

УДК 543.422.23 539.219.3

ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ ФТОРА В КРИСТАЛЛЕ KY_3F_{10} ПО ДАННЫМ ЯМР И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

А. Д. Тошматов, Ф. Л. Аухадеев, Д. Н. Терпиловский,
В. А. Дудкин, Р. Ш. Жданов, Ш. И. Ягудин

Импульсным методом ЯМР на ядрах ^{19}F и кондуктометрическим методом исследована подвижность ионов фтора F^- в области температур 290—1100 К в кристалле KY_3F_{10} с примесью Gd^{3+} ($C=0.007, 0.025, 0.1\%$). При $T > 600$ К обнаружены: 1) анизотропное, зависящее от направления магнитного поля в кристалле, сужение линии ЯМР; 2) изотропное и не зависящее от частоты увеличение скорости ядерной спин-решеточной релаксации (СРР), пропорциональное концентрации C ионов Gd^{3+} ; 3) резкое увеличение электропроводности: $\sigma(1000\text{ К})=5.64 \cdot 10^{-3}$ (Ом·см) $^{-1}$. Показано, что эти эффекты обусловлены высокой подвижностью ионов F^- в исследованных кристаллах. Установлена динамическая неэквивалентность ионов F^- , принадлежащих двум структурным мотивам в KY_3F_{10} . Определены времена корреляции и энтропия активации диффузионного движения ионов фтора.

1. Ионная проводимость кристаллов со структурой флюорита широко изучалась различными методами [1-3]. Для этой структуры характерна большая подвижность ионов фтора F^- , обусловленная возникновением при высоких температурах анионных дефектов Френкеля. Анионная проводимость во флюоритных структурах осуществляется преимущественно по вакансионному механизму, которому соответствует наименьшая энтропия миграции. Некоторые кристаллы этой группы, содержащие легко поляризуемые ионы, например PbF_2 , являются твердыми электролитами.

В настоящей работе для изучения ионного движения в кристаллах KY_3F_{10} ($KF \cdot 3YF_3$), имеющих флюоритную структуру, были использованы кондуктометрический метод моста на переменном токе и импульсный метод ЯМР на ядрах ^{19}F ($I=1/2$).

Если в явлении электропроводности проявляется движение ионов F^- , происходящее в макроскопических масштабах, то метод ЯМР может дать более ценную информацию о локальных движениях этих ионов. Так, по сужению линии ЯМР при нагревании кристаллов можно судить об относительных микроскопических движениях ядер ^{19}F , модулирующих диполь-дипольное взаимодействие (ДДВ) ядерных моментов. С другой стороны, как показано в [4, 5], в системах с высокой ионной подвижностью ядерная релаксация может определяться парамагнитными примесями малой концентрации $C < 0.01\%$.

Если неподвижные парамагнитные ионы распределены в кристалле случайным образом, то при движении ядерных спинов $I=1/2$, последние будут подвержены действию случайных суперсверхтонких (СС) магнитных полей H_{cc} , приводящих к релаксации. Особенно интересен случай так называемых сильных столкновений, когда: 1) СС взаимодействие

$$\mathcal{H}_{cc} = IAS \quad (1)$$

(S — электронный спин, A — тензор СС взаимодействия) можно считать не равным нулю только для ближайших соседей; 2) $H_{cc} \approx H_0$ — внешнему полю и 3) выполняется неравенство $|\mathcal{H}_{cc}| \tau \gg 1$, т. е. время столкновения τ ядерного и электронного спинов не мало, стандартная схема расчета

времен релаксации, основанная на теории возмущений, неприменима. В этих условиях скорости спин-спиновой $1/T_2$ и СРР $1/T_1$ равны друг другу

$$1/T_1 = 1/T_2 = kC/\tau, \quad (2)$$

где коэффициент $k \sim 1$ и зависит от типа кристаллической решетки. В режиме сильных столкновений ядерный спин теряет фазу и энергию при одном столкновении с электронным спином; скорость ядерной релаксации равна средней скорости столкновения и поэтому непосредственно связана с временем жизни τ иона, несущего спин I , в узле кристаллической решетки.

