

УДК 539.143.43

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННЫХ ДВИЖЕНИЙ В ГИДРОСЕЛЕНАТЕ ЦЕЗИЯ МЕТОДОМ ЯМР

Ю. Н. Москвич, А. М. Поляков, А. А. Суховский

В моно- и поликристаллических образцах гидроселената цезия в широком интервале температур, включающем фазовый переход в суперионное состояние, измерены спектры ЯМР ^1H , ^{77}Se и ^{133}Cs и времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации ядер ^1H . Из полученных данных определены параметры диффузионных движений катионов H^+ и Cs^+ . Впервые установлено, что фазовый переход в суперионную фазу сопровождается появлением медленной (с частотами порядка 10^4 Гц) диффузией ионов цезия, вклад в наблюдаемую проводимость которой пренебрежимо мал во всей температурной области существования CsHSeO_4 . В низкотемпературной фазе обнаружены два различных вида диффузии протонов. Показано, что высокая проводимость в гидроселенате цезия в обеих фазах обусловлена быстрой диффузией протонов.

Недавно в кристалле гидроселената цезия (ГСелЦ) CsHSeO_4 при 398—401 К был обнаружен фазовый переход в суперионное состояние с аномально высокой проводимостью, достигающей вблизи температур разложения значения порядка 10^{-2} Ом $^{-1}$.см $^{-1}$ [1]. Измерения ядерного магнитного резонанса (ЯМР), проведенные в окрестности данного фазового перехода, показали, что в суперионной фазе ГСелЦ имеется быстрая диффузия протонов [2]. На основании этих данных, а также качественного сравнения экспериментальных и расчетных значений коэффициента самодиффузии протонов D (H^+) и диффузии носителей заряда D (σ) в [2] был сделан вывод о том, что кристаллы ГСелЦ являются протонными проводниками.

Однако в последующих работах этот вывод был пересмотрен. Так, в [3, 4] было высказано предположение о том, что высокая проводимость в кристалле CsHSeO_4 , так же как и в изоструктурном ему соединении CsHSO_4 , обусловлена преимущественно быстрой диффузией катионов цезия, а не протонов. Основанием для подобного утверждения явилось структурное сходство этих кристаллов с известными ионными проводниками LiNaSO_4 , Li_2SO_4 и др., имеющими в своих структурах своеобразные «каналы», по которым совершается диффузия ионов, а также наличие заметного количественного расхождения между значениями проводимости в суперионной фазе, наблюдающимися в эксперименте и рассчитанными с использованием измеренных коэффициентов самодиффузии протонов D (H^+): $\sigma_{\text{эксп}}/\sigma_{\text{расч}} \approx 100$ [3, 4]. В связи с этим имеется настоятельная необходимость проведения дополнительных исследований ЯМР, целью которых являлась бы регистрация ожидаемых по предположениям работы [2] очень быстрых (с частотами, большими чем 10^8 Гц) диффузионных движений ионов Cs^+ и определение с возможно большей точностью параметров диффузии протонов в обеих фазах ГСелЦ. Для решения этих задач в данной работе проводится детальное изучение спектров ЯМР всех входящих в состав CsHSeO_4 магнитных ядер (^1H , ^{77}Se , ^{133}Cs) и различных времен релаксации ядер ^1H в широком интервале температур (250—490 К).

Измерения ЯМР выполнялись на импульсных спектрометрах лабораторного изготовления в магнитном поле 14.09 кЭ. Времена спин-решеточной релаксации T_1 и $T_{1\rho}$ измерялись соответственно двухимпульсной последовательностью $90^\circ-\tau-90^\circ$ и многоимпульсной последовательностью $MW-4$ [5]. Время спин-спиновой релаксации T_2 в области быстрых движений измерялось многоимпульсной последовательностью КПМД [6], а в области медленных движений и жесткой решетки — из сигналов спада свободной индукции (ССИ) после одиночных 90° РЧ импульсов как время уменьшения амплитуды ССИ в e раз.

Запись спектров ЯМР ^1H осуществлялась методом импульсной Фурье-спектроскопии путем Фурье-преобразования сигналов ССИ. Длительность 90° импульсов составляла 1.1 мкс, «мертвое» время приемника — 3.0–3.5 мкс. Регистрация спектров ЯМР редких ядер ^{77}Se проводилась двумя способами. При температурах жесткой решетки и медленных движений протонов (до 360 К) использовался метод кросс-поляризации [5], а при более высоких температурах применялось Фурье-преобразование ССИ с использованием развязки по протонам. Регистрация спектров ЯМР ^{133}Cs выполнялась также методом Фурье-спектроскопии с применением развязки по протонам. Величина РЧ поля развязки составляла 8 Э.

