

# Калориметрическое исследование фазовых переходов в перовските $\text{BaCeO}_3$

© В.М. Егоров, Ю.М. Байков, Н.Ф. Картенко, Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 28 апреля 1998 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено исследование фазовых переходов (ФП) в перовските  $\text{BaCeO}_3$ . Показано, что его фазовое состояние определяется  $\lambda$ -образным переходом второго рода при  $T_{tr} = 520\text{--}540\text{ K}$  и  $\delta$ -образным переходом первого рода при  $T_{tr} = 600\text{--}670\text{ K}$ . Установлены различия в параметрах ФП в керамическом и плавленом  $\text{BaCeO}_3$ .

Настоящая работа является продолжением проведенных ранее исследований термодинамических свойств керамических и кристаллических (плавленных) образцов  $\text{BaCeO}_3$ , допированных Gd и Y [1,2]. Интерес к этим материалам обусловлен их способностью растворять заметные количества водорода (воды) (до 10–15 ат. % водорода) и при высоких температурах (700–1200 K) быть ионными проводниками по водороду или кислороду в зависимости от внешних условий. Высокотемпературные протонные проводники, в том числе на основе  $\text{BaCeO}_3$ , в настоящее время интенсивно изучаются в прикладном аспекте (топливные элементы, производство водорода из водяного пара, сенсоры на водород и т.п.). Однако  $\text{BaCeO}_3$  и его допированные производные представляют определенный интерес и в плане фундаментальных исследований природы фазовых переходов в перовскитах и способов управления ими.

Церат бария — достаточно близкий "родственник" титаната бария со структурной точки зрения, хотя по "служебным" свойствам они различны (во всяком случае нам неизвестны работы по изучению диэлектрических свойств  $\text{BaCeO}_3$ ).  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{BaCeO}_3$  характеризуются некоторой последовательностью фазовых переходов, соответствующие температуры которых в среднем в 2.5 раза выше у  $\text{BaCeO}_3$ : 180–280–400 K у титаната и 530–650–1173 K у церата. Кроме того, природа фазовых переходов у  $\text{BaCeO}_3$  изучена гораздо менее тщательно; существуют даже разногласия по симметрии модификаций, предшествующих кубической фазе [3–5]. В нашей работе [1] было также показано, что существенное влияние на симметрию оказывают акцепторное допирование  $\text{BaCeO}_3$  и термохимическая обработка.

В предшествующих калориметрических исследованиях удалось показать [1,2], что в  $\text{BaCeO}_3$  в широкой области температур (400–700 K) существуют температурные интервалы, в которых при нагревании наблюдаются характерные тепловые эффекты: в интервале 430–570 K — широкий эндотермический пик  $\lambda$ -образного вида, а в интервале 630–700 K — узкий и менее интенсивный  $\delta$ -образный эндотермический пик. Последний полностью охарактеризовать не удалось; в частности, остался открытым вопрос об истинных температуре максимума пика ( $T_{tr}$ ), температурном гистерезисе ( $\Delta T_{tr}$ ) и ширине пика. В температурном интервале 430–700 K был обнаружен также метастабильный экзотермический эффект, наблюдавшийся только на исходных образцах<sup>1</sup> и исчезающий при повторном нагревании.

Целью настоящей работы является уточнение характеристик ФП в керамическом и плавленом  $\text{BaCeO}_3$ .

Целью настоящей работы является уточнение характеристик ФП в керамическом и плавленом  $\text{BaCeO}_3$ .