Имея в виду изложенное, мы с целью получения прямой информации о подвижности ионов F^- в кристалле KY_3F_{10} из данных ЯМР провели ис-

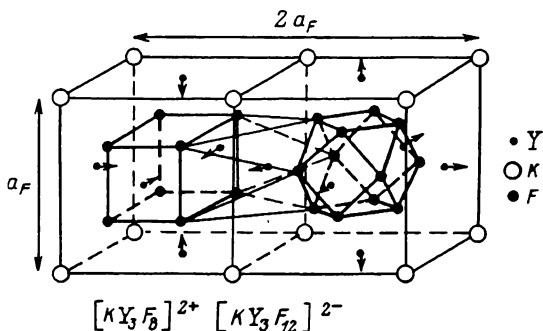


Рис. 1. Структура кристалла KY_3F_{10} .

Представлены два структурных мотива, содержащих подвижные $F^{(1)}$ и малоподвижные $F^{(2)}$ ионы фтора.

следование температурной зависимости ширины линии ЯМР и времени СРР ^{19}F при концентрациях $C=0.007, 0.025, 0.1\%$ Gd^{3+} и различных ориентациях H_0 относительно кристаллографических осей.

Ионы Gd^{3+} ($S=7/2$), случайным образом замещающие в KY_3F_{10} основные ионы Y^{3+} , были выбраны как примесь по следующим причинам: 1) поле H_{cc} , которое они создают на ядрах соседних ионов F^- , сравнимо [6] с H_0 в наших экспериментах; 2) время электронной СРР $\tau_{s,i}$ иона Gd^{3+} достаточно велико $\tau_{s,i}^{-1} \approx A$ (Гц), поэтому поле H_{cc} за время столкновения $\tau > \tau_{s,i}$ эффективно не усредняется и, следовательно, может быть реализован режим сильных столкновений.

В п. 2 рассмотрена кристаллическая структура KY_3F_{10} , предложена модель ионного движения F^- и приведены экспериментальные результаты. В п. 3 содержится обсуждение эксперимента и определены количественные характеристики ионного движения в KY_3F_{10} .

2. Кристалл KY_3F_{10} имеет структуру флюорита, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ [7]. В элементарной ячейке имеются два структурных мотива $[KY_3F_{12}]^{2-}$ (I) и $[KY_3F_8]^{2+}$ (II), которые чередуются в трех взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 1). Ионы $F^{(2)}$ занимают нормальные для структуры флюорита положения, ионы $F^{(1)}$ находятся в соответствующих межузельных положениях и образуют кубооктаэдрический кластер. Ион Y^{3+} окружен 8 ионами фтора ($4F^{(1)}+4F^{(2)}$), образующими антипризму $[YF_8]^{5-}$. Постоянная $2a_F=11.53 \text{ \AA}$, расстояния $F^{(1)}-F^{(1)}$, $F^{(2)}-F^{(2)}$ и $F^{(1)}-F^{(2)}$ равны 2.685, 2.493 и 2.975 \AA соответственно.

Ионы $F^{(1)}$ и $F^{(2)}$, структурно неэквивалентные, должны быть и динамически неэквивалентными. Мы предположили, что ионное движение в KY_3F_{10} осуществляется преимущественно по вакансионному механизму, типичному для флюоритных структур: а) $F^{(1)} \leftrightarrow VF^{(1)}$ б) $F^{(2)} \leftrightarrow VF^{(2)}$ в) $F^{(1)} \leftrightarrow VF^{(2)}$ г) $F^{(2)} \leftrightarrow VF^{(1)}$. Тогда ионы $F^{(1)}$ должны быть более подвижными (путь а должен иметь наименьшую энтальпию миграции), чем $F^{(2)}$ (путь б), так как структурный мотив I упакован менее плотно, чем II;