Все измерения ЯМР были проведены в однородном магнитном поле H_0 , величина T_2 ССИ чистой дистиллированной воды в котором составляла

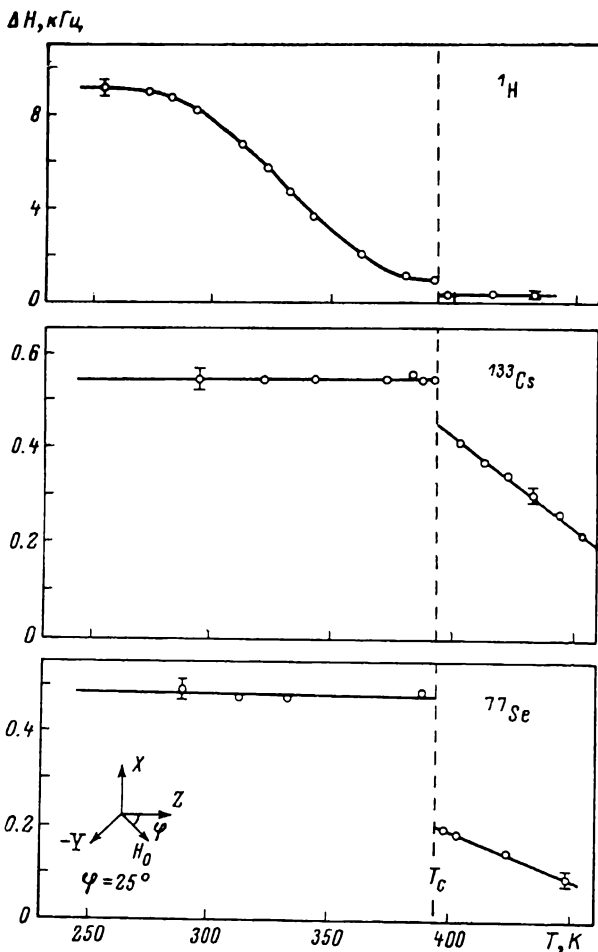


Рис. 1. Температурные зависимости ширины линий ЯМР ^1H , ^{133}Cs и ^{77}Se в поликристаллических (^1H и ^{133}Cs) и кристаллических (^{77}Se) образцах CsHSO_4 . $X \parallel a$, Y и Z ортогональны к a .

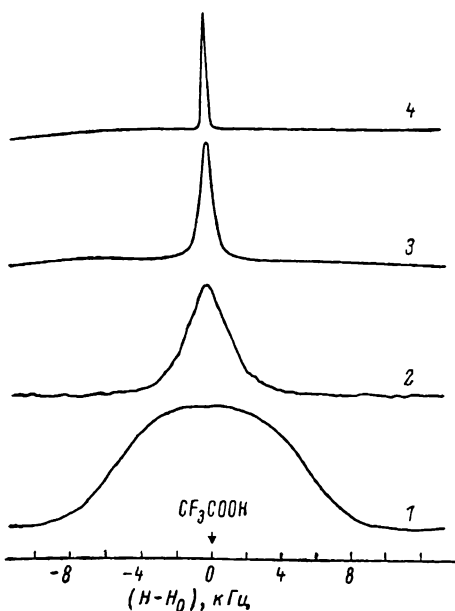


Рис. 2. Спектры ЯМР ^1H поликристаллического CsHSeO_4 при некоторых температурах, К: 1 — 233, 2 — 353, 3 — 388, 4 — 413. $H_0=14.09$ кЭ.

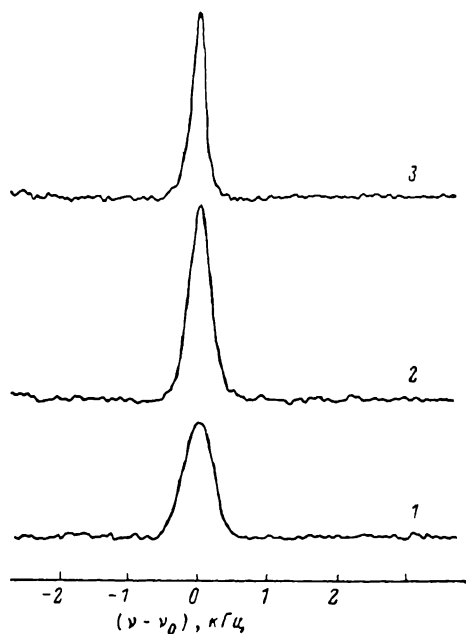


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{133}Cs поликристаллического CsHSeO_4 при некоторых температурах, К: 1 — 383, 2 — 413, 3 — 453. $H_0=14.09$ кЭ.

15 мс. Вследствие этого вклад в ширину измеряемых линий ЯМР от неоднородности магнитного поля δH_0 , равный $\Delta H = \gamma \delta H_0 / 2\pi$, где γ — гиромагнитное отношение резонансного ядра [6], невелик и не превышает 25 Гц для ^1H и 3—5 Гц соответственно для ^{133}Cs и ^{77}Se .

