

## Некоторые особенности слоистых сегнетоэлектриков типа $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$

© В.А. Исупов

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

(Поступила в Редакцию 29 июля 1996 г.)

Обсуждаются величины температур Кюри висмутсодержащих слоистых сегнетоэлектриков и деформаций псевдоперовскитовой ячейки, выделенной в перовскитоподобном слое этих соединений. Показана важная роль перовскитоподобных слоев в возникновении сегнетоэлектрического состояния.

Кристаллическая решетка сегнетоэлектриков типа  $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$  с тетрагональной или псевдотетрагональной (ромбической) слоистой перовскитоподобной структурой состоит из чередующихся по оси  $c$  висмутокислородных (ВК) слоев  $(BiO_3^{3-})_{\sim}$  и перовскитоподобных (ПП) слоев  $[(Bi_{0.5}A_{m-1}Bi_{0.5})M_mO_{3m}]_{\sim}$  [1,2]. Толщина последних определяется величиной  $m$ . Чем больше  $m$ , тем больше число слоев толщиной в один октаэдр  $MO_6$  входит в ПП-слой. Очевидно, что состав и толщина ПП-слоя должны влиять на сегнетоэлектрические свойства слоистых соединений, но этот вопрос до сих пор не изучался.

Сегнетоэлектрики этого типа могут иметь составляющие спонтанной поляризации  $P_s$  и вдоль тетрагональной оси  $c$  ( $P_{s(c)}$ ), и перпендикулярно ей — по ромбической оси  $b_0$ , т.е. по псевдотетрагональному направлению [110] ( $P_{s(b_0)}$ ) [3]. Если в ПП-слое выделить псевдоперовскитовую ячейку  $(A_{(m-1)/m}B_{1/m})MO_3$ , она, как правило, будет иметь одновременно и тетрагональное, и ромбическое искажения от кубической формы ( $\delta c'$  и  $\delta b_0$  соответственно).

В [4] рассчитаны  $\delta c' = (c' - a)/\bar{a}$  и  $\delta b_0 = (b_0 - a_0)a_0$ , где  $\bar{a} = (a_0 + b_0 a)/(2\sqrt{2})$ , а  $a_0$  и  $b_0$  — периоды ромбической решетки. Величина  $c'$  может быть найдена из равенства  $c = 2mc' + 2c_{Bi-O}$ , где  $c_{Bi-O}$  — толщина ВК-слоя, принимаемая в [4] равной  $(4/3)c'$ .

Задачей данной работы было изучение зависимости температур Кюри различных слоистых соединений от характеристик ПП-слоя взаимной связи составляющих деформации псевдоперовскитовой ячейки.

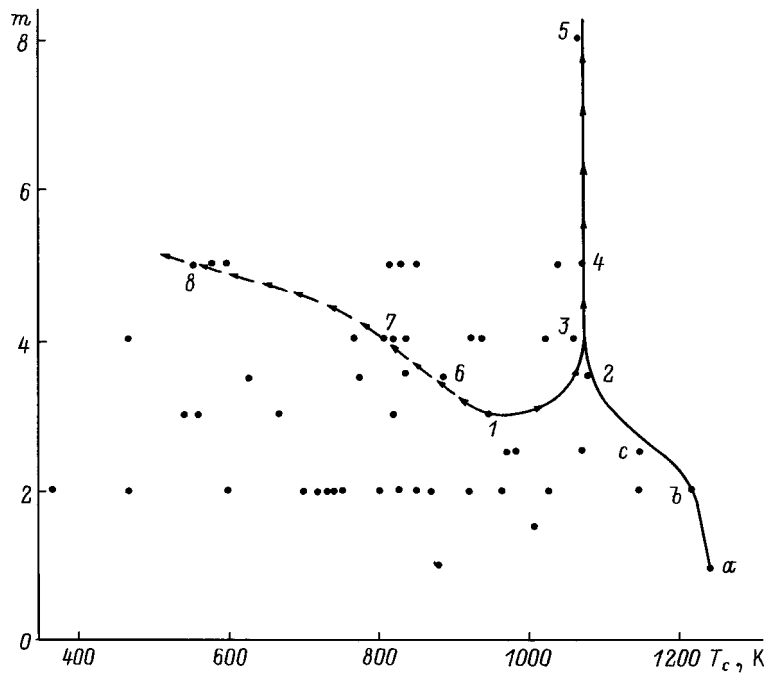
Рис. 1 показывает температуры Кюри  $T_c$  разных соединений при различных толщинах ПП-слоев (величинах  $m$ ). Из этого рисунка следует, что линия, огибающая полученное облако точек, соответствующая максимальным  $T_c$ , отвечает соединениям с ионом  $A = Bi^{3+}$ . Увеличение толщины ПП-слоя при  $m$ , возрастающем до 3.5, понижает верхнюю границу  $T_c$ . При большей величине  $m$  положение этой границы стабилизируется.