к такому же выводу пришли авторы работы [8], изучавшие ионный перенос в изоструктурном кристалле $\text{RbV}_3\text{F}_{10}$. Кристаллохимический расчет, основанный на учете размеров ионов F^- , Y^{3+} и K^+ , позволяет заключить, что в KY_3F_{10} $\text{F}^{(1)}$ и $\text{F}^{(2)}$ движутся через свободные в мотивах I и II нормальные и межузельные флюоритные положения, а не по прямым $\text{F}^{(1)}-\text{VF}^{(1)}$ и $\text{F}^{(2)}-\text{VF}^{(2)}$. Движение ионов $\text{F}^{(1)}$ и $\text{F}^{(2)}$ между мотивами (пути ν и γ) также не может осуществляться по прямым линиям, и этому движению соответствуют наибольшие значения энтальпии миграции. Эти качественные выводы, основанные на рассмотрении кристаллической структуры KY_3F_{10} , находят подтверждение в наших экспериментах.

Монокристаллы KY_3F_{10} были выращены из расплава методом Бриджмена—Стокбаргера и имели размеры 10 мм в диаметре и 20 мм в длину. Кристаллографические направления [100], [110] и [111] определялись по положению плоскостей спайности (111). Концентрация ионов Gd^{3+} контролировалась по интенсивности сигнала ЭПР.

Для измерения электропроводности был применен традиционный метод моста на переменном токе частоты $\nu=20$ Гц; торцы образца шлифовались и на них напылялось медное покрытие. Экспериментальные результаты представлены на рис. 2 (вставка).

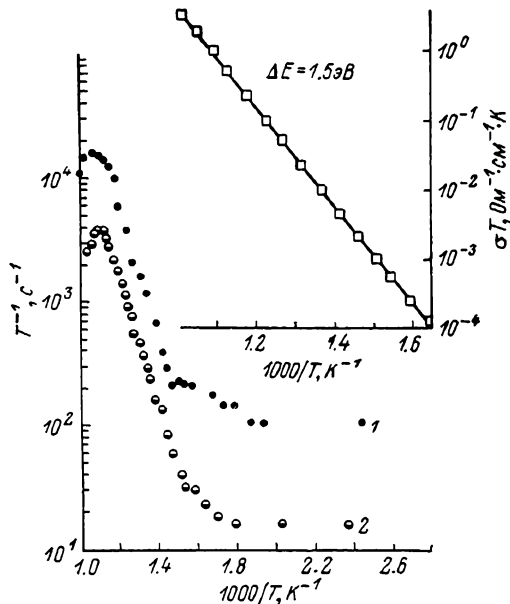


Рис. 2. Зависимость скорости СРР ядер ^{19}F от температуры для двух образцов KY_3F_{10} с 0.1 % Gd^{3+} (1) и 0.025 % Gd^{3+} (2).

Вставка представляет результат измерения σ_T для KY_3F_{10} с 0.03 % Gd^{3+} .

Для выполнения высокотемпературных измерений был сконструирован специальный датчик. Нагреватель мощностью 120 Вт позволял получать температуру до 1100 К. Градиент температуры не превышал 1 К по образцу благодаря большей, чем размер образца, длине нагревателя. Влияние индуктивности нагревателя исключалось его бифилярным исполнением. ВЧ катушка с образцом помещалась в вакуумированной полости, окруженной водяной рубашкой охлаждения. Температура контролировалась с помощью градуированной термопары хромель—алюмель.

При наблюдении сигналов ЯМР в области высоких температур возникают трудности, связанные с малой величиной сигнала и высоким уровнем шумов; сильное сужение линии ЯМР требует также повышения стабильности и однородности внешнего магнитного поля. Нам удалось в значительной степени преодолеть эти трудности. Для получения данных ЯМР мы использовали когерентный ЯМР релаксометр на частоте 13.4 МГц [9]. Измерения на других частотах были выполнены на широкодиапазонном ЯМР релаксометре. Во всех случаях применялось амплитудно-временное преобразование сигнала с цифровым отсчетом и стробируемым накопителем [10].

