

## PEROVSKİTƏBƏNZƏR LAYLI $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ BİRLƏŞMƏSİNDƏ YÜKSƏK TƏZYİQLƏRDƏ FAZA KEÇİDLƏRİ

A.G. ASADOV<sup>1,2</sup>, A.İ. MAMMADOV<sup>1</sup>, D.P. KOZLENKO<sup>2</sup>, S.E. KİCHANOV<sup>2</sup>,  
R.Z. MEHDİYEVA<sup>1</sup>, E.V. LUKİN<sup>2</sup>, O.N. LİS<sup>2</sup>, A.V. RUTKAUSKAS<sup>2</sup>,  
E.R. HÜSEYNOVA<sup>1</sup>, X.İ. ƏHMƏDOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Physics, Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan,  
131, H. Javid ave., Baku, AZ 1143*

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

Perovskitəbənzər laylı  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin kristal strukturuna və vibrasiya spektrlərinə yüksək təzyiğin təsiri rentgen şüalarının difraksiyası və Raman spektroskopiyasından istifadə etməklə 30 GPa-a qədər təzyiqlərdə tədqiq edilmişdir. Birləşmənin kristal quruluşu otaq temperaturunda və ətraf mühit təzyiqində neytron difraksiyasının köməyi ilə ölçüldü.  $P=17,3$  GPa-da  $P2_1$  simmetriyasının ilkin monoklinik fazasından  $P2$  simmetriyasının monoklinik fazasına faza keçidi müşahidə edilmişdir.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də təzyiğin yaratdığı faza keçidləri vahid hüceyrə parametrlərinin təzyiqdən asılılıqlarında, eləcə də vibrasiya rejimlərində anomalialarla müşayiət olunur. Şəbəkə parametrlərinin, vahid hüceyrə həcmnin və vibrasiya tezliklərinin barik asılılıqları əldə edilmişdir;  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin ilkin və təzyiqlə bağlı fazaları üçün bulk modulları hesablanmışdır.

Açar sözlər: Faza keçidləri, kiçik bucaq altında səpilmə,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin kristal strukturuna, Raman səpilməsi.  
PACs: 81.15.-z; 81.15.Rs; 81.20.Fw; 81.40.Tv; 68.37.Hu; 68.55-

### GİRİŞ

Nadir torpaq elementlərinin titanitləri mühəndislik və texnoloji cihazlarda geniş tətbiqi sayəsində elmi ictimaiyyətin marağına səbəb olur [1-4]. Bilinən dielektrik, ferroelektrik və piezoelektrik xassələri bu materialları kimya və material istehsalı, avtomobil və elektrik enerjisi sənayesində sensorlar və aktuatorlar üçün perspektivli edir [4,5]. Bundan əlavə, laylı titanitlərin yanacaq elementləri və enerjiyə çevrilmə texnologiyaları üçün material kimi istifadə perspektivləri var [6].

$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  kimi ümumi düsturu  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  olan kompleks ferroelektrik materiallar, Kürü temperaturlarının həddindən artıq yüksək olması səbəbindən yaxşı tanınır [5]. Maraqlıdır ki, nadir torpaq elementləri olan titanatlar nadir torpaq elementlərinin kation radiusundan asılı olaraq üç struktur tipə malikdirlər bunlar [1]: Flüorit, piroxlor və perovskitəbənzər laylı strukturlardır [7].  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Lu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  və  $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  titanatlar piroxlorlar olduğu halda,  $A = \text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  ionları olan  $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  sistemləri [1-3, 8-10] qeyri-mərkəzli monosimmetrik olmayan mürəkkəb perovskitəbənzər laylı struktur əmələ gətirir [11].  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin bu struktur növü son dərəcə yüksək Kürü nöqtəsi  $T_c = 1461^\circ\text{C}$  olan ferroelektrik vəziyyətə malikdir [12].  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin düzülüşü və onların qarşılıqlı orientasiyası kristal quruluşu ferroelektrik olan maddələrdə əhəmiyyətli rol oynayır [13]. Perovskitəbənzər laylı birləşmələrin piezoelektrik xassələri xüsusilə,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  və analoji titanatlarda ferroelektriklik halının sabitliyi sintez şəraitinin dəyişməsi [14] və ya yüksək temperaturun və ya təzyiğin təsiri [15] nəticəsində yaranan kristal struktur dəyişikliklərindən asılıdır [9]. Son dövrdə  $773\text{ K}$  temperaturda [8]  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin  $\text{Cmc}2_1$  fazasına faza keçidi bildirilmişdir bu keçiddə La atomlarının qarşılıqlı yerdəyişmələri və  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin fırlanmaları [12] və bundan əlavə,  $1773\text{ K}$  daha yüksək temperaturda Cm

cm fəza qrupu ilə ortoromb fazaya faza keçidi müşahidə edilmişdir [3, 8, 16]. Maraqlıdır ki, bu faza keçidlərinin təkamülü  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  titanatlarının kimyəvi sintezinin xüsusiyyətlərindən çox asılıdır [14].

