

- [9] Веттегрень В. И., Кузминов Е. Г., Баптизманский В. В. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 4. С. 1136—1140.
 [10] Ташбулатов Б. М., Веттегрень В. И., Новак И. И. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 1. С. 201—204.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина
 Ленинград

Поступило в Редакцию
 14 декабря 1988 г.
 В окончательной редакции
 10 февраля 1989 г.

УДК 546.542 : 539.143.43

Физика твердого тела, том 31, в. 6, 1989
 Solid State Physics, vol. 31, № 6, 1989

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CsPbBr_3 И ЯКР АТОМОВ БРОМА

В. В. Петров, А. В. Лосев, А. В. Богданова, А. А. Крючин,
 М. И. Дашкевич, В. Г. Пицурга

Многообразие фазовых переходов (ФП) в галоидных соединениях со структурой перовскита и возможности их практического использования привлекают к ним постоянное внимание исследователей. В малоизученном кристалле CsPbBr_3 были обнаружены два ФП $O'_h \rightarrow D_{4h}^5 \rightarrow D_{2h}^{18}$ [1, 2], а в [3] измерены упругие постоянные, обнаружившие значительные аномалии в области ФП. Представляет интерес исследовать аномалии диэлектрических свойств кристалла в этой области и спектр ЯКР. Кристаллы CsPbBr_3 были выращены методом Бриджмена с предварительной дополнительной очисткой бромидов. Измерения диэлектрической проницаемости проводились на неориентированном кристалле с использованием моста высокой точности типа ВМ 400G на частоте 200 Гц, относительная погрешность измерения ϵ не превышала 1.0 %. Контакты на пластинку кристалла напылялись из меди; для предотвращения окисления контактов измерения ϵ выполнялись в атмосфере аргона. Спектры ЯКР брома записывались на спектрометре типа ИСШ-13. В качестве регулятора температуры кристалла пользовались ВРТ-3.

На рис. 1, а представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости. При температуре $T_1=420$ К наблюдается аномалия диэлектрической проницаемости, свидетельствующая о сегнетоэлектрическом переходе. В области ФП ($T < T_1$) изменения ϵ описываются формулой Кюри—Вейсса (рис. 1, б)

$$\epsilon = \frac{C}{|T - T_c|}, \quad (4)$$

где $C=7.3 \cdot 10^3$ К, $T_{c1}=405$ К. Скачкообразное изменение ϵ и наличие температурного гистерезиса ($\Delta T \approx 13$ К) указывают на то, что в данном случае имеет место ФП первого рода, обусловленный конденсацией моды M_3 и исчезновением центра инверсии. Оценка степени напряженности связей $\text{Cs}-\text{Br}$, $\text{Pb}-\text{Br}$ показывает, что ион цезия «свободно» перемещается в полости, а ион Pb^{2+} «сжат» в октаэдре, образованном ионами брома. Поэтому октаэдры $[\text{PbBr}_6]$ могут совершать разворот вокруг одной из осей с одновременным искажением, а ион цезия смещаться от центра куба. Используя значение T_{c1} , можно оценить смещение гомополярного атома по формуле $T_{c1}=(2.00 \pm 0.09) \cdot 10^4 (\Delta z)^2$ [4]; отсюда $\Delta z=0.014$ нм.

Аномалия диэлектрической проницаемости при $T_2=360$ К обусловлена ФП второго рода, значения постоянных уравнения Кюри—Вейсса равны: $C=6.2 \cdot 10^3$ К, $T_{c2}=385$ К.

