

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
БАКИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

РАФИГА ЗАБИЛ ГЫЗЫ МЕХДИЕВА

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, ДАВЛЕНИЯ И РАДИАЦИИ
НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ СО
СТРУКТУРАМИ ТИПА ПЕРОВСКИТА И
ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ КАЛИЕВО – ВОЛЬФРАМОВОЙ
БРОНЗЫ**

2223.01 – Кристаллография. Физика кристаллов

2211.01 – Физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
доктора наук по физике**

БАКУ – 2017

Работа выполнена в Институте физики им. академика Г.М.Абдуллаева Национальной Академии наук Азербайджана.

Научный консультант: **А.И.Маммадов**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **К. Р. Аллахвердиев**
доктор физико-математических наук, профессор

И.Р.Амирасланов
доктор наук по физике

С.Р.Фигарова
доктор физико-математических наук, профессор

Ведущая организация: Институт Проблем Радиации НАН Азербайджанской Республики

Защита состоится «___» _____ 2017 года в «___» часов на заседании Диссертационного Совета D. 02. 012 при Бакинском Государственном Университете.

Адрес: AZ 1148, г.Баку, ул. акад. З.Халилова 23, Бакинский Государственный Университет, главный корпус, аудитория 437.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бакинского Государственного Университета.

Автореферат разослан «___» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета

D.02.012

доц. М.Р.Раджабов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Исследования кристаллической структуры и электрофизических параметров сегнетоэлектрических оксидов со структурами типа перовскита (ОСП) и тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы (ТКВБ), в которых наблюдается целый ряд интересных физических явлений (сегнетоэлектрических, антисегнетоэлектрических, пьезоэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных, сегнетомагнитных и т. д.) являются одной из актуальных задач современной физики конденсированных сред. Такие материалы находят широкое применение в современной электронике, лазерной технике, гидроакустике, ракетной технике (датчики давлений и вибраций), приборостроении и др., что обуславливает необходимость тщательного изучения их структуры и физических свойств. Перспективы создания новых материалов для различных технологических применений, в которых электрическими и магнитными свойствами можно управлять через варьирование особенностями атомной структуры, сделали исследование кристаллической структуры сегнетоэлектрических оксидов со структурами типа перовскита и тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы одной из наиболее актуальных проблем современной физики конденсированного состояния.

Механизмы появления электрической поляризации и их взаимосвязь с особенностями структурного строения в вышеперечисленных соединениях остаются малоизученными. Поскольку спонтанная электрическая поляризация в рассматриваемых материалах является следствием смещений атомов из электронейтральных равновесных положений или поворота кислородных октаэдров, важная информация для выявления и объяснения механизмов формирования сегнетоэлектрического состояния может быть получена в результате исследования кристаллической структуры при вариации структурных параметров.

Качественно различная чувствительность к внешним воздействиям таким как температура, давление, и радиация сегнето-, антисегнетоэлектрических и несегнетоэлектрических фазовых переходов в различных материалах делает эти термодинамические параметры важным инструментом для исследования характера и особенностей фазовых переходов в соединениях и системах твердых растворов ОСП и ТКВБ, а также для управления их аномальными свойствами в окрестностях фазовых переходов и для получения новых фазовых превращений. Структурные исследования при высоких температурах и давлениях дают возможность изучения взаимосвязи изменений параметров структуры соединения с изменениями макроскопических физических свойств. Для понимания процессов, происходящих в сегнетоэлектриках при воздействии температуры, давления и радиации на основе проведенного анализа литературных данных выбраны определенные модельные системы, такие как NaNbO_3 , PbTiO_3 , BiMnO_3 , YMn_2O_5 , $\text{NaNbO}_3 - \text{LiNbO}_3$, $\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{K}_2\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{K}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{Na}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{K}_6\text{W}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$, $\text{Ba}_2\text{LnFeNb}_4\text{O}_{15}$ (Ln = Gd, Sm).

В настоящее время ведутся исследования известных материалов и поиск новых материалов работающих при высоких температурах, давлениях и в условиях повышенной радиации. Поэтому изучение этих материалов, обладающих особыми электрофизическими (сегнето-, антисегнето-, сегнетоэластическими и др.), представляется актуальным как с научной точки зрения – установления закономерностей, обусловленных их структурным строением, так и с практической – использование сопутствующих структурным изменениям электрофизических свойств полученных материалов в экстремальных эксплуатационных условиях.

Рассмотренные выше вопросы и проблемы обусловили цель и задачи данного исследования.

Работа выполнена в лаборатории «Нестандартного контроля и диагностики» в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института Физики НАН Азербайджана.

Цель настоящей диссертационной работы

Установление закономерностей формирования структурных фазовых состояний и экстремальных электрофизических свойств в соединениях и системах твердых растворов сегнетоэлектрической керамики со структурой типа перовскита и тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы при воздействии высокой температуры, высокого давления и радиации.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- на основе анализа и обобщения известных экспериментальных данных изучение кристаллохимических аспектов получения оксидов со структурой ТКВБ, уточнение условий существования и построение систематики твердых растворов оксидов со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы с общей формулой $A'_4 A''_2 A'''_4 B'_8 B''_2 O_{30}$.

- синтез образцов керамики по стандартной технологии и получение высокоплотных образцов керамики из синтезированных составов методом горячего прессования с одновременной подачей температуры и давления двух- и трехкомпонентных систем твердых растворов со структурой перовскита и тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы с целью подтверждения выявленных кристаллохимических закономерностей и построенной систематики.

- изучение Р-Т 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.

- изучение влияния высокой температуры и давления на структурный фазовый переход в двойном перовските

Pb_2MgWO_6 .

- изучение структурных аспектов формирования сегнетоэлектрического состояния в оксиде PbTiO_3 со структурой перовскита. Исследование влияния высокого давления на сегнетоэлектрический фазовый переход в неполярную фазу. Получение температурных и барических характеристик различных фаз титаната свинца.

- изучение фазовой диаграммы системы твердых растворов со структурой ТКВБ $\text{K}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{Na}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{K}_6\text{W}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (треугольник Гиббса). Определение и исследование структурных параметров; выяснение закономерностей взаимосвязи состав - структура - свойства, изучение влияния температуры и давления на электрофизические характеристики в составах системы твердых растворов.

- изучение 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.

- изучение влияния радиации на структуру и электрофизические параметры систем твердых растворов со структурой ТКВБ $\text{K}_2\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ и системы твердых растворов со структурой перовскита $\text{Pb}_{1/2}\text{Mg}_{1/2}\text{WO}_3$ – BiFeO_3 .

- изучение кристаллической структуры, электрофизических свойств и колебательных спектров системы твердых растворов $(1-x)\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - $x \text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$; исследование методами нейтронной дифракции и рамановской спектроскопии.

- изучение влияния высоких давлений на кристаллическую структуру твердых растворов со структурой ТКВБ $\text{Ba}_4\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ и $\text{Ba}_4\text{Gd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$.

- изучение микроструктуры $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ при $x = 0.2$ мол.% и 0.3 мол.%; установление зависимости свойств СЭ ТР от

характера химической связи и дефектности структуры.

- выявление области возможного применения материалов на основе твердых растворов ОСП и ОСТВБ; выбор технологического регламента для создания сегнетопьезоэлектрических сматматериалов нового поколения.

Объектами исследований являлись соединения и твердые растворы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы, перовскита и перовскитоподобной кристаллической структурой, в том числе сегнетоэлектрики:

1. NaNbO_3 – антисегнетоэлектрик с 6 фазовыми переходами в сегнето -, антисегнето - и несегнетоэлектрическое состояния.

2. PbTiO_3 – сегнетоэлектрик, со структурным фазовым переходом из тетрагональной фазы в кубическую (сегнетоэлектрик-параэлектрик).

3. $\text{K}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{Na}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{K}_6\text{W}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – тройная система твердых растворов со структурой тетрагональной калиево - вольфрамовой бронзы. Исследовано впервые более 100 составов твердых растворов.

4. BiMnO_3 – мультиферроик, в котором не исследовано поведение сегнетоэлектрической фазы при высоком давлении.

5. $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ - антисегнетоэлектрик со структурным фазовым переходом из орторомбической (асэ) фазы симметрии $Pnma$ в кубическую (параэлектрическую) фазу симметрии $Fm\bar{3}m$.

6. $1-x\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ – $x\text{BiFeO}_3$ - система твердых растворов со структурой перовскита. Исследована через 10%мол. BiFeO_3 .

7. $1-x \text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30-x} \text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - система твердых растворов со структурой тетрагональной калиево - вольфрамовой бронзы, исследуется впервые через 5 и 10%мол. $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$.

8. $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{K}_2\text{Ba}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – системы твердых растворов со структурой ТКВБ.

9. $\text{Li}_{1-x} \text{Na}_x \text{NbO}_3$ – перовскитовая система твердых растворов, где $x = 0.2$ мол.% и 0.3 мол.%.

10. $\text{Ba}_2 \text{SmFeNb}_4 \text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2 \text{GdFeNb}_4 \text{O}_{15}$. соединения со структурой ТКВБ.

Методы исследования.

