

PEROVSKİTƏBƏNZƏR LAYLI $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ BİRLƏŞMƏSİNDƏ YÜKSƏK TƏZYİQLƏRDƏ VİBRASIYA MODALARININ TƏTQIQI

A.G. ASADOV^{1,2}, A.İ. MAMMADOV¹, D.P. KOZLENKO², S.E. KİÇANOV²,
R.Z. MEHDİYEVA¹, E.V. LUKİN², O.N. LİS², R.E. HÜSEYNOV¹,
E.R. HÜSEYNOVA¹, X.İ. ƏHMƏDOV¹

¹ Institute of Physics, Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan,
131, H. Javid ave., Baku, AZ 1073

² Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, 141980 Dubna, Russia.
asifasadov@jinr.ru (99412)5372292

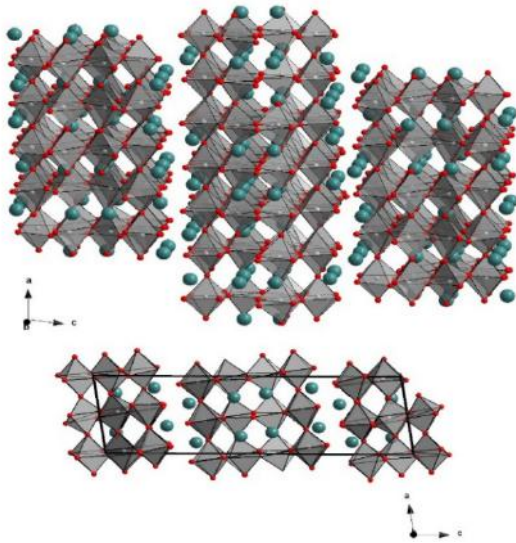
Perovskitəbənzər laylı $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ birləşməsinin vibrasiya spektrlərinə yüksək təzyiğin təsiri Raman spektroskopiyasından istifadə etməklə 30.0 GPa-a qədər təzyiqlərdə tədqiq edilmişdir. P~19.0 GPa-da əsas monoklinik $P2_1(C_2^2)$ fazadan monoklinik $P2(C_2^1)$ struktur faza keçidi müşahidə edilmişdir. TiO_6 oktaedrinin əhəmiyyətli fırlanması üçün təzyiqliq tətbiqinin rolu, atomlararası məsafələrin dəyişməsi və Nd atomlarının yerdəyişməsi müzakirə edilmişdir.

Açar sözlər: faza keçidləri, kiçik bucaq altında səpilmə, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ birləşməsinin kristal strukturu, Raman səpilməsi.

PACs: 81.15.-z; 81.15.Rs; 81.20.Fw; 81.40.Tv; 68.37.Hu; 68.55-

Giriş

Ümumi formulu $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ olan laylı perovskitəbənzər (PL) materiallar piezoelektrik xassələri [1] və müasir texnologiyalarda müxtəlif tətbiqləri sayəsində [2] böyük marağa səbəb olur. Yüksək Kuri (T_c) temperaturları və dielektrik nüfuzluğu (ϵ) onları digər ferroelektriklərdən fərqli edir. Bununla yanaşı, PL birləşmələrində müqavimət ölçmələri aşağı temperaturalarda yüksək anizotrop keçiricilik göstərir [3], bu da bu materialları temperaturla idarə olunan metal-yarımqeçirici keçidləri ilə müşahidə olunan kvazi-bir-ölçülü metallara çevirir [4]. Əlavə olaraq, ətraf mühitin çirkləndiricilərinin parçalanmasında və sudan hidrogenin ayrılmasında fotokatalizator olaraq, fotokatalitik fəaliyyəti artırmaq üçün istifadə edilir. [5-7].



Şəkil 1. $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ birləşməsinin a və c oxu istiqamətləri üzrə kristalloqrafik təsvir sxemi.

