

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Телин Илья Александрович

**ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ДИФТОРИДОВ СВИНЦА И
ОЛОВА: СИНТЕЗ, ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

1.4.4. – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Кавун В.Я.

Владивосток – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений.....	5
Введение.....	6
ГЛАВА 1 Литературный обзор.....	17
1.1 Ионная подвижность и проводимость в PbF_2 и твердых растворах на его основе	17
1.1.1 Дифторид свинца.....	17
1.1.2 Ионная подвижность и проводимость в α - и β - PbF_2	20
1.1.3 Твердые растворы в системах PbF_2 -MF (M – щелочной катион)...	22
1.1.4 Твердые растворы в системах PbF_2 -MF ₂ (M – Mg, Ca, Ba, Sr, Cd). 25	
1.1.5 Твердые растворы в системах PbF_2 -MF ₃ и PbF_2 -ZrF ₄	29
1.2 Системы на основе SnF_2	36
1.2.1 Дифторид олова.....	36
1.2.2 Ионная подвижность в дифториде олова. Данные ЯМР	40
1.2.3 Система MF – SnF_2 , M – щелочные металлы, NH_4 , Tl(I)	43
1.2.4 Система MF ₂ – SnF_2	45
1.2.5 Соединения M SnF_4 (M – Pb, Ba, Sr)	45
1.3 Синтез соединений и твердых растворов с участием фторидов PbF_2 и SnF_2	53
1.3.1 Осаждение из раствора.....	54
1.3.2 Твердофазный синтез	56
1.3.3 Механохимический синтез.....	57
ГЛАВА 2 Экспериментальная часть	61
2.1 Подготовка образцов в системе PbF_2 - SnF_2 для термического анализа. 61	
2.2 Получение эвтектических композитов в системе PbF_2 - SnF_2	61
2.2.1 Получение тетрафторидостанната(II) свинца(II).....	62
2.3 Синтез твердых растворов в системах PbSnF_4 -MF (где M – Li, Na, K) и PbSnF_4 -CaF ₂	62
2.4 Синтез твердых растворов в системе PbF_2 -BiF ₃ -MF	63

2.5 Синтез твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$	63
2.6 Спектроскопия ЯМР соединений фтора.....	64
2.6.1 Внутренняя подвижность в твердом теле и спектроскопия ЯМР...	66
2.6.2 Методики измерения и способы обработки данных ЯМР.....	69
2.7 Методика измерения электрофизических свойств.....	70
2.8 Методика измерения термических свойств.....	72
2.9 Рентгенофазовый анализ	72
ГЛАВА 3 Ионная подвижность и проводимость в кристаллических фазах и твердых растворах, содержащих дифторид олова [222 – 230].....	73
3.1 Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ [222].....	73
3.2 Ионная подвижность в эвтектическом композите $10\text{PbF}_2\text{--}90\text{SnF}_2$ (E1, E2, E3) и фазе состава $16\text{PbF}_2\text{--}84\text{SnF}_2$ (MC) [223, 224].....	75
3.3 Ионная подвижность и проводимость в системах $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--MF}$ (M – Li, Na, K) [225].....	79
3.4 Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном CaF_2 [226].....	85
3.5 Ионная подвижность и проводимость твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$ [227 – 230].....	91
3.5.1 Ионная подвижность в твердом растворе $2\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$ (XII).....	91
3.5.2 Ионная подвижность в твердых растворах $50\text{PbF}_2\text{--}(50\text{--}x)\text{SnF}_2\text{--}$ $x\text{SbF}_3$ ($x = 5$ (XIII), 7.5 (XIV), 10 (XV) мол. %).....	95
3.5.3 Ионная подвижность в твердом растворе $45\text{PbF}_2\text{--}45\text{SnF}_2\text{--}10\text{SbF}_3$ (XVI).....	97
3.5.4 Ионная подвижность в твердых растворах $47.5\text{PbF}_2\text{--}47.5\text{SnF}_2\text{--}5\text{SbF}_3$ (XVII) и $46.25\text{PbF}_2\text{--}46.25\text{SnF}_2\text{--}7.5\text{SbF}_3$ (XVIII)	98
3.5.5 Ионная проводимость твердых растворов $2\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$	99
3.5.6 Ионная проводимость твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--}$ SbF_3	100
ГЛАВА 4 Ионная подвижность и ионный транспорт в твердых растворах на основе дифторида свинца [240, 242, 246, 247].....	105

4.1 Ионная подвижность в системах $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$). 105	
4.1.1 Ионная подвижность в твердом растворе $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{KF}$ (I) по данным ЯМР ^{19}F	108
4.1.2 Ионная подвижность в твердом растворе $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{NaF}$ (II) по данным ЯМР ^{19}F	109
4.1.3 Ионная подвижность в твердых растворах $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{Rb(Cs)F}$ по данным ЯМР ^{19}F	111
4.1.4 Ионная проводимость твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{Na(K)F}$ по данным импедансной спектроскопии.....	115
4.1.5 Ионная проводимость твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--Rb(Cs)F}$ по данным импедансной спектроскопии.....	117
Заключение	122
Список использованной литературы.....	125

Список сокращений и условных обозначений

ТЭЛ	твердые электролиты
СИП	суперионные проводники
ХИТ	химический источник тока
FSB	англ. fluoride shuttle battery
FIB	англ. fluoride ion battery
НЭП	неподеленная электронная пара
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ДТА	дифференциальный термический анализ
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
РФА	рентгенофазовый анализ
ФП	фазовый переход
РСА	рентгеноструктурный анализ
ХС	химический сдвиг
м.д.	миллионные доли
ppm	англ. parts per million, тоже что и м.д.
КЧ	координационное число
MAS	англ. magic angle spinning
FFC	англ. fast field cycling
ЛМП	локальное магнитное поле
ТМЭ	тензор магнитного экранирования
σ	удельная проводимость, См/см
E_a	энергия активации, эВ
$\Delta H, \Delta H_{1/2}$	ширина линии спектра ЯМР, кГц
S_2	второй момент спектров ЯМР, Гс ²
τ_c	время корреляции
$\nu_c (\omega_c)$	частота корреляции

Введение

Актуальность темы. В число фундаментальных разделов современной химии входит синтез и исследование физико-химических свойств новых соединений с целью получения на их основе новых функциональных материалов. Одним из актуальных типов таких материалов являются суперионные проводники – твердотельные материалы с высокой ионной подвижностью и проводимостью [1 – 5]. Высокая проводимость необходима для эффективной работы твердых электролитов для химических источников тока, различных электрохимических устройств, газовых сенсоров и др. [6]. К электрохимическим устройствам накопления, рекуперации и преобразования энергии относятся химические источники тока (в т.ч. батареи, аккумуляторы и топливные элементы), ионисторы (конденсаторы большой удельной емкости) и хемотронные устройства.

Процесс диффузии в кристаллических и аморфных соединениях напрямую связан с тепловым движением атомов, молекул и молекулярных ионов в конденсированных средах. В отличие от жидких и полимерных систем, применение ТЭЛ позволяет кардинально повысить прочность устройства, расширить диапазон рабочих температур, обеспечить униполярный характер проводимости. Для получения новых материалов с высокой ионной проводимостью и оптимизации их транспортных характеристик требуется всесторонний анализ факторов, обуславливающих проявление этих свойств в твердом теле.

К числу перспективных систем, в которых реализуется диффузионная ионная подвижность и, как следствие, высокая проводимость, несомненно, принадлежат фторсодержащие соединения и материалы на их основе, в которых основным переносчиком заряда выступают ионы фтора.

Ионные фториды образуют большой класс соединений, среди которых немало представителей с аномально высокой анионной проводимостью, и являются удобными модельными объектами для изучения механизмов

диффузионной подвижности и ионного транспорта [2, 7]. Особенно актуальными выглядят исследования в области фторид-ионных ТЭЛ в свете высокой теоретической энергетической емкости фторидных химических источников тока, достигающей ~ 4800 Вт·ч/л ($\text{CuF}_2|\text{Sm}$) [8]. ХИТ, основанные на переносе фторид-ионов, обозначают FSB и FIB и в настоящее время активно исследуют [9]. Практически достигнутая емкость твердотельного источника тока с электродами из Се и CuF_2 и электролитом состава $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.15$) составила 322 мАч/г при теоретическом значении 527 мАч/г [10], а при применении композита $\text{Mg-MgF}_2\text{-C}$ и CuF_2 с аналогичным ТЭЛ – 390 мАч/г при первом цикле [11], что значительно превосходит емкость большинства применяющихся источников тока. Актуальная проблематика разработки FIB изложена в обзоре [12]. Для конструирования твердотельных химических источников тока такого типа используются твердые электролиты с проводимостью по ионам фтора, среди которых высокие значения электропроводности характерны в частности для соединений и твердых растворов на основе дифторидов олова и свинца [13 – 17]. Поиск путей применения полученных соединений ставит новые задачи – такие, например, как синтез и исследование строения нанокристаллических фторидов, электропроводность которых может превышать электропроводность монокристаллов на один–два порядка [18, 19]. Фторид-ионные проводники могут быть использованы для создания химических сенсоров, ионисторов, элементов памяти, электрохромных устройств [2, 20, 21].

Научная ценность исследований характера ионных движений методом ЯМР определяется возможностью прямого разделения эффектов локальной и вращательной диффузии, не связанных с переносом заряда, и трансляционной диффузии ионов, ответственной за возникновение и величину ионной проводимости во фторидных системах, определения корреляционных частот движений каждого типа ионов.

Удельная проводимость любого материала независимо от природы носителя заряда описывается уравнением:

$$\sigma = \sum_{i=1}^N n_i z_i u_i,$$

где σ – проводимость материала, n_i – число подвижных ионов; z_i – заряд иона; u_i – ионная подвижность. Небольшой ионный радиус, низкое координационное число и низкая валентность высокоподвижных фторидных ионов – все это обеспечивает высокую ионную проводимость во фторидных системах [1, 2, 6, 22].

Традиционно в качестве объектов, в которых наблюдаются высокая фтор-ионная подвижность и проводимость, рассматривают кристаллические ионные фториды, твердые растворы и фторсодержащие стекла. В связи с этим основной задачей многих исследователей является поиск и изучение свойств кристаллических и аморфных соединений, перспективных для получения материалов с необходимыми электрофизическими свойствами. Процесс создания таких материалов и оптимизации их транспортных характеристик требует знания и всестороннего анализа факторов, влияющих на механизм переноса зарядов в твердом теле. На ионную диффузию и проводимость влияют структура материала (соединения, твердого раствора, стекла), характер и степень разупорядочения решетки, размер и концентрация подвижных ионов, ионная поляризуемость, характер межионных взаимодействий и др. [1, 23, 24]. Набор перечисленных факторов требует всесторонних исследований высокопроводящих материалов. Наше внимание было уделено анализу литературных и оригинальных данных по исследованию неорганических фторидов, содержащих катионы с высокой поляризуемостью, к которым относятся ионы свинца(II) и олова(II). Комплексное изучение систем с высокой проводимостью с привлечением современных различных физико-химических методов позволит приблизиться к пониманию процессов формирования высокопроводящих фаз, создать новые материалы с перспективными практическими свойствами.

Как известно [6, 25] дифторид свинца и материалы на его основе принадлежат к классу ТЭЛ, характеризующихся высокой ионной проводимостью, которая обусловлена миграцией дефектов во фторидной подрешетке. Внутренняя подвижность в α - и β -модификациях PbF_2 рассматривалась неоднократно. Так, анализ ряда литературных данных, касающихся связи между данными ЯМР и динамическим состоянием ионных группировок в твердых растворах на основе β - PbF_2 приведен в работе [26]. Установлено, что ионная проводимость твердых растворов $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_2$ в зависимости от концентрации и природы допирующей добавки достигает значений $10^{-3} - 10^{-4}$ См/см при 473 К [27]. Результаты исследований твердых растворов на основе PbF_2 , таких как $\text{M}_{1-x}\text{Pb}_x\text{F}_{1+x}$ (M – Na, K, Rb, Cs), $\text{Pb}_{1-x}\text{V}_x\text{F}_{2+x}$, и др. свидетельствуют о наличии у них высокой ионной проводимости, что позволяет рассматривать их в качестве возможных компонентов материалов с необходимыми электрическими свойствами. Анализ спектров ЯМР ^{19}F позволил проследить влияние температуры, состава и природы допирующих добавок на характер ионной подвижности и транспортные свойства этих твердых растворов. Установлено, что флюоритовые твердые растворы в этих системах характеризуются высокими значениями корреляционной частоты движений ионов фтора и высокой ионной проводимостью (выше 10^{-2} См/см при температурах более 450 К). Подавляющее число работ [28 – 30] по исследованию ионной подвижности и проводимости выполнено для бинарных фторидных систем, хотя имеется некоторое число работ [31, 32], касающихся тройных систем, содержащих ионы свинца. Поэтому вполне оправданной задачей является поиск новых тройных фторидных систем с участием дифторида свинца, в которых могут образовываться твердые растворы с высокой ионной проводимостью.

