

УДК 536.631+538.91

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ФЕРГЮСОНИТ–ШЕЕЛИТ В ОРТОНИОБАТЕ ПРАЗЕОДИМА

© 2019 г. Г. Е. Никифорова¹*, А. В. Хорошилов¹, К. С. Гавричев¹, А. В. Князев², С. С. Князева²

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

²Нижегородский государственный университет им. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23/2, Нижний Новгород, 603950 Россия

*e-mail: gen@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 25.01.2019 г.

После доработки 12.04.2019 г.

Принята к публикации 22.04.2019 г.

Поликристаллический ортониобат празеодима PrNbO_4 изучен методами высокотемпературной рентгенографии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Определена температура структурного превращения фергюсонит–шеелит. Показано, что данный фазовый переход является переходом второго рода.

Ключевые слова: теплоемкость, ДСК, высокотемпературная рентгенография

DOI: 10.1134/S0002337X19090082

ВВЕДЕНИЕ

Ортониобаты редкоземельных элементов являются перспективными соединениями для создания композитных материалов, используемых в качестве люминофоров, твердых электролитов, материалов электронной техники и др. [1–6]. В связи с этим необходима информация о возможных фазовых переходах, интервалах существования и термическом поведении различных структурных модификаций. По литературным данным, все ортониобаты лантаноидов, моноклинные при комнатной температуре (структура фергюсонита, пр. гр. $I2/a$), в области от 700 до 1000 К претерпевают обратимое превращение в тетрагональную фазу со структурой шеелита (пр. гр. $I4_1/a$) [7–9]. Для отдельных соединений RNbO_4 данное превращение зафиксировано по изменению физических свойств [10] и параметров кристаллической решетки [7–11]. В то же время информация об изучении фазового перехода фергюсонит–шеелит калориметрическими методами крайне ограничена. Ранее нами опубликованы данные по теплоемкости ортониобатов лантана [12] и гадолиния [13] в интервале 4–1650 К. В этих работах фазовый переход изучался методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дроп-калориметрии.

Целью данной работы было экспериментальное изучение теплоемкости PrNbO_4 в области температур от комнатных до 1400 К, а также ис-

следование фазового превращения фергюсонит–шеелит методом высокотемпературной рентгенографии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ортониобат празеодима был синтезирован твердофазным способом по стандартной керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовали пентаоксид ниобия Nb_2O_5 (чистота 99.95%) и оксид празеодима Pr_6O_{11} (чистота 99.9%). Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, тщательно растирали и отжидали при температуре 1000°C в течение 10 ч. Последующий отжиг проводили при температуре 1400°C два раза по 5 ч с промежуточными перетираниями.

Фазовую чистоту синтезированного образца контролировали с помощью рентгенофазового анализа. Исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (излучение CuK_α , Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}65^\circ$. Полученная дифрактограмма содержала только рефлексы, относящиеся к моноклинной структуре фергюсонита. Никаких дополнительных отражений, относящихся к примесным фазам или непрореагировавшим реагентам, не зафиксировано. Уточнение кристаллографических параметров проводили по методу Ритвельда с помощью программы Bruker TOPAS 4. Рассчитанные параметры элементарной

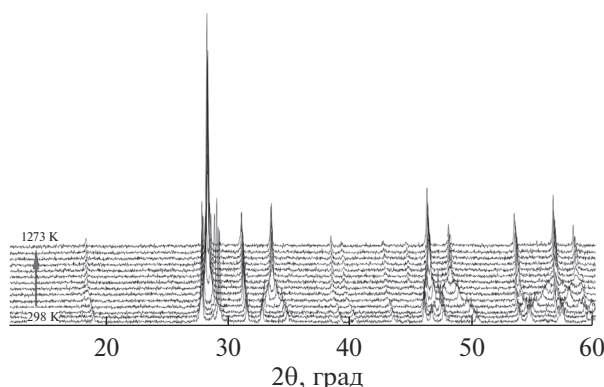


Рис. 1. Дифрактограммы ортониобата празеодима при различных температурах в интервале 298–1273 К.

ячейки PrNbO_4 (пр. гр. $I2/a$, $Z = 4$, $a = 5.499(5) \text{ \AA}$, $b = 11.340(9) \text{ \AA}$, $c = 5.159(3) \text{ \AA}$, $\beta = 94.54(5)^\circ$, $V = 320.7(2) \text{ \AA}^3$) хорошо согласуются с данными [14].