При исследовании использовались рентгеноструктурный, нейтронографический, синхротронный, дифференциально-термический (ДТА) методы изучения, микроструктурный анализ, γ – облучение и измерение диэлектрических и пьезоэлектрических характеристик.

Надежным экспериментальным методом получения информации о структуре кристаллов в условиях таких внешних воздействий, как давление и температура, является метод синхротронного излучения. Этот метод в последнее время стал важнейшим инструментом для исследования структурных изменений и фазовых переходов в конденсированных средах. Это связано с преимуществом источников синхротронного излучения над традиционными источниками рентгеновского излучения, заключающееся в широком спектральном диапазоне, что позволяет существенно сократить время экспериментов.

Важным фактором в условиях внешних воздействий является высокая проникающая способность нейтронов, которая дает широкие возможности для работы с камерами высокого давления и устройствами для изменения температуры на образце (криостатами, высокотемпературными печами).

Научная новизна:

1. На основе анализа и обобщения известных экспериментальных данных уточнены условия существования и проведена систематика твердых растворов оксидов со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы с общей формулой $A'_4 A''_2 A'''_4 B'_8 B''_2 O_{30}$.

2. Получено более 60 составов в двойных системах твердых растворов и 100 составов твердых растворов в тройной системе, исследованы их структурные и электрофизические свойства.

3. В NaNbO_3 при высоком давлении $P = 2$ ГПа и комнатной температуре обнаружен фазовый переход в пределах орторомбической антисегнетоэлектрической фазы с изменением параметров решетки.

4. В титанате свинца установлено значительное уменьшение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при давлениях $P \sim 2,5$ ГПа и изменение рода фазового перехода с первого на второй. Рассчитаны барические и температурные коэффициенты тетрагональной сегнетоэлектрической и кубической параэлектрической фаз титаната свинца.

5. Определены температуры Кюри и характер сегнетоэлектрического фазового перехода составов твердых растворов системы $\text{K}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Na}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{K}_6\text{W}_4\text{Nb}_6\text{O}_{10}$ с ромбической симметрией, граничащих с МО и входящих в эту область. Показано, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости отклоняется от закона Кюри –

Вейсса со степенным коэффициентом $\gamma = 1.21 \div 1.43$ для

составов твердых растворов и указывает на то, что фазовый переход существующих материалов высоко диффузионный. В составе $\text{K}_{1.36}\text{Na}_{1.2}\text{Pb}_{3.44}\text{W}_{0.56}\text{Nb}_{9.44}\text{O}_{30}$, получено высокое значение диэлектрической константы ($\epsilon \sim 9700$) на частоте 1 кГц вблизи температуры Кюри.

6. В мультиферроике BiMnO_3 при воздействии давления установлено существование нестабильных при воздействии давления трех модификаций моноклинной фазы $C2/c$ с отличительными структурными параметрами.

7. Установлено, что при воздействии высокого давления при комнатной температуре в двойном перовските Pb_2MgWO_6 происходит структурный фазовый переход из орторомбической антисегнетоэлектрической фазы с пространственной группой симметрии $Pnma$ в кубическую параэлектрическую фазу с

пространственной группой симметрии $Fm\bar{3}m$. При приложении даже небольшого давления $P = 0.5$ ГПа во всем исследуемом диапазоне температур 300 – 400 К наблюдается только кубическая фаза вольфрамата магния свинца.

8. Впервые синтезирована система твердых растворов $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$. Установлено, что концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости проходит через максимум в области морфотропного фазового перехода $T - T^1$. Значения температур Кюри изменяются в интервале температур от 311К до 850К. Установлено, что сегнетоэлектрический фазовый переход в составах с $x > 40\%$ $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ проявляет свойства диффузионного ФП.

9. Установлено, что при высоком давлении $P \sim 1.8$ ГПа и 2,2 ГПа при комнатной температуре для $Ba_4Gd_2Fe_2Nb_8O_{30}$ и $Ba_4Sm_2Fe_2Nb_8O_{30}$ соответственно, наблюдаются структурные фазовые переходы в орторомбическую (параэлектрическую) фазу.

10. Установлено, что твердые растворы системы $(1-x)Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-xBiFeO_3$ со структурой перовскита и твердых растворов системы $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ являются радиационно-стойкими до доз $D_\gamma \sim 11 \cdot 10^5$ Гр. При увеличении дозы γ -облучения до $9,3 \times 10^5$ Гр в твердых растворах системы $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ - $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ со структурой ТКВБ наблюдается возрастание пьезоэлектрических параметров (d_{31}, g_{31}, K_P, Q_M).

Практическая значимость работы:

На основе полученных результатов исследований систем твердых растворов ОСТКВБ разработаны сегнетоматериалы, которые могут быть использованы в устройствах на поверхностных волнах, в высокочастотных преобразователях различного назначения, в частности в приборах медицинской диагностики, в высокочувствительных датчиках дефектоскопов и др.

Полученные результаты по структурным параметрам при воздействии высокой температуры и высокого давления, а также о взаимосвязи между структурными параметрами и

электрофизическими свойствами оксидов типа перовскита и тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы имеют важное междисциплинарное значение в области физики конденсированного состояния, материаловедения и химии как для развития методов получения различных сегнетоэлектриков с заданными свойствами, так и для развития современных представлений о механизмах формирования физических свойств.

Тройная система твердых растворов $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ - $Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ - $K_6W_4Nb_6O_{10}$, и двойная система твердых растворов $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ с необходимым сочетанием электрофизических свойств, температурной и радиационной устойчивостью расширяют знания о физике и химии многокомпонентных систем твердых растворов, представляют фундаментальный интерес с точки зрения закономерностей взаимодействия состав-структура-свойства и предпочтительны для применения в преобразователях работающих в экстремальных условиях: при высоких температурах, высоком давлении и в условиях повышенной радиации (на атомных и космических станциях, при утилизации ядерных отходов и работе в радиоактивно-зараженных районах).

Результаты исследований используются в работе Института физики НАНА.

Основные защищаемые положения, выносимые на защиту:

1. Систематика оксидов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы с общей формулой $A'_4 A''_2 A'''_4 B'_8 B''_2 O_{30}$.

2. Структурный фазовый переход в пределах антисегнетоэлектрической орторомбической структуры с сохранением параметров решетки при давлении 2.0 ГПа в $NaNbO_3$.

3. Значительное уменьшение температуры структурного фазового перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической фазы в кубическую параэлектрическую фазу в титанате свинца при давлениях $P \sim 2.5$ ГПа.

4. Структурный фазовый переход из орторомбической антисегнетоэлектрической фазы симметрии $Pnma$ в кубическую параэлектрическую фазу симметрии $Fm\bar{3}m$ в двойном перовските Pb_2MgWO_6 при воздействии высокого давления $P = 0.9$ ГПа.

5. Структурный фазовый переход в новую орторомбическую фазу $Imma$ при $P = 20$ ГПа в мультиферроике $BiMnO_3$. Уменьшение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода из моноклинной фазы $C2/c$ в орторомбическую фазу $Pnma$ с барическим коэффициентом $dT_c/dP = -56$ К/ГПа.

6. Диэлектрическая постоянная составов тройной системы $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_{10}O_{30}$ имеет диффузионное поведение с широкими диэлектрическими пиками. Состав $K_{1.36}Na_{1.2}Pb_{3.44}W_{0.56}Nb_{9.44}O_{30}$, расположенный вблизи тройной точки на фазовой диаграмме треугольника, показывает высокое значение диэлектрической константы ($\epsilon \sim 9700$) на 1 кГц вблизи температуры Кюри.

7. Впервые синтезирована система твердых растворов $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ со структурой ТКВБ. Изменение значений температур Кюри в интервале температур от 311 К до 850 К. Отклонение температурной зависимости диэлектрической проницаемости от закона Кюри-Вейсса со степенным коэффициентом $\gamma = 1.61 - 1.67$ для составов с $x \leq 40\%$ $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$, и $\gamma = 1.21 - 1.38$ для составов с $x > 40\%$ $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$.

8. Твердые растворы системы $(1-x)Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-xBiFeO_3$ со структурой перовскита и твердые растворы системы $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ со структурой ТКВБ являются радиационно-стойкими до доз $D_\gamma \sim 11 \cdot 10^5$ Гр. Улучшение пьезоэлектрических параметров (d_{31}, g_{31}, K_P, Q_M) при увеличении дозы γ -облучения до $9,3 \times 10^5$ Гр в твердых растворах системы $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}-K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ со структурой ТКВБ.

9. Структурные фазовые переходы в орторомбическую

фазу при высоком давлении $P \sim 1.8$ ГПа в $\text{Ba}_4\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ и $P \sim 2.2$ ГПа в $\text{Ba}_4\text{Gd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ при комнатной температуре.

Достоверность полученных результатов подтверждается: получением их одновременно различными методами; большим объемом экспериментальных данных и количеством измеряемых образцов. Применением современных методов исследований, корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью.

