

УДК 543.422.3 539 219.3

© 1990

ЯМР ^{19}F И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$

А. Д. Тошматов, Ф. Л. Аухаев, Д. Н. Терпиловский,
В. А. Дудкин, С. Л. Кораблева, Л. Д. Ливанова

Импульсным методом ЯМР на ядрах ^{19}F и кондуктометрическим методом исследовано тепловое движение ионов фтора в твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$ ($0.50 \leq x \leq 0.64$), имеющих флюоритоподобную структуру, в области температур 290—970 К. Установлено, что при $T > 400$ К происходит изотропное (не зависящее от направления магнитного поля) сужение линии ЯМР: изотропное и не зависящее от частоты увеличение скорости ядерной спин-решеточной релаксации, на которое не оказывает влияние присутствие быстро релаксирующих магнитных ионов Nd^{3+} (до концентраций 10%); значительное увеличение электропроводности $\sigma_{390^\circ\text{C}} = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для твердого раствора $\text{Na}_{0.50}\text{Y}_{0.50}\text{F}_2$. В исследованных твердых растворах можно выделить три типа движения ионов фтора F^- , имеющего диффузионный характер: быстрее с энергией активации $\Delta E_1 \approx 0.3$ эВ и два медленных с $\Delta E_2 \approx 0.8$ и $\Delta E_3 \approx 1.5$ эВ. Эти типы движения соотношены с особенностями структуры твердых растворов.

Твердые растворы с общей формулой $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$ являются хорошими ионными проводниками. Как следует из наших результатов, а также работы [1], подвижность ионов фтора F^- в них весьма велика, что позволяет отнести их к твердым электролитам. В области существования твердых растворов $0.50 \leq x \leq 0.64$ при увеличении x происходит гетеровалентное замещение $\text{Na}^+ - \text{Y}^{3+}$ с одновременным внедрением дополнительных ионов фтора F^- , занимающих межузельные положения во флюоритоподобной структуре [1, 4]. При изовалентном замещении ионов Y^{3+} редкоземельными ионами указанные соединения становятся перспективными материалами лазерной техники [5]. Физические свойства твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$ изучены крайне слабо. В настоящей работе представлены результаты исследования подвижности ионов фтора F^- кондуктометрическим методом и методом ЯМР на ядрах ^{19}F .

В работе [6] было показано, что сочетание двух указанных методов позволило получить подробную информацию о диффузионном движении ионов фтора F^- в монокристалле $\text{KY}_3\text{F}_{10}(\text{K}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{F}_{2.5})$. Было установлено, что в кристаллических системах с высокой подвижностью ионов-носителей ядерного спина $I=1/2$ важную роль в ядерной релаксации играют столкновения их с неподвижными, медленно релаксирующими электронными спинами S . В этой работе мы попытались ответить на вопросы, можно ли получить столь подробную информацию, как в [6], об ионном движении в твердых растворах и какова роль в ядерной релаксации ^{19}F быстро релаксирующих неподвижных электронных спинов. В работах [1-4] различными методами были изучены изоструктурные твердые растворы состава $\text{A}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$). Наши исследования отличаются от [1-4] тем, что мы выполнили ЯМР измерения в более широкой температурной области, в результате чего удалось получить более полную информацию о ядерной магнитной релаксации ^{19}F и подвижности ионов фтора.

Образцы были выращены методом Бриджмена—Стокбаргера из реактивов NaF (ос. ч.) и YF₃ (х. ч.) в графитовых тиглях в инертной атмосфере Ar со скоростью протяжки 1 мм/ч. Температура в зоне роста ~1000 °C. Рентгенограммы образцов указывают на существование флюоритоподобной фазы с параметрами ячейки (рис. 1).