К числу соединений с высокой ионной проводимостью можно отнести и ряд фторидов олова(II) с одновалентными внешнесферными катионами [2, 3]. Дифторид олова – уникальнейшее соединение, как по своей структуре, так

и по свойствам, которые обусловлены наличием у Sn^{2+} неподеленной электронной пары (НЭП). Моноклинная модификация SnF_2 отличается высокой подвижностью фторид-ионов по вакансиям, что связано с высокой поляризуемостью ионов Sn^{2+} . Среди соединений, содержащих дифторид олова, особое внимание привлекают MSnF_4 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$) [3, 33 – 35] и MSn_2F_5 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$) [35 – 39] ввиду наличия у некоторых представителей этих семейств высокой ионной проводимости уже при комнатной температуре. Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ образуют различные структурные типы в зависимости от значения x : наблюдается эволюция от полностью разупорядоченной структуры для фаз с высокой концентрацией свинца к тетрагональной структуре с упорядоченными катионными слоями ...PbPbSnSnPbPb... для $x = 0.5$. Увеличение проводимости с ростом x объясняется увеличением числа вакансий в нормальных анионных позициях при увеличении отношения $\text{Sn}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$. Приведенные данные по исследованию ионной подвижности и проводимости в соединениях, содержащих SnF_2 , указывают на перспективность поиска в этом направлении новых оловофторидных систем с целью получения соединений и кристаллических фаз переменного состава с высокой проводимостью.

Таким образом, перспективным направлением в исследовании фторидных систем является поиск новых составов комплексных фторидных соединений и твердых растворов свинца(II) и олова(II) с высокой проводимостью. Выбор объектов исследования обусловлен также тем, что в Институте химии ДВО РАН в лаборатории оптических материалов проводятся систематические работы по синтезу фторосодержащих соединений свинца(II) и олова(II). Несомненный интерес вызывают исследования влияния добавок различных фторидов на характер ионной подвижности и электрофизические свойства новых соединений (твердых растворов), содержащих дифториды свинца и олова.

Степень разработанности темы исследования. Как упоминалось выше значительная часть исследований соединений и твердых растворов на

основе дифторида свинца выполнены для бинарных систем, которые могут выступать отправной точкой для выбора наиболее перспективных направлений при поиске ионных проводников среди тройных систем. Так среди фаз со структурой флюорита лучшие значения ионной проводимости наблюдались в твердых растворах на основе дифторида свинца с участием фторидов кадмия, висмута(III) и редкоземельных элементов. В данной работе было решено рассмотреть возможность допирования твердых растворов со структурой флюорита в системе $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3$.

В случае с дифторидом олова большое внимание было уделено его соединениям, отличающимся высокой ионной подвижностью. В частности, множество работ посвящено синтезу и исследованию ионной подвижности и проводимости соединений MSnF_4 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$), исследованиям полиморфизма PbSnF_4 (подробнее в Главе 1, раздел 1.2.6).

Однако исследованию влияния допирующих гетеро- и гомовалентных компонентов на свойства тетрафторидостанната(II) свинца(II) к моменту начала настоящей работы была посвящена единственная публикация [40]. К тому же, при активном исследовании твердых растворов и соединений в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$, данных для построения фазовой диаграммы в области концентраций дифторида свинца 100 – 50 мол.% было недостаточно.

Цель работы:

– установление взаимосвязи между составом, строением, природой и концентрацией допирующих добавок и характером ионных движений, величиной ионной проводимости в твердых растворах в системах на основе дифторидов олова и свинца с целью создания перспективных функциональных материалов с высокими электрофизическими свойствами;

Для выполнения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

– отработать методики синтеза и синтезировать композиты, кристаллические соединения и фазы переменного состава в двойных и тройных системах, содержащих дифториды свинца и олова;

–используя данные ЯМР, импедансной спектроскопии и других методов определить и исследовать факторы, влияющие на характер ионной подвижности и величину ионной проводимости в рассматриваемых соединениях, фазах переменного состава и композитах;

– с учетом полученных данных выявить составы с высокой ионной проводимостью, оценить возможности их практического использования в электрохимических устройствах.

Научная новизна работы:

– с применением различных методик были синтезированы 28 твердых растворов и кристаллических фаз (в том числе 19 новых) с высокой ионной подвижностью и проводимостью, перспективные в качестве ТЭЛ для электрохимических устройств;

– впервые изучены термодинамические равновесия и построена фазовая диаграмма для системы $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ в области 100 – 50 мол.% PbF_2 . Это позволило установить зависимость между термической предысторией образцов и характером ионной подвижности в эвтектических композитах состава $90\text{SnF}_2\text{--}10\text{PbF}_2$ и твердом растворе $84\text{SnF}_2\text{--}16\text{PbF}_2$ при вариациях температуры. По предварительным данным проводимость монофазного образца достигает 5.2×10^{-3} См/см, а композита – 3.6×10^{-3} См/см при температуре около 400 К;

– впервые методами ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии исследованы влияние состава образца на характер ионной подвижности и электрофизические свойства в кристаллических фазах в системах $\text{PbSnF}_4\text{--CaF}_2$, $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и в твердых растворах в тройных системах $\text{MF--PbF}_2\text{--BiF}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$, удельная проводимость которых достигала значений $\sim 10^{-4} - 10^{-2}$ См/см при 400 – 450 К;

– впервые методами ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии рассмотрено влияние механической обработки образца на характер ионной подвижности и проводимость твердого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Sb}_{0.33}\text{F}_{2.33}$;

Практическая значимость работы:

.– примененные в работе методики синтеза твердых растворов и кристаллических фаз с высокой ионной проводимостью могут быть использованы при синтезе аналогичных объектов в других фторидных системах;

– высокая фтор-ионная проводимость изученных в работе соединений и твердых растворов делает возможным их использование в качестве компонентов для получения твердых электролитов, применяемых в твердотельных электрохимических устройствах;

.– выявленные закономерности, определяющие величину ионной проводимости и связь между данными ЯМР и характером ионных движений в рассмотренных соединениях и твердых растворах, могут применяться для поиска суперионных проводников в других системах и соединениях.

Теоретическая значимость работы состоит в получении новых данных, способствующих дальнейшему развитию научного направления физической химии, связанного с вопросами экспериментального исследования ионной подвижности и электрофизических свойств неорганических объектов разной природы, на основе которых могут быть синтезированы новые функциональные материалы; полученные данные ЯМР могут быть использованы в качестве справочного материала при исследовании кристаллических и аморфных фторсодержащих фаз.

Методология и методы исследования. В диссертационной работе были применены три различных методики синтеза исследуемых твердых растворов и соединений, выбранные по результатам анализа литературных данных. Исследования физических свойств фторидных фаз проводились с применением методов ДТА, порошковой рентгеновской дифракции для контроля фазового состава, ЯМР ^{19}F и импедансной спектроскопии.

На защиту выносятся:

– фазовая диаграмма и фазовые равновесия в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$;

– полученные по результатам анализа термических трансформаций спектров ЯМР ^{19}F характеристики ионных движений в эвтектических композитах $90\text{SnF}_2\text{--}10\text{PbF}_2$ и твердого раствора $84\text{SnF}_2\text{--}16\text{PbF}_2$ и их зависимость от термической предыстории образцов;

– результаты исследования спектров ЯМР и электрофизических измерений, на основании которых установлены виды ионной подвижности и значения проводимости в новых кристаллических фазах переменного состава в системах $\text{PbSnF}_4\text{--MF}$ ($M - \text{Li, Na, K}$), $\text{PbSnF}_4\text{--CaF}_2$ и в твердых растворах в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$;

– установленные зависимости величины ионной проводимости в твердых растворах в системах $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($M - \text{Na, K, Rb, Cs}$) от природы и концентрации допирующей добавки;

– результаты анализа влияния механической обработки образца на величину проводимости твердого раствора в системе $\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных и взаимодополняющих методов исследования: ЯМР и импедансной спектроскопии с учетом информации, полученной при использовании РФА, РСА и ДСК, и воспроизводимостью результатов исследования. Температурные границы существования исследуемых твердых растворов и кристаллических фаз контролировались методами ДСК и ЯМР.

Апробация работы. Основные результаты работы представлены и обсуждены на: 17th European Symposium on Fluorine Chemistry, Paris, France, 2013; The International Symposium on Inorganic Fluorides: Chemistry and Technology, ISIF – 2014, Tomsk, Russia; 11-ой Зимней молодежной школе-конференции «Магнитный резонанс и его приложения», Санкт-Петербург, Россия, 2014; XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии, Казань, Россия, 2014; II Всероссийской конференции (с международным участием) Горячие точки химии твердого

тела: механизмы твердофазных процессов, Новосибирск, Россия, 2015, XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, Екатеринбург, Россия, 2016, 12th Intern. Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12), 2016. Kaunas, Lithuania, 15–е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела», Черноголовка, Россия, 2020, XII научная сессия-конкурс молодых ученых ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия, 2021.

Публикации по материалам диссертации: 16 работ, в числе которых 5 статей в центральных рецензируемых отечественных журналах, входящих в перечень ВАК, 2 статьи в зарубежных журналах, 9 тезисов докладов на российских и международных конференциях и симпозиумах.

Связь работы с научными программами. Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ РАН по теме «Направленный синтез и исследование строения и свойств новых веществ, материалов и покрытий (включая наноразмерные) для морских технологий и техники и различного функционального назначения» № 01.2014.59476. Работа поддержана грантами РФФИ: «Экспериментальное и теоретическое исследование природы и особенностей механизма ионной и суперионной проводимости в кристаллических фторидах элементов III–VI групп» № 14–03–00041, «Кристаллические и аморфные фториды в системах с неполновалентными р-катионами как основа функциональных материалов с высокой ионной проводимостью» № 11–03–00229.

Личный вклад автора состоял в планировании работ, синтезе исследуемых объектов, обработке и систематизации данных ЯМР в виде таблиц и графического материала. Автором были проанализированы литературные данные по теме диссертации, обобщены полученные результаты и подготовлены материалы для статей и докладов на конференциях.

Структура и объём диссертации: Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы из 256

наименования. Работа изложена на 152 страницах, включает 54 рисунка, 2 схемы, 11 таблиц.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 2. «Экспериментальное определение термодинамических свойств вещества, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов», 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений».

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Ионная подвижность и проводимость в PbF_2 и твердых растворах на его основе

1.1.1 Дифторид свинца

Дифторид свинца является первым изученным фторидным проводником [41]. Существуют две полиморфных модификации PbF_2 : низкотемпературная α (ромбическая сингония) и высокотемпературная β , принадлежащая структурному типу флюорита. По данным, приведенным в обзоре [25], температура фазового перехода зависит от условий получения соединения и лежит в диапазоне от 280 до 460 °С. После охлаждения β -форма остается в метастабильном состоянии. При давлении около 400 МПа [42] происходит β - α переход. При исследовании наночастиц PbF_2 (средние размеры частиц свежеполученного нанопорошка – 9 нм) [43] высокотемпературная форма была менее стабильной, а при отжиге до 623 К (350 °С) наблюдалась трансформация в ромбическую фазу с укрупнением частиц.

Выше температуры α - β перехода дифторид свинца претерпевает т.н. размытый (диффузный) или «фарадеевский» фазовый переход [44], при котором наблюдаются увеличение проводимости, удельной теплоемкости (с максимумом при 440 °С) и аномалия на кривой коэффициента температурного расширения [45]. Причинами наблюдаемых эффектов рассматриваются: переход в состояние с динамическим беспорядком [45] и массовое смещение анионов из их кристаллографических позиций [25].

Первые модели, описывающие высокую ионную проводимость и разупорядочение анионной подрешетки, предполагали «плавление анионной подрешетки» (например, [46]). Однако результаты дифракционных исследований [47 – 50] и расчетов методом молекулярной динамики [51 – 53] допускают концентрацию анионных дефектов около 10%.

Структура β - PbF_2 представляет собой простую кубическую гранецентрированную решетку (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z=4$), в которой катионы

занимают позиции в вершинах куба и центрах граней, а анионы – позицию $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ и позиции, получаемые из нее применением операторов симметрии. Анионная решетка построена по типу простой кубической упаковки, половина анионных кубов имеет в центре катион. Простую френкелевскую (точнее антифренкелевскую) пару можно представить как междуузельный анион, расположенный в центре пустого куба F_8 , и вакансию, отдаленную не ближе, чем следующая ближайшая анионная позиция [54]. Однако при увеличении концентрации дефектов выше $\sim 1\%$ наличие фтор-ионных вакансий на меньшей удаленности дестабилизирует междуузлия в центрах кубов [54]. Исследование монокристаллов $\beta\text{-PbF}_2$ методом нейтронной дифракции показало, что эти междуузельные позиции практически не заселены при температурах выше $\sim 440^\circ\text{C}$ (T_c) [49]. При этом значительная доля анионных позиций является вакантной, а F^- - ионы занимают позиции F1 и F2, показанные на рисунке 1.1.