Высокотемпературную съемку рентгеновских спектров осуществляли с помощью рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD-600 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр), оборудованного высокотемпературной камерой SHIMADZU HA-1001, в интервале температур 298–1273 К [15]. Шаг по температуре составлял 100 К, а в области фазового перехода – 20 К. Выдержка образца при каждой температуре перед съемкой составляла 15 мин. Спектры записывались в режиме непрерывного сканирования со скоростью 2 град/мин и шагом 0.02° .

Теплоемкость PrNbO_4 в области высоких температур была изучена в режиме нагрева и охлаждения с использованием дифференциального сканирующего калориметра Netzsch STA 449 F1 Jupiter®. Измерения проводили в платиновых тиглях с крышкой в атмосфере аргона (чистота 99.9999%) со скоростью нагрева 20 К/мин. Перед измерениями проводили несколько циклов “откачка–заполнение инертным газом”. В качестве стандарта использовали синтетический сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение кристаллической структуры образца PrNbO_4 при нагревании от комнатной температуры до 1273 К можно проследить на рис. 1. Переход моноклинной фазы, устойчивой при комнатной температуре, к высокотемпературной тетрагональной фазе проявляется в постепенном слиянии двух или более рефлексов моноклинной фазы в единичные пики тетрагональной фазы.

Анализ полученных дифрактограмм позволил количественно оценить обратимый высокотемпературный фазовый переход в PrNbO_4 . Температурные зависимости параметров решетки обеих фаз приведены на рис. 2. В моноклинной фазе параметр решетки a (a_M) уменьшается, а параметр c (c_M) нелинейно возрастает с температурой, сходясь к параметру решетки a тетрагональной фазы (a_T) при температуре фазового превращения. Далее параметр a_T незначительно линейно возрастает с ростом температуры. В то же время параметр решетки b моноклинной фазы (b_M) линейно увеличивается, совпадая с параметром решетки c тетрагональной фазы (c_T) при фазовом переходе (рис. 2а). Наиболее отчетливо переход от моноклинной фазы к тетрагональной проявляется в изменении моноклинного угла β , который уменьшается с температурой от $\sim 94^\circ$ до 90° (рис. 2б). На том же графике видно, что объем элементарной ячейки как моноклинной, так и тетрагональной фаз линейно возрастает с температурой. Особенно важно, что данный переход происходит без скачкообразного изменения объема элементарной ячейки и, следовательно, является непрерывным. Следует также отметить уменьшение скорости роста линейно изменяемых с температурой параметров решетки (b_{M-c_T} и V) при переходе от моноклинной фазы к тетрагональной.

Температуру фазового перехода определяли по изменению угла моноклинности. По данным высокотемпературной рентгеновской дифракции, температура фазового перехода фергюсонит–шеелит равна 933 К.

Теплоемкость PrNbO_4 в высокотемпературной области, измеренная методом ДСК в интервале 331.3–1371.3 К, представлена на рис. 3. На температурной зависимости теплоемкости как в режиме нагрева, так и при охлаждении наблюдается небольшая ступенька. Такое поведение теплоемкости $C_p(T)$ характерно для фазовых переходов второго рода. На рис. 3 видно, что обратимый фазовый переход не оказывает никакого влияния на теплоемкость моноклинной фазы. А выше температуры перехода T_f тетрагональная фаза не успевает достичь термодинамического равновесия и зависимость $C_p(T)$ имеет разный ход в режиме нагревания и охлаждения. Несмотря на это, температура фазового превращения в обоих режимах совпадает и равна $960 \pm 2 \text{ К}$.

Экспериментальные значения теплоемкости были разделены на два температурных интервала, и каждый участок был сглажен отдельно с помощью уравнения Майера–Келли. До фазового перехода (330–960 К) значения изобарной теплоемкости описываются уравнением