Апробация работы. Полученные в диссертации результаты исследований, докладывались на Республиканских и Международных мероприятиях: 1) Международная конференция “Transparent ferroelectric ceramics: production, properties and applications“. Latvia, 1991, P.173.; 2) XXX annual meeting of the European high pressure research group at The Queen’s University of Belfast, Northern Ireland, 30th August-3rd September, 1993; 3) Международная конференция «Физика и промышленность», Москва, 2001, с.224.; 4) International Joint Conference on the Applications of Ferroelectricity, May 28 – June 1, 2002, Nara, Japan. 5) Междунар.симп. Порядок, беспорядок и свойства оксидов. 8-11 сент., 2003г, г.Сочи, Россия. 6) 2-nd Inter.Conf.on Tech.&Phys. Problems in Power Engineering., 6-8 Sept.2004., 97, PP.373-376. Tabriz- Iran. 7) Труды Ю.межд.н-т. конф., посв.70-л. Ак.А.Ш. Мехтиева 20-23 дек.2004. 8) The 3-rd Eurasian conf.Nuclear Science And its Application.Tashkent, Uzbekistan, Oct.5-8,2004. 9) Труды 5-й межд. н-тех. конф.»Микроэл. преобразователи и приборы на их основе. Баку-Сумгаит, 5-8 дек. 2005г.С.120-123. 10) Eurasian conf. Nuclear Science And its Application. Kazakhstan, Almaty 2007, June.4-7, P.182-183. 11) Международная конференция «Перспективы применения ядерной энергии в мирных целях», 8 – 10 ноября, 2010 г., Баку, Азербайджан; 12) «45 – ая школа ПИЯФ РАН по Физике конденсированного состояния», 14 – 19 марта, 2011 г., Рощино, Россия; 13) Международная научная школа «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям», 31 октября – 4 ноября, 2011 г., Дубна, Россия; 14) 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, Россия; 15) Международная конференция «Перспективы применения ядерной энергии в мирных целях», 23 – 25 ноября, 2011 г., Баку, Азербайджан; 16) «46 – ая школа ПИЯФ РАН по Физике конденсированного состояния», 12 – 17 марта, 2012 г., Рошино, Россия; 17) International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2". 24 June 2014 - 27 June 2014. Dubna. Russia. 18) Актуальные Проблемы Пьезоэлектр. Приборостроения, ЮФУ, Институт Высоких Технологий И Пьезотехники Юфу Сентябрь 2015, Ростов-на-Дону, Россия. 19) XLIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2015. 16-21 марта 2015 г. С.-Петербург, Россия. 20) 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-20) 5-9 September, 2016 in Halle(Saale), Germany.

Научные результаты, полученные автором с сотрудниками, вошли в «Основные результаты» Института физики АН Азербайджана за 2014 год, а также в «Важнейшие результаты» Национальной Академии Наук Азербайджана 2014 года.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 55 печатных работах (17 в ведущих рецензируемых журналах, определенных ВАК Азербайджана для публикаций научных результатов диссертаций).

Личный вклад автора. Диссертация является итогом многолетних исследований, проводимых в лабораториях Института физики, Института радиационных проблем, Института Физики ЮФУ г.Ростов-на-Дону (Россия), Научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред ЛНФ ОИЯИ г.Дубны (Россия), Баварского Геоинститута в г.Байройт (Германия) при непосредственном руководстве и участии соискателя. Автор является координатором темы №04-4-1121-2015/2017 «Исследования конденсированного состояния вещества с

использованием современных методов нейтронографии» (протокол № 4465-4-15/17 от 27.11.2014, ОИЯИ, России и участником гранта «Изучение термофизических свойств новых сложных перовскитоподобных оксидов методом синхронного термического анализа, приобретение и установка синхронного термоанализатора STA 449 F1 *Jupiter*[®]» № EIF-2012-2(6) – МТТ, 2012г.

Автору принадлежит выбор направления и постановка задач исследований, путей их реализации и решения. Все изложенные в диссертации результаты получены им лично или в соавторстве с сотрудниками лаборатории. Работы связанные с нейтронографическим исследованиями и анализом выполнены совместно с д.ф.-м-н. В.П.Козленко и с.н.с. С.Е. Кичановым.

Объем, структура и основное содержание диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка 343 наименований библиографии – цитируемой в работе литературы. Диссертация содержит 327 страниц, из которых 217 страниц составляют компьютерный текст, 27 таблиц и 108 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель диссертационной работы, научная новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту. Кратко изложено содержание глав диссертации.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель диссертационной работы, научная новизна и практическая значимость, изложены

Первая глава. В первой главе приведен краткий аналитический обзор опубликованных результатов исследования структуры поликристаллов типа перовскита NaNbO_3 , PbTiO_3 , $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$, $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3 - \text{BiFeO}_3$, BiMnO_3 , $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ и типа тетрагональной калиево - вольфрамовой бронзы $\text{K}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30} - \text{Na}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30} - \text{K}_6\text{W}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, - $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{K}_2\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30} - \text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$, $\text{Ba}_2\text{GdFeNb}_4\text{O}_{15}$.

Проведена классификация твердых растворов оксидов со структурой тетрагональной калиево-вольфрамовой бронзы. Показано существование 3 типов систем твердых растворов со структурой ТКВБ: I - вакантные ТКВБ типа $A_5B_{10}O_{30} - A_5B_{10}O_{30}$, $A_5B_{10}O_{30} - A_6B_{10}O_{30}$, $A_5B_{10}O_{30} - A_{10}B_{10}O_{30}$; II - заполненные ТКВБ типа $A_6B_{10}O_{30} - A_6B_{10}O_{30}$ ($A_6 - A_6$), $A_6B_{10}O_{30} - A_{10}B_{10}O_{30}$ ($A_6 - A_{10}$); III - полностью заполненные ТКВБ типа $A_{10}B_{10}O_{30} - A_{10}B_{10}O_{30}$.

Установлено, что структурное родство оксидов со структурой перовскита и ТКВБ особенно перспективно для развития и углубления представлений о природе сегнетоэлектричества в окисных сегнетоэлектриках и поиска новых сегнетопьезоматериалов на основе многокомпонентных твердых растворов. На самом деле, открытие сегнетоэлектрических свойств в $PbNb_2O_6$ ($Pb_5Nb_{10}O_{30}$) и установление изоструктурности этого соединения с $K_6W_{10}O_{30}$ привело к началу интенсивных поисков новых соединений со структурой ТКВБ, среди которых были найдены сегнетоэлектрики с очень интересными электрооптическими и электрофизическими свойствами, такие как $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ и $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}$.

Показано, что из всех структурных типов эти структуры являются наиболее перспективными. Показано, что структурные фазовые переходы и электрофизические свойства сегнетоэлектрических оксидов соединений и систем твердых растворов типа перовскита и ТКВБ при высокой температуре, давлении и радиации не изучены.

Изучение таких соединений и твердых растворов, обладающих особыми сегнето-, антисегнето-, сегнетоэластическими свойствами является актуальным как с научной точки зрения – установление закономерностей, обусловленных их сложным строением, так и с практической – использование сопутствующих структурным неустойчивостям экстремальных свойств веществ определило **цель и основные задачи** данной диссертационной работы: оптимизация процессов изготовления соединений и систем твердых растворов, разработка научно

обоснованных способов и технологических регламентов их получения; установление кристаллохимических аспектов в формировании фазовых состояний при воздействии температуры, давления и радиации.

Вторая глава посвящена описанию технологии получения и методов исследований диэлектрической проницаемости и пьезохарактеристик, использованных в данной работе. Приведены методика определения плотности, исследования микроструктуры и рентгенографические исследования.

Эксперименты по энергодисперсионной рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 4.0 ГПа в температурном диапазоне 300-1050 К проведены с использованием гидравлического прессы высокого давления MAX80, установленного на канале F2.1 источника DORIS-III (HASYLAB, DESY, Гамбург, Германия).

Эксперименты по нейтронной дифракции в диапазоне внешних высоких давлений до 4 ГПа проводились на спектрометре ДН-12 импульсного высокопоточного реактора ИБР-2М (ЛНФ им. Франка, ОИЯИ, Дубна, Россия) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями.

Эксперименты по рентгеновской дифракции в диапазоне давлений 0-30 ГПа при комнатной температуре выполнялись на Extreme Conditions Beamline (ECB) на источнике синхротронного излучения 3-го поколения PETRA-III (DESY, Германия).

Спектры комбинационного рассеяния при комнатной температуре и давлениях до 30 ГПа были получены с помощью спектрометра LabRam (NeHe-лазер с длиной волны 632,8 нм, конфокальная щель 110 мкм, и x50 объектив).

Экспериментальные данные анализированы методом Ритвельда с использованием программы FullProf.

Изучение морфологии (размера зерен) керамических образцов составов $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ было проведено с использованием растрового электронного микроскопа (SEM)

TM3000 (Hitachi).. Изучение морфологии керамических образцов составов $Ba_{1,65}Sr_{3,35}Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ было проведено с использованием электронного микроскопа (SEM).

В третьей главе изучены структурные изменения в $NaNbO_3$ при высокой температуре и высоком давлении. Воздействие высокого давления вызывает уменьшение температур структурных переходов в фазы R, S, T(1), T(2), U с различными барическими коэффициентами. При высоком давлении $P = 2.0$ ГПа и комнатной температуре обнаружен фазовый переход в орторомбической фазе с изменением параметров решетки.