Измерения времен релаксации T_1 , T_2 и ширины линии δ ЯМР ^{19}F проводились по сигналам свободной индукции (ССИ), наблюдаемым после 90° импульсов. Из ширины линии ЯМР, полученной с помощью Фурье-преобразования ССИ, вычиталась неоднородная ширина ~ 500 Гц, обязанная внешнему магнитному полю. Фурье-преобразование проводилось по 40—50 точкам ССИ. Время T_1 измерялось с помощью импульсных по-

следовательностей: а) $90^\circ - \tau - 90^\circ - \tau - 90^\circ \dots$; б) $90^\circ - \tau - 90^\circ$ (τ — переменное). Величина T_1 вычислялась по формуле

$$A = A_0 (1 - e^{-\tau/T_1}), \quad (3)$$

где A_0 и A — значения амплитуды ССИ после первого и последующих 90° -импульсов.

Поскольку форма линии ЯМР с ростом температуры изменяется от гауссовой к лоренцевой, мы представим информацию об изменении с температурой ширины линии ЯМР. При низких температурах линия не разрешена (рис. 3), и ее ширина, не зависящая от H_0 , определяется ДДВ ядерных моментов, превышающим химические сдвиги. Дополнительное уширение линии, наблюдаемое при высокой концентрации Gd^{3+} , вызвано дипольной связью ^{19}F с электронными моментами. С повышением температуры ли-

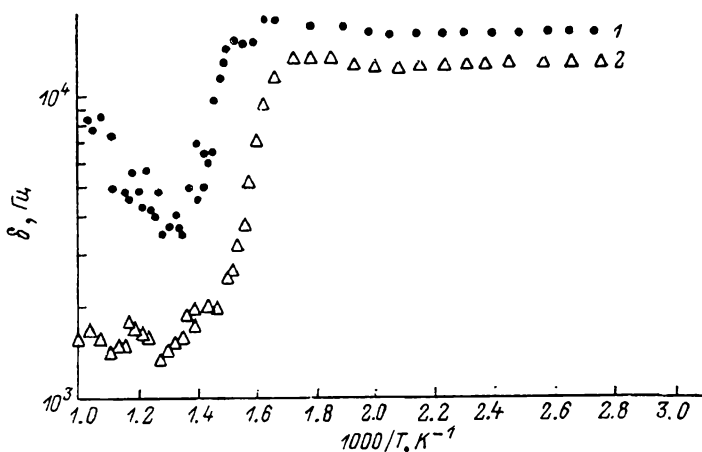


Рис. 3. Ширина линии ЯМР, полученная Фурье-преобразованием ССИ, для двух порошкообразных образцов с содержанием Gd^{3+} 0.1 % (1) и 0.007 % (2).

ния ЯМР сужается: сначала наблюдается тонкая структура, обязанная ДДВ $F-F$, а затем возникает узкая линия лоренцевой формы с шириной δ (рис. 4), интенсивность которой постепенно растет за счет интенсивности той части линии, которая подвержена сужению. При $T \approx 750$ К вся линия имеет уже лоренцеву форму, и ее ширина при $T \rightarrow 1000$ К оказывается зависящей от ориентации H_0 . В этой же области температур для образцов с высокой концентрацией Gd^{3+} ширина линии возрастает с температурой.

Наряду с сужением линии ЯМР резко увеличивается скорость СРР (рис. 2). При низких температурах скорость СРР не зависит от температуры и больше по абсолютной величине для образца с большей концентрацией ионов Gd^{3+} . Начиная с $T \approx 600$ К, восстановление продольной намагниченности в наших экспериментах двухэкспоненциально с отношением весов быстрой и медленной составляющей 4 : 1. На рис. 2 приведена температурная зависимость скорости $1/T_1$ для быстрой составляющей. Величина $1/T_1$, не зависящая от ядерной частоты и ориентации H_0 , пропорциональна концентрации Gd^{3+} . Отметим наличие максимума на кривой температурной зависимости $1/T_1$.