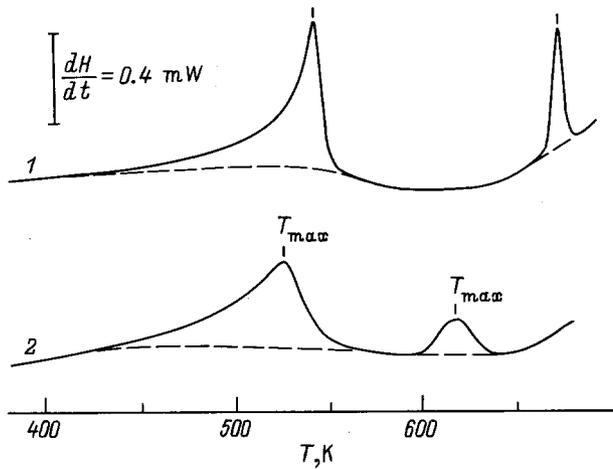
## 1. Методика

Исследовались керамические и полученные по методике [6] кристаллические (плавленные) образцы  $\text{BaCeO}_3$ . Тепловые свойства испытуемых образцов определялись по кривым ДСК, полученным на калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" в атмосфере азота при нагревании и охлаждении в интервале температур 350–750 K со скоростями 1.25–40 K/min. Образцы предварительно нагревались в калориметре до 700 K с целью устранения метастабильного экзотермического эффекта. Шкала теплового потока (теплоемкости) калибровалась по теплоемкости сапфира, а температурная шкала — по точкам плавления индия (439.78 K), свинца (600.65 K) и твердофазного перехода в  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (858.2 K). Для увеличения чувствительности и точности определения величин тепловых эффектов общая теплоемкость исследуемого образца  $\text{BaCeO}_3$  компенсировалась использованием в качестве эталона (во второй камере) аморфного кварца.

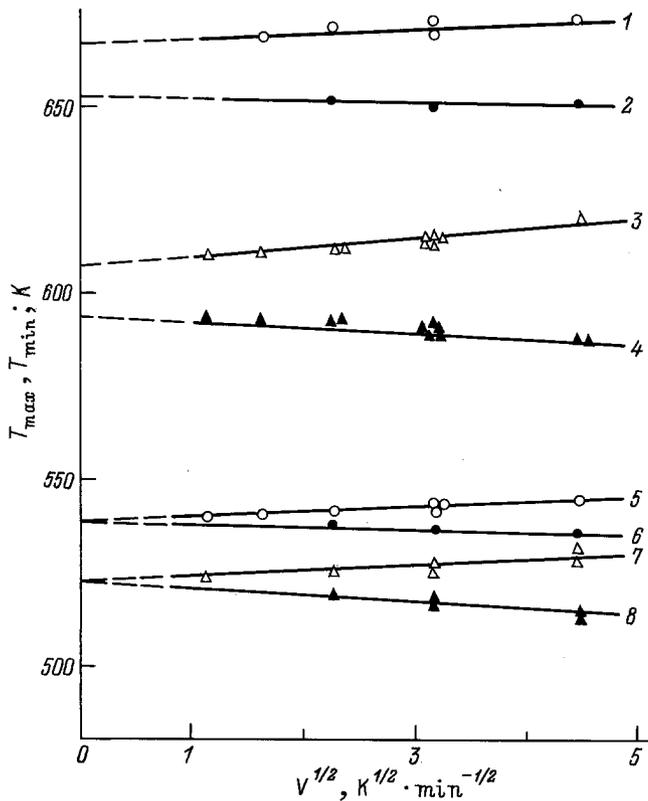
## 2. Эксперимент

На рис. 1 представлены кривые ДСК, полученные на предварительно нагретых до 700 K образцах  $\text{BaCeO}_3$ . На кривых видны  $\lambda$ - и  $\delta$ -образные эндотермические пики в указанных выше температурных интервалах. Экзотермический метастабильный эффект на кривых нагревания отсутствует — при повторном нагреве кривые повторяются. Величины тепловых эффектов — энтальпии ( $\Delta H$ ) — для каждого из пиков, как оказалось, не зависят от скорости нагревания или охлаждения. В то же время для каждого пика существует значительная разница между

<sup>1</sup> Под исходным понимается состояние, в котором материал находится после его синтеза и последующего охлаждения до комнатной температуры, включая промежуточную термообработку.



**Рис. 1.** Кривые ДСК предварительно нагретых до 700 К образцов керамического (1) и плавного (2)  $\text{BaCeO}_3$ . Скорость нагревания 10 К/мин.



**Рис. 2.** Зависимости  $T_{\max}$  (1, 3, 5, 7) и  $T_{\min}$  (2, 4, 6, 8) эндотермических пиков предварительно нагретых до 700 К керамических (1, 2, 5, 6) и плавных (3, 4, 7, 8) образцов  $\text{BaCeO}_3$  от скорости нагревания и охлаждения.