Все экспериментальные результаты получены с помощью аппаратуры и методами, описанными в [6]. На рис. 2 представлены результаты измерения электропроводности в зависимости от температуры четырех образцов твердых растворов и кристалла KY₃F₁₀. Коэффициент электропроводности имеет наименьшее значение для упорядоченной структуры KY₃F₁₀ и монотонно увеличивается в ряду твердых растворов. Максимальное

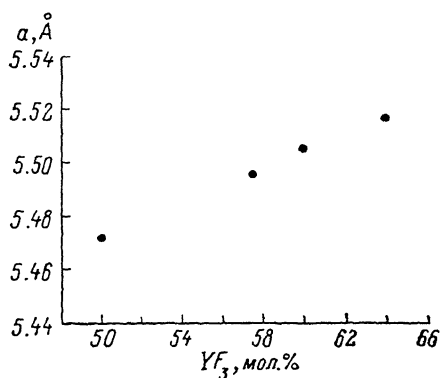


Рис. 1. Зависимость параметра решетки от состава твердого раствора Na_{1-x}Y_xF_{1+2x}.

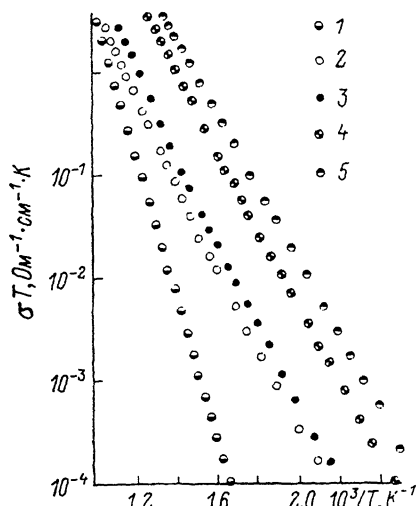


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности монокристалла KY₃F₁₀ (1) и твердых растворов Na_{1-x}Y_xF_{1+2x} (x: 2 — 0.64, 3 — 0.60, 4 — 0.575, 5 — 0.50).

значение σ наблюдается для состава с $x=0.5$ и превосходит примерно на четыре порядка значение σ для KY₃F₁₀.

Энтальпия активации диффузионного движения ионов F⁻, определяющего перенос заряда в твердых растворах, не зависит от состава и равна 0.8 ± 0.04 эВ, что меньше, чем у кристалла KY₃F₁₀ (1.5 ± 0.04 эВ). Для твердых растворов двух наиболее близких к KY₃F₁₀ составов ($x=0.6, 0.64$) при высоких температурах наблюдается увеличение угла наклона кривых $\ln(\sigma T)$ в функции величины $10^3/T$. Значение σ для твердого раствора с $x=0.5$ равно $1.2 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при $T=660$ К, что на один порядок меньше σ для одного из лучших твердых электролитов PbF₂ при той же температуре [7].

На рис. 3 показано, как изменяется с температурой ширина линии ЯМР ¹⁹F твердых растворов с $x=0.6, 0.64$ и номинально чистого кристалла KY₃F₁₀. При низких температурах ширина линии δ не зависит от величины постоянного магнитного поля H_0 . Повышение температуры, однако, не приводит к частичному разрешению структуры линии ЯМР, как это имело место в кристалле KY₃F₁₀ [6], а вызывает сужение всей линии, которое наступает при более низких температурах. Энтальпия активации ионного движения F⁻, приводящего к сужению линии, равна 0.3 ± 0.02 эВ. Присутствие быстро релаксирующих магнитных ионов Nd³⁺ вплоть до концентрации в несколько процентов не влияет на ширину линии. Все образцы наряду с контролируемой концентрацией $C=1 \div 10$ % ионов Nd³⁺

содержали малую примесь $C \leq 0.01$ % медленно релаксирующих ионов Gd^{3+} .

Наряду с сужением линии ЯМР при повышении температуры во всех изученных системах наблюдается резкое увеличение скорости ядерной спин-решеточной релаксации (рис. 4). Восстановление продольной ядерной намагниченности после 90° -ных импульсов одноэкспоненциально во всем интервале изменения температуры. Величины $1/T_1$ в пределах точности эксперимента не зависят от ядерной частоты ω_0 , направления внешнего магнитного поля H_0 и монотонно увеличиваются в ряду соединений KY_3F_{10} — $Na_{0.36}Y_{0.64}F_{2.23}$ — $Na_{0.50}Y_{0.50}F_2$. Отметим наличие максимума на кривых температурной зависимости $1/T_1$, положение которого также монотонно сдвигается в этом ряду в область низких температур. Присутствие быстро релаксирующих магнитных ионов Nd^{3+} существенно не влияет на положение максимума T_1^{-1} , абсолютная же величина скорости спин-решеточной релаксации заметно изменяется, особенно при низких температурах.