3. Обсудим полученные результаты. Фурье-преобразование ССИ дает информацию о распределении локальных магнитных полей на ядрах ^{19}F . ДДВ некоторого выделенного ядра с соседними ядрами (в KY_3F_{10} эти ядра принадлежат двум структурным мотивам) определяет тонкую структуру линии ЯМР, каждая компонента которой уширена за счет взаимодействия со всеми более удаленными ядрами. Спектральное распределение зависит от ориентации H_0 . Частичное разрешение линии, наблюдаемое нами при повышении температуры в ориентации $H_0 || [110]$, наступает при такой T , когда $W_{11}\delta_1 \approx 1$, где W_{11} — скорость прыжков наиболее подвижных

ионов $F^{(1)}$ внутри мотива I (путь а), δ_1 — дипольное уширение компонент тонкой структуры. Сужению линии ЯМР соответствует разрушение тонкой структуры ($W_{11}\delta_{\tau_0} \approx 1$) и появление лоренцевой линии с шириной $\delta = \delta_{\tau_0}^2/W_{11}$, где величину δ_{τ_0} , характеризующую тонкое расщепление, можно положить равной $\delta_{\tau_0} \approx \gamma^2 \hbar / r_{11}^3$ (r_{11} — расстояние $F^{(1)}-F^{(1)}$, γ — гиромагнитное отношение ^{19}F).

По линейному участку графика температурной зависимости ширины δ лоренцевой компоненты линии ЯМР, представленной на рис. 3 и 4 в полупологарифмическом масштабе, определим величину энthalпии активации $\Delta E_1 = 1.1$ эВ в выражении для $W_{11} = W_{11}^0 \exp(-\Delta E_1/kT)$, а зная температуру начала сужения линии $T = 600$ К, из условия $W_{11}\delta_{\tau_0} \approx 1$ получаем $W_{11}^0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

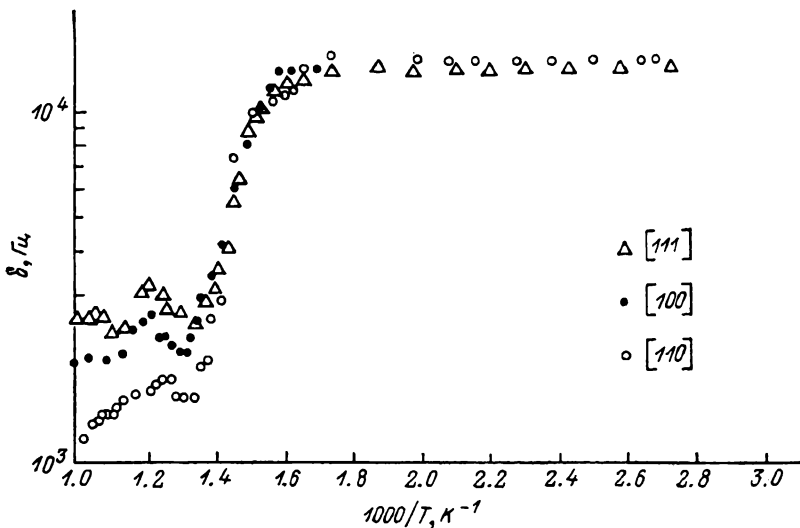


Рис. 4. Зависимость ширины линии ЯМР ядер ^{19}F от температуры для образца KY_3F_{10} с 0.025 % Gd^{3+} в трех ориентациях магнитного поля относительно кристаллографических осей.

Сосуществование при $600 \text{ К} < T < 750 \text{ К}$ лоренцевой линии и линии с тонкой структурой, которая еще не подвергалась сужению, позволяет сделать вывод о динамической неэквивалентности ионов $F^{(1)}$ и $F^{(2)}$. Мы исходим из предположения, основанного на качественном рассмотрении кристаллической структуры KY_3F_{10} [8], что скорость прыжков менее подвижных ионов $F^{(2)}$ внутри мотива II $W_{22} < W_{11}$ (и $W_{11}, W_{22} > W_{12}$ — скорости прыжков ионов фтора между мотивами), тогда в указанной области температур тонкая структура должна определяться ДДВ $F^{(2)}-F^{(2)}$, поскольку часть структуры линии ЯМР, обязанная взаимодействию $F^{(1)}-F^{(1)}$ и $F^{(1)}-F^{(2)}$, уже разрушена (сужена) быстрым движением $F^{(1)}$. При $T = 750 \text{ К}$ тонкая структура линии ЯМР полностью исчезает, а это означает, что $W_{22} (750 \text{ К}) \approx \gamma^2 \hbar / r_{22}^3 = 10^4 \text{ с}^{-1}$, тогда как $W_{11} (750 \text{ К}) = 5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Движение ионов фтора в KY_3F_{10} осуществляется по дефектному вакансионному механизму. Этому предположению соответствуют следующие выражения для величин, характеризующих ионную подвижность [11],