$$C_p^\circ(T) = 135.48325 + 0.0340575T - 1678660T^{-2}.$$

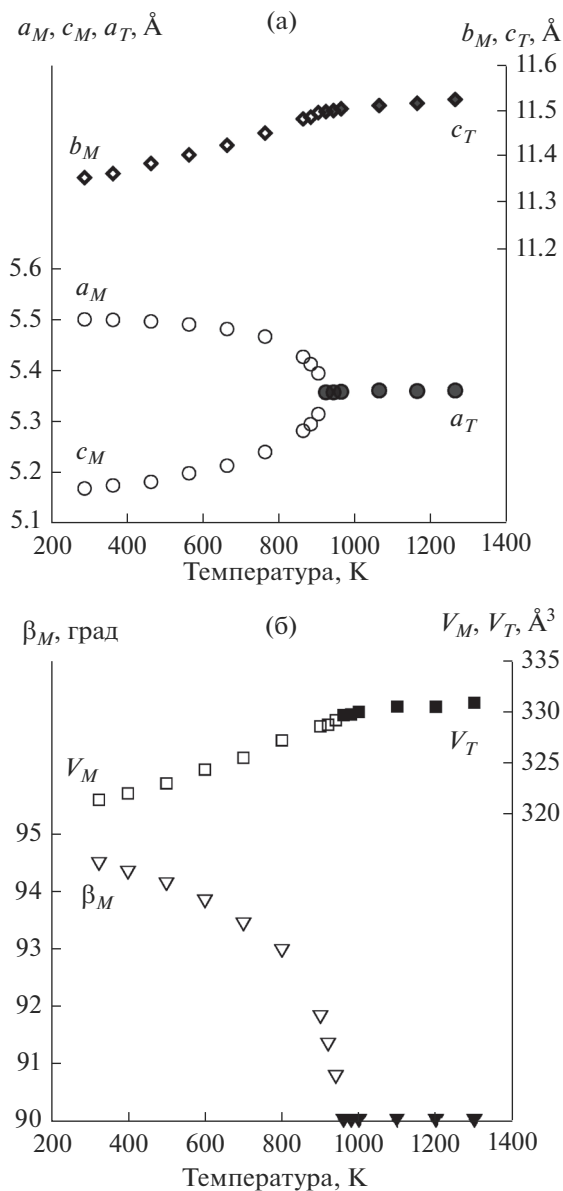


Рис. 2. Температурные зависимости параметров a , b , c (а), моноклиного угла β и объема V (б) элементарной ячейки PrNbO_4 (закрашенные символы относятся к тетрагональной фазе).

После фазового перехода (960–1370 К) изобарную теплоемкость ортониобата празеодима можно рассчитать по уравнению

$$C_p^\circ(T) = 156.54296 + 0.0168168T - 15540214T^{-2}.$$

Отклонение экспериментальных значений теплоемкости от сглаженных в обоих температурных интервалах составляет не более 0.5%.

По приведенным выше уравнениям была рассчитана величина скачка теплоемкости при температуре фазового перехода, равная 5.4 ± 0.9 Дж/(К моль). Это значение сопоставимо с

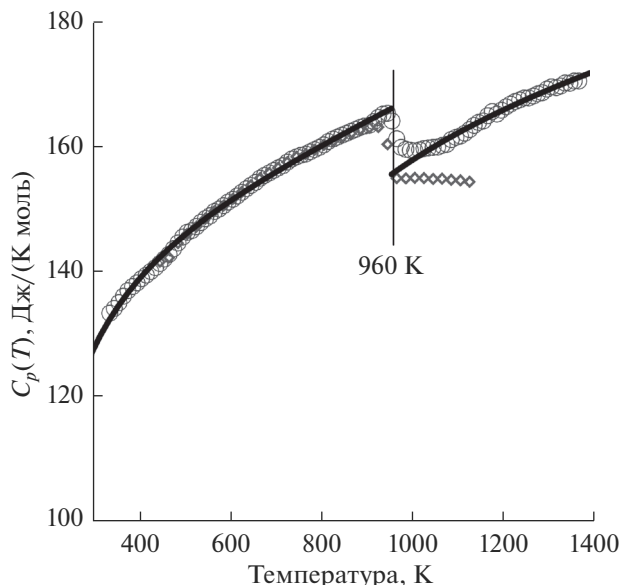


Рис. 3. Теплоемкость PrNbO_4 , измеренная методом ДСК в режиме нагрева (окружности) и охлаждения (ромбы); линиями показаны сглаженные значения.

величинами $\Delta C_p^\circ(T)$, полученными ранее для ортониобатов лантана [12] и гадолия [13].

Температура фазового перехода, определенная в результате калориметрических измерений (960 К), превышает значение, полученное по результатам высокотемпературной рентгенографии (933 К). В работе [10] определено, что переход из антисегнетоэлектрического состояния в диэлектрическое у ортониобата празеодима происходит при 953 К. Аналогичный разброс значений T_{ir} , полученных разными методами, наблюдался и для ортониобата лантана [8, 12]. Возможно, это связано с кинетикой фазового перехода фергюсонит–шеелит, и метод исследования может оказывать существенное влияние на значение T_{ir} . Поскольку калориметрические и диэлектрические измерения проводятся в динамическом режиме, это может приводить к завышенным по температуре результатам, в то время как длительная выдержка при каждой температуре перед съемкой спектров рентгеновской дифракции позволяет приблизиться к фазовому равновесию в каждой точке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структурный переход фергюсонит–шеелит в ортониобате празеодима изучен с помощью высокотемпературной рентгенографии. Фазовый переход является непрерывным, происходит без скачка объема и сопровождается резким изменением угла наклона зависимости $V(T)$ при температуре фазового перехода.