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsində temperaturun yaratdığı struktur faza keçidləri kifayət qədər təfərrüatlı şəkildə öyrənilsə də, bu materialın kristal strukturuna yüksək təzyiğin təsiri hələ də az araşdırılmışdır [8, 16]. Əvvəllər  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də təzyiqlə induksiya olunan faza keçidi  $16,7\text{ GPa}$ -da aşkar edilmişdi [9]. Müəyyən edilmişdir ki,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin yüksək təzyiqlə  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin ayılməsinin modifikasiyası ilə müşayiət olunur və bu ilkin monoklinik fazanın simmetriyasının dəyişməsi ilə nəticələnmə bilər [2].  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  laylı ferroelektrik materialın kristal quruluşunun təzyiğin yaratdığı faza keçidi üzərində təkamülünü daha ətraflı öyrənmək üçün biz  $30\text{ GPa}$ -a qədər təzyiqlərdə rentgen şüalarının difraksiyası və Raman spektroskopiyası təcrübələrini həyata keçirdik. Bundan əlavə, ətraf mühit şəraitində  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin kristal quruluşunun xarakterizə edilməsi üçün neytron difraksiya üsulundan istifadə edilmişdir.

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nümunəsinin sintezi üçün əvvəllər təsvir edilmiş kimi minerallaşma polimerləşən kompleks metoddan istifadə edilmişdir [17]. İlkin komponentlər kimi tetrabutil 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 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) və lantan nitrat ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ) istifadə edilmişdir [14]. Qeyd etmək lazımdır ki, sintez proseduru zamanı titan mənbəyinin seçilməsi  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin başqa bir ortoromb  $\text{Pna}2_1$  fazasının yaranmasına səbəb ola bilər [14].

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin ətraf mühit şəraitində kristal quruluşu neytron difraksiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir ki, bu da yüngül oksigen atomlarının koordinatlarını rentgen şüaları ilə müqayisədə xeyli dəqiqliklə təyin etməyə imkan verir. Ölçmələr DN-6 difraktometri ilə IBR-2 yüksək axınlı impulsu reaktorda (FLNP JINR, Dubna, Rusiya) aparılmışdır [18]. Difraksiya nümunələri

$2\theta=90^\circ$ . səpilmə bucağında toplanmışdır.  $\lambda = 2 \text{ \AA}$ -da spektrometrin ayırdetmə qabiliyyəti bu bucaq üçün  $\Delta d/d = 0,022$ -dir. Məlumat toplama vaxtı 20 dəqiqə ilə məhdudlaşdırılıb və nümunə həcmi təxminən  $5 \text{ mm}^3$  hesablanıb. Neytron difraksiya məlumatları FullProf proqramından istifadə etməklə Rietveld metodu ilə təhlil edilmişdir [19].

Yüksək təzyiqli rentgen difraksiya təcrübələri SAXS/WAXS Xeuss 3.0 sistemindən (XENOCs, Qrenobl, Fransa) istifadə edilməklə hazırlanmışdır. Dalğa uzunluğu  $\lambda = 0,71078 \text{ \AA}$  olan Mo Ka X-şüaları GeniX3D mənbəyi tərəfindən yaradılmışdır. Rentgen şüalarının difraksiya nümunələri Dectris Eiger 2R 1M detektorundan istifadə etməklə toplanmışdır.

Raman spektrləri He-Ne lazerindən yayılan 633 nm dalğa uzunluqlu, 100  $\mu\text{m}$  konfokal çuxurlu və x50 obyektiv ilə LabRAM HR spektrometridən (Horiba Gr, Lyon, Fransa) istifadə edərək toplanılıb.

Ətraf mühitin temperaturu və 30 GPa-a qədər təzyiqlərdə rentgen şüalarının difraksiyası və Raman spektroskopiyası ölçmələrində Almax Plate tipli almaz anvil qəfəsindən istifadə edilmişdir. 250  $\mu\text{m}$ -lik kuletləri olan almazlardan istifadə edilmişdir. Nümunə təxminən 50  $\mu\text{m}$  qalınlıq üçün nəzərdə tutulmuş Re gasgetdə hazırlanmış 150  $\mu\text{m}$  diametrlili dəliyə yüklənmişdir. Təzyiq yaqut flüoresensiya texnikası ilə müəyyən edilmişdir [20].