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_1 &= 1/2 h_{F_1} + h_{M_1}, \\ W_{11}^0 &= \sqrt{2} n_1 v_1 \exp[(S_{F_1}/2) + S_{M_1}]/k, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где h_{F_1} и h_{M_1} — энthalпии образования френкелевской пары и миграции в мотиве I соответственно; S_{F_1} и S_{M_1} — соответствующие энтропии; $n_1 = 4$ — число эквивалентных мест (в мотиве I), в которые может переместиться вакансия; v_1 — частота, по порядку величины равная частоте оптических колебаний решетки. Аналогичные выражения можно записать для W_{22} и W_{12} , укажем лишь, что $n_2 = 3$, $n_{12} = 2$, $\Delta E_{12} = 1/2 h_{F_1} + h_{M_1}$, а по-

казатель экспоненты для W_{12}^0 равен $(S_{F_2}/2 + S_{M_{12}})/k$ (обозначения очевидны). Выражение (4) позволяет нам оценить по порядку величины частоту ν_1 . Приняв для экспоненты значение, найденное в экспериментах по изучению электропроводности PbF_2 [1], мы получим $\nu_1 \approx 10^{12}$ Гц, что соответствует частоте продольных оптических колебаний в KY_3F_{10} .

Из рис. 3 и 4 видно, что при $T > 750$ К ширина линии δ для образцов с большим содержанием Gd^{3+} сначала увеличивается, а затем, уменьшаясь, стремится к значению, зависящему от ориентации H_0 относительно кристаллографических осей координат. Причина уширения линии ЯМР — СРР (рис. 2); анизотропия при высоких температурах — следствие неполного усреднения ДДВ ядерных моментов в кристаллической матрице.

Скорость СРР при низких температурах (рис. 2) определяется в наших экспериментах спиновой диффузией. При малых концентрациях парамагнитных примесей эта скорость должна быть пропорциональна концентрации. Из рис. 2 видно, что отношение абсолютных величин $1/T_1$ для различных образцов оказывается большим, чем отношение концентраций ионов Gd^{3+} . Это объясняется тем, что для образца с наибольшим содержанием парамагнитной примеси скорость ядерной СРР сильнее зависит от концентрации Gd^{3+} , чем это следует из линейной теории.

В температурной области, где зависимость скорости СРР от $1/T$ изображается на рис. 2 прямой линией, величина $1/T_1$ в точности равна

$$1/T_1 = kCW_{11}(T), \quad (5)$$

где $k=1$, скорость $W_{11}(T)$ определена нами в экспериментах по изучению температурной зависимости ширины линии ЯМР (рис. 3, 4), а C — концентрация Gd^{3+} . Из этого результата (см. обсуждение в п. 1) следует, что СРР определяется столкновениями ядер ^{19}F с парамагнитными примесями, и в указанной области температур реализуется режим сильных столкновений [5]. При этом $1/T_1$ не зависит ни от величины, ни от направления H_0 в кристалле — в наших экспериментах ядерная частота менялась в пределах $\omega_0 = 2\pi(8.5 \div 17.5) \cdot 10^8$ рад \cdot с $^{-1}$. Коэффициент k в выражении (5) равен единице, если ядерная СРР в KY_3F_{10} связана с движением ионов $F^{(1)}$: $k = Xz$, где z — число соседних с ионом фтора положений, в которых могут находиться ионы Gd^{3+} ; X — отношение числа путей, ведущих из произвольного узла решетки, занятого ионом фтора в так называемую активную ячейку к полному числу путей; активная ячейка — ионы фтора, составляющие непосредственное окружение иона Gd^{3+} . Напомним, что величина (5) характеризует лишь одну — быструю составляющую восстановления намагниченности после 90° импульсов.