Спектры рамановского рассеяния света в диапазоне давлений 0 - 12 ГПа, включены 6 колебательных мод, (Рис.1) свидетельствуют о зависящих от давления фазовых превращениях в соответствии с рентгеновскими и нейтронными дифракционными измерениями в непосредственной близости от фазового перехода при давлении 2 ГПа. Найдены изменения в части спектров комбинационного рассеяния, соответствующий изгибу колебательной моды ν_1 (пик 221.3 cm^{-1}), интенсивность которой в диапазоне давлений 1.21 - 2.39 ГПа значительно уменьшается.

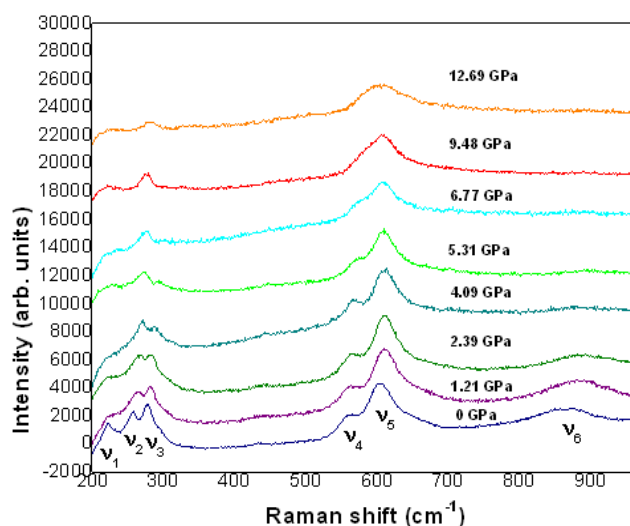


Рис. 1. Спектры рамановского рассеяния света в NaNbO_3 при различных давлениях и комнатной температуре.

Получены зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления и температуры, рассчитаны модули всестороннего сжатия и объемные коэффициенты теплового расширения для различных структурно-модулированных фаз ниобата натрия. Нейтронографическим методом определены координаты атомов для орторомбической фазы Р и ромбоэдрической фазы N.

Показано, что в PbTiO_3 который при нормальных условиях обладает тетрагональной симметрией с пространственной группой $P4mm$, высокое давление приводит к заметному уменьшению температуры перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической фазы в кубическую параэлектрическую фазу с пространственной группой $Pm\bar{3}m$, причем в области низких давлений барический коэффициент $dT_c/dP = -20(3)$ К/ГПа, а при давлениях $P > 2,5$ ГПа этот коэффициент увеличивается до $dT_c/dP = -113(5)$ К/ГПа. Это связано с изменением рода фазового перехода тетрагональный – кубический при высоком давлении с первого на второй, что подтверждается изменением характера поведения температурной зависимости спонтанного напряжения под высоким давлением. Получены зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления и температуры, рассчитаны модули всестороннего сжатия и коэффициенты температурного расширения для тетрагональной и кубической фазы титаната свинца.

Изучены изменения параметров элементарной ячейки при высоком давлении и температуре, и индуцированные давлением структурные фазовые переходы в сегнетоэлектрике $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$. Результаты работы показывают, что при нормальных условиях в Pb_2MgWO_6 наблюдается антисегнетоэлектрическая фаза, кристаллическая структура которой описывается орторомбической симметрией с пространственной группой $Pnma$. При температуре $T = 313$ К при нормальном давлении или при комнатной температуре и

при высоком давлении $P \sim 0.9$ ГПа наблюдается структурный фазовый переход в кубическую фазу с пространственной группой $Fm \bar{3} m$ (параэлектрическая фаза).

Получены температурные и барические зависимости параметров, объема элементарной ячейки и межатомных длин

Таблица 1.

Координаты атомов и межатомные расстояния в орторомбической $Pnma$ фазе ($T = 300$ К, $P = 0$ ГПа) и в кубической $Fm \bar{3} m$ фазе соединения Pb_2MgWO_6 ($T = 300$ К, $P = 1.3$ ГПа).

Орторомбическая фаза					
$Pnma$, $a = 11.387(5)$ Å, $b = 7.983(3)$ Å, $c = 5.632(2)$ Å					
Атом	x	y	z		
Pb	0.1376(9)	0.0003(1)	0.7850(8)		
Mg	0.3871(1)	0.2500(0)	0.7648(0)		
W	0.1316(2)	0.2500(0)	0.2249(1)		
O1	0.1173(6)	0.4920(0)	0.2464(3)		
O2	-0.0206(3)	0.2500(0)	-0.0097(2)		
O3	0.0103(6)	0.2500(0)	0.5359(7)		
O4	0.2485(1)	0.2500(0)	-0.0119(7)		
O5	0.2508(2)	0.2500(0)	0.4727(4)		
Межатомные расстояния (Å)					
Pb – O1	2.529(1)	Mg – O1	1.999(7)	W – O1	1.987(9)
Pb – O2	2.772(5)	Mg – O2	2.113(0)	W – O2	1.816(9)
Pb – O3	2.901(1)	Mg – O3	1.929(1)	W – O3	1.876(4)
Pb – O4	2.863(9)	Mg – O4	2.006(0)	W – O4	2.171(4)
Pb – O5	2.728(7)	Mg – O5	1.846(2)	W – O5	2.376(2)
Кубическая фаза					
$Fm \bar{3} m$, $a = 8.006(3)$ Å					
Атом	x	y	z		
Pb	0.2500(0)	0.2500(0)	0.2500(0)		
Mg	0.5000(0)	0.5000(0)	0.5000(0)		
W	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0000(0)		
O	0.2400(0)	0.0000(0)	0.0000(0)		
Межатомные расстояния (Å)					
Pb – O	2.128(9)	Mg – O	1.905(3)	W – O	2.067(1)

связи, рассчитаны коэффициенты теплового расширения и модули всестороннего сжатия для антисегнетоэлектрической и параэлектрической фаз Pb_2MgWO_6 (Таблица 1).

Показано, что в системе $PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3 - BiFeO_3$ имеет место ограниченное образование твердых растворов. Концентрационная зависимость температур Кюри проходит через минимум при $x = 0.1 BiFeO_3$.

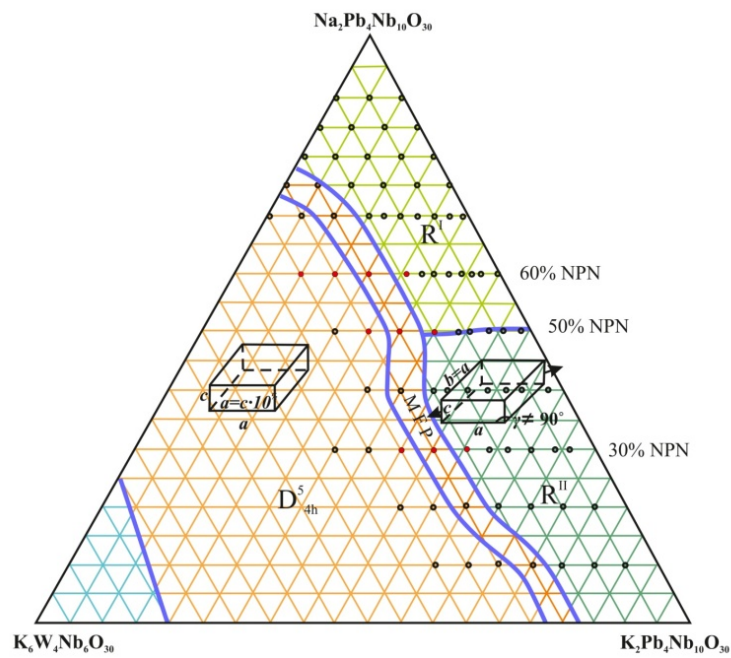
Исследовано влияние высокой температуры и высоких давлений на структурный фазовый переход в мультиферроике манганита висмута $BiMnO_3$, влияние барического эффекта на структурный фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в $BiMnO_3$. Полученные результаты показывают, что при нормальных условиях структура $BiMnO_3$ обладает моноклинной симметрией с пространственной группой $C2/c$ (сегнетоэлектрическая фаза). Повышение температуры до $T \sim 800$ К приводит к структурному фазовому переходу в орторомбическую фазу с пространственной группой $Pbnm$ (параэлектрическая фаза). При приложении высокого давления обнаружено уменьшение температуры Кюри с коэффициентом $dT/dP = -39(1)$ К/ГПа. Результаты указывают на существование еще одной фазы манганита висмута при высоком давлении $P \sim 7$ ГПа и температуре $T \sim 850$ К. Получены зависимости параметров и объема элементарной ячейки от давления и температуры для моноклинных и орторомбической фаз манганита висмута.

Изучение микроструктуры керамических образцов составов $Li_{1-x}Na_xNbO_3$ ($x = 0,2$ и $0,3$) показало значительные изменения в морфологии кристалла. Показано, что при $x=2$ мол.% средний размер зерна для $LiNbO_3$ уменьшается от $34.9 \mu m$ до $4.94 \mu m$. Дальнейшее увеличение концентрации натрия до 3 мол.% приводит к уменьшению среднего размера зерна до $3.19 \mu m$. Происходит изменение симметрии при замещении ионов лития ионами натрия из-за увеличения ионного радиуса ($R_{Li^+}=0.78 \text{ \AA}$; $R_{Na^+}= 0.98 \text{ \AA}$).

