

05.3

**Аномальное тепловое расширение в твердых растворах PMN–PSN**© С.Б. Вахрушев<sup>1</sup>, О.А. Алексеева<sup>1</sup>, Ю.А. Бронвальд<sup>1</sup>, А.С. Будаев<sup>2</sup>, И.П. Раевский<sup>3</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия<sup>3</sup> Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: S.Vakhrushev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 5 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 5 декабря 2023 г.

Принято к публикации 22 декабря 2023 г.

Прослежена температурная эволюция объемного коэффициента теплового расширения (КТР) в монокристаллах  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + (x)\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PMN–PSN) с  $x = 0.35$  (PMN–PSN35) и  $x = 0.8$  (PMN–PSN80), а также в чистом PSN. В PSN и PMN–PSN80 обнаружен скачкообразный переход от характерного для релаксоров плавного уменьшения КТР с выходом на нулевое значение в кубической фазе к отрицательному КТР в ромбоэдрической фазе. Отрицательный КТР существует в интервале шириной порядка 40 К. В кристалле PMN–PSN35 КТР плавно переходит от положительных к отрицательным значениям. При  $T \approx 250$  К обнаружен фазовый переход в низкосимметричную (предположительно моноклинную) фазу. Ниже этой температуры КТР плавно возвращается к положительным значениям.

**Ключевые слова:** релаксоры, антисегнетоэлектрики, фазовые переходы, отрицательный коэффициент теплового расширения, твердые растворы.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.08.57512.19826

Материалы, имеющие нулевой или малый коэффициент теплового расширения (КТР), интересны с точки зрения применения в целом ряде областей приборостроения, в частности как основа для микропозиционеров, высокотемпературных пьезоэлектрических датчиков, для обеспечения согласования коэффициентов теплового расширения в многослойных керамических конденсаторах, а также для контроля биаксиальных упругих напряжений в тонких пленках [1].

В сегнетоэлектриках отрицательный КТР ниже температуры Кюри  $T_c$  был обнаружен во многих соединениях, в частности в  $\text{PbTiO}_3$  и соединениях на его основе [2] и других сегнетоэлектриках [3], а также в релаксорах  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN) [4].

В высокотемпературной параэлектрической фазе тепловое расширение определяется ангармонизмом фонных колебаний. Однако ниже  $T_c$  устанавливается сегнетоэлектрический порядок, который дает отрицательный вклад в тепловое расширение. Знак теплового расширения в сегнетоэлектрической фазе является результатом баланса между двумя конкурирующими факторами: ангармонизмом колебаний решетки и сегнетоэлектрическим порядком.

В свинецсодержащих релаксорах со структурой перовскита типа  $\text{PbB}'_{1-x}\text{B}''_x\text{O}_3$  часто наблюдается эффект нулевого теплового расширения (НТР). Выше температуры Бернса  $T_d$  релаксорные сегнетоэлектрики демонстрируют нормальный положительный КТР (положительное тепловое расширение, ПТР) подобно большинству перовскитов. НТР обычно проявляется ниже температуры  $T_m$ , при которой диэлектрическая проницаемость достигает максимума [5,6]. При этом наблюдается крос-

совер от ПТР к НТР при охлаждении при температурах, близких к температурам появления диффузного рассеяния, связанного с формированием коррелированных полярных смещений (полярных нанообластей).

Нужно отметить, что особенности КТР в релаксорах и нормальных сегнетоэлектриках (СЭ) принципиально различны. В СЭ и антисегнетоэлектриках (АСЭ) [7] отрицательный КТР возникает в низкосимметричной фазе. В параэлектрической фазе наблюдается ПТР. В релаксорах аномальной является вся температурная область ниже  $T_d$ . Крайне интересным представляется анализ поведения теплового расширения в соединениях, которые объединяют свойства релаксоров и нормальных сегнетоэлектриков (антисегнетоэлектриков). К таким соединениям можно отнести твердые растворы  $(1-x)\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 + (x)\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PMN–PSN). В области малых значений  $x \leq 0.5$  эти соединения демонстрируют чисто релаксорное поведение, в то время как при более высоких концентрациях PSN наблюдается переход в СЭ- или АСЭ-фазу. До сих пор тепловое расширение в этих системах не изучалось.