B_2O_7 ferroelektriklərinin kristal quruluşu oksigenlə zəngin boşluqlarla ayrılmış struktur təbəqələri əmələ gətirən eyni bucaqlı küncələrdə göstərilən BO_6

oktaedrləri və 12 koordinasiyalı A kationları ilə göstərilir (şəkil 1). Məlumdur ki, PL materiallarında spontan polarizasiya nadir torpaq ionlarının a oxuna perpendikulyar yerdəyişmələri, həmçinin TiO_6 oktaedrlərinin b kristalloqrafik oxu ətrafında fırlanmaları ilə müəyyən edilir [10]. $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin yüksək temperatur tədqiqatlarında ilkin $P2_1(C_2^2)$ -dən ortorombik $Cma2_1(C^{12}_{2v})$ fazasına struktur faza keçidinin müşahidə edilməsi göstərilir ki, yeni faza, nadir torpaq ionlarının mövqələrinin bir qədər dəyişməsi, həmçinin TiO_6 oktaedrinin təhrif edilməsi və əyilməsi ilə fərqlənir [11]. Qeyd olunur ki, PL birləşmələrinin kristal strukturunda nadir torpaq ionlarının oktaedral əhatəsi və struktur düzülüşü onların elektrik və dielektrik xassələrində mühüm rol oynayır [12]. Demək olar ki, yüksək təzyiqlərin birbaşa üsul olaraq atomlararası məsafələrin və bucaqların tənzimlənməsi PL birləşmələrinin fiziki xassələrinə təsiri ətraflı öyrənilmişdir. Beləliklə, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də ~16.8 GPa təzyiqdə baş verən faza keçidinin izahı verilmiş və monoklinik $P2(C_2^1)$ fazasına izostruktur faza keçidinin baş verməsi göstərilmişdir [11,13]. Yüksək təzyiqliq fazası TiO_6 oktaedrinin əyilməsi və nadir torpaq ionlarının struktur təbəqələrinin yenidən nizalanması hesabına ilkin ferroelektrik fazanın pozulması ilə müəyyən edilir. PL ferroelektrikləri arasında $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ birləşməsində nadir torpaq ionlarının $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ilə müqayisədə daha kiçik ion radiusuna malik olması və bu səbəbdən daha yüksək struktur pozğunluğu ilə xarakterizə olunduğundan, onun ferroelektrik xassələrində daha xüsusi azalmasını gözləmək olar [14]. $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ PL birləşməsinin struktur və vibrasiya xassələrinə yüksək təzyiğin təsiri başa düşmək üçün biz 0-30,0 GPa təzyiqliq diapazonunda Raman spektroskopiyaya üsulundan da istifadə edərək ətraflı tədqiqatlar apardıq.

Experiment

$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ birləşməsinin nümunələrinin sintezi üçün minerallaşma - polimerləşmə kompleks üsulundan istifadə edilmişdir. İlkin komponentlər kimi tetra-butil titanat ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), etilen qlikol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), limon

turşusu ($C_6H_8O_7$) və niobid nitrat ($Nd(NO_3)_3 \times 6H_2O$) istifadə edilmişdir. Qarışıq prekursor məhlulu, artıq sərbəst su buxarlanana və öz-özünə alovlanana qədər qızdırılaraq konsentrə edilmişdir. Kristallığı artırmaq üçün hazırlanmış nümunələri mufel sobasında 3 saat ərzində $1000^\circ C$ -də qızdırılmışdır. İlk rentgen analizi $Nd_2Ti_2O_7$ -nin saf monoklinik PL fazasını göstərir. Bundan əlavə, $Nd_2Ti_2O_7$ birləşməsinin kristal quruluşu neytron difraksiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Ölçmələr DN-6 difraktometri [16] ilə IBR-2 yüksək axınlı impulsu reaktorda (FLNP JINR, Dubna, Rusiya) aparılmışdır. Əldə edilmiş kristal quruluş parametrləri sıralanmışdır və qəfəs parametrləri $a=7,763(4)\text{Å}$, $b=5,503(2)\text{Å}$, $c=25,962(3)\text{Å}$ və $\beta=98,412(2)^\circ$ son zamanlar tapılanlarla yaxşı uyğunlaşdırılmışdır [17].

Raman spektrləri ətraf mühitin temperaturunda, 1atm- 30,8 GPa-a qədər təzyiqdə He-Ne lazerindən yayılan 633 nm dalğa uzunluqlu ilə Confotec® Duo spektrometrindən (SOL instruments GmbH, Augsburg, Almaniya), 1800 dərəcədən, 10 μm dəlik, diapazon 20cm^{-1} - 1100cm^{-1} və x20 obyektivdən istifadə edilərək toplanmışdır. Raman spektrlərinin spektral ayırdetmə qabiliyyəti $2,5\text{cm}^{-1}$ - $3,2\text{cm}^{-1}$ -dir.