В четвертой главе приводятся полученные в данной работе результаты синтеза более чем 60 составов твердых растворов двойных и более чем 100 составов тройной системы твердых растворов ОСТКВБ, исследования структуры и электрофизических свойств. На рисунке 2. приведена фазовая диаграмма тройной системы твердых растворов $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ – $Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ – $K_6W_4Nb_6O_{30}$. Определены пределы растворимости, области морфотропных фазовых переходов (МФП) для всех исследованных твердых растворов. Исследовано влияние высокой температуры на кристаллическую структуру и фазовые переходы составов этой тройной системы. Определены температуры Кюри и характер сегнетоэлектрического фазового перехода для всех составов твердых растворов. Показано, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости отклоняется от закона Кюри –

Вейсса со степенным коэффициентом $\gamma = 1.21 \div 1.43$ для

Рис.2. Фазовая диаграмма тройной системы твердых растворов $\text{K}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30} - \text{Na}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30} - \text{K}_6\text{W}_4\text{Nb}_6\text{O}_{10}$ (Треугольник Гиббса).



составов твердых растворов и указывает на то, что фазовый переход существующих материалов высоко диффузионный, когда при изменении состава происходит коррелирование сегнетоэлектрических кластеров (Рис. 3.).

Керамика впервые синтезированной системы твердых растворов $(1-x) \text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30} - x \text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ является потенциальным материалом для использования в многослойных конденсаторах, сверхзвуковых исследованиях отображения и электромеханических преобразователях из-за превосходных электромеханических свойств.

Как видно из рисунка 4 значения температур Кюри изменяются в широком температурном интервале от 311 К до 850 К, при этом кривая концентрационной зависимости

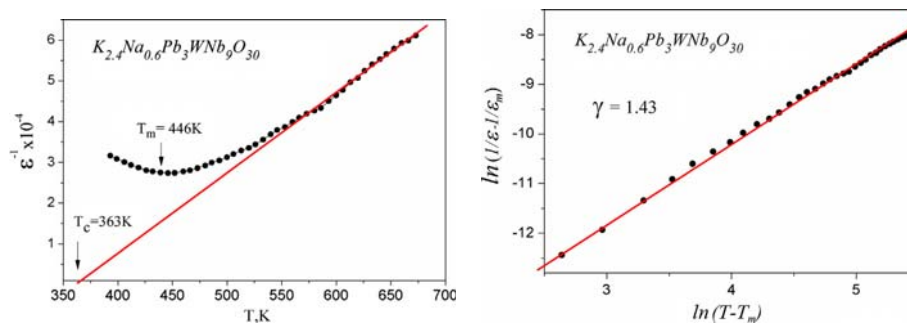


Рис.3. Температурная зависимость $(1/\epsilon)$ при 1 кГц для $K_{2.4}Na_{0.6}Pb_3WNB_9O_{30}$ - красная линия, относится к измененному закону Кюри – Вейсса, точки, соответствуют закону Кюри – Вейсса для нормального сегнетоэлектрика (слева).

Зависимость $\ln(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ от $\ln(T - T_m)$ в 1 кГц керамики $K_{2.4}Na_{0.6}Pb_3WNB_9O_{30}$. Точки - экспериментальные данные, сплошные линии - результаты линейной экстраполяции (справа).

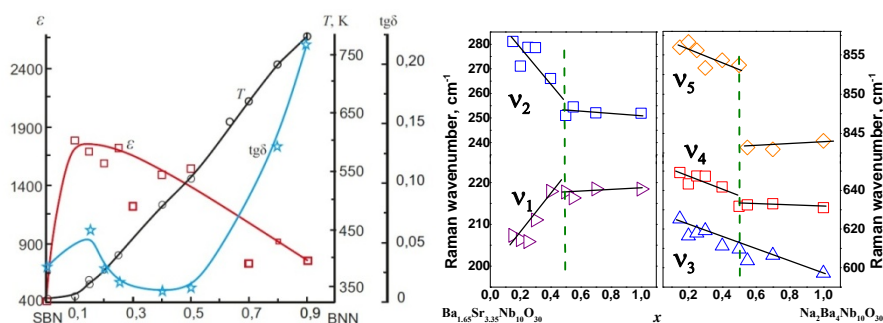


Рис.4. Концентрационная зависимость температур Кюри, максимумов диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (слева) и рамановских мод (справа) для твердых растворов $\text{Ba}_{1,65}\text{Sr}_{3,35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$

максимумов диэлектрической проницаемости проходит через максимум при минимальных значениях тангенса угла диэлектрических потерь. Из концентрационной зависимости рамановских мод для соединений $(1-x)\text{Ba}_{1,65}\text{Sr}_{3,35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - $x\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ следуют сильные изменения вибрационных мод ν_1 , ν_2 , ν_4 и ν_5 при уровне содержания натрия $x \approx 0.5$ и линейное уменьшение вибрационной моды ν_3 с ростом концентрации натрия, что полностью согласуется с данными по рентгеновской и нейтронной дифракции.

В исследованных системах выделены составы, представляющие практический интерес своим сочетанием электрофизических параметров для применения в преобразователях работающих при высоких температурах.

В пятой главе приведены результаты по исследованию влияния радиационного облучения на структурные и электрофизические характеристики твердых растворов со структурой перовскита $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ - BiFeO_3 и структурой ТКВБ $\text{Ba}_{1,65}\text{Sr}_{3,35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ - $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ $\text{K}_2\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ -

$\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$.

Таблица 2.

Значения пьезоэлектрических и диэлектрических параметров при различных дозах γ -облучения образцов ТР системы $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}-K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ при содержании $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ 10 (I), 20 (II) и 50 мол. % (III)

$\gamma \times 10^5$, Гр		$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$\text{tg}\delta$	K_p	d_{31} , пКл/Н	g_{31} , мВ м/Н	Q_M
1	I	2329	0.73	0.009	2.1	0.1	392
	II	1861	0.75	0.028	5.9	0.3	1575
	III	1068	0.28	0.059	9.1	1.0	696
4.5	I	2154	0.72	0.016	3.5	0.2	813
	II	2154	0.89	0.020	5.1	0.3	1361
	III	990	1.35	-	-	-	-
9	I	2363	0.70	0.018	4.1	0.2	546
	II	1985	0.53	0.038	8.2	0.5	948
	III	950	1.53	0.075	10.9	1.3	1561
90	I	2196	1.80	0.025	5.6	0.3	132
	II	1738	2.15	0.091	18.5	1.2	90
	III	947	2.65	0.074	10.8	1.3	505

Показано, что твердые растворы системы $(1-x)Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3-xBiFeO_3$ со структурой перовскита и твердые растворы системы $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}-xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ со структурой ТКВБ являются радиационно-стойкими до доз $D_\gamma \sim 11 \cdot 10^5$ Гр. Наблюдается улучшение пьезоэлектрических параметров (d_{31}, g_{31}, K_p, Q_M) при увеличении дозы γ -облучения до $9,3 \times 10^5$ Гр в твердых растворах системы $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}-K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ со структурой ТКВБ (Таблица 2).

Изучены изменения параметров элементарной ячейки $Ba_2SmFeNb_4O_{15}$, $Ba_2GdFeNb_4O_{15}$ кристаллов при высокой температуре и давлении. Построена $P-T$ фазовая диаграмма $Ba_2SmFeNb_4O_{15}$, $Ba_2GdFeNb_4O_{15}$. Исследовано влияние

высокой температуры и высоких давлений на структурный фазовый переход в $\text{Ba}_2\text{SmFeNb}_4\text{O}_{15}$; влияние барического эффекта на структурный фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в $\text{Ba}_2\text{GdFeNb}_4\text{O}_{15}$. Изучено радиационно-индуцированное дефектообразование и его влияние на фазовые переходы твердых растворов $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ и влияние концентрационного замещения на размерный фактор в твердых растворах сегнетоэлектриков $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

1. На основе анализа и обобщения известных экспериментальных данных уточнены условия существования и проведена классификация твердых растворов оксидов со структурой ТКВБ с общей формулой $A'_4 A''_2 A'''_4 B'_8 B''_2 O_{30}$. Показано существование соответствия между возможностью возникновения сегнетоэлектрического состояния в оксидах со структурой перовскита и способностью этих же ионов образовывать структуру ТКВБ. Фаза ТКВБ наблюдается во всех 3 типах систем твердых растворов: I. $A_5 - A_5$, $A_5 - A_6$, $A_5 - A_{10}$ II. $A_6 - A_6$, $A_6 - A_{10}$, III. $A_{10} - A_{10}$.

2. В NaNbO_3 при высоком давлении $P = 2.0$ ГПа и комнатной температуре обнаружен фазовый переход в антисегнетоэлектрической орторомбической фазе с изменением параметров решетки. Рассчитаны модули всестороннего сжатия и объемные коэффициенты теплового расширения для различных структурно-модулированных фаз ниобата натрия.

3. В PbTiO_3 установлено значительное уменьшение температуры структурного фазового перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической фазы в кубическую параэлектрическую фазу при давлениях $P \sim 2.5$ ГПа и изменение рода фазового перехода с первого на второй.

