

## Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах LaBSiO<sub>5</sub> по данным тепловых и диэлектрических измерений

© Б.А. Струков, А. Онодера\*, Е.П. Рагула, С.Ю. Стефанович, И.В. Шнайдштейн, С.В. Архангельская

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\* Университет Хоккайдо, Саппоро, Япония

(Поступила в Редакцию 5 декабря 1997 г.)

Теплоемкость керамического и диэлектрическая проницаемость монокристаллического образца нового сегнетоэлектрика из семейства стилвеллита LaBSiO<sub>5</sub> измерены в интервале температур, включающем точку фазового перехода ( $T_C = 140^\circ\text{C}$ ). Определены избыточная энтропия фазового перехода  $\Delta S = 1.05 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$  и константа Кюри–Вейсса  $C_{C-W} = 3.2 \cdot 10^3 \text{ K}$ . Полученные данные свидетельствуют о том, что фазовый переход в этом кристалле носит "смешанный" характер и имеет черты как перехода типа смещения, так и перехода порядок–беспорядок.

Недавно сегнетоэлектрические свойства были обнаружены в сложных оксидах редкоземельных элементов со структурой стилвеллита и общей формулой LnBXO<sub>5</sub> (Ln–La, Pr, X–Ge, Si) [1–4]. По своему кристаллическому строению стилвеллиты описываются в пространственных группах  $P3_1$  или  $P3_121$ , основу структуры составляет геликоидальная цепь из тетраэдров BO<sub>4</sub>, вытянутая вдоль винтовой оси третьего порядка [5]. По данным диэлектрических, калориметрических и оптических измерений установлено, что в кристаллах LaBSiO<sub>5</sub> сегнетоэлектрический фазовый переход происходит при температуре около  $520^\circ\text{C}$  [1,2,6], а в кристаллах PrBGeO<sub>5</sub> — при температуре  $750^\circ\text{C}$  [3]. В то же время замещение германия кремнием приводит к существенному понижению точки Кюри (до  $140^\circ\text{C}$  в LaBSiO<sub>5</sub> и  $685^\circ\text{C}$  в PrBSiO<sub>5</sub> [7]. Особенности изменения кристаллической структуры в кристаллах LaBSiO<sub>5</sub> исследовались в [4,8] рентгеновскими методами, подтвердившими изменение пространственной симметрии от  $P3_121$  к  $P3_1$  при сегнетоэлектрическом фазовом переходе.

Целью настоящей работы было дальнейшее исследование фазового перехода в LaBSiO<sub>5</sub> с применением калориметрических методов, дающих возможность определить род фазового перехода и избыточную энтропию фазового перехода, а также диэлектрических измерений.

Теплоемкость образца боросиликата LaBSiO<sub>5</sub>, полученного по керамической технологии с использованием в качестве реактивов простых оксидов и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> [9], исследовалась методом динамической калориметрии в интервале температур 100–520 К и методом адиабатической калориметрии в интервале температур 90–210 К. По этим данным относительные значения теплоемкости, полученные адиабатическим методом, переводились в абсолютные значения, необходимые для определения избыточной энтропии фазового перехода.

На рис. 1 приведена температурная зависимость теплоемкости керамического образца LaBSiO<sub>5</sub> в широком интервале температур. Тонкой линией показана решеточная теплоемкость, которая рассчитывалась по следую-

щей формуле:

$$C_{\text{lat}} = C_0 D(\Theta_D/T) + C_1 E(\Theta_{E1}/T) + C_2 E(\Theta_{E2}/T) + AT,$$

где подгоночные параметры равны:  $\Theta_D = 314.09 \text{ K}$ ,  $\Theta_{E1} = 818.48 \text{ K}$ ,  $\Theta_{E2} = 2394.5 \text{ K}$ ,  $C_0 = 79.08 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $C_1 = 96.93 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $C_2 = 112.97 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

Видно, что в области фазового перехода имеется размытая аномалия, по температуре соответствующая сегнетоэлектрическому фазовому переходу. В данном случае мы не отметили скрытой теплоты перехода первого рода в силу его размытости в керамическом образце. Однако характер фазового перехода явно проявился при измерении теплоемкости в режиме нагрева и охлаждения в области фазового перехода. На рис. 2 показана температурная зависимость теплоемкости LaBSiO<sub>5</sub> в области фазового перехода при 412 К. Хорошо видно, что температура фазового перехода при нагревании примерно на 5 К выше, чем при охлаждении, что характерно для переходов первого рода.