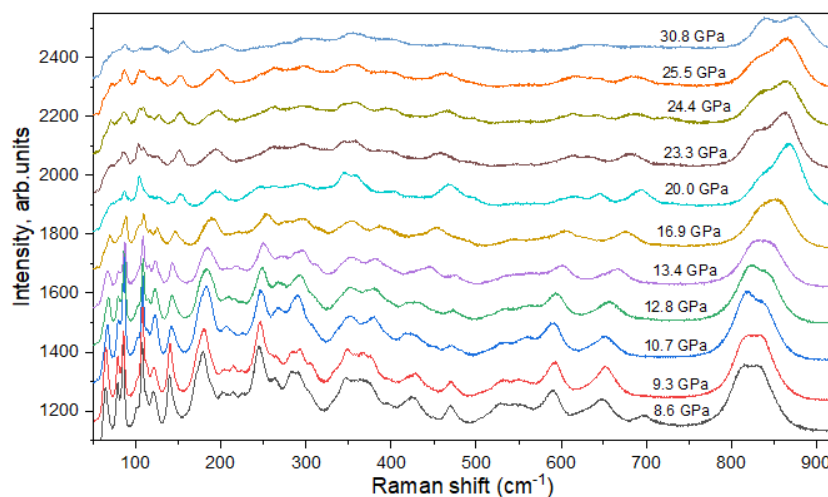
Yüksək təzyiq təcrübələrində Boehler-Almax Plate tipli almaz anvil qəfəsi istifadə edilmişdir. 200 μm -lik kuletləri olan almazlar istifadə edilmişdir.

Nümunə, təxminən 30 μm qalınlığı olan Re gasgetdə hazırlanmış 100 μm diametrli dəliyə yüklənmişdir. Təzyiq metanol-etanol (4:1) qarışıq mühitində yaqut flüoresensiya texnikasından istifadə etməklə ölçülmüşdür [19].

Təzyiq ölçmələrində Almaz Anvil Qəfəsində (DAC) nümunənin yanında təzyiçölçən kimi yaqut çiplərindən istifadə etdik. Mikroskopik müşahidələr zamanı yaqut çipləri DAC-da yaqut çiplərini vizual olaraq təyin etməyə imkan verən gücləndirilmiş parlaqlıq göstərdi. İlk şərtlərdə ($P \approx 1\text{ atm}$, $T =$ ətraf mühitin temperaturu) yaqut kristal üçün əsas Raman rejimi təxminən 694,24 nm-dir. Sonra bu Raman rejiminin dəyişməsinə təhlil edərək, Shen et. al. [20] tərəfindən göstərilən tənliklə hesabladıq.

Müzakirə

$Nd_2Ti_2O_7$ birləşməsinin seçilmiş təzyiqlərdə ölçülən Raman spektrləri şəkil 2-də göstərilmişdir. Göründüyü kimi, ətraf mühit şəraitində əldə edilmiş Raman spektrləri ümumiyyətlə $La_2Ti_2O_7$ birləşməsi üçün son zamanlar müşahidə edilən spektrlərinə bənzəyir. $P2_1(C_2^2)$ - in monoklinik kristal quruluşu üçün simmetriya, qrup nəzəriyyəsi 132 Raman-aktiv modasını göstərir [12].



Şəkil 2. Raman spektrləri (a) və $Nd_2Ti_2O_7$ -nin genişləndirilmiş hissələri (b və c) 0,9 GPa-dan 30,8 GPa-a qədər təzyiqdə və otaq temperaturunda. Təcrübə 633 nm He -Ne lazeri ilə 20cm^{-1} - 1100cm^{-1} diapazonda aparılmışdır.