4. Установлено, что при воздействии высокого давления $P \sim 0.9$ ГПа при комнатной температуре в двойном перовските Pb_2MgWO_6 происходит структурный фазовый переход из

орторомбической антисегнетоэлектрической фазы симметрии $Pnma$ в кубическую параэлектрическую фазу симметрии $Fm\bar{3}m$. Получены температурные и барические зависимости параметров, объема элементарной ячейки и межатомных длин связи, рассчитаны коэффициенты теплового расширения и модули всестороннего сжатия для антисегнетоэлектрической и параэлектрической фаз Pb_2MgWO_6 .

5. Синтезированы составы твердых $(1-x)PbMg_{1/2}W_{1/2}O_3-xBiFeO_3$, где, $0.05 \leq x \leq 0.5$. Установлено, что составы твердых растворов кристаллизуются в структуре типа перовскита и в зависимости от x имеют разные искаженные фазы: при $x < 0.12$ орторомбическая (асэ) фаза; при $0.12 \leq x < 0.5$ псевдокубическая (сэ) фаза; при $x > 0.5$ ромбоэдрическая фаза. Построена фазовая диаграмма (x, T) позволившая выявить области существования разных фаз и области морфотропных переходов между ними.

6. В мультиферроике $BiMnO_3$ установлено существование нестабильных при воздействии высокого давления трех модификаций моноклинной фазы $C2/c$ с отличительными структурными параметрами. Обнаружен структурный фазовый переход в новую орторомбическую фазу $Imma$ при $P = 20$ ГПа. Показано, что повышение температуры до $T = 783$ К приводит к структурному фазовому переходу в орторомбическую фазу с пространственной группой $Pbnm$. При приложении высокого давления обнаружено уменьшение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода из моноклинной фазы $C2/c$ в орторомбическую фазу $Pnma$ с барическим коэффициентом $dT_c/dP = -56$ К/ГПа.

7. Установлено, что под воздействием высоких температур парафазы составов твердых растворов системы $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}-Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}-K_6W_4Nb_6O_{10}$ с тетрагональной (например, $K_5Pb_{0.8}Na_{0.2}W_{3.2}Nb_{6.8}O_{30}$) симметрией и ромбической симметрией (например, $K_{1.08}Pb_1Na_{3.92}W_{0.08}Nb_{9.92}O_{30}$) отличаются друг от друга. Показано, что тепловое расширение в парафазе состава с ромбической симметрией может происходить почти изотропно ($K_{1.2}Pb_{3.8}Na_1W_{0.2}Nb_{9.8}O_{30}$). Синтезированы составы с

электрофизическим параметрами ($T_k = 700\text{--}850\text{ K}$, $d_{31} = (25\text{--}95) \cdot 10^{-12}\text{ Кл/Н}$, $Q_M j = 300\text{--}800$; $\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0 = 350 - 1200$, $K_p = 0.02\div 0.42$), которые могут быть использованы в приборах для ультразвукового контроля (дефектоскопы, толщиномеры, и др.).

8. Установлено, что в составах твердых растворов системы $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}\text{--}Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}\text{--}K_6W_4Nb_6O_{10}$. диэлектрическая постоянная твердых растворов имеет широкие пики диэлектрического максимума, слабое дисперсионное диэлектрическое поведение в зависимости от частоты и имеет диффузионное поведение с широкими диэлектрическими

пиками. Значение коэффициента отклонения γ от закона Кюри-

Вейсса для твердых растворов варьируется от 1.21 до 1.43, что указывает на высокодиффузионный характер фазовых переходов в этих материалах.

9. Синтезирована система твердых растворов $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}\text{--}Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$. Значения температур Кюри изменяются в температурном интервале от 311 К до 850 К. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры отклоняется от закона Кюри-Вейсса со степенным коэффициентом $\gamma = 1.61 - 1.67$ для составов с $x \leq 40\%$ $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$, которые являются очень близкими к значениям для сегнетоэлектриков релаксоров. Для составов с $x > 40\%$ $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ значения $\gamma = 1.21\text{--}1.38$ являются очень близкими к значениям для сегнетоэлектриков с диффузионным фазовым переходом. Из концентрационной зависимости рамановских мод (КРС) для соединений $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}\text{--}Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ следуют существенные изменения вибрационных мод ν_1 , ν_2 , ν_4 и ν_5 , которые подтверждают структурные изменения при уровне содержания натрия $x \approx 0.5$. Таким образом, для этих кристаллов возможно синтезирование и исследование многофункциональных материалов, которые могут найти

применение в современных технологиях.

10. Установлено, что твердые растворы системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ со структурой перовскита и твердые растворы системы $\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{3.35}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ являются радиационно стойкими до доз $D_\gamma \sim 11 \cdot 10^5$ Гр. Показано, что при увеличении дозы γ -облучения до $9,3 \times 10^5$ Гр в твердых растворах системы $\text{K}_2\text{Sr}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}-\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ со структурой ТКВБ диэлектрические характеристики ($\epsilon_{33}^T / \epsilon_o$, $\text{tg}\delta$) уменьшаются, а пьезоэлектрические параметры (d_{31} , g_{31} , K_P , Q_M) возрастают. Это связано с образованием стабильных радиационных дефектов и эффективным перераспределением энергий γ -квантов по всему объему поликристаллической керамики.

11. Установлено, что в сегнетоэлектрике $\text{Ba}_4\text{Ln}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}$) со структурой ТКВБ, впервые исследованного при давлениях до 4.08 ГПа при комнатной температуре, для обоих составов наблюдаются сегнетоэлектрические фазы, кристаллическая структура которых описывается тетрагональной симметрией с пространственной группой $P4/mbm$. При высоком давлении $P \sim 1.8$ ГПа в $\text{Ba}_4\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ и $P \sim 2.2$ ГПа в $\text{Ba}_4\text{Gd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ при комнатной температуре наблюдаются структурные фазовые переходы в орторомбическую фазу с пространственной группой $Pba2$.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. I.N. Ismailzade, N.A. Eyubova, R.Z. Mehdiyeva et. al. Influence of Permanent Magnetic Field on the Phase Transitions in some Displasive Type Ferroelectric and Antiferroelectrics // Ferroelectrics, 1984, v.61, pp.1-8
2. R.U.Devlikanova, L.S.Arjanovskaya, R.Z. Mehdiyeva. The Solid Solution in the systems of $\text{K}_2\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ / The materials of III Union Conference of Phys.-Chem. Foundation technology of Ferroelectrics and related materials / Zvenigorod, october 1988, Nayka., pp.17-18

3. R.U.Devlikanova, O.A.Bunina, R.Z. Mehdiyeva. Isomorphism in the double solid solutions systems of the tetragonal tungsten bronze type / The materials of the Union Conference of Physics of the ferroelectrics, Rostov on Don, September, 1989, R/D, pp.77
4. P.Z. Мехтиева, В.С. Филиппев, Р.У. Девликанова, и др. Закономерности изоморфизма в двойных системах из коипонентов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы // Изв. АН СССР, Сер. Неорг. матер., 1991, Т.27, N.7, с.1483-1487
5. R.Z. Mehdiyeva, F.M.Salaev, V.S.Filipiev, R.N.Devlikanova. Investigation of the solid solutions in the system $K_2W_4Nb_{10}O_{30}$ - $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ - $Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$, // The materials of the International conference "Transparent ferroelectric ceramics: production, properties and applications", Latvia, 1991, pp.173-175
6. R.Z. Mehdiyeva, A.I. Mamedov. Dielectric and piezoelectric properties of the hot-pressed of TTB family ceramics / XXX annual meeting of the European high pressure research group at The Queen's University of Belfast, Northern Ireland, 30th August-3rd September 1993, pp.33
7. R.Z. Mehdiyeva, A.I. Mamedov. Optimization of some piezoelectric in the ferroelectric solid solutions (1-x) $Rb_2Pb_4Nb_{10}O_{30-x}K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ by irradiate γ -ray" / The materials of Republic Conference "Physica-93", Baku, Azerbaijan, 1993, pp.56
8. R.Z. Mehdiyeva, A.I. Mamedov. Dielectric and piezoelectric properties in the double systems of TTB Structure / Book of Abstracts, 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 8-12 September 1997, pp.103
9. R.Z. Mehdiyeva, A.I. Mamedov. Solid solutions in the system $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ - $Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ - $K_6N_4Nb_{10}O_{30}$ / Book of Abstracts, 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, 8-12 September 1997, pp.108
10. R.Z. Mehdiyeva, A.I. Mamedov. Ferroelectric materials with improve piezoelectric parameters by the system of solid