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin ətraf mühit şəraitində ölçülən neytron difraksiya sxemi şəkil 1-də göstərilmişdir. Neytron difraksiya məlumatlarının təsviri üçün əvvəllər təklif edilmiş [9] monoklinik P21, P2, Pm, P2/m və ortoromb Cmc21 struktur modelləri yoxlanılmışdır. Gözlənilməli kimi [5], P21 fəza qrupu ilə verilmiş struktur model eksperimental məlumatların ən yaxşı şəkildə təsvirini təmin edir. Tədqiq olunan  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  nümunəsində əlavə defekt fazaları aşkar edilməmişdir.

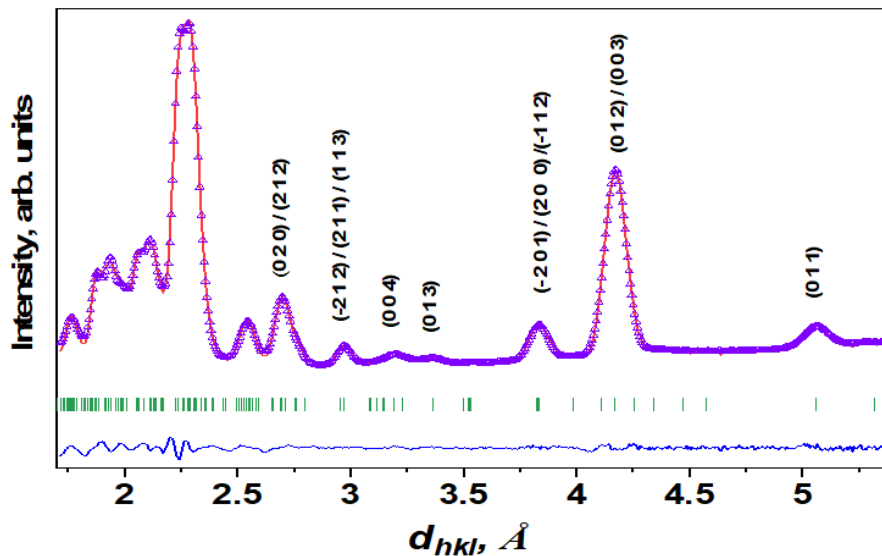
$a = 7,752(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,510(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,962(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 98,7(2)^\circ$  qəfəs parametrlərinin hesablanmış qiymətləri ədəbiyyatla tam uyğunlaşmışdır [12]. Struktur parametrlərin əldə edilmiş məlumatları Cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

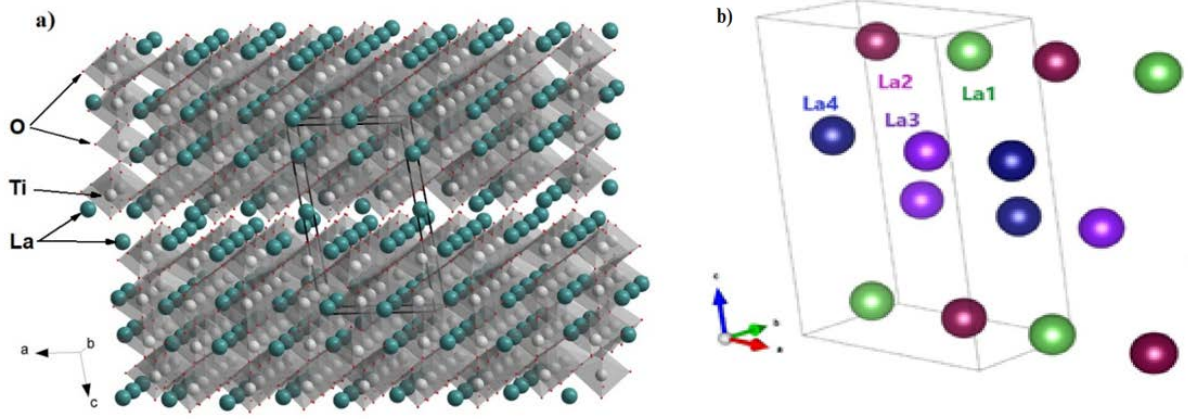
Neytron difraksiyası məlumatlarına əsasən  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin monoklinik fazasının atom koordinatları.