Выпишем сейчас точные условия, при выполнении которых ядерная релаксация в наших экспериментах осуществляется в режиме сильных столкновений с парамагнитными примесями [5]: (1) $W_{11}\tau_{s,i} \ll 1$; (2) $A^2\tau_{s,i}/W_{11} \gg 1$; (3) $A^2\tau_{s,i} \sim \omega_0$; (4) $W_{11} \ll \omega_l$, где ω_l — электронная частота. При выполнении последнего неравенства за время столкновения $\tau = 1/W_{11}$ влияние поперечных компонент электронного спина $S_x(t)$ и $S_y(t)$ на ядерную релаксацию усредняется из-за их быстрого движения с частотой ω_l до нуля, становятся существенными соотношения между A , $\tau_{s,i}$ и W_{11} (2) и (3). Первое из них выражает медленность столкновений по сравнению с движением ядерного спина в усредненном за время $\tau_{s,i}$ СС поле; а второе устанавливает равенство этого поля внешнему H_0 . Неравенство (1) означает медленность столкновений по сравнению с электронной СРР.

Время СРР иона Gd^{3+} при $T > 600$ К относительно медленно по сравнению с W_{11} изменяется (уменьшается) с температурой и равно, как это следует из уширения линии ЭПР, по порядку величины 10^{-7} с. Прямых расчетов или измерений тензора \tilde{A} в KY_3F_{10} не производилось, поэтому мы воспользуемся экспериментальным значением $A=6.3$ МГц для несимметричной (единственно существенной для СРР) части тензора \tilde{A} в соединении

RbCdF_3 ; Gd^{3+} [6], в котором расстояние $\text{Gd}-\text{F}$ равно 2.2 Å вместо 2.19 Å в KY_3F_{10} . Поскольку $\omega_i \approx 10^{11}$ Гц, условия сильных столкновений можно считать выполненными вплоть до $T \approx 900$ К, где неравенство (2) перестает быть справедливым, происходит переключение на режим слабых столкновений ($\bar{A}^2 \tau_{s,i} / W_{11} \ll 1$) и наблюдается максимум скорости СРР. Отсутствие достоверных сведений о параметрах системы не позволяет нам провести численные оценки скорости ядерной СРР в этой области.

Отметим влияние диффузии ионов F^- на ядерную СРР в области высоких температур. Восстановление продольной намагниченности после воздействия на ядерную спин-систему 90° импульса двухэкспоненциально. Характеристическое время быстрой экспоненты T_1 (4) связано с движением быстрых ионов $\text{F}^{(1)}$, случайно сталкивающихся с примесными ионами Gd^{3+} . Медленной экспоненте должно соответствовать, согласно нашей модели, движение медленных ионов $\text{F}^{(2)}$. Если бы не было эффективного переноса намагниченности между подсистемами $\text{F}^{(1)}$ и $\text{F}^{(2)}$, то отношение весов экспонент должно быть равно отношению концентраций $N_1 (\text{F}^{(1)}) / N_2 (\text{F}^{(2)}) = 3/2$ вместо 4 из эксперимента. Мы предполагаем, что увеличение веса быстрой экспоненты объясняется быстрой диффузией ионов $\text{F}^{(1)}$, которая приводит к увеличению эффективности спиновой диффузии в подсистеме $\text{F}^{(2)}$. Оценки величины коэффициента диффузии из данных ЯМР и электропроводности дают значение $D = 1.5 \cdot 10^{-9}$ см²/с при $T = 990$ К.

