

# Исследования термодинамических свойств упорядоченных перовскитов $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$ и $\text{Pb}_2\text{YbTaO}_6$ в широком интервале температур

© М.В. Горев, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев, Ф. Сью\*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

\* Центр совершенствования материалов и структурных исследований, 31055 Тулуза, Франция

E-mail: gorev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2001 г.)

Выполнены измерения теплоемкости  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  в температурном интервале 80–750 К и  $\text{Pb}_2\text{YbTaO}_6$  в интервале 350–700 К. Обнаружены фазовые переходы первого рода из кубической фазы при 677.3 и 581 К соответственно; определены их термодинамические характеристики. Изменение энтропии при фазовых переходах в обоих соединениях близко к  $R \ln 4$ . Полученные результаты обсуждаются в рамках модели позиционного разупорядочения ионов свинца. Установлено, что соединение  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  ниже 350 К может находиться в двух состояниях (стабильном и метастабильном) в зависимости от термической предыстории образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-15-96790).

Многие кислородные перовскитоподобные соединения с трехмерным каркасом связанных вершинами октаэдров претерпевают при понижении температуры разнообразные последовательности фазовых переходов с появлением сверхструктуры, но только в некоторых из них обнаружены несоразмерные модулированные структуры. Среди смешанных перовскитов  $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  пока известно несколько таких соединений, в частности  $\text{Pb}_2\text{ScTaO}_6$  [1],  $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6$  [2,3],  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  [4] и, возможно,  $\text{Pb}_2\text{YbTaO}_6$  [5,6]. Причины возникновения несоразмерных фаз и фазовые переходы такого типа пока еще недостаточно исследованы.

В настоящей работе мы представляем результаты исследований теплоемкости двух упорядоченных перовскитов  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{YbTaO}_6$  в широком интервале температур, выполненных с целью определения термодинамических параметров фазовых переходов и выяснения особенностей поведения соединений в температурных областях, где наблюдались аномалии диэлектрических свойств.

Впервые о наличии в  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  двух фазовых переходов со сменой фаз антисегнетоэлектрическая II–антисегнетоэлектрическая I при 370 К и антисегнетоэлектрическая I–параэлектрическая кубическая при 683 К сообщалось в [7]. При этом низкотемпературная фаза была определена как псевдомоноклинная. Позднее при проведении рентгеновских исследований в [4] был обнаружен лишь один фазовый переход при 683 К. Никаких существенных изменений параметров ячейки вблизи 370 К, отмечавшихся в [7], замечено не было. В высокотемпературной фазе соединение имеет кубическую гранецентрированную решетку  $Fm\bar{3}m$  ( $Z = 4$ ), характерную для упорядоченных смешанных перовскитов. Ниже температуры фазового перехода рентгенограммы индифицированы в псевдоорторомбической ячейке ( $a_0 = a_c$ ,  $b_0 = (b_c + c_c)/2$ ,  $c_0 = (b_c - c_c)/2$ ),

аналогичной псевдоорторомбической ячейке низкотемпературной фазы  $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6$  [3,8]. В этой фазе наблюдаются слабые дополнительные рефлексы, которые в [4] связывались с несоразмерным характером искажений.

В соединении  $\text{Pb}_2\text{YbTaO}_6$  по данным [5,6,9] также происходят два фазовых перехода со следующей сменой фаз: кубическая параэлектрическая ( $Fm\bar{3}m$ )–антисегнетоэлектрическая при  $T_1 = 558$  К и антисегнетоэлектрическая–сегнетоэлектрическая ( $Pcm2_1?$ ) при  $T_2 \approx 450$  К. Причем при  $T_2$  аномалия диэлектрической проницаемости очень слабая и наблюдается заметная дисперсия.

Образцы для исследований были приготовлены методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси исходных оксидов. Смесь нагревалась в золотой ампуле и выдерживалась при высоких температурах в течение нескольких часов. Качество и чистота образцов проверялись на рентгеновском дифрактометре Siemens D 5000. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что в образце отсутствуют как примеси исходных веществ, использованных при твердофазном синтезе, так и посторонние фазы [4]. Установлено также, что в распределении ионов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{W}^{6+}$ , а также  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Ta}^{5+}$ , занимающих места в центрах соответствующих октаэдров, беспорядок отсутствует [4].