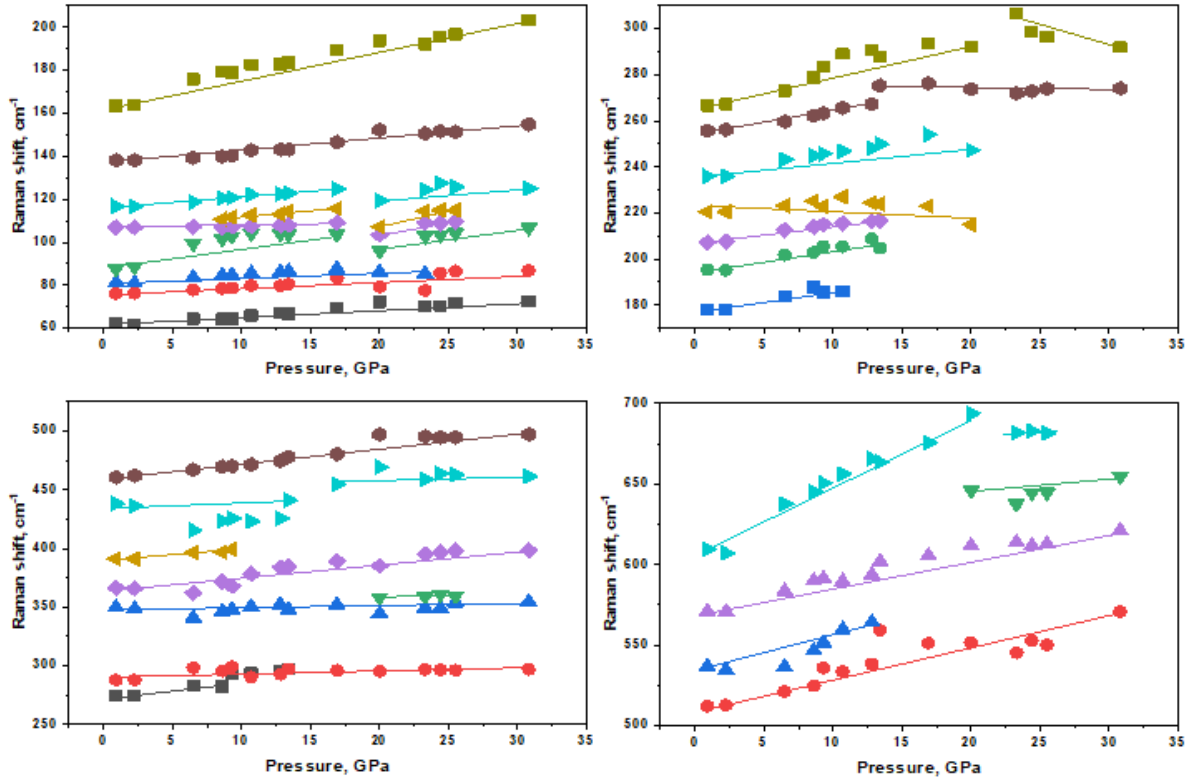
Faza keçidinin baş verdiyi təzyiqdən aşağı təzyiqlərdə $P < 19,2\text{ GPa}$, müşahidə olunan dalğa ədədinin artması baş verir. Vibrasiya modalarının təzyiqdən asılılıqları .şəkil 3-də göstərilmişdir. Bu kontekstdə, $61,9\text{cm}^{-1}$ - $459,7\text{cm}^{-1}$ arasında dalğa ədədi diapazonunu əhatə edən Raman modaları Nd-O qarşılıqlı təsirlərinin qəfəs vibrasiyalarına aid olaraq təyin edilmişdir.

Eynilə, $459,7\text{cm}^{-1}$ - $571,3\text{cm}^{-1}$ arasında olan vibrasiya modaları TiO_6 oktaedr vibrasiyalarına aid edilmiş, dalğa ədədi diapazonu $788,6\text{cm}^{-1}$ - $814,6\text{cm}^{-1}$ arasında olanlar isə TiO_6 vibrasiyalarına aid edilmişdir. Raman vibrasiya modaları tərəfindən müşahidə edilən təzyiqlə bağlı dəyişikliklər tətbiq olunan təzyiq yüksəldikcə artırılmış Raman sürüşmələrinə nəzərəcarpacaq

meyl göstərir. Nd-O atomlarının vibrasiyalarının müxtəlif növlərinə uyğun $196,2\text{cm}^{-1}$, $205,0\text{cm}^{-1}$, $221,0\text{cm}^{-1}$, $255,6\text{cm}^{-1}$, $289,0\text{cm}^{-1}$, $321,0\text{cm}^{-1}$ və $350,9\text{cm}^{-1}$ dalğa uzunluqlarında olan vibrasiya modalarının ya tamam yoxa çıxmasına və ya da modaların intensivliyinin yoxa çıxması və ya fonun itirilməsinə gətirir. Raman vibrasiya modalarında müşahidə edilən zəifləmənin atomların [22], xüsusən də TiO_6 oktaedri ilə əhatə olunmuş Nd_1 , Nd_2 , Nd_7 və Nd_8 kimi qeyd olunanların fəza quruluşuna aid edilə biləcəyi düşünülür. Yüksək təzyiq şəraitində bu oktaedral vahidlərin pozulması baş verir, Bu Nd-O əlaqələrinin uzunluğunun azalmasına gətirib çıxarır və bununla da vibrasi-