Монокристаллы ГСелЦ выращивались при температуре 305 К медленным испарением из насыщенного водного раствора. Используемые в измерениях поликристаллические и монокристаллические образцы были приготовлены из однородных прозрачных частей выращенных кристаллов большого размера ($\sim 10 \text{ см}^3$). Из этих же кристаллов были приготовлены образцы и для измерений проводимости, выполненные в целях непосредственного сравне-

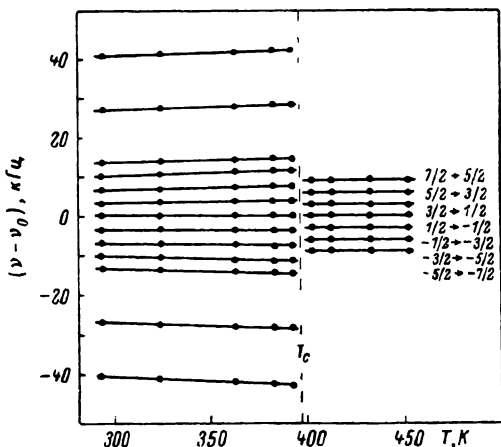


Рис. 4. Температурная зависимость спектров ЯМР ^{133}Cs в кристалле CsHSeO_4 .

Ориентация кристалла в магнитном поле произвольна. $H_0=14.09$ кЭ.

ния с данными ЯМР. Измерения объемной проводимости были проведены на частоте 1 кГц в измерительном поле 10 В/см на монокристаллических образцах размером $4 \times 4 \times 2$ мм с использованием золотых электродов.

2. Результаты измерений и их обсуждение

Результаты измерений представлены на рис. 1—7. Анализ полученных температурных зависимостей времен релаксации и ширин линий ЯМР проводился с помощью выражений, описывающих их изменения с темпе-

ратурой при наличии внутренних тепловых движений магнитных ядер [7-10]

$$\Delta H = \Delta H_{\text{ост}}^2 + \Delta H_{\text{зр}}^2 \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} [a \Delta H \tau_c], \quad (1)$$

$$T_{1e}^{-1} = \Delta M_2 (I - I) \tau_c \left[1 - \frac{\operatorname{th}(\tau/\tau_c)}{(\tau/\tau_c)} \right] + \Delta M_2 (I - S) \tau_c \left[1 - \frac{\operatorname{th}(2\tau/\tau_c)}{(2\tau/\tau_c)} \right], \quad (2)$$

$$T_1^{-1} = \frac{2}{3} \Delta M_2 (I - I) \left[\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right] + \frac{1}{2} \Delta M_2 (I - S) \left[\frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 - \omega_s)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_0 + \omega_s)^2 \tau_c^2} \right], \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{зр}}$, ΔH , $\Delta H_{\text{ост}}$ — соответственно ширины линий в частотных единицах при температурах «жесткой» решетки, в области сужения и на

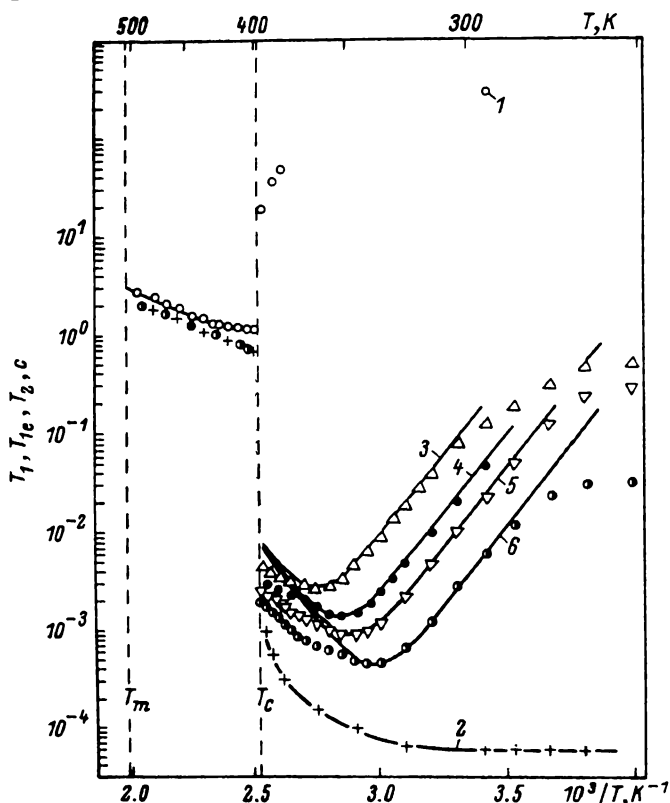


Рис. 5. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (1), T_2 (2) и T_{1e} (τ , мкс: 3 — 5, 4 — 10, 5 — 15, 6 — 30) в поликристаллическом CsHSeO_4 .

Сплошными линиями для T_1 (при $T > T_c$) и T_{1e} ($T < T_c$) указаны расчетные кривые с параметрами диффузии H^+ , приведенными в табл. 1.