Теплоемкость  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  в интервале температур 80–370 К исследовалась методом адиабатического калориметра в режимах дискретного и непрерывного нагрева. Порошковый образец, использованный ранее для экспериментов по уточнению структуры [4], массой 4.297 г был помещен в контейнер из индия, герметизация которого проводилась в атмосфере гелия. Теплоемкость контейнера измерялась в отдельном эксперименте. Разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой не превышал 0.5%.

В температурном интервале 330–770 К теплоемкости соединений  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{YbTaO}_6$  исследовались ме-

тодом дифференциального сканирующего микрокалориметра на автоматизированной установке ДСМ-2М. Массы образцов составляли 0.588 и 0.410 g соответственно. Погрешность этого метода измерений существенно больше, чем при измерениях на адиабатическом калориметре, и составляет  $\sim 5\%$ .

Результаты исследований образцов  $Pb_2CdWO_6$  и  $Pb_2YbTaO_6$  на дифференциальном сканирующем микрокалориметре представлены на рис. 1. В  $Pb_2CdWO_6$  обнаружена лишь одна значительная аномалия с максимумом при 677 K (рис. 1, *a*). В  $Pb_2YbTaO_6$  аномалия наблюдается при 581 K (рис. 1, *b*). Ни в

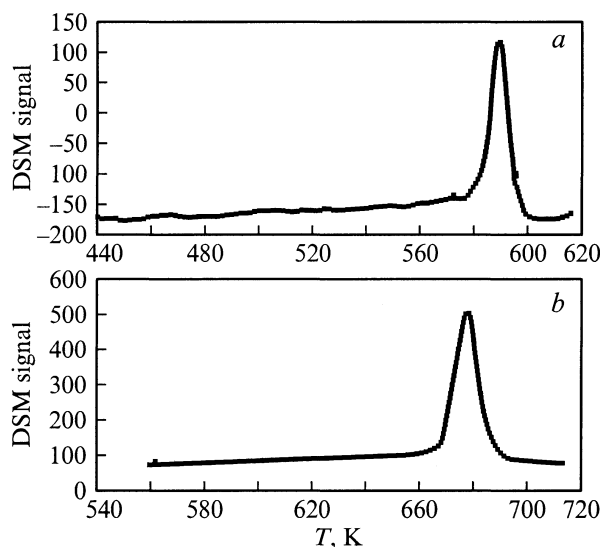


Рис. 1. Результаты исследований соединений  $Pb_2CdWO_6$  (*a*) и  $Pb_2YbTaO_6$  (*b*) на микрокалориметре ДСМ-2М.

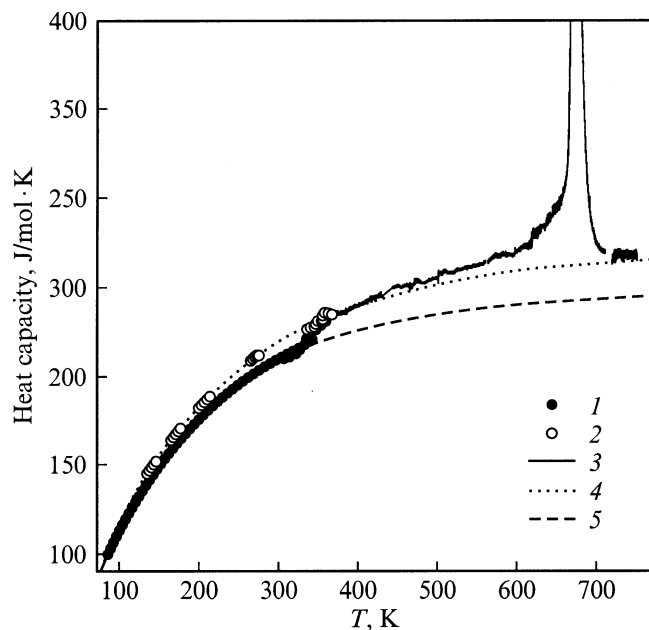


Рис. 2. Теплоемкость  $Pb_2CdWO_6$  в широком интервале температур. 1 — первая серия измерений, 2 — вторая и последующие серии измерений, 3 — результаты ДСМ-измерений при высоких температурах, 4, 5 — решеточная теплоемкость.