Указанные в [1, 2] структурные ФП приводят к изменению градиента электрического поля, что подтверждается спектрами ЯКР атомов брома. На рис. 2 представлена температурная зависимость резонансной частоты ЯКР ^{81}Br . При $T > 404$ К в спектре наблюдается одна линия, соответ-

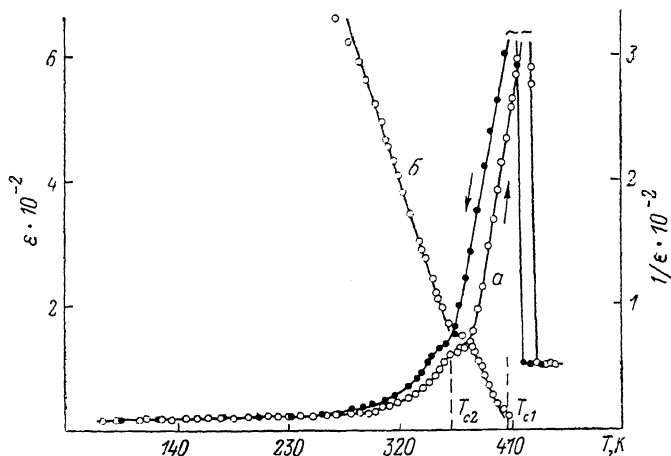


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости CsPbBr_3 (a) и ее обратного значения (б).

ствующая эквивалентному положению ионов брома. С понижением температуры происходит скачкообразное раздвоение линии спектра ЯКР, свидетельствующее о появлении двух неэквивалентных положений брома. В тетрагональной симметрии (группа D_{4h}^5) такими положениями являются

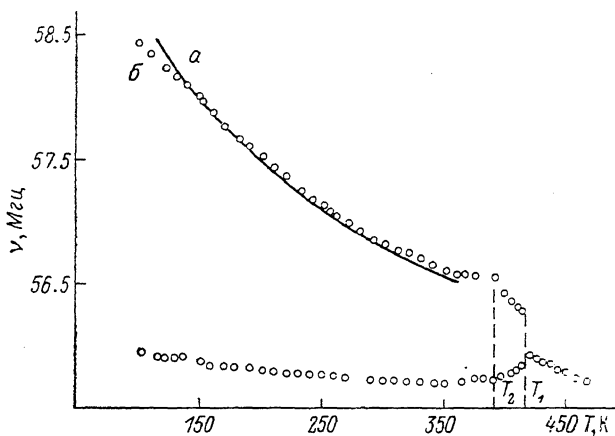


Рис. 2. Температурные зависимости частоты ЯКР ^{81}Br .
а — рассчитанные по формуле (3), б — экспериментальные значения частоты.

положения двух ионов брома, расположенные вдоль оси $[001]$, и четырех ионов брома в плоскости, перпендикулярной $[001]$, совершающих ротационные движения, соответствующие моде M_3 .

При $T=361$ К структурный ФП сопровождается затуханием ротационной моды R_{25} , соответствующей поворотам октаэдров вокруг осей $[100]$, $[010]$ и $[001]$.

Используя формулу Байера [5] для зависимости частоты ЯКР от температуры, обусловленную вращательными качаниями,

$$\nu = \nu_0 + bT + C_0/T \quad (2)$$

по экспериментальным данным $\nu(T)$ определили значения b и C_0 , равные соответственно 2.8 кГц/К и $21.4 \cdot 10^4$ кГц/К. Как видно из рис. 2, в интервале температур от 50 до 350 К имеет место хорошее совпадение экспери-

ментальных значений частоты ЯКР (кривая a) и расчетных по формуле

$$\nu = (56\,974 - 2.8T + 21.4 \cdot 10^4/T) \text{ кГц.} \quad (3)$$

С понижением температуры слагаемое C_0/T вызывает заметное отклонение теоретического значения ν от экспериментального, т. е. преимущественный вклад в градиент электрического поля обусловлен движением вокруг одной оси вращательных качаний.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Hirotsu S., Harada I., Iizumi M., Gesi K. // J. Phys. Soc. Jap. 1974. V. 47. N 5. P. 1393—1398.
- [2] Hirotsu S., Suzuki T., Sawada S. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. N 2. P. 575—582.
- [3] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В. // Автометрия. 1975. № 1. С. 50—53.
- [4] Кузьминов Ю. С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением. М.: Наука, 1982. 232 с.
- [5] Гречишкин В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, 1973. 41 с.

Донецкий государственный университет
Донецк

Поступило в Редакцию
11 ноября 1988 г.
В окончательной редакции
13 февраля 1989 г.