

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПОДГОРБУНСКИЙ АНАТОЛИЙ БОРИСОВИЧ

**ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
И АМОРФНЫХ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТАЛЛОВ IV И V ГРУПП**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент Синебрюхов С.Л.

Владивосток – 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Твердые электролиты: электрофизические свойства, особенности строения, ионный перенос.....	11
1.1.2. Механизмы ионного переноса в твердых электролитах. Моделирование процессов ионопереноса.....	16
1.1.3. Методы синтеза твердых электролитов и критерии суперионной проводимости.....	26
1.1.4. Методы исследования физико-химических свойств твердых электролитов.....	29
1.2. Фторпроводящие твердые электролиты.....	35
1.2.1. Соединения со структурой флюорита.....	35
1.2.2. Соединения на основе PbF_2	37
1.2.3. Соединения на основе SnF_2	40
1.2.4. Фторпроводящие стекла.....	45
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	49
2.1. Синтез фторпроводящих твердых электролитов.....	49
2.2. Изучение структуры, электрофизических и физико-химических свойств твердых электролитов.....	50
2.2.1. Методы термического анализа.....	50
2.2.2. Структурные исследования.....	51
2.2.3. Исследование ионной подвижности методом ядерного магнитного резонанса.....	51
2.3. Изучение ионной проводимости методом импедансной спектроскопии.....	52
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ SnF_2 и SbF_3	56

3.1. Соединения в системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$	56
3.2. Твердые электролиты в системе $\text{KF--}[\text{Cs}, \text{NH}_4]\text{F--SbF}_3\text{--H}_2\text{O}$	64
3.2.1. Соединения в системе KF--CsF--SbF_3	64
3.2.2. Соединения в системе $\text{KF--NH}_4\text{F--SbF}_3$	74
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМАХ $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ и $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$).....	
4.1. Оксифторниобатные стекла в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$	78
4.2. Висмутфторцирконатное стекло $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$	88
ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУПЕРИОННЫЕ ФАЗЫ $\text{KSn}_2\text{F}_5, \text{RbSn}_2\text{F}_5, \text{PbSnF}_4$	
ВЫВОДЫ.....	109
Список сокращений и обозначений.....	111
Список литературы.....	112

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее значение приобретает класс электрохимических устройств, преобразующих энергию: гальванические элементы, аккумуляторы, топливные элементы, электрохромные устройства, солнечные батареи. Устройства, в основе которых лежит принцип использования электрохимической энергии для преобразования информации (таймеры, интеграторы, сенсоры) используются в качестве элементов памяти в вычислительной технике и хемотронике. Оптоионные приборы, ионоселективные электроды, газоанализаторы позволяют производить контроль утечек ядовитых газов (фтора, к примеру). Объединяет весь этот обширный перечень устройств обязательное присутствие в них твердого электролита. В отличие от повсеместно используемых в различных электрохимических устройствах жидких и полимерных электролитов, твердый электролит (ТЭЛ) обладает неоспоримыми преимуществами, такими как механическая прочность, широкий диапазон рабочих температур, низкая токсичность и устойчивость к самовозгоранию и взрыву. Все это позволяет улучшить характеристики устройств на основе типичных жидких электролитов, расширить температурный диапазон их использования и уменьшить их размеры.

Помимо практической значимости твердых электролитов, их всестороннее исследование представляет логическую ступень познания в последовательности все более сложных для изучения объектов: идеальный газ – идеальный кристалл – жидкость [1–3]. С точки зрения физической химии, суперионные проводники (СИП) – весьма важное звено в упомянутой цепи усложняющихся объектов. В некотором отношении это структуры, заполняющие разрыв между жидкостями и кристаллами, причем степень разупорядоченности СИП можно контролировать с помощью температуры [4–7].

В последние пять десятилетий неупорядоченные среды (жидкие, аморфные полупроводники, металлы, суперионные проводники, стеклообразные материалы) заняли одно из центральных мест в физике

конденсированных сред. В области химии твердого тела сегодня стоят проблемы поиска новых суперионных материалов, с еще более высокой проводимостью, расширяющих интервал температур суперионной проводимости. Активно синтезируются и используются твердые электролиты, обладающие самыми разнообразными электрическими, механическими, тепловыми и химическими характеристиками. Применение тонкопленочных технологий с использованием метода напыления позволяет изменять и улучшать физико-химические свойства полученных веществ, а также расширять область применения таких материалов.

Среди катионных и анионных ТЭЛ последние представляют особый интерес для использования в электрохимических системах. В частности, фторионные проводники обладают рядом преимуществ по сравнению с катионными: малый размер ионного радиуса F^- благоприятно сказывается на подвижности переносчиков заряда, высокая электроотрицательность анионов фтора также обеспечивает высокие транспортные характеристики фторпроводящих СИП.

Твердые электролиты на основе фторидов свинца(II), олова(II), щелочноземельных металлов (ЩЗМ), редкоземельных элементов и актинидов с примесным и структурным типом разупорядоченности относятся к наилучшим из известных в настоящее время ТЭЛ с униполярным характером электропроводности по ионам фтора. Несмотря на то, что системы подобного типа ранее широко изучались, детальные эксперименты проводились в основном для соединений на основе фторидов свинца, олова и элементов I–III групп. В то же время сложность синтеза фторсодержащих соединений, а также исследования в ограниченном температурном диапазоне оставляют нерешенными некоторые вопросы, касающиеся механизма проводимости в данных соединениях и системах на их основе.

Существует широкий круг фторидных соединений на основе SnF_2 и PbF_2 с различными гетеровалентными добавками, благодаря которым образуются как суперионные фазы (характерно для дифторида олова), так и твердые

растворы, обладающие суперионной проводимостью. Ионы фтора в сочетании с ионами свинца(II), обладающими высокой поляризующей способностью, и ионами Sn^{2+} с их особыми физико-химическими свойствами способствуют образованию анизотропных структур, в которой одна из подрешеток разупорядочена. Высокая ионная проводимость суперионных соединений на основе фторидов олова и свинца PbSnF_4 , BaSnF_4 , MSn_2F_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), висмутсодержащих систем, включая стеклообразные: $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$, $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$), а также систем с содержанием сурьмы KF--M'F--SbF_3 ($M' = \text{Cs}, \text{NH}_4$) – в сочетании с малыми величинами электронной составляющей ставят эти соединения в ряд лучших анионпроводящих ТЭЛ.

Данные системы обладают уникальными электрофизическими характеристиками и могут найти применение в электроэнергетике в качестве компонентов твердотельных химических источников тока, газоанализаторов и сенсоров. В связи с этим ряд слабо изученных суперионных фаз и твердых электролитов на основе вышеупомянутых систем были выбраны в качестве объекта исследования.

Актуальность работы определяется потребностью современной электронной, вычислительной техники и приборостроения в направленном синтезе ионопроводящих суперионных материалов, обеспечивающих прорывные направления развития в данных областях.

Данная работа представляет собой комплексное исследование электролитических и физико-химических свойств поликристаллических фторсодержащих неорганических соединений на основе дифторида олова(II), тетрафторстанната свинца(II), пентафтордистаннатов(II) калия, рубидия, трифторида сурьмы(III), в том числе соединений переменного состава, стеклообразных соединений на основе оксифторниобата марганца $20\text{MnNbOF}_5\text{--}x\text{BaF}_2\text{--}y\text{BiF}_3$ и тетрафторцирконата $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($M = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}$), с целью установления взаимосвязи между их составом, структурой и ионной проводимостью. Выбор объектов исследования обусловлен перспективностью

их применения в качестве ТЭЛ с высокой униполярной проводимостью по анионам фтора.

Цель работы заключалась в изучении ионопроводящих и физико-химических свойств поликристаллических материалов на основе дифторидов олова, свинца, трифторида сурьмы, пентафтордистанатов калия и рубидия, обладающих высокими значениями фторионной проводимости, а также в определении влияния состава на ионную проводимость в стеклообразных оксифторниобатных и фторцирконатных системах.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

– установить характер влияния структуры и состава на транспортные свойства и динамику носителей заряда в следующих фторсодержащих твердых электролитах: $\text{SnF}_2\text{-MF}$, $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), KF-MF-SbF_3 ($M = \text{Cs, NH}_4$), MSn_2F_5 ($M = \text{K, Rb}$), а также фторидных стеклах $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{CsF}$ и $20\text{MnNbOF}_5\text{-}x\text{BaF}_2\text{-}y\text{BiF}_3$;

– изучить электрохимические, структурные особенности, термические свойства рассматриваемых фторсодержащих соединений с целью определения оптимального состава для достижения максимальных значений ионной проводимости;

– исследовать динамику носителей заряда, смещение термоиндуцированных фазовых переходов, рассчитать энергии активации процессов переноса заряда в исследуемом диапазоне температур для ряда новых фторпроводящих соединений.

Научная новизна диссертации:

– разработаны модельные представления о механизме ионного переноса во фторидных поликристаллических и стеклообразных системах по результатам анализа данных импедансной спектроскопии;

– впервые установлены закономерности изменения проводимости от частоты тестового сигнала для ряда фторидных поликристаллических

соединений переменного состава, а также стеклообразных оксифторниобатных и фторцирконатных систем;

- на основе сопоставления результатов исследования электропроводности и структуры соединений в системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) обнаружено увеличение проводимости, связанное с образованием высокопроводящих фаз соответствующих смешанных фторидов: KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , CsSn_2F_5 и Cs_2SnF_6 ;

- впервые для системы $(1-x)\text{PbSnF}_4\text{--}x\text{LiF}$ установлена оптимальная концентрация фторида лития, обуславливающая увеличение проводимости (10^{-3} См/см при комнатной температуре) по сравнению с исходным соединением PbSnF_4 ;

- показано, что в системе на основе фтороантимоната сурьмы(III) в температурном диапазоне 428–443 К реализуются фазовые переходы в суперионное состояние с увеличением проводимости на четыре порядка по сравнению с исходным соединением;

- установлено, что для висмутфторцирконатных стекол $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$) удельная проводимость увеличивается с увеличением размера внедряемого катиона $\text{Li}\rightarrow\text{Cs}$;

- установлена взаимосвязь состава оксифторниобатных стекол $20\text{MnNbOF}_5\text{--}x\text{BaF}_2\text{--}y\text{BiF}_3$ с величиной ионной проводимости. Произведена оценка влияния состава на термические и электрофизические свойства, а также на динамику подвижных носителей заряда;

- определено оптимальное соотношение компонентов для системы $20\text{MnNbOF}_5\text{--}x\text{BaF}_2\text{--}y\text{BiF}_3$, при котором достигнута электропроводность порядка 10^{-3} См/см при ~ 500 К;

Практическая значимость

Полученные данные об ионной подвижности, электролитических свойствах, термическом поведении изученных систем позволили выделить ряд суперионных фторпроводящих соединений, перспективных для практического применения в качестве твердых электролитов в таких электрохимических устройствах, как источники тока, газовые датчики, инжекционные ключи и т.п.

Основные положения, выносимые на защиту:

– модельные представления о механизме ионного переноса во фторидных поликристаллических и стеклообразных системах по результатам анализа данных импедансной спектроскопии;

– взаимосвязь ионной проводимости, термических свойств поликристаллических материалов на основе дифторидов олова, свинца, трифторида сурьмы, пентафтордистантатов(II) $K[Rb]Sn_2F_5$, являющихся перспективными фторпроводящими твердыми электролитами, с их строением и составом;

– обоснование результатов оптимизации химического состава оксифторниобатных и фторцирконатных стекол, проводимой с целью достижения наилучших ионопроводящих свойств.

Степень обоснованности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием совокупности взаимодополняющих современных физико-химических методов исследования структуры, состава и свойств ионопроводящих веществ, статистической обработкой экспериментальных данных и повторяемостью результатов эксперимента.

Апробация работы

Основные материалы работы прошли апробацию на научных сессиях ИХ ДВО РАН, а также в устных и стендовых докладах, представленных на международных, всероссийских и региональных конференциях в период 2009–2013 гг.: XVI Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием, Екатеринбург, 2013), 12th International Conference on the Structure of Non Crystalline Materials (Italy, 2013), Вторая азиатская школа-конференция по физике и технологии наноструктурированных материалов (Владивосток, 2013), Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials ASCO-NANOMAT (Vladivostok, 2011), 5-й международный симпозиум «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011), международная школа-

конференция по физике и технологии наноструктурированных материалов (Владивосток, 2011), VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 2010), XII межрегиональная конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов (Владивосток, 2009).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 14 работ, из них 6 статей в журналах, входящих в Перечень ВАК, 8 тезисов конференций.

Личный вклад соискателя. Автор осуществил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, выполнил обработку и анализ экспериментальных данных, участвовал в обсуждении полученных результатов, в написании научных статей, материалов конференций. Часть экспериментальных исследований (структурные, термические, ЯМР-исследования), а также синтез соединений проведены при участии сотрудников Института химии ДВО РАН.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 1 («Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов»), 2 («Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»).

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка сокращений и списка литературы. Содержание диссертации изложено на 132 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц, 30 рисунков. Список литературы включает 222 наименования.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Твердые электролиты: электрофизические свойства, особенности строения, ионный перенос

Теория дефектов. Сложившиеся к началу прошлого столетия представления о твердых телах как о кристаллической структуре, составленной из регулярно повторяющихся элементов, не позволяли объяснить явления переноса вещества и электрического заряда в этих материалах. Объяснение этому явлению кроется в наличии точечных дефектов в кристалле. Одним из первых Я.И. Френкель, используя понятие дефектов в своей работе [1], объяснил механизм электропроводности при рассмотрении ионных кристаллов. В соединениях AgCl и AgBr в результате тепловых флуктуаций часть катионов покидает свои местоположения, переходя в междоузлия и образуя равное количество вакансий и междоузельных катионов. Такой тип «дефектов по Френкелю» распространен в нитратах щелочных металлов. В то же время во фторидах ЩЗМ преобладают антифренкелевские дефекты – когда в состоянии теплового равновесия в структуре материала существуют равные количества вакансий анионов фтора и междоузельных анионов фтора. Далее, Шоттки показал [2], что в ионных кристаллах может реализоваться такой предельный случай, когда равное число катионов и анионов уходит из нормальных мест в решетке на поверхность кристалла, создавая катионные и анионные вакансии и сохраняя при этом условие электронейтральности объема кристалла в целом. Преобладающий тип дефектов по Шоттки имеют щелочногалоидные кристаллы. Теоретически возможно существование антишоттковских дефектов – равное количество катионов и анионов в междоузельных положениях.

Основные положения теории дефектов разработаны Я.И. Френкелем, В. Шоттки, К. Кроуфордом [1–3]. Затем эта теория была развита Дж. Хауффе [4] и А. Лидьярдом [5], объяснившими эффект влияния примесей на характер и степень разупорядоченности ионных кристаллических решеток. В 60-е годы прошлого века значительный вклад в теорию точечных дефектов был сделан Ф. Крегером

[6]. Позднее были обнаружены существенные ограничения в области применения термодинамической теории, так как стало известно, что структура дефектов в кристаллах с большой степенью отклонения от стехиометрии либо при повышенных концентрациях второй компоненты в смешанных кристаллах, как правило, более сложная, чем та, которая предполагается классической теорией точечных дефектов [7].

Такие физико-химические свойства твердого тела, как электропроводность, оптические и полупроводниковые свойства, каталитическая активность, реакционная способность, во многом определяются наличием дефектов.

Теория точечных дефектов – неотъемлемая составляющая интерпретации экспериментальных результатов при изучении физико-химических свойств твердых тел. В первом приближении можно ограничиться случаем невзаимодействующих дефектов, а затем учесть дальнедействующее кулоновское взаимодействие [8]. В обширнейшем ряду кристаллов есть твердые тела с высокой ионной проводимостью, называемые твердыми супериониками, или твердыми электролитами¹. Они сочетают в себе свойства жидкостей (проводимость, характерную для жидкого расплава или раствора, ионную термоэдс) и твердых тел (механическую жесткость кристаллов). Современное состояние областей науки (ионика твердого тела, физика конденсированных сред), непосредственно связанных с установлением механизма проводимости в СИП, моделированием процессов переноса заряда, прогнозированием свойств перспективных функциональных материалов, интенсивно развивается, о чем свидетельствует увеличивающееся количество публикаций на эту тему как в отечественной [9–14], так и в зарубежной литературе [15–23].

Проводимость в ионных кристаллах. При нормальных условиях перенос заряда ионами в обычных твердых телах – как кристаллических, так и аморфных – не очень значителен, и при комнатной температуре удельная проводимость не превышает 10^{-10} – 10^{-12} См/см. Электропроводность же суперионных

¹ В англоязычной литературе употребляются термины solids, fast-ion conductors, superionics.

проводников достигает величины порядка 10^{-3} – 10^{-1} См/см (AgI, Ag_4RbI_5 , $\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$). Это значение близко к проводимости расплавов и концентрированных растворов жидких электролитов [8, 24, 25].

В общем случае электропроводность σ описывается формулой

$$\sigma = nq\mu \quad (1.1)$$

и определяется концентрацией n , зарядом q и подвижностью μ^2 частиц – переносчиков заряда. При этом подвижность зависит от энергетического барьера U , возникающего в результате электростатического (в первом приближении) взаимодействия перемещающегося иона с окружающими ионами.

При малой напряженности внешнего поля подвижность иона μ при его перемещении в решетке из одной позиции в соседнюю на расстояние l можно выразить как [8]

$$\mu = (v_0 l^2 q / kT) \exp(-U/kT), \quad (1.2)$$

где v_0 – частота попыток перескока частицы из своей позиции в соседнюю, k – константа Больцмана, T – температура. Электропроводность в ионных кристаллах является термоактивационным процессом и подчиняется уравнению Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1.3)$$

где E_a – энергия активации переноса заряда, а вид параметра σ_0 (или A) определяется моделью проводимости. Несмотря на идеализацию ионного кристалла, для которого выведено соотношение (1.3), данная зависимость справедлива для подавляющего большинства структур [8, 16, 26] и вполне применима для системы невзаимодействующих дефектов, хотя и не всегда [27–29].

Особый интерес в ряду твердых электролитов представляют стекла. В практическом плане преимуществами стеклообразных твердых электролитов перед кристаллическими являются технологичность, химическая устойчивость,

² Определяется как скорость движения носителя заряда q в единичном поле.

отсутствие границ зерен, простота и дешевизна производства, а также возможность придания им необходимой формы.

Стеклообразное состояние характеризуется определенным видом структурной разупорядоченности в аморфных телах, которое стимулирует достижение высоких значений ионной проводимости. Варьируя же состав стекла, можно установить, какие из компонентов оказывают стимулирующее влияние на динамику ионных движений. В стеклообразных системах, в частности, наблюдается отклонение от аррениусовской зависимости, так называемое температурное насыщение электропроводности.

Как уже упоминалось, основными типами дефектов в кристаллах являются френкелевские (т. е. пара, состоящая из междоузельного иона и оставленной им вакансии), антифренкелевские, а также дефекты Шоттки (две вакансии противоположного знака). На рисунок 1.1 схематически изображены дефекты Френкеля и Шоттки [16].

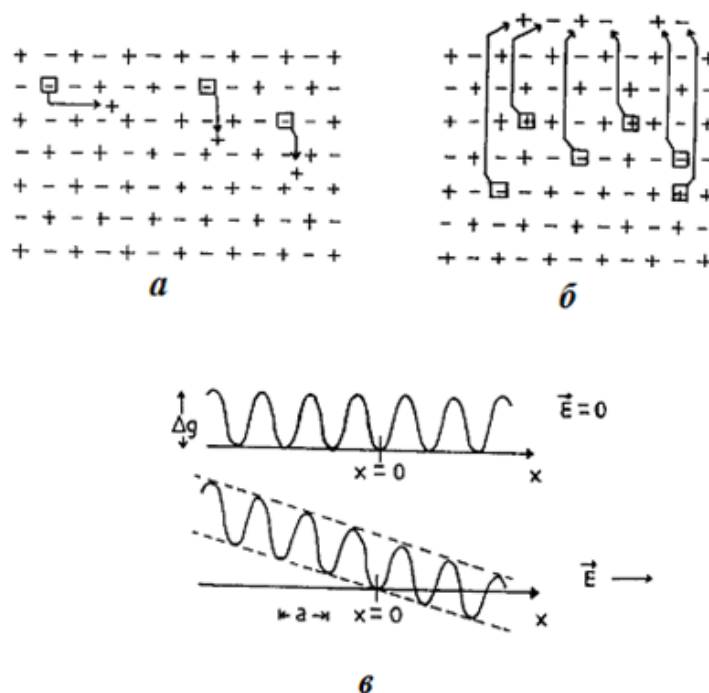


Рисунок 1.1 – Схематическое представление дефектов Френкеля (а) и Шоттки (б); в – потенциальный барьер для иона в присутствии и без градиента электрического поля E ; а – межатомное расстояние

В соответствии с тепловыми колебаниями ионы иногда получают достаточно энергии для того, чтобы перескочить в междоузлие или в близлежащее вакантное место решетки (узел), что и приводит к ионной проводимости. Когда градиент электрического поля E проходит сквозь образец (рисунок 1.1 в), результирующая удельная электропроводность (в общем случае тензорная величина [30]) может быть выражена следующим известным уравнением в предположении изотропного проводника [8]:

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i, \quad (1.4)$$

где n_i , q_i и μ_i – концентрация, заряд и подвижность i -го представителя ионов носителей, соответственно. Носители заряда – термически активируемые пары дефектов Френкеля или Шоттки.

Для единичного акта прыжковой проводимости, в отсутствие дальнедействующих взаимодействий, проводимость, предположительно, не должна зависеть от частоты. Это так в случае, если одна частица движется в бесконечной решетке, состоящей из одинаковых потенциальных ям (рисунок 1.2 а).

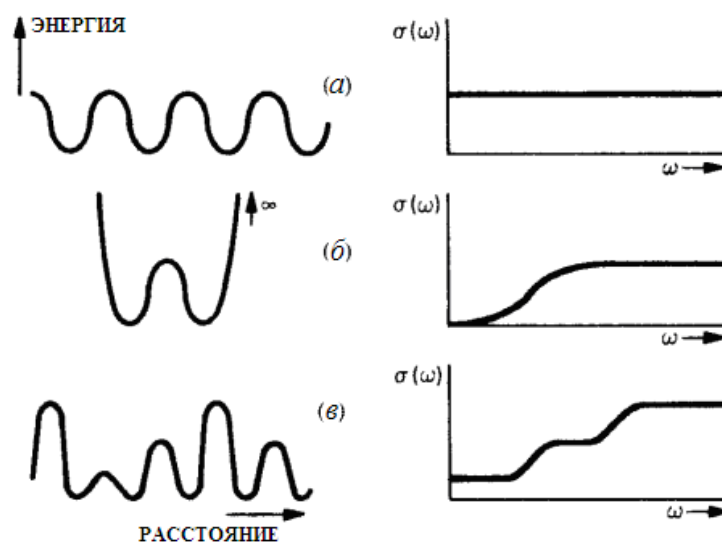


Рисунок 1.2 – Частотная зависимость прыжковой проводимости для разных рельефов потенциальной энергии: периодическая постоянная энергия активации (а), одна двойная яма (б) и потенциальный рельеф с различными энергиями активации (в)

Иначе обстоит дело, когда частица совершает единичный прыжок назад и вперед в двойной яме – когда низкочастотная проводимость равна нулю, а дебаевская область перехода сопровождается постоянной высокочастотной проводимостью (рисунок 1.2 б) [31].

При наличии дальнедействующих взаимодействий (неслабые растворы) необходимо рассматривать взаимодействия между несвязанными дефектами, и в целом именно они влияют на частотно-зависимую проводимость. Значительный интерес вызывает форма частотной зависимости проводимости (рисунок 1.2). Более того, из характера данной зависимости могут быть рассчитаны такие важные параметры ионпереноса, как температурная зависимость концентрации носителей заряда, энергии активации переноса заряда и т.д. Исследованию этого явления много лет посвятили электрохимии Онзагер и Дебай, данный вопрос подробно рассмотрен в обзорах [16, 31].

1.1.2. Механизмы ионного переноса в твердых электролитах.

Моделирование процессов ионпереноса

Передвижение ионов в разупорядоченных твердых телах коренным образом отличается от электронной проводимости в кристаллических твердых телах. Ионы намного тяжелее, чем электроны, поэтому их перемещение в меньшей степени управляется квантовой механикой. Ниже типичных колебательных частот (≤ 100 ГГц) ионное движение может быть описано активируемыми скачками между положениями со скомпенсированным зарядом. Движущиеся ионы, разумеется, несут заряд, и это вызывает электрический отклик, который может быть определен с помощью различных экспериментальных методик.

Таким образом, механизм электропроводности в твердых электролитах зависит непосредственным образом от концентрации и подвижности носителей заряда (уравнения 1.1, 1.4). Концентрация самих дефектов, а значит, и проводимость твердых ионных электролитов может также меняться при добавлении примесей. Подвижность же в значительной степени зависит от окружения «быстрого» иона – переносчика заряда. Отметим, что в твердых

супериониках число подвижных носителей заряда очень велико, следовательно, энергия формирования дефектов пренебрежимо мала. Параметры ионного переноса n , μ и σ в уравнении 1.4 являются, вообще говоря, температурно-зависимыми. Поэтому для ионопроводящих систем с одним представителем ионов-носителей уравнение можно переписать как

$$\sigma(T) = n(T)q\mu(T) \quad (1.5)$$

и отклонения n и μ с изменением температуры можно выразить аррениусовской зависимостью:

$$n(T) = n_0 \exp(\mp E_f / kT) \quad (1.6)$$

$$\mu(T) = \mu_0 \exp(\mp E_m / kT), \quad (1.7)$$

где n_0 и μ_0 – предэкспоненциальные множители, а E_f и E_m могут быть обозначены как энергия формирования и энергия переноса для подвижных ионов – носителей заряда. Плюс и минус в экспоненте указывают на увеличение или, соответственно, уменьшение множителей в левой части уравнений (1.6) и (1.7) с увеличением температуры [5, 16].

Другой способ представления динамики ионов в твердых телах можно описать через коэффициент диффузии. Из первого закона Фика поток J (т. е. количество заряда, протекающего за единицу времени через единичную площадь) связан с градиентом концентрации:

$$J = -D (dN / dx). \quad (1.8)$$

Зависимость коэффициента диффузии от ионной проводимости дается выражением Нернста–Эйнштейна (D – коэффициент диффузии, q – заряд, N – концентрация):

$$(D/\sigma) = (kT/Nq^2). \quad (1.9)$$

Модели транспорта в твердых супериониках. Для применения в прикладных электрохимических устройствах ТЭЛ должен удовлетворять следующим условиям [16]:

- ✓ ионная проводимость должна быть очень высокой (порядка 10^{-1} – 10^{-4} См/см), а электронная – ничтожно малой ($< 10^{-6}$ См/см);
- ✓ энергия активации должна быть очень низкой ($< 0,3$ эВ);
- ✓ основными носителями заряда должны быть только ионы, т. е. ионное число переноса $t_{\text{ион}} \approx 1$.

За указанные характерные свойства отвечают различные структурные и неструктурные факторы. Наиболее важные включают в себя: кристаллическую структуру, высокую степень разупорядочения решетки, неструктурированный объем, высокую концентрацию подвижных ионов, поляризуемость ионов, ион-ионные взаимодействия, амплитуды колебаний или вращательное движение соседних ионов, количество и доступность занятых позиций, размеры канала проводимости, наличие путей высокой проводимости. Модель, описывающая транспортные свойства ионопроводящего материала, должна учитывать все перечисленные свойства, чтобы адекватно описывать динамику подвижных носителей заряда и прогнозировать поведение разупорядоченной системы в различных вариациях внешних условий.

Сам процесс моделирования механизма ионного транспорта в материалах с различной структурой сопряжен с использованием уравнений, состоящих из большого количества параметров, причем чем сложнее исследуемая система, тем большее число переменных в составе уравнений. Для описания поведения электрохимической системы со всей возможной полнотой и точностью были предложены различные способы моделирования и расчета параметров моделей: метод эквивалентного электрического многополюсника, молекулярной динамики, метод построения эквивалентных электрических схем, метод Монте-Карло, молекулярной статики и ряд других [8, 32, 33].

Метод молекулярной динамики (МД) среди всех перечисленных выделяется тем, что позволяет получить динамическую картину системы, не искаженную

влиянием ряда побочных факторов, характерных для реального эксперимента, и не ограничен использованием упрощающих предположений при проведении аналитических теоретических расчетов. Те теоретические положения, на которые опирается сама МД, лежат в области основных физических законов. В классической версии данного метода лежит численное решение ньютоновских уравнений движения для модельной системы, состоящей из сравнительно небольшого числа частиц (сотни или тысячи), взаимодействующих друг с другом согласно той или иной выбранной модели потенциала. При этом используются стандартные способы, позволяющие учесть макроскопичность реальной системы (периодические граничные условия). Результаты численного эксперимента могут быть сравнены как с опытными данными, так и с результатами «строгого» теоретического исследования (например, квантово-химических расчетов). Общие положения метода молекулярной динамики изложены в [34]. Молекулярно-динамические эксперименты позволяют не только получить информацию о диффузии частиц, но и рассчитать проводимость кристалла. Это дает возможность проводить независимые расчеты коэффициентов диффузии и электропроводности с последующим анализом результатов и оценкой коэффициента Хейвена [24, 35].

Анализ литературных данных выявил множество моделей, разработанных для объяснения динамики ионного движения как в стеклообразных, так и в кристаллических твердых электролитах, базирующихся на различных структурных и неструктурных факторах. Существует ряд специфических моделей для суперионных твердых тел в стеклообразной (аморфной), полимерной либо композитных фазах. При этом большая часть из них подробно описывает поведение системы и согласуется с экспериментальными импедансными спектрами в большей части частотного диапазона. Однако пока еще не существует единой теории, которая могла бы объяснить общие внутренние свойства всего разнообразия суперионных систем. Ниже кратко описываются некоторые основные модели проводимости в твердых кристаллических и поликристаллических супериониках.

Модели прыжка одной частицы и непрерывной диффузии. Это элементарное приближение, призванное объяснить ионную проводимость [36]. В данной модели предполагается, что ион занимает определенную позицию среднее время t_R , затем он прыгает в другую позицию, преодолевая потенциальный барьер за время полета t_F , причем $t_F \ll t_R$. Проводимость подвижного иона определяется уравнением (1.1). Корреляционная функция, связанная с числом n_i ионов, находящихся на i -й позиции во время t , выглядит следующим образом:

$$[n(\psi, t)n(-\psi, 0)] = \exp[-\Gamma(\psi)|\psi|], \quad (1.10)$$

где ψ – волновая функция, а $\Gamma(\psi) = (1/t_R)(1 - \cos a\psi)$ – скорость затухания. В пределе $\psi \rightarrow 0$.

$$\Gamma(\psi) \approx (1/2)a^2\psi^2/t_R = D\psi^2, \quad (1.11)$$

где D – коэффициент диффузии. В некоторых телах t_F сравнимо с t_R , поэтому перемещение между позициями имеет большое значение [37]. Необходимо принимать во внимание также и осцилляцию внутри потенциальной ямы. Если предположить, что потенциальный барьер невысокий и ангармоничный, то следует применять модель непрерывной (постоянной) диффузии, которая в состоянии описать и осцилляцию, и диффузионное движение ионов.

Феноменологические модели. Модели такого типа хорошо объясняют медленные или прерывистые и резкие изменения в проводимости исходя из изменения числа носителей заряда в результате взаимодействий между термически активируемыми дефектами. Различие между моделями такого типа состоит в способе представления взаимодействия дефектов. Одним из первых Huberman [38] предположил, что взаимодействие между дефектами осуществляется за счет сил притяжения. По мнению авторов модели, предложенной в [39], переход ТЭЛ в суперионное состояние осуществляется посредством поля деформаций. D. Welch и D. Dienes [40] объединили эти две модели, связав термически активируемую концентрацию дефектов и их свободную энергию. Основываясь на аналитических расчетах, им удалось

объяснить изменение характера проводимости в рамках концентрации дефектов как функции температуры. Позднее М. О'Reilly в [41] предложил теорию, в которой с помощью выражения, определяющего характер зависимости концентрации, показал, что вследствие взаимодействия с близлежащими «соседями» возможно вырождение позиций, доступных для подвижных ионов. Рассчитанные им значения ионной проводимости для ряда суперионных кристаллов хорошо согласовались с экспериментальными данными. В работах [42, 43] рассматриваются критерии образования микродоменов, ответственных за фазовые переходы первого/второго порядков, гомогенное и негетогенное состояния суперионных кристаллов, изменение концентрации катионов-внедрений, вызывающих изменение температур фазовых переходов.

Тем не менее, подчеркивая важность взаимодействий между дефектами, модели феноменологического типа не принимают во внимание такие важные особенности, как подвижность и наличие каналов проводимости.

Решеточно-газовые модели. Основой для описанных выше моделей служит произвольное прыжковое движение подвижных ионов. Однако существует несколько особенностей. Во-первых, корреляционный эффект в диффузионных процессах – коэффициент Хейвена ($H = D^*/D$, D^* – коэффициент самодиффузии) – принимает иногда малые значения. Во-вторых, структурные эффекты, т. е. постоянный структурный фактор $S(\psi)$, указывают на ближний порядок взаимодействий. В-третьих, эффекты совместного взаимодействия, приводящие к фазовому переходу, нельзя объяснить, пользуясь прыжковыми моделями. Перечисленные эффекты многочастичных столкновений учитываются в решеточно-газовой модели [44, 45]. В ней предполагается, что большое число подвижных ионов (сопоставимо или меньше, чем число занимаемых ими позиций) находится как бы в расплаве-подрешетке. Во время прыжков из позиции в позицию подвижные ионы могут взаимодействовать между собой, изменяя величину диффузии или активационной энергии. В работе [45] авторы впервые использовали метод вероятных каналов вместо более общего подхода произвольных прыжков, чтобы объяснить диффузию Na^+ в β - и β'' -корунде,

представляющем собой двумерную ячеистую сеть. Разработанная ими модель, имеющая ряд недостатков в первоначальном своем виде, была успешно применена [16] в прыжково-релаксационной модели, предложенной Funke. Далее, подход, предложенный Sato с соавторами, позволил указать на то, что прыжковая ионная проводимость может включать в себя релаксационные процессы недебаевского типа [46]. С помощью метода Монте-Карло было установлено хорошее согласие с расчетами модели Sato и Kikuchi [47]. Было показано, что структурное разупорядочение и кулоновское взаимодействие между подвижными ионами усиливают друг друга.

В [48] W. Dieterich предложил *дискретную решеточно-газовую модель*, в которой подвижные ионы хорошо локализованы большую часть времени. Ионы могут двигаться только тогда, когда свободно ближайшее соседнее место. Из-за парных взаимодействий между подвижными ионами и вакантными узлами вероятность прыжка зависит от мгновенной конфигурации (геометрической на данный момент времени). Эти факторы и химический потенциал как раз и определяют среднюю величину заполнения $\langle n \rangle$ мобильных ионов.

Стоит также упомянуть ионную теорию полярона, связывающую движение «быстрых» ионов с окружающей решеткой [49]. По мнению авторов данной модели, в низкотемпературной области проводимость объясняется решеточно-газовым подходом, в то время как в области высоких температур она обусловлена прыжками фононов.

Прыжково-диффузионные модели. Еще одна микроскопическая теория в попытке объяснить динамику ионного движения и кристаллической решетки основы (*host lattice*) твердотельных систем, была предложена В. Huberman и Р. Sen [50]. По их предположению, подвижные ионы осциллируют в потенциальной яме и беспорядочно диффундируют сквозь кристалл. Два типа движения независимы, и, предположительно, прыжок совершается мгновенно.

В работах [51, 52] обсуждаются неизменный периодический потенциал и броуновское движение движущихся в нем частиц, а также эффекты поляризации решетки и коррелированные прыжки. Такой подход включает три

характеристические частоты: частоту осцилляции частиц в потенциальной яме ω_0 , частоту $\omega_p = 1 / \tau_p$ (где τ_p – время, необходимое для релаксации решетки после прыжка частицы), прыжковую частоту $\omega_j = 2 / \tau_R$ (где τ_R – время пребывания частицы в вакансии / междуузлии). При этом уравнение движения частицы в области низких частот сводится к простому диффузионному уравнению, а в области высоких частот частица движется по закону затухающего гармонического осциллятора.