Обсудим результаты измерения электропроводности. Из рис. 2 (вставка) видно, что энтальпия активации ионного движения, которое определяет перенос заряда в KY_3F_{10} на макроскопические расстояния $\Delta E_{12} = 1.5$ эВ и больше, чем ΔE_1 . Это означает, что в экспериментах по электропроводности проявляется иная, чем в экспериментах по ЯМР, составляющая сложного движения ионов фтора в KY_3F_{10} . В рамках вакансионного механизма диффузии (п. 2) ионы фтора осуществляют перенос заряда (и массы) последовательно проходя пути а, в, б и г, причем наибольшая энергия активации соответствует движению ионов фтора между различными структурными мотивами. Это наиболее медленное движение и определяет значение коэффициента электропроводности, который следует вычислять по формуле

$$\sigma = (e^2/6KT) (N_1 W_{12} + N_2 W_{21}) S^2, \quad (6)$$

где S — расстояние между наиболее удаленными в соседних мотивах I и II ионами $\text{F}^{(1)}$ и $\text{F}^{(2)}$. Зная экспериментальные значения σ из (6), можно вычислить W_{12} (750 К) = $2 \cdot 10^3$ с⁻¹; W_{21} (750 К) = $3 \cdot 10^3$ с⁻¹, что меньше W_{11} и W_{22} при этой температуре. Последнее подтверждает адекватность используемой нами модели ионного движения в KY_3F_{10} . Величина ν_{12} (см. (4)) при этом оказывается равной $\nu_{12} = 2 \cdot 10^{12}$ Гц.

В заключение отметим, что сочетание импульсного метода ЯМР на ядрах ^{19}F и кондуктометрического метода позволили получить достаточно подробную информацию о подвижности ионов фтора в кристалле KY_3F_{10} . Показано, что большую подвижность имеют ионы фтора в структурном мотиве I, меньшую в II (рис. 1). Найденны скорости прыжков и энтальпия активации движения в мотиве I. Установлено, что наибольшие потенциальные барьеры разделяют в KY_3F_{10} два ближайших положения ионов фтора, принадлежащих мотивам I и II. При $T = 600$ К подвижность ионов фтора в KY_3F_{10} , как она определена из измерений электропроводности, оказалась меньшей, чем в PbF_2 на три порядка и в изоструктурном кристалле $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ на два порядка [1, 8], поэтому для того чтобы ионное движение могло проявиться в ЯМР экспериментах, необходимо было выполнить высокотемпературные измерения.

Л и т е р а т у р а

- [1] Azimi A., Carr V. M., Chadwick A. V., Kirkwood F. G., Sagharian R. J. Phys. Chem. Sol., 1985, vol. 45, N 1, p. 23—31.
 [2] Figueroa O. R., Chadwick A. V., Strange J. H. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1978, vol. 11, N 4, p. 55—73.

- [3] *Catlow C. R. A., Harley R. T., Hayes W. J.* Phys. C: Sol. St. Phys., 1977, vol. 10, N 19, p. L559—L562.
- [4] *Richards P. M.* Phys. Rev., 1978, vol. B 18, N 11, p. 6358—6371.
- [5] *Vernon S. P., Thayamballi P., Hogg R. D., Hone D., Jaccarino V.* Phys. Rev., 1981, vol. B 24, N 7, p. 3756—3771.
- [6] *Alsopp R. A., Baker J. M., Bluck L. J. C., Buzare J. Y.* J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1987, vol. 20, N 3, p. 451—462.
- [7] *Pierce J. W., Hong H.* Y. P. Proc. 10th Rare Earth Res Conf. (Carefree), 1973, vol. A2, p. 527—532.
- [8] *Matar S., Reau J. M., Villeneuve G., Soubeyroux J. L., Hagemuller P.* Radiation Effects, 1983, vol. 75, N 1, p. 55—60.
- [9] *Валеев И. И.* Автореф. канд. дис., Казань, 1974, 137 с.
- [10] *Белкин В. С., Кругер Ю. Г.* ПТЭ, 1975, № 6, с. 147—149.
- [11] *Lidiard A. B.* In: Crystals with the Fluorite structure. Ed. by W. Hayes. Oxford: Clarendon Press, 1974, p. 101—184.

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

Поступило в Редакцию
10 июля 1987 г.