

Теплоемкость эльпасолита Pb_2MgWO_6

© И.Н. Флёрв, М.В. Горев, Ф. Сью*

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

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

E-mail: flerov@iph.krasnoyarsk.su

(Поступила в Редакцию 26 января 1999 г.)

Выполнены измерения теплоемкости Pb_2MgWO_6 в интервале температур 83–370 К. Обнаружена одна аномалия теплоемкости, связанная с фазовым переходом при $T_0 = 312.8$ К. Определены термодинамические параметры структуры превращения $Fm\bar{3}m - Pm\bar{3}n$.

Существует широкий круг кислородных соединений с общей формулой $A_2BV'O_6$, которые испытывают структурные фазовые переходы (ФП) различной природы, в том числе связанные с композиционным упорядочением катионов В и В'. Степень упорядочения катионов существенно влияет как на физические свойства соединения, так и на природу происходящих в нем структурных превращений [1]. Температура композиционного упорядочения определяется прежде всего разностью зарядов и размеров упорядочивающихся ионов. Соединения $Pb_2B^2WO_6$, как правило, упорядочены в основном из-за значительной разницы зарядов ионов B^{2+} и W^{6+} и в высокотемпературной фазе имеют структуру эльпасолита (упорядоченного перовскита, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) [1]. В зависимости от размера иона B^{2+} в этих соединениях могут реализоваться при изменении температуры искаженные фазы различной симметрии. Эльпасолит с ионом $B^{2+} = Mg$ переходит в антисегнетоэлектрическое состояние [2], которому в соединении с $B^{2+} = Co$ предшествует несоизмерная фаза в широком интервале температур [3]. Замещение кобальта ионом кадмия приводит к существенному росту температуры потери устойчивости исходной кубической фазы [4].

Несмотря на активные исследования кислородных эльпасолитов различными методами, подробные сведения о термодинамических свойствах и их поведении при ФП отсутствуют. Информация о них если и была получена для отдельных представителей семейства, то, как правило, методом дифференциального сканирующего калориметра, и лишь в [5] исследования Pb_2MgWO_6 выполнены на адиабатическом калориметре, но в ограниченном интервале температур (275–311 К) в районе ФП с $T_0 = 303.5$ К. В то же время из температурных зависимостей относительного удлинения и объема [2,6] следует, что избыточные, связанные с ФП термодинамические параметры (коэффициент теплового расширения, теплоемкость), должны присутствовать в значительно более широком интервале температур. В [5] исследовался керамический образец, в котором, как считали авторы, возможно существование неоднородности состава. Вполне возможно, что именно поэтому температура ФП в этом образце [5] оказалась ниже определенной

в других исследованиях (312 К [1]). Структура исходной кубической и искаженной фаз Pb_2MgWO_6 была решена в [7]. Симметрия низкотемпературной фазы оказалась орторомбической с пространственной группой $Pm\bar{3}n$. При исследовании комбинационного рассеяния света на порошковом образце Pb_2MgWO_6 обнаружена мягкая мода в фазе $Pm\bar{3}n$, конденсирующаяся в центре зоны Бриллюэна [8]. Это позволило считать, что в этом соединении реализуется ФП типа смещения. В то же время диффузный рамановский сигнал, наблюдаемый в кубической фазе, указывал на то, что существует также вклад в механизм ФП от явлений, связанных, по-видимому, с упорядочением атомов свинца и кислорода [8], которые, согласно структурным исследованиям, в кубической фазе разупорядочены по нескольким локальным положениям [7].

Позднее спектры комбинационного рассеяния и диэлектрическая проницаемость были более подробно изучены на монокристалле Pb_2MgWO_6 [9]. Данные исследований подтверждают предполагавшуюся в [8] двойственность механизма ФП. С другой стороны, утверждается, что в этом соединении существует промежуточная фаза между кубической параэлектрической и орторомбической антисегнетоэлектрической, а второй ФП реализуется в районе 220–240 К.

Настоящая работа посвящена тщательному исследованию теплоемкости эльпасолита Pb_2MgWO_6 в широком интервале температур с целью выяснения характера ее поведения и определения термодинамических параметров, таких как интервал существования избыточной теплоемкости, изменение энтропии, гистерезис температуры ФП.