высокотемпературном плато; α — константа, зависящая от формы линии, величина которой в принципе может меняться от 1 до 10 [7]; $\Delta M_2 (I - I)$, $\Delta M_2 (I - S)$ — величины уменьшения гомо- и гетероядерного вкладов во второй момент спектров ЯМР ^1H рассматриваемым видом движения; τ_c — время корреляции этого движения; τ — интервал между импульсами последовательности $MW=4$; ω_0 и ω_s — частоты ларморовской прецессии ядер ^1H и ^{133}Cs .

Из рис. 1—3 хорошо видно, что сужение спектров ЯМР в ГСелЦ происходит в двух различных интервалах температур (^1H в фазе II ($T < T_c$) и ^{133}Cs , ^{77}Se в фазе I ($T > T_c$)), однозначно указывая на то, что в гидроселенате цезия имеется два различных движения магнитных ядер с существенно разными частотами. Анализ величин соответствующих гомо-

и гетероядерных дипольных вкладов в уширение линий ЯМР позволяет простым образом определить вид диффундирующего иона в конкретной температурной области.

Определение вкладов во второй момент спектра ЯМР ^1H «жесткой» решетки в поликристаллическом образце было проведено с помощью известных двухимпульсных методов [11] путем анализа спада амплитуд эхо Хана и эхо в твердом теле. Определенные таким образом значения $M_2(^1\text{H}-^1\text{H})$ и $M_2(^1\text{H}-^{133}\text{Cs})$ равны при температурах ≤ 250 К соответственно 0.36 ± 0.02 и 0.31 ± 0.02 Э². Их сумма с хорошей точностью совпа-

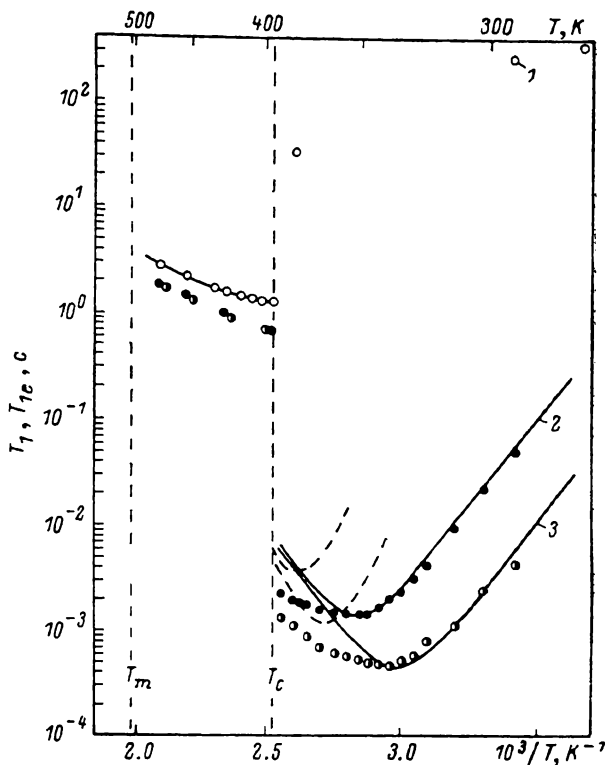


Рис. 6. Температурные зависимости времен релаксации T_1 (1) и $T_{1\rho}$ (τ , мкс: 2 — 10, 3 — 30) в кристалле CsHSeO_4 в ориентации $H_0 \parallel a$.

Сплошными линиями указаны расчетные кривые T_1 и $T_{1\rho}$ с параметрами диффузии H^+ , приведенными в табл. 1. Штриховые линии — расчетные значения $T_{1\rho}$ для диффузии H^+ с большей энергией активации (диффузия II), полученные с помощью выражений (6), (2), параметров $E_{\text{акт}}$ (II) и τ_0 (II) (табл. 1).

дает с величиной общего второго момента, определенного из ССИ ($0.66 \pm \pm 0.4$ Э²) и непосредственно из спектра ЯМР ^1H (0.65 ± 0.04 Э²). Поскольку, как показывают эти измерения, гомо- и гетероядерные вклады в уширение спектров ЯМР ^1H сравнимы друг с другом, то наблюдаемое в фазе II практически полное сужение этих спектров может быть обусловлено лишь диффузионным движением протонов, усредняющим в значительной степени дипольные взаимодействия как между протонами, так и между протонами и ядрами цезия. В случае же наличия в фазе II быстрой диффузии одних лишь ядер цезия происходило бы усреднение только гетероядерных взаимодействий $^1\text{H}-^{133}\text{Cs}$. Гомоядерный вклад в уширение линии ЯМР оставался бы при этом без изменений, и в результате наблюдалось бы частичное (не более чем до половины) сужение спектра ЯМР протонов.

