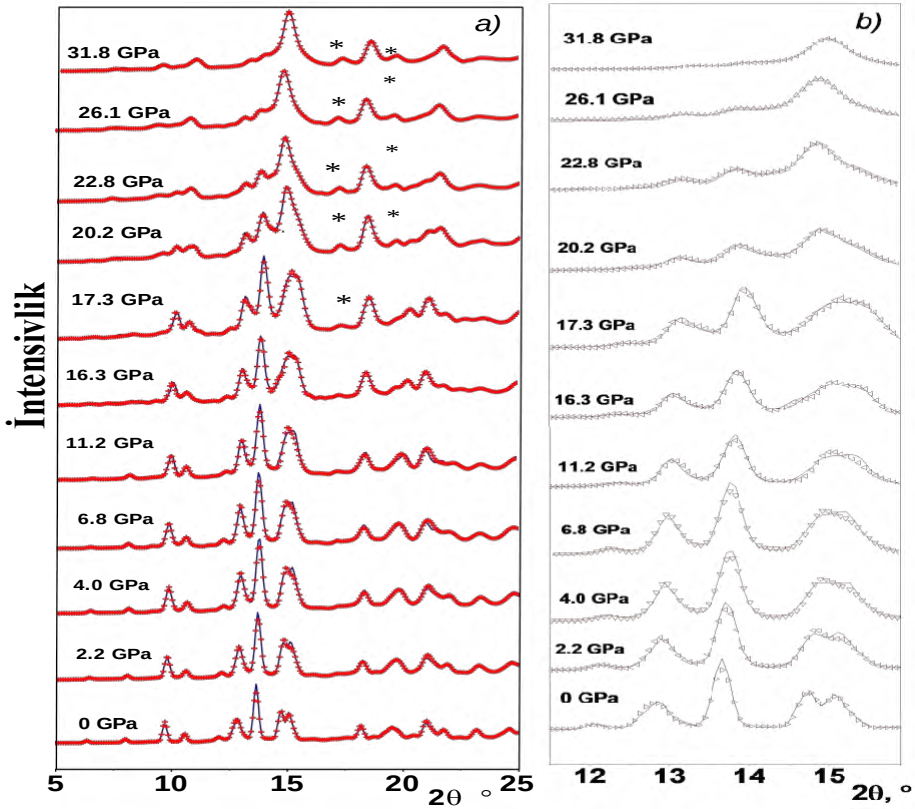
Aşağı təzyiqli  $P2_1$  faza üçün uyğunlaşdırma nəticəsində  $B_0 = 183(4)$  GPa və  $B' = 5(1)$  qiymətləri əldə edilmişdir. Yüksək təzyiqli  $P2_1/m$  faza üçün isə həcm sızılma analizi  $B_0 = 201(1)$  GPa və sabit götürülmüş  $B' = 4$  qiymətləri ilə nəticələnmişdir. Bu qiymətlər sızılma altında strukturun müəyyən qədər sərtləşməsinə əks etdirir və əvvəlki tədqiqatlarda verilmiş  $B_0 = 121(23)$  GPa və  $B' = 18(5)$  nəticələrindən əhəmiyyətli dərəcədə yüksəkdir<sup>20</sup>.

16.3 GPa-dan yuxarı təzyiqlərdə difraksiya mənzərələrində əhəmiyyətli dəyişikliklər müşahidə olunur.  $2\theta = 6.4^\circ, 7.5^\circ$  və  $9.4^\circ$ -də yeni əkslər meydana çıxır, aşağı təzyiqli monoklinik fazaya aid  $8.0^\circ, 9.7^\circ$  və  $21.0^\circ$ -dəki əkslər isə tamamilə yox olur. Qalan xətlərin nisbi intensivliklərindəki dəyişikliklər kristal quruluşunda kəskin fərqlər göstərir ki, bu da  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də təzyiqlə induksiya olunan faza keçidinin açıq əlamətidir. Bu keçid qəfəs parametrlərinin aydın dəyişməsi ilə müşayiət olunur.  $b$  və  $c$  parametrləri nəzərəcarpacaq dərəcədə azalır, monoklinik  $\beta$  bucağı kəskin artır ki, bu da rekonstruktiv və ya güclü yerdəyişməli transformasiyaya işarə edir. Əksinə,  $a$  parametri demək olar ki, dəyişmir və keçid nöqtəsi ətrafında anomaliya göstərmir ki, bu da qəfəsin anizotrop sızılma xüsusiyyətini nümayiş etdirir. Qəfəs parametrlərinin istiqamət üzrə sızılmaları  $\kappa_{ai} = -(1/a_{i0})(da_i/dP)|_T$  ifadəsinə uyğun olaraq hesablanmışdır, burada  $a_i = a, b, c$ . Aşağı təzyiqli  $P2_1$  faza üçün əldə edilən qiymətlər  $\kappa_{a1} = 0.00022(1) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $\kappa_{b1} = 0.0010(1) \text{ GPa}^{-1}$  və  $\kappa_{c1} = 0.0022(1) \text{ GPa}^{-1}$  olmuşdur. Yüksək təzyiqdə  $P2_1/m$  fazaya keçid nəticəsində bu qiymətlər azalmışdır:  $\kappa_{a2} = 0.00017(1) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $\kappa_{b2} = 0.0008(1) \text{ GPa}^{-1}$  və  $\kappa_{c2} = 0.0017(2) \text{ GPa}^{-1}$ . Bu nəticələr göstərir ki, yüksək təzyiq fazasında sızılma nisbətən azalır, lakin qəfəsin anizotrop sızılma xarakteri qorunur. Hər iki fazada  $b$  oxu ən az sızılan,  $c$  oxu isə ən çox sızılan istiqamət olaraq qalır ki, bu da qatlı perovskitvari quruluşun xüsusiyyətlərinə, yəni  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin

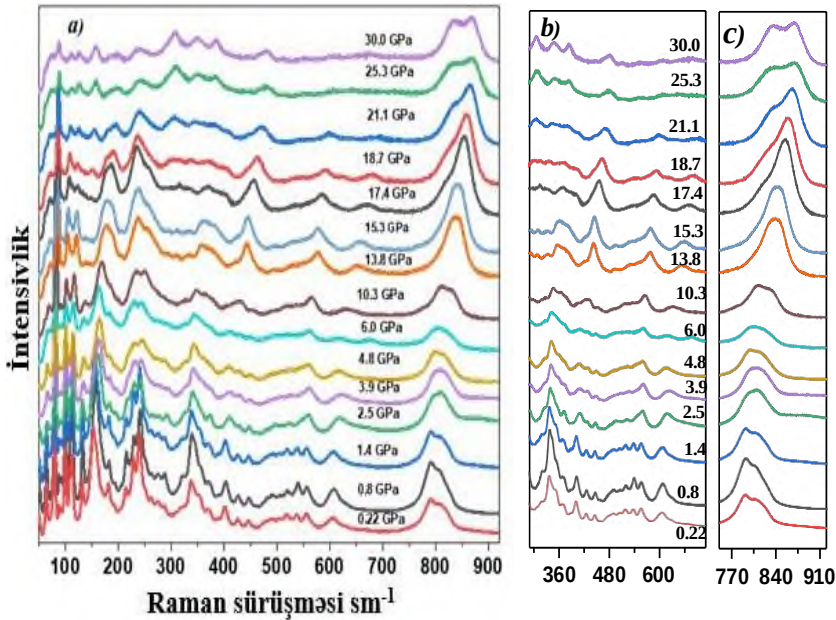
əyilməsi və qatlararası qarşılıqlı təsirlərə uyğundur.

---

<sup>20</sup> F.X. Zhang, J. Lian, U. Becker, və b. Journal of Solid State Chemistry. c.180, s.571–576, 2007



**Şəkil 8. a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin seçilmiş təzyiqlərdə və otaq temperaturunda ölçülmüş rentgen difraksiya şəkilləri. b) Həmin şəkillərin böyüdülmüş sahəsi. Eksperimental nöqtələr və hesablanmış profillər göstərilmişdir. '\*' işarələri yüksək təzyiq kamerasının Re-araqatına aid əlavə xətləri bildirir.**

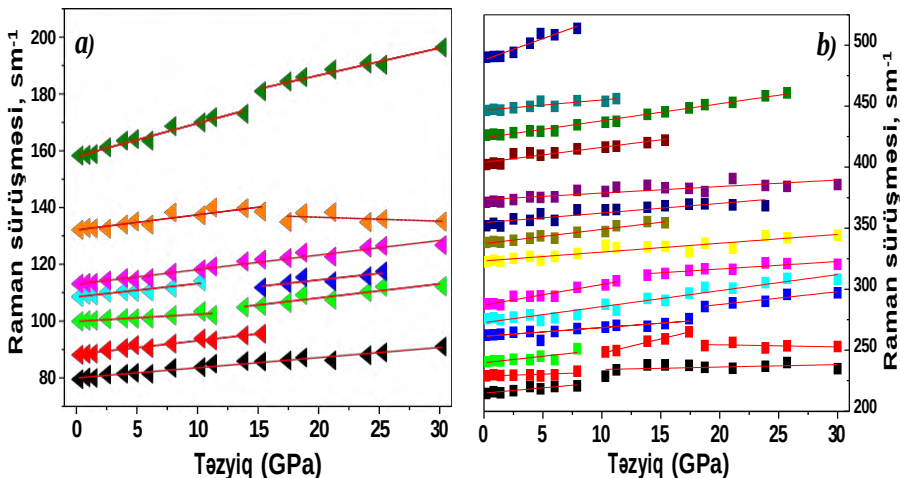


**Şəkil 9 a) Müxtəlif təzyiqlərdə  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin Raman spektrləri. b) Həmin spektrlərin  $370\text{--}680\text{ sm}^{-1}$  diapazonunda böyüdülmüş hissəsi. c) Həmin spektrlərin  $760\text{--}920\text{ sm}^{-1}$  diapazonunda böyüdülmüş hissəsi.**