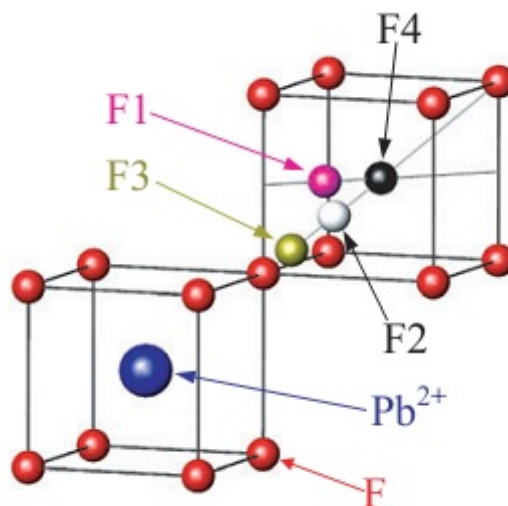


Рисунок 1.1 – Предположительно занимаемые анионные позиции в суперионной фазе флюоритоподобных соединений [55]

Позиция F2 рассматривается, как положение «истинного» френкелевского междуузлия, а F1 положение ближайшего соседнего аниона, сместившегося (релаксировавшего) из своей нормальной позиции вследствие искажения решетки [49, 55]. На основании этих результатов были

предложены две модели динамического кластера дефектов, обозначаемых 3:1:2 и 4:2:2 (количество вакансий: количество френкелевских междоузлий: количество релаксировавших анионов) [49], которые показаны на рисунке 1.2.

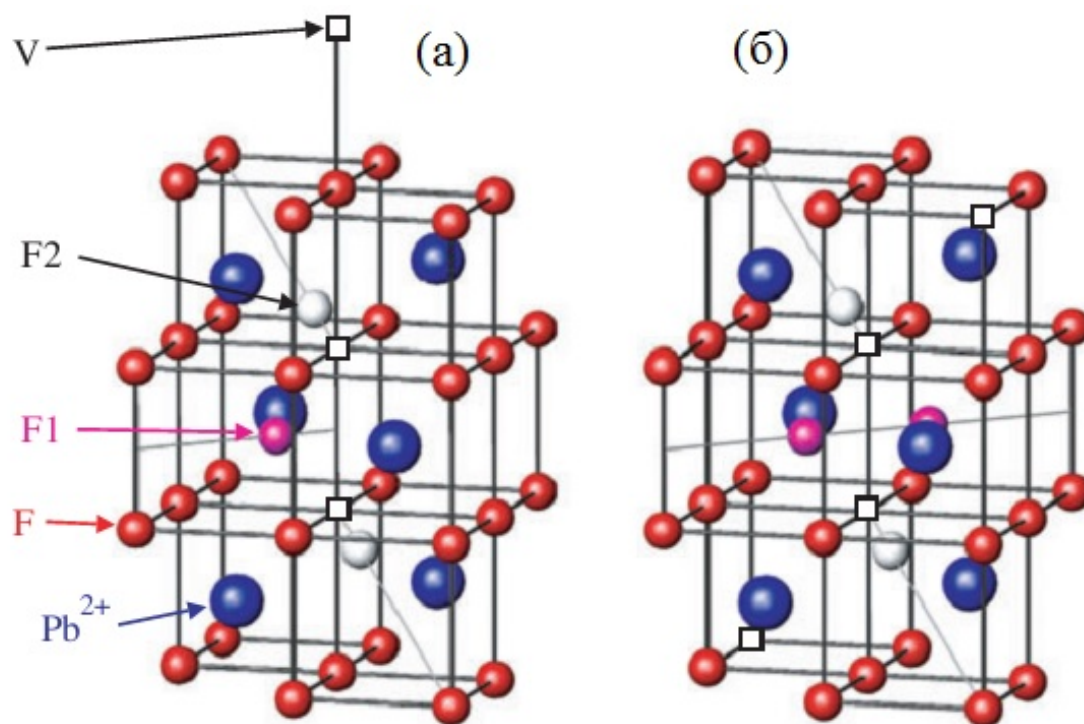


Рисунок 1.2 – Динамические кластеры анионных дефектов во флюоритоподобных галогенидах: (а) кластер типа 3:1:2 и (б) 4:2:2 [55]

В работе [50] при анализе полученных данных применяли модель кластера 9:1:8, которая аналогична типу 3:1:2 (рисунок 1.2а) с 6 дополнительными релаксировавшими фтор-ионами. Среднее время жизни такого кластера составляет примерно 10^{-12} с [50]. Кластерная модель была применена при анализе данных порошковой нейтронной дифракции, собранных при разных температурах, для оценки концентрации вакансий и её зависимости от температуры [45]. Их результаты расчета на основании теоретической модели согласовались с зависимостями удельной теплоемкости C_p и также давали anomalous поведение значения коэффициента линейного теплового расширения [56].

1.1.2 Ионная подвижность и проводимость в α - и β -PbF₂

Различное строение этих модификаций сказывается на характере трансформации спектров ЯМР ¹⁹F, связанном с изменением вида ионной подвижности при вариациях температуры. Ионная подвижность в α - и β -модификациях PbF₂ рассматривались неоднократно [57 – 62], и анализ результатов, касающихся связи между данными ЯМР и динамическим состоянием ионных группировок, приведен в работе [26]. Основные выводы этого анализа заключаются в следующем. Трансформация спектров ЯМР (¹⁹F, ²⁰⁷Pb) кубической фазы при вариациях температуры связана с изменением характера ионной подвижности в анионной подрешетке. Ниже 300 К данные ЯМР ¹⁹F указывают на отсутствие движений ионов F⁻ в β -PbF₂ с частотами ν_c выше $\sim 10^4$ Гц («жесткая решетка» в терминах ЯМР [63]). Появление локальных движений с такими частотами происходит выше 340 К, а в области температур 380–400 К доминирующей формой ионной подвижности в кубической фазе, учитывая лоренцевую форму узкой компоненты ($\Delta H \leq 3$ кГц), становится трансляционная диффузия ионов F⁻ ($E_a = 0.6$ эВ) [26]. Наблюдаемое различие в начальных температурах сужения линии ЯМР ¹⁹F [57 – 59], скорее всего, связано с наличием примесей в β -PbF₂, которые могут снизить температуру возникновения локальных движений в анионной подрешетке на несколько десятков градусов. При трансформации спектров ЯМР β -PbF₂ в области 290–420 К величина химического сдвига практически не изменяется, что предполагает вакансионный механизм диффузии [7]. Гистерезис величин ΔH и S_2 спектров ЯМР ¹⁹F при охлаждении β -фазы (420–300 К), вероятно, связан с наличием размытого фазового перехода [61, 64]. Образующаяся метастабильная β' -модификация характеризуется более высокой подвижностью ионов фтора (по-видимому, за счет анионного беспорядка [65, 66]) при менее высоких температурах по сравнению с исходной фазой β -PbF₂. Вместе с тем, необходимо учитывать возможность перехода PbF₂ из одной формы в другую

($\alpha \rightarrow \beta$ или $\beta \rightarrow \alpha$) при приложении давления или соответствующей термической обработке образца [43].

Значения параметров спектров ЯМР ромбической α -фазы (структурный тип PbCl_2 ; координационный полиэдр – трехшапочная тригональная призма [67]) в интервале температур 300–450 К изменяются незначительно и свидетельствуют об отсутствии в соединении ионных движений с частотами выше 10^4 Гц («жесткая решетка» в терминах ЯМР). В MAS спектрах ЯМР ^{19}F «чистого» α - PbF_2 появление диффундирующих ионов фтора по данным [52] происходит при температурах выше 395 К (по данным [26] не ниже 420 К).

Согласно [27] спектр ЯМР ^{207}Pb кубической фазы β - PbF_2 в области температур 300–420 К представлен симметричной одиночной линией гауссовой формы (рисунок 1.3), ширина которой уменьшается от ≈ 13 до 0.55 кГц, что обусловлено усреднением диполь-дипольных взаимодействий между ядрами фтора и свинца вследствие наличия диффузии во фторидной подрешетке. В прогретом образце (β') ΔH резонансной линии ^{207}Pb (так же, как и для спектра ЯМР ^{19}F) уменьшается более чем в два раза и равна 5.8 кГц при 300 К. ХС резонансных линий в спектрах ЯМР ^{207}Pb β - PbF_2 и β' - PbF_2 при 300 К практически совпадают (167 и 170 м.д. соответственно), что, по мнению авторов [26], может свидетельствовать о сравнительно одинаковом окружении ядер свинца в обеих фазах. Спектр ЯМР ^{207}Pb ромбической α -фазы при 300 К состоит из асимметричной линии, описываемой аксиально-симметричным тензором ХС (рисунок 1.3). Различная форма спектров ЯМР ^{207}Pb α - и β - фаз PbF_2 позволяет во многих случаях определить сингонию элементарной ячейки твердых растворов в системах $(100-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_n$ (М – элемент I – IV группы); $x \leq 25$.

Известно, что дифторид свинца и материалы на его основе принадлежат классу ТЭЛ, характеризующихся высокой ионной (суперионной) проводимостью, которая обусловлена миграцией дефектов во

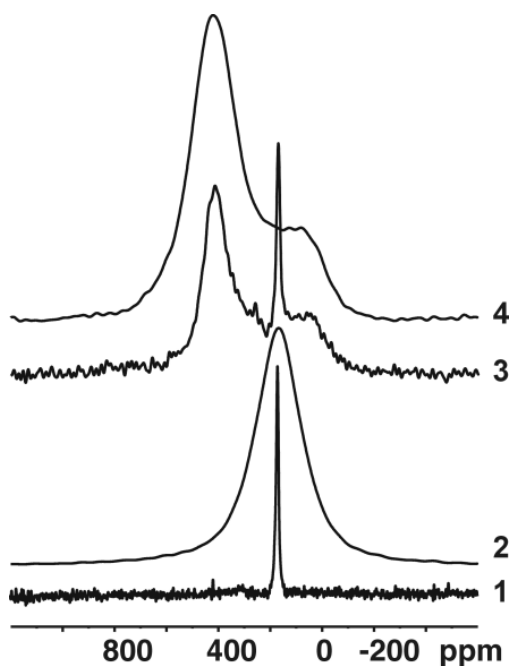


Рисунок 1.3 – Спектры ЯМР ^{207}Pb твердого раствора $0.93\text{PbF}_2-0.07\text{RbF}$ (1,3), β - (2) и α - PbF_2 фаз (4) при 300 К. (1) – свежеприготовленный образец, (3) – тот же образец по истечении нескольких недель

фторидной подрешетке [23]. Одним из основных факторов, обуславливающих высокую электропроводность β -модификации PbF_2 ($\sigma \approx 1.05 \times 10^{-5}$ См/см при 373 К [68]) является высокая поляризуемость катиона Pb^{2+} . Ионная проводимость дифторида свинца с повышением температуры постепенно возрастает и при температурах выше T_c (440 – 500 °С) достигает аномально больших значений, сопоставимых со значениями для расплавов некоторых солей [46, 68]. Результаты исследований PbF_2 методом импеданса для образцов с различной предварительной подготовкой значительно отличаются (значения энергии активации до двух раз, а проводимости до двух порядков, см. обзор [69] и приведенные в нем ссылки).

1.1.3 Твердые растворы в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}$ (M – щелочной катион)

Системы $\text{PbF}_2\text{-LiF}$ и $\text{PbF}_2\text{-NaF}$, согласно результатам исследования методом ДТА [70], относятся к эвтектическому типу. Области твердых растворов в этих системах незначительны: максимальное содержание LiF и

NaF 2 ± 0.5 мол. %, или 0.5 мол.% и 1 мол.% соответственно [69]. Однако в работе [71] были получены монокристаллы с содержанием фторида лития 6% (вид % не указан), что, вероятно, объясняется ретроградной растворимостью [25]. Ионная проводимость композитов в системах LiF–PbF₂ [72] повышалась относительно чистого β -PbF₂ в высокотемпературной области (от 110 °С), NaF–PbF₂ [73] – во всем исследованном интервале температур (таблица 1.1).

