

- [3] Cava R. J., Batlogg B., van Dover R. B., Murphy D. W., Sunshine S., Siegrist T., Remeika T. P., Reitman E. A., Zahurak S., Espinosa G. P. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 16, p. 1676—1679.
- [4] Dinger T. R., Worthington T. K., Callager W. J., Sandstrom R. L. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 24, p. 2687—2689.
- [5] Лижарев К. К. Введение в динамику джозефсоновских переходов. М.: Наука, 1985. 320 с.
- [6] Свистунов В. М., Ревенко Ю. Ф., Моисеев Д. П., Постников В. М., Гаевский А. П. ФНТ, 1985, т. 11, в. 10, с. 1133—1143.
- [7] Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М.: Мир, 1968. 280 с.
- [8] Karitulnik A., Alexander S. A., Deutscher G. Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 5, p. 2617—2620.
- [9] Куприянов М. Ю., Лукичев В. Ф. ФНТ, 1980, т. 6, № 4, с. 445—453.

Донецкий  
физико-технический институт АН УССР  
Донецк

Поступило в Редакцию  
16 октября 1987 г.  
В окончательной редакции  
22 декабря 1987 г.

УДК 539.143.44

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

## ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ МЕТОДОМ ЯКР $^{79}, ^{81}\text{Br}$

А. А. Богуславский, Р. Ш. Лотфуллин, Е. Ю. Переш

Известно, что в кристалле  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  семейства  $\text{A}_2\text{BX}_4$  при охлаждении наблюдается следующая последовательность фазовых переходов [1]: при  $T \geq 252$  К существует фаза I ( $P_{\text{ма}}, Z=4$ , два атома брома находятся в частном положении на зеркальной плоскости симметрии), между  $T_{c1}=252$  и  $T_{c2}=237$  К в этом соединении наблюдается несоразмерная фаза II, в диапазоне температур  $T_{c2}$  и  $T_{c3}=158$  К возникает фаза III ( $P_{2,1/2}, Z=4$ ). При  $T_{c3}$  в  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  происходит фазовый переход второго рода, при  $T_{c2}$  — фазовый переход первого рода. В фазе IV ниже  $T_{c3}$  наблюдаются 8 линий ЯКР для каждого изотопа брома в диапазоне частот 55—70 мГц, в фазе III — 4 линии, в фазе I — 3 линии ЯКР. Возникновение фазовых переходов в этом соединении объясняется существованием волны вращения тетраэдров  $\text{CdBr}_4$ .

Указание в [2] на гигроскопичность  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  стимулировало проведение исследования влияния  $\text{H}_2\text{O}$  на структуру кристалла. В качестве метода исследования использован ЯКР  $^{79}, ^{81}\text{Br}$ . По нашим данным, гигроскопичность монокристаллов находится в прямой зависимости от чистоты и обезвоженности исходных компонентов, особенно  $\text{CdBr}_2$ , которые используются для синтеза кристалла.

Образец  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  был выращен методом Бриджмена. Идентификация образца проведена по спектрам ЯКР, монокристалличность проверена с помощью эффекта Зеемана в ЯКР. Эти исследования проведены при ком-

Таблица 1

Спектральные параметры ЯКР  $^{79}, ^{81}\text{Br}$  в «стабильной» фазе  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$

№ п/п	$^{79}\text{Br}$ $\nu$ , мГц	$T_2^*$ , мкс	$T_3$ , мкс	$T_1$ , мс	A, отн. ед.	$\delta\nu/\delta T$ , кгЦ/град	$^{81}\text{Br}$ $\nu$ , мГц	$T_2^*$ , мкс	$T_3$ , мкс	$T_1$ , мс	A, отн. ед.
1	78.819	20	—	7	1	-9.4	65.753	20	70	6.5	1
2	74.774	25	120	1.2	10	-10	62.473	30	120	2	10
3	73.780	25	130	1.5	10	-10	61.634	30	150	2.3	10
4	53.806	25	75	13	5	-1.5	44.962	10	70	12	5
5	51.543	30	140	4	10	-3	43.148	20	100	7	8

натной температуре на импульсном ЯКР спектрометре. Образец находился в отпаянной ампуле.

В табл. 1 приведены значения спектральных параметров ЯКР  $^{79}, ^{81}\text{Br}$  в  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ , после того как кристалл находился в насыщенных водяных парах при  $20^\circ\text{C}$  в течение 8 суток. Монокристалл достаточно быстро покрывается белым налетом, а затем из прозрачного становится молочно белым. При этом изменение массы образца за счет поглощения влаги составляет около 0.06 вес.%. Этот факт и характер изменения спектральных параметров позволяют предположить, что вода находится в поверхностном слое кристалла и стимулирует переход из исходной «в стабильную» фазу. С помощью эффекта Зеемана в ЯКР установлено, что под влиянием  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  происходит структурный фазовый переход монокристалл—поликристалл. По мере воздействия воды меняется соотношение амплитуд сигналов ЯКР линий 4, 5. Первой появляется линия 5, затем линия 4, при этом соотношение интенсивностей 2:1 не выполняется до полного перехода в исследованном кристалле. До полного перехода линии исходной и «стабильной» фаз наблюдаются совместно, амплитуда линий исходной фазы постепенно уменьшается до нуля при полном переходе в «стабильную» фазу.

С ростом температуры изменение частот ЯКР происходит по линейному закону: линия 1 наблюдается до 403, линии 2, 3 — до 435, линия 4 — до 370, линия 5 — до 478 К. При охлаждении до 77 К в «стабильной» структуре фазовых переходов не наблюдается. Характер изменения частот ЯКР свидетельствует о том, что под действием воды происходит увеличение длин связей  $\text{Cd}-\text{Br}$  с соответствующим изменением структуры.