Təzyiqin 16.3 GPa qiymətində qəfəsin rentgen spektrində kəskin dəyişiklik müşahidə olunur (Şəkil 8). Bu dəyişiklik monoklinik  $\text{P2}_1$  fazadan daha simmetrik  $\text{P2}_1/\text{m}$  fazaya keçidlə bağlıdır. Raman spektroskopiyası nəticələri (Şəkil 9) və bəzi Raman modlarının spektrlərinin davamlılığının pozulması (Şəkil 10) da bu faza keçidini təsdiqləmişdir: 16.3 GPa təzyiqdə mövcud vibrasiya modlarının bir qismi yoxa çıxmış, yeni modlar meydana gəlmişdir. Bu dəyişikliklər materialın strukturunda ciddi simmetriya transformasiyasının baş verdiyini sübut edir. Rentgen difraksiyası məlumatlarının Rietveld analizi  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin əyilmə bucaqlarının dəyişdiyini, həmçinin La ionlarının kristal qəfəsdəki

mövqələrinin yenidən paylandığını göstərmişdir. Analiz nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, bu keçid ferroelektrik haldan paraelektrik

hala transformasiya ilə müşayiət olunur, yəni  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də spontan polyarlaşma tamamilə itir.



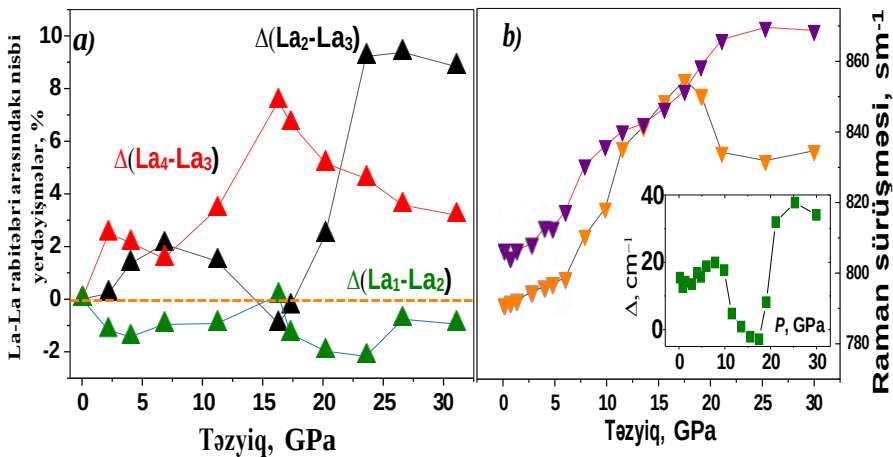
**Şəkil 10.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin Raman modlarının təzyiqdən asılılığı.**

**Hesablanmış xətlər simvolların ölçüləri daxilindədir; tam xətlər eksperimental məlumatların xətti interpolasiyasını göstərir.**

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin laylı kristal quruluşunda lantan ionları ionların bir-birinə nisbətən yerdəyişməsi nəticəsində oktaedrik layların bir qədər təhrif olunmuş müstəvisini təşkil edir (Şəkil 11b). Kompleks kristal quruluşda, xüsusilə də oksigen kimi yüngül atomların dəqiq mövqelərini rentgen difraksiyası məlumatları əsasında müəyyənləşdirmək kifayət qədər çətindir. Bununla belə, aparılmış tədqiqatlarda lantan atomlarının mövqeləri təyin edilmişdir, baxmayaraq ki, bu dəyərlər təxmini hesab olunmalıdır, lakin struktur dəyişikliklərinin tendensiyalarını göstərmək üçün kifayət qədər informativdir. Bizim işimizdə  $\text{La}^{3+}$  ionlarının nisbi yerdəyişmələrinin asılılığı Şəkil 11a-da təqdim olunmuşdur. Müşahidələr göstərir ki, müxtəlif kristalloqrafik mövqələrdə yerləşən lantan ionları arasındakı nisbi məsafə  $\Delta$  kəskin dəyişikliklərə məruz qalır. Xüsusilə 16.3 GPa-dan yuxarı təzyiqlərdə

faza keçidi baş verdikdən sonra nadir torpaq elementlərinin

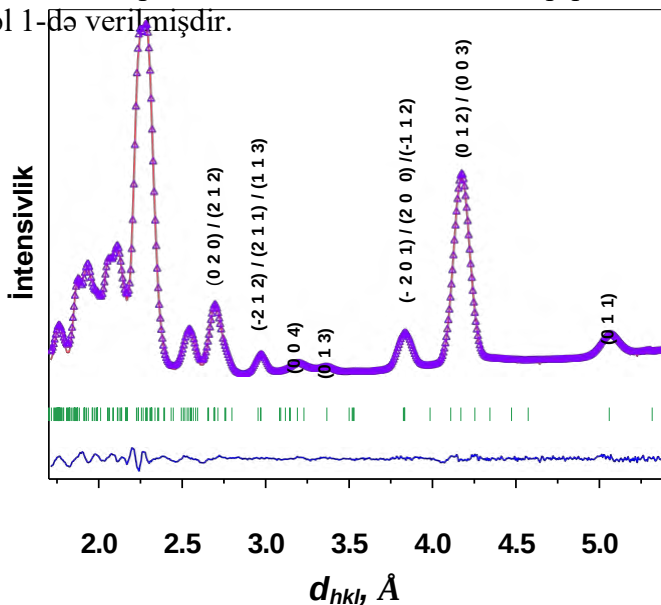
yerdəyişmə miqdarında əhəmiyyətli artım qeydə alınmışdır ki, bu da  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin yüksək təzyiq altında kristal quruluşunda nizamsızlığın daha da güclənməsinə işarə edir



**Şəkil 11. a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  kristal quruluşunda lantan ionları arasındakı nisbi məsafənin təzyiqdən asılılığı. b)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin Raman spektrində dublet xətlərinin mövqeləri. Hesablanmış xətlər simvolların ölçüləri daxilindədir; dubletin təzyiqdən asılı parçalanması əlavə qrafikdə verilmişdir.**

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin neytron difraksiyası nümunəsi otaq şəraitində ölçülmüş və müvafiq difraksiya nümunəsi Şəkil 12-də təqdim edilmişdir. Neytron difraksiyası məlumatlarının düzgün təhlil edilməsi üçün əvvəlki tədqiqatlarda təklif olunmuş bir sıra struktur modelləri yoxlanılmışdır. Bu modellər arasında monoklinik  $P2_1$ ,  $P2$ ,  $Pm$ ,  $P2/m$  və ortorombik  $Cmc2_1$  fazaları yer almışdır. Əvvəlcədən gözlənilirdi ki,  $P2_1$  simmetriyasına malik monoklinik struktur modeli eksperimental məlumatların ən yaxşı təsvirini təmin etmişdir.

Bu nəticə göstərir ki,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nümunəsində əlavə çirk və ya yad fazalar mövcud deyil və ölçülən nümunə yüksək təmizlik səviyyəsinə malikdir. Hesablanmış qəfəs parametrləri  $a = 7.752(4)$  Å,  $b = 5.510(2)$  Å,  $c = 12.962(3)$  Å və  $\beta = 98.7(2)^\circ$  olaraq müəyyən edilmişdir ki, bu dəyərlər son dövrlərdə aparılmış tədqiqatlarda əldə edilmiş nəticələrlə yaxşı uyğunluq göstərir. Bu göstəricilər  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin kristal qəfəsinin ilkin geometriyası, həmçinin atomların yerləşmələrinin dəqiq təsvirinə imkan verir. Həmin struktur parametrlərinin təfsilatı və dəqiq ədədi dəyərləri Cədvəl 1-də verilmişdir.



