

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 ν_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 Cs_2CdBr_4 , что проявляется в изменении спектральных параметров ЯКР ^{79}Br , ^{81}Br . Мы полагаем, что обнаруженное явление окажется интересным при изучении соединений типа A_2BX_4 , имеющих несоизмерную 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.

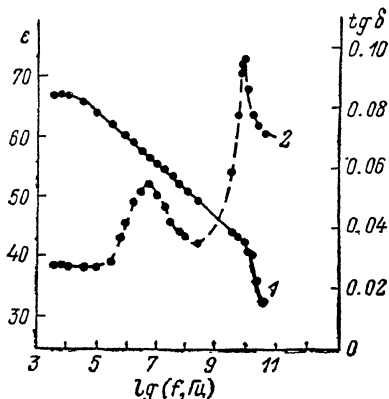


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ (1) и $\text{tg } \delta$ (2) ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ при 300 К.

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-

ной керамической технологии. Теплофизические и электрофизические исследования проводились в температурном интервале 200—1000 К. Диэлектрические измерения выполнены на частотах 10^3 — 10^{11} Гц.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и потерь $\text{tg } \delta$ при 300 К приведена на рис. 1. Обнаружены две области дисперсии ϵ — в диапазоне радиочастот и сверхвысоких частот (СВЧ). Релаксационное понижение ϵ , сопровождающееся максимумом $\text{tg } \delta$ на частотах

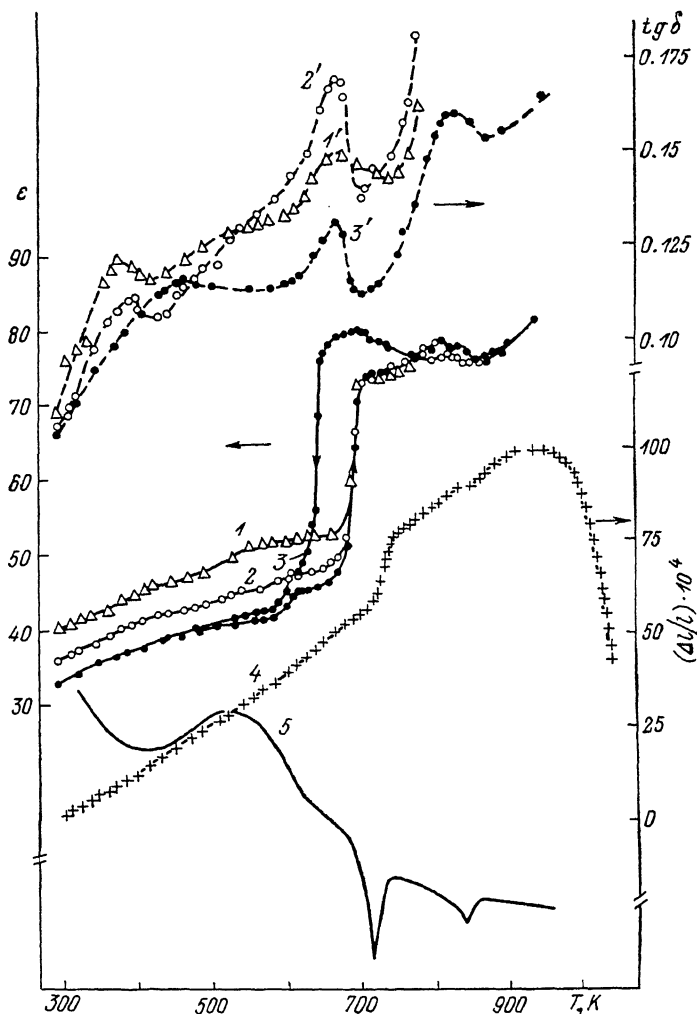


Рис. 2. Температурные зависимости ϵ (1—3), $\text{tg } \delta$ (1'—3'), линейного расширения $\Delta l/l$ (4) и кривая нагрева ДТА (5) ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$.

1, 1' — на частотах 14—16; 2, 2' — 20—22; 3, 3' — 34—36 ГГц (на кривой 3 показан прямой и обратный ход температурной зависимости ϵ).