Отметим, что для нашей основной цели — определения избыточной энтропии фазового перехода — размы-

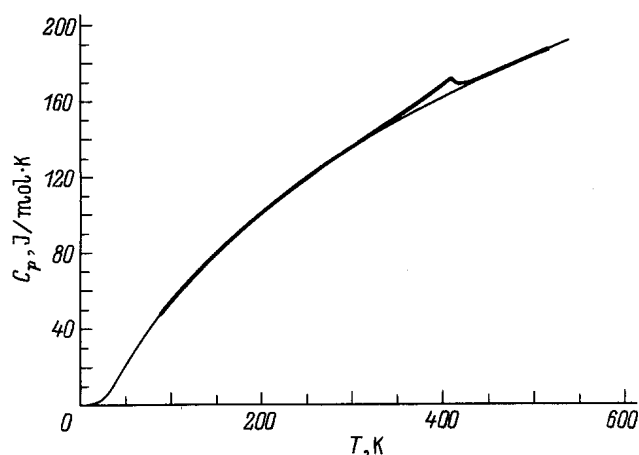
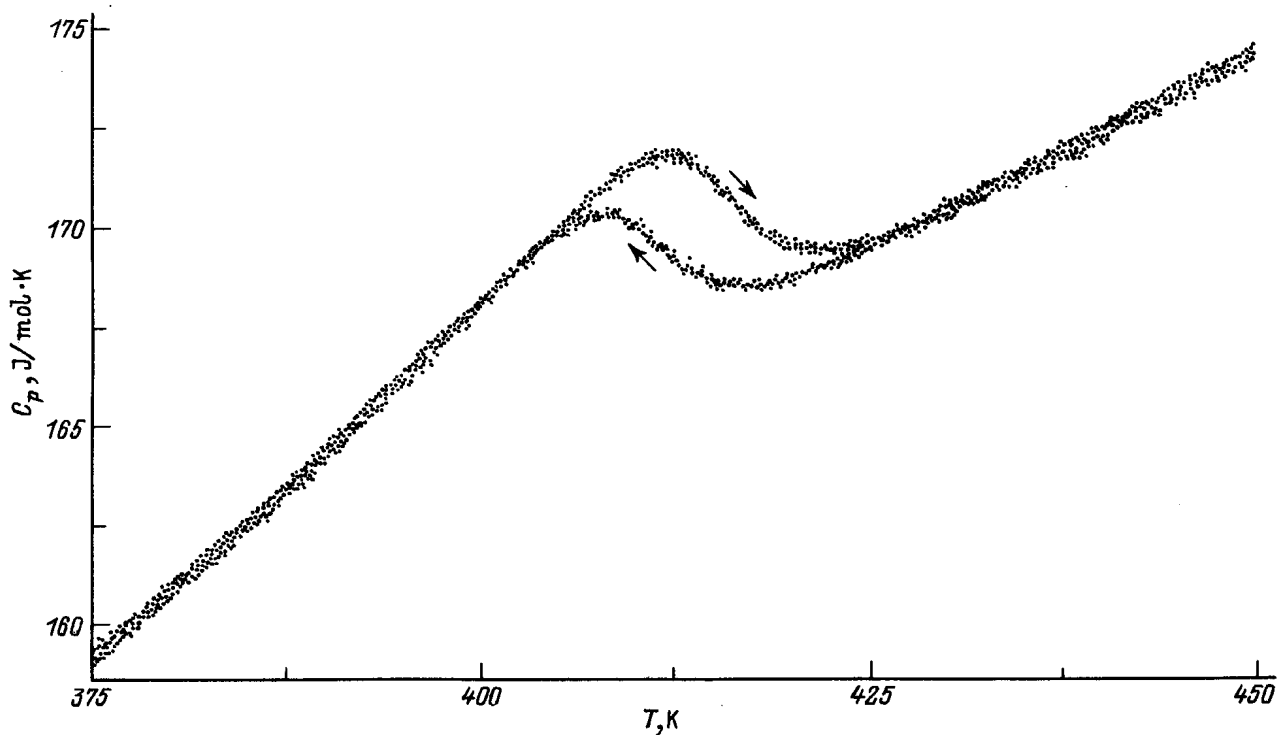