том, ни в другом кристалле не наблюдалось никаких существенных аномалий в температурных областях, где, согласно [5,7,9], происходят структурные изменения. Возможно, это связано с недостаточной чувствительностью метода ДСМ и малостью теплового эффекта фазового перехода в  $Pb_2YbTaO_6$ , на что указывалось в [5]. Изменения энтальпии при высокотемпературных фазовых переходах в  $Pb_2CdWO_6$  и  $Pb_2YbTaO_6$  составили  $6800 \pm 300$  J/mol и  $6250 \pm 350$  J/mol соответственно.

Результаты исследований теплоемкости  $Pb_2CdWO_6$  представлены на рис. 2. Теплоемкость не проявляет аномального поведения вплоть до 330 K. При нагреве выше 330 K наблюдается ступенчатое возрастание теплоемкости на  $\sim 5\%$  в узком ( $\sim 10$  K) интервале температур (кривая 1 на рис. 2). При повторных измерениях в низкотемпературной области значения теплоемкости оказались выше полученных в первой серии измерений. Никаких изменений  $C_p(T)$  вблизи 330 K уже не наблюдалось (кривая 2 на рис. 2). Два уровня теплоемкости, найденные в различных сериях измерений ниже этой температуры, свидетельствуют о том, что образец может находиться в двух возможных состояниях. Были предприняты попытки воздействовать на состояние образца путем термоциклирования и выдержки его при азотной и комнатной температурах в течение 14 дней. Однако последующие измерения показали, что это не приводит к восстановлению первоначального значения теплоемкости ниже 330 K. Можно предположить, что равновесное состояние, соответствующее меньшему значению теплоемкости, достигается в результате старения, обусловленного длительной выдержкой образца при комнатной температуре. Об эффектах старения, влияющих на поведение диэлектрических свойств в перовскитоподобных соединениях, сообщалось в [10]. В нашем случае образец находился при комнатной температуре в течение нескольких лет до начала калориметрических измерений. Неравновесное состояние может возникать после нагрева образца выше 330 K (выше температуры выдержки) и сохраняться при последующем охлаждении. Для исследования этого явления мы намерены повторить измерения теплоемкости на том же образце после длительной (порядка года) его выдержки при комнатной температуре.

Аномалия теплоемкости, связанная с фазовым переходом из кубической фазы, при измерениях на сканирующем микрокалориметре наблюдается при 677.3 K (кривая 3 на рис. 2), что несколько ниже, чем значение, приведенное в [4].

Результаты первой серии измерений ниже 320 K и повторных измерений на адиабатическом калориметре от 140 до 360 K были обработаны комбинацией функций Дебая и Эйнштейна

$$C_L(T) = A \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^4 \frac{\exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx + B \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_E/T)}{(\exp(\Theta_E/T) - 1)^2}. \quad (1)$$

Зависимости, полученные при такой обработке, представлены на рис. 2 (кривые 4 и 5). При экстраполяции зависимости, определенной при повторных сериях измерений, в высокотемпературную область наблюдается хорошее совпадение с результатами сканирующей микрокалориметрии при температурах выше температуры фазового перехода. Это, а также стыковка данных в температурной области вблизи 370–400 К, на наш взгляд, свидетельствует о довольно хорошем согласии результатов, полученных двумя методами измерений, и позволяет обрабатывать их совместно.

Следует отметить, что при экстраполяции в область высоких температур теплоемкость, описываемая зависимостью (1), полученной из первоначальной серии измерений в области 80–320 К, стремится к классической величине, соответствующей закону Дюлонга–Пти. Значения теплоемкости, найденные при высоких температурах во второй серии измерений, превышают этот уровень. С чем связано такое превышение, сказать трудно. Еще раз отметим, что измерения теплоемкости на ДСМ производятся с погрешностью порядка 5%. При высоких температурах может нарастать систематическая погрешность.

