

©1995

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СЛОИСТЫХ
СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ ТИПА $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$

В. А. Исупов

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Поступила в Редакцию 6 апреля 1994 г.

Твердые растворы слоистых сегнетоэлектриков типа $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$, тетрагональные в параэлектрической фазе, в сегнетоэлектрическом состоянии имеют составляющие деформации (а следовательно, и спонтанной поляризации) вдоль оси c ; и (или) вдоль ромбической оси b_0 , делящей угол между a_1 и b_1 пополам, и, таким образом, могут быть тетрагональными, ромбическими или моноклинными. Точки, соответствующие каждому из соединений, изображены на графике зависимости тетрагональной составляющей деформации от ромбической составляющей. Рассмотрение линий, соединяющих точки для соединений с разной симметрией и с той же или с различной толщиной перовскитоподобных (ПП) слоев, указывает на возможность существования в твердых растворах при изменении концентрации их компонентов особых точек. Естественно, что этим точкам могут соответствовать диэлектрические, упругие и другие аномалии.

Слоистые перовскитоподобные (ПП) сегнетоэлектрики типа $A_{m-1}Bi_2M_mO_{3m+3}$ построены из чередующихся ПП слоев $\{[(Bi_{0.5}A_{m-1}Bi_{0.5})M_mO_3]^{3+}\}_\infty$, вырезанных из перовскитовой решетки плоскостями (001), и висмута-кислородных слоев $[(BiO_3)^{3+}]_\infty$ [1,2]. Благодаря такому строению эти кристаллы в параэлектрической фазе являются тетрагональными.

Ионами M , размещенными в октаэдрах, могут служить ионы Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Mo^{6+} , а также (по крайней мере, частично) Fe^{3+} , Ga^{3+} и, возможно, некоторые другие ионы соответствующих размеров. В качестве ионов A , входящих в ПП слои в узлы с координационным числом 12, могут служить Bi^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Na^+ , K^+ и другие ионы. Толщина ПП слоев определяется величиной m . Например, у Bi_2MoO_6 $m = 1$ и толщина ПП слоя равна диагонали октаэдра, параллельной оси c решетки (тетрагональной или ромбической). У $PbBi_2Nb_2O_9$ $m = 2$ и толщина ПП слоя удвоена, у $Bi_4Ti_3O_{12}$ $m = 3$, у $BaBi_4Ti_4O_{15}$ $m = 4$ и т.д. Теоретически пределом такого рода соединений при $m \rightarrow \infty$ является перовскит AMO_3 .

Если ПП слой с $m = 1$ обозначить через P , а висмута-кислородный слой — через B , то слоистые соединения могут быть описаны как $\dots BP_m BP_m \dots$. Соседние слои BP_m сдвинуты относительно друг друга по [110] на половину диагонали основания тетрагональной элементарной ячейки, что влечет за собой удвоение числа слоев BP_m и числа формульных единиц в элементарной ячейке: $2(BP_m)$, т.е. к удвоению периода c .

Если в слоистых соединениях чередуются ПП слои разной толщины (m' и m''), то средняя толщина слоев может быть дробным числом. Например, если $m'' = m' + 1$, то средняя толщина слоя определяется величиной $m' + (1/2)$. Поэтому, например, у $\text{Bi}_7(\text{Ti}_4\text{Nb})\text{O}_{21}$ (№ 5 по таблице) m равно не 5, а 2.5, а само соединение представляет собой «сумму» $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($m = 3$) и $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$). Наличие слоев разной толщины не ведет к дополнительному удвоению периода c , поскольку он уже удвоен из-за упомянутого выше сдвига ПП слоев.