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

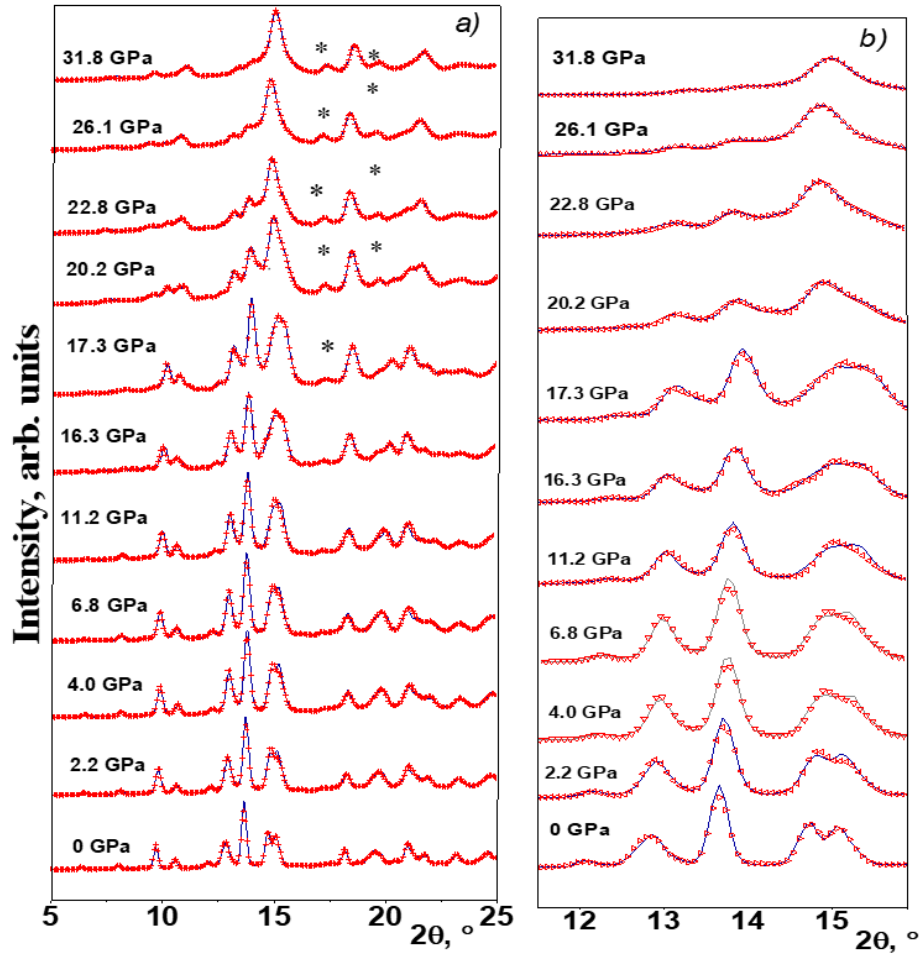
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  və nadir torpaq ionlarının mövqelərinin ilkin monoklinik fazasının sxematik kristal quruluşu müvafiq olaraq şəkil 2a və 2b-də göstərilmişdir.



Şəkil 1. Ətraf mühit şəraitində ölçülən və Rietveld üsulu ilə dəqiqləşdirilmiş  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin neytron difraksiya nümunələri. Eksperimental nöqtələr, hesablanmış profilər və fərq əyrisi göstərilir. Gənələr P21 fəza qrupu ilə monoklinik fazaya uyğun gələn difraksiya zirvələrinin hesablanmış mövqelərini təmsil edir. Bir neçə difraksiya zirvəsinin göstəriciləri verilmişdir.



Şəkil 2. a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  birləşməsinin monoklinik P21 kristal quruluşunun sxematik təsviri. Lantan, titan və oksigen atomları işarələnmişdir. b)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin kristal strukturundan lantan ionlarının düzülüşü. Kristaloqrafik oxların istiqaməti göstərilmişdir.



Şəkil 3. a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin seçilmiş təzyiqlərdə və ətraf mühitin temperaturunda ölçülən rentgen şüalarının difraksiya nümunələri. b) Seçilmiş təzyiqlərdə və ətraf mühitin temperaturunda ölçülən  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  rentgen şüalarının difraksiya nümunələrinin böyüdülmüş bölgəsi. Eksperimental nöqtələr və hesablanmış profillər göstərilir. '\*' işarələri yüksək təzyiq hüceyrəsinin Renum gasgetinin əlavə zirvələrini göstərir.