Аномальная теплоемкость, связанная с фазовым переходом из кубической фазы, в  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$  наблюдается в довольно широкой области температур:  $\sim 150$  К ниже и  $\sim 15$ – $20$  К выше температуры перехода. Интегральные термодинамические характеристики фазового перехода получены из аномальной части теплоемкости  $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_L(T)$ , где для решеточной теплоемкости  $C_L(T)$  использовались результаты обработки низкотемпературной теплоемкости зависимостью (1). Энтальпия перехода  $\Delta H = \int \Delta C_p(T) dT$  составляет  $7320 \pm 360$  Дж/моль, что несколько больше величины, определенной из собственно ДСМ-измерений ( $6800 \pm 300$  Дж/моль). Энтропия фазового перехода была рассчитана интегрированием функции  $\Delta C_p(T)/T$  и представлена на рис. 3. Полное изменение энтропии составляет  $\Delta S = 11.1 \pm 0.6$  Дж/моль·К  $\approx 1.33R$ . На этом же рисунке показано изменение энтропии соединения  $\text{Pb}_2\text{YbTaO}_6$   $\Delta S = 10.9 \pm 0.6$  Дж/моль·К, рассчитанное из результатов ДСМ-эксперимента.

Для обоих исследованных в настоящей работе соединений величина  $\Delta S$  велика и близка к значению  $R \ln 4$ , что согласуется с данными, полученными нами ранее для родственных соединений  $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$ , также испытывающих переходы из кубической в псевдоорторомбическую фазу [11,12]. Такое большое изменение энтропии свидетельствует о существенной роли процессов упорядочения в механизме фазового перехода.

По данным структурных исследований упорядоченных перовскитов  $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  [13,14] наибольший температурный параметр в кубической фазе имеют ионы Pb, если предполагать, что они расположены в позициях 8c. В искаженной фазе этот параметр имеет нормальную величину, если фаза имеет псевдоорторомбическую симметрию. Это позволило предположить, что ионы свинца

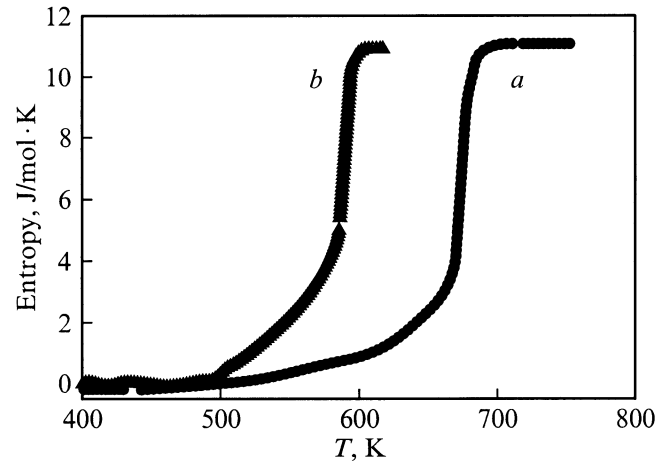


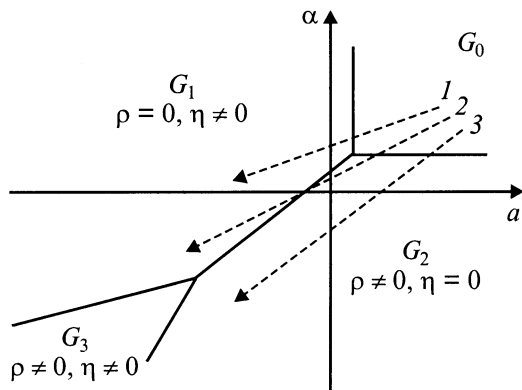
Рис. 3. Температурная зависимость избыточной энтропии: *a* —  $\text{Pb}_2\text{CdWO}_6$ , *b* —  $\text{Pb}_2\text{YbTaO}_6$ .

в кубической фазе позиционно разупорядочены [14]. Рассматривались три модели возможного разупорядочения, связанные со смещениями свинца из положения 8c в направлениях типа [100], [110] и [111].