Измерения теплоемкости выполнены на порошковом образце, использованном ранее для экспериментов по уточнению структуры [7] и в исследованиях комбинационного рассеяния света [8]. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что в образце отсутствуют примеси исходных веществ, использованных для твердофазного синтеза, а также посторонние фазы [8]. Установлено также, что в распределении ионов Mg^{2+} и W^{6+} , занимающих места в центрах соответствующих октаэдров, отсутствует беспорядок [7]. Образец в виде

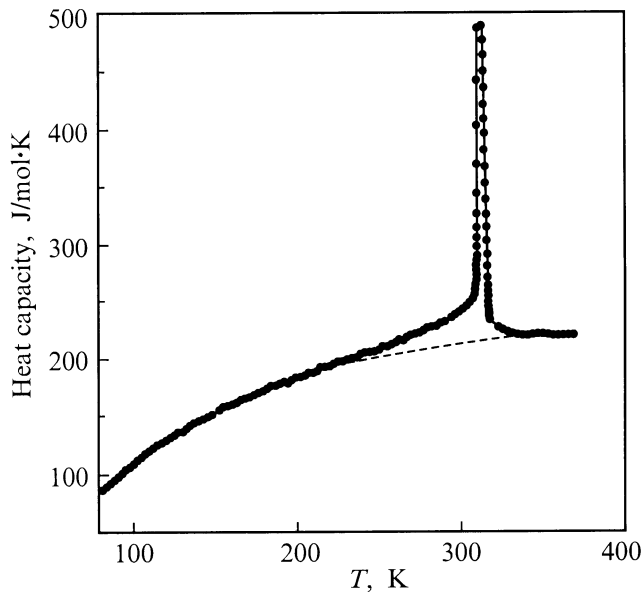


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости Pb_2MgWO_6 . Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

порошка обладает тем преимуществом, что он свободен от механических напряжений, неизбежно возникающих в керамике при горячем прессовании.

Теплоемкость изучена в интервале 83–370 К с использованием метода адиабатического калориметра в режимах дискретного и непрерывного нагрева/охлаждения. Порошковый образец Pb_2MgWO_6 с массой 4.297 г был помещен в контейнер из индия, герметизация которого проводилась в атмосфере гелия. Ниже 300 К измерения выполнены с использованием ванны с жидким азотом, в интервале 290–370 — ванны со льдом. Окрестности температуры ФП изучены с помощью низкостатических термограмм с малыми скоростями изменения температуры $dT/dt = \pm 4 \times 10^{-4}$ К/с.

Результаты измерения теплоемкости $C_p(T)$ представлены на рис. 1. Обнаружена одна аномалия теплоемкости с максимумом, соответствующим 313.1 ± 0.5 К.

На рис. 2, *a, b* представлены результаты измерения теплоемкости в области температур, в которой в [9] наблюдались некоторые особенности в спектрах КР и в поведении диэлектрической проницаемости, интерпретированные как связанные со вторым ФП в Pb_2MgWO_6 . Относительно небольшой и равномерный разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой $C_p(T)$ как в серии непрерывных, так и дискретных нагревов позволяет однозначно констатировать отсутствие аномалии теплоемкости в исследованном образце в интервале 200–250 К, по крайней мере в пределах величины 1.0 J/mol·K, что составляет 0.5% от полной теплоемкости соединения.

Термографические исследования окрестностей ФП $Fm3m-Pm3n$ позволили уточнить температуру превращения $T_0 = 312.8 \pm 0.2$ К, которая удовлетворитель-

но совпадает с данными [2], и определить величину ее гистерезиса $\delta T_0 = 2.45 \pm 0.2$ К (рис. 3). Из термограммы были также рассчитаны скрытая теплота (или скачок энтальпии при ФП), которая составила $\delta H_0 = 2340 \pm 200$ J \times mol $^{-1}$, и соответствующее изменение энтропии $\delta S_0 = \delta H_0/T_0 = 7.48 \pm 0.52$ J \times mol $^{-1}$ \times K $^{-1}$. Величины δH_0 и δT_0 в исследованном в настоящей работе образце оказались в 2 раза больше по сравнению с данными [5]. Это обстоятельство также свидетельствует в пользу более высокой степени совершенства порошкового образца по сравнению с керамическим, так как уменьшение δH_0 и δT_0 от образца к образцу одного и того же соединения $A_2B_2V'O_6$ может быть связано с "размытием" ФП, вследствие наличия в образце значительных механических напряжений и/или нарушения степени упорядочения ионов В и В'.