Таблица, приведенная в данной работе, составлена на основе таблицы 15.2, данной в [2], где представлены также ссылки на оригинальные работы по каждому соединению. Соединения расположены в порядке убывания температуры Кюри T_c . Назначение данной таблицы заключается также в том, чтобы перейти от развернутых химических формул к кратким обозначениям. В обозначениях первая цифра указывает число ионов висмута в химической формуле (зато сам символ Bi опущен). При этом $W = \text{WO}_3$, $M = \text{MoO}_3$, $N = \text{NbO}_{2.5}$, $T = \text{TaO}_{2.5}$, $t = \text{TiO}_2$, $G = \text{GaO}_{1.5}$, $F = \text{FeO}_{1.5}$, $C = \text{CaO}$, $S = \text{SrO}$, $B = \text{BaO}$, $P = \text{PbO}$, $n = \text{NaO}_{0.5}$, $k = \text{KO}_{0.5}$. Единственными исключениями, когда обозначение не отражает химический состав, являются соединения с натрием и калием, где для простоты входящий в формулу коэффициент 0.5 при Na и K опущен. На рисунке же использована нумерация, которая занимает еще меньше места и легко расшифровывается с помощью таблицы.

Обозначения и температуры Кюри слоистых сегнетоэлектриков типа $A_{m-1}\text{Bi}_2M_m\text{O}_{3m+3}$

№	Соединение	Обозначение	T_c , К	№	Соединение	Обозначение	T_c , К
1	Bi_2WO_6	2W	1230	20	$\text{PbBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4Pt ₄	840
2	Bi_2MoO_6	2M	1220	21	$\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2PN ₂	830
3	$\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$	3tN	1220	22	$\text{BaBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$	5BFt ₄	830
4	$\text{Bi}_3\text{TiTaO}_9$	3tT	1140	23	$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4.5kt ₄	820
5	$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$	7t ₄ N	1140	24	$\text{PbBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$	5PFt ₄	820
6	$\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{TaO}_{21}$	7t ₄ T	1070	25	$\text{PbBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	8Pt ₇	810
7	$\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4Ct ₄	1060	26	$\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4St ₄	810
8	$\text{CaBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$	5CFt ₄	1040	27	$\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{2.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$	2.5kN ₂	800
9	$\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$	5PFt ₄	1020	28	$\text{BaBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	8BT ₇	800
10	$\text{SrBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$	6St ₃ N ₂	980	29	$\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2SN ₂	700
11	$\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{Nb}_2\text{O}_{21}$	6BT ₃ N ₂	970	30	$\text{PbBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2PT ₂	700
12	$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	4t ₃	945	31	$\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4Bt ₄	670
13	$\text{Bi}_5\text{GaTi}_3\text{O}_{15}$	5Gt ₃	940	32	$\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2ST ₂	600
14	$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{4.5}\text{Ti}_4\text{O}_{15}$	4.5nt ₄	925	33	$\text{Ba}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	4B ₂ t ₅	600
15	$\text{CaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2CN ₂	920	34	$\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	4P ₂ t ₅	580
16	$\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{8.5}\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	8.5nt ₇	890	35	$\text{Sr}_2\text{Bi}_4\text{Ti}_5\text{O}_{18}$	4S ₂ t ₅	555
17	$\text{CaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2CT ₂	870	36	$\text{BaBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	2BN ₂	470
18	$\text{SrBi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$	8St ₇	870	37	$\text{BaBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$	2BT ₂	370
19	$\text{SrBi}_5\text{FeTi}_4\text{O}_{18}$	5SFt ₄	850				

В работе [3] были рассчитаны составляющие деформации псевдоперовскитовой ячейки AMO_3 в ПП слое. При этом использованы данные таблицы 15.2 из [2], где даны периоды a_0 , b_0 , c_0 ромбической решетки при комнатной температуре (в том числе и там, где решетка тетрагональна: в этом случае $a_0 = b_0 = a_t\sqrt{2}$). Из этих данных легко находится ромбическая составляющая деформации $\delta b_0 = (b_0 - a_0)/a_0$ (величина b_0 всегда выбиралась большей, чем a_0 , так что δb_0 всегда положительна).