температурами экстремумов при нагревании ( $T_{\max}$ ) и при охлаждении ( $T_{\min}$ ). Эта разница меняется с изменением скорости сканирования по температуре (рис. 2). Наблюдаемый гистерезис может быть связан с гистерезисом фазового перехода  $\Delta T_{\text{tr}}$  и с тепловой инерционностью

прибора, т.е. методической ошибкой  $\Delta T$ , поскольку температура экстремума эндотермы ( $T_{\max}$ ) или экзотермы ( $T_{\min}$ ) перехода  $T_{\text{extr}}$  на кривых ДСК всегда отличается от истинной температуры перехода  $T_{\text{tr}}$ . Обусловлено это наличием термического сопротивления  $R$ , которое приводит к термическому запаздыванию — отставанию температуры образца от температуры нагревателя на величину  $\Delta T = T_{\text{extr}} - T_{\text{tr}}$ . Чтобы устранить эту методическую ошибку и выделить гистерезис фазового перехода, необходимо воспользоваться следующей процедурой экстраполяции.

Из работы [7] следует, что при переходе чистых веществ ошибка  $\Delta T$  пропорциональна скорости нагревания (охлаждения)  $V$ , удельной теплоте перехода  $\Delta H$ , массе образца  $m$  и термическому сопротивлению  $R$

$$\Delta T = (2m\Delta HRV)^{1/2}.$$

Из этого соотношения видно, что при постоянном  $R$  и образцах одинаковой массы ожидается линейная зависимость  $\Delta T(V^{1/2})$ . При  $V \rightarrow 0$  разность  $\Delta T \rightarrow 0$  и  $T_{\text{extr}} \rightarrow T_{\text{tr}}$ . Следовательно, экстраполяция линейной зависимости  $T_{\text{extr}}(V^{1/2})$  к нулевой скорости нагревания дает значение  $T_{\text{tr}}$ , а разница между истинными температурами, полученными при нагревании и охлаждении, дает  $\Delta T_{\text{tr}}$ .

На рис. 2 зависимости температур  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  представлены в координатах  $T-V^{1/2}$ . Видно, что экспериментальные точки для  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  в этих координатах ложатся на прямые, а экстраполяция их к нулевой скорости нагревания дает истинные температуры, разница между которыми для каждого образца дает величину истинного гистерезиса  $\Delta T_{\text{tr}}$ .

Для  $\lambda$ -образного пика температуры  $T_{\text{tr}}$  в керамическом и плавном образцах составляют 538 и 522 К, соответственно. В пределах ошибки экстраполяции линейных зависимостей  $T_{\max, \min}(V)^{1/2}$ , составляющей  $\pm 1.5$  К, величина истинного гистерезиса лежит в пределах от 0 до 3 К, т.е.  $\Delta T_{\text{tr}}$  меньше 3 К, что согласуется с предшествующими данными [1,2].

Для пиков, расположенных в интервале температур 630–700 К, величина гистерезиса для керамического и плавного образцов, несмотря на разницу истинных значений температур  $T_{\text{tr}}$ , одинакова и, как это видно из рис. 2 (кривые 1–4), равна  $\Delta T_{\text{tr}} = 15 \pm 1.5$  К. Такой значительный гистерезис (15 К) характерен для фазовых переходов первого рода.

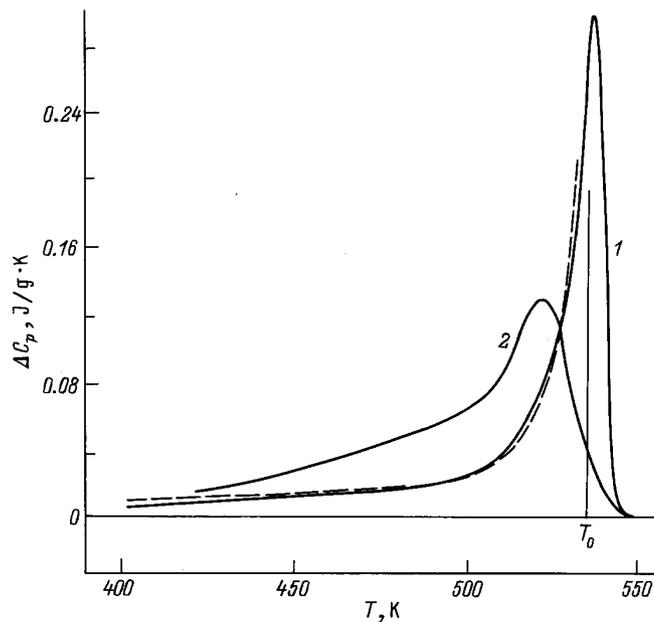
Полученные данные по гистерезису пиков, а также их  $\lambda$ - и  $\delta$ -образный вид позволяют отнести эти пики к термодинамическим переходам второго и первого рода соответственно, что согласуется с имеющимися в литературе данными. Так, переход в интервале температур 630–700 К по данным нейтронной дифракции [3] сопровождается характерным для переходов первого рода скачкообразным изменением параметра решетки кристалла  $\text{BaCeO}_3$ . При этом, по мнению авторов, происходит превращение орторомбической-II фазы в более

