

## Теплоемкость и фазовая $T-p$ -диаграмма эльпасолита $Pb_2MgTeO_6$

© М.В. Горев, И.Н. Флеров, 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: gorev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2000 г.)

Выполнены измерения теплоемкости  $Pb_2MgTeO_6$  в интервале температур 80–300 К. Обнаружена одна аномалия теплоемкости, связанная с фазовым переходом при  $T_0 = 186.9$  К. Определены термодинамические параметры структурного превращения. Исследовано влияние гидростатического давления до 0.5 ГПа на температуру фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-15-96790) и Красноярского краевого фонда науки (грант № 9F0213).

Кислородные соединения со структурой перовскита ( $ABO_3$ ,  $Rm\bar{3}m$ ,  $Z = 1$ ) давно рассматриваются как модельные объекты из-за чрезвычайного разнообразия их физических свойств и относительной простоты строения кристаллической решетки. Особенностью перовскитов является поразительная гибкость структуры, позволяющая изменять набор атомов в широких пределах и таким образом добиваться необходимых свойств материала. Одной из возможностей влияния на их свойства является замена катиона В на два различных катиона  $V'$  и  $V''$ . При определенных соотношениях между ионными радиусами и зарядами может происходить катионное упорядочение, приводящее к реализации структуры эльпасолита (упорядоченного перовскита)  $A_2V'V''O_6$  ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ). Степень упорядочения катионов  $V'$  и  $V''$  существенно влияет как на физические свойства соединения, так и на природу происходящих в нем структурных превращений. Частично или полностью композиционно-разупорядоченные соединения являются релаксорами (т. е. претерпевают диффузные (размытые) фазовые переходы и обнаруживают дисперсию диэлектрической проницаемости). Упорядоченные соединения при понижении температуры претерпевают "резкие" фазовые переходы.

Несмотря на активные исследования соединений различными методами, до сих пор остаются не полностью выясненными многие основополагающие вопросы. Во всех этих соединениях симметрия искаженных фаз и даже их число, а также механизм переходов дебатированы в литературе до сих пор. Наибольшее внимание при этом уделяется обширному ряду содержащих свинец соединений  $Pb_2V'V''O_6$ , который богат как релаксорами, так и композиционно упорядоченными перовскитами.

Соединение  $Pb_2MgTeO_6$  впервые было исследовано в работах [1,2]. Диэлектрические измерения [2] показали наличие небольшой аномалии  $\varepsilon(T)$  вблизи 190 К. Фазовый переход первого рода при этой температуре был подтвержден структурными исследованиями [3]. Помимо аномалии при  $\sim 190$  К в [4] было обнаружено небольшое изменение диэлектрической проницаемости при 145 К.

В области температур 150–142 К аномально ведут себя и некоторые параметры рамановских спектров. Необходимо отметить, что это явление наблюдалось только при измерениях в режиме охлаждения.

В работах [4,5] было показано, что низкотемпературные фазы являются несоразмерными с модуляционным вектором  $(\delta\delta\delta)$ , где  $\delta$  близко к 0.107 при 8 К. Анализ экспериментальных результатов позволил авторам сделать вывод, что фазовый переход при 190 К является несобственным сегнетоэластическим. Тригональное сегнетоэластическое искажение возникает как вторичный параметр порядка при конденсации моды в несоразмерной точке зоны Бриллюэна. Симметрия промежуточной фазы —  $R\bar{3}m(\delta\delta\delta)$ , низкотемпературной —  $R\bar{3}(\delta\delta\delta)$ .

Переходы в несоразмерную фазу — довольно редкое явление в смешанных кислородных перовскитах. До сих пор известны лишь три представителя этого семейства с такими переходами:  $Pb_2CoWO_6$  [6,7],  $Pb_2CdWO_6$  [8] и  $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$  [9]. Особенностью соединения  $Pb_2MgTeO_6$  является чрезвычайно широкая область устойчивости несоразмерной фазы. Перехода в соразмерную фазу не обнаружено вплоть до 6 К [3,4].