Из симметричных соображений в первой модели свинец имеет 6 равновероятных позиций, во второй — 12, в третьей — 4. Уточнение структуры  $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6$  и  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  в рамках этих моделей приводит к следующим результатам [13,14]. Минимальная величина *R*-фактора для  $\text{Pb}_2\text{CoWO}_6$  была получена в случае разупорядочения свинца по 12 позициям ([110]-модель). Для  $\text{Pb}_2\text{MgWO}_6$  все рассмотренные модели характеризовались очень близкими величинами *R*-фактора и трудно было отдать предпочтение какой-либо из них. В искаженной фазе ионы свинца смещаются в основном вдоль направлений типа [100] псевдокубической ячейки. Это может происходить в результате полного упорядочения атомов свинца в модели [100] и сопровождаться изменением энтропии  $\Delta S = 2R \ln 6 = R \ln 36$ . В модели [110] свинец должен оставаться частично разупорядоченным по двум или четырем положениям в искаженной фазе для обеспечения усредненных экспериментально наблюдаемых смещений. Изменение энтропии в этом случае  $\Delta S = 2R \ln(12/4) = R \ln 9$  или  $2R \ln(12/2) = R \ln 36$ . В модели [111] из четырех возможных положений свинца в искаженной фазе должны остаться лишь два, что приведет к изменению энтропии  $\Delta S = 2R \ln(4/2) = R \ln 4$ .

Определенные нами величины  $\Delta S$  согласуются лишь с моделью [111], остальные модели дают изменения энтропии, значительно превышающие экспериментально наблюдаемые во всех исследованных в настоящей работе и в [11,12] соединениях  $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ .

В ряде соединений  $\text{Pb}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$  были обнаружены мягкие моды в спектрах неупругого рассеяния нейтронов и комбинационного рассеяния света [15,16]. Таким образом, можно считать, что механизм фазовых переходов в этих соединениях включает в себя как процессы упорядочения атомов свинца, так и процессы смещения атомов



**Рис. 4.** Фазовая диаграмма на плоскости  $\alpha - a$  в модели [15,16].  $G_0(Fm\bar{3}m)$  — прафаза,  $G_1$  — соразмерная,  $G_2, G_3$  — несоизмерные фазы.

кислорода. Основной вклад в изменение энтропии связан с процессами первого типа. Близость величин  $\Delta S$  во всех исследованных соединениях к значению  $R \ln 4$  позволяет предполагать один и тот же тип разупорядочения атомов свинца в кубической фазе.

Феноменологическая модель фазовых переходов в несоизмерную и соразмерную фазы была предложена в [17] на основе исследований соединения  $Pb_2CoWO_6$ . Авторы предполагают, что несоизмерная фаза возникает при  $T_1$  в результате конденсации мягкой моды в точке  $k_1 = (k_x, k_x, 2\pi/a)$  внутри зоны Бриллюэна. При  $T_2$  появляются дополнительные рентгеновские рефлексы, соответствующие волновому вектору  $k_2 = (0, 0, 2\pi/a)$ , принадлежащему X-точке зоны Бриллюэна. Два типа рефлексов сосуществуют в широкой ( $\sim 100$  К) области температур. Термодинамический потенциал имеет вид [17]

$$F = \frac{\alpha}{2}\rho^2 + \frac{\beta}{4}\rho^4 + \frac{a}{2}(\eta_1^2 + \eta_3^2) + \frac{b_1}{4}(\eta_1^4 + \eta_3^4) + \frac{b_2}{2}\eta_1^2\eta_3^2 + \frac{c}{6}(\eta_1^6 + \eta_3^6) + \delta\rho^2(\eta_1^2 + \eta_3^2), \quad (2)$$