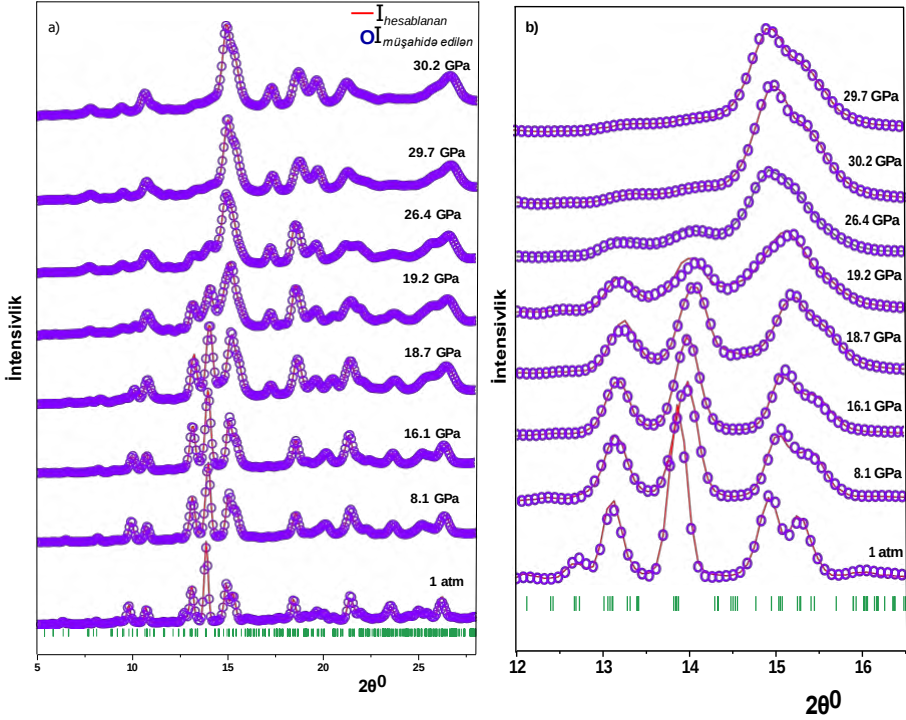
**Şəkil 12.**  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin otaq şəraitində ölçülmüş və Rietveld üsulu ilə təkmilləşdirilmiş neytron difraksiyası nümunələri. Eksperimental nöqtələr, hesablanmış profillər və fərq əyrisi göstərilmişdir. Xətlər monoklinik  $P2_1$  fazaya uyğun hesablanmış difraksiya piklərinin mövqelərini bildirir; bəzi piklərin indeksləri də verilmişdir.

**Cədvəl 1.**

**Neytron difraksiyası məlumatlarına əsasən  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin monoklinik fazanın atom koordinatları.**

| <i>Atom</i> | <i>x</i>  | <i>y</i>  | <i>z</i>  |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| <i>La1</i>  | 0.2615(8) | 0.2992(8) | 0.1067(5) |
| <i>La2</i>  | 0.7877(7) | 0.293(4)  | 0.1086(7) |
| <i>La3</i>  | 0.3211(3) | 0.8386(4) | 0.388(1)  |
| <i>La4</i>  | 0.8647(2) | 0.8520(5) | 0.3820(9) |
| <i>Ti1</i>  | 0.0653(3) | 0.7370(9) | 0.1288(7) |
| <i>Ti2</i>  | 0.5129(7) | 0.7598(9) | 0.1272(4) |
| <i>Ti3</i>  | 0.0883(6) | 0.2480(1) | 0.3152(1) |
| <i>Ti4</i>  | 0.5761(9) | 0.2735(1) | 0.3141(3) |
| <i>O1</i>   | 0.7714(6) | 0.7866(6) | 0.0930(5) |
| <i>O2</i>   | 0.2697(3) | 0.7152(4) | 0.0784(8) |
| <i>O3</i>   | 0.0166(4) | 0.0243(4) | 0.0160(6) |
| <i>O4</i>   | 0.4744(7) | 0.0366(7) | 0.0154(2) |
| <i>O5</i>   | 0.0856(3) | 1.0057(3) | 0.2338(3) |
| <i>O6</i>   | 0.5254(4) | 0.9684(1) | 0.2353(2) |
| <i>O7</i>   | 0.0325(3) | 0.4843(2) | 0.2041(9) |
| <i>O8</i>   | 0.5661(3) | 0.443(9)  | 0.1856(6) |
| <i>O9</i>   | 0.1001(4) | 0.5517(3) | 0.4119(1) |
| <i>O10</i>  | 0.6070(8) | 0.5721(7) | 0.4001(9) |
| <i>O11</i>  | 0.1209(7) | 0.063(3)  | 0.4401(3) |
| <i>O12</i>  | 0.6002(2) | 0.0763(4) | 0.4347(1) |
| <i>O13</i>  | 0.3252(1) | 0.3023(4) | 0.3052(8) |
| <i>O14</i>  | 0.8110(9) | 0.2315(1) | 0.2995(1) |

$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin rentgen difraksiyası nümunələri otaq temperaturunda və 0 GPa-dan 30.2 GPa-a qədər seçilmiş təzyiqlərdə ölçülmüşdür və nəticələr Şəkil 13-də təqdim edilmişdir.



**Şəkil 13.  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin rentgen difraksiyası nümunələri otaq temperaturunda, 1 atm-dən 30.2 GPa-a qədər seçilmiş təzyiqlərdə alınmışdır. a) Müxtəlif təzyiqlərdə  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin tam spektri. b) Həmin spektrin "barmaq izi" bölgəsi. Aşağıdakı şaquli xətlər nüvə piklərinin hesablanmış mövqelərini göstərir. Təqdim olunan xətt formaları müşahidə və hesablama spektrlərinin müqayisəsinə imkan verir. Nəticələr Fullprof proqramı ilə profil uyğunlaşdırma metodu vasitəsilə təkmilləşdirilmişdir.**

Normal təzyiqdə aparılan eksperimental məlumatların təhlili göstərmişdir ki,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nümunəsinin kristal quruluşu monoklinik olub,  $P2_1$  ( $C_2^2$ ) simmetriya qrupuna malikdir və qəfəs parametrləri

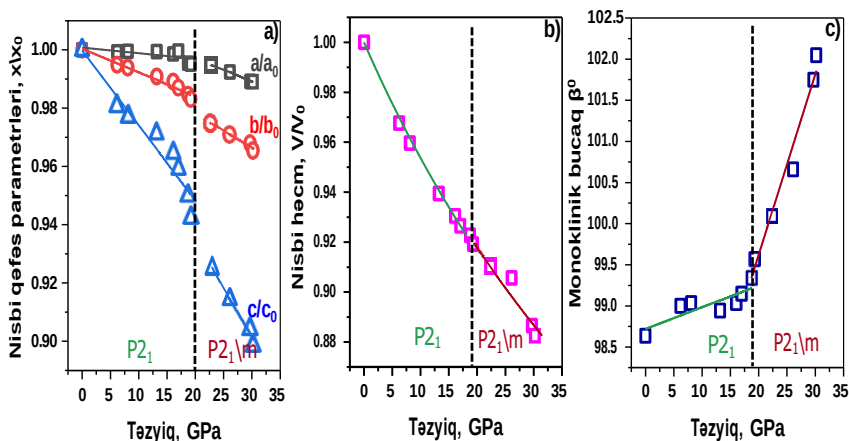
$a=7.763(4) \text{ \AA}$ ,  $b=5.503(2) \text{ \AA}$ ,  $c=25.962(3) \text{ \AA}$  və  $\beta=98.4(2)^\circ$  müəyyən

edilmişdir. Bu nəticələr həm neytron difraksiyası məlumatlarımızla, həm də əvvəlki tədqiqatların nəticələri ilə uyğunluq göstərir. Təzyiq  $P > 19.2$  GPa olduqda ikinci dərəcəli faza keçidi baş vermişdir ki, bu da təxminən  $7.70^\circ$ ,  $9.50^\circ$  və  $17.20^\circ$  mövqələrində əlavə difraksiya piklərinin meydana çıxması ilə özünü göstərmişdir (Şəkil 13). Difraksiya piklərinin intensivliyində isə bütün  $2\theta$  intervalında əhəmiyyətli dəyişikliklər müşahidə olunmuşdur. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, təxminən  $9.70^\circ$ -dəki pik açıq şəkildə parçalanmış,  $10.70^\circ$  yaxınlığında yeni pik ortaya çıxmış,  $8.10^\circ$  civarındakı ayrı pik isə görünməz olmuşdur. Bu fenomen unit cell-in sıxılması ilə sıx bağlıdır. Bundan əlavə, əsas spektral bölgədə ( $2\theta = 12.0^\circ\text{--}16.0^\circ$ ) dörd aydın pik mövcud idi və təhlil zamanı bu intervalda əvvəllər müşahidə edilməmiş  $14.90^\circ$  mövqeyində yeni pik aşkar edilmişdir. Bu dəyişiklik ilkin monoklinik fazada yeni və fərqli fazanın meydana gəlməsi ilə izah oluna bilər. Difraksiya məlumatlarının təhlili zamanı bir sıra struktur modelləri  $P2_1(C_2^2)$ ,  $P2(C_2^1)$ ,  $Pm(Cs^1)$ ,  $P2/m(C_2h^1)$ ,  $Cmc2_1(C_2v^{12})$  və  $Pna2_1(C_2v^9)$  yoxlanılmışdır.