yanın yayılmasına mane olur. Bu fərqli modalar, müvafiq ədəbiyyatda göstərilirdi kimi, Nd atomlarının koordinasiya ədədlərindəki dəyişikliklərlə izah oluna bilər [23]. Bu isə $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ birləşməsində güman edilən faza keçidinin davamlı xarakterinin göstəricisi ola bilər [11]. Bəzi əlavə Raman modalarının yer alması aşağı simmetriyalı monoklinik fazaya keçidin göstəricisi ola bilər, bu da rentgen analizlərinin nəticələri ilə təsdiqlənir. Yüksək təzyiqli əmsalları və Qrüneisen parametrləri $162,7 \text{ sm}^{-1}$, $365,0 \text{ sm}^{-1}$, $512,6 \text{ sm}^{-1}$ və $571,3 \text{ sm}^{-1}$ əlaqə modaları mənfidir və onlar qeyri-anizotropik Nd – O əlaqələri və TiO_6 vibrasiyaları deformasiyanı əks

etdirən kifayət qədər fərqli qiymətlərə malikdirlər. Bu kontekstdə, yüksək təzyiqli mühitdə, əvvəlcədən mövcud olan monoklinik struktur konfigurasiyadan yeni bir fazanın əmələ gəlməsi ilə izah edilə bilər. Bu yaranan fazada TiO_6 oktaedrlərinin məruz qaldığı nəzərəçarpaq bucaq təhrifi, Nd_3 , Nd_4 , Nd_5 və Nd_6 atomlarının c oxu istiqaməti boyunca baş verdiyi yerdəyişmə ilə birlikdə Nd-O əlaqəsinin uzanması ilə nəticələnir. Bu nəticəyə uzanma bu əlaqələrlə bağlı enerjini əhəmiyyətli dərəcədə gücləndirir və nəticədə Raman sürüşmələrinin aşağı spektral rejimində nəzərəçarpaq dərəcədə zəifləməsinə səbəb olur.



Şəkil 3. $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin vibrasiya modalarının təzyiqdən asılılıqları və onların xətti interpolyasiyası. Kəsik xətlər struktur faza keçidinə uyğun gələn təzyiqli $P = 19,2 \text{ GPa}$ ifadə edir. Bütün məlumat nöqtələri xüsusi təzyiqdə unikal Raman rejimini təmsil edir və xətti funksiya ilə təchiz edilmişdir.

Kristal quruluşun artan pozğunluğu $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də ferroelektrik xassələrinin azalmasına səbəb ola bilər. Yüksək təzyiqlərdə təqribən $\sim 800,0 \text{ sm}^{-1}$ -də yerləşən dublet daxilində intensivliyin nəzərəçarpaq dərəcədə yenidən paylanması müşahidə edilir. Bu nəzərə çarpan fenomen, əvvəlki işdə [26] göstərilirdi kimi, təhrif olunmuş TiO_6 oktaedrlərinin simmetriyası ilə edilə bilər. Tədqiqat zamanı aşkar edilmiş Raman spektrlərindəki dəyişikliklərin $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin ilkin aşağı təzyiqli fazasında özünü göstərən struktur qeyri-sabitliyini əks etdirə bilər və bununla da bu birləşmədə ferroelektrikliyinin yaranmasının qarşısını ala bilər [11]. Raman vibrasiyalı modalarının alınma rejimlərinin təyin edilməsində son tədqiqatlar bir neçə əsas modaları müvəffəqiyyətlə müəyyən etmişdir [26-29]. Xüsusilə, RE-O sistemi daxilində S. Jiang et al. [29] $106,6 \text{ sm}^{-1}$ (Nd-O, Eg əyilməsi), $196,2 \text{ sm}^{-1}$ (Nd-O, A1g əyilməsi) tezliklərində mühüm vibrasiya modaları müəyyən etmişlər. Eynilə, Ti-O sistemi üçün bir neçə diqqətə cəlb