Отсутствие в фазе II заметной диффузии ионов цезия подтверждается непосредственно и прямыми измерениями ЯМР ^{133}Cs . Из рис. 3, 4 хорошо видно, что спектры ЯМР ^{133}Cs в кристалле ГСелЦ остаются неизменными вплоть до температуры перехода в суперионную фазу. Наблюдаемое в фазе II удвоенное количество спутных линий ядер ^{133}Cs , имеющих спин

$I=7/2$, обусловлено магнитной неэквивалентностью двух ядер цезия, входящих в элементарную ячейку ГСелЦ [12, 13]. Это количество линий при переходе в фазу I скачком уменьшается до семи, т. е. до числа возможных переходов в случае ядра со спином $7/2$. Этот результат свидетельствует о том, что в суперионной фазе имеется лишь одно структурно- и магнитно-неэквивалентное положение ядра цезия.

Остаются неизменными до T_c также и ширины линий ЯМР ^{133}Cs в поликристаллическом образце (в этом случае производится регистрация центрального перехода $-1/2 \leftrightarrow 1/2$) и ^{77}Se в различных ориентациях кристалла (рис. 1, 3). Поскольку запись спектров этих ядер производилась в условиях протонной развязки, то их ширина обусловлена в основном

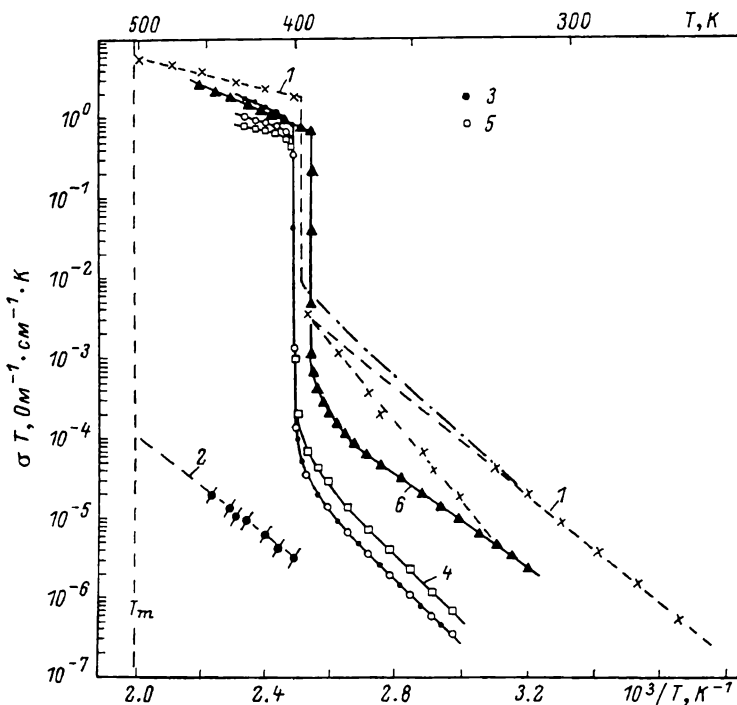


Рис. 7. Сравнение экспериментальных и расчетных значений проводимости в кристалле CsHSeO_4 .

1 — расчетные значения вклада протонной диффузии I (верхняя прямая) и II (нижняя прямая). Штрихпунктирной линией указан суммарный вклад двух рассматриваемых видов диффузии протонов; 2 — расчетные значения вклада диффузии ионов Cs^+ ; 3 — σ_a ; 4 — σ_p ; 5 — σ_2 , частота измерительного поля 1 кГц; 6 — σ_a , частота измерительного поля 10 кГц (данные работы [1]).

дипольными взаимодействиями резонансных ядер с ядрами цезия. Очевидно, что наличие в ГСелЦ диффузии катионов Cs^+ с частотами, сравнимыми с ширинами линий ЯМР ^{133}Cs и ^{77}Se , привело бы к их заметному сужению [7]. Таким образом, из всей совокупности полученных данных однозначно следует, что в ГСелЦ в фазе II отсутствуют диффузионные движения ионов цезия с частотами, сравнимыми или большими 10^2 Гц.

Как видно из рис. 1, диффузия Cs^+ с такими частотами, приводящими к постепенному сужению линий ЯМР ядер цезия и селена, появляется сразу же после фазового перехода в суперионную фазу. Времена корреляции этого движения τ_c (Cs^+) могут быть определены из наблюдающихся изменений ширины линий ЯМР ^1H с помощью выражения (1).