Прыжково-релаксационные модели. Точную информацию об ионной динамике можно получить, исследуя релаксационные процессы с точки зрения корреляционного времени движения τ , связанного с микроскопическими процессами. Важным моментом является выбор подходящей корреляционной функции для флуктуирующих локальных полей, которые, в свою очередь, отражают динамику ионов [36].

Сопряженная модель (*coupling model*), разработанная К. Ngai с соавторами [16, 53], использует принцип связанных состояний, возбуждение которых определяет диэлектрические и, среди прочих, ЯМР-релаксационные процессы в диапазоне низких частот. Данная модель представляет собой параметризованное, но количественное описание скорости релаксации в сложных, скоррелированных системах, в которых перемещение основных частиц (взаимодействующие ионы в СИП или полимерные цепи) связано друг с другом некоторыми взаимодействиями. Релаксация основных частиц сопровождается скоординированной перестройкой окружения. Предложенный подход позволяет установить связь между энергетическим барьером одной частицы и энергией активации, обусловленной наличием межионных взаимодействий.

Модульный формализм (Original Modulus Formalism). Моделирование процесса переноса заряженных частиц – ионов (катионов, анионов, вакансий, электронов, дырок) в твердых электролитах, так же как и факторов, влияющих на транспортные характеристики ионпереноса, представляет собой одну из важнейших и сложных проблем при исследовании ионпроводящих систем. Ряд важнейших достижений в области моделирования, основанных на анализе

частотного отклика ионопроводящих материалов с различной структурой (твердые, стеклообразные, поликристаллические электролиты, растворы, расплавы), описан в [16, 21, 26, 31, 54, 55]. В работах [29, 56–58] большое внимание уделено моделированию и объяснению явления «универсального частотного отклика» (universal dielectric response) – высокочастотной части реальной составляющей проводимости. Данный подход, разработанный после открытия А. Jonscher закономерности в частотных зависимостях ионной проводимости различных материалов [59, 60], стал традиционным для анализа изотерм частотного отклика систем, обладающих той или иной степенью разупорядоченности. Моделирование универсального динамического отклика позволяет определить параметры, характеризующие движение ионов (прыжковые частоты подвижных ионов, время нахождения иона в потенциальной яме и пр.), и сравнить полученные данные с результатами расчетов ряда микроскопических (стохастических) моделей [37, 61]. Такое сравнение, в свою очередь, дает возможность наиболее точно определить концентрацию подвижных носителей заряда в твердом теле [62].

Большая часть публикаций, связанная с исследованиями анализа импедансных данных, использует эквивалентные электрические схемы для описания ионпереноса как внутри материала, так и на границе раздела электрод–электролит. Более «тонкие» процессы микроскопического характера описываются с помощью диэлектрического и модульного представлений, имеющих отдельную историю развития и применения [63, 64]. Последнему не всегда уделяется достаточно внимания в отечественной литературе. Однако количество зарубежных работ, включающих в себя анализ изотерм электрического модуля $M = f(T, f)$, в последние годы растет [65–68]. Упор в них, как правило, делается на главное преимущество метода – возможность «отсечки» электродных эффектов при построении зависимости $M(f)$, что позволяет точнее определить отклонение поведения рассматриваемой системы от дебаевского типа. В рамках теории «основного уравнения» [67, 69] данное представление также встречается повсеместно. Наряду с кажущимся упрощением картины ионного переноса, все

это вносит некоторую неоднозначность в результаты моделирования. Критика данного метода касается интерпретации частотного отклика ионопроводящих материалов. Поскольку сами по себе значения электрического модуля M не несут физической нагрузки, для объяснения поведения спектров $M(f)$ приходится привлекать физические модели, не всегда обоснованные [70, 71]. Кроме того, отсутствие до сих пор единой модели для всех типов ТЭЛ включает модульный формализм в довольно длинный ряд параметров, необходимых для всестороннего моделирования поведения подвижных носителей заряда при наложении внешнего электрического поля [72–74].

Одним из основоположников модульного формализма можно назвать американца К. Ngai, который, вслед за С. Moynihan [64, 75], развил данный подход, используя его в основном для стеклообразных систем. Им была разработана модель сопряженности и проведен анализ частотного отклика большого количества ТЭЛ с использованием OMF (Original Modulus Formalism) [76, 77]. С тех пор интерес к данному подходу растет, и он стал практически стандартным методом моделирования. Используя релаксационно-полевой подход (К. Ngai [53]) и подход линейного отклика в модели MIGRATION³ concept (К. Funke [78]), авторы обеих моделей подчеркивают роль взаимодействий между подвижными носителями заряда.

Вместе с тем, по мнению J.R. Macdonald [31, 79], такой интерес не совсем оправдан и заключения, построенные на основе OMF, некорректны, поскольку неверна сама модель. Пока же вопрос о корректности моделирования частотного отклика ионопроводящих материалов с привлечением OMF остается открытым [80, 81].

В настоящее время все значительнее становится связь между прямым физическим экспериментом и теоретическими работами. Однако практика далеко не всегда может ответить на вопросы о поведении достаточно сложных объектов, находящихся в критических условиях. Зачастую источником новой физической информации может служить компьютерное моделирование в сочетании с

³ Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of IONs.

данными прямыми экспериментальными исследованиями. Кроме того, результаты компьютерных расчетов служат для проверки различных физических моделей и подходов [31, 82, 83]. На сегодняшний день вычислительные системы и программное обеспечение, преодолев рамки инструмента для создания теоретических моделей, являются важной частью постановки и решения новых научных проблем.

1.1.3. Методы синтеза твердых электролитов и критерии суперионной проводимости

Твердые электролиты можно получать в виде порошков, керамики, поликристаллов, пленок различной толщины и монокристаллов различных размеров и качества. В последнее время при синтезе ТЭЛ все более фундаментальное значение приобретают препаративные методы. Помимо традиционного твердофазного синтеза, применяются современные методы, использующие золь-гель технологию [84], криотехнологию, синтез под давлением (ударные волны), ионное наплавление, методы испарения или химического осаждения из паровой фазы (CVD) [85], химическую сборку, а также методы, позволяющие получать наноструктурированные и дисперсные ТЭЛ [24, 85–87].

Среди перечисленных методов синтеза твердых электролитов наиболее распространен твердофазный метод. В обширных работах [8, 25, 88] обобщены сведения о твердофазных реакциях, используемых при получении солевых, оксидных, фторидных ТЭЛ. Большое внимание в них уделено механизмам важнейших твердофазных реакций и проблеме активирования твердых фаз. Число различных материалов в ионике твердого тела столь многообразно, что решение этой сложной проблемы возможно только при опоре на закономерности, вытекающие из совокупности физико-химических факторов, определяющих природу разнообразных процессов и материалов. Существует перечень наиболее важных фундаментальных физико-химических особенностей, благоприятствующих наличию высокой ионной проводимости. В работе [89] эти критерии сформулированы как принципы:

- периодичности свойств неорганических соединений элементов;
- химического, термодинамического и структурного подобия;
- непрерывности, соответствия и совместимости компонентов равновесной системы;
- ограничения числа независимых параметров состояния в равновесной системе;
- структурного разупорядочения и непостоянства состава, химического, структурного и фазового усложнения системы;
- химической, гранулометрической и фазовой однородности;
- неравноценности объемных и поверхностных свойств;
- метастабильного многообразия физико-химических систем;
- одинакового эффекта, производимого различными физико-химическими воздействиями.

Подтверждением верности этих критериев может служить огромное количество исследованных систем и опубликованных работ. Принцип периодичности прослеживается в системах с керамическими твердыми электролитами. В работах J. Maier, Н.Ф. Уварова и др. [90–95] описан синтез и свойства композитных СИП (принцип фазового усложнения). При создании новых суперионных материалов с заданными электрофизическими свойствами все же наиболее часто используется принцип химического усложнения (изовалентное или гетеровалентное замещение).

При рассмотрении прикладного аспекта, в области электронного приборостроения все более перспективным становится направление, непосредственно связанное с использованием СИП, – микроионика. Существенным преимуществом данного направления является акцентирование внимания на недостаточно широко используемых явлениях твердотельной электроники, связанных с ионным транспортом. В этом случае основой различных конструкций функциональных элементов на основе суперионных проводников (ФЭСИП) служит электрохимическая ячейка, состоящая из системы электродов и СИП. Функционирование такой ячейки связано в основном, с

процессами, протекающими на границах электрод – СИП (гетеропереходами). Здесь большое значение приобретает направленное регулирование температуры перехода в суперионное состояние. Более раннее инициирование суперионного перехода достигается путем воздействия фотоэлектронами [43, 96], а также введением примесей [97]. В практическом плане возможность контролирования данного параметра может использоваться, например, в устройствах типа инжекционных ключей, реле [98], сред для записи оптической информации [24, 99].

Описанию явления перехода твердого электролита в суперионное состояние посвящено огромное количество работ, в частности в 1970–90-х годах [8, 25]. Связано это прежде всего с необычностью самого явления и трудностью получения достоверных данных на заре исследования СИП (сложность синтеза некоторых супериоников, высокие температуры суперионных переходов, косвенные методы оценки концентрации подвижных носителей заряда) [33]. Часто переход в суперионное состояние происходит в области высоких температур (> 500 К) и сопровождается протеканием нескольких процессов одновременно (фазовые переходы и изменения структуры).

В погоне за увеличением электропроводящих свойств суперионного материала приходится изменять структурные свойства исходной матрицы, варьировать методы синтеза, изменять фазовое состояние. Однако нынешнее приборное оснащение лабораторий по всему миру позволяет исследовать суперионные проводники с самой причудливой структурой и необычными электрофизическими свойствами. Все более широкие температурные, частотные диапазоны, уникальная чувствительность современных приборов упрощают комплексное изучение твердотельных ионных проводников [100, 101].

Также можно указать на то, что в последнее время в ионике твердого тела, как и во многих других областях науки, все большую роль играет размерный фактор. Перспективные композитные СИП с улучшенными электролитическими и механическими свойствами благодаря введению наноразмерных соединений, тонкопленочные технологии при создании твердотельных источников тока,

наноразмерные пленки СИП – все они вполне могут стать промышленными технологиями недалекого будущего [102–108].

1.1.4. Методы исследования физико-химических свойств твердых электролитов

Для определения основных характеристик ТЭЛ в процессе изучения их физико-химических свойств используют широкий спектр разнообразных методов, начиная от общепринятых – рентгенофазовый (РФА) и дифференциально-термический (ДТА) анализы, импедансная спектроскопия (ИС), ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – и заканчивая специфическими: потенциодинамическая электрохимическая импедансная спектроскопия (ПДЭС), ядерный квадрупольный резонанс (ЯКР), нейтронно–активационный анализ (НАА) и др [25, 109, 110].

Ключевой особенностью ТЭЛ является высокая ионная проводимость, обусловленная, как правило, большой концентрацией частиц – переносчиков заряда и/или структурными особенностями материала. Поскольку ионная проводимость является термоактивационным процессом, то измерения электропроводности неизбежно связаны с изучением структуры вещества и термоиндуцированных фазовых переходов, так или иначе влияющих на ионоперенос. Немаловажным является изучение самого феномена перехода ионопроводящего материала в суперионное состояние и определение связанных с этим переходом характеристик. Одним из параметров такого перехода может быть резкое увеличение концентрации подвижных частиц переносчиков заряда (ионов того или иного знака), увеличение вакантных позиций для подвижных ионов. При этом может иметь место наложение нескольких процессов, связанных друг с другом: увеличение электронной составляющей переноса вместе с ионной, взаимодействие подвижных ионов между собой и т. д. Для того чтобы разделить эти процессы и однозначно идентифицировать влияние каждого из них на ионоперенос, были разработаны специальные методики и совокупности

нескольких методов, позволяющие получить данные, необходимые для расчета моделей ионного транспорта [31, 111, 112].

К настоящему времени в литературе имеется множество работ, посвященных как феноменологическому описанию явлений переноса [8, 25], так и моделированию этих явлений в различных системах с разных точек зрения и с различной степенью универсальности [26, 29, 58]. В связи с тем, что одним из первых открытых суперионных материалов были системы на основе AgI, Ag_4RbI_5 и Na- β -глинозема, большое количество моделей было разработано для похожих систем [8, 16, 113]. Однако развитие ионики твердого тела, способов синтеза ТЭЛ, расширение арсенала, используемого при изучении суперионных материалов, – все это способствовало разработке новых подходов в моделировании ионного транспорта [24, 78, 114, 115].

Говоря о механизме ионопереноса, невозможно оставить в стороне вопрос об основном инструменте, с помощью которого реализуется изучение этого механизма, – электрохимической импедансной спектроскопии. Возбуждение системы внешним слабым электрическим полем и анализ соответствующего отклика дает возможность получить информацию о свойствах разнообразных биологических, физических, электрохимических и других сложных систем. Наличие при этом базовых представлений о структуре материала и основополагающих закономерностях построения импедансных спектров делает такой способ изучения электрохимических систем наиболее надежным, удобным и адекватным.

Импедансная спектроскопия занимает важнейшее место среди методов исследования твердых электролитов вообще и различных специфических систем в частности (композитные материалы, сэндвичевые структуры, границы раздела фаз и т. д.). Особенно важно для эффективности метода наличие развитых систем анализа экспериментальных данных, предназначенных для идентификации и построения адекватных рабочих моделей импеданса. Метод импедансной спектроскопии имеет непосредственное отношение к измерению проводимости материала как к величине макроскопической, в которую входят различные

составляющие; определить вклад каждой из них – и есть задача экспериментатора при анализе импедансных спектров.

К сожалению, часто методом импедансной спектроскопии пользуются лишь в качестве кондуктометрического инструмента. Однако анализ импедансных спектров, построенных одновременно в координатах импеданса, электрического модуля и диэлектрической проницаемости от частоты, оказывается весьма информативным для разделения диффузионной проводимости и локальной релаксации, поскольку в ионных проводниках поляризация и проводимость интегрированы в единый непрерывный процесс. Одним из главных преимуществ частотно-зависимых измерений проводимости является то, что вклады объемных свойств материала, границ зерен и электродных эффектов могут быть легко разделены путем анализа экспериментальных данных с помощью эквивалентных электрических схем. Анализ импедансного спектра осуществляется с непосредственным сравнением физических закономерностей и теоретических расчетов параметров дифференциальных уравнений. Основные закономерности данных сравнений и расчетов вылились в метод построения схем, связывающих физические процессы, протекающие при переносе заряда, с теоретическими расчетами, – метод электрических эквивалентных схем. Данный метод, не лишенный некоторых недостатков, используется преимущественно при анализе систем на основе твердых электролитов. Он является простым и надежным методом для расчета основных параметров, характеризующих проводящие свойства материала [31, 116, 117].

Несмотря на то что само понятие импеданса было введено О. Хевисайдом в далеком 1886 г., именно метод импедансной спектроскопии до сих пор остается незаменимым инструментом в изучении ионопроводящих свойств различных систем. В ряду спектроскопических методов исследования, применяемых при изучении суперионных материалов (мессбауэровская, инфракрасная спектроскопии, ядерный магнитный резонанс, рассеяние рентгеновских лучей и нейтронного излучения), метод импедансной спектроскопии выгодно отличается широким диапазоном частот возбуждающего сигнала. Диапазон частот внешнего

переменного электрического поля, накладываемого на образец, может варьировать от 10^{-6} до 10^{12} Гц. Это позволяет изучать как диэлектрические объемные свойства образцов, так и электродные процессы, протекающие на межфазных границах (рисунок 1.3) [118, 119].

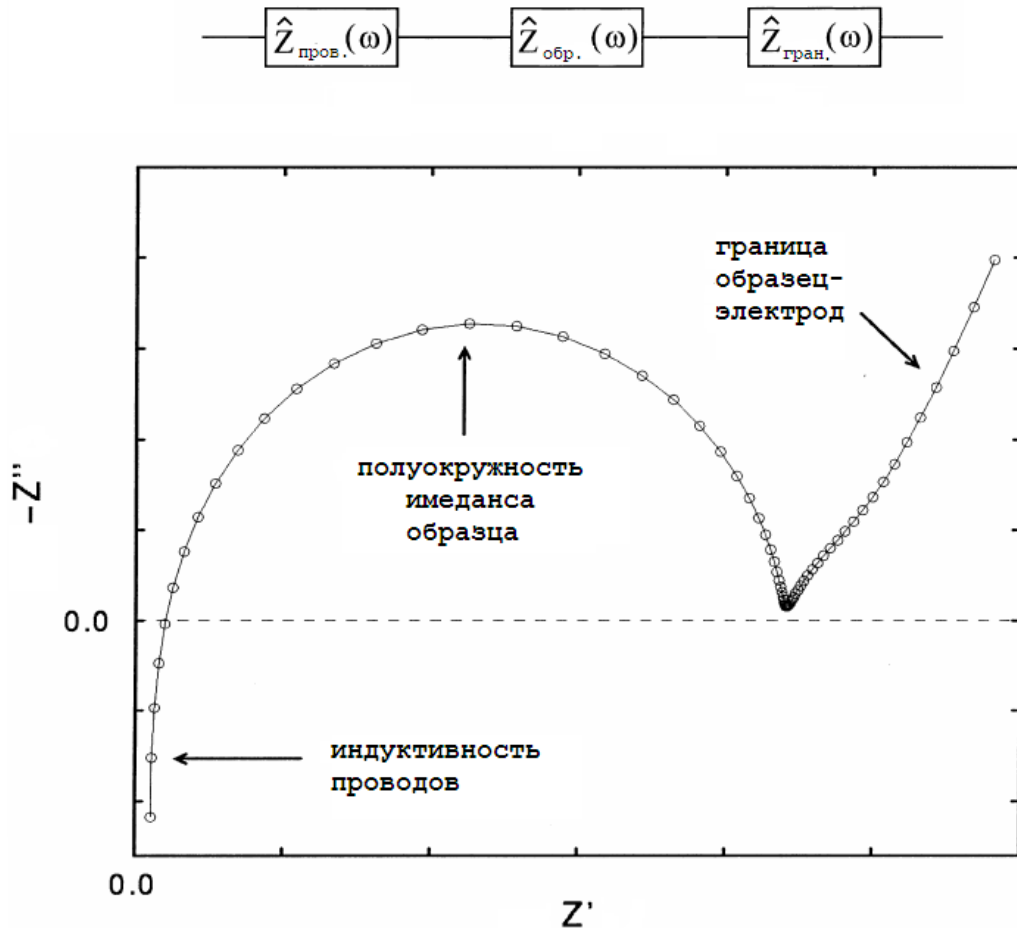


Рисунок 1.3 – Типичный импедансный спектр твердого электролита в координатах $Z'' - Z'$ (диаграмма Найквиста) и описывающая его эквивалентная электрическая схема

Стоит также отметить, что данный метод позволяет проводить исследования образцов в различном агрегатном состоянии – в зависимости от конструкции электрохимической ячейки, а также изучать катодные материалы, топливные элементы в сборе – т. е. исследовать переходные процессы в системах [120–122].

Вместе с тем исследование структуры, а значит, и правильное понимание механизма ионотеноса в данной конкретной системе невозможно без

комплексного подхода, включающего в себя рентгеновскую, ИК-, КР-спектроскопию. Наиболее подходящими объектами исследования в этом случае являются синтезированные монокристаллические образцы изучаемых систем. Однако специфика суперионных проводников связана с разупорядочением одной из подрешеток кристалла, что в данном случае может проявляться в целом ряде эффектов, обусловленных взаимодействием вещества с излучением: различные ионы из-за различий в кристаллическом окружении будут иметь различные собственные частоты колебаний [25, 48]. Нарушение периодичности решетки вызывает нарушения правил отбора, следовательно, приводит к искажению спектров излучения. Зачастую в результате температурных фазовых переходов в ТЭЛ происходит изменение симметрии решетки кристалла, это вызывает исчезновение (или появление) в спектре поглощения отдельных пиков [51, 123]. К примеру, в работе [124] анализ рамановских спектров RbAg_4I_5 показывает, что при $\gamma \rightarrow \beta$ -переходе исчезает мода $22,9 \text{ см}^{-1}$, а для KAg_4I_5 – мода $22,7 \text{ см}^{-1}$ [125]. При $\beta \rightarrow \alpha$ -переходе спектр комбинационного рассеяния не испытывает заметного изменения.

В отличие от металлов, носители заряда в твердых электролитах, как правило, нельзя уподобить свободным электронам (исключая, возможно, суперионное состояние) в силу одинаковой природы переносчиков заряда и их окружения. Часто проводят аналогию совокупности подвижных носителей заряда с жидкостью, заполняющей пространство в неподвижной решетке, что не лишено оснований. Чем ниже степень упорядоченности атомного строения материала, тем более размытый (диффузный) характер имеет рассеянное им рентгеновское излучение. Что касается нейтронно-активационного анализа, физическая природа взаимодействия нейтронов с веществом иная, чем у рентгеновских лучей, что определяет специфику и наиболее эффективные области применения каждого из методов. Рентгеновские лучи рассеиваются благодаря действию электрических полей, т. е. электронным оболочкам атомов и ионов, а нейтроны – через короткодействующие ядерные силы и потому – атомными ядрами. Результатом обработки сигналов, пришедших со специальных счетчиков, являются карты

распределения ядерной плотности, аналогичные картам зарядовой плотности, получаемым из данных по дифракции рентгеновских лучей.

На рисунке 1.5 *a* приведена карта распределения ядерной плотности для соединения ванадия V с дейтерием D. Данное соединение не обладает ионной проводимостью, и это отчетливо видно на представленной карте: атомы дейтерия локализованы в малой области внутри тетраэдров, а ядерная плотность в междоузельном пространстве чрезвычайно низка.

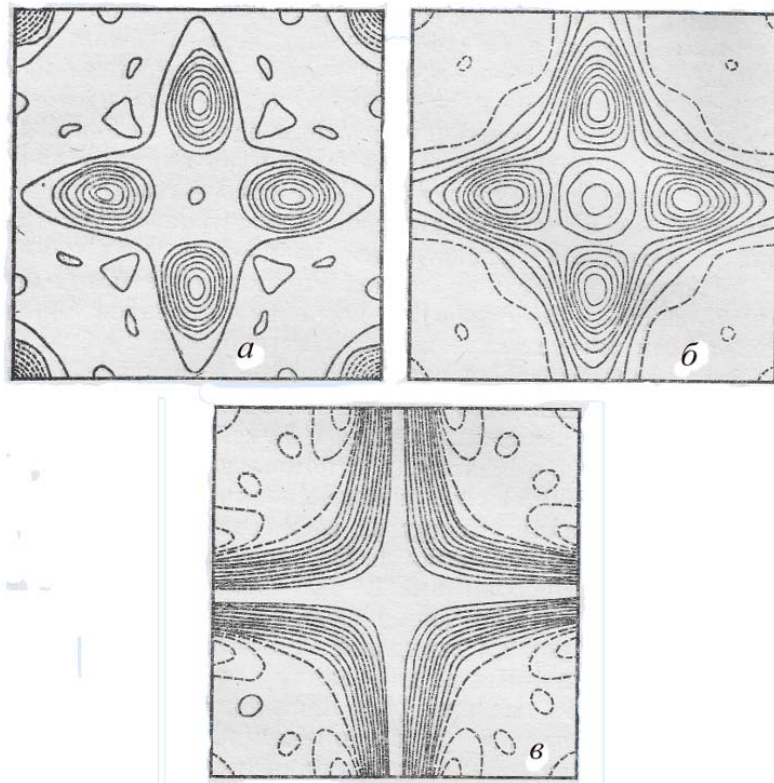


Рисунок 1.5 – Карты распределения ядерной плотности для различных соединений: *a* – ванадат дейтерия ($t = 125\text{ }^{\circ}\text{C}$), *б* – йодид серебра ($t = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$), *в* – сульфид серебра ($t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) [25]

На карте ядерной плотности йодида серебра AgI при температуре $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (т. е. в суперионном состоянии, немного выше температуры перехода – $147\text{ }^{\circ}\text{C}$) атомы йода (рисунок 1.5 *б*), как и атомы ванадия (рисунок 1.5 *a*), образуют объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, и потому картины ядерной плотности, построенные для той же секущей плоскости, хорошо сопоставимы. Анализ рисунка 1.5 *б* показывает, что в суперионном состоянии

йодида серебра отчетливо наблюдается непрерывность в распределении плотности серебра между тетраэдрическими позициями. Это свидетельствует о делокализации ионов Ag^+ – переходе ионов из одной позиции в другую. Карта, отображающая плотность ионов серебра в сульфиде серебра Ag_2S (рисунок 1.5 в), получена при температуре 300 °С, достаточно далекой от температуры суперионного перехода (179 °С). Кристаллическая структура Ag_2S представляет собой ОЦК-решетку из атомов серы. В данном случае плотность серебра как бы размазана по кристаллу, и потому ионы серебра ведут себя как своеобразная жидкость.

Таким образом, прямые эксперименты несомненно подтверждают возможность существования гибридного состояния кристаллического тела как смеси, соединения твердого каркаса и жидкоподобного расплава.

EXAFS-спектроскопия [126], основанная на обработке протяженной тонкой структуры, наблюдаемой в рентгеновских спектрах поглощения твердых тел, также успешно применяется для изучения ТЭЛ и в частности – разупорядоченного суперионного состояния. При использовании данного метода большее внимание уделено катионпроводящим ТЭЛ [127, 128]; среди анионпроводящих систем больше фигурируют оксидные и стеклообразные твердые электролиты [129, 130].

В последние годы наряду с традиционными рентгеновским и нейтронным излучениями часто используют синхротронное излучение (СИ) – электромагнитное излучение ультрарелятивистских электронов (позитронов), движущихся по криволинейным (циклическим) траекториям. Высокая интенсивность источников СИ позволяет проводить спектроскопические исследования твердых тел с экстремально высоким спектральным разрешением при более коротких экспозициях, а применение поляризационных свойств СИ – изучать пространственную анизотропию объектов [131, 132].

1.2. Фторпроводящие твердые электролиты

1.2.1. Соединения со структурой флюорита

Среди большинства фторидов наилучшие суперионные характеристики можно наблюдать у фторидов ЩЗМ, свинца(II) и лантаноидов [133–135]. В

качестве модельных объектов при изучении процессов ионного переноса в данном ряду стоят индивидуальные фториды CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , PbF_2 , поэтому большое число экспериментальных работ по изучению электропроводящих свойств проведено на монокристаллических образцах. Перечисленные системы обладают структурой типа флюорита, или близкой к CaF_2 . Данный тип кристаллической решетки кристаллизуется в кубической сингонии, для него характерны кристаллы кубического и октаэдрического габитуса. Также характерно разнообразие окраски, что связано, как правило, с дефектами его кристаллической структуры, – данный эффект широко используется при производстве различных электрохромных устройств [31].

Нестехиометрические материалы на основе MF_2 . В связи с относительно невысокой электропроводностью чистых дифторидов со структурой флюорита (10^{-6} – 10^{-5} См/см), большое распространение получили нестехиометрические вещества на основе MF_2 ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}, \text{Cd}$). Особенностью такого типа соединений (твердых растворов) является то, что они, будучи однофазными продуктами, имеют переменный состав, т. е. их кристаллическая структура остается неизменной при варьировании состава. При этом непременно образуются структурные дефекты, а при большой концентрации дефектов – кластеры, однако иной, полностью упорядоченной, фазы не возникает. Наибольшие отклонения в стехиометрии наблюдаются для кристаллов семейства $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, R – редкоземельные элементы [136].

Большое количество работ в этой области связано с такими именами, как П.П. Федоров, Н.И. Сорокин, А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин, Б.П. Соболев [8, 134, 137, 138]. Во многих работах освещаются модели, описывающие дефектную структуру кристаллов на основе нейтроннографических и рентгенофазовых исследований [139], причины и критерии кластерообразования [140–142]. В работах С. Catlow с соавторами приводятся детальные расчеты процессов образования различных кластеров во флюоритовых матрицах [143, 144]. Помимо допирования на электропроводность твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ могут оказывать влияние ориентация образца, отжиг, окружающая среда [145].

Согласно мнению авторов [146, 147], использующих модель «дефектных областей», можно условно считать, что нестехиометрические флюоритоподобные твердые растворы состоят как бы из двух «фаз»: матрицы MF_2 и «дефектной фазы», что подтверждается данными ЯМР [138]. С увеличением содержания растворенных редкоземельных атомов (R_x) в твердом растворе растет число дефектных областей, и при некоторой концентрации x_p наступает их пространственное перекрытие. Если проводимость домена σ_d выше проводимости матрицы σ_m , то при $x = x_p$ наблюдается заметное изменение проводимости [148]. Проводимость кристаллов некоторых составов твердых растворов на основе SrF_2 , CaF_2 , так же как и BaF_2 , при повышенных температурах отклоняется от линейной зависимости в координатах $\lg(\sigma T) - T^{-1}$ [149]. Такое неаррениусовское поведение связано с диффузионным переходом в суперионное состояние. Для того чтобы предложить модель ионного переноса в твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, необходимо знать структуру конкретной дефектной области, т. е. использовать данные о дефектообразовании в конкретных нестехиометрических системах.

1.2.2. Соединения на основе PbF_2

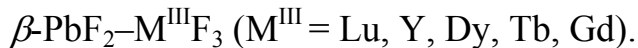
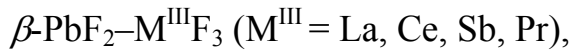
Высокая поляризуемость ионов свинца(II) обуславливает значительную величину σ (выше, чем у CaF_2 , SrF_2 и BaF_2) у $\beta\text{-PbF}_2$. В чистых монокристаллах $\beta\text{-PbF}_2$ в области собственной проводимости доминирующим механизмом переноса ионов фтора является вакансионный. Всестороннему изучению фторида свинца(II) посвящено большое количество работ [8, 24, 134]. Не меньший интерес вызывают твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x^m\text{F}_{2+(m-2)x}$ ($m = 1-4$). Это вызвано поиском новых твердых электролитов с высокими значениями ионной проводимости на основе фторида свинца, а также выяснением общих закономерностей влияния гетеровалентных заместителей в решетке типа флюорита на электрофизические свойства сильно нестехиометрических фаз с примесным характером разупорядоченности.

Легирование $\beta\text{-PbF}_2$ фторидами щелочных (Na, K, Rb) и щелочноземельных металлов приводит к значительному увеличению электропроводности. Твердые

растворы $\beta\text{-Pb}_{0,95}\text{K}_{0,05}\text{F}_{1,95}$ имеют наиболее высокую ионную проводимость среди известных фторпроводящих ТЭЛ ($\sigma_{300\text{ K}} = 3,6 \cdot 10^{-3}$ См/см) [14, 134, 150].

При попытке поиска новых ТЭЛ в других бинарных системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) экспериментально показано, что в этих системах отсутствуют заметные области гомогенности твердых растворов на основе фторида свинца [134]. Образуются соединения типа Pb_2MF_6 , имеющие структуру, производную от флюорита со значениями σ , близкими к соответствующим величинам β -фазы фторида свинца ($\sigma_{300\text{ K}} \approx 10^{-7}\text{-}10^{-8}$ См/см).

Легирование $\beta\text{-PbF}_2$ гетеровалентными ионами M^{3+} и M^{4+} приводит к существенному увеличению проводимости полученных твердых растворов, однако характер в изменении σ как функции состава различен для разных групп легирующих добавок. Возможно разделение таких твердых растворов на три подсистемы:



Для первой из перечисленных систем наблюдаются наиболее широкие области существования нестехиометрических фаз $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x^{\text{m}}\text{F}_{2+x}$. При введении в $\beta\text{-PbF}_2$ фторидов этой подсистемы проводимость образующихся твердых растворов увеличивается вплоть до содержания примесного элемента ~ 25 мол. %, дальнейшее же увеличение приводит к уменьшению σ . Увеличение σ с ростом концентрации легирующей добавки в твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x^{\text{III}}\text{F}_{2+x}$ носит экспоненциальный характер, в то же время предэкспоненциальный множитель в выражении (1.3) практически не зависит от концентрации допанта. Все это позволяет использовать кластерную модель для объяснения механизма ионопереноса в данной системе. Кластерообразование в легированных кристаллах фторидов со структурой флюорита является существенным даже при низких уровнях легирования примесными ионами трехвалентных металлов MF_3 [151]. Стоит отметить, что в рассматриваемой системе твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x^{\text{m}}\text{F}_{2+x}$

демонстрируют большие значения электропроводности по сравнению с теми же составами $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Pr})_x\text{F}_{2+x}$. Сурьма(III) проявляет значительную склонность к комплексообразованию, что способствует образованию полиядерных комплексных фторантимонит-ионов, например, $[\text{Sb}_4\text{F}_{16}]^{4-}$ в соединениях $\text{M}^{\text{I}}\text{SbF}_4$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{K}, \text{Rb}$). Указанный фторантимонит-ион является прямым аналогом сжатого кластера [24]. По всей вероятности, абсолютное увеличение проводимости твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{F}_{2+x}$ по сравнению с $\text{Pb}_{1-x}(\text{Ce}, \text{Pr})_x\text{F}_{2+x}$ объясняется значительной релаксацией решетки фторида свинца(II) вблизи такого иона. Также примечательно, что присутствие указанных комплексных ионов приводит к резкому понижению температуры полиморфного превращения у α - β PbF_2 при введении во фторид свинца(II) уже небольшого количества трифторида сурьмы.

Для второй подсистемы, β - PbF_2 - $\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{In}$), области гомогенности значительно меньше по сравнению с предыдущей. Введение в β - PbF_2 ионов Sc^{3+} , Al^{3+} , In^{3+} и Ga^{3+} приводит к резкому уменьшению параметра решетки a , при этом в твердых растворах из рассмотренной выше подсистемы параметр a практически не изменяется. Максимальные значения электропроводности в этих системах достигают значительных величин уже при комнатной температуре. К примеру, для $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}(\text{In})_x\text{F}_{2+x}$ $\sigma_{300\text{K}} \approx 2 \cdot 10^{-4}$ См/см. Для примесных ионов малого радиуса, в области малых концентраций $\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3$ в β - PbF_2 характерно появление дипольных комплексов $[\text{M}^{3+} - \text{F}_i^-]$, обладающих тригональной симметрией. При увеличении содержания трифторида в β - PbF_2 происходит увеличение концентрации свободных носителей заряда междоузельных ионов фтора и уменьшение энthalпии подвижности, что приводит к значительному росту проводимости.

Третья группа подсистем, β - PbF_2 - $\text{M}^{\text{III}}\text{F}_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}$), обладает наименьшими значениями σ среди всех твердых растворов типа $\text{Pb}_{1-x}\text{M}_x^{\text{III}}\text{F}_{2+x}$. Для данной группы характерно образование дипольных комплексов, а в сильно нестехиометрических фазах – кластеров в совокупности с тригональными комплексами $[\text{M}^{3+} - \text{F}_i^-]$. Соединения из этой подсистемы изучены недостаточно

глубоко, более детальное рассмотрение механизма ионного переноса было бы возможно при использовании метода протяженной тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей EXAFS.

Таким образом, анализ литературных данных позволяет утверждать, что для многих концентрированных твердых растворов $Pb_{1-x}M_x^{III}F_{2+x}$ с высокими значениями электропроводности характерно наличие в составе преимущественно тригональных дипольных комплексов. Для этих систем успешно используется кластерная модель, хорошо описывающая их электрофизические свойства [24].

1.2.3. Соединения на основе SnF_2

Первые исследования структуры и способов получения SnF_2 , а также СИП на его основе связаны с именами D. Dénes, J. Donaldson, S. Vilminot, G. Perez [152–155]. Немного позднее в этот список включились С.В. Чернов, И.В. Мурин, Н.И. Сорокин, В.М. Бузник [156–158]. Импедансным исследованиям СИП на основе дифторида олова посвящен цикл работ М. Ahmad, К. Yamada, L.N. Patro с сотрудниками [159–162].