Еще одной особенностью  $Pb_2MgTeO_6$  является довольно необычное температурное поведение параметров эллипсоида тепловых колебаний иона свинца. Согласно структурным исследованиям, соединения  $Pb_2V'V''O_6$  характеризуются высокой степенью позиционного разупорядочения ионов свинца в исходной кубической фазе. В некоторых из них параметры эллипсоида тепловых колебаний свинца приобретают в искаженных фазах нормальную величину ( $Pb_2CoWO_6$  [10],  $Pb_2MgWO_6$  [11],  $Pb_2CdWO_6$  [8]), что свидетельствует об его упорядочении. В других эльпасолитах, в частности в  $Pb_2MgTeO_6$  [5], эти параметры остаются аномально высокими. Кроме того, и в тех и в других соединениях обнаружены мягкие моды. Процессы упорядочения, мягкие моды и их взаимодействие при последовательных структурных искажениях в упорядоченных перовскитах активно исследуются в настоящее время.

Настоящая работа посвящена тщательному исследованию фазовой  $T-p$ -диаграммы и теплоемкости соединения  $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$  в широком интервале температур с целью определения термодинамических параметров фазовых переходов и выяснения роли процессов упорядочения в двух группах кислородных содержащих свинец эльпасолитов, различающихся поведением параметров эллипсоида тепловых колебаний иона свинца. Именно теплоемкость независимо от природы и механизмов превращений может дать надежную информацию о наличии фазовых переходов, а сведения об энергетических характеристиках фазовых переходов (энтальпии, энтропии) необходимо учитывать при уточнении моделей структурных изменений. В свою очередь изучение  $T-p$  фазовых диаграмм способствует выяснению взаимосвязи последовательных структурных искажений в различных представителях ряда.

## 1. Экспериментальные методы

Порошковые образцы для исследований были приготовлены методом твердофазного синтеза из стехиометрической смеси исходных оксидов [3] и использовались ранее при проведении структурных и рамановских исследований [4,5]. Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что в образце присутствуют незначительные примеси  $\text{Pb}_3\text{TeO}_6$  и  $\text{PbTeO}_3$ . Никаких признаков композиционного разупорядочения ионов Mg и Te обнаружено не было.

Для исследования теплоемкости в интервале температур от 80 до 300 К использовалась адиабатическая калориметрическая установка. Порошковый образец массой 4.25 г помещался в индиевый контейнер и герметизировался в атмосфере гелия. Теплоемкость контейнера измерялась в отдельном эксперименте. Измерения проводились в режимах дискретных и непрерывных нагревов. Непосредственные окрестности фазовых переходов исследовались методом квазистатических термограмм со средними скоростями изменения температуры  $|dT/dt| \approx (1-1.5) \cdot 10^{-2} \text{ K/min}$ .

Влияние гидростатического давления на температуру фазового перехода исследовалось на том же образце, что и теплоемкость. Изменение температуры фазового перехода фиксировалось методом дифференциального термического анализа. При этом использовалась термопара медь-германий, на один из спаев которой помещался кварц в качестве объекта сравнения, а на другой — небольшой медный контейнер объемом  $\sim 0.05 \text{ cm}^3$  с исследуемым веществом. Высокая чувствительность термопары позволяет регистрировать фазовые переходы с небольшим изменением энтальпии. Давление до 0.5 ГПа создавалось в камере типа цилиндр-поршень, соединенной с мультипликатором. В качестве среды, передающей давление, применялась смесь трансформаторного масла с пентаном. Давление и температура измерялись манганиновым манометром сопротивления и термопарой медь-константан соответственно с ошибками порядка  $\pm 10^{-3} \text{ GPa}$  и  $\pm 0.3 \text{ K}$ .

## 2. Результаты исследований

Результаты измерений теплоемкости  $C_p(T)$  представлены на рис. 1. Обнаружена лишь одна аномалия с максимумом при  $T_0 = 187.1 \pm 0.5 \text{ K}$ . На рис. 2 показаны результаты измерений теплоемкости в области температур, в которой в [4] наблюдались некоторые особенности в поведении диэлектрической проницаемости и параметров рамановских спектров, интерпретируемые как связанные со вторым фазовым переходом. Измерения