Первоначальное понижение верхней границы  $T_c$  с ростом  $m$  можно связать с постепенной утратой

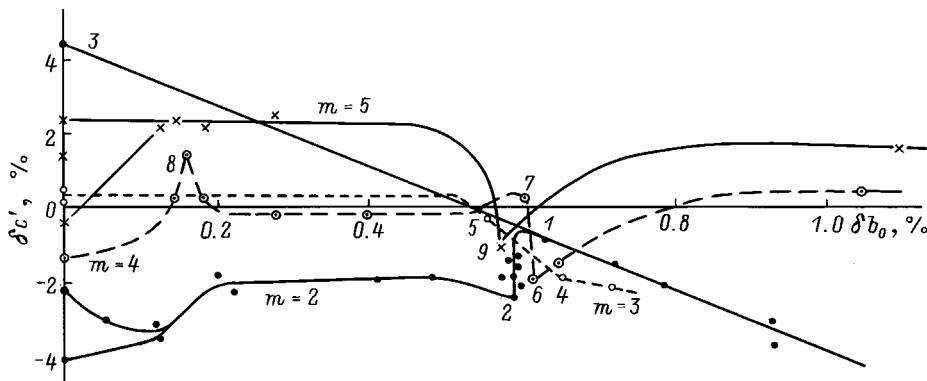
активной и определяющей роли ВК-слоев по мере увеличения толщины ПП-слоев. В свою очередь ПП-слои приобретают все большее влияние. Возрастание их роли подчеркивается поведением  $T_c$  соединений ряда  $Bi_4Ti_3O_{12} + nBiFeO_3$  (точки 1–5 на рис. 1), у которых  $T_c$  повышается с ростом концентрации феррита висмута в ПП-слое и приближается к  $T_c$   $BiFeO_3$  (1123 К). Возрастание роли ПП-слоев подтверждается также поведением соединений  $Bi_4Ti_3O_{12} + nSrTiO_3$  (точки 1, 6–8), температура Кюри которых с увеличением  $n$  и  $m$  понижается и устремляется к  $T_c$   $SrTiO_3$  ( $\sim 0$  К). Эти результаты позволяют полагать, что температуру Кюри слоистого соединения определяет прежде всего состав ПП-слоев (по крайней мере, при большой их толщине). Образно говоря, при больших  $m$ , сколь бы активными ни были ВК-слои, им не удастся "включить" спонтанную поляризацию в ПП-слоях и во всем кристалле, пока ПП-слои при понижении температуры не "созреют" для этого.

Рассмотрим теперь зависимость тетрагональной деформации  $\delta c'$  псевдоперовскитовой ячейки от ее ромбической составляющей  $\delta b_0$  (рис. 2). Из этого рисунка видно, что в областях  $\delta b_0 = 0.12–0.20\%$  и  $0.55–0.65\%$  наблюдается аномальное поведение  $\delta c'$ . К сожалению, объяснить причины этого не удастся.

Говоря о деформации псевдоперовскитовой ячейки, следует иметь в виду, что ромбическая деформация  $\delta b_0$  всегда имеет сегнетоэлектрическую природу, если соединение тетрагонально выше  $T_c$ . По-иному обстоит дело с тетрагональной составляющей деформации  $\delta c'$ . Дело в том, что псевдоперовскитовая ячейка совершенно не обязательно должна быть кубической выше  $T_c$ : тетрагональность параэлектрической фазы не требует этого. В результате  $\delta c'$  является суммой сегнетоэлектрической тетрагональной деформации  $\delta c'_F = Q_{33}P_{5(c)}^2 + Q_{31}P_{5(b_0)}^2$ , где  $Q$  — коэффициент электрострикции, и несегнетоэлектрической деформации, которая существовала бы при комнатной температуре, если бы сегнетоэлектрического фазового перехода не было. Разделить эти две компоненты деформации можно было бы путем экстраполяции зависимости  $\delta c'(T)$ , наблюдающейся в параэлектрическом состоянии, до комнатной температуры. Чтобы



**Рис. 1.** Температуры Кюри висмутсодержащих слоистых соединений при разных толщинах перовскитоподобного слоя. Линии со стрелками проходят через точки, относящиеся к рядам  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + n\text{ABO}_3$ , где  $\text{ABO}_3 = \text{BiFeO}_3, \text{SrTiO}_3$ . *a* —  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , *b* —  $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ , *c* —  $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ , 1 —  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 2 —  $\text{Bi}_9\text{FeTi}_6\text{O}_{27}$ , 3 —  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$ , 4 —  $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ , 5 —  $\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$ , 6 —  $\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ , 7 —  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , 8 —  $\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$ .



**Рис. 2.** Зависимость тетрагональной деформации псевдоперовскитовой ячейки от ее ромбической деформации для соединений с различной толщиной перовскитоподобных слоев. 1 —  $\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$ , 2 —  $\text{K}_{1/6}\text{Bi}_{17/6}\text{Ti}_{2/3}\text{Nb}_{4/3}\text{O}_9$ , 3 —  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ , 4 —  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 5 —  $\text{PrBi}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 6 —  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , 7 —  $\text{Bi}_5\text{GaTi}_3\text{O}_{15}$ , 8 —  $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ , 9 —  $\text{Na}_3\text{CaBi}_2\text{Nb}_5\text{O}_{18}$ .

разделить компоненты сегнетоэлектрической тетрагональной спонтанной деформации от проекций  $P_5$  на оси *c* и  $b_0$ , нужно знать величины этих проекций и соответствующие электрострикционные коэффициенты. К сожалению, они неизвестны.

Подводя итоги, можно заметить, что в ходе проведенного рассмотрения удалось выявить важную роль ПП-слоев в возникновении сегнетоэлектричества, а также непонятное пока что поведение тетрагональной деформации псевдоперовскитовой ячейки при определенных значениях ее ромбической деформации.

**Список литературы**

- [1] В.А. Исупов. В. кн.: Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Под ред. Г.А. Смоленского. Наука, Л. (1971). Гл. 19. 476 с.
- [2] В.А. Исупов. В. кн.: Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. Наука, Л. (1985). Гл. 15. 396 с.
- [3] S.E. Cummins, L.E. Cross. Appl. Phys. Lett. **10**, 1, 14 (1967).
- [4] В.А. Исупов. ЖНХ **39**, 5, 731 (1994).