Комплексные фториды многих редких металлов интересны как по своей структуре и свойствам, так и в качестве материалов для развития многих направлений новой техники. К примеру, фторцирконаты щелочных и редкоземельных элементов могут использоваться в качестве компонентов нового поколения для волоконной оптики. Непосредственно дифторид олова, свинца и некоторые его твердые растворы ($Pb_{1-x}Sn_xF_2$ ($x \leq 0,7$), Li_xSn), а также , трифторид лантана используются при создании фторидных электродов в твердотельных химических сенсорах и источниках тока [102, 108, 122, 163, 164].

Особый интерес представляют комплексные соединения редких металлов и двухвалентного олова. Олово(II) имеет электронную конфигурацию $5s^2$ и три незаполненные $5p$ -орбитали, что указывает на принадлежность $Sn(II)$ к элементам с неподеленной электронной парой и связанной с этим спецификой таких элементов. Интерес к соединениям $Sn(II)$ в последнее время значительно вырос. На их основе получен один из лучших суперионных проводников по ионам фтора,

PbSnF_4 [157]. Отличительной особенностью олова служит то, что оно может образовывать соединения, входя в состав катиона или аниона, а также его широкий интервал жидкофазного состояния. Сложность использования двухвалентного олова в различных синтезах определяется его склонностью к процессам окисления и гидролиза в водных растворах [165].

Дифторид олова имеет три модификации: моноклинный $\alpha\text{-SnF}_2$ стабилен при комнатной температуре, при нагреве до 423 К переходит в тетрагональный $\gamma\text{-SnF}_2$, который стабилен в диапазоне 413–480 К, вплоть до температуры плавления ~ 480 К. В процессе охлаждения при 340 К происходит фазовый переход второго рода и структура $\gamma\text{-SnF}_2$ изменяется на метастабильную орторомбическую $\beta\text{-SnF}_2$, которая с течением времени переходит в $\alpha\text{-SnF}_2$. Причем остатки орторомбического $\beta\text{-SnF}_2$ могут наблюдаться даже после продолжительной выдержки. Скорость и температура переходов $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \beta$ в значительной степени зависят от чистоты синтезированного SnF_2 (в случае поликристаллов). Дифторид олова кристаллизуется в моноклинной сингонии, образуя решетку ионно-молекулярного типа [24, 152]. Подробно структура различных фаз SnF_2 рассмотрена в [156] и [166].

Для дифторида олова в бинарных системах $\text{SnF}_2\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{Ba}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$) характерно образование соединений MSnF_3 и в том числе с высокой ионной проводимостью, MSn_2F_5 . Поскольку соединения семейства MSnF_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$) обладают низкими значениями σ (до 10^{-5} См/см при 500 К), то они представляют существенно меньший практический интерес [24, 157].

Среди MSn_2F_5 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$) наибольшей электропроводностью обладают соединения $\text{K}[\text{Rb}, \text{Tl}]\text{Sn}_2\text{F}_5$. При этом, согласно литературным данным, электропроводность соединений NaSn_2F_5 ниже, чем соединений $\text{K}[\text{Rb}, \text{Tl}]\text{Sn}_2\text{F}_5$ [68]. Это связано с образованием ионов $[\text{Sn}_2\text{F}_5]^-$ в кристаллической решетке NaSn_2F_5 , так же как и в случае трифторстаннатов(II) [167]. По данным ЯМР ^1H , в процессе переноса заряда в соединении $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ принимают участие ионы NH_4^+ [168]. Стоит отметить, что для соединений пентафтордистаннатов(II) KSn_2F_5 и

RbSn_2F_5 термоиндуцированные фазовые переходы соответствуют изломам на зависимостях $\lg \sigma = f(1/T)$.

В работах [169–171] приведены данные об окружении и координатах атомов KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 и CsSn_2F_5 , по которым построены элементарные ячейки этих соединений. Структура пентафтордистаннатов(II) калия, рубидия и таллия является разупорядоченной по анионному мотиву, так как число кристаллографических позиций, которые могут быть заняты ионами фтора, по крайней мере в два раза превышает число самих ионов. Данные соединения изоструктурны и имеют сложную псевдогексагональную моноклинную структуру с углом $\beta = 90^\circ$ [24, 171]. В упомянутых работах достаточно подробно обсуждается структура соединений в системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$ ($M = \text{K, Rb, Cs, Tl, Ba, Na, NH}_4$) и динамика (диффузия) анионов фтора в различных температурных диапазонах. Показано, что для $\text{K[Rb]Sn}_2\text{F}_5$ наибольшей подвижностью обладают ионы фтора, имеющие более слабое взаимодействие в связи F–Sn, о чем свидетельствуют кристаллохимические данные и величины химических сдвигов. Кристаллы пентафтордистаннатов(II) K, Tl, Rb имеют специфический габитус, и рост кристаллов протекает в основном по направлениям $\{100\}$ и $\{010\}$, в результате чего образуются очень тонкие гексагональные пластинки. Такое строение обуславливает анизотропию ионного переноса, что подтверждается данными электропроводности: коэффициенты электропроводности перпендикулярно плоскости $\{010\}$ на порядок ниже проводимости в направлениях, параллельных $\{001\}$ [24, 170]. До сих пор для ряда пентафтордистаннатов(II) нет полностью достоверных структурных данных. Это не позволяет однозначно определить механизм ионного переноса в таких соединениях.

Фазовые переходы в соединениях KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 сопровождаются малыми величинами тепловых эффектов, что свидетельствует о тесной связи структур образующихся полиморфных модификаций. Подтверждением этому предположению служат отсутствие разрывов на кривых зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ в точках переходов, а также идентичность поведения времен спин-решеточной и

спин-спиновой релаксации. Во всем температурном диапазоне $\sigma(\text{RbSn}_2\text{F}_5) > \sigma(\text{KSn}_2\text{F}_5)$. Значения коэффициентов диффузии, полученные с использованием метода ЯМР ^{19}F , больше величин, рассчитанных по данным электропроводности. Сравнительный анализ коэффициентов диффузии, полученных методом ЯМР ^{19}F и рассчитанных из данных по электропроводности, показывает большее значение в случае ЯМР–спектроскопии. Это связано с тем фактом, что в величину коэффициентов, рассчитанных из импедансных спектров по соотношению Нернста–Эйнштейна, вносят вклад лишь те перемещения ионов, которые «активны» по направлению электрического поля – имеют отличный от нуля коэффициент корреляции. В случае же данных, полученных методом ЯМР, в коэффициент самодиффузии включена вся совокупность элементарных актов перемещения (в т.ч. реориентационные, вращательные) [24, 172].

Стоит отметить, что наряду с не выясненными до конца структурными особенностями некоторых пентафтордистаннатов в литературе отсутствуют данные о допировании либо «закалке» СИП данного типа соединений с целью увеличения значений электропроводности при комнатной температуре [157].

Твердый электролит PbSnF_4 . В ряду многокомпонентных фторидов на основе дифторида олова особое место занимает тетрафторстаннат(II) свинца. Это соединение кристаллизуется в бинарной системе $\text{SnF}_2\text{--PbF}_2$ и обладает наибольшей величиной электропроводности среди всех известных фторидных СИП ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ См/см уже при комнатной температуре). Кроме того, PbSnF_4 демонстрирует очень высокие значения диэлектрической проницаемости [173], что позволяет использовать данный материал в различных областях науки и техники [121, 174].

В связи со сложным полиморфизмом тетрафторстанната свинца данные относительно его термических и структурных характеристик в литературе расходятся [175, 176]. Общепринятым можно считать, что в интервале температур 293–640 К PbSnF_4 существует в пяти аллотропных модификациях, производных от структуры флюорита. В соответствии с работой [157] можно представить схему фазовых переходов следующим образом: $\alpha(\alpha')\text{-PbSnF}_4 \rightarrow \beta\text{-PbSnF}_4 \rightarrow \beta'\text{-PbSnF}_4 \rightarrow$

γ -PbSnF₄ → расплав. Следует отметить, что при температурах 273–313 К могут существовать две фазы: α' - и α -PbSnF₄. На основе анализа структурных особенностей α -PbSnF₄ можно предположить чередование слоев флюорита и элементов цепей из тетрамеров, аналогичных Sn₄F₈-тетрамерам в α -SnF₂ [157, 166].

Электрофизические свойства тетрафторстанната зависят от методов получения и способов обработки твердого электролита [177]. В одном случае может быть получена моноклинная α -фаза PbSnF₄ (синтез из растворов), в другом – орторомбическая (твердофазный синтез). Данное соединение, помимо осаждения из водных растворов [178], может быть получено из расплава [179] и в виде тонких монокристаллических пластин гидротермальным методом [180]. Стоит отметить, что использование ТЭЛ такого типа в химических источниках тока, оптоионных приборах, газоанализаторах, ионоселективных электродах предъявляет требования к получению тонкопленочных СИП, обладающих необходимыми электрофизическими свойствами и сравнительно простой технологией синтеза [85, 181, 182].

В стандартных условиях образуется тетрагональная форма β -PbSnF₄, стабильная при комнатной температуре. Интерес представляет как низкотемпературная $\alpha(\alpha')$ -PbSnF₄ модификация, так и β -PbSnF₄. Последняя относится к тетрагональной сингонии, пространственной группе $P4/nmm$. Элементарную ячейку β -PbSnF₄ можно рассматривать как тетрагональное искажение флюоритовой ячейки [157]. Причем соединения BaSnF₄ [183] и SrSnF₄, образующиеся в той же системе MSnF₄, изоструктурны β -PbSnF₄ [160]. По атомному строению β -PbSnF₄ представляет собой гетероструктуру, образующуюся при размещении тетрамеров Sn₄F₈ во флюоритовой решетке β -PbF₂, как показано в [184]. Слоевая структура PbSnF₄ предполагает анизотропию электропроводности [157].

Исследование соединений состава MSnF₄ (M = Pb, Sr, Ba) показало, что структуры построены из чередующихся слоев (MF)⁺ и (SnF)⁺, связанных слоев из ионов F⁻ [171, 185]. Показана высокая степень ионности связи Sn–F, отсюда следует, что величина вклада электронной составляющей в электропроводность

соединений незначительна [186]. Высокая ионная электропроводность твердых электролитов на основе фторида олова, таких как PbSnF_4 , KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , ставят эти соединения в ряд лучших ТЭЛ с униполярной проводимостью по ионам фтора [133, 157]. Большое количество исследований в данной области связано с изучением проводимости и локальной подвижности ионов фтора в PbSnF_4 , однако изучению влияния примесей фторидов щелочных металлов уделено недостаточно внимания. Между тем в недавней работе [187] отмечено благоприятное влияние MF в системе $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) – небольшого содержания фторида лития – на электропроводность системы $\text{PbSnF}_4\text{-LiF}$, обусловленное участием ионов Li^+ в переносе заряда.

1.2.4. Фторпроводящие стекла

Практическое применение кристаллических твердых тел с анионной проводимостью затруднено из-за сложности изготовления из них разнообразных деталей, используемых, например, в электрохимических устройствах. Стекла, по сравнению с кристаллами, обладают такими преимуществами, как простота синтеза, варьирование формы изготавливаемых деталей, химическая стабильность, невысокая чувствительность к примесям. В связи с этим, начиная с работы [188], установившей анионную проводимость в свинцово-силикатных стеклах, содержащих галогены, сотни ежегодных публикаций в этой области отражают неослабевающий интерес к данной проблеме [24, 133, 189].

Стеклами называют обычно все материалы неорганического или органического происхождения, получаемые путем переохлаждения расплава без кристаллизации. Они характеризуются набором свойств, отличающих их от жидкостей и кристаллических твердых тел. Так, вещества, находящиеся в стеклообразном состоянии, *не имеют дальнего порядка*, и им свойствен *температурный интервал размягчения*. Стеклообразные материалы обладают по сравнению с кристаллическими того же состава более высоким запасом энергии. После плавления кристаллического твердого тела области, характеризующиеся наличием ближнего порядка, продолжают существовать. Однако часто при

переходе в жидкое состояние происходят структурные изменения уже в первой координационной сфере. При растворении, а также при более высоких температурах, прежде всего в газовой фазе, в результате разложения образуются более мелкие структурные фрагменты. Дальний порядок исчезает уже при плавлении [190, 191].

Стеклообразные материалы можно получить из жидкого агрегатного состояния вещества или из газовой фазы в случае предотвращения кристаллизации. При этом более высокая свободная энергия расплава, раствора или газовой фазы частично сохраняется при затвердевании. В этом смысле говорят о замораживании структуры [192]. В то же время и кристаллические твердые тела при подводе энергии могут быть переведены в стеклообразное состояние, минуя жидкую и газовую фазы. Методы синтеза различных видов стекол подробно рассмотрены в [191–193].

Существует ряд оксидов B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , которые легко образуют стекла и называются стеклообразователями. Оксиды TeO_2 , SeO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 и V_2O_5 сами не стеклуются, однако образуют стекло при добавлении второго компонента. Комбинация разных стеклообразующих веществ, а также добавление одного или нескольких оксидных компонентов к стеклообразующей матрице позволяют получить большой набор стекол, имеющих практическое значение. В стеклообразующий расплав могут быть введены не только оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, но и практически все оксиды переходных металлов и элементов главных подгрупп периодической системы, а также сульфиды, хлориды и многие фториды.

В последние десятилетия возобновился интерес к неоксидным стеклам [8, 194]. Среди них хорошими анионными проводниками являются фторгалогенидные и фторидные стекла, благодаря чему они могут применяться в ионоселективных электродах, датчиках, электрохимических индикаторных устройствах, батареях [99, 104]. Фторцирконатные стекла, имеющие в своем составе щелочные ионы, в зависимости от концентрации последних могут выступать и как анионные, и как катионные проводники [195]. Это расширяет

область их применения, хотя величины электропроводности, типичные для фторидных стекол при комнатной температуре, как правило, невелики (10^{-9} – 10^{-6} См/см). Тем не менее при повышенных температурах такие системы демонстрируют достаточно высокие значения σ (10^{-3} См/см и выше). Стоит отметить, что во многих случаях процесс получения фторидных стекол существенно затруднен в связи с высокой склонностью их расплавов к кристаллизации. Поэтому при синтезе таких стекол необходимо использовать высокие скорости охлаждения [8, 196]. Стоит также отметить, что во фторидных стеклах, так же как и в других катион- и анионпроводящих стеклах, наблюдается «полищелочной эффект» (*mixed-alkali effect*), обсуждаемый в литературе [26, 29, 189]. Суть явления состоит в наличии выраженного минимума ионной проводимости твердого раствора с двумя видами подвижных катионов при некоторой промежуточной концентрации на фазовой диаграмме.

В последнее время в связи с поиском новых суперионных материалов большой интерес исследователей вызывает ряд анионпроводящих стекол, в частности систем, имеющих в своем составе высокоординационные полиэдры. Методами импедансной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса исследуется проводимость и локальная подвижность большого количества олово-, висмутфторцирконатных, оксифторниобатных систем [197–200]. Атомное строение фторидных стекол представляется в виде неупорядоченной трехмерной сетки, состоящей из полиэдров катионов-стеклообразователей, связанных вершинными мостиковыми анионами фтора. По большей части именно эти ионы фтора и ответственны за анионный транспорт. Стоит отметить, что высокая фторионная проводимость наблюдается в системах, где в качестве стеклообразователей выступают катионы с высокими координационными числами [189, 197, 201]. Однако к настоящему моменту конкретные атомные механизмы переноса заряда анионами фтора практически не изучены, в то время как большое количество работ связано с катион- и кислородпроводящими аморфными системами [26, 202, 203].

Разработка единой концепции теории стеклообразования стимулируется особенностями строения фторидных и галогенидных стекол, поскольку помимо объяснения способности к стеклообразованию ограниченного количества простых соединений необходимо также рассмотреть двойные и более сложные системы и объяснить расположение областей стеклообразования. Исходя из анализа литературных данных [24, 26, 189], можно указать на то, что фторионная электропроводность стекол определяется в основном энергией активации проводимости. Благоприятное воздействие на стеклообразование и электролитические свойства фторидных стекол оказывает ряд факторов [189]:

- наличие высококоординационных полиэдров катионов-стеклообразователей;
- высокое значение поляризуемости катионов;
- слабая энергия связи катион–фтор.

Таким образом, исследование фторидных стекол обладает существенно фундаментальной значимостью: одним из направлений является изучение ионной подвижности и ионного транспорта. Интерес к подобным исследованиям связан и с возможностью использования фторсодержащих стекол в качестве основы при получении функциональных материалов, в том числе, в качестве элементов памяти в вычислительной технике и хемотронике, компонентов оптоионных приборов, ионоселективных электродов, газоанализаторов (контроль утечек фтора). В связи с вышесказанным, несомненно, актуальной задачей является поиск новых составов многокомпонентных фторсодержащих соединений и изучение их свойств.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Синтез фторпроводящих твердых электролитов

Твердые электролиты на основе PbSnF_4 и SnF_2 . Твердофазный метод синтеза ТЭЛ является одним из наиболее распространенных. Известно, что наличие кислорода во фторидах ЩЗМ приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки и понижению плотности, а также ухудшает их электрофизические свойства [204]. Во избежание образования оксифторидных фаз в процессе пирогидролита при синтезе ТЭЛ на основе фторидов элементов II, III, IV групп периодической системы применяют активный и пассивный способы защиты. Активный способ представляет собой фторирование исходных компонентов: монофторидов, фторидов ЩЗМ, свинца(II) – при повышенных температурах для предотвращения пирогидролита. В связи с этим синтез образцов проводили в присутствии концентрированной плавиковой кислоты. Синтез SnF_2 проводился по методике [165]. Для легирования фторида олова брали соответствующие навески солей фторидов лития, натрия, калия, рубидия, цезия квалификации х.ч., предварительно высушенных в вакууме. Подготовка исследуемых составов осуществлялась в сухой камере, продуваемой азотом. Образцы тщательно перемалывали в вибрационной мельнице, далее нагревали в кварцевых / стеклоуглеродных ампулах в вакууме в течение 1 ч при температуре 260–280 °С.

Соединения в системе $\text{K}_{1-x}(\text{Cs}, \text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ получены Г.А. Федорищевой под руководством д.х.н., профессора Л.А. Земнуховой, заведующей лабораторией химии редких металлов ИХ ДВО РАН.

Стекла в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ получены Н.Н. Савченко, под руководством д.х.н. Л.Н. Игнатьевой, заведующей лабораторией фторидных материалов ИХ ДВО РАН.

Стекла в системе $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}$) и образцы в системах $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$, $\text{SnF}_2\text{--MF}$ получены в лаборатории оптических материалов под руководством д.х.н., профессора В.К. Гончарука. Образцы в системе $\text{PbSnF}_4\text{--}$

MF были получены путем твердофазной реакции в кварцевой пробирке при температуре 250–260 °С в вакууме в течение 30 мин. Для приготовления PbSnF_4 использовались PbF_2 и SnF_2 в соотношении 1:1. Дифторид олова синтезировался в стеклоглеродном стакане из оксида олова(II) и $\text{NH}_4\text{F}-\text{HF}$ в присутствии плавиковой кислоты и чистого олова. Получение соединений KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 (в том числе из раствора) было осуществлено в лаборатории оптических материалов Института химии ДВО РАН, под руководством д.х.н., профессора В.К. Гончарука.

2.2. Изучение структуры, электрофизических и физико-химических свойств твердых электролитов

2.2.1. Метод термического анализа

Метод применяется для наблюдений за свойствами образца в зависимости от времени или температуры в процессе его нагрева или охлаждения в контролируемой атмосфере. Одним из наиболее информативных вариантов термического анализа является дериватография, которая представляет собой сочетание дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализов. Сущность метода ДТА заключается в регистрации и изучении фазовых превращений, происходящих в исследуемом веществе в результате изменения его температуры, по сопровождаемым данным превращения тепловым эффектам. Метод ТГА отражает связь между температурой среды и массой образца. Применение ДТА–методов позволяет определять температуру и теплоту фазовых превращений, теплоемкость, кинетические параметры химических реакций.

В настоящей работе ДТА и ТГА материалов были выполнены на синхронном анализаторе DSC 204 F1 фирмы NETZSCH и STA 449 C фирмы NETZSCH и дериватографе Q–1500 (Венгрия) к.х.н. Е.Б. Меркуловым, сотрудником лаборатории оптических материалов Института химии ДВО РАН; часть исследований по термической устойчивости твердых электролитов выполнялась на термогравиметрическом / дифференциально-термическом анализаторе DTG–60H (Shimadzu, Япония) к.т.н. Д.В. Машталяром, сотрудником лаборатории нестационарных поверхностных процессов Института химии ДВО

РАН. Испытания проводились в атмосфере аргона/воздуха в платиновых тиглях в динамическом режиме.

2.2.2. Структурные исследования

ИК–спектры поглощения регистрировались на спектрометре IFS EQUINOX 55S (область $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$, точность регистрации волнового числа $0,5\text{ см}^{-1}$). Исследуемые образцы перетирались до мелкодисперсного состояния в агатовой ступке и запрессовывались в таблетки с KBr или в виде суспензии в вазелиновом масле наносились на подложки из KBr.

Спектры КР исследуемых образцов регистрировались на спектрографе TriVista 777 фирмы «Acton» в диапазоне от 15 до 1000 см^{-1} . Использовалась конфигурация рассеяния под углом 90° . Возбуждение спектров производилось излучением аргонового лазера (Spectra Physics), длина волны $\lambda = 4880$ и 5145 \AA , при мощности лазера 600 мВт. Точность определения положения полос была не хуже 2 см^{-1} . Спектры КР регистрировались с тонких стекольных пластинок и мелкодисперсных образцов для кристаллических объектов. Исследования методами ИК- и КР-спектроскопии проводились для стеклообразных систем $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$, $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$, а также для поликристаллических соединений в системе $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$.

Наличие кристаллических фаз во всех полученных образцах фиксировалось с помощью метода рентгенофазового анализа на дифрактометре SMART 1000 CCD и дифрактометре D8 ADVANCE (CuK_α -излучение). Последний предназначен для исследования поликристаллических, аморфных веществ и тонких пленок толщиной до $0,3\text{ мкм}$. В данной работе все структурные исследования методом РФА проводились сотрудниками лаборатории рентгеноструктурного анализа Института химии ДВО РАН под руководством к.х.н. А.В. Герасименко.

2.2.3. Исследование ионной подвижности методом ядерного магнитного резонанса

Выбор метода ЯМР для исследования динамических характеристик анионной и катионной подрешеток изучаемых объектов обусловлен

эффективностью спектроскопии ЯМР при изучении строения, фазовых переходов и ионной подвижности в неорганических материалах и системах с различным типом разупорядочения (топологическим, реориентационным, динамическим и т. д.). Используемый подход к исследованию функциональных свойств синтезированных веществ позволяет определить закономерности между строением, характером ионной подвижности, ионного транспорта и составом полученных кристаллических соединений, фторидных стекол и твердых растворов.

Спектры ЯМР ^{19}F записывались на спектрометрах Bruker AVANCE AV 300 (частота 282,404 МГц) в области температур $(150\text{--}500) \pm 2$ К. Химический сдвиг (δ в м.д.) измеряли относительно эталона C_6F_6 с точностью 1 м.д., а второй момент спектров ЯМР ^{19}F (S_2 в Гс^2) определяли с помощью оригинальной программы. Ширину линии (на половине высоты – ΔH) измеряли в кГц с ошибкой не более 1 %. Все ЯМР–исследования изучаемых в данной работе материалов, расчеты параметров ЯМР–спектров осуществлялись при сотрудничестве с д.х.н. В.Я. Кавуном, заведующим лабораторией химической радиоспектроскопии, а также с А.Б. Слободюком, научным сотрудником лаборатории химической радиоспектроскопии Института химии ДВО РАН.

2.3. Изучение ионной проводимости методом импедансной спектроскопии

Исследование твердых электролитов переменного тока методом проводилось с использованием двухэлектродной схемы с блокирующими электродами на современном высокотехнологичном исследовательском комплексе (рисунок 2.1–2.2) в диапазоне температур 300–470 К.

Комплекс по измерению импеданса включал в себя: анализатор частотного отклика (Impedance/Gain–Phase Analyzer SI 1260) – 1 и диэлектрический интерфейс (Solartron Dielectric Interface 1296, Англия) – 2; высокотемпературную печь (Lenton) с температурным контроллером (Eurotherm 2704) – 4.

На торцевые части прессованных из порошка таблеток толщиной $l = 0,3\text{--}2$ мм наносилась электропроводящая серебряная / углеродная краска DOTITE XC,

обеспечивающая контакт электрод / твердый электролит. Диаметр контактирующих с электродом и полностью покрываемых электропроводящей краской торцевых частей таблеток составил 13 мм, площадь поверхности соприкосновения электрод / твердый электролит, таким образом, была равна $s = 1/4\pi d^2 = 132,73 \text{ мм}^2$, где d – диаметр круглой таблетки.

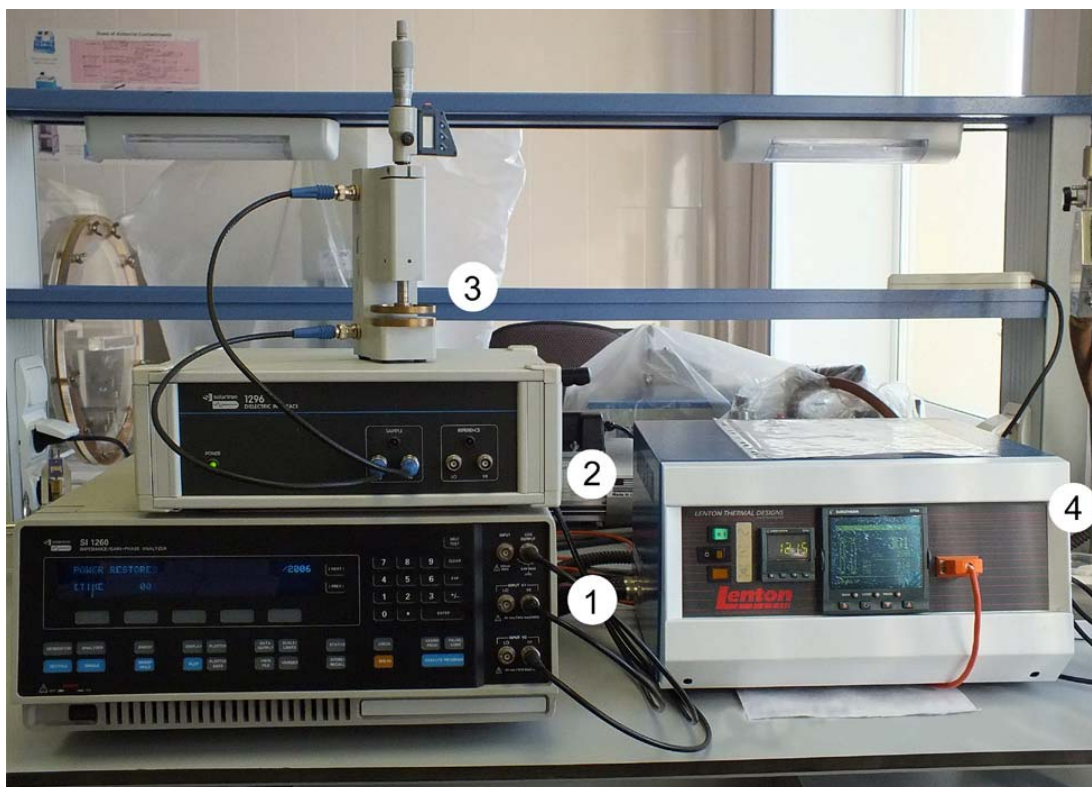


Рисунок 2.1 – Комплекс для исследования ионопроводящих свойств твердых электролитов в широком диапазоне температур

Для стеклообразных образцов площадь поверхности краски-электрода рассчитывалась путем фотографирования и последующей цифровой обработки с использованием программы ImageJ.

Нагрев и охлаждение исследуемых образцов производились в вакууме при 20–40 Па либо в атмосфере гелия. Высокотемпературные измерения выполнялись с использованием измерительной ячейки Norecs Probostat, низкотемпературные измерения импеданса проводились в криостате Cryostat Janis Research (рисунок 2.2 б) в потоке азота в диапазоне 80–300 К с использованием бронзовых электродов с напылением золота. Для части исследуемых в данной работе ТЭЛ

(поликристаллических соединений PbSnF_4 , RbSn_2F_5) были проведены импедансные измерения в диапазоне температур 80–300 К.

*а**б*

Рисунок 2.2 – Комплекс для исследования ионопроводящих свойств твердых электролитов в широком диапазоне температур: *а* – ячейка для высокотемпературных исследований материалов ProboStat™, Norecs (Норвегия), *б* – криостат SVT–200T Janis Research (США) для низкотемпературных исследований в диапазоне 80–300 К

Управление анализатором частотного отклика Solartron 1260 и задание условий эксперимента осуществлялось с помощью программы SMART; анализ

полученных экспериментальных спектров и моделирование методом эквивалентных электрических схем – с использованием программы Zview.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ SnF_2 и SbF_3

3.1. Соединения в системы SnF_2 –MF

Расчет собственной проводимости образцов в системе SnF_2 –MF при разных температурах производился по импедансным спектрам путем моделирования экспериментальных данных электрическими эквивалентными схемами. В качестве примера на рисунке 3.1 приведены импедансные спектры в комплексной плоскости (зависимость $Z'' - Z'$) и в виде диаграммы Боде ($\lg \sigma' - \lg f$) для образца $0,90\text{SnF}_2$ – $0,10\text{KF}$ при комнатной температуре. Анализ графиков показывает, что объемное сопротивление материала (R_1) можно регистрировать путем отсечки на высоких частотах, когда в координатах Найквиста происходит «перегиб», т. е. начинают сказываться электродные эффекты. При этом, как показано стрелкой на диаграмме Боде, значения величины собственной проводимости находятся на плато, которое сокращается, смещаясь в сторону высоких частот, с ростом температуры. С дальнейшим повышением частоты (1 МГц и выше) наблюдается рост удельной электрической проводимости σ , который объясняется взаимодействием ионов, переносчиков заряда, между собой (дисперсия проводимости). Такое поведение импедансных спектров типично для большинства ионных проводников, это явление получило название «универсального динамического отклика».

Таким образом, экспериментальные импедансные данные во всем частотном диапазоне могут быть описаны ЭЭС, представленной на рисунке 3.1. Моделирование спектров дает возможность выделить собственное сопротивление материала на фоне электродных эффектов в определенном диапазоне частот. Расчет собственной ионной проводимости материала проводился по формуле

$$\sigma = l / (R_1 \cdot s), \quad (3.1)$$

где l – толщина образца, а s – площадь контакта. Построение зависимости удельной проводимости материала от температуры в аррениусовских координатах

(уравнение 1.3) позволяет определить энергию активации диффузии носителей заряда.

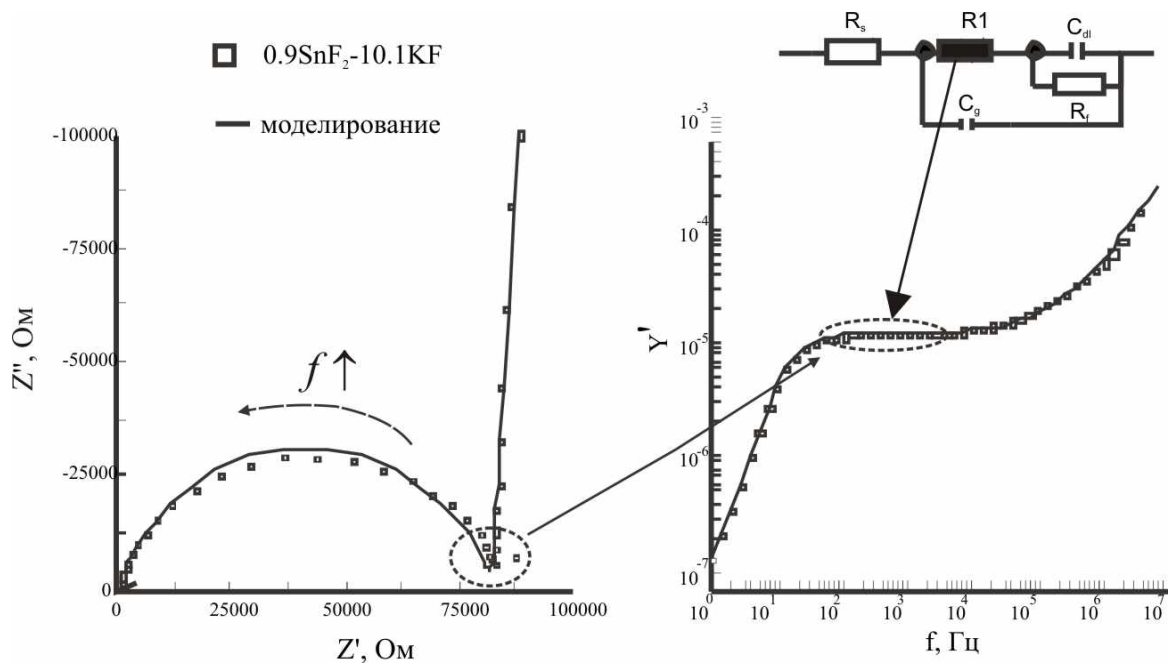


Рисунок 3.1 – Импедансный спектр образца $0,90\text{SnF}_2-0,10\text{KF}$ при комнатной температуре и описывающая его ЭЭС: C_g – геометрическая емкость образца, R_s – элемент, отвечающий за сопротивление подводящих проводов, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя на границе раздела твердый раствор / электрод и R_f – сопротивление переносу заряда

Как известно, перенос заряда в ионопроводящих материалах связан с дефектами решетки и внедряемыми ионами, образующими одну из подрешеток. Следовательно, любое изменение структуры материала, включая фазовые переходы, будет влиять на проводимость и на вид аррениусовской зависимости. На рисунке 3.2 представлены экспериментальные зависимости $\lg \sigma - 10^3/T$ для соединения SnF_2 .

Положение фазового перехода, наблюдаемого при температуре около 403 К, несколько отличается от данных, представленных в работе [157], что, вероятно, связано с предысторией подготовки образца. По углу наклона прямолинейных участков методом наименьших квадратов были определены величины энергии активации и предэкспоненциального множителя A (σ_0).

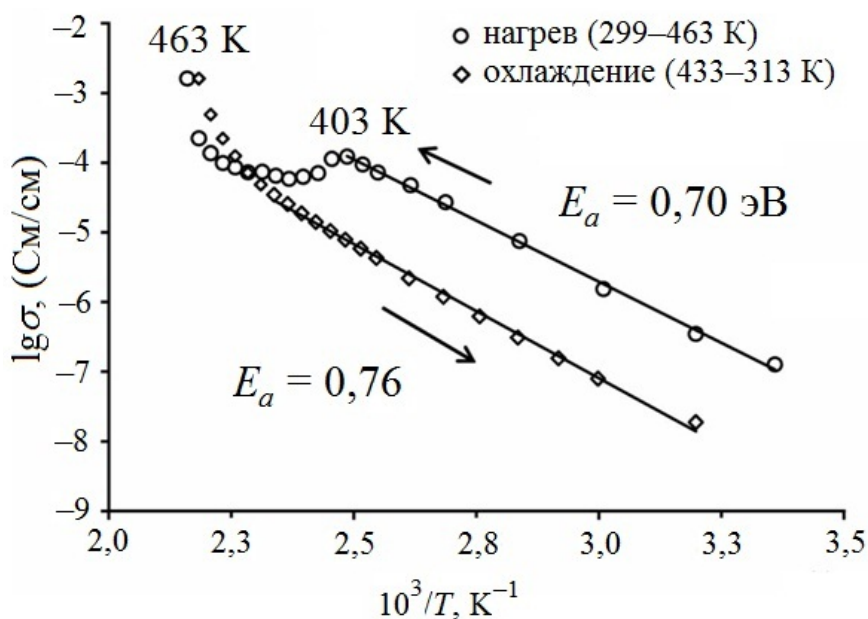


Рисунок 3.2 – Зависимость удельной электропроводности SnF_2 от температуры

Анализ аррениусовских зависимостей для исследуемой группы образцов позволяют проследить влияние фторидов MF ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) на процессы ионопереноса (рисунок 3.3).