Полученные значения τ_c (Cs^+) с хорошей точностью следуют аррениусовской зависимости

$$\ln(\tau_c/a) = \ln(\tau_0/a) + E_{\text{акт}}/RT, \quad (4)$$

с параметрами $E_{\text{акт}}$ и τ_0 , приведенными в табл. 1. При вычислении τ_c (Cs^+) в качестве $\Delta H_{\text{ост}}$ брались аппроксимационные значения, равные 45 Гц

Таблица 1

Параметры диффузии ионов в CsHSeO_4 , определенные из данных ЯМР

Фаза	Диффундирующий ион	$E_{\text{акт}}$, эВ		Область температур, К	Образец	Метод
I	H^+	0.18 ± 0.01	$(5.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-12}$	417÷481	Кристалл, $H_0 \parallel a$,	T_1
		0.20 ± 0.01	—	400÷481	порошок	T_{1e}, T_2
		0.23 ± 0.01	—	400÷460	Кристалл, $H_0 \parallel a$, порошок	T_{1e}, T_2
	Cs^+	0.66 ± 0.06	$(6.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-12}$	398÷448	Порошок	$D_{\text{ЯМР}} [2]$
		0.66 ± 0.06	$(2.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-11}$	398÷453	Кристаллы Порошок	$\Delta H, {}^{77}\text{Se}$ $\Delta H, {}^{133}\text{Cs}$
II	H^+ (1)	0.66 ± 0.03	$(1.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-16}$	272÷352	Порошок	T_{1e}
		0.65 ± 0.03	$(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-15}$	272÷352	Кристаллы, $H_0 \parallel a$	T_{1e}
	H^+ (2)	0.96 ± 0.06	$(1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-18}$	342÷392	Порошок	T_{1e}
		0.96 ± 0.06	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-18}$	342÷392	Кристалл, $H_0 \parallel a$	T_{1e}

для линий ЯМР селена и 160 Гц для линий цезия. Правильность полученных значений τ_c (Cs^+) подтверждает расчет времени корреляции при температуре середины области сужения спектров ЯМР ${}^{133}\text{Cs}$, по полученной в [8] оценочной формуле $\tau_c \approx 0.3 M^{-1/2}$ ($\tau_c(430 \text{ K}) = 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ c}$). Как видно из табл. 1, значения энергии активации диффузии ионов цезия, полученные независимым образом из данных ЯМР селена и цезия, хорошо согласуются между собой, значения же соответствующих величин τ_0 несколько отличаются друг от друга. Однако, учитывая приближенный характер выражения (1), это различие несущественно и находится в пределах возможного изменения константы α .

Из полученных данных следует, что максимальная частота диффузии Cs^+ при температурах вблизи температур разложения CsHSeO_4 не превышает $2.5 \cdot 10^4$ Гц. Очевидно, что такое низкочастотное движение не может привести к заметному вкладу в наблюдаемую при этих температурах высокую проводимость. Действительно, в соответствии с выражением Нернста—Эйнштейна, связывающего время корреляции τ_c диффузионного движения иона с зарядом e с обусловливаемой этим движением проводимостью σ [14],

$$\sigma = \frac{1}{kT} \frac{n e^2}{V} \frac{l^2}{6 \tau_c}, \quad (5)$$

где V — объем элементарной ячейки, n — число носителей заряда на ячейку, l — длина диффузионного прыжка, максимальный вклад диффузии ионов Cs^+ в фазе I при $\tau_c = 4 \cdot 10^{-4} \text{ c}$ и $V = 503 \text{ \AA}^3$, $n = 4$, $l = 4.3 \text{ \AA}$ [15] будет составлять не более $2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т. е. практически на шесть порядков ниже наблюдаемой в этой фазе проводимости.

Расчет времен корреляции протонной диффузии τ_c (H^+) из полученных данных (рис. 5, 6) позволяет провести количественную оценку вклада в σ и для диффузии H^+ . Анализ показывает, что информация о диффузии протонов в фазе II может быть получена лишь из данных T_{1e} , температурные зависимости которых для различных значений эффективного РЧ поля последовательности MW-4 [5] имеют отчетливые минимумы в области сужения спектров ЯМР ${}^1\text{H}$. Незначительная зависимость времени T_1 от температуры в этой фазе свидетельствует о том, что наблюдаемые в фазе II изменения T_1 обусловлены парамагнитными примесями, содержащимися в малом количестве в исследуемых образцах [16]. Вследствие большой разницы между временами T_1 и T_{1e} влияние парамагнитных примесей на времена T_{1e} пренебрежимо мало.

Проведение измерений времен T_{1e} в значительном интервале значений эффективного поля $H_{1\text{эф}} = \pi/4 \gamma \tau$ отчетливо выявило более сложный характер диффузионного движения протонов в фазе II, чем это можно было бы

получить на основе анализа температурной зависимости ширины линии ЯМР ^1H . Из рис. 5, 6 хорошо видно, что как в поликристаллическом, так и в монокристаллическом образцах ГСелЦ наблюдается не один, а два минимума времени T_{1e} . Этот факт показывает, что в фазе II протоны участвуют одновременно в двух различных диффузионных движениях с заметно отличающимися энергиями активации. Хорошее разрешение минимумов T_{1e} при малых $H_{1\text{эфф}}$ дает возможность определить параметры обоих этих движений. Определение параметров этих движений выполнялось следующим образом. Вначале из значений T_{1e} в области первого минимума и при более низких температурах с помощью (2) рассчитывались времена корреляции с меньшей энергией активации $\tau_c(\text{H}^+)_1$ и соответствующие им значения $E_{\text{акт}}$ и τ_0 . Знание температурной зависимости