Влияние гидростатического давления на аномалию диэлектрической проницаемости при ФП в Pb_2MgWO_6 было исследовано в [10,11]. Данные разных исследователей отличались довольно значительно: $dT_0/dp = -0.59$ [10] и -0.38 К/ГПа [11]. Используя эти сведения и опре-

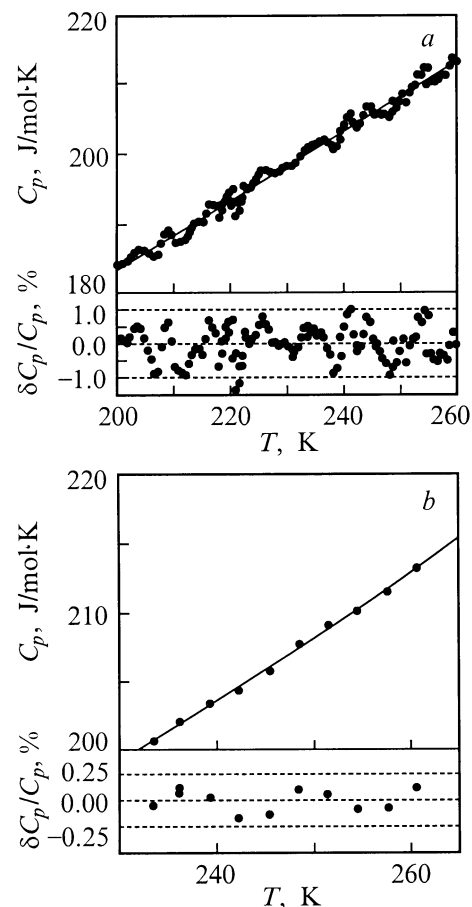


Рис. 2. Теплоемкость Pb_2MgWO_6 в области предполагаемого в [9] второго фазового перехода, измеренная методами непрерывных (*a*) и дискретных (*b*) нагревов, и отклонения экспериментальных точек от соответствующих сглаженных кривых.

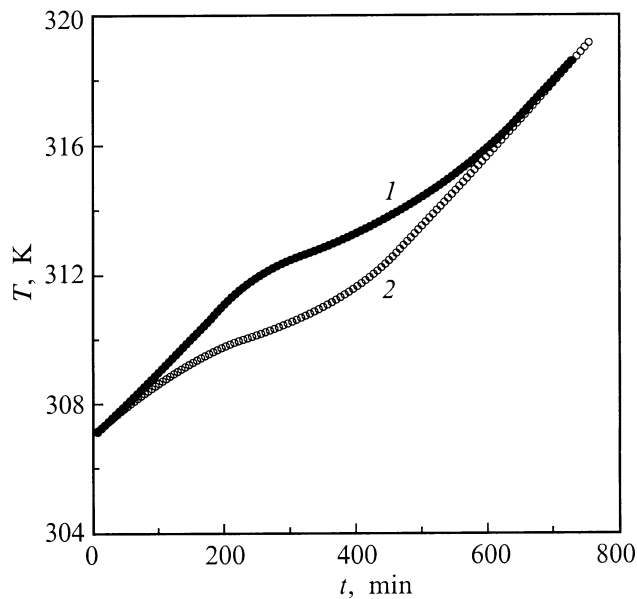


Рис. 3. Термограммы, снятые в режимах нагрева (1) и охлаждения (2) в окрестностях фазового перехода $Fm\bar{3}m-Pm\bar{3}n$ в Pb_2MgWO_6 .

деленную в настоящей работе величину δS_0 , можно рассчитать с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса $dT_0/dp = (\delta V_0/V)/\delta S_0$ величину скачка объема в точке ФП, которая оказывается заключенной в пределах $(\delta V_0/V) = -(3.7-5.7) \times 10^{-3}$ для двух величин dT_0/dp , соответствующих данным [11] и [10]. Экспериментальным путем было найдено, что $(\delta V_0/V) = -2.6 \times 10^{-3}$ [11] и -4.7×10^{-3} [6].