Представленные результаты показывают, что допирование фторидами K, Rb и Cs в значительной степени сглаживает фазовый переход в таких образцах по сравнению с исходным дифторидом олова (рисунок 3.3).

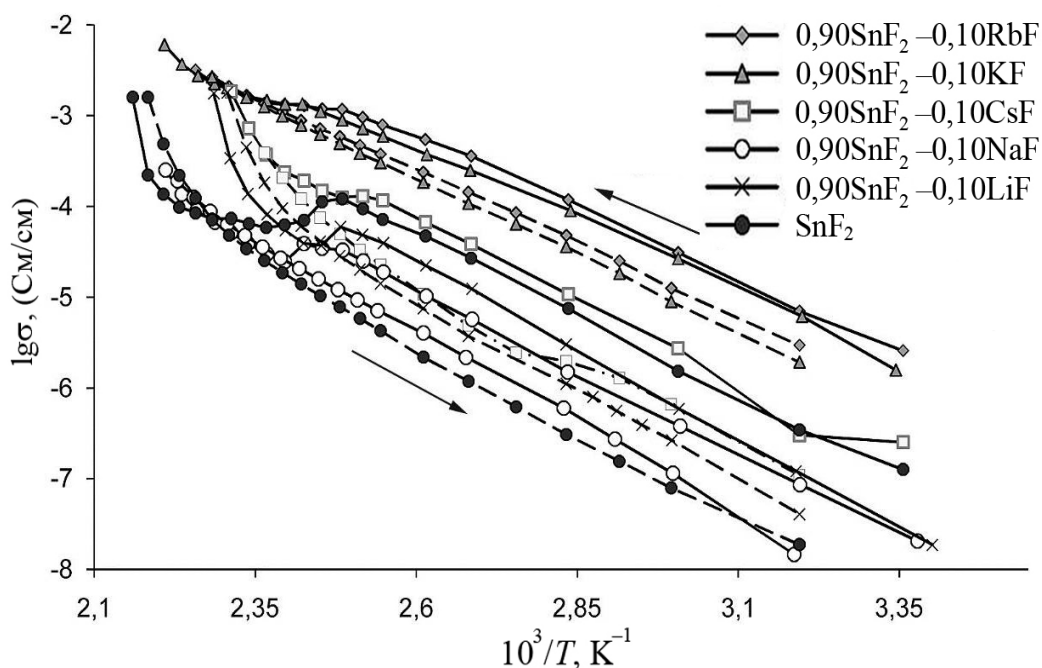


Рисунок 3.3 – Аррениусовские зависимости для образцов $0,9\text{SnF}_2-0,1\text{MF}$ ($M = \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Na}, \text{Li}$)

При этом по сравнению с SnF_2 повышается проводимость как на участках нагрева, так и на участках охлаждения образцов.

Анализ образцов, проведенный методом рентгенофазового анализа указал на образование фаз в процессе синтеза соединений $\text{SnF}_2\text{--MF}$ для соответствующих фторидов: KSn_2F_5 , CsSn_2F_5 , Cs_2SnF_6 и NaSn_2F_5 (рисунок 3.4). В системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$ ($M = \text{K}, \text{Na}, \text{Cs}, \text{Rb}$) образования твердых растворов не происходит [24, 157] – напротив, добавление фторидов калия, цезия и рубидия должно приводить к появлению суперионных фаз (KSn_2F_5 , CsSn_2F_5 , RbSn_2F_5) [24, 169–171]. Тот факт, что для малого количества вводимых фторидов калия и натрия в ряде случаев по данным РФА не было зафиксировано образования высокопроводящих фаз KSn_2F_5 , NaSn_2F_5 говорит о низком пороге обнаружения фаз, что является характерным при проведении рентгенофазового анализа поликристаллических образцов. В то же время, на рентгенограммах проявлялись отдельные составляющие SnF_2 и вводимой добавки MF ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) с различными модификациями дифторида олова.

Из рассчитанных данных (таблица 3.1) следует, что наибольшую проводимость имеют образцы с примесью рубидия ($\sigma = 6,3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 453 К). Во всех случаях, кроме допирования фторидом натрия, наблюдался рост проводимости по сравнению с $\gamma\text{-SnF}_2$ (твердые электролиты с примесью CsF , LiF) или же со всеми тремя модификациями SnF_2 . Наименьшее влияние на электропроводность образцов в системе $\text{SnF}_2\text{--MF}$ имела примесь фторида натрия, хотя данные РФА показали наличие фазы NaSn_2F_5 в образце $0,95\text{SnF}_2\text{--}0,05\text{NaF}$. Наибольшее влияние на проводимость и вид аррениусовских зависимостей оказало включение в системы RbF и KF , уменьшая гистерезис кривой нагрев–охлаждение, смещая фазовый переход в высокотемпературную область и в целом повышая общую проводимость материала.

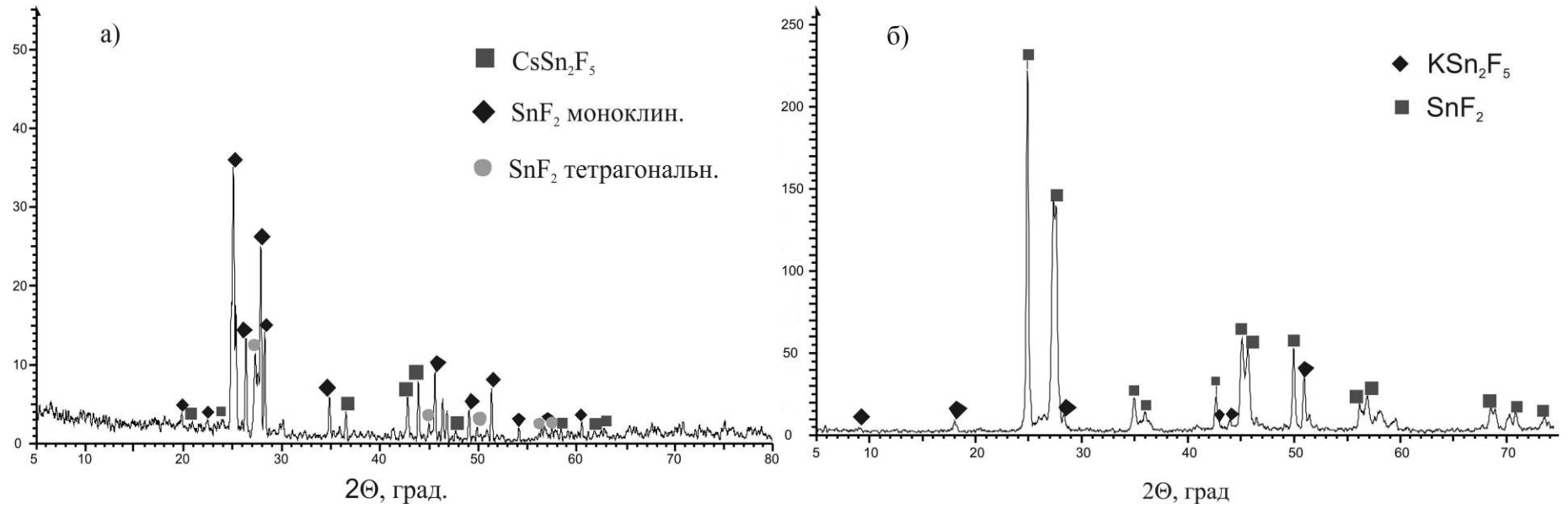


Рисунок 3.4 – Рентгенофазовые диаграммы образцов $0,93\text{SnF}_2-0,07\text{CsF}$ (а) и $0,95\text{SnF}_2-0,05\text{KF}$ (б)

Таблица 3.1 – Состав образцов и данные, полученные после обработки импедансных спектров

Образец	Фазовый состав	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T, К)
0,95SnF ₂ –0,05CsF	Cs ₂ SnF ₆ , SnF ₂ : моноклин., орторомб.	296–393 398–313	0,697±0,006	13,6±0,3	1,32·10 ⁻⁷ (296) 1,09·10 ⁻⁴ (393) 2,08·10 ⁻² (442)
0,93SnF ₂ –0,07CsF	CsSn ₂ F ₅ , SnF ₂ : моноклин., тетрагон.	309–398 398–313	0,714±0,005 0,79±0,02	13,6±0,2 15,3±0,2	2,25·10 ⁻⁷ (309) 7,21·10 ⁻⁵ (393) 3,54·10 ⁻³ (438)
0,90SnF ₂ –0,10CsF	CsSn ₂ F ₅ , Cs ₂ SnF ₆ , SnF ₂ : моноклин.	298–398 413–313	0,758±0,003 0,74±0,04	13,4±0,5 13,6±0,4	2,52·10 ⁻⁷ (296) 1,86·10 ⁻³ (433)
0,95SnF ₂ –0,05RbF	SnF ₂ : моноклин., орторомб.	298–403 438–448	0,690±0,005 4,8±0,5	13,1±0,3 ~54±5	1,62·10 ⁻⁷ (298) 1,52·10 ⁻⁴ (403) 6,31·10 ⁻² (453)
0,93SnF ₂ –0,07RbF	SnF ₂ : моноклин., орторомб.	298–403 428–313	0,66±0,01 0,71±0,01	12,3±0,4 12,8±0,4	3,97·10 ⁻⁷ (298) 2,51·10 ⁻⁴ (403) 9,08·10 ⁻⁴ (443)
0,90SnF ₂ –0,10RbF	SnF ₂ : моноклин., орторомб.	298–403 438–313	0,62±0,01 0,628±0,004	11,0±0,4 10,2±0,2	2,58·10 ⁻⁶ (296) 3,19·10 ⁻³ (443)
0,95SnF ₂ –0,05KF	KSn ₂ F ₅ , SnF ₂ : орторомб.	298–438 434–313	0,593±0,005 0,76±0,01	10,5±0,3 12,2±0,2	5,70·10 ⁻⁷ (298) 1,03·10 ⁻³ (438)

Окончание таблицы 3.1

Образец	Фазовый состав	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T, К)
0,95SnF ₂ -0,05KF	KSn ₂ F ₅ , SnF ₂ : орторомб.	298-438	0,59±0,01	10,5±0,3	5,70·10 ⁻⁷ (298)
		434-313	0,76±0,01	12,2±0,2	1,03·10 ⁻³ (438) 2,02·10 ⁻² (463)
0,97SnF ₂ -0,03KF	SnF ₂ : моноклин., орторомб.	298-403	0,618±0,003	11,5±0,3	7,46·10 ⁻⁷ (298) 3,76·10 ⁻⁴ (403) 2,37·10 ⁻² (463)
0,9SnF ₂ -0,1KF	SnF ₂ : моноклин., орторомб.	299-413	0,61±0,01	10,8±0,4	1,58·10 ⁻⁶ (299)
		443-313	0,67±0,01	10,8±0,2	1,35·10 ⁻³ (413) 6,05·10 ⁻³ (453)
0,95SnF ₂ -0,05NaF	NaSn ₂ F ₅ , SnF ₂ : орторомб., тетрагон.	313-413	0,83±0,01	15,42±0,17	7,87·10 ⁻⁹ (296)
		448-313	0,76±0,01	13,3±0,2	4,18·10 ⁻⁵ (413) 2,62·10 ⁻⁴ (453)
0,93SnF ₂ -0,07NaF	SnF ₂ : орторомб., тетрагон.	299-408	0,770±0,006	14,9±0,3	1,87·10 ⁻⁸ (299)
		428-313	0,740±0,005	13,5±0,2	4,73·10 ⁻⁵ (408) 4,05·10 ⁻⁴ (453)
0,90SnF ₂ -0,10LiF	SnF ₂ : моноклин., орторомб.	294-408	0,70±0,01	14,1±0,3	2,40·10 ⁻⁸ (294) 5,28·10 ⁻⁵ (408) 1,50·10 ⁻³ (443)
SnF ₂	SnF ₂ : моноклин.	298-403	0,697±0,011	13,4±0,3	1,27·10 ⁻⁷ (298)
		433-313	0,77±0,01	14,3±0,1	1,60·10 ⁻³ (463)

В литературе упоминается еще об одной высокопроводящей фазе, RbSn_2F_5 [157, 170], однако в системе $(1-x)\text{SnF}_2-x\text{RbF}$ при всех $x = 0,05-0,1$ методом РФА ее наличие не удалось зафиксировать. При этом образцы $(1-x)\text{SnF}_2-x\text{RbF}$ показали наименьшее удельное сопротивление и невысокие энергии активации. Минимальная величина $E_a = 0,59$ эВ, на 0,1 эВ меньше по сравнению с чистым SnF_2 , была зафиксирована у образца $0,95\text{SnF}_2-0,05\text{KF}$ (см. таблицу 3.1). По всей видимости, свою роль здесь сыграло образование соединения KSn_2F_5 – высокопроводящей фазы, появившейся в образце с фторидом калия.

Можно указать на то, что наложение двух эффектов – образование новых фаз и размер радиуса вводимого катиона M^+ – не позволяет однозначно определить причину повышения проводимости. В случаях, когда образования фаз не наблюдается методом РФА (см. таблицу 3.1), можно говорить лишь о влиянии размера и степени поляризуемости введенного катиона на общую проводимость. Анализ графиков и расчетных данных свидетельствует о том, что наибольшей проводимостью в ряду материалов на основе дифторида олова во всем диапазоне исследуемых температур обладают твердые электролиты с RbF . Во всех случаях наблюдается гистерезис кривых нагрева и охлаждения, связанный с температурными фазовыми переходами фторида олова, что подтверждается литературными данными [152]. По данным рентгенофазового анализа, при разной концентрации примесных элементов появляются новые фазы, что в ряде случаев обуславливает изменение поведения проводимости с изменениями температуры. Взаимодополняющие методы исследования позволили предложить гипотезу, объясняющую экспериментальные результаты. Повышение проводимости связано с увеличением размера радиуса катиона M^+ , входящего в состав добавки MF вводимой в систему на основе дифторида олова, что приводит к образованию новых фаз смешанных фторидов в зависимости от внедряемого иона: KSn_2F_5 , CsSn_2F_5 или Cs_2SnF_6 .

На основе представленных результатов можно сделать заключение о том, что образцы, полученные в системе в системе SnF_2-MF ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) обладают высокой ионной проводимостью и являются перспективными для

дальнейшего изучения с целью достижения еще более высоких значений проводимости и раскрытия ее механизма [205].

3.2. Соединения в системе $\text{KF}-[\text{Cs}, \text{NH}_4]\text{F}-\text{SbF}_3-\text{H}_2\text{O}$

3.2.1. Соединения в системе $\text{KF}-\text{CsF}-\text{SbF}_3$

Ионная подвижность и электрофизические свойства фторантимонатов(III) состава MSbF_4 , MSb_2F_7 , ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) и др. достаточно хорошо изучены [24, 206]. Однако в последние годы появился значительный интерес к исследованию соединений сурьмы(III) со смешанной катионной подрешеткой [133, 207]. С целью поиска среди них соединений с высокой ионной проводимостью, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы. Интерес вызывают соединения фторантимонатов(III) $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$. Структура KSbF_4 имеет сложное строение, характерной особенностью которого является присутствие двух кристаллографически независимых атомов калия [207]. По данным [208], при нагреве соединение KSbF_4 претерпевает фазовые переходы (рисунок 3.5). Состав полученных образцов в этой системе приведен в таблице 3.2. Для сравнения в таблице 3.3 приведен состав образцов в системе $\text{KF}-\text{NH}_4\text{F}-\text{SbF}_3-\text{H}_2\text{O}$, подробно изученный в работе [209].

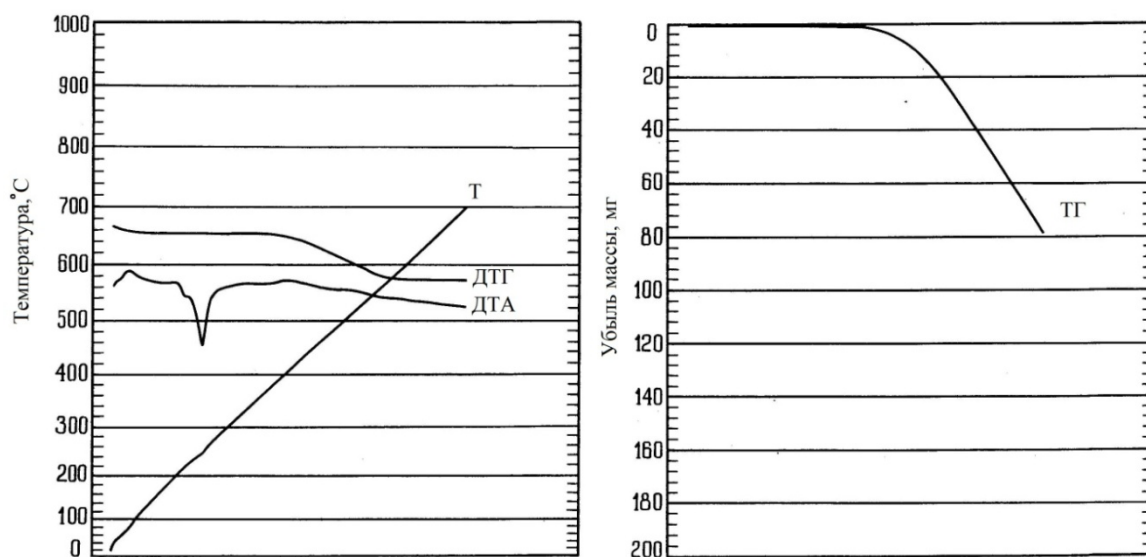


Рис. 3.5 – Дериватограмма соединения KSbF_4 [208]

Состав и параметры выделенных при упаривании растворов кристаллических фаз (таблицы 3.2, 3.3) устанавливали методами химического,

рентгенофазового, ИК-, $^{121}, ^{123}\text{Sb}$ ЯКР-спектроскопического анализов [206], которые сравнивали с характеристиками индивидуальных соединений KSbF_4 и CsSbF_4 .

Таблица 3.2 – Состав твердого продукта $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$ в зависимости от мольного соотношения катионов K^+ и Cs^+ в растворе в системе $\text{KF}-\text{CsF}-\text{SbF}_3-\text{H}_2\text{O}$

Номер образца	x в раств.	Состав, обнаружено / вычислено, %			Состав твердой фазы
		[Sb]	[K]	[Cs]	
I	0	51,8/51,40	16,4/16,51	0	KSbF_4
III	0,2	49,9/49,82	14,0/14,72	5,1/4,35	$\text{K}_{0,92}\text{Cs}_{0,08}\text{SbF}_4$
IV	0,4	47,5/47,63	12,0/12,24	9,8/10,4	$\text{K}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{SbF}_4$
V	0,5	44,9/44,83	8,1/9,07	19,7/18,11	$\text{K}_{0,63}\text{Cs}_{0,37}\text{SbF}_4$
VI	0,6	42,8/42,76	7,3/6,73	22,9/23,81	$\text{K}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{SbF}_4$
VII	0,7	39,8/39,87	3,5/3,46	31,2/31,77	$\text{K}_{0,27}\text{Cs}_{0,73}\text{SbF}_4$
II	1	36,8/36,82	0	39,5/40,19	CsSbF_4

Таблица 3.3 – Состав твердого продукта $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ в зависимости от мольного отношения $\text{KF}:\text{NH}_4\text{F}$ в растворе в системе $\text{KF}-\text{NH}_4\text{F}-\text{SbF}_3$ и температуры фазовых переходов ($T_{\text{фп}}$) в кристаллических фазах 1–3 [209]

Номер образца	$\text{KF}:\text{NH}_4\text{F}$ в растворе	Sb, обнаружено / вычислено, %	Состав твердой фазы	$T_{\text{фп}}$, К
1	1:0	51,3 / 51,40	KSbF_4	483
2	0,7:0,3	51,6 / 51,63	$\text{K}_{0,95}(\text{NH}_4)_{0,05}\text{SbF}_4$	465
3	0,6:0,4	52,1 / 52,10	$\text{K}_{0,85}(\text{NH}_4)_{0,15}\text{SbF}_4$	465

Исследования ионной проводимости. Электропроводящие свойства соединений в системе $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$ исследовались на примере образцов I, III и IV. Типичные импедансные спектры образца $\text{K}_{0,92}\text{Cs}_{0,08}\text{SbF}_4$ (рисунок 3.6) представлены в высокочастотной области спектра полуокружностью, характеризующей собственную проводимость образца, а в низкочастотной –

дугой, обусловленной наличием двойного электрического слоя на границе раздела электрод / ионный проводник.

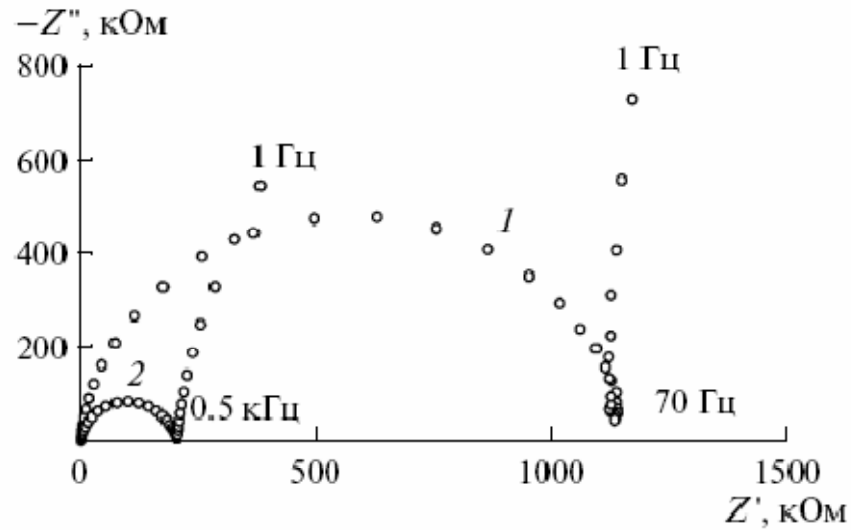


Рисунок 3.6 – Импедансный спектр $K_{0,92}Cs_{0,08}SbF_4$ при разных температурах: 1 – 343 К, 2 – 363 К

По значениям сопротивления R , соответствующего диаметру полуокружности, была рассчитана удельная электрическая проводимость образца с учетом его геометрических размеров по формуле (3.1). Для исследуемых образцов $K_{1-x}Cs_xSbF_4$ характерно наличие нескольких фазовых переходов в температурном диапазоне 299–483 К [207, 208], которые фиксируются на аррениусовской зависимости (рисунок 3.7) изменения угла наклона проводимости от обратной температуры. Причем проводимость соединений $K_{0,92}Cs_{0,08}SbF_4$ и $KSbF_4$ в исследуемом температурном диапазоне изменяется практически на 8 порядков (от 10^{-10} при 299 К до 10^{-2} См/см при 483 К).

После нагрева исследуемых образцов до максимальной температуры (473–483 К) высокотемпературные фазы, образовавшиеся в результате необратимых фазовых переходов, стабилизируются при охлаждении (стабильность фаз сохраняется при нормальных условиях неопределенно долгое время, повторные измерения электропроводности проводились по истечении двух месяцев), что приводит к существенному возрастанию их проводимости при комнатной температуре. Разница в величине проводимости при одной и той же температуре

для исходных образцов и претерпевших цикл нагрев–охлаждение составляет более чем четыре порядка (например, $3,4 \cdot 10^{-9}$ и $4,7 \cdot 10^{-5}$ См/см для III при 303 К). При этом для указанного образца III энергия активации ионной проводимости на участке охлаждения образца имеет довольно низкие значения (0,5–0,6 эВ).

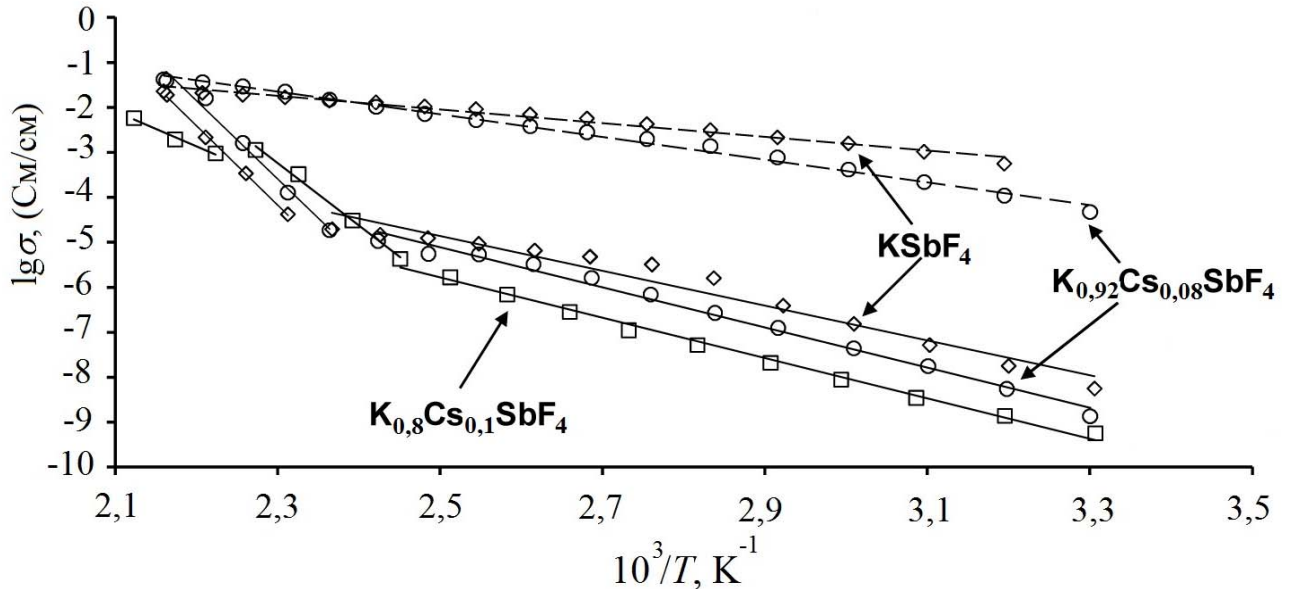


Рисунок 3.7 – Аррениусовские зависимости для образцов в системе $K_{1-x}Cs_xSbF_4$. Сплошной линией обозначен нагрев образцов, пунктиром – охлаждение; прямолинейные участки кривых описаны методом наименьших квадратов для получения расчетных параметров

Следовательно, наблюдаемые фазовые переходы, при которых образуются β -модификации с диффузионной подвижностью ионов фтора выше комнатных температур, являются фазовыми переходами в суперионное состояние. Из электрофизических данных, полученных в процессе обработки экспериментальных импедансных спектров (таблица 3.4), можно сделать заключение, что внедрение ионов цезия в кристаллическую решетку сложным образом сказывается на значении энергии активации E_a по сравнению с ее изменением для $KSbF_4$. Для данных соединений в одном температурном диапазоне происходит увеличение энергии активации, в другом – уменьшение. В целом это свидетельствует об усложнении энергетического рельефа

потенциальных барьеров для ионпереноса с ростом температуры, что, вероятнее всего, обусловлено изменением кристаллической структуры материала.

Таблица 3.4 – Электрофизические характеристики исследованных образцов в системе $K_{1-x}Cs_xSbF_4$

Образец	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(\sigma T)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T , К)
I KSbF ₄	303–423	$0,77 \pm 0,04$	$20,7 \pm 0,3$	$8,8 \cdot 10^{-9}$ (299)
	433–463	$3,50 \pm 0,10$	$40,4 \pm 0,8$	$1,6 \cdot 10^{-6}$ (353)
	463–313	$0,30 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,3$	$2,0 \cdot 10^{-5}$ (423) $1,9 \cdot 10^{-2}$ (463)
III $K_{0,92}Cs_{0,08}SbF_4$	303–393	$0,95 \pm 0,16$	$18,6 \pm 0,6$	$2,1 \cdot 10^{-9}$ (299)
	423–463	$3,1 \pm 0,3$	$40,1 \pm 3,2$	$3,2 \cdot 10^{-7}$ (353)
	463–313	$0,50 \pm 0,01$	$7,1 \pm 0,3$	$1,4 \cdot 10^{-5}$ (423) $3,9 \cdot 10^{-2}$ (463)
IV $K_{0,8}Cs_{0,2}SbF_4$	303–408	$0,89 \pm 0,02$	$18,1 \pm 0,3$	$3,4 \cdot 10^{-10}$ (296)
	408–440	$2,74 \pm 0,15$	~35	$2,7 \cdot 10^{-7}$ (353)
	450–483	$2,1 \pm 0,3$	~23	$1,9 \cdot 10^{-5}$ (423) $2,1 \cdot 10^{-3}$ (463)

При этом наблюдается следующая закономерность: внедрение незначительного количества Cs ($x < 0,1$) положительно сказывается на проводимости при максимальных температурах ($\sigma = 3,9 \cdot 10^{-2}$ и $1,9 \cdot 10^{-2}$ См/см при 463 К для образца с $x = 0,08$ и KSbF₄, соответственно), тогда как для образца с $x = 0,2$ проводимость составила $2,0 \cdot 10^{-3}$ См/см при тех же условиях. На первый взгляд, увеличение содержания Cs в составе образца приводит к уменьшению общей электропроводности системы. Одновременно с этим происходит усложнение потенциального рельефа, что отражается в появлении дополнительных изломов на аррениусовских зависимостях. Окончательный вывод о влиянии концентрации Cs на электропроводность образцов $K_{1-x}Cs_xSbF_4$

можно сделать после исследования электрофизических свойств образцов с $x > 0,4$ (с учетом данных ЯМР).

Исследование ионной подвижности методом ЯМР. С помощью методов ЯМР и импедансной спектроскопии проведены исследования физико-химических свойств фтороантимонатов(III) $K_{1-x}Cs_xSbF_4$, полученных в системе $KF-Cs,F-SbF_3-H_2O$, с целью изучения характера динамических процессов (ионной подвижности, фазовых переходов, ионного транспорта) в кристаллических фазах, образующихся в результате изоморфного замещения катионов K^+ катионами Cs^+ в суперионном проводнике $KSbF_4$.

$KSbF_4$ (I). Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F образца I в диапазоне $150 \rightarrow 500 \rightarrow 150 \rightarrow 300$ К (рисунок 3.8) обусловлена изменением характера фторионной подвижности в $KSbF_4$ при вариациях температуры, одна из причин которого связана с необратимым фазовым переходом ($T \approx 463$ К – данные термогравиметрии) и образованием β - $KSbF_4$. Образовавшаяся β -модификация принадлежит к кубической сингонии и имеет искаженную структуру типа флюорита, в которой атомы калия и сурьмы образуют разупорядоченную подрешетку. При этом атомы фтора занимают в структуре этой фазы не только тетраэдрические позиции, но и октаэдрические. Данное обстоятельство способствует развитию трансляционной диффузии ионов фтора, о чем свидетельствуют параметры спектров ЯМР ^{19}F выше 480 К: $\delta \approx 100$ м.д., $S_2 \leq 0,05$ Гс² и $\Delta H \approx 2$ кГц. Изменение вида ионной подвижности происходит по схеме: жесткая решетка (ниже 300 К) \rightarrow реориентации тетрамерных анионов $[Sb_4F_{16}]_4^-$ ($\sim 320-460$ К) \rightarrow трансляционная диффузия ионов фтора в β - $KSbF_4$ ($465 \rightarrow 500 \rightarrow 270$ К) \rightarrow переход к реориентациям ($\sim 260 \rightarrow 220$ К) с последующим переходом к жесткой решетке β - $KSbF_4$ (ниже 200 К). Нагревание образца от 150 до 300 К приводит к обратной последовательности в смене типа ионной подвижности, и при 300 К, судя по значениям параметров спектра ЯМР ^{19}F и данным по электропроводности, доминирующим видом ионных движений в соединении β - $KSbF_4$ является диффузия ионов фтора.

CsSbF₄ (II). Выше 380 К трансформация спектра ЯМР ¹⁹F связана с регистрацией «узкой» линии ($\delta \approx 110$ м.д., ширина $\Delta H \approx 5,5$ кГц, 400 К) (рисунок 3.5), что свидетельствует о появлении (ниже 380 К) реориентационных движений фторсодержащих группировок. В диапазоне 460–480 К асимметричный спектр ЯМР трансформируется в узкую и широкую компоненты, различающиеся δ .

При температуре 500 К спектр ЯМР ¹⁹F CsSbF₄ состоит из практически одиночной линии, значения параметров которой ($\delta = 110$ м.д., $\Delta H \approx 4$ кГц и $S_2 \approx 1 \text{ Гс}^2$) с учетом строения и электрофизических данных [207] свидетельствуют о наличии двух видов движений во фторидной подрешетке: изотропных реориентаций полиэдров сурьмы SbF₅ и диффузии ионов фтора.

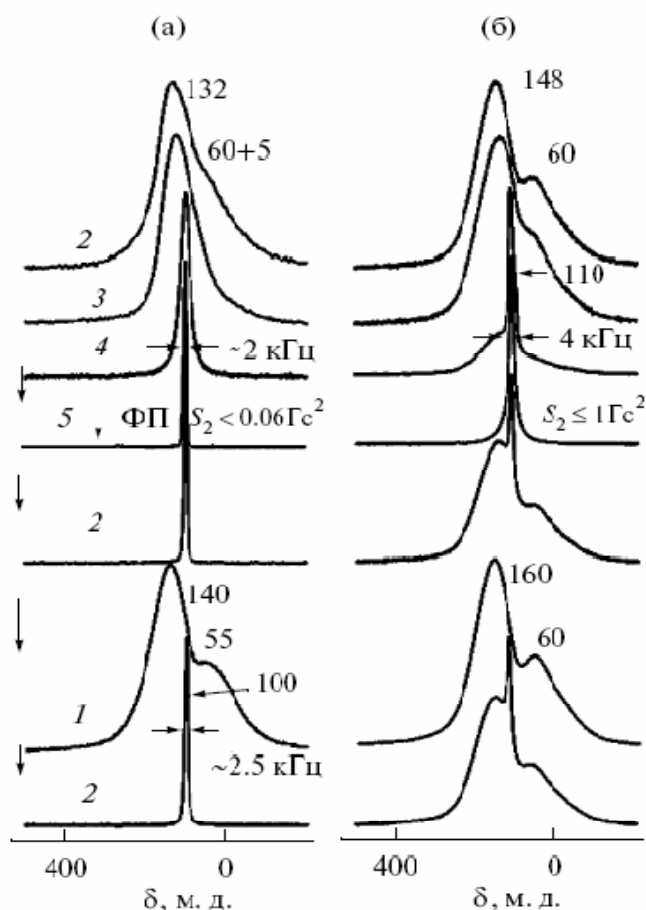


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость формы спектров ЯМР ¹⁹F соединений KСbF₄ (а) и CsSbF₄ (б) при различной температуре, К: 1 – 150, 2 – 300, 3 – 350, 4 – 440, 5 – 500. Числа у кривых – значения δ

При охлаждении (500→300 К) трансформация спектра ЯМР ¹⁹F CsSbF₄ происходит в обратном порядке, и при 300 К спектр ЯМР ¹⁹F охлажденного

образца практически совпадает со спектром исходного CsSbF_4 при 300 К (рисунок 3.8), за исключением присутствия узкого сигнала ($\delta = 110$ м.д. и $\Delta H \approx 3,7$ кГц), который занимает примерно 5 % площади всего спектра. В диапазоне 200–150 К этот сигнал исчезает, и спектр соответствует исходному спектру образца **II** при 150 К (до нагрева до 500 К). Однако узкая линия с $\delta = 110$ м.д. вновь появляется при нагреве образца от 150 до 300 К (рисунок 3.8). Можно предположить, что после нагревания **II** до 500 К (близкой к температуре плавления 518 К) частично образуется некая β -фаза с высокой подвижностью ионов фтора, которая сохраняется при охлаждении образца (представляющего теперь смесь исходной фазы и небольшой части β -фазы) вплоть до 250 К.