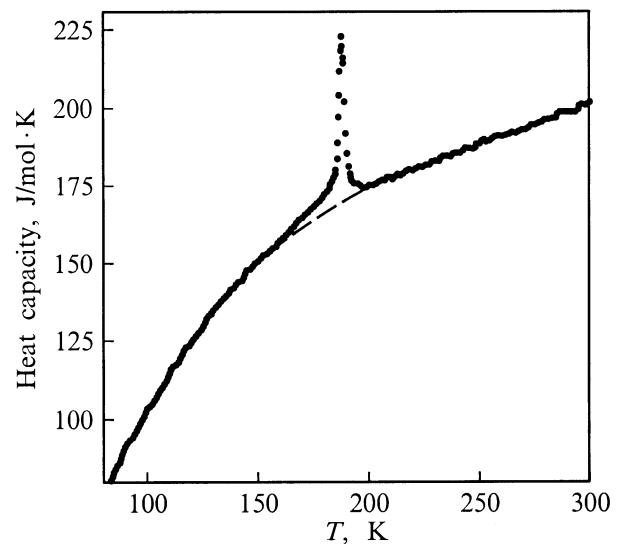


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$ . Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

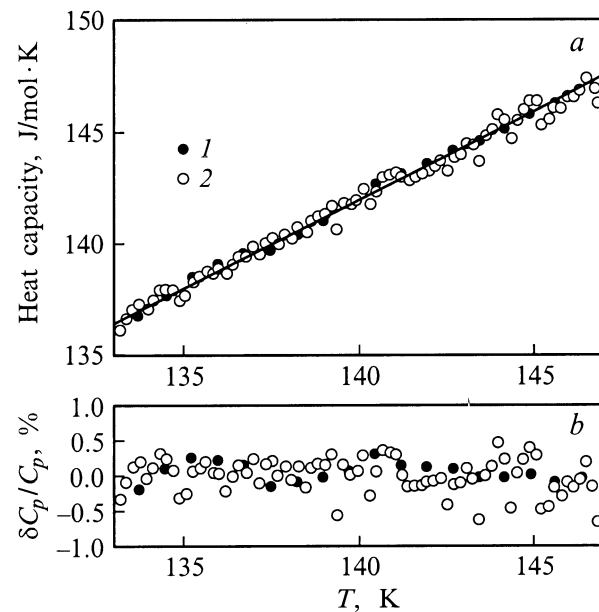


Рис. 2. Теплоемкость  $\text{Pb}_2\text{MgTeO}_6$  в области предполагаемого в [9] второго фазового перехода, измеренная методом непрерывных и дискретных (а) нагревов, и отклонения экспериментальных точек от соответствующих сглаженных кривых (б). 1 — нагрев, 2 — охлаждение.

проводились как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения. При измерениях в режиме охлаждения образец предварительно нагревался выше температуры 190 К, т.е. выше перехода из кубической фазы. Относительно небольшой и равномерный разброс экспериментальных точек от сглаженной кривой  $C_p(T)$  как при нагреве, так и при охлаждении позволяет однозначно констатировать отсутствие аномалии теплоемкости в исследованном образце в интервале температур 133–147 К, по крайней мере в пределах величины порядка 0.5% от полной теплоемкости образца.

Термографические исследования окрестностей фазового перехода позволили уточнить температуру превращения  $T_0 = 186.9 \pm 0.1$  К и определить величину ее гистерезиса  $\delta T_0 = 0.63 \pm 0.05$  К. Результаты измерений теплоемкости методом непрерывных нагревов в режимах нагрева и охлаждения в области фазового перехода показаны на рис. 3. Аномалия теплоемкости явно несимметрична, причем в области температур выше фазового перехода теплоемкость падает значительно медленнее. Скрытая теплота фазового перехода, полу-

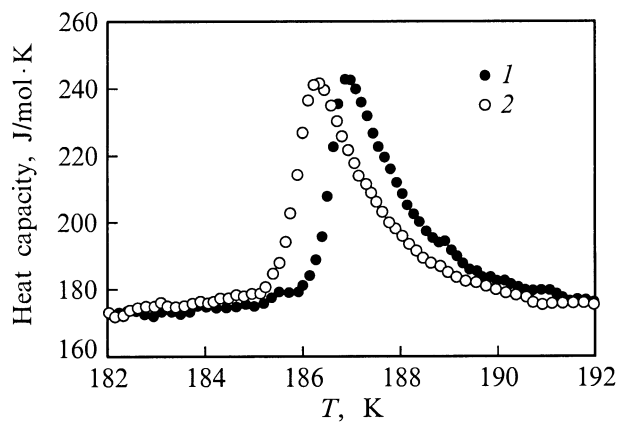


Рис. 3. Теплоемкость, измеренная в режимах нагрева (1) и охлаждения (2) в окрестностях фазового перехода в  $Pb_2MgTeO_6$ .