Для нахождения составляющей деформации псевдоперовскитовой ячейки вдоль оси c примем во внимание, что соответствующий период решетки равен $c = 2mc' + 2c_0$, где c' — длина псевдоперовскитовой ячейки вдоль оси c , а c_0 — толщина висмут-кислородного слоя. У соединений, содержащих слои разной толщины, $c = m'c' + m''c'' + 2c_0$.

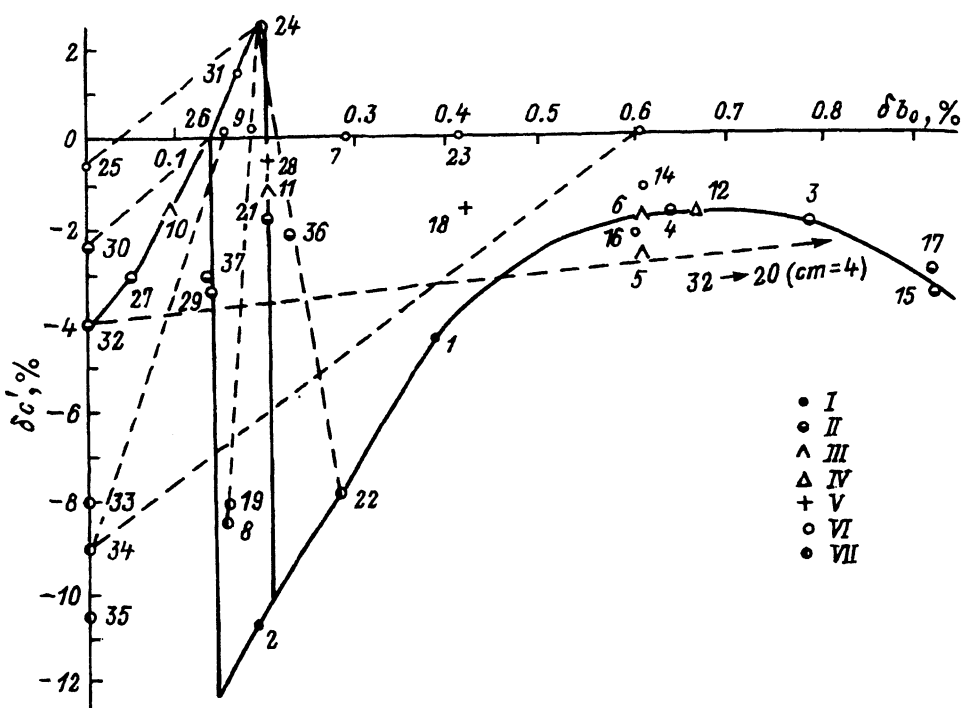
Согласно работе Ауривиллиуса [4], у соединения $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ($m = 2$) отношение толщины одинарного ПП слоя с $m = 1$ (c') и толщины висмута-кислородного слоя (c_0) составляет $3/4$. К сожалению, относительно других соединений, представленных в таблице, соответствующих данных нет, так что во всех случаях мы использовали соотношение $c'/c_0 = 3/4$. Отсюда период решетки c при любой толщине m ПП слоев равен $c = (8 + 6m)c'/3 = (2 + 1.5m)c_0$, что дает $c' = 3c/(8 + 6m)$ и $c_0 = c/(2 + 1.5m)$. Ясно, что $\delta c' = [c' - (a_0 + b_0)\frac{\sqrt{2}}{4}] / c'$.

На рисунке показана зависимость $\delta c'(\delta b_0)$ для соединений, перечисленных в таблице. Видно, что кривая разбита на два участка, между которыми существует разрыв. При нулевой ромбичности ($\delta b_0 = 0$) сегнетоэлектрическая деформация может иметь только тетрагональную составляющую. Соединения, которые описываются точками, лежащими на оси ординат, где ромбичность равна нулю: № 25 (8Pt_7), № 30 (2PT_2), № 32 (2ST_2), № 33 ($4\text{B}_2\text{t}_5$), № 34 ($4\text{P}_2\text{t}_5$), № 35 ($4\text{S}_2\text{t}_5$) — имеют, естественно, чисто тетрагональную структуру (находясь в сегнетоэлектрическом состоянии!). Они характеризуются величинами $m = 2, 2.5$ и 5 (однако теми же значениями m могут обладать не только тетрагональные, но и моноклинные слоистые сегнетоэлектрики).