Nəticədə yüksək təzyiq fazası üçün monoklinik  $P2(C_2^1)$  struktur modeli seçilmiş və qənaətbəxş uyğunlaşdırma əldə edilmişdir. Bu faza üçün hesablanmış qəfəs parametrləri  $a=7.62(5)$ ,  $b=5.37(2)$  Å,  $c=24.45(9)$  Å və  $\beta=99.56(1)^\circ$  müəyyən edilmişdir. Müşahidə olunan faza keçidi  $La_2Ti_2O_7$ -də təzyiqlə induksiya olunan keçidlə oxşarlıq göstərir. Təhlildə müəyyən çətinliklərlə qarşılaşmışıq: rentgen şüalarının elektron buludundan səpilməsi yüksək təzyiqdə oksigen atomlarının mövqələrini dəqiq müəyyən etməyi çətinləşdirmişdir. Nəticədə  $TiO_6$  oktaedrlərinin yerləşməsini araşdırmaq üçün alternativ metodlar tətbiq edilmiş, oksigen atomlarının mövqeyi yalnız Ti atomlarının elementar qəfəsdəki məlum mövqələrinə əsaslanaraq təxmin edilə bilmişdir.  $Nd_2Ti_2O_7$ -nin hər iki monoklinik fazanın qəfəs parametrləri və vahid qəfəs həcmnin təzyiqdən asılılığı Şəkil 14-də göstərilmişdir. Təxminən  $P \sim 19.2$  GPa-da qəfəs parametrlərinin təzyiqdən asılılığında anomaliyalar müşahidə edilmiş və struktur faza keçidi təsdiqlənmişdir. Qəfəsin

sıxılması anizotropik olub, monoklinik fazalarda c-oxu ən çox sıxılan istiqamət kimi müəyyən edilmişdir. Orta sıxılma göstəriciləri  $k_{a_i} = -(1/a_{i0})(da_i/$

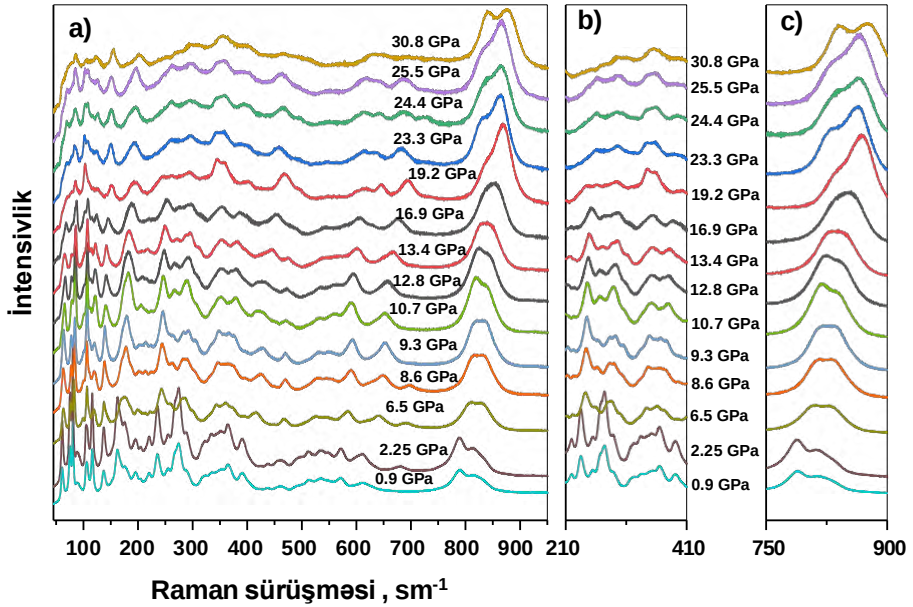
$dP|_T$ , ( $a_i = a, b, c$ ) sablanmış və c-oxu üçün  $k_c = 0.0026(1) \text{ GPa}^{-1}$  olaraq təyin edilmişdir ki, bu da a- və b-parametrləri ilə müqayisədə təxminən üç dəfə çoxdur ( $k_a = 0.0009 \text{ GPa}^{-1}$  və  $k_b = 0.0008 \text{ GPa}^{-1}$ ). Struktur faza keçidindən sonra da güclü sıxılma anizotropiyası qorunmuşdur,  $k_a = 0.00084(2) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_b = 0.0015(6) \text{ GPa}^{-1}$  və  $k_c = 0.0040(2) \text{ GPa}^{-1}$ . Faza keçidi yaxınlığında monoklinik  $\beta$  bucağının kəskin artımı baş vermişdir (Şəkil 14c).



**Şəkil 14.  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin nisbi qəfəs parametrləri (a) və nisbi kristal qəfəs həcmi (b) təzyiqdən asılı funksiyalar kimi təqdim edilmişdir. Hər iki monoklinik faza üçün monoklinik  $\beta$  bucağının təzyiqdən asılılığı (c) panelində göstərilmişdir.**

Yüksək təzyiqdə  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin Raman spektrlərinin analizi göstərir ki, təzyiq artdıqca Raman modlarının dalğa ədədləri əsasən artım tendensiyası nümayiş etdirir. Normal şəraitdə əldə olunan spektr  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  üçün müşahidə olunan nəticələrlə oxşarlıq göstərir (Şəkil 15) və monoklinik  $P2_1$  simmetriyaya malik kristal quruluşda 132

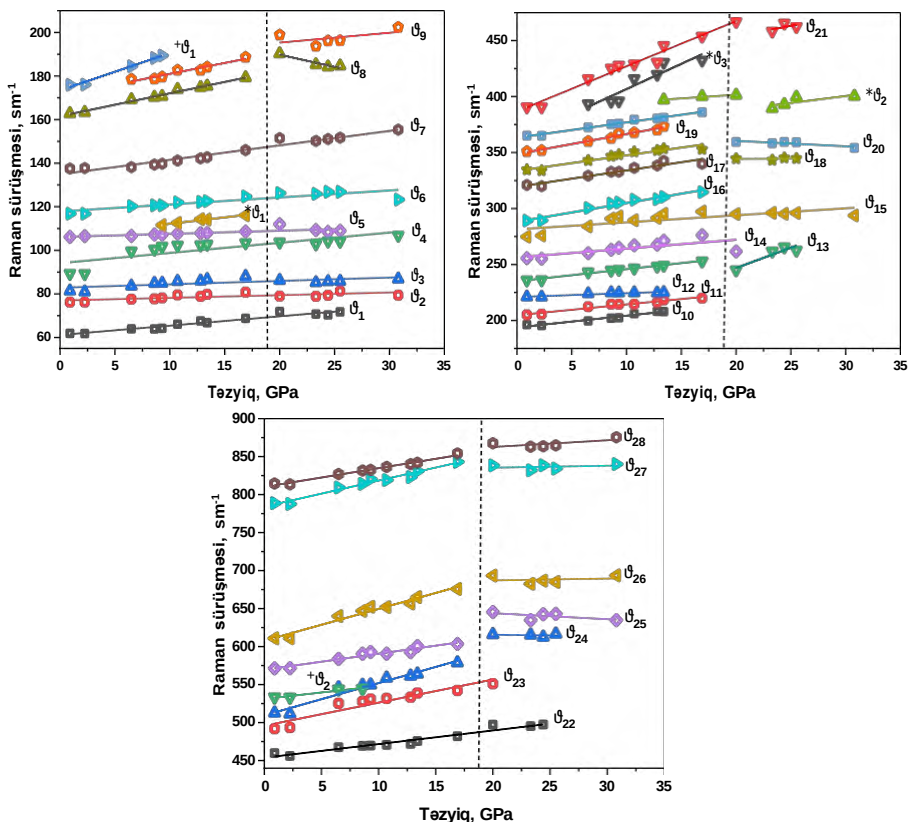
Raman-aktiv modun mövcudluğu nəzəri cəhətdən təsdiqlənir.



**Şəkil 15.  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin Raman spektrləri (a) və onların genişləndirilmiş hissələri (b və c), təzyiq diapazonu 0.9**

**GPa-dan 30.8 GPa-a qədər və otaq temperaturunda ölçülmüşdür.**

Təzyiqin  $P < 19.2$  GPa diapazonunda dalğa ədədlərində mütəmadi artım qeydə alınsa da (Şəkil 16), bəzi Nd-O əlaqəli modların intensivliyi azalaraq fon səviyyəsində itir. Bu hal Nd atomlarının  $\text{TiO}_6$  oktaedrləri ilə qarşılıqlı təsirinə dəyişməsi və rabitə uzunluqlarının qısalması ilə izah edilir. Təzyiq 19.2 GPa səviyyəsinə çatdıqda isə yeni Raman modlarının yaranması struktur faza keçidinin baş verdiyini göstərir. Bu modlar Nd atomlarının koordinasiya mühitindəki dəyişikliklər və degenerasiyanın aradan qalxması ilə əlaqələndirilir.