В настоящей работе проведено исследование температурного поведения теплового расширения в монокристаллах твердых растворов PMN–PSN при концентрациях PSN  $x = 0.35$  (PMN–PSN35),  $x = 0.8$  (PMN–PSN80) и  $x = 1$  (PSN). Кристаллы выращивались в Институте физики ЮФУ [8]. Исследования диэлектрического отклика в случае кристаллов PMN–PSN80 и PSN показали типично релаксорное поведение при высоких температурах и резкие спады на кривых  $\varepsilon(T)$  при  $\sim 355$  К в PSN и 335 К в PMN–PSN80. Эти спады были соотнесены с предполагаемыми фазовыми пере-

дами (ФП) из релаксорной в сегнетофазу. В кристалле PMN–PSN35 в интервале температур от 240 до 360 К какие-либо особенности отмечены не были.

Эксперименты проводились на универсальном дифрактометре PILATUS@SNBL швейцарско-норвежской линии синхротронного источника ESRF [9] и дифрактометре диффузного рассеяния на линии ID28 ESRF [10]. Монокристалл крепился к кварцевому капилляру, который фиксировался на гониометре. Регистрация рассеянного излучения осуществлялась с применением позиционно-чувствительного детектора PILATUS 2M [9]. Длина волны падающего излучения составляла 0.69 Å. Температура на образце контролировалась посредством обдува струей азота заданной температуры.

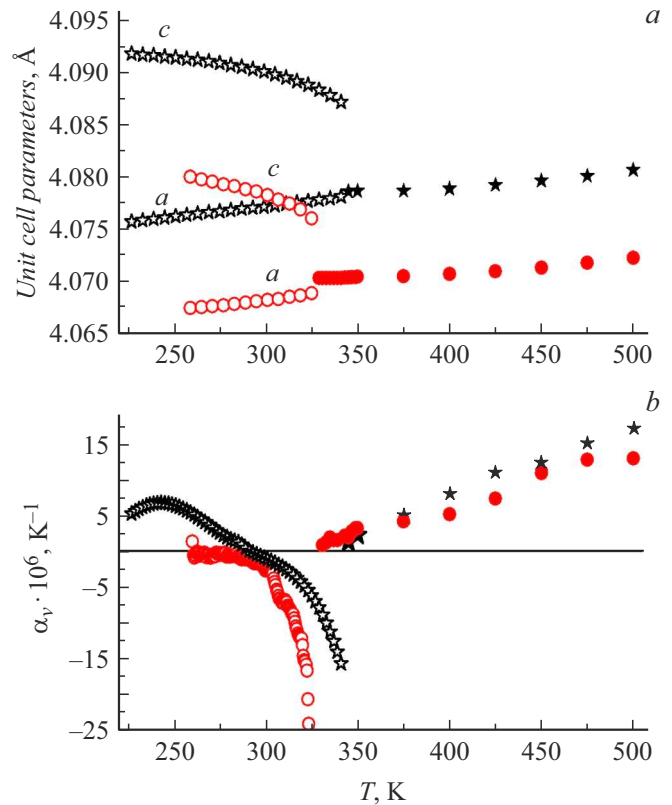
Параметры ячейки рассчитывались на основе дифрактограмм, полученных из исходных монокристалльных данных при помощи программного пакета CrysAlisPro software [11], которые обрабатывались в программе FULLPROF [12] в режиме Profile-matching.