Соединения переменного состава $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$ ($0,05 \leq x \leq 0,7$). Установлено (данные РФА и ЯКР $^{121,123}\text{Sb}$ [206]), что строение соединений переменного состава с $x < 0,2$ и KSbF_4 одинаково. Однако уже для образца $\text{K}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{SbF}_4$ (**IV**) интенсивность сигналов ЯКР ($T = 77$ К) значительно уменьшается, хотя по положению линий в спектре структура этой фазы близка структуре KSbF_4 . По данным термогравиметрии, максимум эндоэффекта, отвечающего фазовому переходу, для образцов с $x \leq 0,1$ располагается при 463 К (как и для **I**), но начало этого эндоэффекта смещается в область более низких температур по мере увеличения x . При этом происходит усложнение формы эндоэффекта. В частности, на кривой ДТА для образца с $x = 0,1$ отмечаются три перекрывающихся эндоэффекта с максимумами при 433–435, 449–451 и 461–463 К, что может являться следствием неоднородности исследуемой фазы. Характер неоднородности может быть связан как с присутствием в образце близких по составу фаз, так и с локальной неоднородностью в заселенности катионных позиций.

Для образца $\text{K}_{0,92}\text{Cs}_{0,08}\text{SbF}_4$ (**III**) трансформация спектра ЯМР ^{19}F аналогична описанной для **I**. Но при этом наблюдается более сильное сужение спектра в области 400–460 К (5,3 и 3,5 кГц для **I** и **III**, соответственно, при $T = 460$ К), что может свидетельствовать о снижении температурного порога, с которого начинаются локальные движения фторсодержащих группировок. После ФП

параметры спектра ЯМР в диапазоне 500→350 К остаются практически неизменными ($S_2 \leq 0,05 \text{ Гс}^2$, $\Delta H \approx 2 \text{ кГц}$) и с учетом данных по проводимости свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии ионов фтора в β -фазе **III**. Ниже 350 К линия начинает уширяться, что связано с появлением реориентаций во фторидной подрешетке. Заметная трансформация спектра ЯМР ниже 220 К обусловлена переходом к жесткой решетке. При нагревании образца **III** (150→300 К) спектр ЯМР ^{19}F трансформируется в узкую слабо асимметричную линию ($S_2 \leq 0,15 \text{ Гс}^2$, $\Delta H \approx 2,8 \text{ кГц}$, $\delta = 100 \text{ м.д.}$), свидетельствующую о главенствующей роли диффузии ионов фтора.

Подобная трансформация спектра ЯМР ^{19}F при изменении температуры характерна и для образца $\text{K}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{SbF}_4$ (**IV**). В области 300–460 К происходит сужение спектра ЯМР до $\sim 2,9 \text{ кГц}$ и уменьшение его асимметрии. В отличие от спектров ЯМР образцов **I**, **III**, при повышении температуры до 500 К спектр ЯМР ^{19}F **IV** трансформируется в узкую практически симметричную линию ($\Delta H < 2 \text{ кГц}$, $S_2 \leq 0,05 \text{ Гс}^2$, $\delta = 99 \text{ м.д.}$), параметры которой остаются неизменными при охлаждении образца до 350 К. Данные ЯМР свидетельствуют об образовании выше 450 К фазы с высокой подвижностью ионов фтора, которая сохраняется в образце вплоть до его охлаждения до 280 К. В области 300–250 К линия уширяется до $\sim 5,3 \text{ кГц}$ ($S_2 \leq 0,7 \text{ Гс}^2$, $\delta = 103 \text{ м.д.}$), что связано с переходом от диффузии ионов фтора к реориентациям полиэдров сурьмы. Дальнейшие изменения в спектрах ЯМР и характере ионных движений при понижении температуры до 150 К с последующим нагревом до 300 К практически такие же, как описано выше для образцов **I** и **III**.

Данные РФА указывают на присутствие в образцах $\text{K}_{0,63}\text{Cs}_{0,37}\text{SbF}_4$ (**V**) и $\text{K}_{0,5}\text{Cs}_{0,5}\text{SbF}_4$ (**VI**) структур, характерных для соединений KSbF_4 и CsSbF_4 , но при этом наблюдаемая интенсивность рефлексов отличается от таковой в дифрактограммах последних.

В отличие от трансформации спектров ЯМР ^{19}F для образцов с $x \leq 0,2$, повышение температуры от 300 до 350 К в образцах **V**, **VI** приводит не только к сужению и уменьшению асимметрии спектра, но и появлению (как в спектре ЯМР

CsSbF₄) компоненты с $\delta = 107\text{--}112$ м.д., интенсивность которой растет с температурой (рисунок 3.9). После ФП выше 450 К образуются фазы с высокой подвижностью (диффузией) ионов фтора, и спектр ЯМР ¹⁹F обоих образцов состоит из слегка асимметричной линии с параметрами: $\delta \approx 99$ м.д., $\Delta H = 2,2 \pm 0,1$ кГц, $S_2 \leq 0,08$ Гс², которые практически не меняются при понижении температуры от 500 до 350 и 400 К, соответственно, для V и VI. Дальнейшая трансформация спектра ЯМР ¹⁹F и характер ионных движений в образце β -K_{0,63}Cs_{0,37}SbF₄ в диапазоне 300→150→300 К аналогичны рассмотренным для твердых фаз с $x \leq 0,2$. Для β -фазы образца VI характерна несколько иная трансформация спектра в области температур 400→150→300 К.

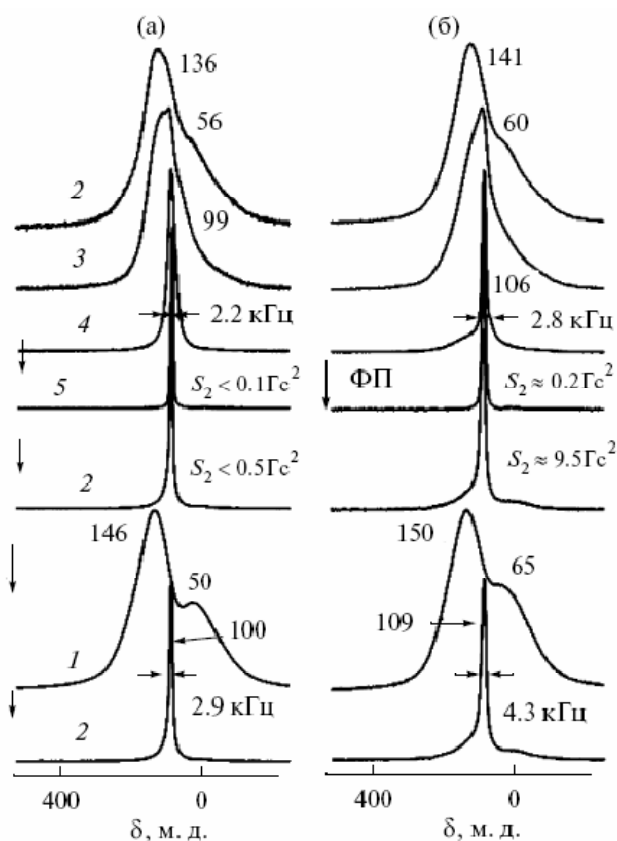


Рисунок 3.9 – Температурная зависимость формы спектров ЯМР ¹⁹F кристаллических фаз K_{0,63}Cs_{0,37}SbF₄ (а) и K_{0,27}Cs_{0,73}SbF₄ (б) при температурах, К: 1 – 150, 2 – 300, 3 – 350, 4 – 440, 5 – 500; числа у кривых – значения δ

По данным термогравиметрии, температура ФП в образце, близком по составу фазе VII, составляет ≈ 447 К, что несколько меньше температур ФП как в KSbF₄, так и в CsSbF₄. По данным термического анализа, фаза, близкая по составу

к $K_{0,27}Cs_{0,73}SbF_4$, более однородна, вероятно, как по составу, так и по распределению катионных позиций в структуре. Анализ данных ЯМР указывает на разный характер изменений в спектрах образцов VII и II (как и образцов с $x \leq 0,5$) при вариациях температуры $300 \rightarrow 150 \rightarrow 490 \rightarrow 150 \rightarrow 300$ К.

В диапазоне 150–320 К спектр ЯМР ^{19}F образца $K_{0,27}Cs_{0,73}SbF_4$ отвечает жесткой решетке. При 350 К в спектре ЯМР этого образца регистрируется новая «узкая» линия ($\delta \approx 110$ м.д.) большей интенсивности (рисунок 3.9), чем в спектрах образцов с $x = 0,4$ и $0,5$, связанная с появлением локальных движений во фторидной подрешетке. При 460 К на долю узкой практически симметричной компоненты ($\Delta H \approx 2,8$ кГц) приходится около 80 % всей площади спектра.

С понижением температуры до 300 К наблюдается трансформация спектров ЯМР, отличная от таковой при нагревании образца ($300 \rightarrow 490$ К). В области 445–470 К отмечается ФП с образованием β -модификации, в которой локальные движения сохраняются вплоть до 220 К, ниже этой температуры вся фторидная подрешетка становится жесткой. При 150 К двухкомпонентные спектры ЯМР исходной и β -фазы практически одинаковы по форме, но различаются по интенсивности и химическому сдвигу компоненты в сильном поле ($\delta = (55 \pm 5)$ и (65 ± 5) м.д., соответственно), что вероятнее всего, связано с изменением в результате ФП структуры исходной фазы $K_{0,27}Cs_{0,73}SbF_4$ [210].

Доминирующей формой ионных движений в образующихся в результате фазовых переходов высокотемпературных модификациях становится диффузия ионов фтора. Согласно результатам электрофизических исследований, высокотемпературные фазы $K_{1-x}Cs_xSbF_4$ ($x \leq 0,2$) являются суперионными, их проводимость достигает значений $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ См/см при 463–483 К. Высокотемпературные фазы стабилизируются при охлаждении, что приводит к существенному возрастанию проводимости при комнатной температуре.

3.2.2. Соединения в системе $KF-NH_4F-SbF_3$

Исследования ионной проводимости в системе $KF-NH_4F-SbF_3$ осуществлялись на поликристаллических соединениях, полученных из водных

сред при следующем соотношении соответствующих компонентов $\text{KF}:\text{NH}_4\text{F}:\text{SbF}_3$: 1:0:1 (1), 0,7:0,3:1 (2) и 0,6:0,4:1 (3)⁴.

Анализ построенных в аррениусовских координатах графиков температурной зависимости собственной проводимости (рисунок 3.10) для системы $\text{KF}-\text{NH}_4\text{F}-\text{SbF}_3$ указывает на то, что энергии активации (E_a) системы варьируются в зависимости от соотношений компонентов (содержания NH_4F). Добавление большего количества фторида аммония (образец 3) значительно усложняет энергетический рельеф: при максимальных температурах нагрева проводимость образца (3) увеличивается до $9,8 \cdot 10^{-3}$ См/см против $3,6 \cdot 10^{-3}$ См/см для (1). Однако при охлаждении до ~ 423 К проводимость образца (3) снижается до уровня исходного $\text{KF}-\text{SbF}_3$.

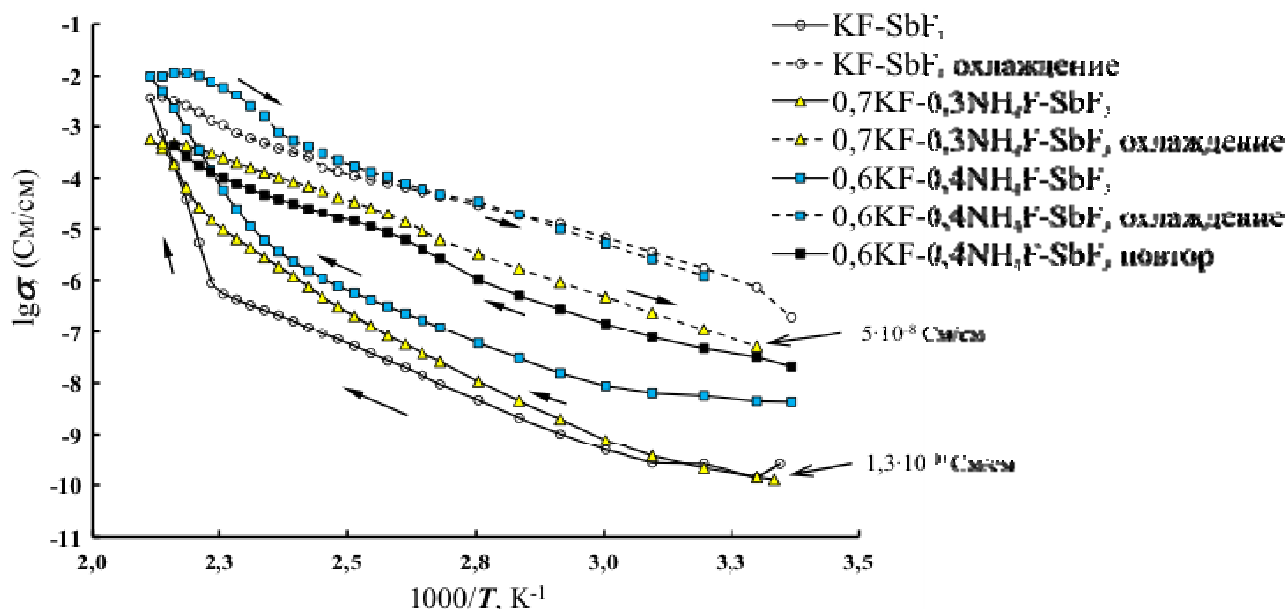


Рисунок 3.10 – Аррениусовские зависимости для образцов 1–3. Сплошной линией изображена съемка при нагреве, штриховой – при охлаждении образца

Разница в величине проводимости при одной и той же температуре для исходной системы и претерпевшей цикл нагрев–охлаждение составляет более чем два порядка ($1 \cdot 10^{-10}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ См/см для $\text{K}_{0,95}(\text{NH}_4)_{0,05}\text{SbF}_4$ при 303 К – таблица 3.5). Это также следует из ширины гистерезиса на аррениусовских зависимостях (рисунок 3.10). Однако эта разница меньше, чем для системы без добавления

⁴ Подробно данный класс соединений рассмотрен в опубликованной недавно работе [209].

аммонийной составляющей ($2,6 \cdot 10^{-10}$ и $2,1 \cdot 10^{-7}$ См/см для KF–SbF₃ при ~300 К), что свидетельствует о сложном влиянии ионов NH₄⁺ на общую электропроводность. Для исследованных систем энергия активации ионной проводимости при охлаждении образца имеет довольно низкие значения (0,5–0,6 эВ). В процессе охлаждения на аррениусовских зависимостях образцов 1–3 наблюдается излом, связанный, вероятно, со структурными перестроениями. Для 1 этот излом проявляется при 413 К, для 2 при ~ 380 К.

Из анализа температурных зависимостей проводимости и приведенных в таблице 3.5 электрофизических данных, полученных при обработке экспериментальных импедансных спектров, можно сделать заключение, что внедрение фторида аммония довольно сложным образом сказывается на значениях энергии активации по сравнению с KF–SbF₃. В одном температурном диапазоне происходит увеличение энергии активации, в другом – уменьшение.

Таблица 3.5 – Электролитические свойства системы KF–NH₄F–SbF₃

Образец	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T, К)
1 KSbF ₄	323–343	$0,81 \pm 0,01$	$16,4 \pm 0,2$	$1,4 \cdot 10^{-10}$ (303) $9,3 \cdot 10^{-9}$ (373)
	448–473	$6,03 \pm 0,15$	68 ± 2	$2,1 \cdot 10^{-7}$ (423) $3,6 \cdot 10^{-3}$ (473)
2 K _{0,95} (NH ₄) _{0,05} SbF ₄	300–333	$0,45 \pm 0,04$	$14,8 \pm 0,5$	$4,9 \cdot 10^{-10}$ (303) $2,5 \cdot 10^{-8}$ (373)
	343–443	$1,13 \pm 0,02$	$19,31 \pm 0,04$	$1,8 \cdot 10^{-6}$ (423)
	448–473	$2,81 \pm 0,15$	33 ± 2	$6,2 \cdot 10^{-4}$ (473)
3 K _{0,85} (NH ₄) _{0,15} SbF ₄	297–333	$0,16 \pm 0,02$	$8,8 \pm 0,3$	$4,4 \cdot 10^{-9}$ (303) $1,2 \cdot 10^{-7}$ (373)
	333–418	$0,788 \pm 0,015$	$15,40 \pm 0,08$	$3,7 \cdot 10^{-6}$ (423)
	428–473	$\sim 3,0 \pm 0,1$	$34,8 \pm 0,5$	$9,8 \cdot 10^{-3}$ (473)

Это в целом свидетельствует об усложнении энергетического рельефа потенциальных барьеров для ионпереноса с ростом температуры, что, вероятнее всего, обусловлено изменением кристаллической структуры материала. При этом наблюдается следующая закономерность: внедрение значительного количества NH_4^+ положительно сказывается на проводимости при максимальных температурах.

Следовательно, внедрение катионов NH_4^+ сложным образом сказывается на энергетическом рельефе потенциальных барьеров для ионпереноса с ростом температуры. Анализ спектров ЯМР ^{19}F системы $\text{KF-NH}_4\text{F-SbF}_3$ позволил авторам работы [209] проследить за динамикой ионных движений во фторидной подрешетке при изменении температуры, определить их виды и интервалы температур, при которых они реализуются. Наблюдаемые фазовые переходы во фтороантимонатах(III) калия-аммония являются фазовыми переходами в суперионное состояние. Высокотемпературные фазы $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ ($0 \leq x \leq 0,4$) так же, как и в случае системы $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$ являются суперионными, их проводимость достигает значений $\sim 10^{-3}$ См/см при 450–473 К. Исследования, проведенные в [209], показали, что выше температуры 473 К идет разложение соединений с аммонийной составляющей.

Резюмируя, можно указать на то, что в результате исследования соединений в системах, сравнительный анализ систем с примесью фторидов цезия и аммония [209] указывает на преимущество системы $\text{K}_{(1-x)}\text{Cs}_x\text{SbF}_4$ в связи с более значительным повышением общей электропроводности системы по сравнению с соединениями в $\text{KF-NH}_4\text{F-SbF}_3$. По данным [209] не исключено, что в переносе заряда в образцах системы $\text{KF-NH}_4\text{F-SbF}_3$ участвуют ионы NH_4^+ , что обуславливает высокую проводимость при температурах выше 420 К. Недостатком твердых растворов фторантимонатов калия-аммония можно считать низкую температуру разложения соединений данного типа.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИСТЕМАХ $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ и $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--MF}$

4.1. Оксифторниобатные стекла в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$

Стеклообразное состояние характеризуется структурной разупорядоченностью определенного вида, стимулирующей достижение высоких значений ионной проводимости (до $10^{-4}\text{--}10^{-2}$ См/см) в достаточно широком ряду неорганических стекол [189, 207]. При изучении фторидных стекол в системе $\text{InF}_3\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ [211] было показано, что трифторид висмута в случае образования собственных группировок в структуре стекла способствует более легкой смене форм ионной подвижности во фторной подрешетке при изменении температуры, что дает предпосылки для создания стекол с высокой ионной проводимостью. Вместе с тем, в последнее время привлекают внимание системы, содержащие одновременно фтор и кислород. В практическом плане эти стекла интересны как материалы, пропускающие излучение в ультрафиолетовой области, и как объекты для получения новых лазерных и магнитооптических материалов. Электрофизические данные для ряда оксифторидных стекол приведены в [189]. При получении оксифторидных стекол используются различные прекурсоры, что позволяет в значительной степени варьировать их строение и свойства. Стекла в системах $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2$, $\text{MnNbOF}_5\text{--PbF}_2$, полученные ранее [212] и новые стекла в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ исследуемые в данной работе [213], характеризуются широкой областью стеклообразования. Большинство стекол остается в стеклообразном состоянии при температурах >540 К, что является важным для изучения ионной проводимости.

Исследование проводящих свойств стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ было выполнено для стекол состава $20\text{MnNbOF}_5\text{--}x\text{BaF}_2\text{--}y\text{BiF}_3$ ($x = 30, 40, 50, 60$; $y = 20, 30, 40, 50$) [213]. В качестве компонентов для получения оксифторниобатных висмутсодержащих стекол были использованы $\text{MnNbOF}_5\text{--}4\text{H}_2\text{O}$, BaF_2 и BiF_3 (марки ч.). Оксифторниобат марганца получали по методике [214], синтез стекол осуществлялся Н.Н. Савченко в лаборатории фторидных материалов ИХ ДВО РАН.

Полученный раствор выпаривали досуха, затем проводили двойную перекристаллизацию из фтористоводородной кислоты. Образовавшийся BaF_2 высушивали при 200–300 °С. Синтез стекол проводили в муфельной печи в атмосфере осушенного гелия в закрытых стеклоуглеродных тиглях при 750–800 °С. Использование платиновых тиглей при получении висмутсодержащих стекол не рекомендуется из-за взаимодействия трифторида висмута с материалом тигля. Расплав шихты выдерживали в печи, затем закаливали между двумя полированными медными пластинами.

На рисунке 4.1 в качестве иллюстрации изображен типичный импедансный спектр одного из образцов – стрелками показано, в какой частотной области проявляются эффекты, связанные с переносом заряда на границе раздела электрод/ионный проводник, а в какой – объемные свойства материала. Такие элементы схемы, как емкость двойного электрического слоя C_{dl} и сопротивление переносу заряда R_f , ответственные за явления, происходящие на границе раздела электрод / твердый электролит, проявляются на спектре в низкочастотной области в виде дуги. При комнатной температуре этот диапазон занимает от 1 до 70 Гц. Импеданс исследуемой системы в низкочастотной области соответствует импедансу блокирующих электродов. Сравнение его значений с величиной сопротивления объема материала, определенного по высокочастотной дуге импедансного спектра в комплексной плоскости, позволяет оценить вклад электронной составляющей в общую электропроводность в исследуемых системах как весьма незначительный: его величина составляет не более 5 % от общей проводимости при комнатной температуре.

Элементы схемы, связанные с объемными свойствами материала, – геометрическая емкость C_g , собственное сопротивление R_1 – проявляются в области высоких частот в виде полуокружности диаметром R_1 . Повышение температуры приводит к распространению влияния электродных эффектов на более широкий частотный диапазон, и, одновременно с этим, объемные свойства твердого электролита проявляются в более узкой высокочастотной области. По

значениям сопротивления R_1 рассчитывалась удельная ионная проводимость образца с учетом его геометрических размеров по формуле 3.1.

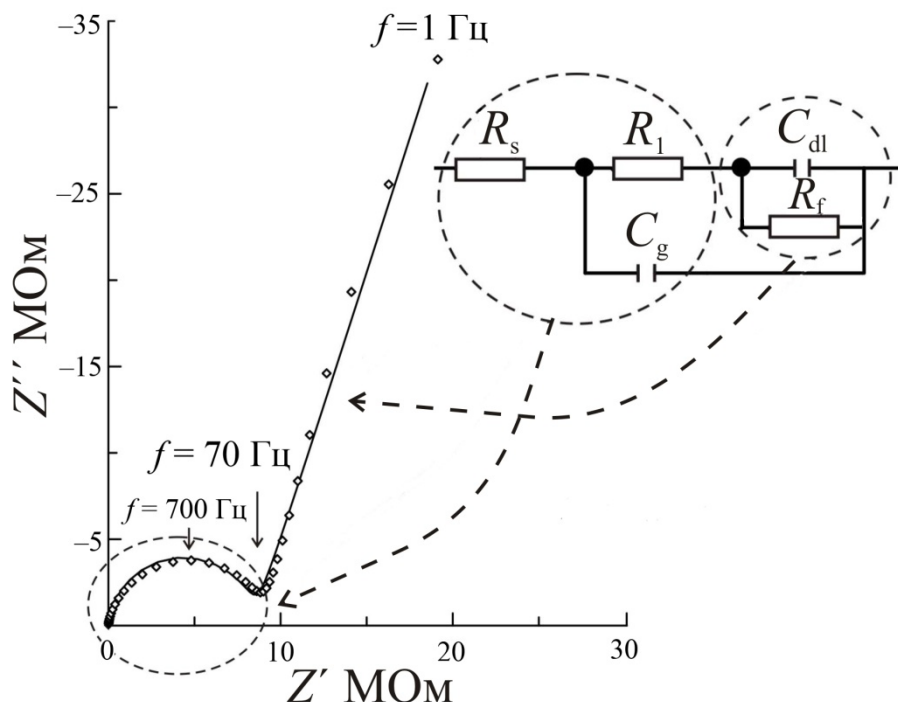


Рисунок 4.1 – Зависимость мнимой составляющей импеданса (Z'') от реальной (Z') для стекла $20\text{MnNbOF}_5\text{--}30\text{BaF}_2\text{--}50\text{BiF}_3$ при комнатной температуре

Изображенные на рисунке 4.2 импедансные спектры имеют характерный для большинства разупорядоченных систем вид. Построенные в координатах $\sigma' - f$ для разных составов стекол, они наглядно демонстрируют плато в среднечастотной области, соответствующее собственным значениям ионной проводимости данных разупорядоченных систем. Это позволяет проследить динамику системы, зафиксировать термоиндуцированные фазовые переходы, связанные с изменением структуры материала.

Анализ импедансных данных (таблица 4.1) показывает, что на проводимость исследуемых систем оказывает влияние состав стекол. Причем это влияние прослеживается при изменении содержания как BiF_3 , так и BaF_2 . Анализ спектров на диаграмме Бode (рисунок 4.2) указывает на рост проводимости стекла состава $20\text{MnNbOF}_5\text{--}30\text{BaF}_2\text{--}50\text{BiF}_3$ по сравнению с составом $20\text{MnNbOF}_5\text{--}50\text{BaF}_2\text{--}30\text{BiF}_3$.

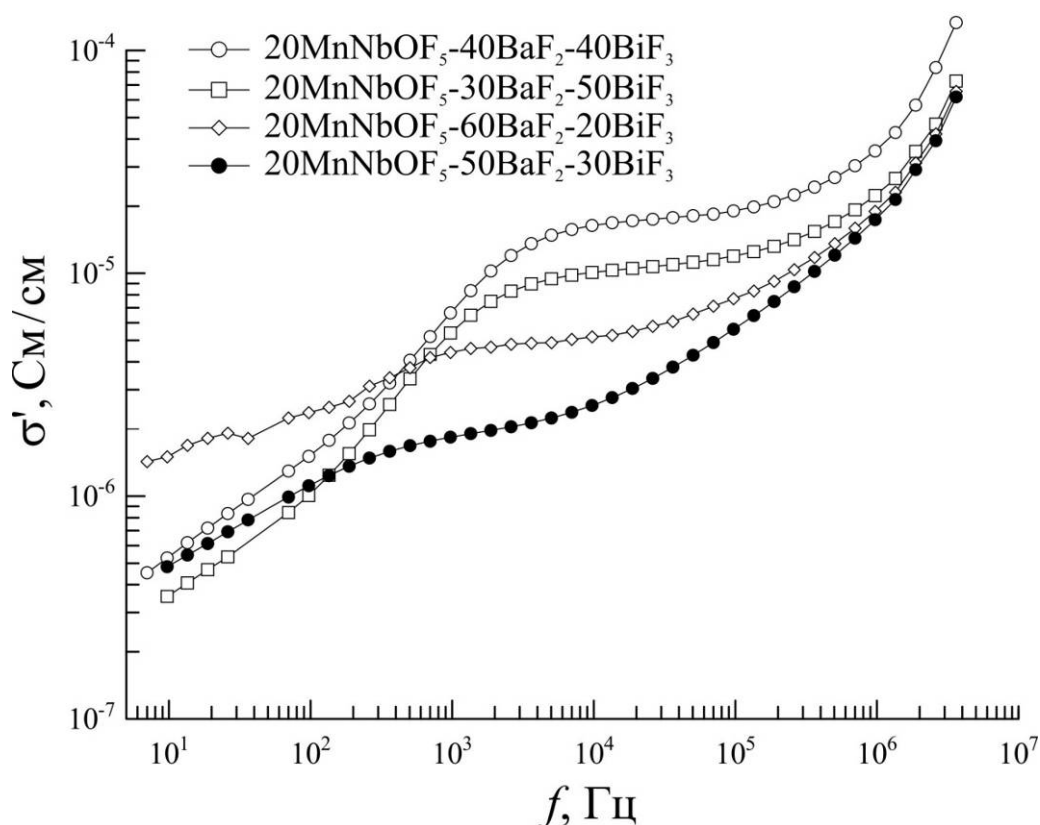


Рисунок 4.2 – Зависимость удельной проводимости системы σ от частоты подаваемого сигнала для стекол состава $20\text{MnNbOF}_5-x\text{BaF}_2-y\text{BiF}_3$ при 373 К

Снижение составляющей BaF_2 и одновременное увеличение содержания третьего компонента, BiF_3 , положительно сказывается на ионной проводимости. Это может быть связано как с увеличением подвижности носителей заряда (анионов фтора), так и с увеличением их концентрации. Наибольшие значения электропроводности демонстрируют стекла состава $20\text{MnNbOF}_5-30\text{BaF}_2-50\text{BiF}_3$ и $20\text{MnNbOF}_5-40\text{BaF}_2-40\text{BiF}_3$ ($\sigma = 7,5 \cdot 10^{-3}$ См/см при температуре 533 К и $\sigma = 1,8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 523 К, соответственно). Образцы с бóльшим содержанием трифторида висмута обладают меньшими энергиями активации (рисунок 4.3), что логично, если учесть предположение о влиянии BiF_3 на структуру стекла и формирование фторниобат-ионов $\text{NbO}_2\text{F}_4^{2-}$, $\text{NbO}_3\text{F}_3^{3-}$ [197]

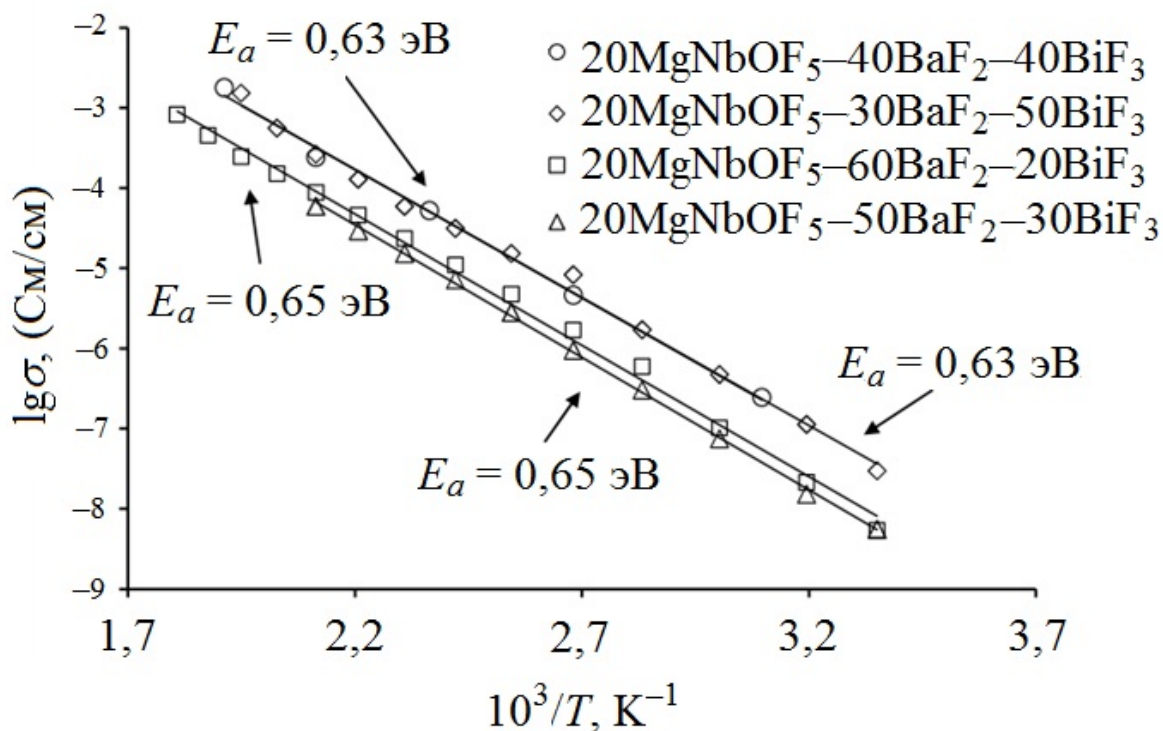


Рисунок 4.3 – Аррениусовские зависимости для стекол системы $20\text{MnNbOF}_5-x\text{BaF}_2-y\text{BiF}_3$

Однако на рисунке 4.3 аррениусовские зависимости для образцов с содержанием BiF_3 20 и 30 мол. % находятся на большем расстоянии от образцов с $y = 40$ и 50, чем друг от друга. При этом первые две зависимости ($\text{BiF}_3 / \text{BaF}_2 \leq 1$) имеют в своем составе меньшее количество BaF_2 и находятся выше, чем две линии с содержанием BaF_2 50 и 60 мол. % ($\text{BiF}_3 / \text{BaF}_2 > 1$). Это может свидетельствовать об отрицательном влиянии большого количества BaF_2 на ионную проводимость.

Поскольку в данных системах меняется содержание двух компонентов одновременно – фторидов бария и висмута, то четко определить степень влияния каждого из фторидов довольно сложно.

Таблица 4.1 – Электрофизические свойства стекол в системе $20\text{MnNbOF}_5-x\text{BaF}_2-y\text{BiF}_3$

Состав образца	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(\sigma T)$, (См/см)·К	σ , См/см при (T , К)
$20\text{MnNbOF}_5-30\text{BaF}_2-50\text{BiF}_3$	299–513	$0,63 \pm 0,01$	$11,0 \pm 0,5$	$2,97 \cdot 10^{-8}$ (299) $8,27 \cdot 10^{-6}$ (373) $5,89 \cdot 10^{-5}$ (433) $7,46 \cdot 10^{-3}$ (533)
$20\text{MnNbOF}_5-40\text{BaF}_2-40\text{BiF}_3$	323–523	$0,63 \pm 0,01$	$10,3 \pm 0,6$	$2,45 \cdot 10^{-7}$ (323) $4,61 \cdot 10^{-6}$ (373) $5,23 \cdot 10^{-5}$ (423) $2,41 \cdot 10^{-4}$ (473) $1,78 \cdot 10^{-3}$ (523)
$20\text{MnNbOF}_5-50\text{BaF}_2-30\text{BiF}_3$	300–543	$0,65 \pm 0,01$	$11,5 \pm 0,4$	$5,69 \cdot 10^{-9}$ (299) $1,03 \cdot 10^{-6}$ (373) $1,64 \cdot 10^{-5}$ (433) $2,15 \cdot 10^{-4}$ (493) $6,57 \cdot 10^{-4}$ (530)
$20\text{MnNbOF}_5-60\text{BaF}_2-20\text{BiF}_3$	300–553	$0,65 \pm 0,01$	$11,1 \pm 0,6$	$5,41 \cdot 10^{-9}$ (299) $1,69 \cdot 10^{-6}$ (373) $2,35 \cdot 10^{-5}$ (433) $1,51 \cdot 10^{-4}$ (493) $4,51 \cdot 10^{-4}$ (530)

Таким образом, несмотря на то что налицо «тормозящее» влияние дифторида бария, на фоне которого сглаживается положительный эффект, обусловленный наличием трифторида висмута, можно сказать, что увеличение концентрации BiF_3 в данных трехкомпонентных системах увеличивает общую электропроводность во всем исследованном диапазоне температур и благоприятно сказывается на ионном транспорте, выражаясь в уменьшении энергии активации. В целом система $20\text{MnNbOF}_5-x\text{BaF}_2-y\text{BiF}_3$ характеризуется средними значениями энергий активации $E_a \approx 0,6$ эВ (рисунок 4.3) и высокими значениями проводимости – до 10^{-3} См/см при ~ 520 К [213]. Проводимость образцов в исследуемом температурном диапазоне изменяется на 5 порядков (к примеру, для $20\text{MnNbOF}_5-30\text{BaF}_2-50\text{BiF}_3$ от 10^{-8} при 299 К до 10^{-3} См/см при 483 К).