высокотемпературную ромбоэдрическую. Из той же работы следует, что при температуре 563 К, близкой к  $T_{\text{max}}$  на  $\lambda$ -образных эндотермических пиках кривых ДСК, температурная зависимость параметра решетки кристалла  $\text{BaCeO}_3$  претерпевает излом, характерный для переходов второго рода. Этот переход сопровождается изменением симметрии (орторомбическая-I  $\rightarrow$  орторомбическая-II) элементарной ячейки и связан в данном случае с изменением углов ориентации кислородных октаэдров [4].

В то же время результаты исследований методом рамановской спектроскопии показали [3], что колебания кислородных октаэдров размораживаются при температуре выше 427 К. Авторы назвали эти колебания либрациями и трактовали фиксируемое в эксперименте появление либраций как фазовый переход второго рода с  $T_{\text{tr}} = 427$  К. При этом отмечалось, что ДСК и рентгеновский метод не чувствительны к этому переходу. В действительности, как это видно из рис. 1, низкотемпературное плечо  $\lambda$ -образного эндотермического пика на кривых ДСК имеет видимое расхождение с базовой линией вблизи 430 К, т.е. метод ДСК при этой температуре также фиксирует появление новой "степени свободы", поглощающей дополнительную энергию. Более того, если характеризовать данный переход как переход порядок-беспорядок, то связывать первые экспериментально наблюдаемые спектроскопическим методом изменения взаимного расположения октаэдров с температурой фазового перехода в целом не корректно. Обусловлено это тем, что первые определяются чувствительностью метода, а температурой фазового перехода является температура, при которой выравниваются энергетические уровни и скачком изменяется симметрия решетки без изменения остальных параметров решетки. К выявлению таких особенностей спектроскопический метод не чувствителен, а на кривых ДСК эта точка соответствует максимуму  $\lambda$ -образного эндотермического пика.

Известно, что температурная зависимость теплоемкости вблизи фазовых переходов второго рода в перовскитных и близких к ним структурах носит степенной характер  $\Delta C_p(T) = A(T - T_0)^{-\alpha}$ , где  $T_0$  — температура фазового перехода,  $A$  — константа,  $\alpha$  — показатель степени [8]. На рис. 3 представлены экспериментальные и расчетные температурные зависимости  $\Delta C_p(T)$  керамического и плавленого образцов  $\text{BaCeO}_3$  в области перехода. При расчете использовались следующие значения параметров:  $A = 0.03 \text{ J} \cdot \text{K/g}$ ,  $\alpha = 2/3$ ,  $T_0 = 535$  К. Видно, что, за исключением температурной области, расположенной непосредственно вблизи  $T_0$ , расчетная и экспериментальные кривые для керамического образца достаточно хорошо согласуются.

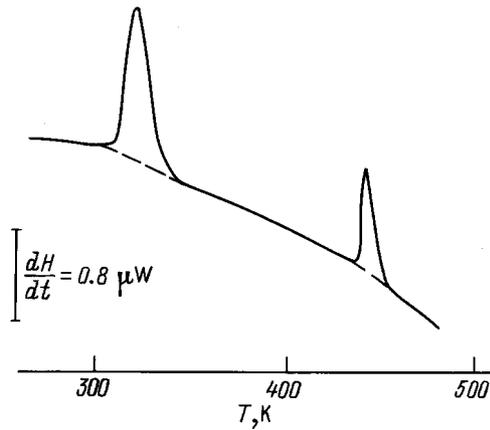
Не рассматривая в настоящей работе какую-либо определенную модель перехода, связанную с физической трактовкой параметра порядка, можно предположить, что  $\lambda$ -образный переход относится к переходу второго рода типа порядок-беспорядок, в котором параметр порядка связан с определенной ориентацией кислородных октаэдров. На микроскопическом уровне в