Полученные данные индексировались в простой кубической ячейке с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ . Для всех трех составов наблюдались сверхструктурные отражения  $(h+1/2, k+1/2, l+1/2)$ , указывающие на существования химического упорядочения типа  $RbB'_{1/2}B''_{1/2}O_3$ , где  $B' = Nb$ , а  $B''$  содержит смесь всех остальных катионов. Степень упорядочения может быть охарактеризована параметром  $S = 2g_b - 1$ , где  $g_b$  — „правильная“ заселенность соответствующих позиций. Величина  $S$  определялась исходя из сравнения экспериментальных и рассчитанных для идеального упорядочения интенсивностей дифракционных отражений и оказалась близка к единице для всех трех кристаллов, но сверхструктурные пики были значительно уширены. Форма и размеры упорядоченных областей определялись из размеров дифракционного эллипсоида; в результате установлено, что можно говорить об упорядочении на масштабах порядка 30 nm.

Были прослежены температурные зависимости параметров ячейки (рис. 1, *a*), и на их основе вычислены коэффициенты теплового расширения образцов (рис. 1, *b*). При температуре  $T_{tr} \approx 347$  К для кристалла PSN и  $T_{tr} \approx 325$  К для кристалла PMN–PSN80 возникает расщепление пиков, соответствующее ФП первого рода в ромбоэдрическую фазу. В высокотемпературной фазе при охлаждении КТП постепенно уменьшается до величин, близких к нулю, вблизи температур перехода. При переходе в низкотемпературную фазу объем элементарной ячейки скачкообразно уменьшается, и ниже  $T_{tr}$  наблюдается отрицательный КТП, сохраняющийся в интервале шириной порядка 40 К.

Для PMN–PSN35 наблюдается зависимость  $a(T)$ , принципиально отличающаяся от описанных выше.

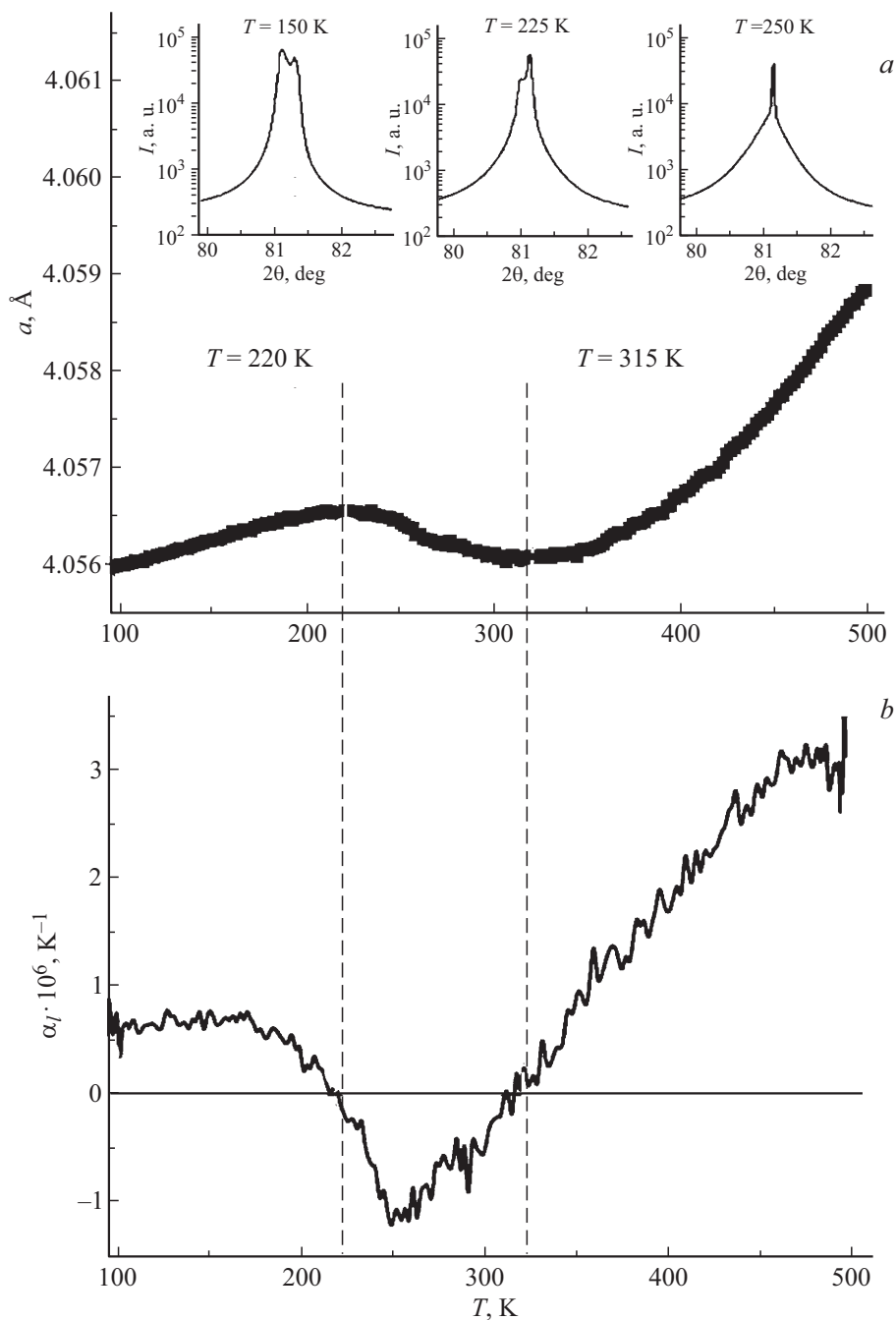
На рис. 2, *a* приведена температурная зависимость параметра ячейки, полученная на основании данных, измеренных на дифрактометре PILATUS@SNBL, которые не выявили ФП, приводящего к понижению симметрии. При понижении температуры до  $T \approx 315$  К наблюдается