Таблица 2

Значения энергий активации проводимости в CsHSelO_4

Фаза	$E_{\text{акт}}$, эВ	$\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Область температур, К	Направление в кристалле
I	0.35 ± 0.02	$1.4 \cdot 10^4$	$398 \div 458$	Вдоль a [1]
II	0.60 ± 0.02	$1.0 \cdot 10^4$	$300 \div 463$	Вдоль a [1]
	0.70 ± 0.02	$5.0 \cdot 10^4$	$333 \div 373$	Вдоль a, Z
	0.70 ± 0.02	$1.1 \cdot 10^2$	$333 \div 373$	Вдоль Y

$\tau_c(\text{H}^+)_1$ позволяет простым образом по (2) найти высокотемпературную ветвь рассматриваемой V-образной кривой T_{1e} (1) и затем, учитывая правило сложения скоростей релаксации

$$T_{1e}^{-1} = T_{1e}^{-1}(1) + T_{1e}^{-1}(2), \quad (6)$$

определить времена релаксации, определяемые вторым видом движения протонов $T_{1e}(2)$, и соответствующие им значения $\tau_c(\text{H}^+)_2$. Параметры диффузии протонов в фазе II приведены в табл. 1.

При вычислении времен корреляции $\tau_c(\text{H}^+)_1$ и $\tau_c(\text{H}^+)_2$ использовались значения $\Delta M_2 = \Delta M_2(I-I) + 2\Delta M_2(I-S)$, рассчитанные по (2) из значений минимумов T_{1e} и равные соответственно для диффузии (1) и (2) 0.36 и 0.15 Э². Расчет τ_c проводился для различных соотношений между гомо- и гетероядерными вкладками в приведенную выше сумму (1 1, 2 1). Было получено, что значения τ_c при этом меняются незначительно (не более чем на 10 %, что очень близко к ошибке измерения T_{1e} , составляющей 4÷6 %). По этой причине с достаточной точностью можно ограничиться данной оценкой, не проводя детальных трудоемких расчетов значений $\Delta M_2(I-I)$ и $\Delta M_2(I-S)$ для различных возможных моделей протонной диффузии в структуре фазы II ГСелЦ.

Все проведенные нами измерения ЯМР и проводимости (рис. 1—7) не обнаруживают каких-либо изменений при температуре 364 ± 5 К, при которой в гидроселенате цезия в ряде работ [3, 4, 16] отмечалось наличие фазового перехода в фазу, отличную от фазы II и I. По этой причине анализ обнаруженных различных диффузионных движений протонов следует проводить в предположении сохранения фазы II вплоть до температуры суперинного фазового перехода. Поскольку, согласно структурным данным [12, 13], в элементарной ячейке ГСелЦ данной фазы имеется всего один структурно-неэквивалентный протон, то это означает, что каждый протон в фазе II совершает последовательно диффузионные перескоки по направлениям в кристалле с отличающимися энергиями активации. Различие частот этих двух движений невелико (вблизи T_c они отличаются друг от друга всего в три раза), однако оно достаточно для того, чтобы

доминирующей вклад в проводимость на значительном интервале температур определялся диффузионным движением протонов с меньшей энергией активации (табл. 1, 2, рис. 7). Предельное сужение линии ЯМР ^1H (рис. 1, 2), отсутствие значительной анизотропии проводимости в фазе II (рис. 7) показывают, что диффузионное движение I происходит не вдоль какого-то выделенного направления в кристалле (например, вдоль цепочек групп SeO_4 , направленных по оси b), а практически изотропно вдоль различных кристаллографических осей.

Если предположить, что диффузия протонов в ГСелЦ происходит вследствие реориентационных движений групп SeO_4 [2, 17-19], то приведенный выше вывод означает, что реориентация селенатных групп происходит одновременно вокруг нескольких осей симметрии, в результате чего протон может совершать последовательные перескоки не только в плоскости ab , но и вдоль оси c . В этой связи наличие в низкотемпературной фазе ГСелЦ двух различных механизмов диффузии протонов может быть связано с различием энергий активации лимитирующих диффузию H^+ реориентаций групп SeO_4 вокруг различных осей симметрии (второго и третьего порядка). Очевидно, что более детальное определение микроскопических механизмов диффузии протонов I и II требует дополнительных исследований.