10^5 — 10^8 Гц, — характерное свойство полупроводниковой сегнетокерамики [5]. При изменении температуры максимум потерь и дисперсия ϵ смещаются в область более высоких частот. Температурный ход логарифма времени релаксации в зависимости $\ln \tau$ ($1/T$) в области 200—350 К на частотах 10^3 — 10^8 Гц является линейным и характеризуется энергией активации около 0.5 эВ. Это значение близко к энергии активации, полученной по температурному изменению проводимости, которая в ванадате висмута имеет дырочный характер. Поэтому радиочастотную дисперсию ϵ можно объяснить релаксацией носителей заряда в барьерных слоях, образующихся за счет акцепторных состояний на границах зерен керамики.

В области СВЧ дисперсия ϵ снижается от 50 до 30 и при 10 ГГц наблюдается максимум $\text{tg } \delta$. Как известно [6], СВЧ дисперсия характерна для всех оксидных сегнетоэлектриков, но отсутствует в антисегнетоэлектриках и выше точки Кюри — в параэлектрической фазе. Таким образом, частотный ход ϵ и $\text{tg } \delta$ свидетельствует в пользу того, что ванадат висмута при 300 К является сегнетоэлектриком.

На рис. 2 приводятся результаты температурных исследований $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ на сверхвысоких частотах совместно с данными дилатометрии и ДТА. Все зависимости характеризуются аномалиями, согласованными по температуре. Из ДТА можно предположить фазовые превращения при температурах 500—610 К, около 710 и 840 К. Линейное расширение указывает на аномалии при 600 К, в области 710—750 К и около 840 К. Понижение $\Delta l/l$ выше 960 К свидетельствует о термической усадке (предплавлении) ванадата висмута в этой области.

Диэлектрические измерения проводились волноводно-резонансным методом [7] на сканирующих установках в интервале частот 14—16, 20—22 и 34—36 ГГц. В этой области частот даже при высоких температурах ни проводимость, ни релаксационные процессы не дают существенного вклада в ϵ и $\text{tg } \delta$. Из температурного хода ϵ на СВЧ следует указать на максимум $\epsilon(T)$ в области 820—840 К, резкий скачок $\epsilon(T)$ при 710 К (в режиме повышения температуры) и ступеньку $\epsilon(T)$ около 610 К. Изменения $\epsilon(T)$ сопровождаются максимумами поглощения. В области скачка $\epsilon(T)$ при 710 К прослеживается температурный гистерезис, указывающий на фазовый переход первого рода. Причины повышения $\epsilon(T)$ выше 900 К не ясны (нельзя исключить возможность еще одного фазового перехода).

Сравнение температурного хода ϵ на разных частотах свидетельствует о том, что дисперсия ϵ наблюдается как ниже 610 К, так и в интервале 610—710 К. Это дает основание для предположения, что как ниже 610 К, так и в области 610—710 К $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ находится в одной из полярных (сегнетоэлектрических) фаз. Выше 710 К СВЧ дисперсия ϵ отсутствует, возможно, что при 710 К происходит переход в антисегнетоэлектрическую фазу. Является ли фазовое превращение при 840 К переходом в параэлектрическую или еще в одну антисегнетоэлектрическую фазу — установить не удалось из-за самопроизвольной деформации (предплавления) образцов выше 960 К. Не исключено, что в $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ имеются и более высокотемпературные переходы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Осипян В. Г., Савченко Л. М., Элбакян В. Л., Авакян П. Б. Изв. АН СССР, сер. Неорг. матер., 1987, т. 23, № 3, с. 523—525.
- [2] Буш А. А., Веневцев Ю. Н. ЖНХ, 1986, т. 31, № 5, с. 1346—1348.
- [3] Блиновсков Я. Н., Фотиев А. А. ЖНХ, 1987, т. 32, № 1, с. 254—256.
- [4] Авакян П. Б., Осипян В. Г., Савченко Л. М. В кн.: Тез. докл. 4-й Всесоюзной конф. по химии твердого тела. Свердловск, 1985, ч. 1, с. 57.
- [5] Раевский П. П., Прокопало О. Н. Изв. вузов, Физика, 1978, № 9, с. 76—81.
- [6] Поплаво Ю. М. УФЖ, 1969, т. 14, № 12, с. 1948—1957.
- [7] Поплаво Ю. М., Языцкий Б. Я. ПТЭ, 1967, № 4, с. 144—147.

Киевский
политехнический институт
Киев

Поступило в Редакцию
30 декабря 1987 г.