**Şəkil 16.  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin vibrasiya modlarının təzyiqdən asılılığı və onların xətti interpolasiyası.**

Yüksək təzyiq mühitində Raman modlarının mənfi Qrüneisen parametrlərinin meydana çıxması (Cədvəl 2) yeni struktur fazanın formalaşmasını göstərir. Bu fazada  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin bucaqlı təhrifləri və Nd atomlarının c-oxu boyunca yerdəyişməsi Nd-O rabitələrinin uzanmasına və vibrasiya modlarının zəifləməsinə səbəb olur. Təzyiqin artması nəticəsində Raman spektrlərində  $\sim 800 \text{ sm}^{-1}$  yaxınlığında yerləşən dupletin intensivliyində müşahidə olunan bölünmə  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin simmetrikləşməsi ilə bağlıdır. Ümumilikdə, Raman spektrlərində qeydə alınan dəyişikliklər

$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin aşağı təzyiq fazasında struktur qeyri-sabitliyini və ferroelektrik fazanın zəifləməsini göstərir. Bu nəticələr

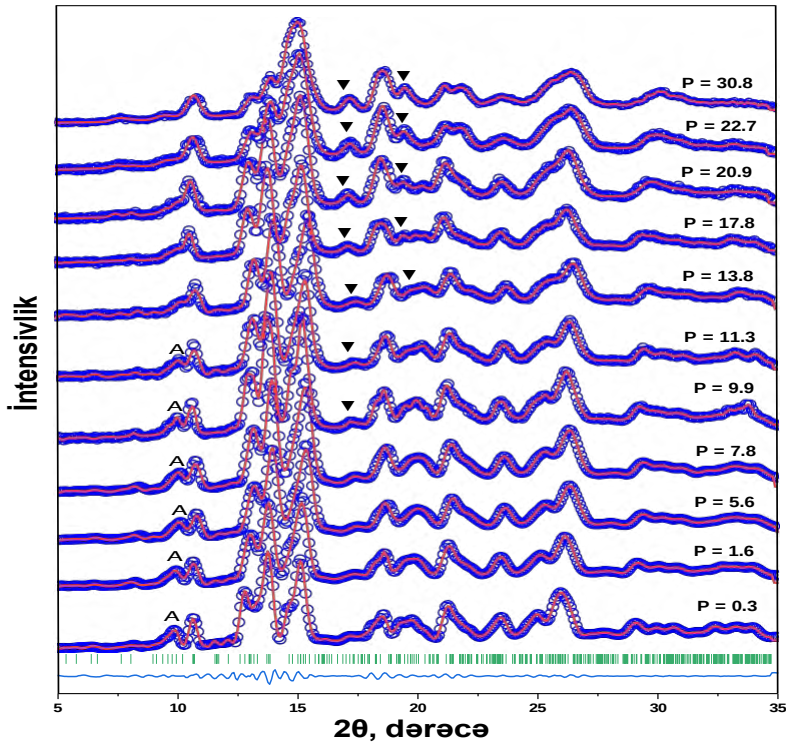
TiO<sub>6</sub> oktaedrlərinin təhrifləri, Nd-O rabitələrinin anizotrop deformasiya xüsusiyyətləri və faza keçidinin davamlı xarakteri ilə izah olunur.

## Cədvəl 2.

**Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> birləşməsinin aşağı və yüksək təzyiq fazaları üçün müşahidə olunmuş Raman vibrasiya modları, onların normal təzyiqdə və yüksək təzyiqdə (P = 20.0 GPa) ölçülmüş qiymətləri göstərilmişdir.**

| Mod        | $\nu_i$ (sm <sup>-1</sup> )<br><i>P=0.9 GPa</i> | $\nu_i$ (sm <sup>-1</sup> )<br><i>P=20.0 GPa</i> | Aşağı təzyiq fazası<br>(0GPa–20.0GPa)                                                       |               | Yüksək təzyiq fazası<br>(20.0GPa–30.8GPa)                                                   |               |
|------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
|            |                                                 |                                                  | $\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T$<br>(sm <sup>-1</sup> GPa <sup>-1</sup> ) | $\gamma_{iT}$ | $\left(\frac{\partial \nu_i}{\partial P}\right)_T$<br>(sm <sup>-1</sup> GPa <sup>-1</sup> ) | $\gamma_{iT}$ |
| $\nu_8$    | 162.7(2)                                        | 190.2(6)                                         | 1.28(3)                                                                                     | 1.51(1)       | -1.12(6)                                                                                    | -1.19(7)      |
| $\nu_{24}$ | 512.6(2)                                        | 615.8(6)                                         | 4.89(8)                                                                                     | 1.83(1)       | -0.13(2)                                                                                    | -0.04(3)      |
| $\nu_{25}$ | 571.3(1)                                        | 645.4(8)                                         | 3.13(7)                                                                                     | 1.05(2)       | -0.79(1)                                                                                    | -0.24(8)      |

Yüksək təzyiqdə Pr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> birləşməsinin rentgen difraksiya analizi (Şəkil 17) göstərir ki, bu materialın kristal quruluşu təzyiqin artması ilə əhəmiyyətli struktur dəyişikliklərə məruz qalır. Normal şəraitdə P2<sub>1</sub> simmetriya qrupuna malik olan Pr<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-də laylı perovskit tipli quruluş müşahidə olunur və TiO<sub>6</sub> təhrif olunmuş oktaedrləri ilə Pr ionlarının yerləşməsi kristal simmetriyasını müəyyənləşdirir. Təzyiq artdıqca difraksiya piklərinin intensivliyi və bucaqları dəyişir, bəzi piklər birləşərək yeni refleksiylar əmələ gətirir. Xüsusilə, 2θ=17.0° və 2θ=20.43° bucaqlarında yeni piklərin yaranması TiO<sub>6</sub> oktaedrlərinin simmetrikləşməsi və yeni fazanın əmələ gəlməsi ilə əlaqələndirilir. Bu dəyişikliklər Pr ionlarının yerləşməsindəki yerdəyişmələr və perovskit laylarının yenidən təşkil olunması ilə bağlıdır.

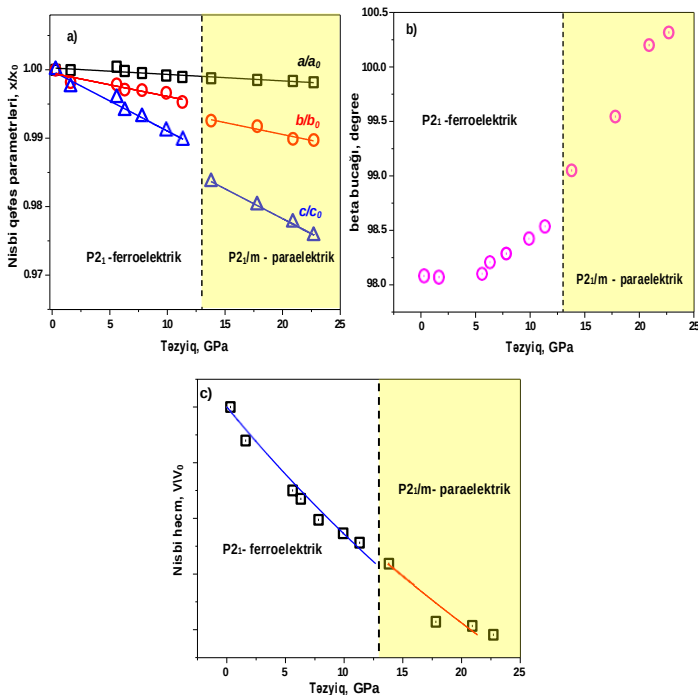


**Şəkil 17. Müxtəlif təzyiqlərdə  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin rentgen difraksiyası nümunələri və Rietveld metodu ilə işlənmiş nəticələr. Təcrübə nöqtələri, hesablanmış profillər və fərq əyrisi göstərilmişdir. Aşağıdakı işarələr Bragg refleksiylarının hesablanmış mövqelərini göstərir. Təzyiq nəticəsində baş verən faza keçidi zamanı yox olan piklər □ işarəsi ilə, yeni yaranan difraksiya pikləri isə ▼ işarəsi ilə göstərilmişdir.**

Yüksək təzyiq altında aparılmış Rietveld analizləri göstərir ki,  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də ferroelektrik  $\text{P}2_1$  fazasından paraelektrik  $\text{P}2_1/\text{m}$  fazaya keçid baş verir. Bu nəticə həm empirik rentgen difraksiya müşahidələri, həm də sıxlıq funksional nəzəriyyəsi (DFT) hesablamaları ilə təsdiqlənmişdir. Struktur analizləri göstərir ki,

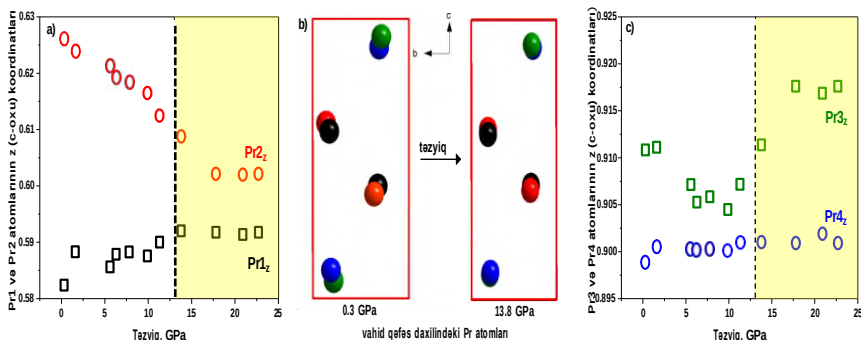
təzyiq artdıqca kristal qəfəs parametrləri azalır, monoklin bucaq  $\beta$

kəskin dəyişir (Şəkil 18) və vahid qəfəs həcmi Birch–Murnaghan tənliyi ilə uyğun gələn qeyri-xətti asılılıq nümayiş etdirir. Aşağı təzyiq faza üçün həcm sızılma modulu  $B_0 = 194.9 \pm 6.4$  GPa, yüksək təzyiq faza üçün isə  $B_0 = 210.8 \pm 8.1$  GPa qiymətində müəyyən edilmişdir.