- solutions (1-x) $K_2Sr_4Nb_{10}O_{10-x}$ $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ / Materials of Conference "Fizika and Promishlennogi", Moskow, 2001, pp.224
11. P.З. Мехтиева. Влияние γ - облучения на пьезоэлектрические свойства твердых растворов системы (1-x) $K_2Sr_4Nb_{10}O_{10-x}$ $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ // Неорг.мат. Россия, Москва, 2002, Т.38, №8, сс.990-992
 12. R.Z. Mehdiyeva A.I. Mamedov. Hot-pressed ferroelectric ceramics of solid solutions of the system $Ba_{1,65}Sr_{3,35}Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ with TTB structures / International Joint Conference on the Applications of Ferroelectricity, 28 May - 1 June 2002, Nara, Japan, pp.53
 13. Л.А. Резниченко, Р.З. Мехтиева, Л.А. Шилкина, А.И.Мамедов. Мезоскопические неоднородности и гетерогенность в окрестности морфотропной области // АМЕА-ning Хəбərləri,fiz.-riyaz.və t.e. bōl., 2003, 5(1), s.53-57
 14. Л.А. Резниченко, Р.З. Мехтиева, А.И. Мамедов. Влияние дефектной подсистемы на формирование физических свойств ниобатных материалов // АМЕА-ning Хəбərləri,fiz.-riyaz.və t.e. bōl., 2003, 5(1), s.97-103.
 15. Р.З. Мехтиева, А.И. Мамедов. Электрофизические свойства твердых растворов соединений со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) / Междунар.симпозиум: Порядок, беспорядок и свойства оксидов, 8-11 сент. 2003, г.Сочи, Россия с.55
 16. R.Z .Mehdiyeva, A.I. Mamedov, I.B .Baykulov. Features of Dielectric Properties of Solid Solutions with Structure of Tetragonal Tungsten Bronze in Morphotropic Phase Transition Region / 2-nd Inter.Conf.on Tech.&Phys. Problems in Power Engineering., Tabriz-Iran, 6-8 Sept. 2004, pp.373-376
 17. R.Z. Mehdiyeva, A.I. Mamedov, I.B. Baykulov. Effect of Gamma Irradiation on the system $Ba_{1,65}Sr_{3,35}Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ Solid solutions with TTB structure / The 3-rd Eurasian conf. Nuclear Science And its Application. Tashkent, Uzbekistan, 5-8 Oct. 2004, pp.305

18. Р.З. Мехтиева, А.И. Мамедов. Улучшение воспроизводимости электрофизических характеристик ниобатов щелочных металлов путем направленного изменения дефектности твердых растворов / Труды Ю. межд. н-т. конф., посв. 70-л. Ак.А.Ш. Мехтиева, 20-23 дек. 2004, pp.12
19. Р.З.Мехтиева, А.И.Мамедов, И.Б.Байкулов, Ф.А.Кадимова. Рентгенографическое исследование фазовых переходов в системе твердых растворов $K_6W_4Nb_{10}O_{30}$ - $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ - $Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ / Beynalxalq kofrans «Fizika-2005», Bakı, Azərbaican, 7-9 iyun 2005, s.9
20. Р.З. Мехтиева, А.И. Мамедов, И.Б. Байкулов, Ф.А.Кадимова. Деформационные дефекты в бинарных системах твердых растворов на основе ниобата натрия / Труды 5-й межд. н-тех. конф. Микроэл. преобразователи и приборы на их основе, Баку-Сумгаит, 5-8 дек. 2005г, с.120-123
21. Р.З. Мехтиева, А.И. Мамедов, И.Б. Байкулов, Б.А. Байкулов. Использование измерительных приборов прошлого поколения для построения компьютеризированных измерительных систем / Труды 5-й межд. н-тех. конф. Микроэл. преобразователи и приборы на их основе, Баку-Сумгаит, 5-8 дек. 2005г., с.240-242.
22. Р.З. Мехтиева, I. Mamedov, Mir-Hasan Seyidov, et. al. X-ray study of phase transitions in the system of solid solutions $K_6W_4Nb_{10}O_{30}$ - $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ - $Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67, 2006, pp.2623-2627
23. Р.З. Мехтиева А.И. Мамедов, Н.Н. Гаджиева. ИК-спектроскопические исследования γ -облученных твердых растворов $(1-x)Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ - $xBiFeO_3$ / Сборник трудов, Дагестан, Махачкала, 12-15 сентября 2007, с.295-298
24. R.Z. Mehdiyeva, A.I. Mamedov, F.A.Kadimova, S.G. Djabarov. Influence of γ -irradiation on dielectric properties of $Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ - $BiFeO_3$ solid solutions / Eurasian conf. Nuclear Science And its Application, Kazakhstan, Almaty, 2007 June.4-7, pp.179-180
25. Р.З.Мехтиева, А.И.Мамедов, Н.Н.Гаджиева. Исследования γ -

- облученных твердых растворов $(1-x) \text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3-x\text{BiFeO}_3$ // АМЕА Fizika, 2009, XIII, №5, s.50-51
26. Р.З.Мехтиева, А.И.Мамедов, И.Б.Байкулов, Б.А.Байкулов. Компьютеризация электрофизических измерений и исследований // АМЕА-nın Xəbərləri, fiz.-riyaz.və t.e. böl., 2009, №2, s.112-116
 27. А.И.Мамедов, Р.З. Мехтиева, С.Г.Джабаров. Изучение параметров решетки PbTiO_3 при высоких температурах и высоком давлении // Azərbaycan Milli Aviasiya Akademiyası, Elmi əsərləri, 2010, 12, №4, s.14-18
 28. С.Г.Джабаров, Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов, Р.З. Мехтиева и др. Влияние высокого давления на переход сегнетоэлектрик – параэлектрик в PbTiO_3 // ФТТ, 2011, том 53, вып. 11, с.2185-2189
 29. Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов, С.Г.Джабаров, Р.З. Мехтиева и др. Исследование влияния высоких давлений на структурный фазовый переход в сегнетоэлектрике PbTiO_3 / XV научная конференция молодых учёных и специалистов ОИЯИ, 14-19 февраля 2011, Дубна, с.265-268
 30. Д.П.Козленко, С.Г.Джабаров, Р.З. Мехтиева и др. Структурные изменения в NaNbO_3 при высокой температуре // Fizika, XVII, №4, 2011, с.8-11
 31. Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов, Р.З.Мехтиева и др. Индуцированное давлением изменение характера фазового перехода в титанате свинца: структурные аспекты // Электронная обработка материалов, 2012, том 48, вып. 1, с.83-87
 32. Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов, Р.З.Мехтиева и др. Влияние высокого давления на фазовый переход антисегнетоэлектрик -сегнетоэлектрик в ниобате натрия // АМЕА Xəbərləri, fizika-riyaziyyat və texniki elmlər bölməsi, XXXII, №2, 2012, с.31–35
 33. Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов, Р.З. Мехдиева и др. Структурные исследования Р-Т фазовой диаграммы ниобата

- натрия // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, №6, с.90-96
34. Р.З. Мехдиева. Структурные и электрофизические свойства твердых растворов оксидов со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы // Вестник Бакинского Университета, серия физико-математических наук, №2, 2012, s.111–123
 35. Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов, Р.З. Мехдиева, С.Г.Джабаров и др. Влияние высокого давления и температуры на кристаллическую структуру манганита висмута BiMnO_3 // Вестник Бакинского Университета, серия физико-математических наук, №2, 2012, s.101–110
 36. Д.П.Козленко, С.Е. Кичанов, Р.З. Мехдиева и др. Исследование влияния высоких давлений на структурные фазовые переходы в BiMnO_3 / Конф. Синхротр. и нейтрон. исследования наносистем, июнь 2012, Дубна. с.51-53
 37. Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов, Р.З.Мехтиева и др. Влияние высокого давления на фазовый переход антисегнетоэлектрик - сегнетоэлектрик в ниобата натрия // АМЕА Хəбərləri, fizika-riyaziyyat və texniki elmlər bölməsi, XXXII, №2, 2012, с.31–35.
 38. Ə.İ.Məmmədov, R.Z.Mehdiyeva, D.P.Kozlenko, S.H.Cabarov, R.E.Hüseynov, Yüksək təzyiqlərdə natrium niobatın antiseqnetoelektrik- seqnetoelektrik faza keçidinin struktur aspektləri // Milli Aviasiya Akademiyası, Elmi məcmualəri, 2013, C.15, №2. s.17-20
 39. Д.П.Козленко, С.Е.Кичанов, С.Г.Джабаров, Р.З. Мехтиева и др., Структурные изменения в $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ при высоком давлении и температуре // Труды XVII науч.конф.молад.уч. и спец. К 100-летию В.П.Джеллепова, 2013, с.216-218
 40. Ə.İ.Məmmədov, D.P.Kozlenko, R.Z.Mehdiyeva, S.H.Cabarov. Yüksək təzyiqlərdə $\text{PbMg}_{1/2}\text{W}_{1/2}\text{O}_3$ -in kristal quruluşunun tədqiqi / АМЕА Fizika, XIX, №2, section Az, 2013, с.61-64
 41. Р.З. Мехдиева, Д.П. Козленко, С.Г. Джабаров, и др., Исследование структурных аспектов фазового перехода антисегнетоэлектрик–параэлектрик в двойном перовските