**Рис. 1.** Температурные зависимости параметров ячейки (*a*) и объемного КТП (*b*) монокристаллов PSN (звездочки) и PMN–PSN80 (кружки) выше (закрашенные символы) и ниже (светлые символы) температуры перехода.

релаксорное поведение зависимости  $a(T)$  с постепенным выполаживанием, но в отличие от чистого PMN [5] ниже 315 К (рис. 2, *b*) КТП продолжает уменьшаться и достигает минимума при  $T \approx 245$  К, после чего постепенно возвращается к положительным значениям. Аналогичная форма зависимости  $a(T)$  была описана для случая разупорядоченного PSN [6], в котором не был обнаружен резкий переход в низкотемпературную фазу. Исследование формы линии дальних отражений, выполненное на линии ID28 ESRF, показало, что при 225 К возникает расщепление пиков (см. вставку на рис. 2, *a*), которое предположительно может быть соотнесено с моноклинными искажениями ячейки. Переход оказывается сильно „затянут“ и завершается при  $T \approx 150$  К.

Для понимания возможной природы наблюдаемого поведения следует рассмотреть поведение диффузного рассеяния. На рис. 3, *a* показана температурная эволюция диффузного рассеяния на линии  $Q = (1-q, 1+q, 0)$ . При высокой температуре доминирующим является рассеяние в окрестности  $q = 0$  (центр зоны Бриллюэна). Такая картина рассеяния типична для релаксоров и может быть связана с возникновением скоррелированных катионных (в первую очередь) смещений [13]. При охлаждении ниже 325 К наблюдается ослабление указанных корреляций, что проявляется в уменьшении пиковой



**Рис. 2.** Температурные зависимости параметра ячейки (а) и линейного КТР (b) для кристалла PMN–PSN35. На вставках показана форма линии отражения  $(-4 \ -3 \ 2)$ , измеренного в режиме высокого разрешения (измерения на линии ID28 ESRF) при разных температурах.