Особенности электрофизических свойств стекол в изученной системе могут быть объяснены на базе их структурных особенностей, выявленных ранее методами ИК- и КР-спектроскопии [197]. Необходимым условием для проявления значительной анионной проводимости является присутствие носителей заряда в достаточном количестве. В обсуждаемых системах это может быть обеспечено существованием высококоординированных полиэдров BiF_n .

При анализе ИК- и КР-спектров данных стекол выявлено наличие полос, соответствующих колебаниям Bi-F фторвисмутатовых полиэдров (ниже 400 см^{-1} в ИК и в области 300 см^{-1} в КР-спектрах). При анализе частот полос установлено, что для всех составов стекол в системе $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ не происходит существенного смещения полосы, характеризующей колебания связи Nb-F (область 550 см^{-1}), в низкочастотную область спектра при возрастании содержания трифторида висмута в стекле, что должно происходить, если полиэдры висмута связаны с оксифторниобатными полиэдрами большим числом фторных мостиков. В низкочастотной части спектра КР (рисунок 4.4) присутствует пик при $45-42\text{ см}^{-1}$, который является «бозонным» пиком и, согласно [215], характеризует средний порядок в стекле изучаемого состава.

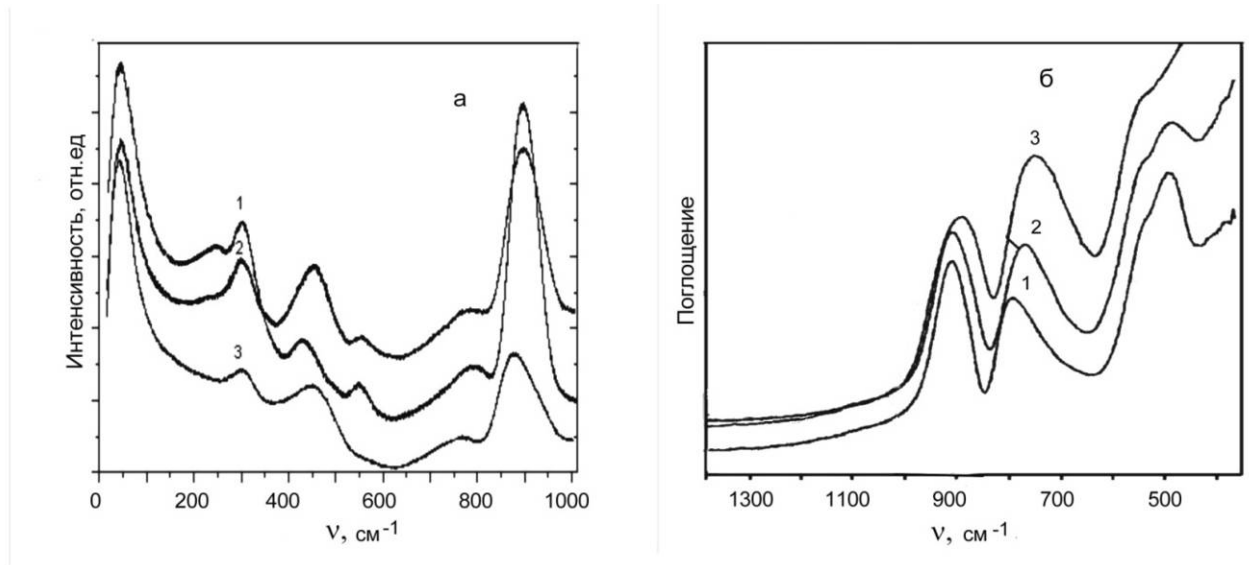


Рисунок 4.4 – Спектры комбинационного рассеяния (*a*) и инфракрасные спектры поглощения (*б*) стекол: 1 – $20\text{MnNbOF}_5\text{--}70\text{BaF}_2\text{--}10\text{BiF}_3$, 2 – $20\text{MnNbOF}_5\text{--}50\text{BaF}_2\text{--}30\text{BiF}_3$, 3 – $20\text{MnNbOF}_5\text{--}30\text{BaF}_2\text{--}50\text{BiF}_3$

Существенных изменений частоты бозонного пика при варьировании содержания в составе стекла трифторида висмута не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что в стеклах системы $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ полиэдры, формируемые в стекольной сетке трифторидом висмута, не входят в область среднего порядка и, скорее всего, формируют собственные слои или области, не связанные напрямую с цепями или кольцами, образуемыми фторниобатными анионами. В таком случае структура стекол в изучаемой системе должна содержать как цепочки из различных $(\text{NbOF})_6^-$ полиэдров, которые связаны между собой фтормарганцевыми полиэдрами [213], так и фрагменты трехмерной сетки из разных группировок висмута (координационное число Bi(III) в кристаллических фторидах изменяется от 6 до 9 [216]). Такая особенность строения сетки обсуждаемых стекол подтверждается наличием многостадийной кристаллизации [217] в данных стеклах, причем кристаллическая фаза при температуре первого пика кристаллизации содержит только фторвисмутбариевые соединения. Наличие самостоятельных областей, образованных фторвисмутвыми полиэдрами и не связанных с цепочками, состоящими из

фтороксониобиевых группировок, объединенных кислородными мостиками, объясняет зависимость ионной проводимости от содержания BiF_3 .

Ионы висмута пополняют количество слабосвязанных немостиковых фторов в стекольной сетке, ионы бария, образуя фторбарийвисмутовые группы, уменьшают количество немостиковых фторов и «тормозят» при больших концентрациях BaF_2 проводимость. Учитывая, что содержание ионов марганца в данных системах одинаково, а поведение электрофизических характеристик меняется, можно исключить наличие заметного вклада в электронную проводимость присутствия неспаренных электронов марганца.

С целью определения природы выявленного характера проводимости и определения структурных группировок, в которые входят носители проводимости, была предпринята попытка проведения температурных ЯМР-исследований стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$. Спектры ЯМР ^{19}F изученных стекол представляют собой линии гауссовой формы, полуширина ($\Delta\nu$) которых зависит от температуры и достигает у некоторых образцов при низкой температуре 400 кГц, а второй момент (M_2) – $3 \cdot 10^4$ кГц². Химический сдвиг линии составляет 80 ± 15 м.д. Как следует из рисунка 4.5, ширина спектра при данной температуре коррелирует главным образом с концентрацией парамагнитного компонента MnNbOF_5 .

С увеличением температуры линия сужается. Однако, несмотря на то что, по данным импедансных измерений, содержание BiF_3 оказывает значительное влияние на динамические свойства фторной подрешетки, изменение отношения $\text{BiF}_3 / \text{BaF}_2$ при неизменном содержании MnNbOF_5 не меняет заметно ширину и положение спектра ЯМР. Данный факт не дает основания ставить под сомнение вышеприведенные результаты и выводы, сделанные на их основе, но, к сожалению, указывает на сложность (или невозможность) использования ЯМР ^{19}F для изучения стекол обсуждаемого состава.

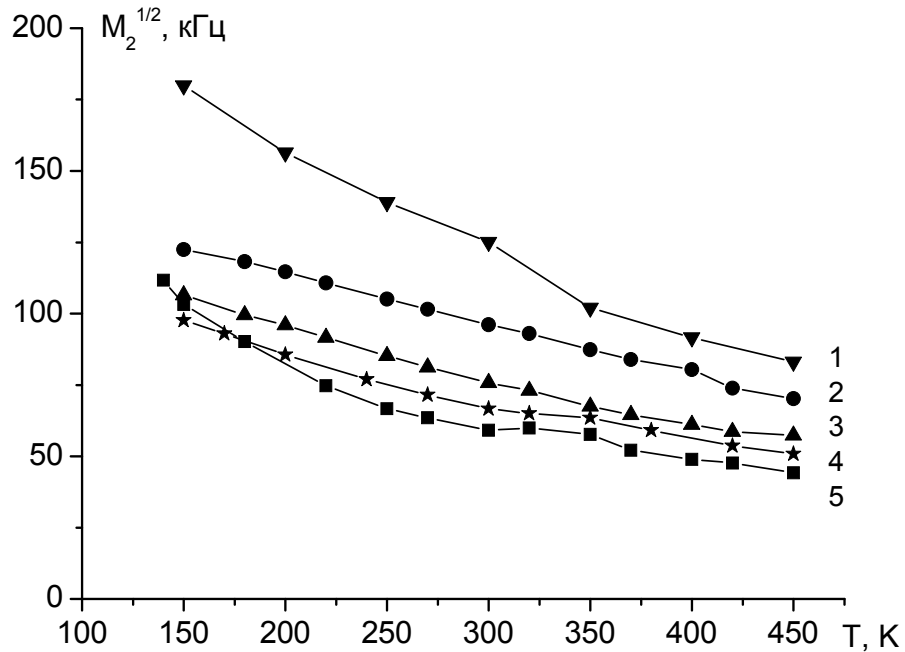


Рисунок 4.5 – Температурные зависимости $\sqrt{M_2}$ спектров ЯМР ^{19}F исследованных образцов стекол: 1 – $40\text{MnNbOF}_5\text{--}30\text{BaF}_2\text{--}30\text{BiF}_3$, 2 – $35\text{MnNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}5\text{BiF}_3$, 3 – $20\text{MnNbOF}_5\text{--}60\text{BaF}_2\text{--}20\text{BiF}_3$, 4 – $20\text{MnNbOF}_5\text{--}20\text{BaF}_2\text{--}60\text{BiF}_3$, 5 – $20\text{MnNbOF}_5\text{--}40\text{BaF}_2\text{--}40\text{BiF}_3$

Таким образом, варьированием состава стекол в системе $\text{MnNbOF}_5\text{--BaF}_2\text{--BiF}_3$ можно получить материал с ионной проводимостью, сравнимой с уровнем лучших стандартов для фторидных стекол. Широкая область стеклообразования, высокая термическая устойчивость и устойчивость этих материалов к кристаллизации позволяют прогревать стекло до 530 К без кристаллизации, достигая при этом ионной проводимости порядка 10^{-3} См/см. Проводимость носит ионный характер и обусловлена присутствием в структуре ионов фтора, входящих в состав фторвисмутовых полиэдров. Предполагается, что ионы висмута пополняют количество слабосвязанных немостиковых фторов в стекольной сетке, ионы бария, образуя фторбарийвисмутовые группы, уменьшают количество немостиковых фторов и «тормозят» при больших концентрациях BaF_2 их подвижность.

4.2. Висмутфторцирконатное стекло $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$

Одним из направлений в исследовании фторидных стекол является изучение ионной подвижности и ионного транспорта. Интерес к подобным исследованиям связан с возможностью использования данного класса стекол в качестве основы при получении функциональных материалов. В связи с этим одной из основных задач является поиск новых составов многокомпонентных фторсодержащих стекол и изучение их свойств. В последние годы большое внимание привлекают фторидные стекла, содержащие висмут. Наличие BiF_3 в составе стекол расширяет возможности их использования: повышается коэффициент преломления, увеличивается ионная проводимость, расширяется область оптической прозрачности. В связи с этим в настоящей работе методами ЯМР, импедансной, ИК- и КР-спектроскопии были подробно исследованы стекла состава $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ и проведен сравнительный анализ с полученными ранее [218] данными для стекол $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).

В работе [218] подробно описано изменение ионной подвижности и проводимости стекол системы $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) в зависимости от состава и температуры. Изучение стекла состава $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ и его ионопроводящих свойств в данной работе осуществлялось по аналогичной методике, что позволяет провести сравнительный анализ с данными, полученными ранее [218].

Ионная подвижность. Данные ЯМР ^{19}F [218, 219]. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F стекла $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ при изменении температуры (рисунок 4.6) связана с переходом фторсодержащих группировок от одной формы движения к другой.

Асимметричная форма спектров ниже 200 К обусловлена структурной неэквивалентностью ядер фтора и, возможно, анизотропией химического сдвига (вторые моменты $S_2(\text{F})$ в магнитных полях 21,14 и $\sim 70,5$ кГс различны по величине: 9 и 120 Гс²). Фторидная подрешетка стекла остается жесткой (в терминах ЯМР) в интервале 150–250 К, и за небольшим исключением трансформация спектров ЯМР ^{19}F аналогична описанной ранее для стекол в

системах ZrF_4-BiF_3-MF ($M = Li, Na, K$) [218]. Появление в спектре ЯМР стекла узкой компоненты выше 275 К с химическим сдвигом 179 м.д. связано с активацией локальных движений во фторидной подсистеме. Учитывая результаты исследований стекол $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ ($M = Li, Na, K$) [218], можно утверждать, что чем больше размер катиона M^+ ($Li-Na-K-Cs$), тем меньше энергия активации E_a локальных (диффузионных) движений во фторидной подсистеме и тем большее количество ионов фтора при данной температуре участвует в этих движениях.

С повышением температуры до 490 К спектр ЯМР ^{19}F трансформируется в практически симметричную одиночную лоренцевую линию (см. рисунок 4.6) с $\Delta H \approx 6,8$ кГц и $S_2 \approx 2,5$ Гс² ($B_0 = 70,5$ кГц), что указывает на доминирующую роль быстрых локальных (диффузионных) движений во фторидной подрешетке. Отметим, что, как и в [218], наиболее низкая E_a этих движений характерна для стекла с более высоким значением температуры размягчения: 464→487→492→501,5 К для стекол $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ ($M = Li-Na-K-Cs$).

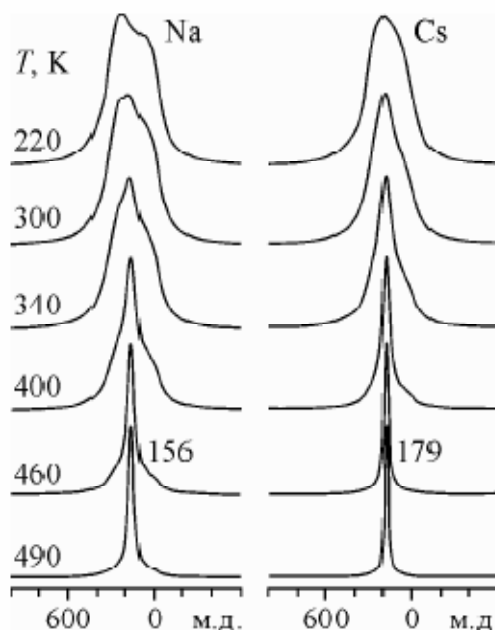


Рисунок 4.6 – Спектры ЯМР ^{19}F стекол $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ ($M = Na, Cs$) при вариациях температуры [218, 219]

Наблюдаемая тенденция, вероятнее всего, объясняется возрастающим эффектом «разрыхления» решетки (сетки) стекла (с увеличением радиуса

катиона), в результате чего динамические процессы во фторидной подсистеме протекают при более низких температурах. При неизменном соотношении фторидов ZrF_4 и BiF_3 динамика фторионных движений в стеклах зависит от природы щелочного катиона.

Строение стекол $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ ($M = Li, Na, K, Cs$). Данные ИК- и КР-спектроскопии [219]. Известно, что тетрафторид циркония – один из наиболее сильных стеклообразователей. Сетка любого фторцирконатного стекла образована из полиэдров ZrF_n (координационное число Zr равно 6–8), объединенных в цепи или слои фторидными мостиками. Модифицирующие добавки в составе стекла могут встраиваться в межанионные пространства фторцирконатной решетки, изменяя степень связанности фторцирконатных полиэдров, либо могут формировать собственные участки стекольной сетки, не изменяя ее структуры.

В КР-спектре стекла $45ZrF_4-35BiF_3-20CsF$ присутствуют три широких интенсивных полосы с максимумами в области $590, 390, 150\text{ см}^{-1}$, в ИК спектре две – $470, 275\text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.7), что указывает на определяющую роль фторцирконатной решетки в структуре стекла. Высокочастотное положение поляризованной полосы, соответствующей валентному симметричному растяжению связей $\nu_s Zr-F_{\text{конц}}$ ($\sim 590\text{ см}^{-1}$), и наличие моды $\nu_s Zr-F_{\text{мост}}$ ($\sim 390\text{ см}^{-1}$) в КР-спектре данного стекла ($F/Zr \approx 6,8$) позволяют предположить, что сетка стекла построена из полиэдров ZrF_8 , объединенных в цепи преимущественно вершинами и реже – ребрами. Появление в спектре решеточной моды $\nu_s ZrF_n-ZrF_n$ ($\sim 150\text{ см}^{-1}$) согласуется с этим выводом. Полоса с максимумом в области 390 см^{-1} отнесена к валентному симметричному колебанию мостиковых связей $\nu_s Zr-F_{\text{мост}}$ на основании того, что в спектре кристалла $\beta-ZrF_4$, имеющего в структуре все вершинные мостиковые связи, аналогичное колебание лежит в области $415-380\text{ см}^{-1}$. Высокая интегральная интенсивность и большая полуширина этой полосы подтверждают, что добавка BiF_3 деполимеризует фторцирконатную решетку ZrF_4 , катионы Bi^{3+} размещаются в межанионном пространстве фторцирконатных цепей, образуя с ними слабые мостиковые связи $(ZrF_n)_\infty^-Bi$.

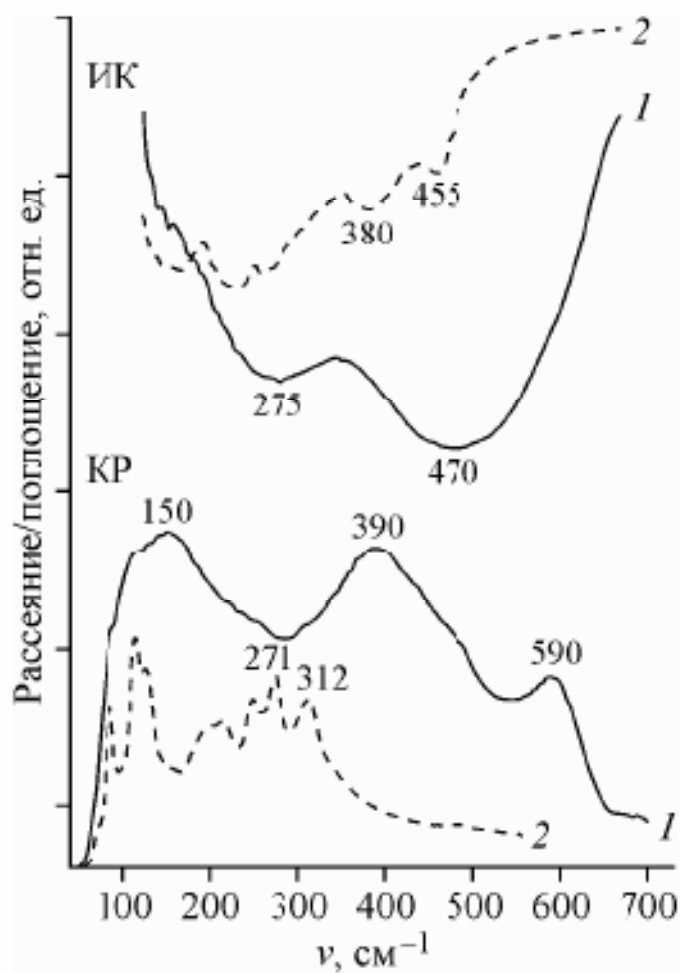


Рисунок 4.7 – ИК-, КР-спектры стекла $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{CsF}$ (1) и кристаллического BiF_3 (2)

Таким образом, в КР-спектре под широкой полосой с максимумом в области 390 см^{-1} расположена также мода колебаний $\nu_s(\text{Bi-F})$.

Необходимо отметить, что характерных для трифторида висмута полос в колебательных спектрах $455\text{--}380\text{ см}^{-1}$ (ИК) и $312\text{--}240\text{ см}^{-1}$ (КР) не обнаружено (см. рисунок 4.7). Из этого следует, что в структуре стекла не существует участков кристаллической решетки BiF_3 объемом в несколько элементарных ячеек (нет кристаллических BiF_3 доменов).

Изменение природы катионов M^+ в составе висмутфторцирконатного стекла отражается лишь в незначительных смещениях полос: стекла в системах $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$ (Li, Na, K) имеют схожие спектры [219]. Катионы Cs^+ также располагаются в межанионном пространстве. Наличие богатых анионами каналов

в решетке и большое координационное число атома Zr должны обеспечить высокую ионную проводимость в стекле $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$.

На примере образца $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{KF}$ на рисунке 4.8 показаны характерные для всей группы $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ (Li, Na, K, Cs) стекол типичные импедансные спектры, построенные в виде диаграммы Найквиста (зависимость мнимой составляющей импеданса от реальной) [218]. Практически во всем исследуемом диапазоне температур на спектрах могут быть выделены две области – в высокочастотной части спектра располагается полуокружность с центром, смещенным ниже оси реальной части импеданса, описывающая объемные свойства образца, а в низкочастотной области наблюдается дуга, характеризующая блокирующее действие электродов. С увеличением температуры диаметр полуокружности уменьшается, сама полуокружность смещается в высокочастотную область, что обусловлено увеличением проводимости образца. Поведение этой части спектра практически во всем исследуемом температурном диапазоне может быть смоделировано цепочкой $R_e\text{--}C_g$, где резистор R_e характеризует объемное сопротивление образца, а конденсатор C_g – его геометрическую емкость. В нашем случае геометрическая емкость лучше моделируется элементом постоянного сдвига фазы (constant phase element – *CPE*), импеданс которого описывается формулой $Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$, где Q – частотно-независимый параметр, а n – показатель степени. Такое поведение связано с неоднородностью границы раздела образец / электрод. Следует отметить, что на импедансных спектрах при всех температурах наблюдается только одна полуокружность, характеризующая объемные свойства материала, что говорит об отсутствии вклада границ зерен и хорошей однородности исследуемых образцов. С увеличением температуры электродные эффекты проявляют себя в более широком диапазоне частот (рисунок 4.8 б) и при высоких температурах становятся доминирующим тормозящим фактором на фоне собственной ионной проводимости образца. С увеличением температуры становится заметной трансформация низкочастотной дуги. Если при низких температурах

импедансный спектр в этом частотном диапазоне может быть описан только элементом постоянного сдвига фазы с довольно высокими значениями показателя степени, что характеризует емкость двойного электрического слоя C_{dl} , то начиная с 374 К на фоне общего снижения сопротивления исследуемого материала возникает необходимость включить в рассмотрение сопротивление переноса заряда R_f (ЭЭС к рисунку 4.8 а).

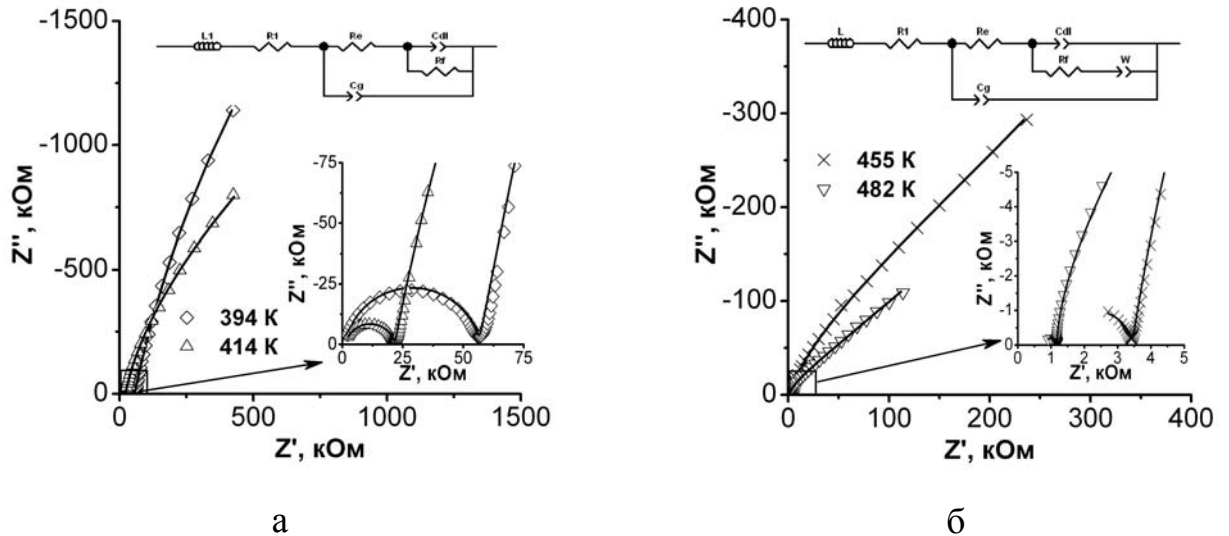


Рисунок 4.8 – Импедансные спектры образца $45\text{ZrF}_4\text{-}35\text{BiF}_3\text{-}20\text{KF}$, записанные при указанных на рисунке температурах. Символами обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – спектр, рассчитанный по эквивалентной электрической схеме, представленной на вставке [218]

При дальнейшем увеличении температуры, начиная с 414 К, становятся заметными диффузионные ограничения в области двойного электрического слоя на границе электрода. Это обуславливает присутствие в эквивалентной схеме элемента Варбурга полубесконечной длины диффузии W , представленного элементом CPE с $n = 0,5$. В таблице 4.2 даны соответствующие расчетные параметры элементов эквивалентных схем, изображенных на рисунке 4.8 а, б. Элементы L и R_1 (индуктивность и сопротивление подводящих проводов) в таблице не приведены, так как не являются описательными параметрами изучаемых стекол.

Таблица 4.2 – Расчетные значения элементов эквивалентных схем, моделирующих экспериментальные данные

T, K	$R_e, \text{Ом}$	C_g		$R_f, \text{Ом}$	W		C_{dl}	
		$Q \cdot 10^{10}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n		$Q \cdot 10^6, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n	$Q \cdot 10^7, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n
314	$1,26 \cdot 10^7$	6,29	0,95	–	–	–	0,83	0,87
335	$2,43 \cdot 10^6$	8,00	0,93	–	–	–	1,02	0,83
355	582 110	1,07	0,92	–	–	–	1,16	0,89
374	164 840	1,21	0,92	$1,84 \cdot 10^6$	–	–	1,37	0,89
394	54 970	1,50	0,91	$9,99 \cdot 10^6$	–	–	1,61	0,88
414	20 144	2,00	0,90	$2,04 \cdot 10^6$	0,38	0,50	1,84	0,88
434	8 548	3,13	0,89	523 050	0,47	0,51	1,85	0,89
455	2 293	4,08	0,91	108 150	0,89	0,50	1,89	0,90
473	615	9,24	0,96	66 747	1,17	0,50	2,42	0,89
482	393	4,65	1,00	3 744	2,59	0,47	0,80	1,00

Согласно приведенным эквивалентным электрическим схемам, ионная удельная проводимость исследуемых материалов была рассчитана с учетом геометрии образца по формуле 3.1. Для всех исследуемых образцов она подчиняется аррениусовской зависимости (уравнение 1.3) в координатах $\sigma - T^{-1}$. Расчетные значения величин A и E_a для исследуемых стекол представлены в таблице 4.3.

При температуре выше 455 К (рисунок 4.9) происходит трансформация механизма проводимости, о чем свидетельствует изменение угла наклона аррениусовской зависимости для стекол, содержащих 20 мол. % LiF или KF.

Это связано с приближением к температуре размягчения стекла T_g . Из данных таблицы 4.3 и рисунка 4.9 следует, что для всех исследованных стекол энергия активации ионной проводимости на линейном участке аррениусовской зависимости практически одинакова, а величина удельной проводимости σ определяется природой и концентрацией щелочного катиона.

Таблица 4.3 – Характеристики ионной проводимости висмутфторцирконатных стекол в системах ZrF_4-BiF_3-MF ($M = Li, Na, K$)

Состав	$\Delta T, K$	$E_a, эВ$	$\lg(\sigma T), (Cм/см) \cdot K$	$\sigma, Cм/см$ (при T, K)	Примечание
45ZrF₄-35BiF₃-20LiF	297-453 453-482	$0,69 \pm 0,06$ $1,53 \pm 0,02$	$5,7 \pm 0,1$ 15 ± 2	$4,1 \cdot 10^{-9}$ (297 K) $8,0 \cdot 10^{-6}$ (453 K) $8,9 \cdot 10^{-5}$ (482 K)	[218]
45ZrF₄-35BiF₃-20NaF	297-453	$0,71 \pm 0,01$	$5,92 \pm 0,05$	$9,7 \cdot 10^{-10}$ (297 K) $1,4 \cdot 10^{-5}$ (453 K)	[218]
45ZrF₄-35BiF₃-20KF	297-453 453-482	$0,69 \pm 0,06$ $0,61 \pm 0,02$	6 ± 1 $5,4 \pm 0,2$	$3,6 \cdot 10^{-9}$ (297 K) $3,2 \cdot 10^{-5}$ (453 K) $2,1 \cdot 10^{-4}$ (482 K)	[218]
45ZrF₄-35BiF₃-20CsF	297-483	$0,63 \pm 0,02$	$5,6 \pm 0,1$	$9,6 \cdot 10^{-9}$ (297 K) $3,8 \cdot 10^{-5}$ (453 K) $2,6 \cdot 10^{-4}$ (483 K)	Данная работа

Ионный транспорт в стеклах рассматриваемого состава (по данным ЯМР $^7Li, ^{19}F$) осуществляется ионами фтора (стекло с KF) и ионами лития и фтора (стекло с LiF).

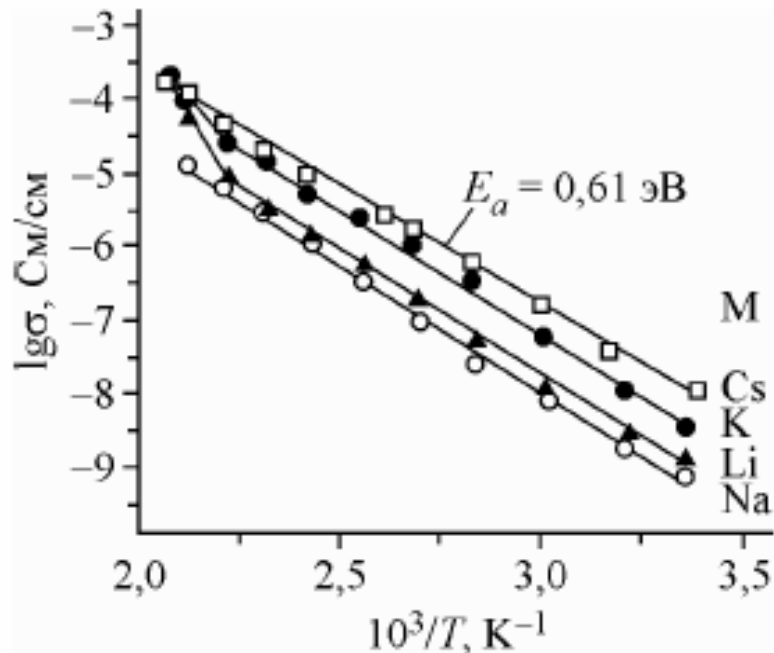


Рисунок 4.9 – Температурные зависимости электрической проводимости стекол $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ ($M = Li, Na, K, Cs$)

Согласно полученным результатам [218], характер ионных движений в стеклах в системах $ZrF_4-BiF_3-Li(Na, K)F$ определяется несколькими факторами. Чем больше радиус катиона M ($Li \rightarrow Na \rightarrow K$), тем меньше энергия активации локальных движений во фторидной подрешетке ($E_a^{лок.}$) и тем большее количество ионов фтора при данной температуре участвует в этих движениях. В то же время $E_a^{лок.}$ растет при увеличении концентрации в стекле фторидов натрия, лития и снижается при увеличении концентрации фторида калия. Неожиданным можно считать тот факт, что наиболее интенсивная диффузия развивается в стеклах с более высоким значением T_g и даже при этой температуре число диффундирующих ионов F^- в $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ определяется свойствами щелочного катиона. При этом диффузия в катионной подрешетке (до 430 К) наблюдается только в стекле с LiF [218].

На базе основополагающих физических представлений и результатов моделирования, проведенного на основе экспериментальных данных, предложены эквивалентные электрические схемы, учитывающие влияние как скорости переноса заряда, так и диффузионных ограничений массопереноса. По модельным представлениям выделен элемент эквивалентной схемы, ответственный за собственную ионную проводимость стекла, которая для исследуемой группы стекол в соответствии с проведенными расчетами составляет $10^{-5}-10^{-4}$ См/см при температуре ~ 482 К.

Сравнительный анализ данных, полученных с помощью метода импедансной спектроскопии для стекол $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ (Li, Na, K) [218] и $45ZrF_4-35BiF_3-20CsF$ (рисунок 4.9), позволяет утверждать, что наибольшей проводимостью обладают стекла состава $45ZrF_4-35BiF_3-20CsF$. Для всех стекол данного состава E_a на линейном участке аррениусовской зависимости практически одинакова, а величина удельной проводимости σ определяется природой и концентрацией щелочного катиона.

Исследование проводящих свойств стеклообразной системы $45ZrF_4-35BiF_3-20MF$ (Li, Na, K, Cs) показало перспективность исследования данного класса стекол и позволило выявить ряд положительных свойств, таких как высокая

температура кристаллизации ($\sim 470\text{--}480\text{ K}$) и высокие значения ионной проводимости ($10^{-5}\text{--}10^{-4}\text{ См/см}$). Данные соединения могут найти применение в электроэнергетике в качестве компонентов твердотельных химических источников тока, газоанализаторов и сенсоров.

ГЛАВА 5. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ СУПЕРИОННЫЕ ФАЗЫ KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 , PbSnF_4

Среди многочисленных фторсодержащих соединений и твердых растворов, имеющих высокую ионную проводимость, несомненный интерес вызывают твердые электролиты на основе SnF_2 , среди которых наилучшими электрофизическими свойствами обладают соединения состава MSnF_4 , в частности PbSnF_4 ($M = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$) и MSn_2F_5 ($M = \text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}$). Структура и свойства соединения PbSnF_4 (в том числе, фазовые переходы, ионная подвижность, механизмы ионопереноса и т.д.) рассмотрены в ряде работ [134, 178], а некая неоднозначность в результатах этих исследований связана со сложным полиморфизмом, характерным для тетрафтордистанната свинца(II). Варьирование состава катионной подрешетки зачастую приводит к образованию соединений, различающихся строением и характером энергетического рельефа определяющего ионоперенос. Например, в [221] были проведены исследования ионной проводимости $\gamma\text{-PbSnF}_4$, в котором часть ионов Pb^{2+} и/или Sn^{2+} были замещены катионами Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Na^+ . С целью более полного понимания характера динамических процессов (ионной проводимости и ионной подвижности) в системе $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) было проведено сравнение данных, полученных методом импедансной спектроскопии и ЯМР ^{19}F для этой системы с данными для PbSnF_4 в зависимости от температуры, природы и концентрации щелочного металла.

Синтез пентафтордистанната KSn_2F_5 и методом выпаривания из раствора, и методом расплава не выявил значительных различий в значениях электропроводности данных соединений. Процентное содержание примесей фторидов и фазовый состав по данным РФА для системы $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ указаны в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Фазовый состав исследуемых образцов, по данным РФА, для системы $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$

Состав, % примеси	Фазовый состав
5LiF	$\alpha\text{-PbSnF}_4$
10LiF	$\alpha\text{-PbSnF}_4$ и SnF_2
15LiF	$\alpha\text{-PbSnF}_4$ и PbF_2
5NaF	$\beta\text{-PbSnF}_4$, NaSn_2F_5
10NaF	$\beta\text{-PbSnF}_4$, NaSn_2F_5 и PbF_2
15NaF	$\beta\text{-PbSnF}_4$, NaSn_2F_5 и PbF_2
5KF	$\alpha\text{-PbSnF}_4$
10KF	$\beta\text{-PbSnF}_4$
15KF	$\beta\text{-PbSnF}_4$
5CsF	$\alpha\text{-PbSnF}_4$, Cs_2SnF_6
10CsF	$\beta\text{-PbSnF}_4$, Cs_2SnF_6 и Pb
15CsF	$\beta\text{-PbSnF}_4$, Cs_2SnF_6 и Pb
5RbF	$\alpha\text{-PbSnF}_4$ и SnF_2
10RbF	$\beta\text{-PbSnF}_4$
15RbF	$\beta\text{-PbSnF}_4$ и SnF_2

Согласно [157, 171, 222], в пентафтордистаннатах $\text{K}[\text{Rb}]\text{Sn}_2\text{F}_5$ присутствует ярко выраженный фазовый переход, что подтверждается методом импедансной спектроскопии, полученными в нашей работе [223]. Для соединения KSn_2F_5 ФП наблюдается при 443 К, для RbSn_2F_5 – при 398 К, оба фазовых перехода сопровождаются понижением энергии активации переноса заряда. Как показывает анализ аррениусовских зависимостей (рисунок 5.1), вплоть до 413 К проводимость соединения RbSn_2F_5 выше, чем KSn_2F_5 [221].