Исследования твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}$ ($0.05 \leq x \leq 0.1$) показали [26], что виды ионных движений во фторидной подрешетке любого твердого раствора практически остаются неизменными, хотя область температур, в которой они проявляются, и величина ионной проводимости в какой-то степени зависят от значения x (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Характеристики ионной проводимости твердых растворов $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) [26]

Состав; Режим	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	Проводимость, σ , См/см	T, К
β -PbF ₂ (Данные [74])	297–523	0.51 ± 0.02	4.3 ± 0.1	1.5×10^{-7}	297
	290–573	0.67 ± 0.01		4.4×10^{-4}	523
				2.6×10^{-4}	500
0.93PbF ₂ –0.07LiF нагрев–охлаждение	297–523	0.53 ± 0.02	4.6 ± 0.1	1.1×10^{-7}	297
				1.9×10^{-4}	475
				6.1×10^{-4}	523
0.93PbF ₂ –0.07NaF нагрев–охлаждение	297–475	0.40 ± 0.02	3.9 ± 0.1	4.4×10^{-6}	297
				9.8×10^{-4}	475
0.93PbF ₂ –0.07KF нагрев–охлаждение	297–475	0.35 ± 0.02	3.8 ± 0.1	2.3×10^{-5}	297
				2.3×10^{-3}	475
0.93PbF ₂ –0.07RbF нагрев–охлаждение	298–475	0.48 ± 0.02	4.6 ± 0.1	9.3×10^{-7}	297
				5.7×10^{-4}	475
0.95PbF ₂ –0.05CsF нагрев–охлаждение	297–523	0.41 ± 0.02	3.9 ± 0.1	2.4×10^{-6}	297
				2.3×10^{-3}	523
0.93PbF ₂ –0.07CsF нагрев–охлаждение	297–523	0.43 ± 0.02	3.8 ± 0.1	1.1×10^{-6}	297
				3.1×10^{-4}	475
				9.6×10^{-4}	523
0.90PbF ₂ –0.10CsF нагрев–охлаждение	297–523	0.36 ± 0.02	3.3 ± 0.1	5.4×10^{-6}	297
				1.4×10^{-3}	523

Характер трансформации спектров ЯМР ¹⁹F твердых растворов, связанный с изменением вида ионной подвижности, в значительной мере зависит от природы щелочного катиона. В частности, по данным ЯМР ¹⁹F

(рисунок 1.4) для образцов, содержащих катионы Na^+ и K^+ , доминирующая роль диффузии во фторидной подрешетке наблюдается уже при комнатной температуре [69]. Диффузионные движения во фторидной подсистеме твердых растворов $0.93\text{PbF}_2-0.07\text{LiF}$ и $0.93\text{PbF}_2-0.07\text{RbF}$ начинаются выше 290 и 320 К соответственно. При температурах выше 390 К основной формой ионного движения в твердых растворах $0.93\text{PbF}_2-0.07\text{MF}$ независимо от размера щелочного катиона является диффузия ионов фтора.

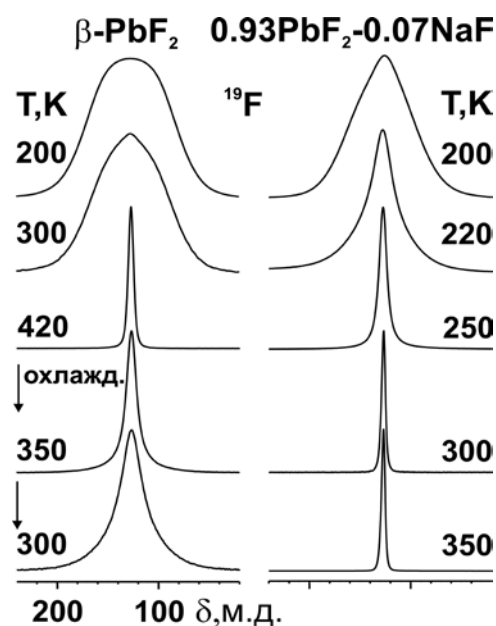


Рисунок 1.4 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F кубической фазы $\beta\text{-PbF}_2$ (нагрев и охлаждение) и образца $0.93\text{PbF}_2-0.07\text{NaF}$ (нагрев) [26]

С фторидами KF [69, 75] и RbF [69] дифторид свинца образует твердые растворы со структурой флюорита. Максимальное содержание фторида калия достигает 10-12 мол.%, а фторида рубидия 7 мол. % [69]. Анализ спектров ЯМР ^{19}F [69] данных твердых растворов показал, что полученная при синтезе высокотемпературная метастабильная кубическая β -фаза выше 420 К для твердого раствора $0.93\text{PbF}_2-0.07\text{KF}$ и в интервале 320-350 К для твердого раствора $0.95\text{PbF}_2-0.05\text{RbF}$ переходит в низкотемпературную α -модификацию. В образце, содержащем 7 мол.% KF , наблюдалось формирование второй фазы предположительно состава KPbF_3 . В данных

системах при концентрациях фторида щелочного металла от 33 до 67 мол.% и от 33 до 50 мол.% для KF и RbF соответственно, образуются твердые растворы и соединения MPbF_3 , в которых при повышении температуры наблюдается фазовый переход со скачкообразным ростом ионной проводимости [28]. В системе $\text{PbF}_2\text{--KF}$ высокотемпературная фаза ($T_{\text{фп}} \approx 520 - 590 \text{ K}$) обладает ОЦК решеткой со структурой анти- $\alpha\text{-AgI}$ (пр. гр. $\text{Im}\bar{3}\text{m}$), при переходе от калия к рубидию высокотемпературная фаза ($T_{\text{фп}} \approx 570 - 620 \text{ K}$) принимает перовскитоподобную структуру (пр. гр. $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$).

Ионная подвижность в твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_2 - x\text{CsF}$ была исследована в работах [26, 69]. Полученные результаты близки к наблюдаемым в системе с участием фторида рубидия. Так, в образце $0.93\text{PbF}_2\text{--}0.07\text{CsF}$ движения с частотами выше 10^4 Гц (различные виды ориентационной диффузии) начинаются лишь в области 330–340 К, и переход к трансляционной диффузии ионов фтора, судя по лоренцевой форме узкой компоненты спектра ЯМР ($\Delta H < 4 \text{ кГц}$), происходит выше 370 К. С увеличением содержания CsF переход к диффузии смещается в область более низких температур и для состава $0.5\text{PbF}_2\text{--}0.5\text{CsF}$ уже при комнатной температуре основным видом подвижности является диффузия ионов фтора. Соединение CsPbF_3 имеет структуру перовскита [28, 76], и обладает проводимостью при комнатной температуре с около 10^{-4} См/см .

1.1.4 Твердые растворы в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_2$ (M – Mg, Ca, Ba, Sr, Cd)

Дифторид свинца с фторидами металлов второй группы образует твердые растворы с большими, зачастую непрерывными областями гомогенности. Например, в системах с фторидами стронция, бария и кадмия имеются непрерывные области твердых растворов со структурой флюорита, существующих при температурах от 500 °С. Применение закалки позволяет получать образцы твердых растворов стабильные и при комнатной температуре.

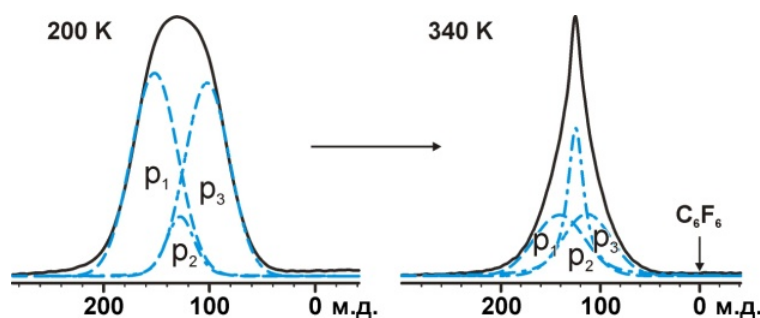


Рисунок 1. 5 – Спектры ЯМР ^{19}F $\text{Pb}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{F}_2$ и их деконволюция при разных температурах

$\text{PbF}_2\text{-MgF}_2$ – система эвтектического типа [77]. Авторы также предположили формирование соединения Pb_2MgF_6 с тетрагональной структурой, но выделить его в чистом виде им не удалось. Растворимость фторида магния в дифториде свинца не превышает 0.9 мол.% [78]. При малой

Таблица 1.2 – Характеристики ионной проводимости твердых растворов $(1-x)\text{PbF}_2\text{-}x\text{MF}_n$

Состав; Режим	ΔT , К	E_a , эВ (± 0.02)	$\lg(A)$, (См/см)·К (± 0.04)	Проводимость, σ , См/см	T, К
0.95PbF₂-0.05MgF₂	298-523	0.51	4.13	1.1×10^{-4}	473
0.93PbF₂-0.07MgF₂	298-523	0.51	4.15	1.3×10^{-4}	473
0.90PbF₂-0.10MgF₂	298-523	0.52	4.61	2.2×10^{-4}	473
0.95PbF₂-0.05CaF₂	280-473	0.32	2.80	5.5×10^{-4}	473
0.90PbF₂-0.10CaF₂	280-473	0.29	2.74	1.0×10^{-3}	473
0.90PbF₂-0.10SrF₂	297-400	0.36	3.37	3.8×10^{-6}	297
нагрев – охлаждение	400-473	0.26	2.14	5.9×10^{-4}	473
0.95PbF₂-0.05BaF₂	297-473	0.50	4.08	1.2×10^{-4}	473
0.93PbF₂-0.07BaF₂	297-473	0.47	4.12	3.0×10^{-4}	473
0.95PbF₂-0.05ZnF₂	297-473	0.45	4.06	4.2×10^{-4}	473
0.95PbF₂-0.05CdF₂	297-473	0.59	4.70	5.1×10^{-5}	473
0.90PbF₂-0.10CdF₂	297-473	0.47	4.76	1.1×10^{-3}	473
0.95PbF₂-0.05SnF₂	297-473	0.66	6.28	4.3×10^{-4}	473
0.90PbF₂-0.10SnF₂	297-473	0.62	5.36	1.1×10^{-4}	473
0.93PbF₂-0.07AlF₃	297-503	0.44	3.50	2.4×10^{-4}	503
0.93PbF₂-0.07GaF₃	297-503	0.50	4.38	6.4×10^{-4}	503
0.90PbF₂-0.10InF₃	297-473	0.40	4.8	3.1×10^{-5}	297
				7.6×10^{-3}	473
0.93PbF₂-0.07YF₃	297-503	0.51	5.32	3.3×10^{-3}	503
β-PbF₂	297-473	0.51	4.28	1.3×10^{-4}	473

концентрации добавки (0.3 мол.%) ионная проводимость данных твердых растворов снижается. При последующем увеличении концентрации MgF_2 проводимость незначительно увеличивается (таблица 1.2).

Данный эффект объясняется следующим образом. Предпочтительное координационное число для ионов магния – 6, а для ионов свинца, который они замещают КЧ равно 8. Вследствие этого, каждый ион магния связывает две фторидные вакансии, что затрудняет диффузию фтор-ионов. При дальнейшем увеличении концентрации ионов магния, по мере связывания всех вакансий, стремление к сохранению координационного числа 6 у магния приводит к появлению междоузельных ионов фтора и увеличению проводимости. При содержании фторида магния до 20 мол. % образуются двухфазные системы и проводимость достигает значений $7 \cdot 10^{-5}$ См/см при 100 °С. Анализ спектров ЯМР ^{19}F [79] (рисунок 1.5) показал наличие в решетке трех неэквивалентных позиций фтора: анионные междоузельные позиции в окружении магния ($F_2 - p_2$), нормальные позиции флюоритовой решетки ($F_1 - p_1$) и промежуточная подрешетка ($F_3 - p_3$), менее искаженная внедрением катиона магния. В области низких температур (125–180 К) ионные движения наблюдаются только в подрешетке (F_2). При повышении температуры появляется обмен между ионами фтора подрешеток F_2 и F_3 . Выше 375 К все ионы фтора подрешеток F_1 , F_2 и F_3 участвуют в диффузии. Стоит отметить, что авторы [79] не наблюдали образования дополнительных фаз при добавлении до 9 мол.% MgF_2 . Результаты опубликованные в [27], в общем, согласуются с описанным выше механизмом.

С фторидами CaF_2 , BaF_2 и SrF_2 дифторид свинца также образует твердые растворы. Растворимость дифторида кальция может достигать 18-20 мол.%, а с BaF_2 и SrF_2 образуются непрерывные флюоритовые твердые растворы (см. обзор [25] и приведенные там ссылки). По данным ЯМР ^{19}F [27] жесткая фторидная подрешетка в твердых растворах в системе PbF_2 – CaF_2 (до 20 мол.% дифторида кальция) наблюдается при температурах ниже 280 К. Двухкомпонентный спектр наблюдается в достаточно узком

температурном диапазоне (300 – 310 К при содержании фторида кальция 5 мол.% и 300 – 340 К при 20 мол. %), т.е. значения потенциальной энергии анионов, находящихся в разном окружении, близки. Энергия активации диффузионных движений, определенная по данным ЯМР, от концентрации зависит незначительно. Твердые растворы с добавкой фторида стронция характеризуются малой энергией активации локальных движений, но достаточно высокой E_a трансляционной диффузии (0,46; 0,50 и 0,59 эВ для концентрации SrF_2 5, 7 и 10 мол. % соответственно). В твердых растворах с фторидом бария появление узкой компоненты в спектре ЯМР ^{19}F происходит выше 245, 230 и 220 К для образцов с 5, 7 и 10 мол.% BaF_2 соответственно. Ионная диффузия становится основным видом движений в данных твердых растворах выше 340 К для составов с 7 и 10 мол. % добавки и выше 380 К при 5 мол.%. Рассчитанные значения энергии активации соответствуют значениям, полученным из импедансных измерений для образцов близкого состава [78]. На рисунке 1.6 приведены температурные зависимости полуширины узкой и широкой компонент в спектрах ЯМР ^{19}F твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_2$ (M – Ca, Ba, Sr).