При изучении ортониобата празеодима методом ДСК впервые выявлено скачкообразное изменение температурной зависимости теплоемкости $C_p^\circ(T)$, характерное для фазовых переходов второго рода. Подобраны функции для расчета теплоемкости и термодинамических функций в интервале 330–1400 К.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00343) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Li C., Bayliss R.D., Skinner S.J.* Crystal Structure and Potential Interstitial Oxide Ion Conductivity of LnNbO_4 and $\text{LnNb}_{0.92}\text{W}_{0.08}\text{O}_{4.04}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd}$) // *Solid State Ionics*. 2014. V. 262. P. 530–535. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.023>
2. *Cao Y., Duan N., Yan D., Chi B., Pu J., Jian L.* Enhanced Electrical Conductivity of LaNbO_4 by A-Site Substitution. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. P. 20633–20639. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.056>
3. *Haugsrud R., Norby T.* Proton Conduction in Rare-Earth Ortho-Niobates and Ortho-Tantalates // *Nat. Mater*. 2006. V. 5. P. 193–196. <https://doi.org/10.1038/nmat1591>
4. *Magrasó A., Fontaine M.-L., Bredesen R., Haugsrud R., Norby T.* Cathode Compatibility, Operation, and Stability of LaNbO_4 -Based Proton Conducting Fuel Cells // *Solid State Ionics*. 2014. V. 262. P. 382–387. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.009>
5. *Balamurugan C., Lee D.-W., Subramania A.* Preparation and LPG-gas Sensing Characteristics of *p*-Type Semiconducting LaNbO_4 Ceramic Material // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 283. P. 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.013>
6. *Dzierzgowski K., Wachowski S., Gojtowska W., Lewandowska I., Jasiński P., Gazda M., Mielewczyk-Gryń A.* Praseodymium Substituted Lanthanum Orthoniobate: Electrical and Structural Properties // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 7. P. 8210–8215. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.270>
7. *Rooksby H.P., White E.A.D.* The Structures of 1 : 1 Compounds of Rare Earth Oxides with Niobia and Tantalum // *Acta Crystallogr.* 1963. V. 16. P. 888–890. <https://doi.org/10.1107/S0365110X63002395>
8. *Sarin P., Hughes R.W., Lowry D.R., Apostolov Z.D., Kriven W.M.* High-Temperature Properties and Ferroelastic Phase Transitions in Rare-Earth Niobates (LnNbO_4) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. P. 3307–3319. <https://doi.org/10.1111/jace.13095>
9. *Jian L., Wayman C.* Monoclinic-to-Tetragonal Phase Transformation in a Ceramic Rare-Earth Orthoniobate LaNbO_4 // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 803–806. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb02905.x>
10. *Kukueva L.L., Ivanova L.A., Venetsev Yu.N.* Ferroelasticities with the Fergusonite Type Structure // *Ferroelectrics*. 1984. V. 55. P. 129–133. <https://doi.org/10.1080/00150198408015351>
11. *Brixner L.H., Whitney J.F., Zumsteg F.C., Jones G.A.* Ferroelasticity in the LnNbO_4 -type Rare Earth Niobates // *Mater. Res. Bull.* 1977. V. 12. P. 17–24. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(77\)90084-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(77)90084-8)
12. *Nikiforova G., Khoroshilov A., Tyurin A., Gurevich V., Gavrichev K.* Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Lanthanum Orthoniobate // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. V. 132. P. 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.041>
13. *Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gurevich V.M., Gavrichev K.S.* Thermodynamic Properties of, and Fergusonite-to-Scheelite Phase Transition in, Gadolinium Orthoniobate GdNbO_4 Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 779. P. 660–666. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.272>
14. *McCarthy G.J.* X-ray Studies of RENbO_4 Compounds // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1971. V. 27. P. 2285–2286. <https://doi.org/10.1107/S0567740871005697>
15. *Knyazev A.V., Smirnova N.N., Mączka M., Knyazeva S.S., Letyanina I.A.* Thermodynamic and Spectroscopic Properties of Spinel with the Formula $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 559. P. 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.02.019>