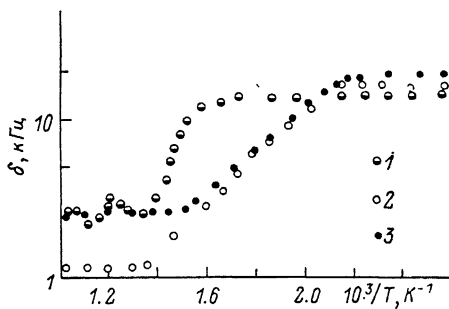


Рис. 3. Сужение линии ЯМР ^{19}F с увеличением температуры монокристалла KY_3F_{10} (1) и твердых растворов $Na_{1-x}Y_xF_{1+2x}$ (x : 2 — 0.64, 3 — 0.60).

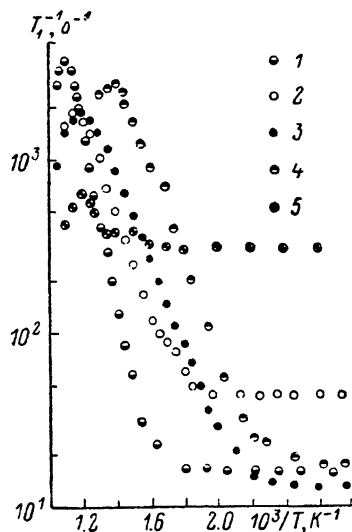


Рис. 4. Зависимость скорости спин-решеточной релаксации от температуры монокристалла KY_3F_{10} (1) и твердых растворов $Na_{1-x}Y_xF_{1+2x}$ (x : 2 — 0.64, 3 — 0.60, 4 — 0.50) и $Na_{0.40}Y_{0.60}F_{2.20}$ 10 % Nd^{3+} (5).

2. Интерпретация

Обсудим данные по уширению линии ЯМР ^{19}F (рис. 3). При низких температурах форма линии гауссова, ширина ее не зависит от величины внешнего магнитного поля H_0 и определяется, следовательно, диполь-дипольными взаимодействиями спинов $I=1/2$ ядер ^{19}F . При повышении температуры вся линия сужается и форма ее становится лоренцевой. Тот факт, что сужение всей линии ЯМР в твердых растворах наступает при более низкой, чем в кристалле KY_3F_{10} , температуре, а также малая величина энергии активации $\Delta E_1=0.3$ эВ ионного движения F^- , приводящего к сужению, свидетельствуют о большей, чем в KY_3F_{10} , подвижности ионов F^- .

Чтобы понять, какое именно движение ионов фтора проявляется в обсуждаемом эксперименте, рассмотрим данные работы [1], в которой методом рассеяния нейтронов была определена структура исследуемых твердых растворов. Было показано, что твердые растворы $Na_{1-x}Y_xF_{1+2x}$ имеют флюоритоподобную структуру, в которой катионы Na^+ и Y^{3+} случайным образом занимают нормальные для CaF_2 положения. Имеются три типа ионов фтора F_1 : $8c$ ($1/4, 1/4, 1/4$) — нормальные несмещенные ионы фтора кристалла флюорита, F_2 : $32f$ (v, v, v) — смещенные из положений F_1 в направлениях $[111]$; F_3 : $48i$ ($1/2, w, w$) — смещенные в направлениях $[110]$. Ионы F_2 и F_3 подобны двум единственным типам ионов фтора

кристалла KY_3F_{10} . При изменении x от 0.54 до 0.64 число ионов F_1 и F_2 уменьшается, а F_3 увеличивается от 6 до 26 % полного их числа. Наиболее подвижны ионы F_1 — при повышении температуры они легко занимают положения F_2 ; наименее подвижны ионы F_3 — число их для состава $x=0.6$ почти не меняется при увеличении температуры от комнатной до 760 К. Ионы F_3 всегда являются ближайшими соседями ионов Y^{3+} и образуют стабильные кубооктаэдрические кластеры.