edən vibrasiya modaları göstərilir. Bunlara $137,5 \text{ sm}^{-1}$ (O-Ti-O, B1g asimmetrik əyilmə), $236,0 \text{ sm}^{-1}$ ($A_{2u} + E_u$, Multifonon prosesi), $390,7 \text{ sm}^{-1}$ (Nd-O məsələn, uzanma), $459,7 \text{ sm}^{-1}$ (O-Ti-O, məsələn, asimmetrik əyilmə), $512,6 \text{ sm}^{-1}$ ($A_{1g} + B_{1g}$), $610,8 \text{ sm}^{-1}$ (A_{1g} , O-Ti-O simmetrik uzanma) və $814,6 \text{ sm}^{-1}$ (B_{2g} , O-TiO asimmetrik uzanma) tezliklərdə modalar daxildir.

Nəticə

Hesablama məlumatları birmənalı şəkildə göstərir ki, ətraf mühit şəraitində kristal quruluşu $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 44 atomdan ibarət vahid hüceyrə malik olan $P2_1 (C_2^2)$ monoklinik fazaya uyğundur. Nəticələrimiz göstərir ki, yüksək təzyiqlin tətbiqi ($P=19,2 \text{ GPa}$) laylı perovskitəbənzər birləşmə c -də ilkin $P2_1 (C_2^2)$ simmetriyasından $P2 (C_1^2)$ simmetriyası ilə yeni monoklinik fazanın əmələ gəlməsinə səbəb olur. 1 atm-dən 30,8 GPa-a qədər təzyiqli diapazonunda atomlararası məsafələrin tədricən

qısıldılması $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ vahid hüceyrəsində ikinci də-rəcəli faza keçidinin baş verməsinə səbəb olur. Raman vibrasiya modalarının təhlili göstərir ki, yüksək təzyiq-də baş verən faza keçidi üçün yalnız $P_2 (C_1^2)$ fəza qrupu təxmin edilir. Bundan əlavə, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin təzyiqdən asılı vibrasiya modaları tədqiq edilməsi faza keçidinə dair mühüm anlayışların ortaya çıxmasına səbəb oldu. Müəyyən dalğa diapazonlarını əhatə edən Raman mo-daları Nd-O qarşılıqlı təsirlərinin qəfəs vibrasiyaları, TiO_6 oktaedr vibrasiyaları və Ti-O uzanma vibrasiyala-rı kimi müəyyən edilmişdir. Yüksək təzyiq vibrasiya modalarında dəyişiklikləri ifadə edən Raman sürüşmə-lərinin artmasına səbəb oldu. Xüsusilə, Nd-O atom müxtəlif vibrasiyalarına uyğun gələn müəyyən vibra-siya modaları, ehtimal ki, Nd-O əlaqə uzunluqlarına təsir edən TiO_6 oktaedrdəki pozğunluqlar səbəbindən artan təzyiq altında yox olub və ya intensivliyini itirib.

Əksinə, $P = 20.0$ GPa olduqda müəyyən dalğa ədədlə-rində yeni vibrasiya modalarının yaranmasına, Nd atomlarının koordinasiya ədədlərində dəyişikliklərə və davamlı faza keçidinə işarə edir. Mənfi Grüneisen pa-rametrlərinin görünməsi, yeni modaların formalaşması və piklərin yox olması, TiO_6 oktaedrdə əyilmə və Nd-O əlaqələrinin uzanmasına səbəb olan yeni fazanın əmələ gəlməsi ilə əlaqələndirildi.

Bu struktur qeyri-sabitliyi $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də ferro-elektrik vəziyyətin yaranmasının qarşısını ala bilər, bu da kristal strukturunda artan pozğunluq səbəbindən sı-xılmış ferroelektrik vəziyyətlə əlaqəlidir. Faza keçi-dindən əvvəl və sonra sıxılma parametrlərindəki fərqlər c oxu boyunca sıxılmanın a və b oxları ilə müqayisədə daha əhəmiyyətli olduğunu göstərir. $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ üçün he-sablanmış toplu modulu əvvəl və sonra müvafiq olaraq $B_0 = 191,6(3)$ GPa və $B_0 = 202,2(3)$ GPa-dır.