**Рис. 3.** Зависимости теплоемкости керамического (1) и плавленого (2) образцов  $\text{BaCeO}_3$  от температуры в области  $\lambda$ -перехода, полученные по кривым ДСК (сплошные кривые) и расчетным путем (штриховая кривая). Скорость нагревания 1.25 К/мин.

орторомбической-II фазе в интервале между переходами фиксируется плавное изменение параметров колебательного движения кислородных октаэдров [5].

Исследования фазовых переходов в  $\text{BaCeO}_3$  методами нейтронной дифракции и оптической спектроскопии были проведены в [3,5] на керамических образцах. Полученное совпадение температур фазовых переходов с калориметрическими данными следует считать весьма хорошим. Однако при этом бросается в глаза существенная разница температур  $\delta$ -перехода для керамического и плавленого образцов. Кроме того, температурную зависимость  $\Delta C_p(T)$  плавленого образца  $\text{BaCeO}_3$  в области  $\lambda$ -перехода не удается представить в виде степенной функции (рис. 3). Последнее связано с иным поликристаллическим строением исследуемого плавленого образца  $\text{BaCeO}_3$ , приводящим к широкой вариации размеров кристаллитов с разной  $T_{\text{max}}$  от каждого, в результате чего происходит наложение эндотермических эффектов, "размытых" по температуре различно. Различие текстуры образцов является следствием технологического фактора, роль которого априори исключать нельзя. Однако избирательность "технологии" в отношении влияния на параметры фазового перехода (температура  $\lambda$ -пика одинакова у всех образцов) требует более тщательного изучения. В настоящее время можно лишь предполагать, что обнаруженное различие связано с различием химических процессов в ходе синтеза в силу различных температур синтеза: 1400–1600 К для твердофазного керамического синтеза и 2400 К для плавления. Аргументы в пользу "химической" концепции



**Рис. 4.** Кривая ДСК плавленного образца  $\text{CeAlO}_3$ . Скорость нагревания  $20 \text{ K/min}$ .

влияния технологического фактора могут быть получены из анализа допированных образцов  $\text{BaCeO}_3$ . Например, плавленные образцы при допировании иттрием и гадолинием уменьшают мольный объем [1], в то время как последний для керамических образцов с иттрием остается постоянным [9], а с гадолинием, напротив, возрастает [10].

Как было показано ранее [1,2], в допированном гадолинием  $\text{BaCeO}_3$  наблюдаются уменьшение интенсивности и смещение указанного выше эндотермического перехода первого рода в сторону более низких температур. При концентрации  $\text{Gd} \sim 10\%$  на кривых ДСК керамических образцов этот эндотермический пик отсутствовал вовсе, а при  $\sim 20\%$  исчезал также низкотемпературный  $\lambda$ -образный пик. В последнем случае уже при комнатной температуре в образцах  $\text{BaCeO}_3$  рентгеновский метод фиксировал наличие высокотемпературной кубической фазы. Аналогичная картина наблюдалась в образцах  $\text{BaCeO}_3$ , допированных иттрием. Отличие состояло в том, что термодинамические переходы отсутствовали и кубическая фаза наблюдалась уже при концентрации  $\text{Y} \sim 5\%$ .

Традиционно влияние акцепторного допирования на перовскиты связывается с замещением иона переходного металла ( $\text{Ce}^{4+}$  в  $\text{BaCeO}_3$ ) трехзарядными ионами  $\text{Y}$  или редкоземельными элементами, но в условиях восстановительной атмосферы может проявиться "эффект самодопирования" [11], когда часть ионов  $\text{Ce}^{4+}$  восстанавливается до  $\text{Ce}^{3+}$ , имеющего иной заряд и радиус. Именно это обстоятельство и может обеспечить различное поведение керамических и плавленных образцов в области  $\delta$ -перехода. Восстановительная среда при керамическом синтезе создает большую долю  $\text{Ce}^{3+}$  по сравнению с индукционным плавлением в воздушной атмосфере, и соответственно средний радиус иона  $\text{Ce}$  в керамике больше, чем в плавленном образце, что и вызывает у последних сдвиг  $\delta$ -перехода к более низким температурам. Заметим, что у близкого "родственника"  $\text{BaCeO}_3$