В соответствии с результатами [1] мы предположим, что сужение линии ЯМР ^{19}F в твердых растворах происходит вследствие быстрого движения ионов F_1 , которому соответствует наибольшая скорость прыжков W_1 в своей подрешетке. Это движение приводит к эффективному усреднению диполь-дипольного взаимодействия F_1-F_1 , F_1-F_2 , F_1-F_3 . Для объяснения сужения всей линии ЯМР необходимо предположить существование быстрого обмена ионов между подрешетками F_1 и F_2 , происходящего со скоростью $W_{12} \leq W_1$. Тогда, как это следует из результатов [1], примерно 9/10 интенсивности сигнала ЯМР будет связана с подвижными ионами F_1 и F_2 . Предположение о быстром обмене F_1 и F_2 необходимо также для объяснения результатов эксперимента по ядерной спин-решеточной релаксации ^{19}F .

Записывая условие начала сужения линии ЯМР $(W_1 + W_{12})^{-1} \delta_{\text{тр}} \approx 1$, где $\delta_{\text{тр}}$ — ширина линии в твердой решетке, и предполагая, что в этой области температур $W_{12} < W_1$, получим следующее значение для скорости прыжков ионов F_1 : $W_1 (475 \text{ К}) \approx 1.2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Зная величину энергии активации $\Delta E_1 = 0.3 \text{ эВ}$, вычислим предэкспоненциальный множитель W_1^0 в выражении $W_1 = W_1^0 \exp(-\Delta E_1/kT)$: $W_1^0 = 1.8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Столь малая величина W_1^0 , которая коррелирует с малым значением ΔE_1 , по-видимому, связана с высокой степенью беспорядка, свойственного твердым растворам. Ранее [8, 9] при изучении ионного движения в сильно разупорядоченных твердых электролитах методом ЯМР были также обнаружены аномально малые значения предэкспоненциального множителя типа W_1^0 , определяемые по ширине линии, наряду с малой величиной энергии активации. Объяснение этой аномалии было основано либо на предположении о низкоразмерном характере движения ионов в этих сложных системах [8], либо на представлении о том, что термоактивационный процесс прыжка иона не всегда может быть описан законом Аррениуса [9]. Из рис. 3 видно, что для твердого раствора с $x=0.6$, для которого ширина линии δ в области высоких температур имеет наименьшее значение, близкое к аппаратному пределу, наклон кривой $\delta(1/T)$ в конце сужения увеличился. Последнее, как мы предполагаем, связано с тем, что при высоких температурах W_{12} становится больше W_1 и сужение линии ЯМР ^{19}F определяется в основном перескоками ионов F^- между подрешетками; этому движению соответствует большая энергия активации $\Delta E_{12} > \Delta E_{11}$.

Отметим, что в нашем случае в отличие от [10] ионы F_1 и F_2 почти не различаются динамически, поэтому в ЯМР экспериментах не удается выделить группу быстрых ($\delta_{\text{тр}} < W_1$) и медленных ($\delta_{\text{тр}} > W_{12}, W_2$) спинов и наблюдать перенос намагниченности между двумя группами, связанный с атомной диффузией ионов фтора. Следствием этого переноса в работе [10], в которой изучалась ядерная магнитная релаксация ^{19}F в монокристалле LaF_3 , явилось увеличение скоростей спин-спиновой и кросс-релаксации быстрых спинов с температурой в некоторой температурной области. Подход [10] в нашем случае оказывается неприменимым и потому, что кросс-релаксационные эксперименты можно поставить только при $\delta_{\text{тр}} > W_{12} (W_2)$, когда с помощью определенной последовательности импульсов удастся получить условие неравенства проекций намагниченностей быстрых и медленных спинов на направление внешнего магнитного поля.

Время электронной спин-решеточной релаксации крамерсовых ионов Nd^{3+} при высоких температурах должно быть достаточно коротким $\tau_{e1} \approx \approx 10^{-10} - 10^{-11} \text{ с}$. Поэтому магнитное поле, действующее на ядра ^{19}F со

стороны примесных ионов Nd^{3+} , эффективно усредняется до нуля. Это означает, что ширина линии ЯМР ^{19}F не должна зависеть от концентрации ионов Nd^{3+} , что находит подтверждение в наших экспериментах вплоть до концентрации 10 % Nd^{3+} .