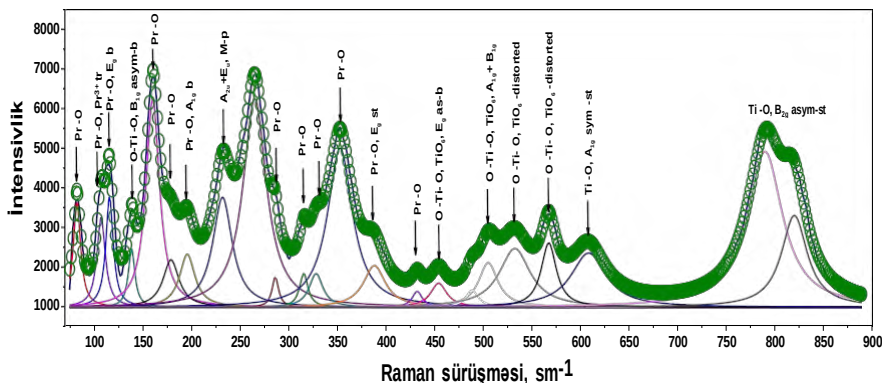


**Şəkil 18 a)  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  -nin aşağı təzyiq və yüksək təzyiq fazaları üçün fərqli təzyiqlərdə nisbi kristal parametrlərində baş verən dəyişikliklər. b) Hər iki faza üçün müxtəlif təzyiqlərdə monoklin bucaq ( $\beta$ ) dəyişiklikləri. c) Hər iki fazanın vahid qəfəs həcmində təzyiqə bağlı dəyişikliklər**

Pr ionlarının c-oxu boyunca hərəkəti (Şəkil 19) strukturun anizotrop davranışını göstərir və faza keçidinin başlanmasına səbəb



**Şəkil 19. a) Pr1 və Pr2, c) Pr3 və Pr4 atomlarının z oxu boyunca koordinatlarının təzyiqdən asılılığı. Ortadakı sxematik təsvirlərdə (b) Pr atomlarının 0.3 və 13.8 GPa təzyiqlərindəki mövqeləri göstərilmişdir.**

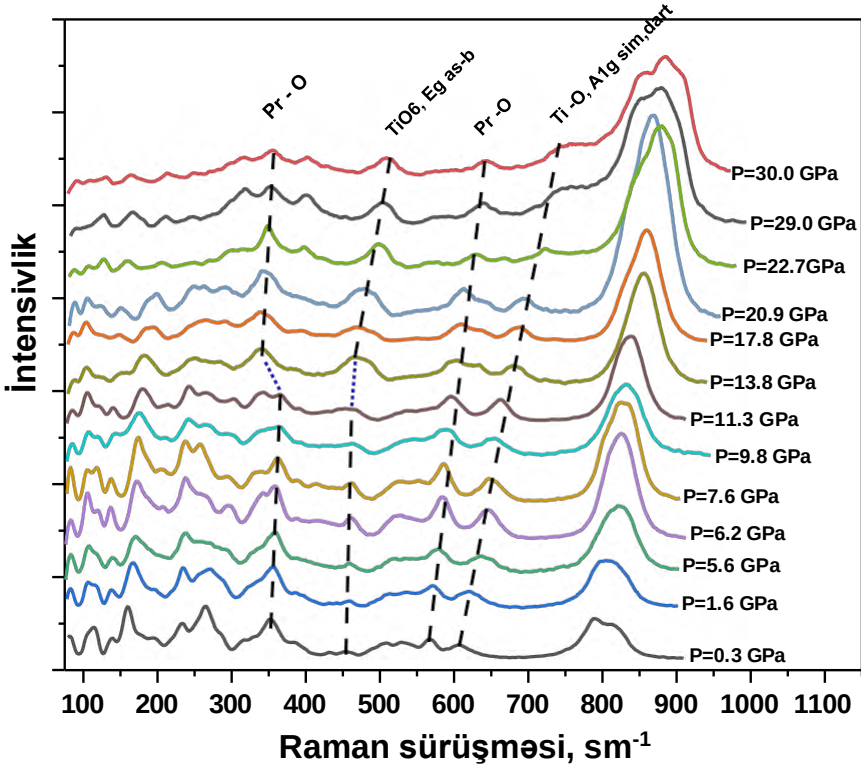


**Şəkil 20.  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin normal şəraitdəki Raman spektri. Pik uyğunlaşdırma ayrılırları və aşkar edilmiş Raman modlarının ilkin təyinatları**

olur. Pr1 və Pr2 ionlarının yaxınlaşması, Pr3 və Pr4 ionlarının isə əvvəlcə yaxınlaşıb sonra uzaqlaşması  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin istiqamətlənməsinə təsir edərək struktur simmetriyasının dəyişməsinə gətirib çıxarır. Nəticədə, yüksək təzyiq şəraitində

$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  üçün paraelektrik  $\text{P2}_1/\text{m}$  faza ən sabit və energetik

baxımdan üstün model kimi müəyyən edilmişdir. Bu nəticələr,  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də təzyiqin kristal quruluşuna təsiri və faza keçidlərinin mexanizmini anlamaq baxımından mühüm elmi baza formalaşdırır.



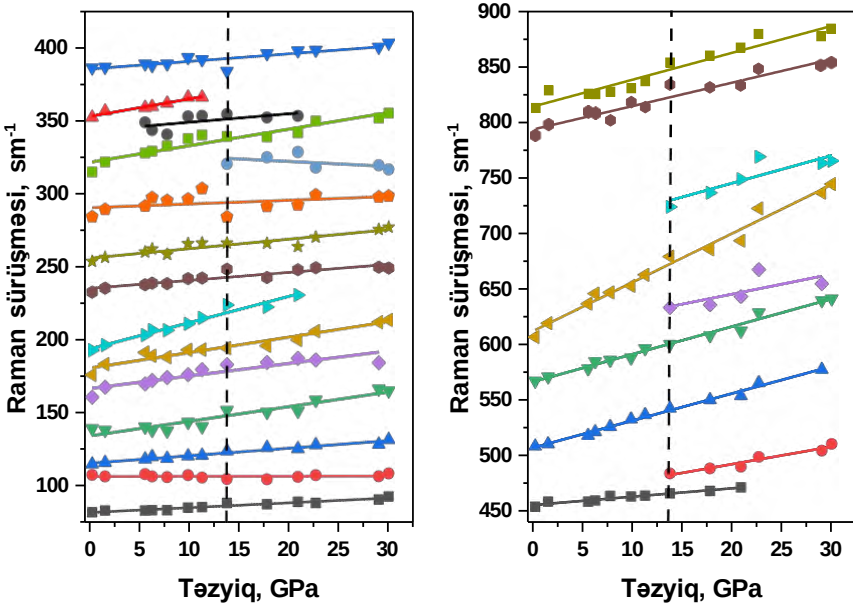
**Şəkil 21.  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin müxtəlif təzyiqlərdəki Raman spektrləri. Bəzi Raman modlarının mövqeləri təzyiqdən asılı olaraq göstərilmişdir.**

Eksperimental mərhələdə  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nümunəsinin adi şəraitdə (Şəkil 20) və 0.3 GPa-dan 30.0 GPa-a qədər olan təzyiq intervalında Raman spektrləri qeydə alınmışdır (Şəkil 21). Faktor qrupu təhlilinə əsasən, materialın 132 normal vibrasiya moduna malik olması proqnozlaşdırılmışdır. Təzyiqin tədricən artırılması ilə vibrasiya

modlarının dalğa ədədlərində xətti dəyişikliklər müşahidə

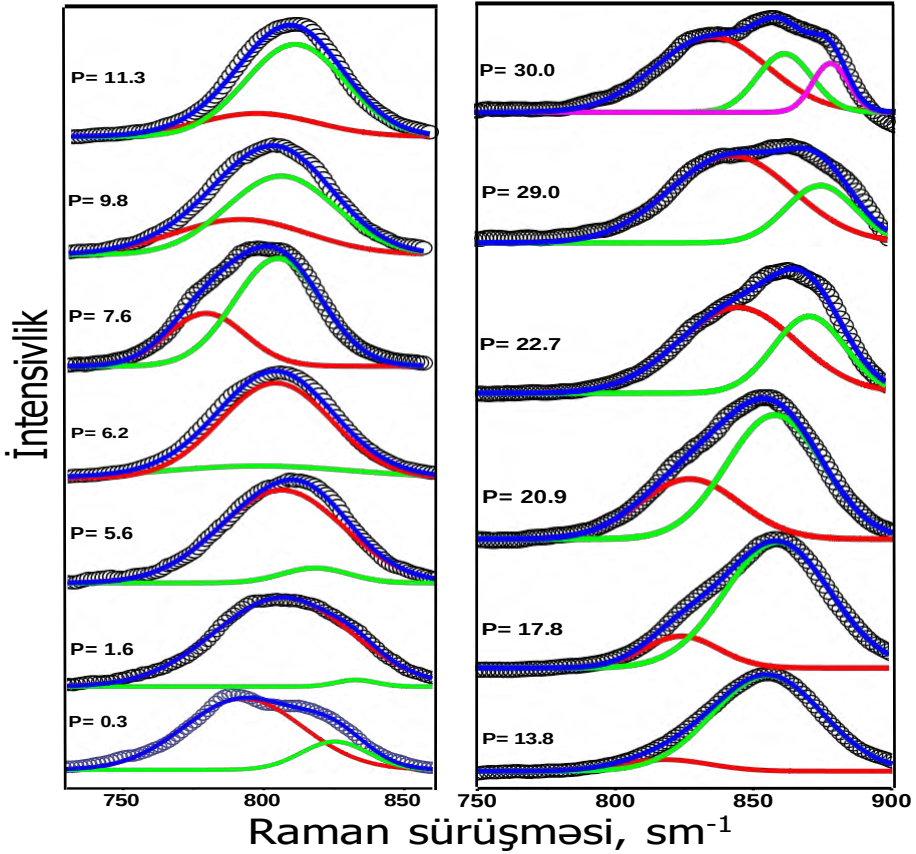
olunmuşdur. Xüsusilə, 13.8 GPa təzyiq səviyyəsində vibrasiya modlarının davranışında qeyri-adi anomaliyalar aşkar edilmiş,