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости керамического образца LaBSiO<sub>5</sub> в широком интервале температур. Тонкая линия — решеточная теплоемкость.



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости керамического образца  $\text{LaBSiO}_5$  в области фазового перехода. Стрелки показывают направление изменения температуры.

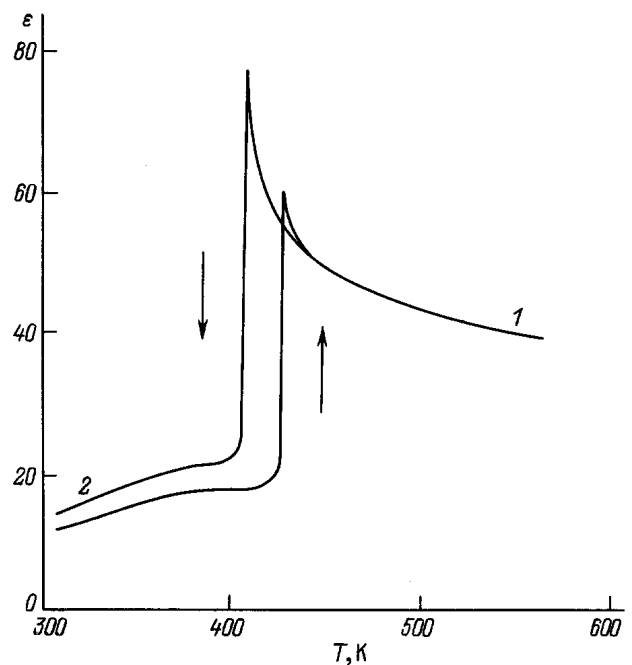
тие фазового перехода в керамике играет положительную роль, поскольку при подсчете величины

$$\Delta S = \int_{100 \text{ K}}^{520 \text{ K}} (C_P - C_{\text{lat}}) / T dT$$

не теряется часть энергии фазового превращения, связанная со скрытой теплотой перехода; последняя переходит в "крылья" аномалии теплоемкости и учитывается при интегрировании.

С помощью графического интегрирования мы получили следующие значения избыточной энергии и избыточной энтропии фазового перехода для керамики  $\text{LaBSiO}_5$ :  $\Delta Q = 401 \pm 12 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta S = 1.05 \pm 0.03 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ .

Указанная ошибка связана с различием этих величин, измеренных при нагревании и охлаждении образца (рис. 2). Следует отметить, что параметры кристалла  $\text{LaBSiO}_5$  оказались (несмотря на существенное различие температур фазовых переходов) весьма близкими к параметрам  $\text{LaBGeO}_5$ , как это видно из таблицы. Примерное равенство избыточных энтропий фазовых переходов в двух кристаллах (при двукратном различии температур фазовых переходов) свидетельствует о том, что спонтанная поляризация боросиликата близка к соответствующему значению у борогерманата и равна примерно  $2 \mu\text{C/cm}^2$ .



**Рис. 3.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла  $\text{LaBSiO}_5$  на частоте 1 MHz в режимах нагревания (1) и охлаждения (2).