Все точки, лежащие на оси абсцисс: № 26 (4St_4), № 9 (5Ft_3), № 7 (4Ct_4), № 23 (4.5kt_4), № 13 (5Gt_3) и № 20 (4Pt_4) — имеют $m = 4$ (для № 20 точка вышла за пределы графика из-за большой величины $\delta b_0 = 2.02\%$ ($\delta c' = +0.28\%$)). В пределах точности измерений псевдокубы ПП слоя являются или чисто ромбическими ($a_0 \neq b_0$, $\delta c' = 0$) или, в крайнем случае, имеют только следы тетрагонального искажения ($\delta c' \approx 0$).

У точек на верхнем участке кривой, когда увеличивается ромбичность, величина тетрагональности отрицательна, а ее абсолютная величина уменьшается у № 27 (2.5kN_2 с $m = 2$), у № 10 ($6\text{St}_3\text{N}_2$ с $m = 2.5$) становится близкой к нулю там, где $m = 4$ (№ 26 и № 31), тогда как в максимуме тетрагональности m достигает 5 (№ 24, 5PFt_4). На нижнем участке кривой (у точек 2; 22; 1; 6; 16; 5; 4; 12; 3; 17; 15) значения m равны 1; 5; 1; 2.5; 3.5; 2.5; 2; 3; 2; 2 и 2 соответственно.

Разрыв кривой имеет место в области $\delta b_0 = 0.12 - 0.20\%$. При переходе от верхнего участка к нижнему (точки 28, 11, 21, 36) m проходит от 3.5 к 2.5; 2 и 2. При обратном переходе (точки 8, 19, 29, 37) m имеет значения 5; 5; 2 и 2, т.е. m далеко минует величину, равную 4.



Зависимость тетрагональной составляющей деформации псевдоперовскитовой ячейки $\text{AMo}_3 \delta c'$ слоистых сегнетоэлектриков $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$, перечисленных в таблице, от ромбической составляющей δb_0 .
 $m = 1(\text{I}), 2(\text{II}), 2.5(\text{III}), 3(\text{IV}), 3.5(\text{V}), 4(\text{VI}), 5(\text{VII})$.

Можно предполагать, что разрыв кривой $\delta c'(\delta b_0)$ связан с наличием нескольких возможностей смещения ионов в III и висмутокислородном слоях и вызывается переходом от одного типа смещений к другому.

Остановимся подробнее на вопросе о псевдоперовскитовых ячейках (сокращенно — псевдоячейках). Когда речь идет о ромбически искаженном соединении, ясно, что каждая псевдоячейка также имеет ромбическое искажение, причем такой же величины, как элементарная ячейка кристалла. Когда псевдоячейки тетрагональны, мы можем уверенно говорить о том, что кристаллическая решетка также тетрагональна, однако оценить величину сегнетоэлектрического тетрагонального искажения решетки мы не можем по той простой причине, что в параэлектрической фазе псевдоячейка не обязательно должна быть кубической, но может быть сжатой или вытянутой вдоль оси c . Другими словами, не все тетрагональное искажение решетки обязательно является сегнетоэлектрическим.

Рассмотрим теперь твердый раствор соединений 5SFt_4 (№ 19) и 5PFt_4 (№ 24), иначе говоря твердый раствор $19 \rightarrow 24$. У обоих компонентов $m = 5$. Это позволяет нам предполагать существование непрерывного интервала твердых растворов с $m = 5$. Другими словами, нет оснований ожидать, что при уменьшении тетрагональной деформации до нуля, т.е. на оси абсцисс, m становится равным 4, хотя, казалось бы, этого можно было бы ожидать. Опасения, что в области $\delta c' = 0$ отсутствует образование твердых растворов с $m = 5$, были

бы неосновательными, поскольку твердые растворы получаются при высоких температурах в параэлектрической фазе и сегнетоэлектрические деформации никак не могут повлиять на их образование. Что же касается комнатной температуры, то при ней тетрагональная составляющая проходит через нуль на оси абсцисс, становится положительной и возрастает по мере приближения к $5P\text{Ft}_4$.