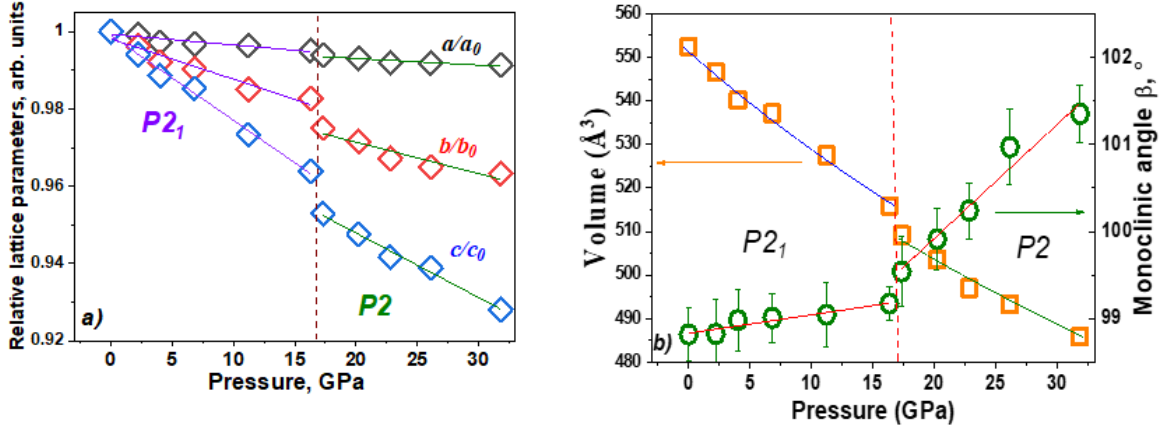
Seçilmiş təzyiqlərdə və ətraf mühitin temperaturunda ölçülən  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin rentgen şüalarının difraksiya nümunələri şəkil 3-də göstərilmişdir. Aşağı və orta təzyiqlərdə onlar P21 simmetriyasının monoklinik kristal quruluşuna uyğun gəlir.  $P > 16,3$  GPa-da  $2\theta \sim 6,4$ -də yerləşən bir neçə yeni difraksiya zirvəsi;  $7,5^\circ$  və  $9,4^\circ$ ; aşkar edilmişdir (şəkil 3), eyni zamanda,  $2\theta \sim 8,0$ -da

əks;  $9,7^\circ$ ;  $21,0^\circ$  yox olur. Digər difraksiya zirvələrinin nisbi intensivliyində əhəmiyyətli dəyişikliklər aşkar edilmişdir.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin şəbəkə parametrlərinin və vahid hüceyrə həcmının təzyiqdən asılılığı şəkil 4a və 4b-də göstərilmişdir.  $P = 16,3$  GPa keçid təzyiqi ətrafında şəbəkə parametrlərinin struktur davranışında anomalialar, həmçinin monoklinik bucaq  $\beta$  (Şəkil 4b)

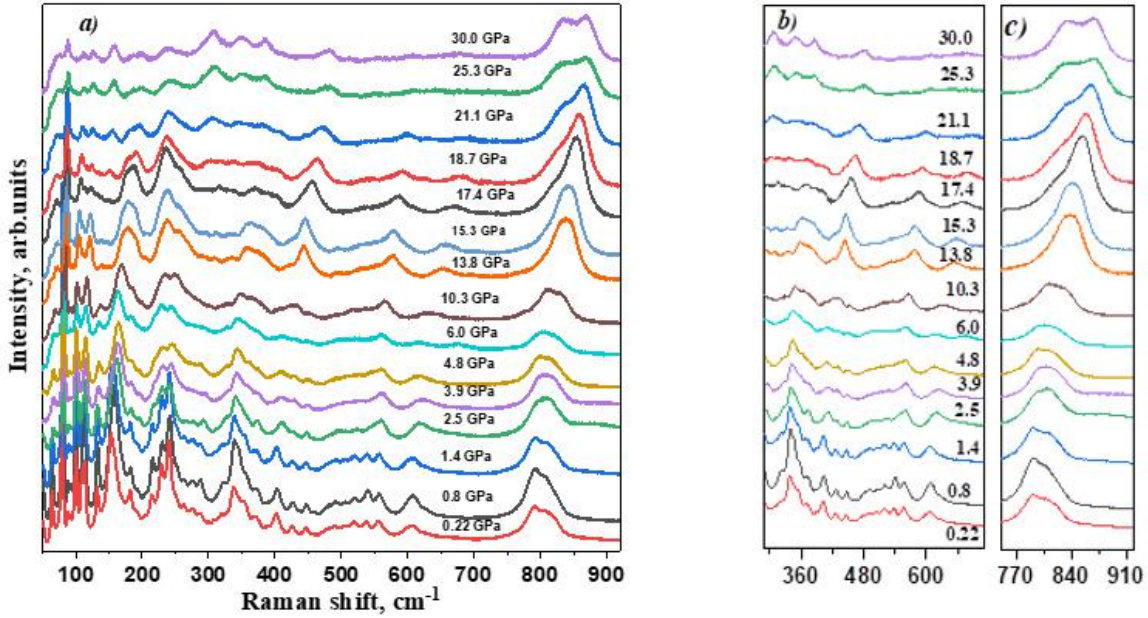
müşahidə edilmişdir. İlk monoklinik struktur modelindən istifadə edərək rentgen şüalarının difraksiya məlumatlarının keyfiyyətcə uyğunluğu əldə edilməmişdir. Digər tərəfdən, yeni zirvələrin görünüşü  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin kristal quruluşunun simmetriyasının dəyişməsi ilə struktur faza çevrilməsini nəzərdə tutur. Ağlabatan bir yanaşma olaraq, yüksək təzyiqli mərhələsi üçün aşağı simmetriyalı monoklinik P2 struktur modeli istifadə edildi və profil uyğunluğu metodu ilə sonrakı təhlilə nail olundu.