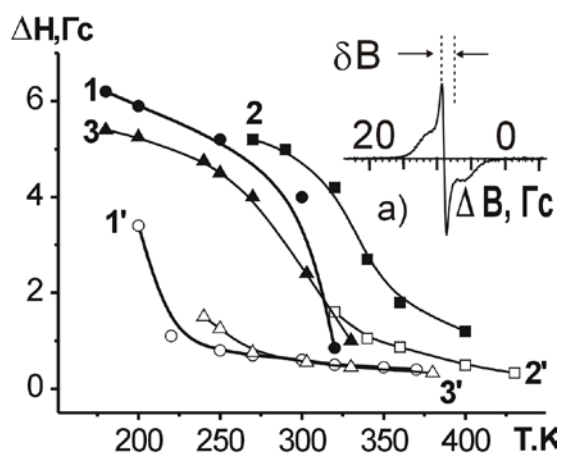
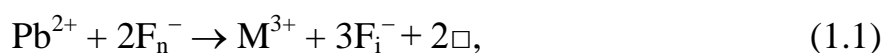


Рисунок 1.6 – Температурные зависимости ширины ΔH широкой (1,2,3) и узкой (1',2',3') компонент спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $0.95\text{PbF}_2\text{--}0.05\text{SrF}_2$ (1,1'), $0.90\text{PbF}_2\text{--}0.10\text{CaF}_2$ (2,2') и $0.90\text{PbF}_2\text{--}0.10\text{BaF}_2$ (3,3'); вставка – спектр ЯМР ^{19}F образца $0.90\text{PbF}_2\text{--}0.10\text{BaF}_2$ при $T = 250$ К [80]

В системе $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$ образуется непрерывный ряд твердых растворов [81]. Состав $0.667 \text{ PbF}_2\text{--}0.333 \text{ CdF}_2$ соответствует точке минимума на кривых плавления на фазовой диаграмме [81] и обладает максимальным значением ионной проводимости [82]. Для этого состава предположено [83] существование наряду с флюоритовой тетрагонально искаженной фазы. Согласно данным ЯМР ^{19}F для твердых растворов с малым содержанием добавки CdF_2 [69] выше 420 К ионные движения во фторидной подрешетке представлены диффузией, а структура твердого раствора искажена.

1.1.5 Твердые растворы в системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--ZrF}_4$

Известно [25], что при замене ионов Pb^{2+} в $\beta\text{-PbF}_2$ катионами трехвалентных металлов ($x \leq 0.2$) увеличивается концентрация междуузельных ионов $(\text{F}_i^-)_{\text{Pb}}$ в решетке дифторида свинца. При этом образуются гетеровалентные твердые растворы $(1-x)\text{Pb}_{2-x}\text{MF}_3$ в целом сохраняющие флюоритовую структуру. Растворимость трифторидов составляет, как правило, не менее 10 мол.%, за исключением VF_3 и TlF_3 , об образовании твердых растворов с которыми в литературе данные отсутствуют. Зависимость числа междуузельных фторов $n(\text{F}_i^-)_{\text{Pb}}$ от x того же порядка, что и $y = 3x$ в соответствии с моделью замещения, которая схематически может быть представлена следующим образом [25]:



где символ \Box обозначает вакансии в анионной подрешетке, образующиеся во флюоритовой структуре при замещении иона свинца на ион трехвалентного металла. Число междуузельных фторов в структуре твердого раствора растет с увеличением x , в то время как число ионов фтора в нормальных позициях обычного флюорита $(\text{F}_n)_{\text{Pb}}$ уменьшается. Это может привести к усилению ионной проводимости и поэтому композиции на основе $\beta\text{-PbF}_2$, допированного фторидами металлов III группы и РЗЭ, представляют определенный интерес для исследований физических свойств твердых растворов в бинарных системах $\text{PbF}_2\text{--MF}_3$.

Взаимодействие фторидов PbF_2 и AlF_3 хорошо изучено, максимальная концентрация трифторида в твердом растворе достигает 10 – 12 мол.%. При концентрации трифторида алюминия 18.2 мол.% в системе формируется соединение $\text{Pb}_9\text{Al}_2\text{F}_{24}$ [29]. Твердые растворы и соединения в данной системе исследовались методами ЯМР [69, 84 – 86]. В спектре ЯМР ^{19}F обращает на себя внимание отдельный сигнал, смещенный примерно на 80 м.д. в сильное поле от основного (рисунок 1.7), принадлежащего высокоподвижным анионам в PbF_2 . Появление данного сигнала в спектрах ЯМР ^{19}F твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{--Al(Ga)F}_3$ авторы [69, 86] связали с наличием в их составе группировок MF_6 ($\text{M} = \text{Al, Ga}$). Другое объяснение появления этой компоненты приводится в [84, 85]. По результатам моделирования спектров ЯМР ^{19}F , ^{27}Al твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Al}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.03 \leq x \leq 0.12$) эта компонента была отнесена к междоузельным ионам фтора в окружении катионов Al^{3+} , входящих в состав кластера MF_n . Ионная проводимость твердых растворов с малой концентрацией добавки (1 мол.%) составляет около 10^{-5} См/см при 100 °С, а энергия активации для различных температурных интервалов – 0.19, 0.67 и 0.92 эВ [6]. Ионная проводимость для твердого раствора с 12 мол.% трифторида AlF_3 по данным [85] при 313 К достигает 10^{-4} См/см.

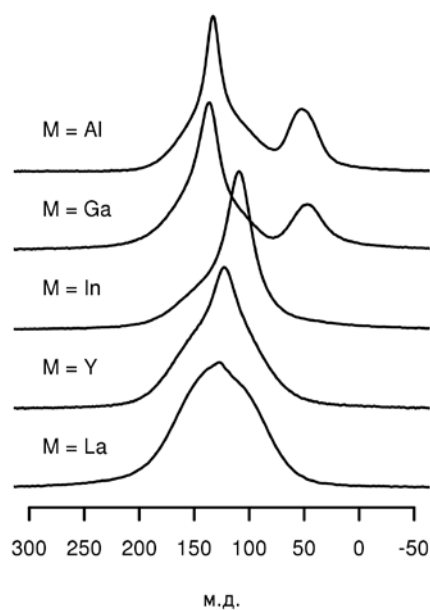


Рисунок 1.7 – Спектры ЯМР ^{19}F (282.404 МГц) твердых растворов $0.9\text{PbF}_2 - 0.1\text{MF}_3$ при температуре 250К

Твердые растворы в системе $\text{PbF}_2\text{--CrF}_3$ исследовались методами ЯМР и импедансной спектроскопии в работе [87]. Максимальная растворимость трифторида хрома достигает 12 мол.%, а значения ионной проводимости твердых растворов $\text{Pb}_{0,88}\text{Cr}_{0,12}\text{F}_{2,12}$ и $\text{Pb}_{0,88}\text{Al}_{0,12}\text{F}_{2,12}$ очень близки (особенно при 500 К). Однако вид зависимостей « $\lg \sigma$ – концентрация добавки» для данных систем отличается: увеличение концентрации AlF_3 до 12 мол.% приводит к насыщению проводимости, в области 3 – 6 мол.% наблюдается большая скорость роста значений проводимости при увеличении концентрации, в то время как для CrF_3 данная зависимость носит практически линейный характер (особенно заметно на изотерме при 500 К). Спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов с добавкой трифторида хрома сильно уширены из-за сильных диполь-дипольных взаимодействий между ионами F^- и парамагнитными катионами Cr^{3+} , что значительно ограничивает информативность анализа.

Максимальная растворимость трифторида индия в твердых растворах с PbF_2 достигает 25 мол.% [25, 29, 88]. Исследование методом ЯМР ^{19}F ионных движений и измерение проводимости в твердых растворах представлены в работах [69, 86, 89, 90]. Согласно результатам анализа формы спектров и их трансформации при вариации температуры [69, 86], в спектрах ЯМР ^{19}F можно выделить компоненту с ХС 23 м.д. (эталон – C_6F_6), которая, вероятно, относится к ионам фтора из окружения катиона добавки. Однако в отличие от твердых растворов с трифторидами алюминия и галлия, переход ионов фтора к диффузии происходит раньше, чем развитие реориентаций в индиевых полиэдрах. В [89, 90] были получены значения ионной проводимости для твердых растворов $(1-x)\text{PbF}_2\text{--}x\text{InF}_3$ и упорядоченной фазы Pb_2InF_7 , наилучшими значениями обладали твердые растворы с $x=0.10\text{--}0.12$.

Концентрация трифторидов лантаноидов в дифториде свинца зависит от ионного радиуса катиона добавки и варьирует от ~ 40 мол.% для La до ~ 20 мол.% для Yb [91]. Для системы с участием YF_3 по данным работы [92] гомогенные твердые растворы со структурой флюорита существуют до 30

мол.% добавки, и также сообщается об упорядоченных фазах при концентрации 40 мол.% и 48 мол.% трифторида иттрия в образце. В обзоре [25] представлены фазовые диаграммы в системе $\text{PbF}_2\text{-RF}_3$ (где R – Y, La – Lu). По данным ЯМР ^{19}F [69, 93] выше 380 – 400 К доминирующую роль в ионной подвижности играет трансляционная диффузия. Однако в твердом растворе с 10 мол.% добавки LaF_3 даже выше 420 К во фторидной подсистеме сохраняется динамическая неоднородность, возможно, обусловленная искажениями фторидной подрешетки, создаваемыми окружением катиона лантана, характерное КЧ которого равно 9. Ионная проводимость данных твердых растворов достигает 10^{-3} См/см при 473 К. На рисунках 1.8 и 1.9 представлены трансформации спектров ЯМР ^{19}F , содержащих трифториды лантана и иттрия, при вариациях температуры.

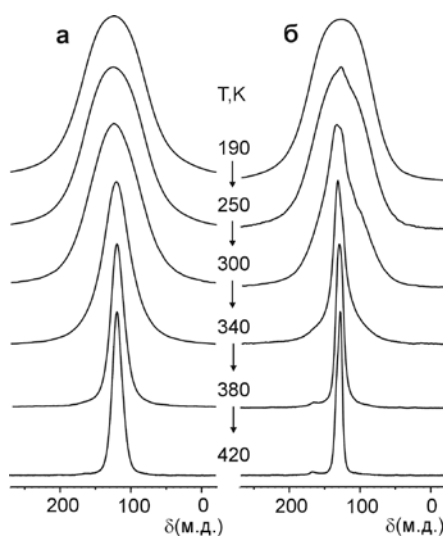


Рисунок 1.8 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $(1-x)\text{PbF}_2\text{-}x\text{LaF}_3$, где $x=0,05$ (а) и $0,1$ (б) [93]

Одними из самых высоких значений ионной проводимости, согласно литературным данным, обладают твердые растворы дифторида свинца с добавками трифторидов скандия, сурьмы и висмута. В системе $\text{PbF}_2\text{-ScF}_3$ растворимость трифторида скандия достигает 16 мол.%, но об образовании соединений не сообщалось [25]. Максимального значения ($6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 100 °С) ионная проводимость достигает в образце $0.93\text{PbF}_2\text{-}0.07\text{ScF}_3$ [78].