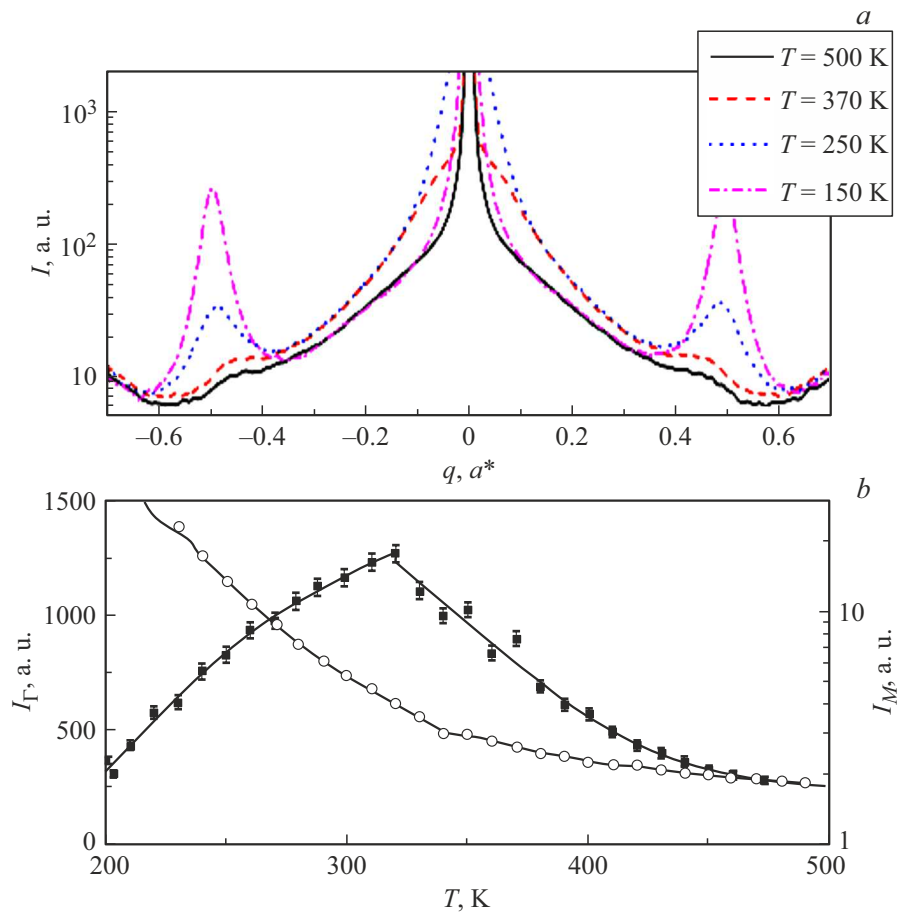
интенсивности рассеяния  $I_{\Gamma}$  и, возможно, обусловлено возникновением АСЭ-корреляций, приводящих к росту диффузного рассеяния при  $q = \pm 0.5$  ( $I_M$ ) (рис. 3, b).

Суммируя изложенное выше, отметим следующее.

Нами была прослежена температурная эволюция параметров элементарной ячейки монокристаллов PSN, PMN–PSN80 и PMN–PSN35. В кристаллах PSN, PMN–PSN80 в области существования кубической фазы было обнаружено характерное для релаксоров поведение

КТР. При ФП в ромбоэдрическую фазу происходит скачкообразное уменьшение объема элементарной ячейки. В интервале температур порядка 40 К ниже температуры перехода наблюдается отрицательный КТР, что характерно для тетрагональных свинецсодержащих сегнетоэлектриков и ранее не наблюдалось в соединениях с ромбоэдрической структурой.

Температурная зависимость КТР в PMN–PSN35 аналогична описанной в [6] для случая неупорядоченного



**Рис. 3.** *a* — температурная эволюция диффузного рассеяния на линии  $\mathbf{Q} = (1 - q \ 1 + q \ 0)$ . *b* — температурные зависимости интенсивности диффузного рассеяния: квадраты — при  $\mathbf{Q} = (1 \ 1 \ 0)$  ( $I_G$ ), кружки — при  $\mathbf{Q} = (1.5 \ 0.5 \ 0)$  ( $I_M$ ).