Faza çevrilməsi b və s parametrlərinin nəzərə çarpacaq dərəcədə kiçilməsi və monoklinik bucağın sıçra-

yışla artması ilə nəticələnir, parametrlər isə keçid nöqtəsinin yaxınlığında aşkar özəlliklər nümayiş etdirmir (şəkil 4a).  $ka_i = -(1/a_{i0})(da_i/dP)/T$ ,  $a_i = a, b, c$  şəbəkə parametrlərinin sıxılma qabiliyyəti  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin aşağı təzyiqli və yüksək təzyiqli fazası üçün hesablanmışdır.  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  və  $k_{a2} = 0,00017(1) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_{b2}$  aşağı təzyiqli fazası P21 üçün  $k_{a1} = 0,00022(1) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_{b1} = 0,0010(1) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_{c1} = 0,0022(1) \text{ GPa}^{-1}$ ,  $k_{b2} = 0,0008(1) \text{ GPa}^{-1}$ , yüksək təzyiqli fazası P2 üçün  $k_{c2} = 0,0017(2) \text{ GPa}^{-1}$  alınmışdır. Bu o deməkdir ki, daha az sıxılan b oxu ilə qəfəs sıxılma anizotropiyası yüksək təzyiqli fazası üçün qorunur.



Şəkil 4. a)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin aşağı təzyiqli və yüksək təzyiqli fazaları üçün təzyiqli funksiyası kimi nisbi qəfəs parametrləri. b)  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin aşağı təzyiqli və yüksək təzyiqli fazaları üçün vahid hüceyrə həcminin təzyiqdən asılılığı və onların Birc-Murnaqan hal tənliyindən (1) istifadə edərək uyğunluğu və təzyiqdən asılı olaraq hər iki fazanın monoklinik bucağı  $\beta$  göstərilmişdir.



Şəkil 5. a) Müxtəlif təzyiqlərdə  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin Raman spektrləri. b) 370-680  $\text{sm}^{-1}$  və c) 760-920  $\text{sm}^{-1}$  regionlar üçün  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin Raman spektrlərinin böyüdülmüş hissələri.

Həcm sıxılma məlumatları (Şəkil 4a) üçüncü dərəcəli Birch-Murnaghan hal tənliyi ilə təchiz edilmişdir.

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

İlkin monoklinik P21 fazası üçün  $B_0=183(4)$  GPa-da  $B' = 5(1)$  və  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin təzyiçəsəbəb olan P2 fazası üçün sabit  $B'=4(0)$  ilə  $B_0 = 201(1)$  GPa. hesablanmışlar. Kütləvi modulun əldə edilən qiymətləri  $B_0=121(23)$  GPa kimi hesablanan əvvəlkiyərdən daha yüksəkdir və ətraf mühit təzyiqində təzyiç kənarlaşması  $B' = 18(5)$ . Çox güman ki, bu, tədqiq olunan titanitlərin sintez yanaşmasındakı fərqlərlə bağlıdır [14]. Digər tərəfdən, əvvəlki tədqiqatlarda [9], vahid hüceyrə həcmindən asılılıqlar yüksək  $B'$  qiymətləri ilə təchiz edilmişdir ki, bu da son nəticəyə təsir edə bilər.