Обсудим теперь экспериментальные данные по ядерной спин-решеточной релаксации ^{19}F (рис. 4). При низких температурах скорость релаксации T_1^{-1} во всех твердых растворах не зависит от температуры и, так же как и в кристалле KY_3F_{10} , определяется спиновой диффузией к парамагнитным примесям. Номинально чистые изученные твердые растворы содержат быстро и медленно релаксирующие примесные редкоземельные ионы в концентрации $C \leq 0.01$ %, и скорость T_1^{-1} в этих системах при низких температурах примерно равна скорости релаксации в кристалле KY_3F_{10} : 0.025 % Gd^{3+} . Увеличение содержания Nd^{3+} в твердом растворе с $x=0.6$ до 10 % приводит к увеличению скорости T_1^{-1} более чем на порядок.

С повышением температуры наблюдается быстрый рост скорости релаксации, которая не зависит в этой области ни от величины, ни от направления внешнего магнитного поля; в наших экспериментах ядерная частота ω_0 изменялась в пределах $2\pi(8.5-17.8) \cdot 10^6$ рад·с $^{-1}$. Одноэкспоненциальный характер релаксации свидетельствует о достаточно быстром переносе намагниченности в системе ядерных спинов.

В [6] было показано, что в кристалле KY_3F_{10} при высоких температурах ядерная спин-решеточная релаксация ^{19}F связана с модуляцией суперсверхтонкого взаимодействия ядерных спинов I подвижных ионов F^- с электронными спинами S неподвижных примесных ионов Gd^{3+} . При этом релаксация осуществляется в режиме сильных столкновений [11] — сверхтонкое магнитное поле, действующее на ядерный спин, когда он является ближайшим соседом парамагнитного иона, по порядку величины равно внешнему и время корреляции суперсверхтонкого взаимодействия не мало. В этих условиях времена ядерной релаксации равны друг другу и

$$1/T_1 = 1/T_2 = kC/\tau,$$

где коэффициент $k \approx 1$ и зависит от типа кристаллической решетки; C — относительная концентрация парамагнитной примеси [11]. В режиме сильных столкновений ядерный спин теряет фазу и энергию при одном столкновении с электронным спином: скорость ядерной релаксации равна скорости столкновения, не зависит от абсолютной величины энергии взаимодействия и непосредственно связана с временем жизни $\tau = W^{-1}$ иона, несущего спин I , в узле кристаллической решетки.

Анализ показывает [6, 11], что только медленно релаксирующие магнитные ионы Gd^{3+} могут вносить заметный вклад в T_1^{-1} , так как одним из условий осуществления режима сильных столкновений является неравенство $|\mathcal{H}'|^2 \tau_{e,i}/W \gg \hbar^2$, выражающее медленность столкновений по сравнению с движением ядерного спина в усредненном за время электронной спин-решеточной релаксации $\tau_{e,i}$ суперсверхтонком поле; $\mathcal{H}' = I \bar{A}(t) S$, $\bar{A}(t)$ — тензор взаимодействия. Ядерная релаксация, обусловленная взаимодействием ^{19}F с быстро релаксирующими ионами Nd^{3+} , осуществляется в режиме слабых столкновений $|\mathcal{H}'|^2 \tau_{e,i}/W \ll \hbar^2$, и ее скорость мала. Именно поэтому характер температурной зависимости $1/T_1$ для твердых растворов $\text{Na}_{0.40}\text{Y}_{0.60}\text{F}_{2.20}$: 10 % Nd^{3+} в той области, где происходит изменение скорости релаксации, оказывается таким же, как для номинально чистых образцов.