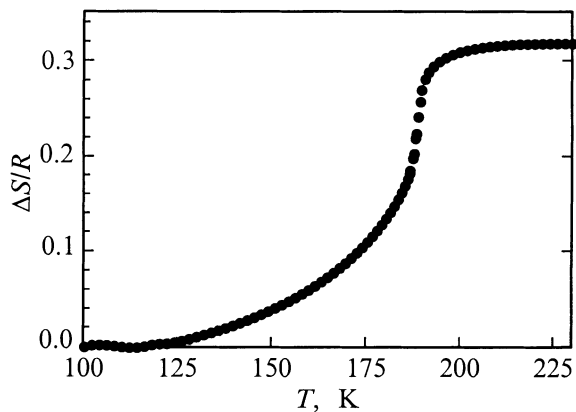


Рис. 4. Температурная зависимость энтропии фазового перехода в  $Pb_2MgTeO_6$ .

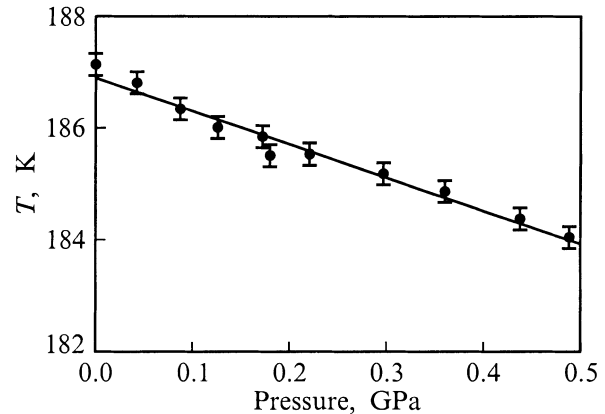


Рис. 5. Фазовая  $T-p$ -диаграмма  $Pb_2MgTeO_6$ .

ченная из термограмм, оказалась небольшой и составляет  $\delta H_0 = 200 \pm 10$  Дж/моль. Соответствующее изменение энтропии —  $\delta S_0 = \delta H_0/T_0 \cong 1.1$  Дж/моль·К. Некоторое отличие температуры фазового перехода от величины, сообщавшейся в литературе, связано с трудностью точного ее определения из данных диэлектрических измерений и высокой скоростью изменения температуры  $dT/dt$  в ДСМ экспериментах [4].

Интегральные термодинамические характеристики фазового перехода получены при обработке аномальной части теплоемкости  $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_l(T)$ . Решеточная часть теплоемкости  $C_l(T)$  определена аппроксимацией экспериментальных данных вдали от температуры фазового перехода функциями Дебая и Эйнштейна и показана штриховой линией на рис. 1. Интервал температур, в котором существует аномальная теплоемкость, оказался довольно широким: от 130 до 230 К. Энтропия фазового перехода была рассчитана путем интегрирования функции  $\Delta C_p(T)/T$  и представлена на рис. 4. Полное изменение энтропии  $\Delta S_0$  составляет  $2.59 \pm 0.25$  Дж/моль·К. Соотношение величин  $\delta S_0/\Delta S_0 \approx 0.42$  свидетельствует о том, что фазовый переход, хотя и первого рода, достаточно близок к трикритической точке.

Фазовая  $p-T$ -диаграмма  $Pb_2MgTeO_6$  представлена на рис. 5. В исследованном диапазоне давлений никаких аномалий, которые могли бы быть связаны с переходами, индуцированными давлением, кроме перехода из кубической фазы, обнаружено не было. Фазовая граница описывается линейной зависимостью  $T(p) = a + bp$  с коэффициентами  $a = 186.9 \pm 0.1$  К,  $b = -6.07 \pm 0.10$  К/ГПа.