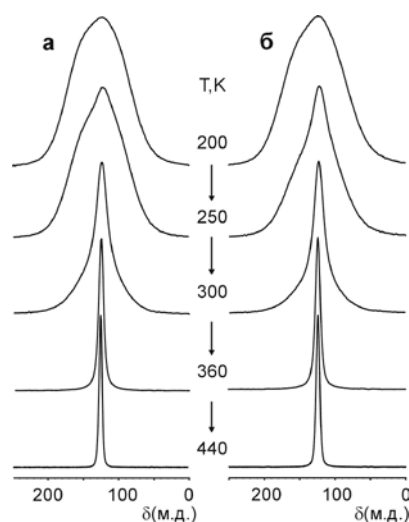


Рисунок 1.9 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3$, где $x=0,05$ (а) и $0,1$ (б) [93]

При исследовании твердофазных равновесий в системе $\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$ установлено образование твердых растворов, содержание трифторида сурьмы в которых достигает 40 мол.%, и соединения $\text{Pb}_2\text{Sb}_3\text{F}_{13}$. Наилучшая ионная проводимость характерна для твердого раствора $0.75\text{PbF}_2\text{--}0.25\text{SbF}_3$ ($\sigma \approx 10^{-3}$ См/см при 60°C) [94]. Аналогичная зависимость проводимости от концентрации добавки наблюдается в системе $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3$, где максимум проводимости также соответствует содержанию добавки в 25 мол. %, хотя само значение σ на порядок ниже [95]. Твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита существуют до $x=0.5$, однако параметр ячейки при $x=0.3$ и выше от концентрации добавки уже не зависит. Детальное дифракционное исследование показало упорядочение и формирование соединения PbBiF_5 [96]. Также в данной системе существуют твердые растворы со структурой тисонита $\text{Bi}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$ [97, 98], которые демонстрируют высокую ионную проводимость ($8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 140°C для твердого раствора $\text{Bi}_{0,85}\text{Pb}_{0,15}\text{F}_{2,85}$).

В системе $\text{PbF}_2\text{--ZrF}_4$ образуются твердый раствор и ряд соединений: PbZrF_6 , $\text{Pb}_3\text{ZrF}_{10}$, $\text{Pb}_5\text{ZrF}_{14}$ [25, 30, 99]. Растворимость фторида циркония в твердом растворе достигает 18 мол. %. В работах [69, 100 – 102] были исследованы ионная подвижность и проводимость в твердых растворах и

композитах: для составов $0.85\text{PbF}_2-0.15\text{ZrF}_4$, $0.95\text{PbF}_2-0.05\text{ZrF}_4$ и $0.5\text{PbF}_2-0.5\text{ZrF}_4$, форма спектров ЯМР ^{19}F и величина второго момента ниже 180, 220 и 300 К соответственно, отвечают жесткой решетке. Выше этих температур начинается переход ионов фтора к локальным движениям. Выше 480 К для образцов с концентрацией добавки менее 40 мол.% параметры спектров указывают на доминирующую роль трансляционной диффузии ионов фтора. По данным рентгенофазового анализа в области концентраций 15 – 40 мол.% кроме основной фазы со структурой $\beta\text{-PbF}_2$ образец может содержать до трех различных по составу фторидов циркония-свинца. Так в образце состава $0.5\text{PbF}_2-0.5\text{ZrF}_4$ преимущественно содержатся PbZrF_6 и Pb_2ZrF_8 . Ионная проводимость твердых растворов $(100-x)\text{PbF}_2-x\text{ZrF}_4$ при $x \leq 40$ мол. % составляет $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ См/см выше 425 К (рисунок 1.10), что позволяет отнести их к классу суперионных проводников. Среди исследованных образцов наилучшей проводимостью обладают составы $\text{PbF}_{0,85}\text{Zr}_{0,15}\text{F}_{2,3}$ ($\sigma \approx 1.3 \times 10^{-2}$ См/см при 530 К) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($x=0.1 - 0.12$) [99].

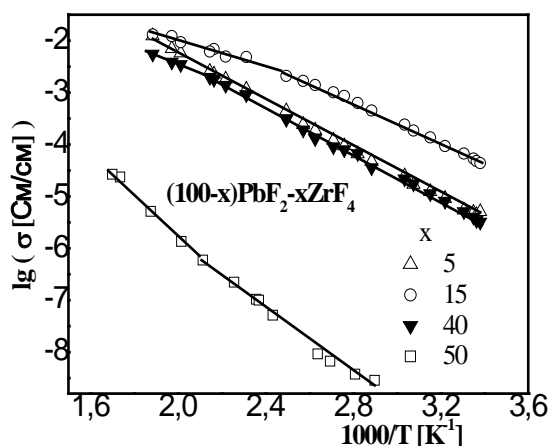


Рисунок 1.10 – Температурные зависимости проводимости σ твердых растворов и соединений $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{ZrF}_4$ [26]

Отметим, что краткий анализ результатов ЯМР исследований ионной подвижности в твердых растворах в системах PbF_2-MF_n рассмотрен в работах [26, 27, 86]. Согласно приведенным данным ЯМР основным видом ионных движений в твердых растворах в системах PbF_2-MF_2 и $\text{PbF}_2-\text{M}'\text{F}_3$ (М

= Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Sn; $M' = \text{Al, Ga, In, Y, La}$) при температурах выше 320–380 К (в зависимости от состава) является трансляционная диффузия ионов фтора (форма узкой компоненты описывается Лоренцевой функцией при ширине менее 4–2 кГц). Начальная температура перехода ионов от жесткой решетки к локальным движениям, а затем к диффузии, зависит от природы и концентрации катиона M^{2+} (M^{3+}), вводимого во флюоритовую матрицу PbF_2 . Чем меньше разница между радиусами ионов Pb^{2+} и M^{2+} ($M = \text{Ca, Sr, Ba}$), тем ниже энергия активации ионных движений в $\beta\text{-PbF}_2$, допированном щелочноземельными катионами. Такая же закономерность существует и в оксидных твердых растворах в системах $\text{ZrO}_2\text{-MO}$ и $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита, которая объясняется тем, что при увеличении разницы между размерами катионов в решетке увеличиваются локальные упругие напряжения, что способствует увеличению энергии ассоциации примеси M^{2+} или M^{3+} с анионной вакансией. В результате при низких температурах растет энергия активации проводимости, а сама проводимость падает. Максимальной проводимостью обладают твердые растворы в системах, в которых радиусы катионов M^{2+} и M^{3+} наиболее близки к радиусу Zr^{4+} . Для гетеровалентных твердых растворов $(1-x)\text{Pb}_{2-x}\text{MF}_3$ общим является понижение энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке при увеличении концентрации трифторида MF_3 , что может быть вызвано увеличением числа междоузельных ионов фтора в структуре твердых растворов с более высоким содержанием фторидов трехвалентных металлов. С другой стороны, прослеживается влияние размера катиона M^{3+} на величину E_a : при переходе от алюминия к лантану наблюдается тенденция к увеличению энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке.

Неоднородность фторидной подсистемы в исследованных твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_2\text{-xMF}_n$ ($x = 0.05, 0.07, 0.10$) связана с наличием «разных» в динамическом и структурном плане ионов фтора. Кроме «чистых» твердых

растворов при изученных концентрациях MF_2 и MF_3 в исследованных системах могут присутствовать и различные кристаллические соединения (например, в системах $\beta\text{-PbF}_2\text{-AlF}_3$, $\beta\text{-PbF}_2\text{-GaF}_3$ и др.). Образование соединений возможно и при синтезе твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$, если концентрация фторида MF_2 более 10 мол.%. Тогда неоднородность фторидной подрешетки будет связана как с разным распределением частот движения ионов, так и наличием нескольких структурных типов фтора с разной подвижностью (включая подрешетку кристаллических соединений).

Высокая ионная проводимость ($\sigma \approx 10^{-4} - 10^{-3}$ См/см) характерна практически для всех рассмотренных выше твердых растворов выше 450 К. Несмотря на то, что при изовалентном замещении анионные дефекты не образуются, тем не менее, ионная проводимость твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$, как правило, выше, чем чистой β -фазы PbF_2 при тех же условиях (таблица 1.1). Такая же тенденция наблюдается и для твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_3$ (таблица 1.2). Отсюда следует, что рассмотренные твердые растворы могут служить основой для получения новых материалов с высокой фтор-ионной проводимостью.

1.2 Системы на основе SnF_2

1.2.1 Дифторид олова

Олово образует большое число простых фторидов: SnF_2 , $\text{SnF}_2 \times \text{H}_2\text{O}$, Sn_3F_8 , Sn_7F_{16} , SnF_3 , $\text{Sn}_{10}\text{F}_{37}$, SnF_4 [103]. Дифторид олова – наиболее изученное из соединений. SnF_2 впервые был получен Фреми в 1856 г. [104]. Дифторид олова – уникальнейшее соединение, как по своей структуре, так и по свойствам, которые обусловлены наличием у Sn неподеленной электронной пары (НЭП). Известны три его полиморфные модификации: моноклинная (α -фаза), ромбическая (β -фаза) и тетрагональная (γ -фаза) – схема 1.1.

Переход $\alpha \rightarrow \gamma$ является переходом первого рода, температура начала и скорость протекания процесса зависит от размера частиц; переход $\gamma \rightarrow \beta$ –

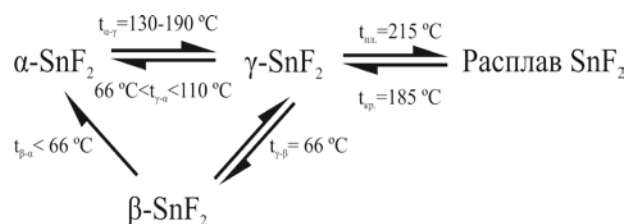


Схема 1.1 – Последовательность фазовых переходов SnF_2 по данным [105]

переход второго рода. Кинетика данных переходов была исследована в работе [106]. В [107] описана еще одна фаза дифторида олова (HP-SnF_2 , от англ. “high pressure”), стабильная при давлении от 8 ГПа и температуре выше 500 °С. Данная фаза обладает гексагональной кристаллической решеткой типа α -лантана, метастабильна при комнатной температуре, однако при условии, что скорость охлаждения при закалке образца была достаточна. В таблице 1.3 представлены основные параметры кристаллической решетки данных фаз.

Таблица 1.3 – Параметры структуры различных фаз дифторида олова.

Название фазы	Пространственная группа	Параметры ячейки	Источник
$\alpha\text{-SnF}_2$	C2/c, моноклинная сингония	$a = 13,353 \text{ \AA}$	[108]
		$b = 4,909 \text{ \AA}$	
		$c = 13,787 \text{ \AA}$	
		$\beta = 109^\circ 29'$	
$\beta\text{-SnF}_2$	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , ромбическая сингония	$a = 4,989 \text{ \AA}$	[109]
		$b = 5,139 \text{ \AA}$	
		$c = 8,478 \text{ \AA}$	
$\gamma\text{-SnF}_2$	P4 ₁ 2 ₁ 2 или P4 ₃ 2 ₁ 2, тетрагональная сингония	$a = 5,073 \text{ \AA}$	[109]
		$c = 8,491 \text{ \AA}$	
HP-SnF ₂	P6 ₃ /mmc, гексагональная сингония	$a = 4,185 \text{ \AA}$	[107]
		$c = 14,252 \text{ \AA}$	

Устойчивая при комнатной температуре моноклинная α -фаза содержит 4-членные кольца состава Sn_4F_8 [108, 110]. Эта группа представляет собой вытянутое вдоль оси с кольцо из чередующихся четырех атомов Sn и четырех атомов фтора с присоединенным к каждому из атомов Sn еще по одному

атому F (рисунок 1.11а и 1.11б). Атомы Sn в тетрамере характеризуются двумя типами координации: тетраэдрической из трех атомов F и одной собственной свободной пары электронов (Sn–F 2.102 – 2.156 Å) и октаэдрической из пяти атомов F и одной свободной пары электронов (Sn–F 2.048 – 2.276 Å) (рисунок 1.11в). Каждый тетрамер связан еще с десятью тетрамерами более слабыми связями Sn–F (2.386 – 3.309 Å). Атомы F и свободные пары электронов Sn образуют примерно плотноупакованные слои, параллельные плоскости bc.