Как видно из рис. 5, 6, фазовый переход в суперионную фазу сопровождается скачкообразным изменением всех времен релаксации. Характер их изменений свидетельствует об увеличении частоты диффузии протонов на несколько порядков. После фазового перехода все времена становятся практически равными друг другу и постепенно увеличиваются с температурой. Характерной особенностью температурной зависимости времен T_1 в фазе I, измеренной в гораздо большем интервале температур, чем в [2], является наличие хорошо выраженного минимума при температурах непосредственно после T_c . Наличие этого минимума позволяет простым образом по (3) определить времена корреляции протонной диффузии в суперионной фазе. Значения энергии активации этого движения, определенные из температурных зависимостей времен релаксации и времен корреляции $\tau_c(\text{H}^+)$ и τ_0 , приведены в табл. 1.

Используя теперь полученные значения времен корреляции протонной диффузии в фазе I и II, с помощью соотношения Нернста—Эйнштейна можно провести количественную оценку вклада протонной диффузии в наблюдаемую объемную проводимость σ . При расчетах σ в качестве длины прыжка протона бралось расстояние между двумя положениями протона на ближайших водородных связях в структурах фазы II и I [12, 13, 19]. Из рис. 7 видно, что рассчитанные таким образом значения проводимости хорошо согласуются по абсолютной величине с экспериментальными в фазе I и заметно превышают их в фазе II. Это различие, по-видимому, в значительной степени связано с наблюдающейся в фазе II сильной зависимостью измеряемой проводимости от частоты измерительного поля (рис. 7). В этой связи представляет интерес измерение электропроводности в кристаллах ГСелЦ при больших значениях частоты измерительного поля, чем в данной работе и в [1], и сравнение ее с расчетными значениями обусловленной протонной диффузией проводимости.

Таким образом, в целом проведенные исследования убедительно показывают, что кристаллы ГСелЦ являются не цезиевыми, а протонными проводниками, высокая проводимость в которых в обеих фазах обусловлена быстрой протонной диффузией. Медленная диффузия катионов цезия, появляющаяся в суперионной фазе, дает пренебрежимо малый вклад в наблюдаемую проводимость. Фактором, лимитирующим данный вид диффузии, по-видимому, является малое число катионных вакансий в структурных каналах диффузии ионов цезия.

Авторы благодарны Л. Г. Фалалеевой за расчет теоретических значений времен релаксации и С. П. Прозорову за помощь при записи спектров ЯМР ^{133}Cs .

- [1] Баранов А. И., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 36, № 11, с. 381—384.
- [2] Blinc R., Dolinšek I., Lahajnar G., Župančič I., Shuvalov L. A., Baranov A. I. Phys. St. Sol., 1984, vol. (b) 123, N 1, p. k83—k87.
- [3] Pham-Thi M., Colomban Ph., Novak A., Blinc R. Sol. St. Commun., 1985, vol. 55, N 4, p. 265—270.
- [4] Colomban Ph., Pham-Thi M., Novak A. Sol. St. Ionics, 1986, vol. 20, N 2, p. 125—134.
- [5] Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М.: Мир, 1980. 504 с.
- [6] Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. М.: Мир, 1973. 164 с.
- [7] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. 551 с.
- [8] Bjorkstam J. L., Listerud J., Villa M., Massara C. I. J. Magn. Res., 1985, vol. 65, N 3, p. 383—394.
- [9] Gründer W., Wiss Z. Karl-Marx Univ. Leipzig, Math. Naturwiss. Reihe, 1974, 23 Jg., Heft 5, p. 466—477.
- [10] Москвич Ю. Н., Сергеев Н. А. ФТТ, 1978, т. 20, № 1, с. 258—261.
- [11] Engelsberg M., Norberg R. E. Phys. Rev. B, 1972, vol. 5, N 9, p. 3395—3409.
- [12] Балагуров А. М., Белишкин А. В., Бескровный А. И., Вратислав С., Вонсицки Я., Датт И. Д., Длоуга М., Ирак З., Натканец И., Савенко Б. Н., Шувалов Л. А. Краткие сообщения ОИЯИ, № 13—85, Дубна, 1985, с. 18—28.
- [13] Меринов Б. В., Баранов А. И., Максимов Б. А., Шувалов Л. А. Кристаллография, 1986, т. 31, № 3, с. 450—454.
- [14] Физика электролитов / Под ред. Дж. Хлодика. М.: Мир, 1978. 218 с.
- [15] Балагуров А. М., Бескровный А. И., Датт И. Д., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. Краткие сообщения ОИЯИ, P14—86—39, Дубна, 1986. 12 с.
- [16] Хуцишвили Г. Р. УФН, 1968, т. 96, № 3, с. 441—466.
- [17] Belushkin A. V., Natkaniec I., Plakida N. M., Shuvalov L. A., Wasicki J. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1987, vol. 20, N 5, p. 674—687.
- [18] Москвич Ю. Н., Сузовский А. А., Розанов О. В. ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 38—44.
- [19] Меринов Б. В., Баранов А. И., Шувалов Л. А., Максимов Б. А. Кристаллография, 1987, т. 32, № 1, с. 86—92.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО АН СССР,
Красноярск

Поступило в Редакцию
2 июля 1987 г.