### 3. Обсуждение и выводы

Основные термодинамические характеристики фазовых переходов в  $Pb_2MgTeO_6$  и двух исследованных нами ранее [12,13] кислородных упорядоченных перовскитов представлены в таблице. Видно, что изменение энтропии при фазовом переходе в  $Pb_2MgTeO_6$  существенно меньше величины  $\Delta S$  для других исследованных соединений.

Структурные и термодинамические характеристики фазовых переходов в упорядоченных перовскитах  $Pb_2V''O_6$ 

Характеристика	$Pb_2MgWO_6$	$Pb_2CoWO_6$	$Pb_2MgTeO_6$
$T_1, K$	$312.8 \pm 0.2$	$302.7 \pm 0.5$	$186.9 \pm 0.1$
$G_1$	<i>Pmcn</i>	Несоразмерная	$R\bar{3}(\delta\delta\delta)$
$\delta T_1, K$	$2.45 \pm 0.2$	$\sim 1$	$0.63 \pm 0.05$
$dT_1/dp, K \cdot GPa^{-1}$	$-32.8 \pm 1.5$	$37.4 \pm 5.0$	$-6.07 \pm 0.10$
$\Delta S_1/R$	$1.69 \pm 0.14$	$1.15 \pm 0.18$	$0.31 \pm 0.03$
$T_2, K$		$256.2 \pm 0.5$	
$G_2$		<i>Pmcn</i>	
$\delta T_2, K$		11.4	
$dT_2/dp, K \cdot GPa^{-1}$		$-220 \pm 38$	
$\Delta S_2/R$		$0.18 \pm 0.02$	
Литература	[11,12,13]	[7,13]	[4,5, данная работа]

Чтобы понять причины такого различия, рассмотрим структурные характеристики кубических и искаженных фаз в этих соединениях.

Кубическая фаза  $Pb_2MgTeO_6$ , так же как и других представителей этого семейства, характеризуется высокой степенью позиционного разупорядочения ионов свинца [10,11]. Уточнение структуры фазы *Fm $\bar{3}$ m* в  $Pb_2MgWO_6$  и  $Pb_2CoWO_6$  для случая, когда ионы свинца имеют лишь одно положение и находятся в позициях  $8c$ , приводит к большим величинам параметра тепловых колебаний и *R*-фактора. Наилучшие значения *R*-фактора получены для случая, когда ионы свинца движутся в многоминимумном потенциале и имеют 12 эквивалентных положений [10,11]. К сожалению, проведение подобного анализа для  $Pb_2MgTeO_6$ , исходя из имеющегося набора экспериментальных данных, оказалось невозможным [5]. Тем не менее большой тепловой фактор позволяет предположить, что и в этом соединении ионы свинца смещены из позиций  $8c$  и разупорядочены.

В результате фазовых переходов в  $Pb_2MgWO_6$  и  $Pb_2CoWO_6$  атомы свинца упорядочиваются. В  $Pb_2MgTeO_6$  при понижении температуры тепловые параметры *Pb* остаются аномально большими, что свидетельствует о сохранении разупорядочения ионов *Pb* и в низкотемпературной искаженной фазе [5]. Подобная ситуация наблюдается также в  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  [14],  $PbSc_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  [15] и  $PbFe_{0.5}Ta_{0.5}O_3$  [16].

Ионы кислорода также имеют большие значения тепловых факторов в кубической фазе во всех перечисленных соединениях. По мере приближения к температуре фазового перехода в режиме охлаждения эллипсоид тепловых колебаний кислорода становится все более плоским, что связывается авторами [5] со смягчением мод, ответственных за фазовый переход.

Что касается структурных особенностей, связанных с ионами *Pb*, существует, по-видимому, различие между соединениями, основное искажение в которых является ромбоэдрическим, и соединениями, в которых это искажение псевдотетрагональное. В последних никакого позиционного беспорядка свинца не наблюдается в низкотемпературной фазе. Так, в  $Pb_2MgWO_6$  и  $Pb_2CoWO_6$

параметры эллипсоида тепловых колебаний *Pb*, большие в кубической фазе, приобретают нормальные значения ниже температур фазовых переходов [11]. Существенная роль процессов упорядочения свинца в механизме фазовых переходов подтверждается и результатами калориметрических исследований этих соединений [12,13]: изменения энтропии составляют  $\Delta S/R \approx \ln 4 - \ln 6$ .