- [1] J. L'opez-P'erez, J. T'niguez, Ab initio study of proper topological ferroelectricity in layered perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, Phys. Rev. B Condens. Matter. Mater. Phys. 84 (2011), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075121>.
- [2] N. Yamamoto, K. Yagi, G. Honjo, M. Kimura, T. Kawamura. New phases of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ found by Electron microscopy and diffraction, J. Phys. Soc. Jpn. 48 (2013) 185–191, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.48.185>.
- [3] W.S. Kim, S.M. Ha, J.K. Yang, H.H. Park. Ferroelectric-Gate Field Effect Transistors Using $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Si}$ Structures 398–399, 2001, pp. 663–667, [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01333-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01333-5).
- [4] Z. Gao, L. Yi, L. Chengjia, M. Yongjun, X. Yuanhua, F. Leiming, H. Qiang, L. Yan, L. Gaomin, Y. Jia, H. Hongliang, H. Duanwei. Origin of the phase change from pyrochlore to perovskite-like layered structure and a new lead-free ferroelectric, Mater. Sci. (2017). <https://arxiv.org/abs/1703.01016>.
- [5] H. Yan, H. Ning, Y. Kan, P. Wang, M.J. Reece. Piezoelectric ceramics with super-high piezoelectric ceramics with super-high curie points, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2270–2275, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x>.
- [6] Y. Li, G. Chen, H. Zang, Z. Li, J. Sun. Electronic Structure and Photocatalytic Properties of $\text{ABi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ (A=Ca, Sr, Ba) 181, 2008, pp. 2653–2659, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.05.020>.
- [7] D.W. Hwang, H.G. Kim, J.S. Lee, J. Kim, W. Li, S.H. Oh. Photocatalytic Hydrogen Production from Water over M-Doped $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (M = Cr, Fe) under Visible Light Irradiation ($\lambda > 420$ nm) 106, 2004, pp. 2093–2102, <https://doi.org/10.1021/jp0493226>.
- [8] G. Herrera, J. Jim'enez-Mier, E. Chavira. Layered-structural monoclinic-orthorhombic perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ to orthorhombic LaTiO_3 phase transition and their microstructure characterization, Mater. Charact. 89, 2014, 13–22, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.12.013>.
- [9] N. Ishizawa, K. Ninomiya, T. Sakakura, J. Wang. Redetermination of $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: a non-centrosymmetric structure with perovskite-type slabs, Acta Crystallogr. 69 (2013) i19, <https://doi.org/10.1107/S1600536813005497>.
- [10] F.X. Zhang, J. Lian, U. Becker, R.C. Ewing, L.M. Wang, Hu Jingzhu, S.K. Saxena. Structural change of layered perovskite $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at high pressures, J. Solid State Chem. 180 (2007) 571–576, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.11.022>.
- [11] S.J. Patwe, V. Katari, N.P. Salke, S.K. Deshpande, R. Rao, M.K. Gupta, R. Mittal, S. N. Achary, A.K. Tyagi. Structural and electrical properties of layered perovskite type $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$: experimental and theoretical investigations, J. Mater. Chem. C 3, 2015, 4570–4584, <https://doi.org/10.1039/C5TC00242G>.
- [12] A.G. Asadov, D.P. Kozlenko, A. Mammadov, R. Mehdiyeva, S.E. Kichanov, E. V. Lukin, O.N. Lis, A.V. Rutkauskas. A structural phase transition in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at high pressure, Phys. B Condens. Matter 655, 2023, 414753, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414753>.
- [13] E. Bruyer, A. Sayede. Density functional calculations of the structural, electronic, and ferroelectric properties of high- k titanate $\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{Re}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (re=LaRe=La and Nd), J. Appl. Phys. 108, 2010, 053705, <https://doi.org/10.1063/1.3459891>.
- [14] M.M. Milanova, M. Kakihana, M. Arima, M. Yashima, M. Yoshimura. A simple solution route to the synthesis of pure $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ at 700–800°C by polymerized complex method, J. Alloys Compd. 242, 1996, 6–10, [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(96\)02323-7](https://doi.org/10.1016/0925-8388(96)02323-7).
- [15] D. Kozlenko, S. Kichanov, E. Lukin, B. Savenko. The DN-6 neutron diffractometer for high-pressure research at half a Megabar scale, Crystals 8, 2018, 331, <https://doi.org/10.3390/cryst8080331>.