где  $\rho$  — модуль параметра порядка несоизмерной фазы,  $\eta_1, \eta_3$  — ненулевые компоненты параметра порядка, соответствующего сегнетоэлектрической фазе. Коэффициент  $\delta$  описывает взаимодействие двух параметров порядка. Для учета возможности переходов первого рода по обоим параметрам порядка необходимо добавить в потенциал (2) член шестого порядка по  $\rho$  [18]. При соответствующих величинах коэффициентов потенциала (2) могут реализовываться различные последовательности фазовых переходов: кубическая параэлектрическая  $G_0 \rightarrow$  соразмерная  $G_1$  ( $\rho = 0, \eta \neq 0$ ), кубическая  $G_0 \rightarrow$  несоизмерная  $G_2$  ( $\rho \neq 0, \eta = 0$ ) и кубическая  $G_0 \rightarrow$  несоизмерная  $G_2$  ( $\rho \neq 0, \eta = 0$ )  $\rightarrow$  несоизмерная  $G_3$  ( $\rho \neq 0, \eta \neq 0$ )  $\rightarrow$  соразмерная  $G_1$  ( $\rho = 0, \eta \neq 0$ ). Термодинамические пути для таких последовательностей переходов на схематической фазовой диаграмме в координатах параметров термодинамического потенциала

$\alpha - a$  показаны линиями 1–3 соответственно (рис. 4). Можно предполагать, что первая последовательность, по-видимому, реализуется в  $Pb_2MgWO_6$ , где наблюдается один фазовый переход в соразмерную фазу  $G_1$  [14]. При увеличении размера катиона в  $Pb_2CoWO_6$  в температурной области 258–304 К становится устойчивой промежуточная несоизмерная фаза  $G_2$ . При дальнейшем увеличении размера катиона в  $Pb_2CdWO_6$  температурная область устойчивости промежуточной несоизмерной фазы  $G_2$  расширяется и в соответствии с данными наших исследований по крайней мере до 80 К переход в фазы  $G_1$  или  $G_3$  не наблюдается. Что касается  $Pb_2YbTaO_6$ , то рассматриваемая фазовая диаграмма также пригодна для описания последовательности переходов в этом соединении, так как в [5] сообщалось о том, что промежуточная фаза является несоизмерной.

### Список литературы

- [1] C.A. Randall, S.A. Markgraf, A.S. Bhalla, K. Baba-Kishi. Phys. Rev. **B40**, 413 (1989).
- [2] H. Tamura. Ferroelectrics **21**, 449 (1978).
- [3] Ph. Sciau, K. Krusche, P.A. Buffat, H. Schmid. Ferroelectrics **107**, 235 (1990).
- [4] Ph. Sciau, D. Graille. In: Aperiodic' 94/Ed. G. Chapuis & W. Paciorek, World Scientific (1995). P. 460–464.
- [5] Е.С. Гагарина, В.В. Демидова, В.В. Еремкин, С.М. Новиков, В.П. Сахненко, В.Г. Смотраков, С.В. Титов. Кристаллография **44**, 2, 281 (1999).
- [6] N. Yasuda, J. Konda. Ferroelectrics **158**, 405 (1994).
- [7] Ю.В. Рогинская, Ю.Н. Веневцев. Кристаллография **10**, 3, 341 (1965).
- [8] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, P.A. Buffat. Solid State Commun. **86**, 9, 541 (1993).
- [9] В.А. Исупов, Н.Н. Крайник. ФТТ **6**, 3713 (1964).
- [10] H. Fan, L. Zhang, L. Zhang, X. Yao. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 4381 (2000).
- [11] И.Н. Флёрков, М.В. Горев, Ф. Сью. ФТТ **41**, 9, 1686 (1999).
- [12] I.N. Flerov, M.V. Gorev, Ph. Sciau. J. Phys.: Cond. Matter **12**, 5, 559 (2000).
- [13] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, J. Lapasset. Phys. Stat. Sol. (a) **133**, 1, 17 (1992).
- [14] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, M. Pinot, D. Graille. Acta Crystallog. **B51**, 668 (1995).
- [15] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A. Bulou. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 8109 (1995).
- [16] W. Bührer, W. Brixel, H. Schmid. Phonons 85. World Scientific, Singapore (1985). P. 325.
- [17] F. Maaroufi, P. Toledano, H. Schmid, W. Brixel, W. Bührer. Ferroelectrics **79**, 295 (1988).
- [18] Ю.М. Гуфман, Е.С. Ларкин. ФТТ **22**, 2, 463 (1980).