Одной из причин такого поведения *Pb* может быть его склонность к образованию тетраэдрических координационных полиэдров  $PbO_4$  [17]. Такие полиэдры были обнаружены в псевдотетрагональной низкотемпературной фазе  $Pb_2MgWO_6$  [11]. Упорядочение *Pb* в ромбоэдрической симметрии на оси третьего порядка может приводить только к конфигурации  $PbO_3$ . Конфигурация  $PbO_4$  может реализоваться в этой симметрии, если ионы свинца смещены с оси третьего порядка и разупорядочены по нескольким положениям. Отсутствие существенного изменения позиционного разупорядочения свинца при фазовом переходе в  $Pb_2MgTeO_6$  подтверждается и величиной изменения энтропии  $\Delta S/R = 0.31$ , полученной в настоящей работе.

Следует обратить внимание и на параметры фазовых *T-p*-диаграмм обсуждаемых соединений (см. таблицу). Бросается в глаза значительное различие величин  $dT_1/dp$ . В связи с этим необходимо вернуться к вопросу, существует ли второй фазовый переход в  $Pb_2MgWO_6$ . Как мы отмечали ранее [13], *T-p*-диаграммы  $Pb_2MgWO_6$  и  $Pb_2CoWO_6$  могут рассматриваться как связанные. Иными словами, линия фазового перехода *Fm $\bar{3}$ m*  $\rightarrow$  *Pmcn* в магниевом соединении расщепляется при изменении объема элементарной ячейки, и в кобальтовом эльпасолите появляется промежуточная несоразмерная фаза. Именно это, по нашему мнению, лежит в основе различия не только величин, но и знаков  $dT_1/dp$  для этих эльпасолитов. Незначительный сдвиг  $T_1$  под давлением в  $Pb_2MgTeO_6$  свидетельствует в пользу отличий механизма фазового перехода в этом соединении, что согласуется с данными структурных и калориметрических исследований. Что касается второго фазового перехода в этом соединении, вопрос остается открытым.

**Список литературы**

- [1] G. Bayer. *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 604 (1963).
- [2] Е.Д. Полигова, Ю.Н. Веневцев. *ДАН СССР* **209**, 4, 838 (1973).
- [3] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, J. Moret, P.A. Buffat. *Solid State Commun.* **89**, 5, 441 (1994).
- [4] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, A. Bulou. *J. Phys: Condens. Matter.* **9**, 10 531 (1997).
- [5] G. Baldinozzi, D. Grebille, Ph. Sciau, J.-M. Kiat, J. Moret, J.-E. Berar. *J. Phys.: Condens. Matter.* **10**, 6461 (1998).
- [6] H. Tamura. *Ferroelectrics* **21**, 449 (1978).
- [7] Ph. Sciau, K. Krusche, P.A. Buffat, H. Schmid. *Ferroelectrics* **107**, 235 (1990).
- [8] Ph. Sciau, D. Grebille. *Aperiodic'94. Proc. Int. On Aperiodic Crystals.* World Scientific, Singapore (1994). P. 460.
- [9] C.A. Randell, S.A. Markgraf, A.S. Bhalla, K. Baba-Kishi. *Phys. Rev.* **B40-41**, 413 (1989).
- [10] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, J. Lapasser. *Phys. Stat. Sol.* **A133**, 17 (1992).
- [11] G. Baldinozzi, Ph. Sciau, M. Pinot, D. Grebille. *Acta Cryst.* **B51**, 668 (1995).
- [12] И.Н. Флеров, М.В. Горев, Ф. Сью. *ФТТ* **41**, 9, 1686 (1999).
- [13] I.N. Flerov, M.V. Gorev, Ph. Sciau. *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 559 (2000).
- [14] N Lampis, Ph. Sciau, A.G. Lehmann. *J. Phys.: Condens. Matter.* **11**, 3489 (1999).
- [15] C. Malibert, B. Dkhil, J.M. Kiat, D. Durand, J.F. Berar, A. Spasojevic-de Bire. *J. Phys.: Condens. Matter.* **9**, 7485 (1997).
- [16] A.G. Lehmann, Ph. Sciau. *J. Phys.: Condens. Matter.* **11**, 1235 (1999).
- [17] N. Revezzi, Ph. Sciau. *J. Solid State Chem.* **139**, 332 (1998).