Обращение $\delta c'$ в нуль означает переход к ромбической симметрии как псевдоячейки, так и кристаллической решетки. Естественно, что это изменение симметрии не является фазовым переходом, а представляет собой точку компенсации тетрагональной составляющей деформации. Тем не менее она является особой точкой, в которой возможны и диэлектрические, и упругие, и другие аномалии.

Говоря о твердых растворах $5S\text{Ft}_4$ – $5P\text{Ft}_4$, следует тем не менее иметь в виду, что приведенный здесь рисунок не является фазовой диаграммой и что штриховая линия 19–24 не выражает концентрации компонентов. Ввиду этого мы ничего не можем сказать о том, как происходит преобразование вещества с отрицательной тетрагональной составляющей в вещество с положительной составляющей и наоборот: путем плавного изменения этой составляющей или путем скачка при некоторой концентрации. По-видимому, в случае скачка мы будем вправе говорить о фазовом переходе первого рода.

Твердые растворы чисто тетрагонального соединения $4P_2t_5$ (№ 34) с $\delta c' < 0$ и $m = 5$ и моноклинного соединения $5P\text{Ft}_4$ (№ 24) с $\delta c' > 0$ и $m = 5$, по-видимому, также существуют в неограниченном интервале концентраций и везде имеют в нем $m = 5$. Здесь мы опять сталкиваемся с разными возможностями. Во-первых, при введении уже малых количеств $5P\text{Ft}_4$ в $4P_2t_5$ может появиться малая ромбическая составляющая деформации, которая и будет постепенно нарастать по мере увеличения концентрации второго компонента. Во-вторых, как и в предыдущем случае, нельзя отвергать возможность появления новой (ромбической) составляющей скачком при некоторой концентрации компонентов. Естественно, пересечение линией 34 \rightarrow 24 оси абсцисс также может быть связано или с точкой компенсации тетрагональной составляющей, или с ее скачком от отрицательных до положительных величин.

Рассмотрим далее систему $8P\text{t}_7 \rightarrow 5P\text{Ft}_4$ (25–24), где у первого компонента $m = 3.5$, а у второго $m = 5$. Здесь на первый план выступает вопрос: существует ли здесь непрерывный интервал твердых растворов, а если существует, то что он собой представляет? Здесь мы имеем три слоя различной толщины: с $m' = 3$, с $m'' = 4$ и с $m = 5$. По сути дела сам компонент $8P\text{t}_7$ уже можно рассматривать как твердый раствор двух соединений. По мнению автора, в системе $8P\text{t}_7 \rightarrow 5P\text{Ft}_4$ должно выделиться соединение (или твердый раствор) с $m = 4$ (для того чтобы не ошибиться в расчете или в задании концентрации компонентов в твердых растворах этой системы, нужно учесть, что в элементарной ячейке $8P\text{t}_7$ содержится один слой с $m' = 3$ и один — с $m'' = 4$, а в $5P\text{Ft}_4$ — два слоя с $m = 5$). Поэтому в системе $x(8P\text{t}_7) + y(5P\text{Ft}_4)$, где $x + y = 1$, $x(3 + 4) + y(5 + 5) = 2 \cdot 4 = 8$, т.е. $m = 4$ при $x = 2/3$, $y = 1/3$. Казалось бы, при $m = 4$ твердый раствор должен быть ромбическим. Однако будет ли? Это не ясно.