титаната бария, у которого радиус иона  $\text{Ti}^{4+}$  меньше радиуса иона  $\text{Ce}^{4+}$ , фазовые переходы существенно сдвинуты вниз по температурной шкале. В качестве второй иллюстрации можно привести calorиметрические данные по синтезированному авторами соединению  $\text{CeAlO}_3$ , которое можно рассматривать как продукт замещения в  $\text{BaCeO}_3$  ионов  $\text{Ba}$  ионами  $\text{Al}$  с последующей конверсией ионов  $\text{Al}$  и  $\text{Ce}$ . Несмотря на столь радикальное изменение первоначального состава ( $\text{BaCeO}_3$ ), кривая ДСК плавленного образца  $\text{CeAlO}_3$  (рис. 4) сильно напоминает кривые ДСК исходного  $\text{BaCeO}_3$  (рис. 1): в обоих случаях наблюдаются два эндотермических пика, отстоящих друг от друга на  $130\text{--}150 \text{ K}$ . Существенное отличие состоит в том, что вся область термодинамических переходов в  $\text{CeAlO}_3$  смещена на  $200 \text{ K}$  в сторону более низких температур по отношению к таковой в  $\text{BaCeO}_3$ .

Таким образом, исследование методом ДСК керамических и плавленных образцов  $\text{BaCeO}_3$  показало наличие в них термодинамических переходов, разделяющих по мере повышения температуры фазовое состояние  $\text{BaCeO}_3$  следующим образом: орторомбическая-I фаза  $\rightarrow \lambda$ -образный переход второго рода при  $538$  и  $522 \text{ K}$  соответственно для керамических и плавленных образцов  $\rightarrow$  орторомбическая-II фаза  $\rightarrow$  переход первого рода с энтальпией  $0.18$  и  $0.14 \text{ J/g}$  и температурами  $667$  и  $607 \text{ K}$  соответственно для керамических и плавленных образцов  $\rightarrow$  ромбодрическая фаза.

Авторы выражают признательность за предоставление образцов керамического  $\text{BaCeO}_3$  доктору К.Д. Крееру (K.D. Kreuer), институт Макса Планка, г. Штутгарт, Германия.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 97-03-33466а).

## Список литературы

- [1] В.-Т. Меіех, В.М. Егоров, Ю.М. Байков, Н.Ф. Картенко, Ю.Н. Филин, М.Ф. Коман, Г.В. Венус, В.В. Кулик. *Sol. Stat. Ion.* **97**, 1/4, 465 (1997).
- [2] Ю.М. Байков, В.М. Егоров, Н.Ф. Картенко, Б.Т. Мелех, Ю.Н. Филин. *Письма в ЖТФ* **22**, 11, 91 (1996).
- [3] K.S. Knight. *Sol. Stat. Ion.* **74**, 109 (1994).
- [4] C.N.W. Darlington. *Phys. Stat. Sol. (a)* **155**, 31 (1996).
- [5] T. Soherban, R. Villeneuve, L. Abello, G. Lucazeau. *J. Raman Spectrosc.* **24**, 805 (1993).
- [6] Е.К. Шалкова, Ю.М. Байков, Б.А.-Т. Мелех, Т.А. Перевалова, Ю.Н. Филин. *ЖНХ* **35**, 1, 262 (1990).
- [7] K. Illers. *Eur. Polym. J.* **10**, 911 (1974).
- [8] А.З. Паташинский, В.Л. Покровский. *Флуктуационная теория фазовых переходов*. Наука, М. (1982). 380 с.
- [9] K.D. Kreuer, W. Munch, M. Ise, T. He, A. Fuchs, U. Traub, J. Maier. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 9, 1344 (1997).
- [10] D. Shima, S.M. Haile. *Sol. Stat. Ion.* **97**, 1/4, 443 (1997).
- [11] Ю.М. Байков. *Sol. Stat. Ion.* **97**, 1/4, 471 (1997).