Для вычисления интегральных термодинамических характеристик ФП между кубической и орторомбической фазами необходимо было выделить аномальный вклад $\Delta C_p(T)$, как разность между полной $C_p(T)$ и решеточной $C_{lat}(T)$ теплоемкостями. Последняя была определена путем аппроксимации экспериментальных данных вдали от температуры ФП T_0 функциями Дебая и Эйнштейна $C_{lat}(T) = A_1 D(\theta_D/T) + A_2 E(\theta_E/T)$ и показана штриховой линией на рис. 1. Варьированием массивов данных для высоко- и низкотемпературной фаз, включаемых в обработку, были определены оптимальные константы $A_1 = 391.4 \text{ J/mol} \times \text{K}$, $A_2 = 113.0 \text{ J/mol} \times \text{K}$, $\theta_D = 262.3 \text{ K}$, $\theta_E = 552.7 \text{ K}$. Интервал температур, в котором существует аномальная теплоемкость, оказался довольно широким: от 200 до 345 K, что удовлетворительно согласуется с данными по тепловому расширению [6].

Избыточная энтропия ФП была рассчитана путем интегрирования функции $(\Delta C_p/T)(T)$. Полное смещение энтропии, связанное с ФП, составляет $\Delta S_0 = 13.00 \pm 1.05 \text{ J} \times \text{mol}^{-1} \times \text{K}^{-1}$. Соотношение величин $\delta S_0/\Delta S_0 = 0.58$ свидетельствует о том, что ФП $Fm\bar{3}m-Pm\bar{3}n$ в Pb_2MgWO_6 , хотя и первого рода, однако достаточно близкий к трикритической точке.

При уточнении структуры кубической фазы обнаружено, что наилучшие значения различных R -факторов соответствуют ситуации, когда атомы свинца разупорядочены по нескольким эквивалентным позициям [7]. В то же время эти величины оказались очень близкими между собой для возможных смещений атомов свинца в направлениях $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$, приводящих к 6, 12 и 4 эквивалентным позициям соответственно. В орторомбической фазе наряду с небольшими поворотами и слабыми искажениями октаэдров действительно обнаружено смещение атомов свинца вдоль оси $[010]_p$ псевдокубической ячейки. Таким образом, на основании структурных данных можно предположить, что вклад в изменение энтропии при ФП $Fm\bar{3}m-Pm\bar{3}n$ в Pb_2MgWO_6 за счет упорядочения атомов свинца должен составлять $\Delta S/R = \ln 6 = 1.79$. Изменение энтропии, определенное в настоящей работе, $\Delta S_0/R = 1.56 \pm 0.13$, оказывается меньше этой величины, но больше чем $\ln 4$. Что касается изменения энтропии за счет поворота октаэдров, то, как показано в [12], эта величина, как правило, невелика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 96-15-96700 и 97-02-16277).

Список литературы

- [1] А.А. Боков. Известия РАН. Сер. физ. **57**, 6, 25 (1993).
- [2] Г.А. Смоленский, Н.Н. Крайник, А.И. Аграновская. ФТТ **3**, 3, 981 (1961).
- [3] W. Brixel, M.L. Werk, P. Fischer, W. Bührer, J.-P. Rivera, P. Tissot, H. Schmid. Japan. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 2, 242 (1985).
- [4] Ph. Sciau, D. Grebille. Aperiodic'94, Proceedings of the International Conference on Aperiodic Crystals. World Scientific, Singapore–New Jersey–London–Hong Kong (1994). P. 460.
- [5] Б.А. Струков, К.А. Минаева, Т.Л. Скоморохова, В.А. Исыпов. ФТТ **8**, 3, 972 (1966).
- [6] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, P.-A. Buffat. Solid State Commun. **86**, 9, 541 (1993).
- [7] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, M. Pinot, D. Grebille. Acta Cryst. **B51**, 668 (1995).
- [8] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A. Bulou. J. Phys.: Condens. Matter **7**, 8109 (1995).
- [9] A. Kania, E. Jahfel, G.E. Kugel, K. Roleder, M. Hafid. J. Phys.: Condens. Matter **8**, 24, 4441 (1996).
- [10] И.Н. Поляндов. ФТТ **5**, 4, 1147 (1963).
- [11] N. Yasuda, S. Fujimoto, T. Yoshimura. J. Phys. C: Solid State Phys. **19**, 1055 (1986).
- [12] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, G. Grannec, M. Couzi. Mat. Sci. Eng. **24**, 2, 81 (1998).