Термодинамические параметры сегнетоэлектрических фазовых переходов в кристаллах LaBGeO<sub>5</sub> и LaBSiO<sub>5</sub>

Вещество	$T_c$ , К	$C_{C-w}$ , К	$\Delta Q$ , J/mol	$\Delta S$ , J/mol · К	Литературная ссылка
LaBGeO <sub>5</sub>	803	$2.7 \cdot 10^3$	736	0.95	[2,6]
LaBSiO <sub>5</sub>	412	$3.2 \cdot 10^3$	401	1.05	

Отметим, что предварительные данные по пьезоэлектрическому эффекту, измеренному на поляризованной керамике, дают значение спонтанной поляризации на порядок меньше полученного из калориметрического эксперимента.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла LaBSiO<sub>5</sub> измерялась на частоте 1 MHz на монокристалле, полученном раствор-расплавным методом (рис. 3). Помимо отмеченного выше весьма малого значения константы Кюри–Вейсса представленные на этом рисунке зависимости демонстрируют острый максимум в точке Кюри на кривых, полученных в режимах охлаждения и нагревания, причем температурный гистерезис на монокристалле достигает 15–20 К и уменьшается при снижении скорости измерения температуры. Характерный скачок  $\varepsilon$  однозначно указывает на фазовый переход первого рода, подтверждая данные эксперимента по измерению интенсивности генерации второй гармоники [3] и калориметрического эксперимента, приведенные выше.

Полученные результаты свидетельствуют о довольно необычном сочетании физических свойств в сегнетоэлектрических стилвеллитах, поскольку значение константы Кюри–Вейсса порядка  $10^3$  К характерно для фазовых переходов типа порядок–беспорядок, тогда как сравнительно низкое значение избыточной энтропии фазового перехода обычно связывается с переходами типа смещения.

Следует отметить, что в кристаллах LaBGeO<sub>5</sub> нейтронная дифрактометрия высокого разрешения выявила элементы фазового перехода типа порядок–беспорядок в системе В–Q-тетраэдров; однако это явление выражено гораздо в меньшей мере в LaBSiO<sub>5</sub> [10]. В то же время, обращаясь к возможности классификации сегнетоэлектрических фазовых переходов до Токунага и Онодера–Савашима с использованием построения Родес–Вольфарта [11,12] и учитывая примерно одинаковые значения спонтанной поляризации (и, следовательно, поляризации насыщения) для кристаллов LaBSiO<sub>5</sub> и LaBGeO<sub>5</sub>, находим, что в обоих кристаллах преобладают признаки фазового перехода типа смещения, несмотря на малое значение константы Кюри–Вейсса.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований, поддержавшему работу грантом 96-02-1772а.

## Список литературы

- [1] С.Ю. Стефанович, Б.В. Милль, А.Б. Бутагин. Кристаллография **37**, 4, 513 (1992).
- [2] Y. Uesu, N. Horiuchi, E. Osakabe, S. Otori, B.A. Strukov. J. Phys. Soc. Jap. **62**, 7, 2522 (1993).
- [3] С.Ю. Стефанович, В.Н. Сигаев, Б.В. Милль и др. Неорганические материалы **31**, 6, 819 (1995).
- [4] Е.Л. Белоконева, В.А. Туваева, М.Ю. Антипин, Н.И. Леонюк. Неорганические материалы **41**, 7, 1097 (1996).
- [5] А.А. Воронков, Ю.А. Пятенко. Кристаллография **12**, 2, 258 (1967).
- [6] A. Onodera, B.A. Strukov, A.A. Belov, S.A. Taraskin, H. Haga, H. Yamashita, Y. Uesu. J. Phys. Soc. Jap. **62**, 12, 4311 (1993).
- [7] С.Ю. Стефанович, А.В. Мосунов, Б.В. Милль, В.Н. Сигаев. Изв. РАН. Сер. физ. **60**, 10, 78 (1996).
- [8] Y. Ono, K. Takayama, T. Kajitani. J. Phys. Soc. Jap. **65**, 10, 3224 (1996).
- [9] С.Ю. Стефанович, А.В. Мосунов, А.В. Дечев, В.Н. Сигаев. ЖНХ **31**, 10, 819 (1995).
- [10] E.L. Belokoneva, W.J.F. David et al. J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 7, 350 (1997).
- [11] M. Tokunaga. Ferroelectrics **104**, 423 (1990).
- [12] Y. Onodera, N. Savashima. J. Phys. Soc. Jap. **60**, 4, 1247 (1991).