После выдержки образца «стабильной» фазы  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  при 438 К и последующего охлаждения до комнатной температуры изменений в спектре ЯКР не наблюдалось. После нагрева образца до 578 К, выдержки при этой температуре в течение 4-х часов произошло изменение структуры и спектральных параметров ЯКР. Значения спектральных параметров соответствующих обезвоженной фазе кристалла, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Спектральные параметры ЯКР  $^{79}, ^{81}\text{Br}$  в  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  после обезвоживания при 578 К

№ л/п	$^{79}\text{Br}$ $\nu$ , МГц	$T_2^*$ , мкс	$T_2$ , мкс	$T_1$ , мкс	$A$ , отн. ед.	$\partial\nu/\partial T$ , кГц/град	$^{81}\text{Br}$ $\nu$ , МГц	$T_2^*$ , мкс	$T_2$ , мкс	$T_1$ , мкс	$A$ , отн. ед.
1	78.800	30	65	190	10	-13.7	65.833	30	70	250	10
2	71.560	20	40	110	3.5	-9	59.782	25	40	180	3.5
3	68.750	20	40	120	4	-7	57.430	25	40	130	4
4	73.800	—	—	—	0.3	—	61.700	—	—	—	0.3
5	51.636	20	—	—	0.3	—	43.148	—	—	—	0.3

Значения частот ЯКР линий 1, 2, 3 совпадают со значениями частот в исходной фазе кристалла. Линии 4, 5 не исчезают и после нагрева образца до 620 К. При исследовании температурной зависимости частот ЯКР исходной и обезвоженной фазы было обнаружено резкое уменьшение амплитуды сигналов на частотах 1, 2, 3 в диапазоне температур 368—388 К, что может свидетельствовать о быстром развитии движений, вероятнее всего реориентаций групп  $\text{CdBr}_4$ . В пользу такого предположения говорит и тот факт, что времена спин-решеточной релаксации в  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  примерно на порядок меньше, чем в «стабильной» фазе кристалла.

Исследован эффект Зеемана в ЯКР поликристаллического образца исходной и «стабильной» фаз  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ . Использовалась методика определения параметра асимметрии градиента электрического поля —  $\eta$  по биениям огибающей спинового эха и по записи формы линии зеемановского

спектра ЯКР. Для исходного кристалла оценка параметра асимметрии дает следующие значения: линия 1 —  $\eta=9\pm 2$ , линии 2, 3 —  $\eta=16\pm 3\%$ . В «стабильной» фазе получены следующие значения: для линии 2 —  $\eta=15\pm 3$ , 3 —  $\eta=7\pm 2$ , для 5 —  $\eta=25\pm 5\%$ . Отметим, что в форме зеемановского спектра линии 4 не обнаружено минимумов на частотах  $\nu_{\text{ЯКР}} \pm \pm \nu_L$ , где  $\nu_L$  — ларморовская частота квадрупольного ядра во внешнем магнитном поле. При наложении внешнего магнитного поля значение времени спин-фазовой релаксации  $T_2$  на частотах линий 4, 5 увеличивается, что можно объяснить прецессионным усреднением магнитных полей.

Таким образом, установлено, что небольшое количество воды вызывает структурный фазовый переход во всем объеме кристалла  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$ , что проявляется в изменении спектральных параметров ЯКР  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ . Мы полагаем, что обнаруженное явление окажется интересным при изучении соединений типа  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , имеющих несоразмерную фазу.

### Л и т е р а т у р а

- [1] *Altermatt D., Arend H., Gramlich V., Niggli A., Peter W.* Acta Cryst., 1984, vol. B40, N 4, p. 347—350.  
 [2] *Maeda M., Honda A., Yamada N.* J. Phys. Soc. Japan, 1983, vol. 52, N 9, p. 3219—3224.

Коломенский педагогический институт  
Колумна

Поступила в Редакцию  
28 апреля 1987 г.  
В окончательной редакции  
28 декабря 1987 г.

УДК 537.226

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ВАНАДАТЕ ВИСМУТА $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

В. Н. Борисов, Ю. М. Поплавко, П. Б. Авакян, В. Г. Осипян

Рентгеноструктурные исследования свидетельствуют о близости  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , обладающего ромбической симметрией, к соединениям со слоистой перовскитоподобной структурой [1, 2]. На наличие в ванадате висмута фазовых переходов указывают теплофизические исследования [1, 3]; кроме того, в соединениях на его основе отмечался позисторный эффект [4]. Предполагалось, что  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  относится к сегнетоэлектрикам, однако его диэлектрические свойства изучены недостаточно из-за повышенной проводимости, резко возрастающей с температурой.

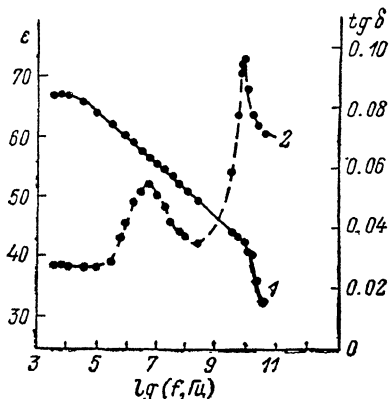


Рис. 1. Частотные зависимости  $\epsilon$  (1) и  $\text{tg } \delta$  (2) ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  при 300 К.

В данной работе с целью выявления фазовых переходов и выяснения особенностей механизмов электрической поляризации проведено комплексное исследование ванадата висмута методами диэлектрической спектроскопии, дифференциального термического анализа (ДТА) и дилатометрии. Поликристаллические образцы для исследований были получены по обыч-