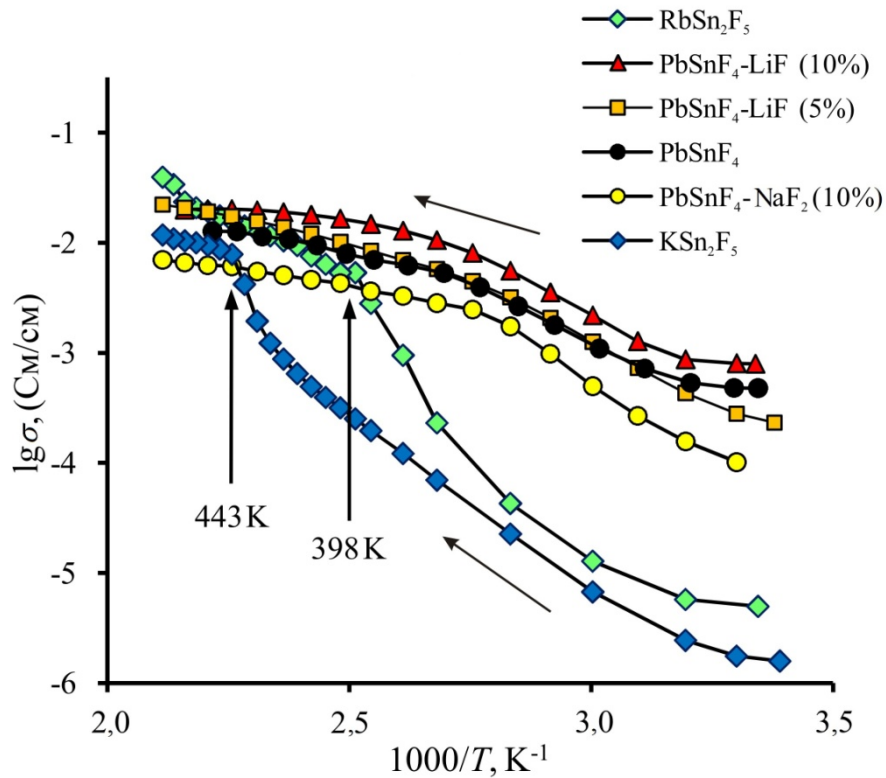


Рисунок 5.1 – Сравнение температурных зависимостей проводимости ряда супериоников с отмеченными фазовыми переходами для KSn_2F_5 и RbSn_2F_5

Для расчетов параметров ионотеноса соединения RbSn_2F_5 и сравнения полученных результатов с данными для KSn_2F_5 были смоделированы и проанализированы импедансные спектры во всем диапазоне частот в интервале температур от комнатной до ~ 470 К. Для образца RbSn_2F_5 измерения проводились в низкотемпературном диапазоне, однако практической значимости данные исследования не принесли. Стоит лишь отметить, что проводимость данного соединения составляет $\sim 10^{-10}$ См/см при 190 К и начинает увеличиваться до 10^{-5} См/см при комнатной температуре.

Как показывает анализ импедансных спектров в координатах $\sigma - f$ (рисунок 5.2 а, б), электродные эффекты оказывают большее по сравнению с образцом KSn_2F_5 влияние на низкочастотную часть спектра в области средневысоких (начиная с 333 К) температур.

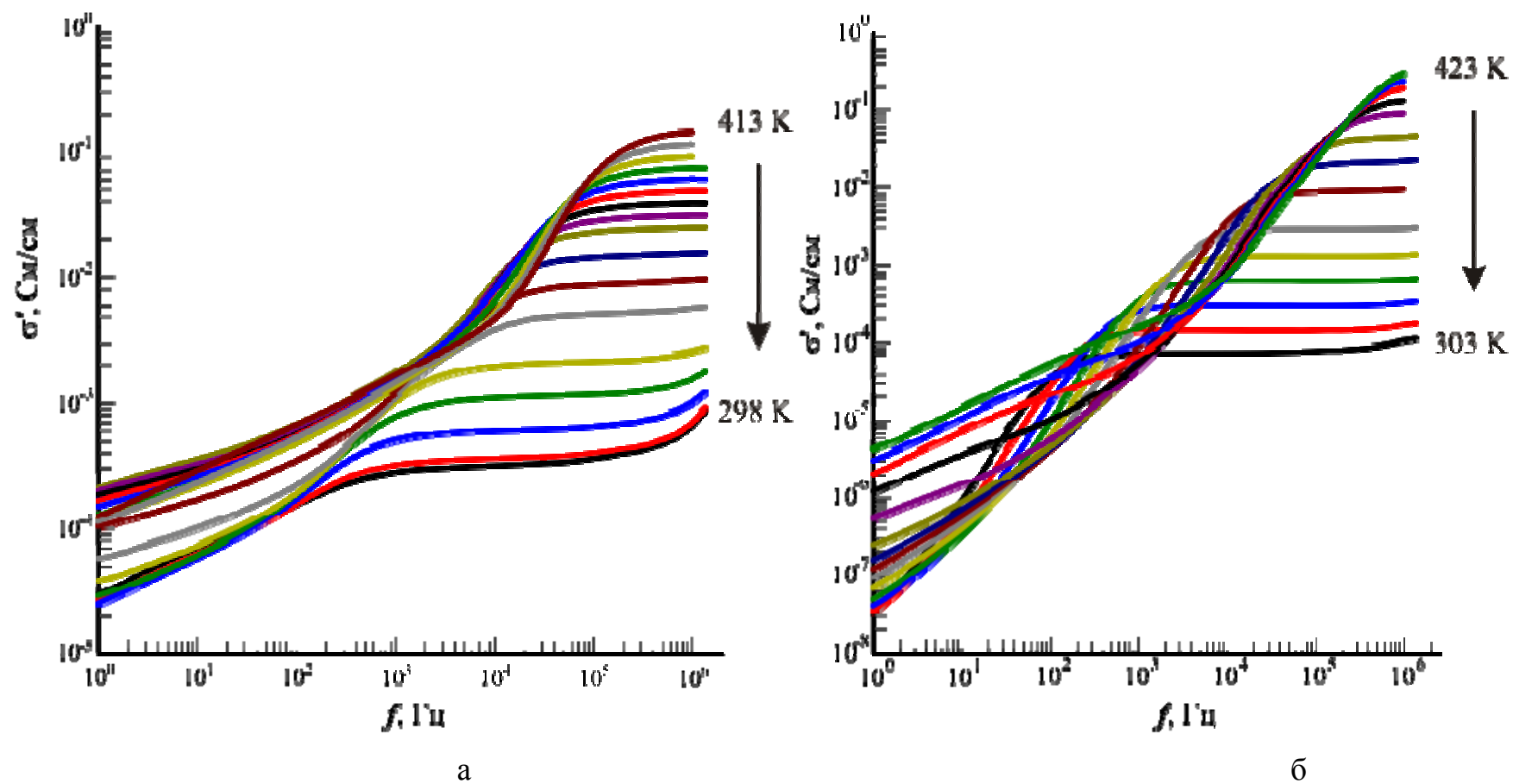


Рисунок 5.2 – Температурные зависимости проводимости от частоты для KSn_2F_5 (а) и RbSn_2F_5 (б)

В связи с этим определение собственной ионной проводимости соединения RbSn_2F_5 было затруднено, поскольку уже при температуре 423 К блокирующее действие электродов сказывается вплоть до максимальных частот.

В таблице 5.2 приведены значения сопротивления переносу заряда R_f и емкости двойного слоя C_{dl} , рассчитанные по ЭЭС (элементы которой изображены на рисунке 3.1) при разных температурах. Данные величины определяют процессы скопления заряда на границе электрод / твердый электролит.

Таблица 5.2 – Параметры, характеризующие ионперенос в образце RbSn_2F_5 , рассчитанные по ЭЭС

R_f , Ом	C_{dl} , Ф	Импеданс Варбурга W (Ф)	T , К
$2,85 \cdot 10^7$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	–	289
$3,42 \cdot 10^8$	$1,29 \cdot 10^{-7}$	–	303
$9,53 \cdot 10^7$	$1,32 \cdot 10^{-7}$	–	313
$3,83 \cdot 10^7$	$1,45 \cdot 10^{-7}$	–	323
$4,46 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	–	333
$8,61 \cdot 10^6$	$1,55 \cdot 10^{-7}$	–	343
$2,94 \cdot 10^6$	$1,58 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-8}$	353
$1,40 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	363
$1,27 \cdot 10^6$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	373
$4,42 \cdot 10^5$	$1,85 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	383
$1,11 \cdot 10^5$	$1,66 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	393
$2,51 \cdot 10^4$	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	403
$7,78 \cdot 10^3$	$1,61 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	413
$2,33 \cdot 10^3$	$1,64 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	423

Емкость двойного электрического слоя во всем диапазоне температур остается практически неизменной, что согласуется со многими экспериментальными данными для подобного типа соединений. До $\sim 340\text{--}350$ К в

области низких частот на импедансном спектре не проявляется влияния импеданса Варбурга, однако с последующим ростом температуры частотно-зависимая емкость элемента Варбурга обнаруживает тенденцию к увеличению. Уменьшение значений R_f указывает на то, что на границе электрод / твердый электролит происходит реакция, сопровождающаяся диффузионным движением подвижных ионов в объеме твердого электролита.

При формировании системы $\text{KSn}_2\text{F}_5\text{-LiF}$, добавление ионов Li^+ немного смещает фазовый переход, зафиксированный для чистого пентафторстанната калия при 443 К, в низкотемпературную область (433 К для $0,90\text{KSn}_2\text{F}_5\text{-}0,10\text{LiF}$). При этом повышается проводимость образцов на участках как нагрева, так и охлаждения образца по сравнению с чистым KSn_2F_5 . Как показывает анализ аррениусовских зависимостей для системы $\text{KSn}_2\text{F}_5\text{-LiF}$ на рисунке 5.3, добавление 10 % фторида лития увеличивает общую электропроводность системы в сравнении с KSn_2F_5 почти в два раза.

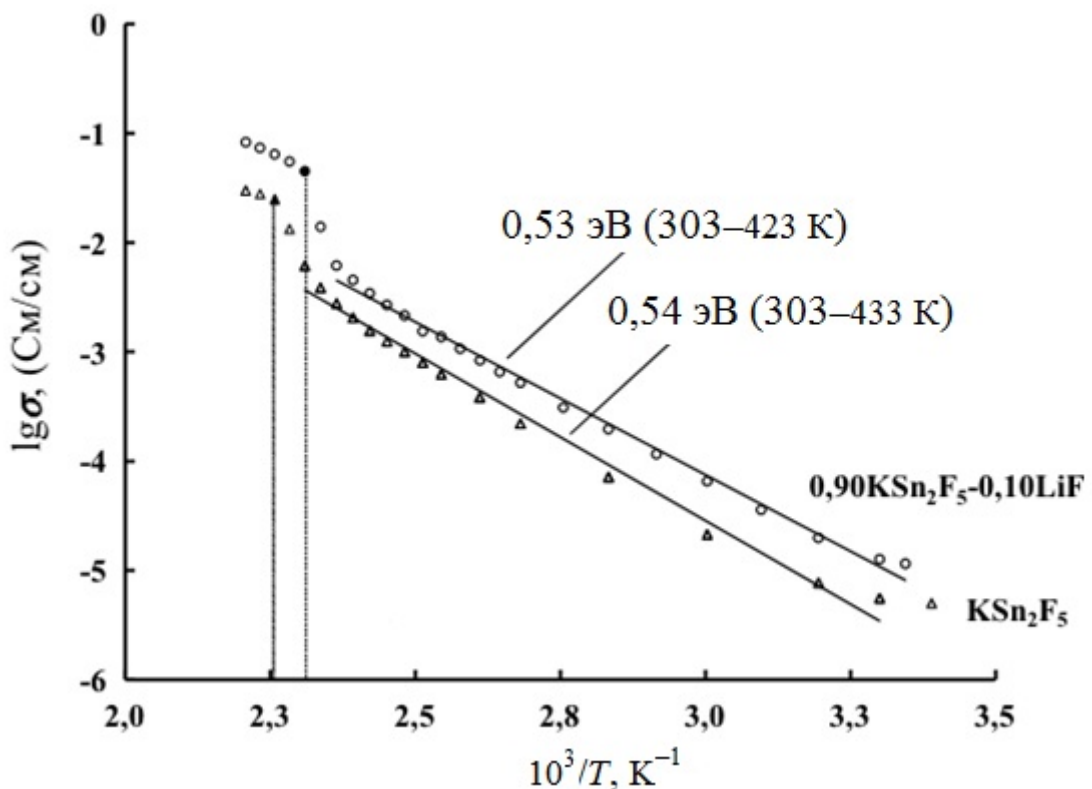


Рисунок 5.3 – Аррениусовская зависимость для KSn_2F_5 и $0,90\text{KSn}_2\text{F}_5\text{-}0,10\text{LiF}$

На рисунке 5.3 отмечены температуры фазового перехода и энергии активации для соответствующего диапазона температур. Поскольку в данном случае в процессе синтеза появление новых фаз не наблюдалось (образовался раствор замещения), можно говорить лишь о влиянии размера и степени поляризуемости иона внедрения (Li^+) на проводимость в образце. Исходя из полученных экспериментальных данных и предыдущих исследований, можно сказать, что данные системы имеют анизотропную структуру, чем и обусловлена аномально высокая ионная проводимость таких материалов. Высокая подвижность анионов F^- обусловлена «слоистостью» структуры и образованием «каналов проводимости», а ионы Li^+ либо вносят дополнительный вклад в поляризацию окружения, что благоприятно сказывается на подвижности F^- , либо сами являются переносчиками заряда. Установление данного факта является предметом дальнейших исследований с привлечением дополнительных методов анализа (ЯМР). Для образцов $\text{PbSnF}_4\text{-LiF}$ на аррениусовской зависимости может быть выделено несколько линейных участков, что обусловлено протеканием в исходной тетрагональной модификации $\beta\text{-PbSnF}_4$ размытого фазового перехода, температура которого зависит от степени допирования фторидами металлов(I). Допирование фторидом лития (5–10 мол. %) приводит к увеличению проводимости в высокотемпературной области (выше 370 K), а для образца с 10 мол. % – во всем исследуемом температурном диапазоне (рисунок 5.4).

Учитывая данные о подвижности ЯМР ^7Li , можно предположить, что более высокая электропроводность образца $0,90\text{PbSnF}_4\text{-}0,10\text{LiF}$ по сравнению с PbSnF_4 обусловлена увеличением концентрации ионов Li^+ , осуществляющих перенос заряда. Причем 10 % концентрация ионов лития является оптимальной для достижения максимальных значений проводимости. Снижение проводимости в образце $0,85\text{PbSnF}_4\text{-}0,15\text{LiF}$ может быть объяснено концентрационно-диффузионными ограничениями подвижности носителей заряда. Замена фторида лития на фториды калия и натрия при равных концентрациях фторидов металлов первой группы также снижает проводимость. Вероятнее всего, такой эффект обусловлен меньшим размером ионов лития по сравнению с ионами натрия и

калия при более высокой его поляризующей способности, что, по совокупности, сказывается на подвижности ионов, участвующих в переносе заряда.

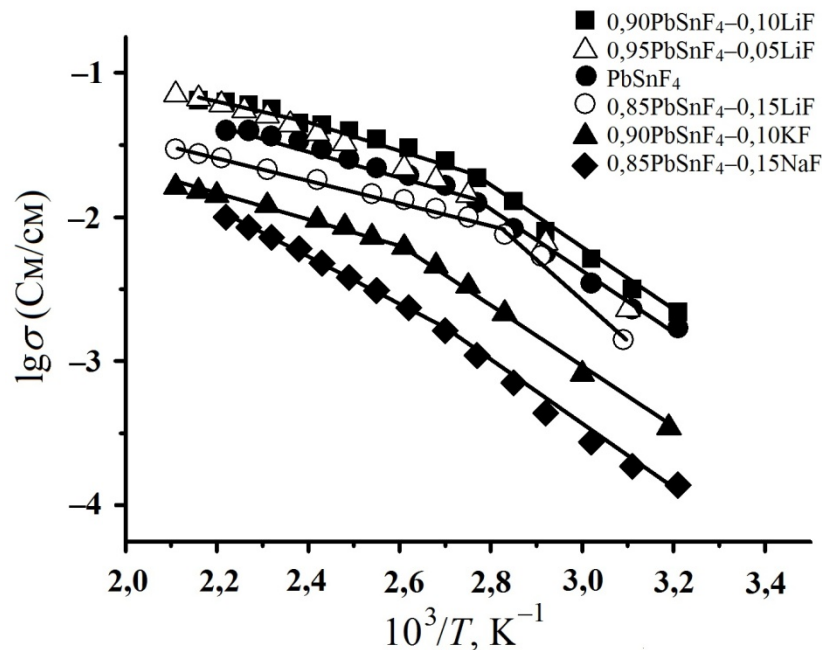


Рисунок 5.4 – Температурные зависимости ионной проводимости соединения PbSnF_4 , допированного фторидом щелочного металла

В целом, величина σ при температуре 450 К для исследованных образцов (за исключением составов $0,95\text{PbSnF}_4-0,05\text{LiF}$ и $0,90\text{PbSnF}_4-0,10\text{LiF}$) несколько ниже, чем для чистого PbSnF_4 (рисунок 5.4), хотя порядок этой величины для всех образцов примерно одинаковый ($\sim 10^{-1}$ См/см). Таким образом, высокие значения проводимости позволяют рассматривать исследованные кристаллические образцы в качестве возможной основы при создании функциональных материалов с суперионной проводимостью (таблица 5.3).

Сравнительный анализ данных, полученных методом импедансной спектроскопии и построенных аррениусовских зависимостей для соединений PbSnF_4 и пентафтордистаннатов(II) калия и рубидия, указывает на то, что в целом электропроводность ТЭЛ на основе чистого PbSnF_4 и легированного фторидами натрия и лития выше, чем электропроводность пентафтордистаннатов(II) (до 400 К). Однако при максимальных температурах нагрева (~ 470 К) ионная проводимость RbSn_2F_5 достигает $\sim 10^{-1}$ См/см, что сравнимо с проводимостью

PbSnF_4 (таблица 5.3). При этом энергия активации переноса заряда для RbSn_2F_5 составляет $\sim 0,3$ эВ, что является значительной величиной при таких высоких значениях σ .

Таблица 5.3 – Электролитические свойства высокопроводящих СИП

Образец	ΔT , К	E_a , эВ	σ , См/с (T , К)
PbSnF_4	312–370	$0,40 \pm 0,01$	$1,51 \cdot 10^{-3}$ (300)
	382–441	$0,18 \pm 0,01$	$1,68 \cdot 10^{-2}$ (371)
	440–453	–	$4,01 \cdot 10^{-2}$ (451)
$\text{PbSnF}_4\text{--LiF}$ (10 %)	313–383	$0,44 \pm 0,01$	$1,26 \cdot 10^{-3}$ (300)
	373–433	$0,18 \pm 0,01$	$3,43 \cdot 10^{-2}$ (373) $6,30 \cdot 10^{-2}$ (463)
RbSn_2F_5	303–373	$0,73 \pm 0,03$	$1,57 \cdot 10^{-5}$ (300)
	383–423	$0,35 \pm 0,01$	$9,10 \cdot 10^{-3}$ (373) $5,92 \cdot 10^{-2}$ (423)
			$1,25 \cdot 10^{-1}$ (473)
KSn_2F_5	295–408	$0,54 \pm 0,02$	$5,04 \cdot 10^{-6}$ (295)
	443–473	$0,22 \pm 0,02$	$2,21 \cdot 10^{-4}$ (371) $3,29 \cdot 10^{-2}$ (463)
			$3,73 \cdot 10^{-2}$ (473)
$\text{KSn}_2\text{F}_5\text{--LiF}$ (10 %)	299–398	$0,528 \pm 0,027$	$1,16 \cdot 10^{-5}$ (299)
			$1,27 \cdot 10^{-5}$ (303)
			$6,17 \cdot 10^{-3}$ (373)
			$8,29 \cdot 10^{-2}$ (453)

По литературным данным [157, 171, 222], структура CsSn_2F_5 , а также $\text{K(Rb)Sn}_2\text{F}_5$ является анизотропной, так же как и структура тетрафтордистанната PbSnF_4 . Прецизионные РФА, ДТА и НАА исследования пентафтордистаннатов цезия и рубидия, проведенные в [171], указывают на схожесть структур данных

соединений (рисунок 5.5). Выше температуры 398 К для RbSn_2F_5 и 443 К для KSn_2F_5 оба соединения находятся в α -фазе. Данные фазы изоструктурны, относятся к симметрии $\bar{p}3$, параметры решетки $a \sim 4,2 \text{ \AA}$ и $c \sim 10 \text{ \AA}$.

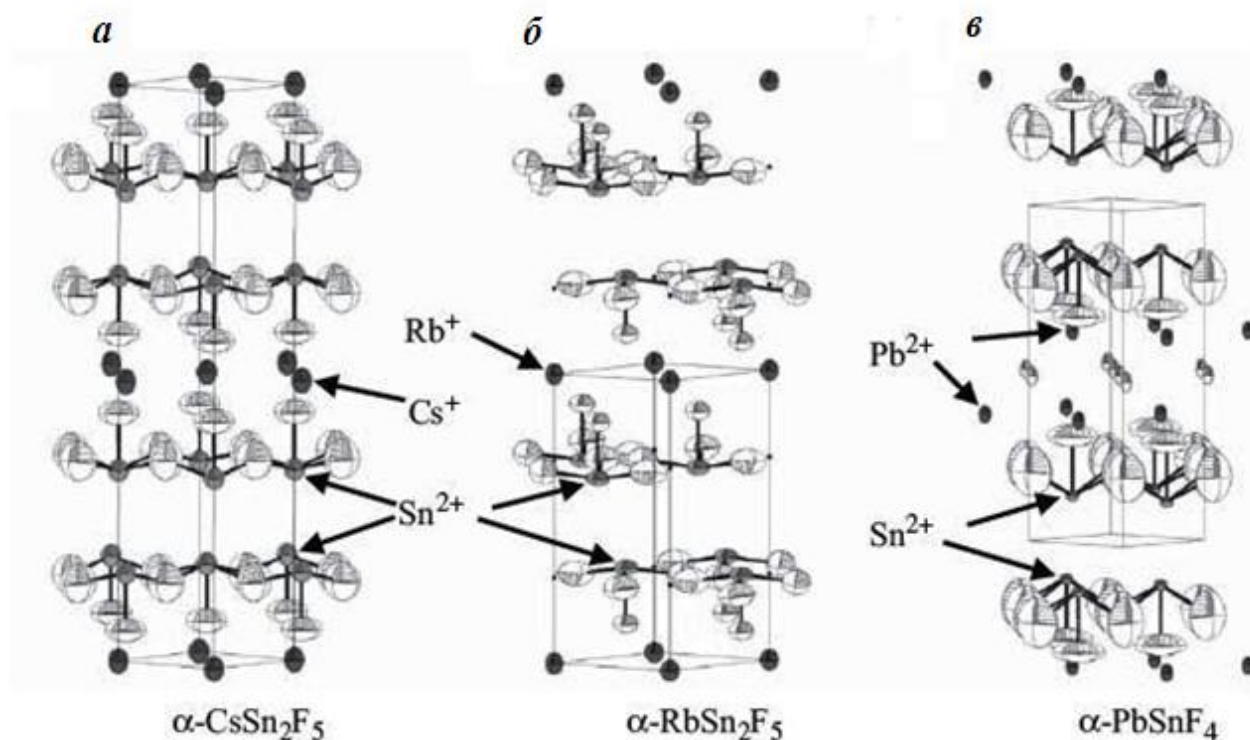


Рисунок 5.5 – Кристаллическая структура $\alpha\text{-RbSn}_2\text{F}_5$ при 473 К (а); $\alpha\text{-CsSn}_2\text{F}_5$ при 538 К (б) и PbSnF_4 при комнатной температуре (в) [171]

В рассмотренных соединениях огромную роль играют неподеленные электронные пары, стимулирующие значительную анионную разупорядоченность. Структура данных супериоников такова, что катионы упорядочены в слои, расположенные перпендикулярно гексагональным (в случае $\alpha\text{-RbSn}_2\text{F}_5$) или тетрагональным (в случае PbSnF_4) осям $\{001\}$ (рисунок 5.4). Отдельные слои представляют собой гексагональные ($\alpha\text{-RbSn}_2\text{F}_5$) или квадратные ($\alpha\text{-PbSnF}_4$) плоскости в следующих последовательностях M^+ катиона и Sn^{2+} : $\text{MSnSnMSnSn}\dots$ для $\alpha\text{-RbSn}_2\text{F}_5$ и $\text{PbPbSnSnPbPbSnSn}\dots$ для $\alpha\text{-PbSnF}_4$. Анионное окружение вокруг Rb^+ приближено к октаэдрической форме, что, видимо, отражает меньший радиус иона, если проводить параллель с CsSn_2F_5 , где окружение Cs^+ носит кубический характер [169–171]. Между $\text{Sn}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ слоями в рассматриваемых соединениях не наблюдается значительной плотности

анионов. Анионное окружение Sn^{2+} содержит отдельный анион F^- вдоль $\{001\}$ и три или четыре аниона F^- , образующих в значительной степени асимметричную анионную среду, характерную для Sn^{2+} с его неподеленной электронной парой. Однако анионное окружение значительно разупорядочено и распространяется предпочтительно в направлении $\{001\}$.

Высокие коэффициенты анизотропии и термоактивация анионов внутри слоев $\text{M}^+-\text{Sn}^{2+}$ и $\text{Pb}^{2+}-\text{Sn}^{2+}$, а также частичная заселенность большого количества позиций подчеркивает наличие сильного F^- -разупорядочения и указывают на то, что движение анионов внутри этих плоскостей дает вклад в высокую ионную проводимость, присущую соединениям $\text{Rb}[\text{K}]\text{Sn}_2\text{F}_5$ и PbSnF_4 .

Резюмируя результаты исследования электропроводящих свойств исходных суперионных фаз $\text{K}(\text{Rb})\text{Sn}_2\text{F}_5$, PbSnF_4 , и допированных фторидами PbSnF_4-MF ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), $\text{KSn}_2\text{F}_5-\text{LiF}$ можно указать на то, что высокие значения проводимости позволяют рассматривать исследованные кристаллические образцы в системах на основе дифторидов олова, свинца в качестве возможной основы при создании функциональных материалов с суперионной проводимостью ($\sigma \sim 10^{-2}-10^{-1}$ См/см при ~ 450 К). Это подтверждает актуальность исследованных классов соединений и дает возможность их использования в области современной электронной, вычислительной техники и приборостроения.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны модельные представления о механизме ионного переноса в исследованных фторидных поликристаллических и стеклообразных системах по результатам анализа данных импедансной спектроскопии. Выделены области переноса заряда, связанные с электродными эффектами и объемными свойствами исследуемых систем, установлена взаимосвязь ионной проводимости и структуры.

2. Впервые для системы $(1-x)\text{PbSnF}_4-x\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) установлено оптимальное соотношение компонентов ($x = 10$ мол. % – содержание LiF), обуславливающее максимальные значения проводимости (10^{-3} См/см при комнатной температуре) по сравнению с исходным соединением PbSnF_4 . Фториды калия и натрия при равных концентрациях снижают проводимость системы, что обусловлено меньшим размером ионов лития по сравнению с ионами натрия и калия, а также его более высокой поляризующей способностью.

3. Установлено влияние концентрации различных допирующих элементов в системе SnF_2-MF ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) на образование высокопроводящих фаз соответствующих смешанных фторидов KSn_2F_5 , CsSn_2F_5 , определяющих ионную проводимость данных систем.

4. Показано, что фазовые переходы в системе фтороантимонатов(III) $\text{K}_{1-x}(\text{Cs}, \text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ для температурного диапазона 428–443 К связаны с переходами в суперионное состояние ($\sigma \sim 10^{-2}$ См/см). Методом импедансной спектроскопии установлено существенное возрастание проводимости при комнатной температуре, что обусловлено стабилизацией суперионных фаз при охлаждении.

5. Установлено влияние трифторида висмута в новых оксифторниобатных $20\text{MnNbOF}_{5-x}\text{BaF}_{2-y}\text{BiF}_3$ и типа катиона M^+ во фторцирконатных $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-20\text{MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) стеклах на проводимость, энергии активации процесса переноса заряда и термические свойства. Впервые определено оптимальное соотношение компонентов для оксифторниобатного стекла ($x = 40, y = 40$), при котором достигнута ионная проводимость порядка 10^{-3} См/см при $T \sim 500$ К.

Обнаружено, что для висмутфторцирконатных стекол удельная проводимость увеличивается с увеличением размера внедряемого катиона в ряду Li, Na, K, Cs.

Список сокращений и обозначений

ДТА – дифференциально–термический анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

ИС – импедансная спектроскопия

КЧ – координационное число

НАА – нейтронно–активационный анализ

РФА – рентгенофазовый анализ

СИП – суперионный проводник

ТЭЛ – твердый электролит

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ЯКР – ядерный квадрупольный резонанс

ЭЭС – эквивалентная электрическая схема

EXAFS – метод определения протяженной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения

H – коэффициент Хейвена

E_a , эВ – энергия активации, в электрон-вольтах

δ , м.д. – химический сдвиг, в миллионных долях

D – коэффициент диффузии

T_g – температура стеклования

Список литературы

- 1 Frenkel J. Über die Wasserbewegung im festen und flüssigen Körpern // Zeitschrift Physik. 1926. Bd. 35. S. 652–669.
- 2 Schottky W. Über den Mechanismus der Cenenbewegung in festen Electrolyten // Zeitschrift Phys. Chem. 1935. Bd. 29. S. 335–355.
- 3 Crawford J.H., Slifkin L.M. Point Defects in Solids. Vol. 1: General and Ionic Crystals. N. Y.: Plenum Press, 1972. 556 p.
- 4 Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 275 с.
- 5 Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 224 с.
- 6 Крегер Ф. Химия несовершенных ионных кристаллов. М.: Химия, 1969. 654 с.
- 7 Kittel C. Introduction to Solid State Physics. Toronto: Wiley, 2004. 704 p.
- 8 Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 615 с.
- 9 Богдановская В.А., Модестов А.Д., Некрасов А.А., Плесков Ю.В., Сафонов В.А., Скундин А.М. 58-е ежегодное совещание международного электрохимического общества // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 659–663.
- 10 Груздев А.И. Состояние и перспективы развития производства высокотехнологичных автономных источников электрической энергии в России // Электрохим. энергетика. 2006. Т. 6. С. 3–29.
- 11 Солодуха А.М. Особенности прыжковой электропроводности в тонких слоях триоксида висмута // Вестн. ВГУ. 2005. С. 70–76.
- 12 Волков А.А., Прохоров А.С. Панорамная диэлектрическая спектроскопия твердого тела // Изв. вузов. Радиофизика. 2003. Т. 46. С. 732–741.
- 13 Барышников С.В., Tien C., Чарная У.В., Lee M.K., Michel D., Bohlmann W., Андриянова Н.П. Диэлектрические и ЯМР-исследования суперионного проводника AgI, внедренного в мезопористые силикатные матрицы // Физика твердого тела. 2008. Т. 50. С. 1290–1294.

- 14 Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А., Гончарук В.К., Уваров Н.Ф., Сергиенко В.И. Ионная подвижность и проводимость в β -PbF₂, легированном фторидами щелочноземельных элементов // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. С. 352–361.
- 15 Boukamp B.A. Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: recent advances // Solid State Ionics. 2004. Vol. 169. P. 65–73.
- 16 Agrawal R.C., Gupta R.K. Review Superionic solids: composite electrolyte phase – an overview // J. Materials Sci. 1999. Vol. 34. P. 1131–1162.
- 17 Taniguchi S., Aniya M. A model for the heat of transport in ionic conductors // Solid State Ionics. 2009. Vol. 180. P. 467–470.
- 18 Benson K.M. Investigations of lithium ion dynamics and crystallization kinetics in some lithium metaphosphate based solid electrolyte systems // Thesis for the award of the degree of doctor of philosophy. 2010. P. 1–17.
- 19 Despotuli A.L., Andreeva A.V., Rambabu B. Nanoionics of advanced superionic conductors // Ionics. 2005. Vol. 11. P. 306–314.
- 20 Malcolm D.I., Corrie T.I. New insights from variable-temperature and variable-pressure studies into coupling and decoupling processes for ion transport in polymer electrolytes and glasses // Solid State Ionics. 2011. Vol. 196. P. 9–17.
- 21 Funke K., Banhatti R.D., Brückner S., Cramer C., Krieger C., Mandanici A., Martiny C., Ross I. Ionic motion in materials with disordered structures: conductivity // J. Phys. Chem. 2002. Vol. 4. P. 3155–3167.
- 22 Kruempelmann J., Balabajew M., Gellert M., Røling B. Quantitative nanoscopic impedance measurements on silver-ion conducting glasses using atomic force microscopy combined with impedance spectroscopy // Solid State Ionics. 2011. Vol. 198. P. 16–21.
- 23 Alan V.Ch., Shelley L.P. Savin structure and dynamics in nanoionic materials // Solid State Ionics. 2006. Vol. 177. P. 3001–3008.
- 24 Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 2. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. 1000 с.
- 25 Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Наука, 1986. 176 с.

- 26 Angell C.A. Dynamic processes in ionic glasses // *Chem. Rev.* 1990. Vol. 90. P. 523–542.
- 27 Chandra S, Agrawal R.C., Singh N. Photolysis of MgAg_4I_5 superionic films // *Solid State Ionics*. 1981. Vol. 2. P. 315–320.
- 28 Kins J., Martin S.W. Non-Arrhenius conductivity in glass: Mobility and conductivity saturation effect // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 76.
- 29 Dyre J.C., Maass P., Roling B., Sidebottom D.L. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids // *Rep. Progr. Phys.* 2009. Vol. 72. P. 1–15.
- 30 Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: в 10 т. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд., испр. М.: Наука, 1982. 620 с.
- 31 Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken. A John Wiley & Sons, 2005. 590 p.
- 32 Adams S. From bond valence maps to energy landscapes for mobile ions // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 1625–1630.
- 33 Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
- 34 Метод молекулярной динамики в физической химии / отв. ред. Ю.Л. Товбин. М., 1996. 334 с.
- 35 Evangelakis G.A., Pontikis V. Direct computation of the superionic conductivity in CaF_2 by constant-temperature equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics // *Europhys. Lett.* 1989. Vol. 8. P. 599.
- 36 Brinkmann D. NMR studies of superionic conductors // *Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectroscopy*. 1990. Vol. 24. P. 527–552.
- 37 Scher H., Lax M. Stochastic transport in a disordered Solid. I. Theory // *Phys. Rev. B*. 1973. Vol. 7. P. 4491–4519.
- 38 Huberman B.A. Cooperative phenomena in solid electrolytes // *Phys. Rev. Lett.* 1974. Vol. 32. P. 1000–1002.
- 39 Rice M.J., Strässler S., Toombs G.A. Superionic Conductors: Theory of the Phase Transition to the Cation Disordered State // *Phys. Rev. Lett.* 1974. Vol. 32. P. 596–599.