PSN. Сравнение полученной зависимости  $a(T)$  с поведением диффузного рассеяния позволяет предположить наличие двух вкладов, приводящих к возникновению отрицательного КТР. В области  $T \geq 325$  К можно ожидать, что определяющую роль играют скоррелированные смещения, характеризуемые волновыми векторами в окрестности центра зоны Бриллюэна, на что указывает быстрый рост  $I_G$  при понижении температуры. КТР при этом достигает нулевого значения аналогично случаю чистого PMN. При дальнейшем охлаждении мы наблюдаем спад  $I_G$ , однако КТР продолжает уменьшаться. В то же время в этой температурной области начинается рост антисегнетоэлектрических флуктуаций, что видно из зависимости  $I_M(T)$ , поэтому можно полагать, что в интервале  $225 < T < 325$  К именно антисегнетоэлектрический ближний порядок играет определяющую роль.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00328 (<https://rscf.ru/project/22-12-00328/>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J. Chen, L. Hu, J. Deng, X. Xing, Chem. Soc. Rev., **44** (11), 3522 (2015). DOI: 10.1039/C4CS00461B
- [2] X.R. Xing, J.X. Deng, J. Chen, G.R. Liu, Rare Met., **22** (4), 294 (2003). [https://www.researchgate.net/publication/282304657\\_Novel\\_Thermal\\_Expansion\\_of\\_Lead\\_Titanate](https://www.researchgate.net/publication/282304657_Novel_Thermal_Expansion_of_Lead_Titanate)
- [3] A. Say, O. Mys, A. Grabar, Y. Vysochanskii, R. Vlokh, Phase Trans., **82** (7), 531 (2009). DOI: 10.1080/01411590903079003
- [4] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Cacarri, A.W. Hewat, A. Morell, J. Solid State Chem., **91** (2), 350 (1991). DOI: 10.1016/0022-4596(91)90090-5
- [5] P.M. Gehring, H. Hiraka, C. Stock, S.-H. Lee, W. Chen, Z.-G. Ye, S.B. Vakhruшев, Z. Chowdhuri, Phys. Rev. B, **79** (22), 224109 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.224109
- [6] B. Dkhil, P. Gemeiner, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dul'kin, E. Mojaev, M. Roth, Phys. Rev. B, **80** (6), 064103 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.064103

- [7] H. Zhao, Z. Pan, X. Shen, J. Zhao, D. Lu, J. Zhang, Z. Hu, C.-Y. Kuo, C.T. Chen, T.S. Chan, C.J. Sahle, C. Dong, T. Nishikubo, T. Koike, Z.-Y. Deng, J. Hong, R. Yu, P. Yu, M. Azuma, C. Jin, Y. Long, *Small*, **20** (2), 2305219 (2023). DOI: 10.1002/smll.202305219
- [8] И.П. Раевский, С.М. Емельянов, Ф.И. Савенко, И.Н. Захарченко, О.А. Бунина, М.А. Малицкая, А.С. Богатин, Е.В. Сахар, *Кристаллография*, **48** (3), 506 (2003). [I.P. Raevskii, S.M. Emel'yanov, F.I. Savenko, I.N. Zakharchenko, O.A. Bunina, M.A. Malitskaya, A.S. Bogatin, E.V. Sakhkar, *Cryst. Rep.*, **48** (3), 461 (2003). DOI: 10.1134/1.1578132].
- [9] V. Dyadkin, P. Pattison, V. Dmitriev, D. Chernyshov, *J. Synchrotron Rad.*, **23** (3), 825 (2016). DOI: 10.1107/S1600577516002411
- [10] A. Girard, T. Nguyen-Thanh, S.M. Souliou, M. Stekiel, W. Morgenroth, L. Paolasini, A. Minelli, D. Gambetti, B. Winkler, A. Bosak, *J. Synchrotron Rad.*, **26** (1), 272 (2019). DOI: 10.1107/S1600577518016132
- [11] *CrysAlisPRO* (Agilent Technologies, Yarnton, Oxfordshire, England, 2011).
- [12] J. Rodriguez-Carvajal, *Program FULLPROF*. <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [13] S. Vakhrushev, A. Naberezhnov, S.K. Sinha, Y.P. Feng, T. Egami, *J. Phys. Chem. Solids*, **57** (10), 1517 (1996). DOI: 10.1016/0022-3697(96)00022-4