- [16] K. Scheunemann, Hk. Müller-Buschbaum. Zur Kristallstruktur von Nd₂Ti₂O₇, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1975, 2261–2263, [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80723-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80723-8).
- [17] J. Rodriguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Physica B 192, 1993, 55, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I).
- [18] J.C. Chervin, B. Canny, M. Mancinelli. Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells, High Pressure Res. 21, 2006, 305–314, <https://doi.org/10.1080/08957950108202589>.
- [19] N.O. Golosova, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, E.V. Lukin, A.V. Rutkauskas, K. V. Glazyrin, B.N. Savenko. Magnetic and structural properties of Fe-doped layered cobaltite TbBaCo_{1.9}Fe_{0.09}O_{5.5} at high pressures, J. Magn. Mater. 494, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165801>, 165801.
- [20] G. Shen, Y. Wang, A. Dewaele, C. Wu, D.E. Fratanduono, J. Eggert, S. Klotz, K. F. Dziubek, P. Loubeyre, O.V. Fatyanov, P.D. Asimow, T. Mashimo, R.M.M. Wentzcovitch. Toward an International Practical Pressure Scale: A Proposal for an IPPS Ruby Gauge (IPPS-Ruby2020) 40, 2020, pp. 299–314, <https://doi.org/10.1080/08957959.2020.1791107>.
- [21] R. Jeanloz. Universal equation of state, Phys. Rev. B 38, 1988, 805, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.805>.
- [22] A. Segura, R. Cuscó, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Cassabois, B. Gil, L. Artús, High-pressure softening of the out-of-plane A_{2u}(transverse-optic) mode of hexagonal boron nitride induced by dynamical buckling, J. Phys. Chem. C 123, 2019, 17491–17497, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04582>.
- [23] H. Man, A. Ghasemi, M. Adnani, M.A. Siegler, E. Anber, Y. Li, C.L. Chien, M. Taheri, C.W. Chu, C.L. Broholm, S.M. Koochpayeh. Quantum paramagnetism in a non-Kramers rare-earth oxide: monoclinic Pr₂Ti₂O₇, Mater. Sci., 2022, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2211.06758>.
- [24] N.A. Abdullaev. Grüneisen parameters for layered crystals, Phys. Solid State 43, 2001, 727–731, <https://doi.org/10.1134/1.1366002>.
- [25] P.S. Peercy, B. Morosin. Pressure and temperature dependences of the Raman-active phonons in SnO₂, Phys. Rev. B 7, 1973, 2779, <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.2779>.
- [26] F.X. Zhang, M. Lang, J.M. Zhang, Z.Q. Cheng, Z.X. Liu, J. Lian, R.C. Ewing. Phase transition and abnormal compressibility of lanthanide silicate with the apatite structure, Phys. Rev. B 85, 2012, 214116, <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.214116>.
- [27] I. Lukačević, S.K. Gupta, P.K. Jha, D. Kirin. Lattice dynamics and Raman spectrum of rutile TiO₂: the role of soft phonon modes in pressure induced phase transition, Mater. Chem. Phys. 137, 2012, 282–289, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.022>.
- [28] Y. Zhang, C.X. Harris, P. Wallenmeyer, J. Murowchick, X. Chen. Asymmetric lattice vibration characteristics of rutile TiO₂ as revealed by laser power dependent Raman, Spectroscopy 117, 2013, 24015–24022, <https://doi.org/10.1021/jp406948e>.
- [29] S. Jiang, J. Liu, L. Bai, X. Li, Y. Li, S. He, S. Yan, D. Liang, Anomalous Compression Behaviour in Nd₂O₃ Studied by X-ray Diffraction and Raman Spectroscopy 8, 2018, <https://doi.org/10.1063/1.5018020>, 025019.

A.G. Asadov, A.İ. Mammadov, D.P. Kozlenko, S.E. Kiçanov,
R.Z. Mehdiyeva, E.V. Lukin, O.N. Lis, R.E. Huseynov, E.R. Huseynova

STUDY OF VIBRATION MODES AT HIGH PRESSURES IN LAYERED PEROVSKITE-LIKE Nd₂Ti₂O₇

The vibrational properties of a layered Nd₂Ti₂O₇ have been studied by means Raman spectroscopy at pressures up to 30 GPa. The gradual structural phase transition from the initial monoclinic $P2_1$ (C_2^2) phase to the monoclinic $P2$ (C_1^2) phase was observed at $P \sim 19$ GPa. The role of pressure application as a trigger for a significant rotation of the TiO₆ octahedra, alterations in interatomic distances, and the displacement of Nd atoms were discussed.