- 40 Welch D.O., Dienes D.J. Phenomenological and microscopic models of sublattice disorder in ionic crystals. I: Phenomenological models // *J. Phys. Chem. Solids*. 1977. Vol. 38. P. 311–317.
- 41 O'Reilly M.B. A phenomenological theory for ionic conductivity in solid electrolytes // *Phys. Status Solidi A*. 1978. Vol. 48. P. 489–496.
- 42 Kharkats Yu.I. Multiple phase transitions in disordering systems // *Physica status solidi (B)*. 1978. Vol. 85. P. 371.
- 43 Иванов-Шиц А.К., Демьянец Л.Н., Мельников О.К., Чиркин А.П. Анизотропия электропроводности и фазовый переход в монокристаллах суперионного проводника Li_3Sc_2 // *Физика твердого тела*. 1985. Т. 27. С. 1913–1914.
- 44 Sato, H. Theoretical background for the mixed alkali effect // *Solid State Ionics*. 1990. Vol. 40/41. P. 725–733.
- 45 Sato H., Kikuchi R. Cation Diffusion and Conductivity in Solid Electrolytes // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 55. P. 677–702.
- 46 Ishikawa T., Ishii T. Hopping Conductivity in One-Dimensional Model System // *J. Phys. Society Japan*. 1992. Vol. 61. P. 4484–4489.
- 47 Maass P., Petersen J., Bunde A., Dieterich W. Non-Debye relaxation in structurally disordered ionic conductors: Effect of Coulomb interaction // *Phys. Rev. Lett.* 1991. Vol. 66. P. 52–55.
- 48 Dieterich W. Theory of high ionic conductivity in solids // *Solid State Ionics*. 1981. Vol. 5. P. 21–26.
- 49 Cramer C., Funke K., Roling B., Saatkamp T., Wilmer D., Ingram M.D., Pradel A., Ribes M., Taillades G. Ionic and polaronic hopping in glass // *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 86–88. P. 481–486.
- 50 Huberman B.A., Sen P.N. Dielectric Response of a Superionic Conductor // *Phys. Rev. Lett.* 1974. Vol. 34. P. 1059–1060.
- 51 Brüesch P., Strässler S., Zeller H.R. Frequency-dependent conductivity and dielectric function of superionic conductors // *Phys. Status Solidi A*. 1975. Vol. 31. P. 217–226.

- 52 Fulde P., Pietronero L., Schneider W.W., Strassler S. Problem of Brownian Motion in a periodic potential // *Phys. Rev. Lett.* 1975. Vol. 35. P. 1776–1779.
- 53 Ngai K.L., Kanert O. Comparisons between the coupling model predictions, Monte Carlo simulations and some recent experimental data of conductivity relaxations in glassy ionics // *Solid State Ionics*. 1992. Vol. 53–56. P. 936–946.
- 54 Gotlib I.Yu., Ivanov-Schitz A.K., Murin I.V., Petrov A.V., Zakalyukin R.M. Computer simulation of ionic transport in silver iodide within carbon nanotubes // *Solid State Ionics*. 2011. Vol. 188. P. 6–14.
- 55 Almond D.P., Vainas B., Uvarov N.F. A new analysis of the bulk ac electrical response of ionic conductors // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 111. P. 253–261.
- 56 Macdonald J.R., Mohamad M.A. Slopes, nearly constant loss, universality, and hopping rates for dispersive ionic conduction // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2007. Vol. 19. P. 1–13.
- 57 Angell C.A., Ngai K.L., McKenna G.B., McMillan P.F., Martin S.W. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 88. P. 3113–3157.
- 58 Funke K., Banhatti R.D. Ionic motion in materials with disordered structures // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 1551–1557.
- 59 Jonscher A.K. The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams // *Phys. Status Solidi A*. 1975. Vol. 32. P. 665–676.
- 60 Jonscher A.K. The “universal” dielectric response // *Nature*. 1977. Vol. 267. P. 673–679.
- 61 Самгин А.Л. К стохастической теории ионного транспорта при промежуточном трении // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. С. 1307–1318.
- 62 Hairetdinov E.F., Uvarov N.F. Estimation of the charge carrier concentration in NaCl single crystals from analysis of the frequency dependent conductivity // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 136–137. P. 967–970.
- 63 Chadwick, A.V. Transport in defective ionic materials: from bulk to nanocrystals // *Phys. Status Solidi A*. 2007. Vol. 204. P. 631–641.

- 64 Moynihan C.T., Boesch L.P., Laberge N.L. Decay function for the electric field relaxation in vitreous ionic conductors // *Phys. and Chem. Glasses*. 1973. Vol. 14. P. 122–125.
- 65 Singh P., Singh B.P., Raghvendra P. Dispersion in AC conductivity of fragile glass melts near glass transition temperature // *Solid State Ionics*. 2012. Vol. 227. P. 39–45.
- 66 Mohamad M.A., Koji Y., Tsutomu O. Fluoride ion diffusion of superionic PbSnF_4 studied by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. Vol. 14. P. 7233–7244.
- 67 Roling B. What do electrical conductivity and electrical modulus spectra tell us about the mechanisms of ion transport processes in melts, glasses, and crystals? // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. Vol. 244. P. 34–43.
- 68 Patro L.N., Hariharan K. Frequency dependent conduction characteristics of mechanochemically synthesized NaSn_2F_5 // *Mater. Sci. and Engineering B*. 2009. Vol. 162. P. 173–178.
- 69 Ishii T. Transport phenomena in superionic solids // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180. P. 441–445.
- 70 Shoar Abouzari M.R. Ion-conductivity of thin film Li-Borate glasses. Iran, 2007. 110 p.
- 71 Shoar Abouzari M.R., Berkemeier F., Schmitz G., Wilmer D. On the physical interpretation of constant phase elements // *Solid State Ionics*. 2009. Vol. 180. P. 922–927.
- 72 Bisquert J. Analysis of the kinetics of ion intercalation: Ion trapping approach to solid-state relaxation processes // *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 47. P. 2435–2449.
- 73 Tortet L., Gavarrri J.R., Musso J., Nihoul G., Clerc J.P., Lagarkov A.N., Sarychev A.K. Impedance spectroscopy of brushite composites and a scaling approach to the dispersion behavior of inhomogeneous ionic conductors // *Phys. Rev. B*. 1998. Vol. 58. P. 5390–5407.
- 74 Sidebottom D.L., Roling B., Funke K. Ionic conduction in solids: Comparing conductivity and modulus representations with regard to scaling properties // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 63. P. 1–7.

- 75 Macedo P.B., Moynihan C.T., Bose R. The role of ionic diffusion in polarisation in vitreous ionic conductors // *Phys. and Chem. Glasses*. 1972. Vol. 13. P. 171–179.
- 76 Ngai K.L., Leon C. Relating macroscopic electrical relaxation to microscopic movements of the ions // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60. P. 9396–9405.
- 77 Hodge I.M., Ngai K.L., Moynihan C.T. Comments on the electric modulus function // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. Vol. 351. P. 104–115.
- 78 Funke K., Banhatti R.D. Coupling model and MIGRATION concept – Equivalence and mutual mapping // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. Vol. 353. P. 3845–3852.
- 79 Macdonald J.R. Comments on the electric modulus formalism model and superior alternatives to it for the analysis of the frequency response of ionic conductors // *J. Phys. Chem. Solids*. 2009. Vol. 70. P. 546–554.
- 80 Ngai K.L., Rendell R.W. Interpreting the real part of the dielectric permittivity contributed by mobile ions in ionically conducting materials // *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. P. 9393–9398.
- 81 Macdonald J.R. Comparison of Some Random–Barrier, Continuous–Time Random–Walk, and Other Models for the Analysis of Wide–Range Frequency Response of Ion-Conducting Materials // *J. Phys. Chem. B*. 2009. Vol. 113. P. 9175–9182.
- 82 Иванов-Шиц А.К. Компьютерное моделирование суперионных проводников. I. Анионные проводники: обзор // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. С. 131–143.
- 83 Иванов-Шиц А.К. Компьютерное моделирование суперионных проводников. II. Катионные проводники: обзор // *Кристаллография*. 2007. Т. 52. С. 318–331.
- 84 Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // *Chem. Rev.* 1990. Vol. 90. P. 33–72.
- 85 Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера, 2010. 527 с.
- 86 Liang C.C. Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes // *J. Electrochem. Society*. 1973. Vol. 120. P. 1289–1292.
- 87 Ulihin A.S., Uvarov N.F., Mateyshina Yu.G., Brezhneva L.I., Matvienko A.A. Composite solid electrolytes $\text{LiClO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2787–2790.

- 88 Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат, 1971. 488 с.
- 89 Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Принципы создания новых твердофазных материалов // Журн. Всерос. хим. общества. 1991. Т. 26. С. 265.
- 90 Maier J. Ionic conduction in space charge regions // *Progr. Solid State Chem.* 1995. Vol. 23. P. 171–263.
- 91 Gryaznov D., Fleig J., Maier J. Numerical study of grain boundary diffusion in nanocrystalline ionic materials including blocking space charges // *Solid State Ionics.* 2006. Vol. 177. P. 1583–1586.
- 92 Shirpour M., Merkle R., Maier J. Space charge depletion in grain boundaries of BaZrO₃ proton conductors // *Solid State Ionics.* 2012. Vol. 225. P. 304–307.
- 93 Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Skobelev I.V. Composite solid electrolytes MeNO₃–Al₂O₃ (Me = Li, Na, K) // *Solid State Ionics.* 1996. Vol. 86–88. P. 577–580.
- 94 Uvarov N.F., Maier J. EMF study of thermodynamic properties of AgCl/Al₂O₃ composite solid electrolytes and low temperature conductivity // *Solid State Ionics.* 1993. Vol. 62. P. 251–256.
- 95 Uvarov N.F. Composite solid electrolytes: recent advances and design strategies // *J. Solid State Electrochem.* 2008. Vol. 15. P. 367 – 389.
- 96 Богомолов А.А. Сергеева О.Н., Киселев Д.А., Пронин И.П., Афанасьев В.П. Пиро- и фотоотклик в конденсаторных структурах на основе тонких пленок ЦТС // *Физика твердого тела.* 2006. Т. 48. С. 1123–1126.
- 97 Shahi K., Weppner W., Rabenau A. Defects and the First-Order Phase Transition in AgI // *Phys. Status Solidi A.* 1986. Vol. 93. P. 171–176.
- 98 Укше Е.А., Вершинин Н.Н., Малов Ю.И. Функциональные элементы электроники на суперионных проводниках // *Зарубеж. радиоэлектроника.* 1982. С. 53.
- 99 Stevenson A.J., Serier-Brault H., Gredin P., Mortier M. Fluoride materials for optical applications: Single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics // *J. Fluorine Chem.* 2011. Vol. 132. P. 1165–1173.

- 100 Funke K., Banhatti R.D. Conductivity spectroscopy covering 17 decades on the frequency scale // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176. P. 1971–1978.
- 101 Habasaki J., Ngai K. Multifractal analysis of dynamic potential surface of ion-conducting materials // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122. P. 1–10.
- 102 Bouazza S., Saberi A., Willert-Porada M. Preparation and electrochemical properties of nano-sized SnF₂ as negative electrode for lithium-ion batteries // *Mater. Lett.* 2011. Vol. 65. P. 1334–1336.
- 103 Дрокин Н.А., Федотова А.В., Глущенко Г.А., Чурилов Г.Н. Импедансная спектроскопия высокомолекулярного полиэтилена с углеродными нанотрубками // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 3. С. 607–611.
- 104 Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т., Орловский Ю.В., Дукельский К.В., Миронов И.А., Демиденко В.А., Смирнов А.Н. Оптическая фторидная нанокерамика // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т. 5/6. С. 95–105.
- 105 Кузнецов В.П., Компан М.Е., Кравчик А.Е. Двуслойные конденсаторы (ионисторы) на основе нанопористых углеродных материалов – перспективные накопители электроэнергии // *Альтернативная энергетика и экология*. 2007. Т. 2. С. 106–109.
- 106 Goldshteina K., Golodnitskya D., Peled E., Adler-Abramovich L., Gazit E., Khatun S., Stallworth P., Greenbaum S. Effect of peptide nanotube filler on structural and ion-transport properties of solid polymer electrolytes // *Solid State Ionics*. 2012. Vol. 220. P. 39–46.
- 107 Уваров Н.Ф., Пономарева В.Г., Лаврова Г.В. Международный форум по нанотехнологиям (RUSNANOTECH–2008) // *Нанокompозитные твердые электролиты – перспективные материалы для электрохимической энергетики*. М., 2008. С. 14–16.
- 108 Reddy M.A., Fichtner M. Batteries based on fluoride shuttle // *J. Mater. Chem.* 2011. Vol. 21. P. 17059–17062.
- 109 Ragoisha G.A., Bondarenko A.S. Potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 50. P. 1553–1563.
- 110 Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 551 с.

- 111 Lai W., Haile S.M. Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria // J. Amer. Ceram. Society. 2005. Vol. 88. P. 2979–2997.
- 112 Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л. Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6–16.
- 113 Kuwata N., Saito T., Tatsumisago M., Minami T., Kawamura J. Non-Arrhenius ionic conductivity in α -AgI-stabilized composites and rapid quenched glasses // Solid State Ionics. 2004. Vol. 175. P. 679–682.
- 114 Поляков В.И. Визуализация каналов проводимости и динамика ионного транспорта суперионных проводников // Физика твердого тела. 2001. Т. 43. С. 630–635.
- 115 Гуревич Ю.Я., Львов А.Л., Нимон Е.С., Харкац Ю.И. Ионная инжекция в твердоэлектrolитные пленки // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. С. 1536–1544.
- 116 Букун Н.Г., Укше Е.А. Импеданс твердоэлектrolитных систем // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 13–27.
- 117 Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
- 118 Boukamp V.A., Bouwmeester H.J.M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics // Solid State Ionics. 2003. Vol. 157. P. 29–33.
- 119 Gabrielli C.I. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Farmborough: Solartron, 1984. 120 P.
- 120 Allen S.J., Remeika J.P. Direct measurement of the attempt frequency for ion diffusion in Ag and Na β -Alumina // Phys. Rev. Letters. 1974. Vol. 33. P. 1478.
- 121 Hasegawa Y., Nagasaka A., Jae-Ho K., Yonezawa S., Takashima M. Preparation of COF₂ using CO₂ and F₂ in the electrochemical cell with PbSnF₄ as a solid electrolyte // J. Fluorine Chem. 2007. Vol. 128. P. 958–964.
- 122 Чуриков А.В., Придатко К.И., Иванищев А.В., Иванищева И.А., Гамаюнова И.М., Записис К.В., Сычева В.О. Спектроскопия импеданса пленочных литий-оловянных электродов // Электрохимия. 2008. Т. 44. С. 594–601.

- 123 Fontana A., Mariotto G., Fontana M.P. Raman spectroscopic evidence of a continuous order-disorder transition in superionic α -AgI // *Phys. Rev. A*. 1980. Vol. 21. P. 1102–1104.
- 124 Burns G., Dacol F.H., Shafer M.W. Raman results in the superionic conductor RbAg_4I_5 // *Solid State Commun.* 1976. Vol. 19. P. 287–290.
- 125 Burns G., Dacol F.H., Shafer M.W. Raman measurements of the superionic conductor KAg_4I_5 // *Phys. Lett. A*. 1976. Vol. 58. P. 229–230.
- 126 Yoshiasa A., Kanamaru F., Emura S., Koto K. Variations of Ag bonding distances in the $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ solid-solution with rock-salt type structure by X-ray and EXAFS analyses // *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 27. P. 267–274.
- 127 Boyce J.B., Hayes T.M., Stutius W., Mikkelsen J.C. EXAFS investigation of mobile-ion density: CuI and Cu_2Se contrasted // *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 38. P. 1362.
- 128 Dalba G., Fornasini P., Gotter R., Cozzini S., Ronchetti M. Local structure and dynamics in AgI studied by EXAFS and molecular dynamics // *Solid State Ionics*. 1994. Vol. 69. P. 13–19.
- 129 Tressaud A., Demortain G., Portier J., Tanguy B., Parent C., Hagemuller P. Hyperquenched amorphous fluorides: optical and exafs studies // *Solid State Ionics*. 1989. Vol. 32/33. P. 985–987.
- 130 Silva M.A.P., Messaddeq Y., Briois V., Poulaind M., Villainc F., Ribeiro S.J.L. Structural studies on lead-cadmium fluoride solid solutions // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 147. P. 135–139.
- 131 Тернов И.М., Михайлов В.В. Синхротронное излучение. Теория и эксперимент. М.: Энергоатомиздат, 1986. 295 с.
- 132 Lyakhov N., Gaponov Yu., Tolochko B. Use of synchrotron radiation for studying the mechanisms of solid state reactions // *Solid State Ionics*. 1997. Vol. 101–103. P. 1251–1256.
- 133 Patro L.N., Hariharan K. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview // *Solid State Ionics*. 2013. Vol. 239. P. 41–49.

- 134 Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и системы с его участием // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 404–434.
- 135 Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М. Особенности анионного переноса в суперионных проводниках на основе MF_2 ($M = \text{Pb}, \text{Cd}$) // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. С. 1506–1512.
- 136 Соболев Б.П., Жмурова З.И., Карелин В.В. и др. Рост кристаллов. М., 1987. 58 с.
- 137 Лугинина А.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н., Осико В.В., Иванов В.К. Синтез ультрадисперсных порошков $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. С. 617–624.
- 138 Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. Исследование методом ЯМР анионной подвижности в дефектных фазах флюоритовой и тисонитовой структуры в системе $\text{CaF}_2\text{--LaF}_3$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. С. 135–138.
- 139 Catlow C.R.A., Moroney L.M., Chadwick A.V., Greaves G.N. Neutron diffraction studies of anion excess fluorites // Radiation Effects. 1983. Vol. 75. P. 61–72.
- 140 Laval J.P., Frit B. Defect structure of anion-excess fluorite-related $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ solid solutions // J. Solid State Chem. 1983. Vol. 49. P. 237–246.
- 141 Besson J.M., Weill G., Hamel G., Nelmes R.J., Loveday J.S., Hull S. Equation of state of lithium deuteride from neutron diffraction under high pressure // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 2613–2619.
- 142 Dorenbos P., den Hartog H.W. Percolation phenomena in $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 40. P. 5817–5820.
- 143 Matar S.E., Reau J.M., Hagemuller P., Catlow C.R.A. The cubo-octahedral cluster in the fluorite-type lattice: A theoretical approach // J. Solid State Chem. 1984. Vol. 52. P. 114–123.
- 144 Catlow C.R.A., Moroney L.M., Chadwick A.V., Greaves G.N. The use of exafs in the study of defect clusters in doped CaF_2 // Radiation Effects. 1983. Vol. 75. P. 159–168.

- 145 Ivanov-Schitz A.K., Sorokin N.I., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Specific features of ion transport in nonstoichiometric fluorite-type $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La-Lu$) phases // *Solid State Ionics*. 1989. Vol. 31. P. 269–280.
- 146 Ivanov-Schitz A.K., Sorokin N.I., Sobolev B.P., Fedorov P.P. International Symposium on Systems with Fast Ionic transport // Bratislava, 1985. P. 99.
- 147 Hartog H.W., Langevoort J.C. Ionic thermal current of concentrated cubic solid solutions of $SrF_2:LaF_3$ and $BaF_2:LaF_3$ // *Phys. Rev. B*. 1981. Vol. 24. P. 3547.
- 148 Иванов-Шиц А.К., Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Федоров П.П. Особенности ионного переноса в твердых растворах $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ // *Физика твердого тела*. 1986. Т. 28. С. 2552–2554.
- 149 Sorokin N.I., Breiter M.W. Anionic conductivity and thermal stability of single crystals of solid solutions based on calcium fluoride // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 116. P. 157–165.
- 150 Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Синебрюхов С.Л., Тарарако Е.В., Гончарук В.К., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, ионный транспорт и механизмы переноса заряда в твердых растворах $(1-x)PbF_2-xMF_n$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 643–656.
- 151 Warenaar K.E.D., Van Koesveld J.L., Schoonman J. Conductivity enhancement in fluorite-structured $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ solid solutions // *Solid State Ionics*. 1981. Vol. 2. P. 145–154.
- 152 Dénès G. About SnF_2 stannous fluoride. VI. Phase transitions // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15. P. 807–819.
- 153 Pannetier J., Denes G., Durand M., Buevoz J.L. SnF_2 phase transition: neutron diffraction and NMR study // *J. Physique*. 1980. Vol. 41. P. 1019–1024.
- 154 Donaldson J.D., Senior B.J. Fluorostannates (II) the nontransition-metall (II) derivaties of the complex tin (II) fluoride ions // *J. Chem. Society*. 1967. P. 1821–1825.
- 155 Vilminot S., Perez G., Granier W., Cot L. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. On the binary system PbF_2-SnF_2 // *Solid State Ionics*. 1981. Vol. 2. P. 91–94.

- 156 Мурин И.В., Чернов С.В., Власов М.Ю., Шашкин А.В., Тхаркахова С.Р., Гонсалес Д.Д., Пронкин А.А. Электролитические свойства дифторида олова // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 2439–2442.
- 157 Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе SnF_2 // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. С. 1128–1136.
- 158 Бузник В.М., Суховской А.А., Вопилов В.А., Мاستихин В.М., Федоров П.П., Бучинская И.И., Соболев Б.П. Исследование строения и динамических аспектов твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{F}_2$ методом ядерного магнитного резонанса // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. С. 2092–2097.
- 159 Ahmad M.M., Yamada K., Okuda T. Fluoride ion diffusion of superionic PbSnF_4 studied by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14. P. 7233–7244.
- 160 Ahmad M.M., Yamane Y., Yamada K. Structure, ionic conduction, and giant dielectric properties of mechanochemically synthesized BaSnF_4 // Jap. J. Appl. Phys. 2009. Vol. 106. P. 1–7.
- 161 Ahmad M.M., Yamada K., Okuda T. Conductivity spectra and comparative scaling studies of polycrystalline PbSnF_4 // Solid State Ionics. 2004. Vol. 167. P. 285–292.
- 162 Patro L.N., Hariharan K. AC conductivity and scaling studies of polycrystalline SnF_2 // Mater. Chem. Phys. 2009. Vol. 116. P. 81–87.
- 163 Portier J., Reau J.M., Matar S., Soubeyroux J.L., Hagenmuller P. Advances on fluorine ion conductors, basic and applied research // Solid State Ionics. 1983. Vol. 11. P. 83–90.
- 164 Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. С. 58–63.
- 165 Мурин И.В., Чернов С.В., Власов М.Ю. Получение дифторида олова высокой чистоты // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 2340–2342.
- 166 Neue G., Shi Bai, Taylor R.E., Beckmann P.A., Vega A.J., Dybowski C. ^{119}Sn spin-lattice relaxation in $\alpha\text{-SnF}_2$ // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 214–302.

- 167 McDonald R.R., Larson A.C., Cromer D.T. The cristal structure of Sodium Pentafluorodistannate (II), NaSn_2F_5 // *Acta Crystallographica*. 1964. Vol. 17. P. 1104–1108.
- 168 Battut J.P., Dupuis J., Robert H., Granier W. NMR study of fluorine and proton motion in the ionic conductor $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ // *Solid State Ionics*. 1983. Vol. 8. P. 77–81.
- 169 Yamada K., Ahmad M.M., Ohkia H., Okuda T. Structural phase transition of the two-dimensional fluoride ion conductor KSn_2F_5 studied by X-ray diffraction // *Solid State Ionics*. 2004. Vol. 167. P. 301–307.
- 170 Yamada K., Ahmad M.M., Ogiso Y., Okuda T., Chikami J., Mieke G., Ehrenberg H., Fuess H. Two dimensional fluoride ion conductor RbSn_2F_5 studied by impedance spectroscopy and ^{19}F , ^{119}Sn , and ^{87}Rb NMR // *Europ. Phys. J.* 2004. Vol. 40. P. 167–176.
- 171 Berastegui P., Hull S., Eriksson S.G. A high temperature superionic phase of CsSn_2F_5 // *J. Solid State Chem.* 2010. Vol. 183. P. 373–378.
- 172 Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes // *Progr. Solid State Chem.* 1993. Vol. 22. P. 111–195.
- 173 Ahmad M.M., Yamada K. Superionic PbSnF_4 : A giant dielectric constant material // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91. P. 1–3.
- 174 Rice C.E., Bridenbaugh P.M. Observation of electrochromism in solid-state anodic iridium oxide film cells using fluoride electrolytes // *Appl. Phys. Lett.* 1981. Vol. 38. P. 59–61.
- 175 Collin A., Dénès G., Le Roux D., Madamba M.C. Understanding the phase transitions and texture in superionic PbSnF_4 . The key to reproducible properties // *Intern. J. Inorg. Materials*. 1999. Vol. 1. P. 289–301.
- 176 Dénès G., Milova G., Madamba M.C., Perfiliev M. Structure and ionic transport of PbSnF_4 superionic conductor // *Solid State Ionics*. 1996. Vol. 86–88. P. 77–82.
- 177 Uno M., Onitsuka M., Ito Y., Yoshikado S. Synthesis and evaluation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ by mechanical milling // *Solid State Ionics*. 2005. Vol. 176. P. 2493–2498.
- 178 Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К., Никеева О.А., Раков Э.Г., Ардашникова Е.И. Электрофизические свойства фторпроводящих

- материалов на основе PbSnF_4 , полученных различными методами // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. С. 1378–1382.
- 179 Ito Y., Mukoyama T. The crystal structure of tetragonal form PbSnF_4 // Solid State Ionics. 1994. Vol. 67. P. 301–305.
- 180 Никольская О.К., Демьянец Л.Н., Кузнецова Н.П., Анцышкина А.С. Получение монокристаллов α' - PbSnF_4 гидротермальным методом // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. С. 1392–1396.
- 181 Kuwano J., Asano M., Shigehara K., Kato M. Ambient temperature solid-state oxygen sensor using fast ion conductors, PbSnF_4 and $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ // Solid State Ionics. 1990. Vol. 40–41. P. 472–475.
- 182 Kennedy J.H. Thin film solid electrolyte systems // Thin Solid Films. 1977. Vol. 43. P. 41–92.
- 183 Dénès G., Birchall T. BaSnF_4 a new fluoride ionic conductor with the α - PbSnF_4 structure // Solid State Ionics. 1984. Vol. 13. P. 213–219.
- 184 Чернов С.В., Власов М.Ю., Мурин И.В. Некоторые аспекты ионного транспорта в тетрафторстаннате(II) свинца(II) // Тезисы докладов IX Всесоюз. конференции по физике, химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. Свердловск, 1987. С. 100–101.
- 185 Вopilov В.А., Бузник В.М., Чернов С.В., Мурин И.В. Диффузия фтора в твердых электролитах ASn_2F_5 // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 9. С. 1955–1960.
- 186 Vilminot S., Bachmann R., Schulz H. Structure and conductivity in KSn_2F_5 // Solid State Ionics. 1983. Vol. 9/10. P. 559–562.
- 187 Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А., Подгорбунский А.Б., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К. Ионная подвижность и проводимость в кристаллических фазах в системах PbSnF_4 -MF по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Журн. структурной химии. 2012. Т. 53. С. 305–309.
- 188 Schults P.C., Mizzoni M.S. Anionic Conductivity in Halogen-Containing Lead Silicate Glasses // J. Amer. Chem. Society. 1973. Vol. 56. P. 65–68.

- 189 Н.И. Сорокин Анионпроводящие фторидные и оксифторидные стекла // Успехи химии. 2001. Т. 70. С. 901–908.
- 190 Френкель Я.И. Новейшее развитие учения о жидком состоянии // Успехи физ. наук. 1941. Т. 25. С. 10–17.
- 191 Рубан В.Ф., Мурин И.В., Пронкин А.А. Рентгенографическое исследование кристаллизации стекол системы $ZrF_4-BaF_2-AlF_3$ // Физика и химия стекла. 1984. Т. 10. С. 109–111.
- 192 Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела: пер. с нем. М.: Мир, 1983. 558 с.
- 193 Pradel A., Pagnier T., Ribes M. Effect of rapid quenching on electrical properties of lithium conductive glasses // Solid State Ionics. 1985. Т. 2. С. 147–154.
- 194 Silim H.A., El-Damrawi G., Moustafa Y.M., Hassan A.K. Electrical and elastic properties of binary lead chloroborate glasses // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. Т. 6. С. 6189–6196.
- 195 Reau J.M., Poulain M. Ionic conductivity in fluorine-containing glasses // Mater. Chem. and Phys. 1989. Vol. 23. P. 189–209.
- 196 Гурьев Н.В., Петровский Г.Т., Стерина-Королева Е.В. Стеклообразование и некоторые свойства стекол систем $ZrF_4-BaF_2-LaF_3-AlF_3-MeF$ (Me = Li, Na, Cs) // Физика и химия стекла. 1989. Т. 14. С. 842–847.
- 197 Игнатьева Л.Н., Савченко Н.Н., Суровцев Н.В., Антохина Т.Ф., Полищук С.А., Марченко Ю.В., Меркулов Е.Б., Бузник В.М. Синтез и исследование висмутсодержащих оксифторниобатных стекол // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. С. 996–1003.
- 198 Ignatieva L.N., Surovtsev N.V., Plotnichenko V.G., Koltachev V.V., Merkulov E.B., Polyshchuk S.A., Bouzник V.M. The peculiarities of fluoride glass structure. Spectroscopic study // J. Non-Crystall. Solids. 2007. Vol. 353. P. 1238–1242.
- 199 Kavun V., Merkulov E., Kharchenko V., Slobodyuk A., Goncharuk V. Ion mobility and thermal properties of glasses in the BiF_3-LiF and $BiF_3-LiF-ZrF_4$ systems // J. Non-Crystall. Solids. 2013. Vol. 377. P. 79–84.

- 200 Merkulov E.V., Goncharuk V.K., Logoveev N.A., Tararako E.A., Michteeva E.Y. New lead-fluorozirconate glasses containing BiF_3 // *J. Non-Crystall. Solids*. 2005. Vol. 351. P. 3607–3609.
- 201 Куликов А.П., Гончарук В.К., Полищук С.А., Петровский Г.Т. Рентгеноструктурное и EXAFS изучение стекол в системе $\text{ZnF}_4\text{--BaF}_2\text{--AlF}_3$ // *Физика и химия стекла*. 1989. Т. 15. С. 23–28.
- 202 Laptash N.M., Maslennikova I.G., Slobodyuk A.B., Kavun V.Ya. Bonding and structure of oxofluoroniobate-based glasses // *Inorgan. Chem*. 2013. Vol. 52. P. 5722–5728.
- 203 Angell C.A. The nature of glassforming liquids, the origin of superionics and ‘tight’ vs. ‘loose’ glassy conductors // *Solid State Ionics*. 1998. Vol. 105. P. 15–24.
- 204 Hammou A., Duclot M., Levitskii V.A. The influence of oxygen on the electrical properties // *J. Physique*. 1976. Vol. 37. P. 342–348.
- 205 Подгорбунский А.Б., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К., Кавун В.Я., Усольцева Т.И. Влияние фторидов элементов первой группы на ионную проводимость системы $\text{SnF}_2\text{--MF}$ // *Вестн. ДВО РАН*. 2010. № 5. С. 12–17.
- 206 Земнухова Л.А., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А. Исследование методом спектроскопии ЯКР $^{121}, ^{123}\text{Sb}$ твердых фаз, образующихся в системах $(\text{MF})_{1-x}\text{--}(\text{M}'\text{F})_x\text{--SbF}_3\text{--H}_2\text{O}$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) // *Изв. Академии наук. Серия хим.* 1999. С. 109–111.
- 207 Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с.
- 208 Давидович Р.Л. Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III–IV групп. М.: Наука, 1975. 175 С.
- 209 Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А., Улихин А.С., Диденко Н.А., Бровкина О.В., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в кристаллических фазах состава $\text{K}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_x\text{SbF}_4$ по

- данным ЯМР, ДТА и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 712–724.
- 210 Кавун В.Я., Земнухова Л.А., Рябов А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, фазовые переходы и электропроводность кристаллических фаз в системе $\text{KF}-\text{CsF}-\text{SbF}_3-\text{H}_2\text{O}$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2012. Т.48. № 1. С. 113-119.
- 211 Кавун В.Я., Сорокин Н.И., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Подвижность ионов фтора и электропроводность стекол системы $\text{InF}_3-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. С. 613–616.
- 212 Игнатъева Л.Н., Полищук С.А., Антохина Т.Ф., Закалюкин Р.М., Савченко Н.Н., Курявый В.Г., Бузник В.М. Стекла в системе $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2$ // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. С. 1782–1788.
- 213 Полищук С.А., Игнатъева Л.Н., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Подгорбунский А.Б., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б., Бузник В.М. Ионная проводимость в стеклах системы $\text{MnNbOF}_5-\text{BaF}_2-\text{BiF}_3$ // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. С. 387–391.
- 214 Davidovich R.L., Levchishina T.F., Kaidalova T.A., Sergienko V.I. The synthesis and properties of oxofluoronioabates and fluorotantalates of bivalent metals // J. Less Common Metals. 1972. Vol. 27. P. 35–43.
- 215 Малиновский В.К., Новиков В.Н., Суровцев Н.В., Шебанин А.П. Изучение аморфных состояний SiO_2 методом комбинационного рассеяния света // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. С. 62–68.
- 216 Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1984. 696 с.
- 217 Ignatieva L., Savchenko N., Polyshchuk S., Marchenko Yu., Antokhina T., Bouznik V. Peculiarities of the oxyfluoride glasses' structure and crystallization // J. Non-Crystall. Solids. 2010. Vol. 356. P. 2645–2650.
- 218 Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Гончарук В.К. Ионная подвижность и электропроводность стекол состава $45\text{ZrF}_4-35\text{BiF}_3-$

- 20MF (M = Li, Na, K) по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Неорганич. материалы. 2009. Т. 45. С. 358–365.
- 219 Кавун В.Я., Войт Е.И., Синебрюхов С.Л., Подгорбунский А.Б., Бровкина О.В., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Ионная подвижность, строение и проводимость в стекле $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ по данным ЯМР ^{19}F , ИК-, КР- и импедансной спектроскопии // Журн. структурной химии. 2011. Т. 51. С. 1140–1142.
- 220 Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Логоевев Н.А. Слободюк А.Б., Гончарук В.К. Ионная подвижность в стеклах в системах $\text{ZrF}_4\text{--BiF}_3\text{--MF}$ (M = Li, Na, K) по данным ЯМР (^7Li , ^{19}F , ^{23}Na) // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. С. 467–473.
- 221 Kanno R., Nakamura S., Kawamoto Y. Ionic conductivity of tetragonal PbSnF_4 substituted by aliovalent cations Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} and Na^+ // Solid State Ionics. 1992. V. 51. P. 53–59.
- 222 Ahmad M.M., Hefni M.A., Moharram A.H., Shurit G.M., Yamada K., Okuda T. Fluoride ion dynamics and relaxation in KSn_2F_5 studied by ^{19}F nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy // Journal Physics: Condensed Matter. 2003. Vol. 15. P. 5341–5352.
- 223 Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkova S.V. Comparison of superionic phases for some fluorine conducting materials // Phys. Procedia. 2012. Vol. 23. P. 94–97.

Диссертация выполнена под руководством доктора химических наук, доцента Синебрюхова Сергея Леонидовича, которому принадлежит постановка целей и задач исследования, участие в обсуждении результатов.

Часть экспериментального материала, используемого в диссертационной работе, была получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, в том числе:

- синтез поликристаллических соединений в системах $\text{SnF}_2\text{--MF}$, $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), MSn_2F_5 ($M = \text{K, Rb}$), фторидных стекол $45\text{ZrF}_4\text{--}35\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ проведен в лаборатории оптических материалов;
- синтез фторантимонатов KF--MF--SbF_3 ($M = \text{Cs, NH}_4$) выполнялся в лаборатории химии редких металлов;
- фторидных стекол $20\text{MnNbOF}_{5-x}\text{BaF}_2\text{--}y\text{BiF}_3$ выполнен в лаборатории фторидных материалов;
- определение фазового состава образцов посредством РФА проведено в лаборатории рентгеноструктурного анализа;
- дифференциально-термический и термогравиметрический анализы образцов проведены в лаборатории оптических материалов и лаборатории нестационарных поверхностных процессов.

Выражаю искреннюю благодарность научному руководителю Синебрюхову Сергею Леонидовичу, а также заведующему лабораторией нестационарных поверхностных процессов доктору химических наук, профессору Гнеденкову Сергею Васильевичу, за помощь в обсуждении результатов.

Благодарю всех коллег, осуществлявших помощь в проведении экспериментов.