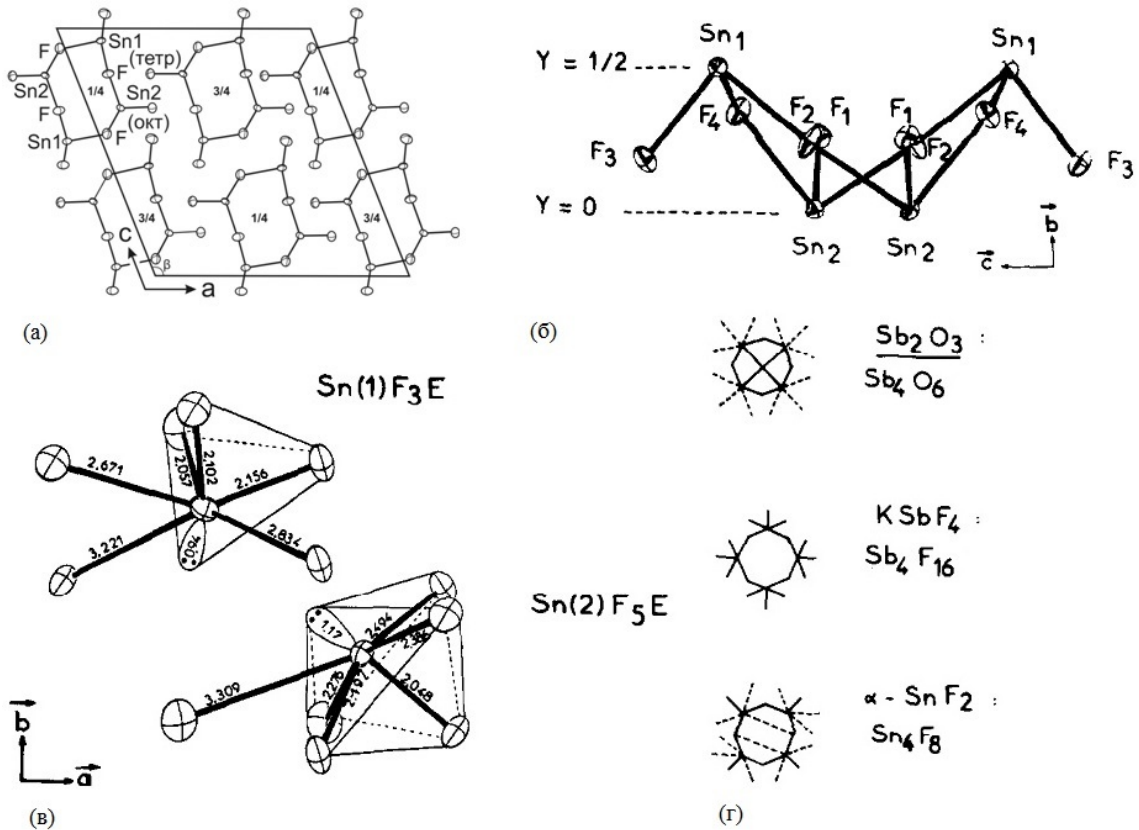


Рисунок 1.11 – Проекция тетрамеров Sn_4F_8 на плоскость (а, с) (а) и (b, с) (б); проекция тетраэдра SnF_3E и октаэдра SnF_5E на плоскость (а, b) (в); сравнение тетрамеров Sb_2O_3 , KSbF_4 и $\alpha\text{-SnF}_2$ (по материалам [108])

β -фаза имеет следующую структуру: атомы Sn находятся в октаэдрическом окружении из пяти атомов F и неподеленной пары электронов (Sn–F 1.83 – 2.46 Å). Октаэдры соединяются вершинами в трехмерный каркас, родственный каркасу структуры SnO_2 (тип рутила) [109]. $\gamma\text{-SnF}_2$ был получен при нагревании $\alpha\text{-SnF}_2$ свыше 180°C . В структуре γ -

SnF_2 атомы Sn располагаются в центрах бипирамид из 4 атомов F и НЭП (Sn-F 2.13; 2.32 Å). Бипирамиды соединяются вершинами в 6-членные кольца состава Sn_6F_6 , аналогичные по строению кольцам из тетраэдров состава Sn_6O_6 в структуре кристобалита. Параметры кристаллических решеток приведены в таблице 1.3.

Моноклинная модификация SnF_2 отличается высокой подвижностью фторид-ионов по вакансиям VF , что связано с высокой поляризуемостью ионов Sn^{2+} и слабой их координацией с фторид-ионами. Высокая электропроводность характерна и для γ -фазы. Поляризационным методом Хебба-Вагнера исследованы коэффициенты ионной и электронной проводимости для α и γ фаз SnF_2 . Вклад электронной проводимости растет с температурой, однако она составляет не более 0.04% ионной проводимости для α -фазы и не более 1.4% для γ -фазы вплоть до 420 – 440 К. Основной вклад в проводимость вносит миграция мобильных фторид-ионов.

К фторсодержащим соединениям с высокой ионной проводимостью можно отнести фториды тяжелых металлов, такие как LaF_3 , CeF_3 , PbF_2 , SnF_2 , BiF_3 , SbF_3 и материалы (соединения) на их основе [3 – 6, 23, 24, 111, 112], что объясняется высокой поляризуемостью большемерных катионов, приводящей к снижению энергии активации ионного переноса. Среди многочисленных фторсодержащих соединений и твердых растворов с высокой проводимостью по ионам фтора несомненный интерес вызывают ТЭЛ на основе SnF_2 [3, 113], среди которых наилучшими электрофизическими свойствами обладают соединения состава MSnF_4 ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$ [3, 114 – 117]). В системах $\text{SnF}_2\text{-MF}$ в зависимости от концентрации и природы щелочного катиона, как правило, образуются соединения состава MSnF_3 и MSn_2F_5 , свойства которых достаточно полно изучены [4, 6, 36, 38, 39, 118 – 120], и информацию по электрофизическим свойствам и ионной подвижности в соединениях MSn_2F_5 можно найти в работах [36, 38, 39, 118, 120].

1.2.2 Ионная подвижность в дифториде олова. Данные ЯМР

а) α - SnF_2 . При 300 К спектр ЯМР ^{19}F модельного соединения α - SnF_2 (I) (рисунок 1.12) состоит из двухкомпонентной линии, $S_2(\text{F})$ которой в полях 7.05 и 2.114 Т равен соответственно ~ 35 и 5.5 Гс^2 (ХС основной и второй (менее интенсивной) компонент равны ≈ 166 и 47 м.д.). Форма спектров ЯМР определяется структурной неэквивалентностью четырех позиций ионов фтора в кристаллической решетке и анизотропией ХС.

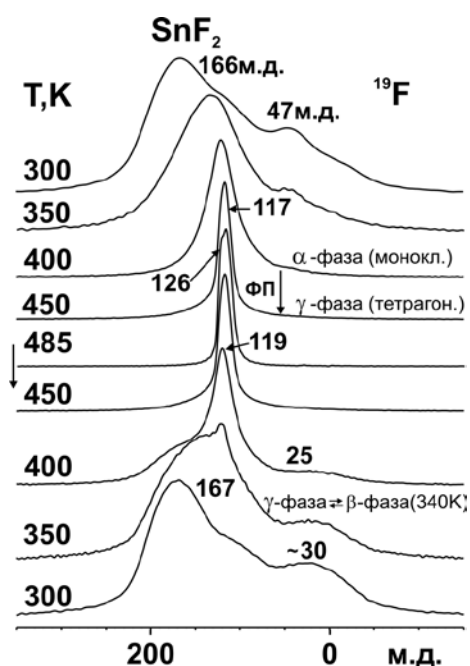


Рисунок 1.12 – Трансформация спектров ЯМР α - SnF_2 при вариациях температуры

Из-за значительной ширины спектра (более 37 кГц) даже использование методики MAS не позволило авторам [121] получить в спектре ЯМР ^{19}F отдельные линии от неэквивалентных позиций ионов фтора, хотя частота вращения образца составляла 60 кГц. Повышение температуры до 400 К приводит к сужению спектра, уменьшению его асимметрии и смещению основной компоненты в слабое поле (рисунок 1.12). При 400 К ХС практически симметричной линии ($\Delta H \approx 9.5 \text{ кГц}$) равен 119 м.д. (эталон – C_6F_6) В диапазоне температур 400–450 К по литературным данным [3, 122, 123] наблюдается фазовый переход первого рода: моноклинная α - $\text{SnF}_2 \rightarrow$

тетрагональная γ - SnF_2 . При 450 К спектр ЯМР ^{19}F дифторида олова состоит из интенсивной слегка асимметричной (у верхушки) линии ($\text{XC} = 118$ м.д., $\Delta\text{H} \approx 4.9$ кГц, $S_2(\text{F}) \leq 0.5$ Гс²), принадлежащей γ -модификации, и линии с $\text{XC} = 47$ м.д. очень слабой интенсивности (соотношение интегральных интенсивностей этих линий составляет 1:0.03) – рисунок 1.12. Наблюдаемые параметры линии с $\text{XC} = 118$ м.д. свидетельствуют о высокой мобильности ионов фтора в γ -фазе SnF_2 . Повышение температуры до 480 К приводит к сужению основной компоненты до ~ 4.2 кГц и практическому исчезновению линии с $\text{XC} \approx 47$ м.д. Судя по ширине линии и величине S_2 (≤ 0.25 Гс²) основным видом ионных движений в γ -фазе SnF_2 является диффузия ионов F.

При понижении температуры (480 \rightarrow 450 К) происходит обратная трансформация спектров ЯМР ^{19}F : параметры спектра при 450 К практически совпадают с таковыми, полученными при нагревании образца 300 \rightarrow 450 К. Дальнейшее понижение температуры до 400 К приводит к заметному появлению в спектре линии с $\text{XC} 47$ м.д., уширению и смещению основной компоненты в сильное поле ($\text{XC} = 121$ м.д.). При этом наблюдается некоторое несоответствие формы спектра ЯМР с таковой спектра, записанного при нагревании образца 300 \rightarrow 400 К (рисунок 1.12). При дальнейшем охлаждении образца до 350 К это несоответствие (форма и параметры спектра ЯМР при 350 К до нагревания образца 300 \rightarrow 480 К и его охлаждения 480 \rightarrow 350 К) сохраняется (рисунок 1.12). По данным [3, 122, 123] при 340 К происходит ФП второго рода γ -фазы SnF_2 в нестабильную ромбическую β -фазу (γ - $\text{SnF}_2 \leftrightarrow \beta$ - SnF_2), с чем, по-видимому, и связано наблюдаемое различие в спектрах ЯМР ^{19}F исходного и охлажденного образца до 350–330 К. При охлаждении образца (480 \rightarrow 300 К) спектр ЯМР ^{19}F приобретает вид, практически соответствующий виду спектра ЯМР исходной ненагретой α -фазы SnF_2 только на следующие сутки (рисунок 1.12).

Форма спектра ЯМР ^{119}Sn α -фазы дифторида олова при 300 К обусловлена анизотропией ХС (ТМЭ ядер фтора трехосный [7]) двух

неэквивалентных позиций Sn^{2+} , характеризующихся двумя типами координации ионов олова: тетраэдрической и октаэдрической, состоящих соответственно из трех и пяти атомов F и одной неподеленной электронной пары [121]. При использовании методики MAS ЯМР ^{119}Sn (частота вращения образца 25 кГц) анизотропия ХС усредняется практически до нуля, и в спектре ЯМР регистрируются две линии с изотропными ХС, отстоящими друг от друга на ~ 75 м.д. [121], соответствующих двум независимым позициям ионов олова в кристаллической структуре соединения.

В [107], при обсуждении структуры фазы высокого давления, предположено, что в процессе закалки «замораживается» дефектная структура анионной подрешетки (процесс перехода в стабильную α -фазу протекает через образование промежуточной формы, в которой начинает протекать процесс упорядочивания в анионной подрешетке). Такое разупорядочивание наблюдается, например, в $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\beta\text{-PbF}_2$, которые обладают высокой ионной проводимостью. Таким образом, можно предполагать, что HP- SnF_2 также может являться фтор-проводящей фазой. Однако провести детальную проверку этой гипотезы авторам не удалось.

В [3] приводятся данные о влиянии неконтролируемых примесей на проводимость SnF_2 (примеси фторидов щелочных и щелочноземельных металлов повышают ионную проводимость, а наличие в образцах ионов Sn^{4+} и кислорода – понижает). Однако уменьшение размеров частиц образца и увеличение количества механических дефектов и напряжений в кристаллитах в процессе высокоэнергетической механической обработки (например, в планетарной мельнице) приводит к повышению значений фтор-ионной проводимости (до одного порядка) [124], при этом минимальный средний размер части составлял около 30 нм (при 10 часах помола), а при увеличении времени обработки начинали протекать процессы ассоциации частиц (средний размер частиц увеличивался примерно на 10 нм при 15 часах обработки), что соответственно приводило к снижению проводимости.

1.2.3 Система MF – SnF₂, M – щелочные металлы, NH₄, Tl(I)

В данной системе образуются два вида соединений: MSnF₃ и MSn₂F₅ [125 – 132]. Однако только вторые обладают значительной проводимостью [35, 39, 120, 128, 129, 133 – 138]. В таблице 1.4 приведены данные по структуре ряда представителей данного класса соединений, а на рисунке 1.13 – термические зависимости значений проводимости соединений MSn₂F₅. Соединения RbSn₂F₅ и TlSn₂F₅ не включены в таблицу, т.к. изоструктурны KSn₂F₅ [36, 120, 129, 135, 136]. Новые данные [139] в целом согласуются с приведенными в таблице за исключением CsSn₂F₅, для которого была проведена переиндексация рефлексов и пересчет параметров ячейки.