Faza keçidinin təsiri ilə  $320.13 \text{ sm}^{-1}$  dalğa ədədinə malik yeni Raman modunun formalaşdığı müşahidə edilmişdir ki, bu da Pr-O rabitələrinin vibrasiya xüsusiyyətlərinə aid edilmişdir. Eyni



**Şəkil 22.  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin Raman modlarının mövqelərində təzyiqin yaratdığı dəyişikliklər. Qalın düz xətlər eksperimental məlumatların xətti uyğunlaşdırılmasını göstərir. Faza keçidinin baş verdiyi təzyiq nöqtəsi nöqtəli xətlərlə işarələnmişdir.**

zamanda,  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinə uyğun gələn  $483.46 \text{ sm}^{-1}$  və  $634.23 \text{ sm}^{-1}$  dalğa ədədlərindəki modlar daha nəzərəçarpan hala gəlmiş,



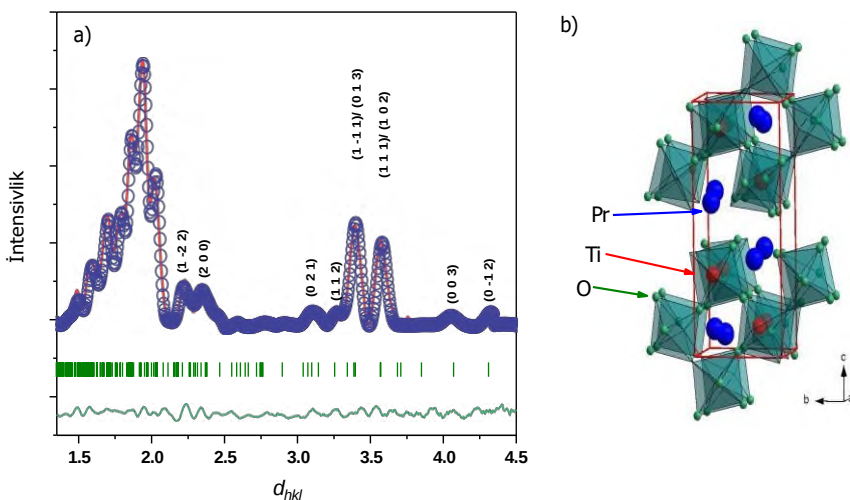
həmçinin  $724.87 \text{ sm}^{-1}$  dalğa ədədində müşahidə olunan xüsusi

**Şəkil 23.  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsində O-Ti-O asimmetrik uzanma vibrasiya modlarına təzyiqin təsiri göstərilmişdir. Qırmızı xətt  $788 \text{ sm}^{-1}$ -də, yaşıl xətt isə  $813 \text{ sm}^{-1}$ -də yerləşən duplet modları ayırmaq üçün göstərilmişdir.**

Raman piki Pr-Ti-O birləşmələrinin vibrasiya xassələrini əks etdirmişdir (Şəkil 22). Həmçinin yeni Raman piklərinin meydana

çıxdığı qeyd olunmuşdur. Bu müşahidələr materialda təzyiq tərəfindən induksiya olunmuş faza keçidinin baş verdiyini aydın şəkildə göstərmişdir.

Raman dupletində iştirak edən  $788\text{sm}^{-1}$  və  $813\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədlərinə malik modların nisbi intensivliklərində əhəmiyyətli dəyişikliklər qeydə alınmışdır (Şəkil 23). Faza keçidindən sonra  $788\text{sm}^{-1}$  dalğa ədədinə malik Raman pikin intensivliyində kəskin artım müşahidə olunmuşdur. Bu fenomen ilkin olaraq deformasiyaya uğramış  $\text{PrO}_6$  və  $\text{TiO}_6$  polihedronlarının simmetrikləşməsi və bəzi Raman modlarının degenerasiyasının artması ilə izah edilmişdir.



**Şəkil 24. a)  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin normal şəraitdə neytron difraksiya nümunələri, b)  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  -nin monoklin kristal strukturunun sxematik təsviri.**

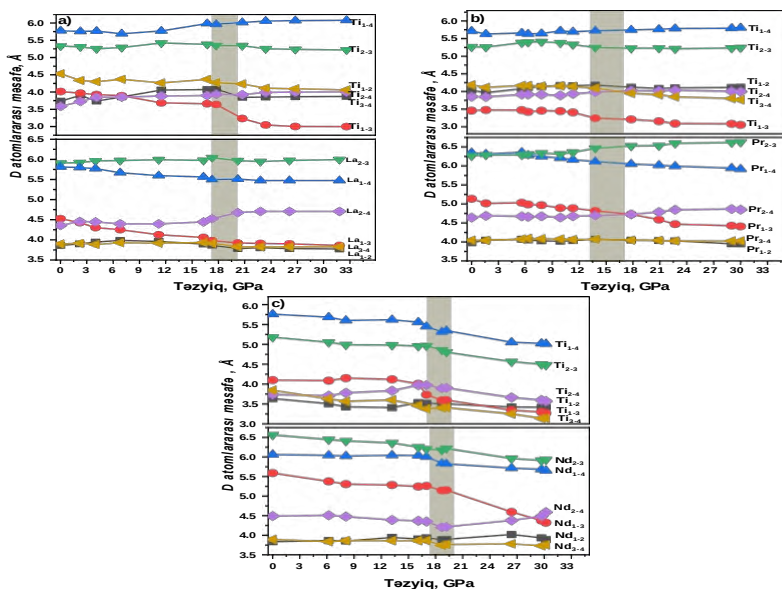
Təzyiqin tətbiqi nəticəsində baş verən struktur dəyişikliklər

materialın elektrik xassələrinə də təsir göstərmişdir. Xüsusilə,  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərində baş verən dəyişikliklər ionlar arasındakı yük bölgüsünü dəyişdirərək elektrik dipol momentlərinin azalmasına səbəb olmuşdur.

Bu proses nəticəsində  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin ilkin ferroelektrik xassələrinin itdiyi müşahidə edilmişdir. Bu müşahidələr təzyiqin materialın həm kristal quruluşuna, həm də elektrik xüsusiyyətlərinə birbaşa təsir etdiyini aydın şəkildə nümayiş etdirmişdir.

$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin atom quruluşu neytron difraksiyası üsulu ilə öyrənilmişdir (Şəkil 24). Rietveld analizi nəticəsində materialın  $P2_1$  monoklin fəza qrupu ilə xarakterizə olunduğu müəyyən edilmişdir. Kristal qəfəsin parametrləri  $a = 7.705(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.524(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12.873(7) \text{ \AA}$  və  $\beta = 98.7(2)^\circ$  olaraq təyin edilmişdir. Struktur model dörd Pr, dörd Ti və on dörd O atomunun koordinatlarını dəqiq şəkildə təsvir etməklə yanaşı, eksperimental məlumatlarla tam uyğunluq göstərmişdir.

Dissertasiyanın **dördüncü fəslində**  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) laylı perovskitlərində yüksək təzyiq altında atom dinamikası üç əsas

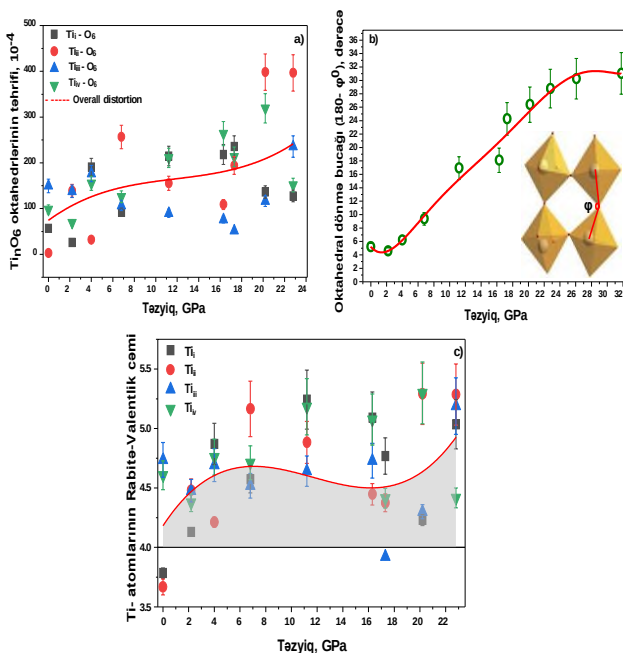


Şəkil 25. Atomlararası məsafələrin təzyiqin artması ilə dəyişməsi: a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , b)  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , c)  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ .

deformasiya mexanizmi ilə xarakterizə olunur:  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin

formasının dəyişməsi, oktaedrlərin kollektiv əyilmə və fırlanma hərəkətləri, həmçinin nadir torpaq ionlarının kristal müstəvisi daxilində yerdəyişmələri. Təzyiq artdıqca Ti1–Ti3 atomları arasındakı məsafələrin azalması kristal qəfəsin sıxılmasını əks etdirir, Ln2–Ln4 atomları arasındakı məsafələrin artması isə böyük radiuslu kationların qarşılıqlı itələyici təsirləri ilə izah olunur (Şəkil 25).