Происхождение максимума на кривой температурной зависимости T_1^{-1} от T^{-1} таково: с повышением температуры скорость перескоков ионов фтора W быстро увеличивается, а время электронной спин-решеточной релаксации $\tau_{e,i}$ Gd^{3+} меняется незначительно ($\tau_{e,i} \approx 10^{-7}$ с, как это следует из уширения линии ЭПР); при температуре, когда $|\mathcal{H}'|^2 \tau_{e,i}/W \approx \hbar^2$, происходит переключение ядерной релаксации на режим слабых столкновений и T_1^{-1} уменьшается в соответствии с формулой [11]

$$1/T_1 \approx (1/\hbar^2) |\mathcal{H}'|^2 kC/W, \quad W \gg \tau_{e,i}^{-1}.$$

При объяснении экспериментальных данных по спин-решеточной релаксации ^{19}F , осуществляющейся в режиме сильных столкновений, будем исходить из предположения, что между подрешетками наиболее подвижных ионов F_1 и F_2 в системах $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$ существует быстрый обмен. Тогда, если время релаксации T_1 (наблюдения) больше, чем характерное время перескоков W_{12}^{-1} между подрешетками, процесс спин-решеточной релаксации должен быть одноэкспоненциальным с постоянной времени T_1

$$1/T_1 = P_1/T_1^{(1)} + P_2/T_1^{(2)},$$

где P_1, P_2 — относительные заселенности состояний F_1 и F_2 соответственно; $1/T_1^{(1)} \simeq k_1 C (W_1 + W_{12})$; $1/T_1^{(2)} \simeq k_2 C (W_2 + W_{21})$; W_2 — скорость перескоков F_2 в своей подрешетке. Из выражения для T_1^{-1} следует, что в режиме сильных столкновений скорость спин-решеточной релаксации ^{19}F должна меняться быстрее с температурой, чем ширина линии ЯМР (рис. 3, 4), так как скорость прыжков W_2 связана с большей энтальпией активации $\Delta E_2 > \Delta E_{12} > \Delta E_{11}$, что и наблюдается на опыте. Различие в абсолютных величинах $1/T_1$ для твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$ с разными значениями x связано с различием скоростей прыжков W ионов фтора. Наибольшей подвижностью обладают ионы фтора в твердом растворе с $x=0.5$, наименьшей — с $x=0.64$. По этой же причине максимум на кривой зависимости $1/T_1$ от температуры смещается в область высоких температур в указанном ряду. Для твердого раствора с ионами Nd^{3+} , замещающими Gd^{3+} , концентрация медленно релаксирующих электронных спинов уменьшается, и вместе с ней уменьшается скорость релаксации $1/T_1$ в области высоких температур.

Обратимся к результатам измерения электропроводности (рис. 2) и предположим, что, так же как и в кристалле KY_3F_{10} [6], перенос заряда в исследованных твердых растворах на макроскопические расстояния связан с более медленным движением ионов F_2 , которому соответствует скорость прыжков в своей подрешетке W_2 и энтальпия активации $\Delta E_2 = 0.8$ эВ. Эта точка зрения была высказана также в работе [1], авторы которой отмечали, что ионы F_2 в твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{1+2x}$ сравнительно легко смещаются в направлениях $[111]$ кубической элементарной ячейки. Отметим, что перенос заряда в исследованных системах при не слишком высоких температурах осуществляют ионы фтора, которые последовательно занимают положения в подрешетках $F_1-F_2-F_2-F_1-F_1 \dots$; при этом результирующая скорость процесса определяется наиболее медленной его частью, т. е. движением ионов фтора в подрешетке F_2 .

Различие в абсолютных величинах коэффициента σ твердых растворов связано с изменением концентрации подвижных ионов F_1 и F_2 ; так, при переходе от состава с $x=0.5$ к составу с $x=0.64$ относительное число подвижных ионов уменьшается в 1.3 раза [1]. Однако величина σ уменьшается в этом ряду более чем на порядок, что обусловлено уменьшением подвижности ионов фтора, связанным с уменьшением скоростей W (ср. с данными по спин-решеточной релаксации) и длин прыжков.

Проведем приблизительную оценку длины прыжка ионов фтора, связанного с переносом заряда в твердом растворе с $x=0.6$. Для этого воспользуемся приближенным выражением для коэффициента электропроводности

$$\sigma \simeq (e^2/6kT) (N_1 + N_2) W_2 s^2,$$

полученным в предположении, что все ионы F_1 и F_2 с абсолютной концентрацией N_1 и N_2 участвуют в переносе заряда и что наиболее медленной частью движения является движение ионов в подрешетке F_2 . Тогда, воспользовавшись данными [1] для N_1 и N_2 и положив $W_2 \simeq 10^{11} \text{ с}^{-1}$ в выражении $W_2 = W_2^0 \exp(-\Delta E_2/kT)$, получим $s \simeq 5 \text{ \AA}$, что представляется вполне разумным.