Seçilmiş təzyiqlərdə və ətraf mühitin temperaturunda ölçülən  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin Raman spektrləri şəkil 5a-da göstərilmişdir. 50–490 $\text{cm}^{-1}$  dalğa uzunluğu diapazonunda aşağı tezlikli vibrasiya rejimləri La–O vibrasiyalarına aid edilə bilər; təhrif olunmuş  $\text{TiO}_6$  oktaedrinin vibrasiyası ilə əlaqəli 490–575  $\text{cm}^{-1}$  diapazonunda rejimlər; Ti–O vibrasiyalarının simmetrik və asimmetrik dartılma rejimləri 785–814  $\text{cm}^{-1}$  diapazonunda yerləşir [7].  $P > 15,3$  GPa təzyiqində Raman spektrlərində bir neçə dəyişiklik müşahidə edildi (Şəkil 5b və c), bu, rentgen şüalarının difraksiya nəticələrinə uyğun olaraq təzyiqlə idarə olunan fazanın yüksək təzyiqli P2 fazasına keçidinin göstəricisidir [9]. həmçinin son tədqiqatlar. Xüsusilə,  $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ -də La–O vibrasiyalarının tək rejimi tədricən bir neçə zəif zirvəyə bölünür. 90–130  $\text{cm}^{-1}$  dalğa sayı diapazonunda Raman xətlərinin yaxşı ayrılmış dubletinin intensivliyi kəskin şəkildə dəyişir və bir neçə zirvəyə bölünür. Raman xəttinin  $\sim 160 \text{ cm}^{-1}$ -də tədricən

genişlənməsi və sonradan təxminən 21,1 GPa təzyiqlərdə yoxa çıxması müşahidə edilmişdir. 200–260  $\text{cm}^{-1}$  dalğa diapazonunda dubletdə bir neçə dəyişiklik aşkar edilmişdir. Bundan əlavə, bir neçə Raman spektral xəttinin itməsi müşahidə edilmişdir (şəkil 5b).  $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$  də dubletdə aydın intensivliyin yenidən bölüşdürülməsi yüksək təzyiqlərdə aşkar edilmişdir (şəkil 5c). Bu təsir təhrif olunmuş  $\text{TiO}_6$  oktaedrinin simmetriyası ilə bağlı ola bilər [2]. Ola bilsin ki, Raman spektrlərindəki dəyişikliklər  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin ilkin aşağı təzyiç fazasında struktur qeyri-sabitliyini aşkar edir ki, bu da bu birləşmədə ferroelektrik fazanın yox olmasına səbəb ola bilər [9].

$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -nin seçilmiş vibrasiya rejimlərinin təzyiçdən asılılıqları şəkil 6-da göstərilmişdir. Müşahidə olunan rejimlərin tezlikləri sıxılma zamanı artır, lakin onların təzyiçdən asılılıqlarında nəzərəcarpacaq anomaliyalar aşağı təzyiç P21-dən yüksək təzyiç fazasına struktur faza keçidlərinin yaxınlığında aydın şəkildə aşkar edilmişdir.  $P \sim 15,3$  GPa-da P2.

Nəticələrimiz göstərir ki, perovskitəbənzər laylı  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ferroelektrikdə təzyiçin yaratdığı struktur faza keçidi  $P \sim 17$  GPa yüksək təzyiqlərdə inkişaf edir. Eksperimental məlumatlara əsasən, ehtimal edilir ki, faza keçidi P2<sub>1</sub> simmetriyasının ilkin monoklinik fazasından P2 simmetriyasının monoklinik fazasına baş verir və bu,  $\text{TiO}_6$  oktaedrlərinin struktur təhrifləri və lantan ionları təbəqələrinin topologiyasının dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Güman edirik ki,  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -də ferroelektrik fazanın itməsi təzyiqlə idarə olunan faza keçidi zamanı baş verir.