Struktur dəyişikliklər Rabitə-Valentlik Cəmi metodu ilə kvantifikasiya edilmişdir. Təzyiqin artması Ti–O rabitə uzunluqlarının azalmasına səbəb olaraq Ti üçün BVS dəyərlərini artırır (Şəkil 26). Eyni zamanda, nadir torpaq kationlarının koordinasiya ədədlərində kritik təzyiq nöqtələrində azalma müşahidə olunur.



Şəkil 26. a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nümunəsində  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin deformasiyası, b) oktaedrlərin əyilmə bucaqları, c)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -

**də Ti atomlarının Rabitə-Valentlik Cəmi (BVS) qiymətləri.**

Kritik təzyiqlərdə baş verən faza keçidləri  $P2_1$  monoklinik fazadan  $P2_1/m$  paraelektrik fazaya keçidi əhatə edir. Bu keçid  $TiO_6$  oktaedrlərinin artan əyilmə bucaqları və  $Ln$  kationlarının yerdəyişməsi ilə idarə olunur.  $La_2Ti_2O_7$  (16.3 GPa),  $Nd_2Ti_2O_7$  (19.2 GPa) və  $Pr_2Ti_2O_7$  (13.8 GPa) üçün müvafiq kritik təzyiqlər müşahidə edilmişdir.

## ƏSAS NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə olaraq  $La_2Ti_2O_7$ ,  $Nd_2Ti_2O_7$  və  $Pr_2Ti_2O_7$  birləşmələrində yüksək təzyiq altında qeyri-mərkəzsimmətrik monoklinik  $P2_1$  fəza qrupundan daha yüksək simmetriyaya malik monoklinik  $P2_1/m$  fəza qrupuna keçidlə müşayiət olunan struktur faza keçidləri eksperimental olaraq aşkar edilmişdir. Hər üç birləşmə üçün kritik təzyiq həddi müəyyən edilmişdir:  $La_2Ti_2O_7$  - 16.3 GPa,  $Nd_2Ti_2O_7$  - 19.2 GPa,  $Pr_2Ti_2O_7$  - 13.8 GPa. Göstərilmişdir ki, bu keçidlər I növ xarakter daşıyır və materialların ferroelektrik xassələrinin itməsi (ferroelektrik-paraelektrik keçid) ilə nəticələnir<sup>17, 24</sup>.

2. Müəyyən edilmişdir ki, faza keçidinin əsas hərəkətverici mexanizmi  $TiO_6$  oktaedrlərinin kooperativ əyilməsi və fırlanması, həmçinin  $Ln^{3+}$  (La, Nd, Pr) ionlarının kristalloqrafik oxlar boyunca xarakterik yerdəyişməsidir<sup>21</sup>.

3. Neytron difraksiyası tədqiqatlarının hərtərəfli təhlili göstərmişdir ki, təzyiq artdıqca oktaedrlərin orta əyilmə bucağı kəskin artır və  $Ln$  ionları simmetriya müstəvisinə doğru hərəkət edərək ümumi kristal simmetriyasının yüksəlməsinə səbəb olur. Bu atom yerdəyişmələri qəfəsin anizotrop sıxılmasına ( $a:b:c \approx 1:2:3$ ) gətirib çıxarır və laylararası məsafənin azalmasını asanlaşdırır<sup>18, 24, 22</sup>.

#### 4. Müqayisəli təhlil aşkar etmişdir ki, faza keçidi üçün tələb

---

<sup>21</sup> Asadov, A.G., D.P. Kozlenko, A.I. Mammadov, R.Z. Mehdiyeva. // Solid State Sciences, - 2024. c.156 - s.107676.

<sup>22</sup> A.G. Asadov, A.I. Mammadov, D.P. Kozlenko, R.Z. Mehdiyeva Advanced Physical Research c.6, No.2, -2024, s.113-122

olunan kritik təzyiq  $\text{Ln}^{3+}$  ionunun radiusundan asılıdır ion radiusunun azalması ilə artan daxili «kimyəvi təzyiq» struktur qeyri-sabitliyini gücləndirir və faza keçidinin daha aşağı xarici təzyiqlərdə başlanmasına şərait yaradır<sup>24</sup>.

5. Yüksək təzyiqli Raman spektroskopiyası təzyiqin artması ilə fonon modlarında baş verən kəskin dəyişiklikləri (modların sürüşməsi, eninin dəyişməsi, yeni modların yaranması) aşkar etmişdir ki, bu da rentgen və neytron difraksiyası ilə müəyyən edilmiş faza keçidlərini dinamik səviyyədə təsdiqləyir. Seçilmiş Raman modları üçün Qruneysen parametrləri hesablanmış və qiymətləndirilmişdir<sup>18</sup>.

6. İlk dəfə olaraq  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ ) laylı perovskitlərinin yüksək təzyiqdəki davranışını tədqiq etmək üçün rentgen difraksiyası, neytron difraksiyası və Raman spektroskopiyasının tamamlayıcı kombinasiyası tətbiq edilmişdir. Bu integrasiya olunmuş yanaşma struktur, statik və dinamik dəyişikliklərin hərtərəfli və etibarlı təhlilinə imkan yaratmışdır<sup>17,18,19,24,25</sup>.

## **DİSSERTASIYANIN MÖVZUSUNA ÜZRƏ DƏRC OLUNMUŞ ELMİ ƏSƏRLƏRİN SİYAHISI:**

1. Asadov, A.G. A structural phase transition in  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at high pressure / D.P. Kozlenko, A. Mammadov, R. Mehdiyeva, və b. // Physica B: Condensed Matter, - 2023. c.655 - s.414753.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414753>
2. Asadov, A.G. The effects of high pressure on the crystal structure and vibration spectra of layered perovskite-like  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  / A.I. Mammadov, D.P. Kozlenko, R.Z. Mehdiyeva, və b. // Solid State Ionics, - 2024. c.406. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116447>
3. A.G. Asadov, A.I. Mammadov, D.P. Kozlenko, R.Z. Mehdiyeva, VIBRATIONAL AND X-RAY MEASUREMENTS OF  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  UNDER HIGH PRESSURE CONDITION” Advanced Physical Research c.6, No.2, -2024, s.113-122  
<https://doi.org/10.62476/apr62113>

4. Asadov, A.G. A search for pressure-induced phase transition in the layered perovskite-like  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  / A.I. Mammadov, D.P. Kozlenko, R.Z. Mehdiyeva, və b. // Journal of Alloys and Compounds, - 2024. c.1003 - s.175461.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.175461>
5. Asadov, A.G. The structural mechanisms of pressure-induced phase transitions in the Carpy-Galy phase layered perovskites / D.P. Kozlenko, A.I. Mammadov, R.Z. Mehdiyeva, və b. // Solid State Sciences, - 2024. c.156 - s.107676.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2024.107676>

**Dissertasiya mövzusu üzrə təqdim edilən dissertasiyanın sonunda siyahısı dərc olunan konfrans materiallarının siyahısı:**

1. The XXVI International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists (AYSS-2022) - <https://indico.jinr.ru/event/3154/contributions/17643>
2. 57th meeting of the PAC for Condensed Matter Physics – (Dubna 2023) <https://indico.jinr.ru/event/3755/>
3. Конференция по использованию рассеяния нейтронов в исследованиях конденсированных сред (РНИКС-2023) <https://rniks2023.imp.uran.ru/?q=ru/participants>
4. Нейтронные Исследования Конденсированного Состояния (2023) - <https://oiks.pnpi.spb.ru/events/nicons-2022/participants>
5. 135th session of the Scientific Council-2024 - <https://indico.jinr.ru/event/4232/>
6. Молодежная Школа по физике конденсированного состояния (Школа ФКС-2024) - <https://oiks.pnpi.spb.ru/events/fks-2024/participants>
7. 11 th International Conference on Superconductivity and Magnetism - ICSM2026 & 4 th International Conference on Quantum Materials and Technologies - ICQMT2026- Muğla, Türkiyə. <https://icsmforever.org/scientific-program/abstract-book/>



Dissertasiyanın müdafiəsi 28 oktyabr 2026-ci il tarixində saat 14:00 da Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi "Fizika İnstitutu" PHŞ-nin nəzdində fəaliyyət göstərən FD 1.14 Dissertasiya şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ1073, Bakı şəhəri, H.Cavid pr. 131.

Dissertasiya işi ilə Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi "Fizika İnstitutu" PHŞ-nin kitabxanasında tanış olmaq mümkündür.

Avtoreferatın elektron versiyası Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyi Fizika İnstitutunun rəsmi internet saytında yerləşdirilmişdir.

Avtoreferat 25 sentyabr 2026-ci il tarixində zəruri ünvanlara göndərilmişdir.

Çapa imzalanıb: 24 09 2026

Kağızın formatı: A5

Həcm: 39656

Tiraj: 100