Что происходит здесь при $1/3 < y < 1$ с III слоями? Есть разные возможности. Во-первых, может образоваться соединение с $m = 4.5$, где все ионы, идущие в октаэдры, перемещались в III слоях с $m = 4$

и 5. Это может наблюдаться при $y = 2/3$. Во-вторых, может образоваться набор слоев разной толщины от $m = 3$ до $m = 5$, хаотически чередующихся друг с другом. При $y \neq 0, 1/3, 2/3$ и 1 такое чередование, по-видимому, всегда имеет место.

Система $5\text{BFt}_4 \rightarrow 5\text{PFt}_4$ (22–24), как и система 19–24, связана с переходом от моноклинности с отрицательной тетрагональностью к моноклинности с положительной тетрагональностью $\delta c'$ и, по-видимому, имеет особую точку.

Рассмотрим теперь систему $2\text{PT}_2 - 4\text{St}_4$ (30–26), где у № 30 $m = 2$, а у № 26 $m = 4$. Из сказанного о предыдущих системах ясно, что среди этих твердых растворов будет три особых точки: с $m = 2.5, 3$ и 3.5 . Обращает на себя внимание то, что 2PT_2 — чисто тетрагональное соединение, а 4St_4 — чисто ромбическое, так что переход от тетрагонального состояния к ромбическому может происходить по-разному. Одна из возможностей — постепенное нарастание ромбической составляющей и убывание тетрагональной в промежутках между особыми точками с $m = 2.5, 3$ и 3.5 , сочетающиеся со скачкообразными изменениями этих составляющих в указанных особых точках.

Система $4\text{P}_2\text{t}_5 \rightarrow 5\text{Gt}_3$ (34–13) представляет собой твердый раствор соединений с $m = 5$ и $m = 4$. Первое из них является тетрагональным, второе — ромбическим. Ясно, что и в этой системе можно ожидать наличия моноклинных состояний и существования где-то посередине особой точки с $m = 4.5$.

Система $4\text{P}_2\text{t}_5 \rightarrow 5\text{Gt}_3$ (34–13), где у компонентов $m = 5$ и 4 соответственно, представляет интерес в связи с тем, что линия 34–13 пересекает область разрыва кривой $\delta c'(\delta b_0)$. Симметрия и поведение составов, попадающих в область этого разрыва, могут оказаться своеобразными.

Система $2\text{ST}_2 \rightarrow 4\text{Pt}_4$ (32–20) также пересекает область разрыва кривой, но, кроме того, она пересекает и саму кривую (при $\delta b_0 = 0.45\%$ и 0.84%). Система интересна также в связи с гигантской ромбической деформацией у 4Pt_4 (№ 20), где $\delta b_0 = 2.02\%$ (при $\delta c' = +0.28\%$).

Заканчивая статью, можно сделать вывод о том, что даже простое рассмотрение твердых растворов ПП слоистых сегнетоэлектриков типа $\text{A}_{m-1}\text{Vi}_2\text{M}_m\text{O}_{3m+3}$ заставляет задуматься экспериментаторов и ставит ряд новых проблем перед теоретиками.

Несомненно, что рассмотрение твердых растворов, выполненное в данной работе, показывает тенденцию изменения симметрии твердых растворов в сегнетоэлектрическом состоянии. Однако необходимо еще раз подчеркнуть, что штриховые линии на рисунке, которыми соединены те или иные сегнетоэлектрики, никак не отражают концентрацию компонентов, т.е. не являются осями концентраций на фазовой диаграмме. Таким образом, из этого рисунка можно узнать о неизбежном наличии особых точек или фазовых переходов, но нельзя сделать вывода о концентрациях, при которых они будут проявляться, и о том, как они будут проявляться. Эти вопросы нуждаются в экспериментальном исследовании. Можно надеяться, что результаты будут интересными для физики сегнетоэлектричества, тем более что во всех особых точках возможны аномалии диэлектрических, оптических упругих и других физических свойств.

Список литературы

- [1] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.
- [2] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Соколов А.И., Юшин Н.К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 396 с.
- [3] Исупов В.А. // ЖНХ. В печати.
- [4] Aurivillius B. // Arkiv for Kemi. 1950. B. 1. N 5. S. 483.