- [1] Z. Gao et al. "Origin of the phase change from pyrochlore to perovskite-like layered structure and a new lead free ferroelectric." Society, vol. 92, no. 10, pp. 2270–2275, Oct. 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x.
- [2] F. X. Zhang, J. W. Wang, M. Lang, J. M. Zhang, and R. C. Ewing. "Pressure-induced structural transformations in lanthanide titanates:  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{Nd}_2\text{TiO}_5$ ," J Solid State Chem, vol. 183, no. 11, pp. 2636–2643, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2010.09.014.
- [3] J. López-Pérez and J. Íñiguez. "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, vol. 84, no. 7, Aug. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.84.075121.
- [4] H. Yan, H. Ning, Y. Kan, P. Wang, and M. J. Reece. "Piezoelectric ceramics with super-high curie points," Journal of the American Ceramic Society, vol. 92, no. 10, pp. 2270–2275, Oct. 2009, doi: 10.1111/j.1551-2916.2009.03209.x.
- [5] S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita, and N. Yamada. "A new ferroelectric:  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ," Ferroelectrics, vol. 8, no. 1, pp. 511–513, Oct. 1973, doi: 10.1080/00150197408234143.
- [6] D. W. Hwang, J. S. Lee, W. Li, and S. H. Oh. "Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln = La, Pr, Nd)," Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 21, pp. 4963–4970, May 2003, doi: 10.1021/JP034229N.
- [7] S.J. Patwe et al. "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 Mater, vol. 3, no. 17, pp. 4570–4584, May 2015, doi: 10.1039/c5tc00242g.
- [8] *N. Ishizawa, F. Marumo, S. Iwai, M. Kimura, T. Kawamura, and IUCr.* “Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,” urn:issn:0567-7408, vol. 38, no. 2, pp. 368–372, Feb. 1982, doi: 10.1107/S0567740882002994.
- [9] *F. X. Zhang et al.* “Structural change of layered perovskite  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  at high pressures,” J Solid State Chem, vol. 180, no. 2, pp. 571–576, Feb. 2007, doi: 10.1016/j.jssc.2006.11.022.
- [10] *H. W. Schmalle, T. Williams, A. Reller, A. Linden, and J. G. Bednorz.* “The twin structure of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ : X-ray and transmission electron microscopy studies,” Acta Crystallographica Section B, vol. 49, no. 2, pp. 235–244, 1993, doi: 10.1107/S010876819200987X.
- [11] *F. Lichtenberg, A. Herrnberger, K. Wiedenmann, and J. Mannhart.* “Synthesis of perovskite-related layered  $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2} = \text{ABO}_X$  type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties,” 2001. [Online]. Available: [www.elsevier.nl/locate/pssc](http://www.elsevier.nl/locate/pssc)
- [12] *Z. Gao and X. Ce Ti.* “Perovskite-Like Layered Structure  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  Ferroelectrics and Solid Solutions.”
- [13] *J. Alanis et al.* “High-pressure structural change in the ferroelectric layered perovskite  $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,” Phys Rev B, vol. 100, no. 5, Aug. 2019, doi: 10.1103/physrevb.100.054110.
- [14] *Z. Li, G. Chen, X. Tian, and Y. Li.* “Photocatalytic property of  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  synthesized by the mineralization polymerizable complex method,” Mater Res Bull, vol. 43, no. 7, pp. 1781–1788, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.materresbull.2007.07.010.
- [15] *P. Sivagnanapalani, N. I. Ansari, and P. K. Panda.* “ $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (NTO) with high curie temperature (TC) for high temperature sensor applications,” Sensors International, vol. 2, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.sintl.2021.100093.
- [16] *G. Herrera, J. Jiménez-Mier, and E. Chavira.* “Layered-structural monoclinic-orthorhombic perovskite  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  to orthorhombic  $\text{LaTiO}_3$  phase transition and their microstructure characterization,” Mater Charact, vol. 89, pp. 13–22, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.matchar.2013.12.013.
- [17] *H. G. Kim, D. W. Hwang, S. W. Bae, J. H. Jung, and J. S. Lee.* “Photocatalytic Water Splitting over  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  Synthesized by the Polymerizable Complex Method,” Catalysis Letters 2003 91:3, vol. 91, no. 3, pp. 193–198, Dec. 2003, doi: 10.1023/B:CATL.0000007154.30343.23.
- [18] *D. Kozlenko, S. Kichanov, E. Lukin, and B. Savenko.* “The DN-6 Neutron Diffractometer for High-Pressure Research at Half a Megabar Scale,” Crystals 2018, Vol. 8, Page 331, vol. 8, no. 8, p. 331, Aug. 2018, doi: 10.3390/CRYST8080331.
- [19] *J. Rodríguez-Carvajal and J. Rodríguez-Carvajal.* “Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data Various Scientific Software Development View project Introduction to the Program FULLPROF: Refinement of Crystal and Magnetic Structures from Powder and Single Crystal Data”, Accessed: Oct. 21, 2022. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/267375610>
- [20] *J. C. Chervin, B. Canny, and M. Mancinelli.* “Ruby-spheres as pressure gauge for optically transparent high pressure cells,” <https://doi.org/10.1080/08957950108202589>, vol. 21, no. 6, pp. 305–314, 2006, doi: 10.1080/08957950108202589.