Из рис. 2 следует, что при высоких температурах $T > 670 \text{ К}$ для твердых растворов с $x=0.6$ и 0.64 , в которых относительное число малоподвижных ионов F_3 наибольшее (равное 0.2 и 0.26 соответственно), в про-

водимости проявляется термоактивационный процесс с большей, чем ΔE_2 , энтальпией активации. Естественно предположить, что этот процесс соответствует движению ионов F_3 . Учитывая вклад ионов F_1 и F_2 в коэффициент электропроводности, получим энтальпию активации диффузионного движения ионов F_3 : $\Delta E_3 \approx 1.5$ эВ.

Таким образом, применение импульсного метода ЯМР на ядрах ^{19}F и кондуктометрического метода позволило получить достаточно полную информацию о подвижности ионов фтора в твердых растворах состава $Na_{1-x}Y_xF_{1+2x}$; $0.50 \leq x \leq 0.64$. Значение коэффициента электропроводности σ твердых растворов при $T=660$ К оказалось меньшим значения σ лучшего твердого электролита PbF_2 лишь на порядок. В исследованных системах удалось выделить три типа движения ионов фтора: быстрое и два медленных. Эти движения совершают ионы фтора, занимающие различные положения в структуре твердых растворов.

Дипольная ширина линии ЯМР наиболее чувствительна к быстрому движению ионов фтора, а коэффициент электропроводности — к медленному. Ядерная спин-релаксация ^{19}F из-за быстрого обмена ионов между подрешетками быстрых и медленных ионов фтора в твердых растворах имеет скорость, зависящую от относительной концентрации ионов в этих подрешетках.

В системах с высокой ионной подвижностью определяющую роль в спин-решеточной релаксации подвижных ядер играют суперсверхтонкие взаимодействия их с медленно релаксирующими примесными магнитными ионами. Именно для таких систем данные ЯМР наиболее информативны при изучении ионного движения. Присутствие быстро релаксирующих магнитных ионов не сказывается на ЯМР релаксации при высоких температурах, а в области низких температур, увеличивая абсолютную величину скорости релаксации, не позволяет получать полную информацию об ионной подвижности.

Список литературы

- [1] Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S., Capponi J.-J., Brunel M., de Bergevin F. // Sol. St. Ionics. 1983. V. 9—10. Pt 1. P. 549—554.
- [2] Senegas J., Chartier C., Grannes J. // Sol. St. Chem. 1983. V. 49. N 1. P. 99—106.
- [3] Laborde P., Villeneuve G., Reau J. M., Hagenmuller P. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. V. 537. N 6. P. 40—52.
- [4] Reau J. M., Matar S., Villeneuve G., Soubeyroux J. L. // Sol. St. Ionics. 1983. V. 9—10. Pt. 1. P. 563—570.
- [5] Багдасаров Х. С., Каминский А. А., Соболев Е. П. // Кристаллография. 1968. Т. 13. № 5. С. 900—901.
- [6] Топматов А. Д., Аухадеев Ф. Л., Терпиловский Д. Н., Лудкин В. А., Жданов Р. Ш., Ягудян Ш. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 111—118.
- [7] Azimi A., Carr V. M., Chadwick A. V., Kirkwood F. G., Sagharian R. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 45. N 1. P. 23—31.
- [8] Richards P. M. // Sol. St. Comm. 1978. V. 25. N 12. P. 1019—1021.
- [9] Huberman B., Boyce J. B. // Sol. St. Comm. 1978. V. 25. N 10. P. 759—762.
- [10] Goldman M., Shen L. // Phys. Rev. 1966. V. 144. N 1. P. 321—331.
- [11] Vernon S. P., Thayamballi P., Hogg R. D., Jaccarino V. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 7. P. 3756—3771.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило в Редакцию
27 января 1989 г.
В окончательной редакции
1 февраля 1990 г.