- Pb_2MgWO_6 при высоких давлениях и температурах // ФТТ, 2014, том 56, вып.4. с.735-740
42. S.H. Jabarov, A.V. Trukhanov, R.Z. Mehdiyeva, et al., Effect of concentration substitution on the size factor in $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ solid solutions // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, v.8, №6, 2014, pp.1198-1200
 43. S.H. Jabarov, S.E. Kichanov, R.Z. Mehdiyeva et al. The pressure effect on crystal structure of complex ferroelectrics $\text{Ba}_4\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ and $\text{Ba}_4\text{Gd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ // Zeitschrift für Kristallographie, 15 July 2014, 229 (11), pp. 731-734
 44. S. Jabarov, A. Mammadov, B. Savenko, S. Kichanov, D. Kozlenko, R. Mehdiyeva, High pressure effect on crystal structure of antiferroelectric NaNbO_3 / International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", 24-27 June 2014, Dubna, pp.39
 45. S.H. Jabarov, S.E. Kichanov, R.Z. Mehdiyeva, et al., Crystal structure of multiferroics $\text{Ba}_4\text{Sm}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ and $\text{Ba}_4\text{Gd}_2\text{Fe}_2\text{Nb}_8\text{O}_{30}$ at high pressure / 19th International Conference Ternary and Multinary Compounds, 1-5 September 2014, Niigata, pp.186
 46. R.Z. Mehdiyeva, A.I. Mammadov, S.H. Jabarov, et al. Dielectric and ferroelectric properties of $\text{K}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{Na}_2\text{Pb}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ – $\text{K}_6\text{W}_4\text{Nb}_6\text{O}_{30}$ across morphotropic phase region // Journal of Alloys and Compounds 645, 2015, pp.496-503
 47. Р.З. Мехдиева, А.И. Маммадов, С.Г. Джабаров, Р.Э.Гусейнов, Исследования диэлектрических свойств новых твердых растворов сегнетоэлектриков со структурой ТВБ / Актуальные Проблемы Пьезоэлектр. Приборостроения, Институт Высоких Технологий и Пьезотехники ЮФУ, Сентябрь 2015, Р/Дону, с.7-9
 48. D.P. Kozlenko, N.T. Dang, R.Z. Mehdiyeva et al, Competing magnetic and structural states in multiferroic YMn_2O_5 at high pressure // Physical Review B 92, 2015, pp. 134409 (1-7)

49. N.O. Golosova, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, R.Z. Mehdiyeva et al., Structural, Magnetic and Vibrational Properties of Multiferroic GaFeO₃ at High Pressure / International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2", 11-15 October 2015, Dubna, pp.71
50. S.H.Cabarov, A.V.Trukhanov, R.Z. Mehdiyeva et al, XRD, DTA and TGA investigations of the BaFe_{12-x}Al_xO₁₉(x=0.3, 0.9 and 1.2) solid solutions // Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications v.9, №3-4, 2015, pp.111-113
51. N.O. Golosova, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, R.Z. Mehdiyeva, et al, Structural, magnetic and vibrational properties of multiferroic GaFeO₃ at high pressure // Journal of Alloys and Compounds, 2016, v.684, 2016, pp.352-358
52. А.В. Труханов, Н.Т. Данг, С.В. Труханов, Р.З. Мехдиева и др., Кристаллическая структура, магнитные свойства и спектры рамановского рассеяния света твердых растворов BaFe_{12-x}Al_xO₁₉ // ФТТ, 2016, том 58, вып. 5. с.961-965
53. R.Z. Mehdiyeva. Novel Ferroelectric Ceramics (1-x) Ba_{1,65}Sr_{3,35}Nb₁₀O₃₀ – x Ba₄Na₂Nb₁₀O₃₀ with Potassium Tungsten - Bronze Structure / 20th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC 20), 05-09 Sept. 2016, Leopoldina, Halle, Germany. p.12
54. N.T. Dang, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, S.G. Jabarov, A. I. Mammadov, R.Z. Mekhtieva, T.L. Phan, V.G. Smotrakov, V.V. Eremkin, B.N. Savenko. Revealing the Formation Mechanism and Effect of Pressure on the Magnetic Order of Multiferroic BiMn₂O₅ Through Neutron Powder Diffraction // Journal of Electronic Materials, June 2017, Vol.46, Issue 6, pp.3373–3380
55. Rafiga Z.Mehdiyeva, Ali I. Mammadov, Ramiz E. Huseynov, Sabina Kafarova, Tuba Çoskun, MirHasan Yu. Seyidov. Preparation, structure analysis and dielectric characteristics of the novel ferroelectric ceramics (1-x)Sr_{3,35}Ba_{1,65}Nb₁₀O₃₀ (SBN) - (x) Ba₄Na₂Nb₁₀O₃₀ (BNN) with potassium tungsten - bronze

**PEROVSKİT VƏ TETRAQONAL KALIUM-VOLFRAM
BÜRÜNCÜ TIPLI SEQNETOELEKTRİK OKSIDLƏRİNİN
QURULUŞU VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ
TEMPERATUR, TƏZYİQ VƏ RADİASIYANIN TƏSİRİ**

XÜLASƏ

Dissertasiya işi, perovskit və tetraqonal kaliyum-bürünc tipli seqnetoelektrik oksidlərinin quruluş və elektrofiziki xassələrinin öyrənilməsinə həsr edilmişdir. Xüsusi seqnero-, antiseqneto-, seqnetoelastik xassələrə malik olan belə birləşmələrin və bərk məhlulların öyrənilməsi, seqnetoelektrik oksidlərdə seqnetoelektrikliyin təbiətinin dərinlən təsəvvür etmək və inkişafı üçün perspektivlidir. $A'_4 A''_2 A'''_4 B'_8 B''_2 O_{30}$ ümumi formullu TVKB quruluşlu oksidlərin bərk məhlullarının təsnifatı aparılmışdır. $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ – $Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30}$ – $K_6W_4Nb_6O_{10}$ üçqat sistemi və ikiqat sistemlərinin bərk məhlulları sintez edilmiş və tədqiq edilmişdir. TVKB quruluşlu $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}$ - $xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ bərk məhlullarının sistemi ilk dəfə sintez edilmişdir. Ortorombik quruluş hüdudunda qəfəs parametrlərinin saxlanılması ilə $NaNbO_3$ -da 2 GPa-da, Pb_2MgWO_6 ikiqat perovskitdə $P = 0.9$ GPa yüksək təzyiğin təsirində quruluş faza keçidi aşkar edilmişdir, onlar üçün temperatur və təzyiq əmsalları hesablanmışdır. $K_{1.36}Na_{1.2}Pb_{3.44}W_{0.56}Nb_{9.44}O_{30}$ tərkibinin Küri temperaturu yaxınlığında dielektrik sabitinin ($\epsilon \sim 9700$) yüksək qiyməti alınmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, perovskit quruluşlu $(1-x)Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3$ - $xBiFeO_3$ sistemlərinin bərk məhlullarının və TKVB quruluşlu $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30}$ - $Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ sistemləri $D_\gamma \sim 11 \cdot 10^5$ Gr dozaya qədər radiasiya dayanıqlıdır.

**THE INFLUENCE OF TEMPERATURE, PRESSURE AND
RADIATION ON THE STRUCTURE AND
ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF FERROELECTRIC
OXIDES WITH THE STRUCTURES OF THE TYPE OF
PEROVSKITE AND TETRAGONAL POTASSIUM-
TUNGSTEN BRONZE**

SUMMARY

This work is dedicated to the study of the structure and electrical properties of ferroelectric perovskite-type oxide and tetragonal potassium tungsten bronze under the influence of temperature, pressure and radiation. The study of such compounds and solid solutions with special ferroelectric, anti-ferroelectric, ferroelectrical-elastic properties is particularly promising for evolution and deepening the conception about the nature of ferroelectricity in a ferroelectric oxide and the search for new ferroelectric materials. The carried out systematic of solid oxide solutions with the structure of the general formula TPTB. Synthesized and studied compounds in binary systems and solid solutions in the ternary system $K_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - Na_2Pb_4Nb_{10}O_{30} - K_6W_4Nb_6O_{10}$. For the first time a system was synthesized of solid solutions $(1-x)Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30} - xBa_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ with the structure of TPTB. Discovered a structural phase transition in the range of (ASE) is an orthorhombic structure with lattice parameters of preservation at a pressure of 2 GPa $NaNbO_3$ and double perovskite Pb_2MgWO_6 at an exposed pressurization of $P = 0.9$ GPa for their intended baric and temperature coefficients. A high dielectric constant ($\epsilon \sim 9700$) at 1kHz near the Curie temperature of the composition $K_{1.36}Na_{1.2}Pb_{3.44}W_{0.56}Nb_{9.44}O_{30}$; It was found that the solid solutions of the system $(1-x)Pb(Mg_{1/2}W_{1/2})O_3 - xBiFeO_3$ perovskite and $Ba_{1.65}Sr_{3.35}Nb_{10}O_{30} - Ba_4Na_2Nb_{10}O_{30}$ system with the structure of TPTB are resistant to radiation up to doses $D_g \sim 11 \cdot 10^5$ Gy.

Tiraj 100. Format 60×84 ¹/₁₆

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının mətbəəsi
H. Cavid 115

RƏFİQƏ ZABİL QIZI MEHDİYEVA

**PEROVSKİT VƏ TETRAQONAL KALİUM-VOLFRAM
BÜRÜNCÜ TIPLI SEQNETOELEKTRİK OKSİDLƏRİNİN
QURULUŞU VƏ ELEKTROFİZİKİ XASSƏLƏRİNƏ
TEMPERATUR, TƏZYİQ VƏ RADİASİYANIN TƏSİRİ**

2223.01 – Kristalloqrafiya. Kristallar fizikası
2211.01 – Bərk cisim fizikası

**Fizika üzrə elmlər doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın**

A V T O R E F E R A T I

BAKİ - 2017