Таблица 1.4 – Кристаллографические данные некоторых представителей семейства MSn₂F₅

Соединение	Фаза, температурный диапазон °С	Пространственная группа	Параметры ячейки		Источник
NH ₄ Sn ₂ F ₅	γ , < 70°	C ₂ , C _m или C _{2m} (моноклинная сингония)	<i>a</i>	7,361 Å	[39, 140]
			<i>b</i>	12,752 Å	
			<i>c</i>	10,492 Å	
			β	103,5°	
	β , 70° – 84°	P3 или P $\bar{3}$ (тригональная сингония)	<i>a</i>	7,382 Å	
			<i>c</i>	10,213 Å	
α , > 84°	P $\bar{3}$ (тригональная сингония)	<i>a</i>	4,311 Å		
		<i>c</i>	10,224 Å		
NaSn ₂ F ₅	–	P4 ₂ /nbc (тетрагональная сингония)	<i>a</i>	9,01 Å	[141, 142]
			<i>c</i>	13,69 Å	
KSn ₂ F ₅	β , < 170°	P3 (тригональная сингония)	<i>a</i>	7,291 Å	[120, 134, 136]
			<i>c</i>	9,861 Å	
	α , > 170°	P3m1 или P $\bar{3}$ m1 (тригональная сингония)	<i>a</i>	4,268 Å	
			<i>c</i>	9,911 Å	
CsSn ₂ F ₅	α , > 240°	I4/mmm (тетрагональная сингония)	<i>a</i>	4,2606 Å	[35, 137]
			<i>c</i>	19,739 Å	

В NH₄Sn₂F₅ согласно данным ЯМР ¹H и ¹⁹F при низких температурах наблюдается реориентация ионов аммония NH₄⁺, а выше 259 К начинается диффузия ионов фтора [39], что подтверждается последующими

исследованиями [120, 135]. Низкие значения проводимости в NaSn_2F_5 авторы [120] объясняют изолированностью комплексных анионов Sn_2F_5 , короткой связью Sn – F, отсутствием вакансий в анионной подрешетке и связыванием анионов фтора катионами натрия.

Диффузия анионов фтора в $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$, KSn_2F_5 , RbSn_2F_5 и TlSn_2F_5 носит двухмерный характер [36, 130, 129, 135, 143 – 146]. Катионная подрешетка в соединениях строится из чередующихся слоев – SnSnMSnSnMSnSnM , перпендикулярных кристаллографической оси c . При низких температурах фтор-ионное окружение двух слоев олова разное, один слой практически полностью заселен, в то время как второй лишь частично. С повышением температуры окружение слоев выравнивается, в них появляется значительное количество вакансий, что приводит к увеличению проводимости.

Рост проводимости в соединениях MSn_2F_5 , где $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ связывают с увеличением поляризуемости катионов при переходе от калия к таллию. В работе [120] на графике температурной зависимости проводимости отсутствует фазовый переход в соединении RbSn_2F_5 (см. рисунок 1.13), однако в последующих работах его наличие установлено [36, 135, 136].

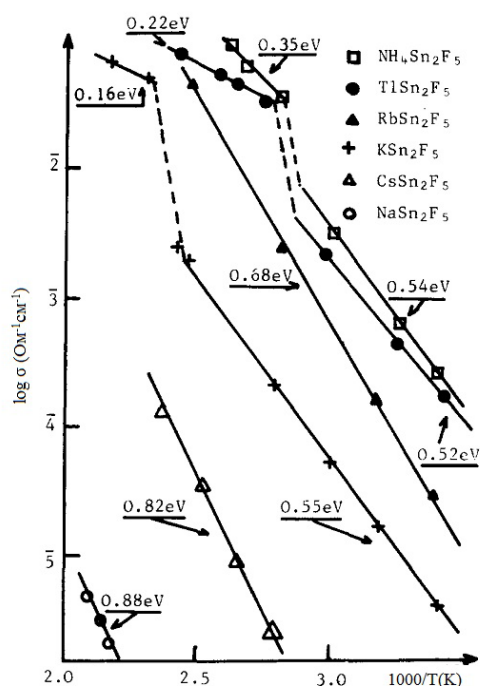


Рисунок 1.13 – Зависимость проводимости соединений MSn_2F_5 от температуры [120]

Недавно Патро (Patro) и Харихаран (Hariharan) исследовали влияние гетерогенного допирования NaSn_2F_5 оксидом Al_2O_3 [147]. Наблюдалось увеличение проводимости относительно недопированного соединения почти на два порядка (при концентрации частиц Al_2O_3 диаметром 0.06 мкм 10 мол. %). В соединениях $2\text{SnF}_2\text{--NH}_4\text{F}$ и $\text{SnF}_2\text{--PbF}_2$, полученных механохимическим способом [148], переход к высокопроводящей фазе с проводимостью 1.9×10^{-4} и 1.34×10^{-3} См/см соответственно происходит при комнатной температуре.

1.2.4 Система $\text{MF}_2\text{--SnF}_2$

В системе $\text{CaF}_2\text{--SnF}_2$ из растворов фторида олова(II) и нитрата кальция были получены метастабильные твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ ($x = 0.25 - 0.35$) и соединение CaSn_2F_6 [149]. Данные твердые растворы и соединение распадались на CaF_2 и SnF_2 при нагревании выше 250°C . Исследование [150] соединения CaSn_2F_6 методом импедансной спектроскопии показало, что его проводимость сравнима с проводимостью SnF_2 . Число переноса фтор-ионов в данном соединении равно 0.5.

Pb_2SnF_6 был получен гетерогенной реакцией между $\alpha\text{-PbF}_2$ и раствором SnF_2 при молярном соотношении Pb/Sn равном 1:1 [151]. На основании данных порошковой рентгеновской дифракции Денес (Dénès) и др. предположили, что данное соединение обладает сверхструктурой ($4a\ 4b\ c$) элементарной ячейки $\alpha\text{-PbF}_2$, а само соединение может обладать фтор-ионной проводимостью, однако на данный момент исследования проводимости и ионной подвижности в Pb_2SnF_6 не проводились.

1.2.5 Соединения MSnF_4 (M – Pb, Ba, Sr)

Впервые чистые тетрафторидостаннаты(II) двухвалентных металлов (Pb, Sr, Ba) были получены Дональдсоном (Donaldson) и Сениором (Senior) [152]. Соединения MSnF_4 отличаются высокой ионной проводимостью уже при комнатной температуре, которая достигает рекордных значений ($10^{-4} - 10^{-2}$ См/см для PbSnF_4 согласно разным источникам [18, 153]). Некоторая неоднозначность в результатах исследований свойств соединения PbSnF_4 связана со сложным полиморфизмом, характерным для этого соединения.

Дональдсон и Сениор [152], затем Денес и др. [154] сообщали, что соединения PbSnF_4 [152, 154], BaSnF_4 и SrSnF_4 [154] обладают тетрагональной структурой. Рю (Reau) с др. наблюдали серию из трех фазовых переходов [155], а низкотемпературная фаза, согласно данным рентгеновского анализа, кристаллизовалась в ромбической сингонии. Их результаты были подвергнуты критике со стороны Паннетьера (Pannetier), Денеса и Лукаса (Lucas) [156], в работе которых сообщалось о трех полиморфных модификациях, более высоких температурах фазовых переходов (260-290 °С, 390 °С), структура низкотемпературной фазы описывалась, как тетрагональная. Позже Перец (Pèrez) и др. [157] наблюдали серию фазовых переходов, соответствующую схеме 1.2. В таблице 1.4 представлены кристаллографические данные полученные Перцем и др.

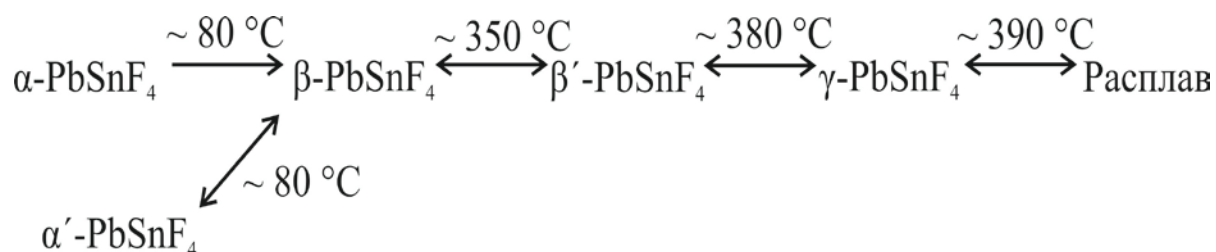


Схема 1.2 – Фазовые переходы в PbSnF_4 по данным [157]

Таблица 1.4 – Данные о структуре фаз PbSnF_4 [157]

Фаза	Сингония, пространственная группа	Параметры ячейки	
		a (Å)	
α	Моноклинная, $P2_1/n$	a (Å)	4,204
		b (Å)	11,414
		γ (°)	91,5(6)
α'	Моноклинная, $P2_1/n$	a (Å)	4,193
		b (Å)	22,83
		γ (°)	91,9
β	Тетрагональная, $P4/n$ или $P4/nmm$	a (Å)	4,216
		c (Å)	11,407
β'	Тетрагональная, $P4_2/n$ или $P4_2/nmm$	a (Å)	5,969
		c (Å)	51,5

Высокотемпературную модификацию, вследствие узкой области её существования, авторам выделить не удалось, поэтому данные рентгеновской дифракции отсутствуют, однако авторы предположили кубическую структуру флюорита. Данные, полученные для β -формы, соответствуют опубликованным Дональдсоном и Сениором, а результаты Клоди (Claudy) и Летоф (Letoffe) [158] находятся в соответствии с данными Переца и др. Также согласуются с температурами α - β перехода, опубликованными в [158], результаты измерения молярной теплоемкости тетрафторидостаннатов(II) свинца, бария и стронция [159, 160]. Результаты [160] свидетельствуют о высокой стабильности β -фазы – при охлаждении на кривой теплоемкость-температура не наблюдалось обратного перехода. Чернов, Москвин и Мурин в работе [161] исследовали монокристалл PbSnF_4 , полученный гидротермальным методом, который кристаллизуется в ромбической сингонии. Позднее Денес и др. наблюдали образование ромбической фазы из раствора SnF_2 , подкисленного небольшим объемом фтороводородной кислоты [162]. Японские авторы [163] в исследовании структуры методом нейтронной дифракции синтезированной методом твердофазной реакции PbSnF_4 , наблюдали формирование моноклинной фазы в области 20 – 77 К. Денес и др. [164] относят эндоэффект в области 80 °С к делокализации анионов фтора, т.к. изменений на рентгенограммах тетрагональной и ромбической форм PbSnF_4 (α - и α' -фазы в работах Денеса) не наблюдалось. Результаты их следующей работы [33] также не подтверждают существования моноклинной фазы. Данные [165, 166] по исследованию монокристаллов PbSnF_4 , полученных гидротермальным способом, подтверждают результаты [157]. О фазовых переходах в остальных соединениях MSnF_4 сообщений мы не нашли.

Структурные особенности и фазовые равновесия данных соединений исследовались методами ДТА, ДСК, адиабатической калориметрии, рентгеновской и нейтронной дифракции, EXAFS и ЯГР (Мёссбауэровской) спектроскопии ^{119}Sn [18, 33, 34, 115, 152 – 175]. Отклонение от кубической

структуры флюорита в рассматриваемом классе соединений связывают с наличием у олова(II) стереоактивной неподеленной электронной пары. Катионный мотив представлен слоями ...SnSnMMSnSnMM..., упакованными вдоль кристаллографической оси c , структура представлена на рисунке 1.14.

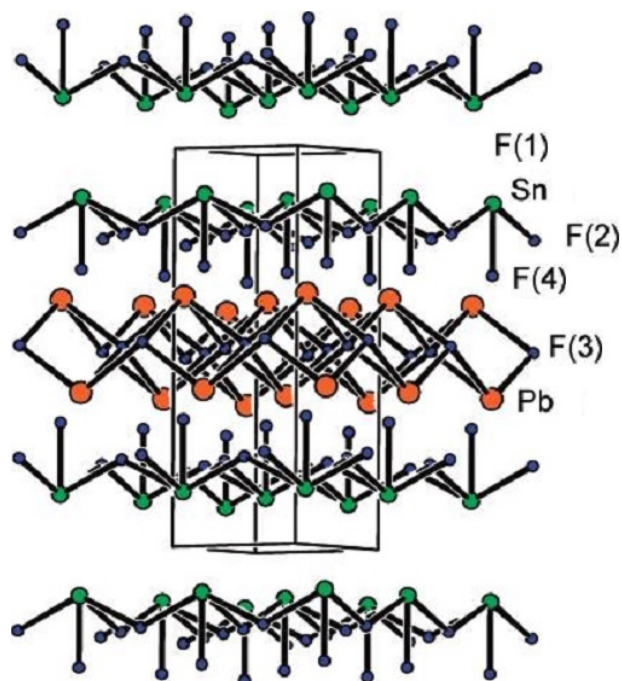


Рисунок 1.14 – Структура низкотемпературной фазы PbSnF_4 с отмеченными катионными и анионными слоями [175]. Нормальные вакансии F(1), мобильные позиции F(2) и F(4) между слоями Pb и Sn, статические позиции F(3) между двумя слоями Pb

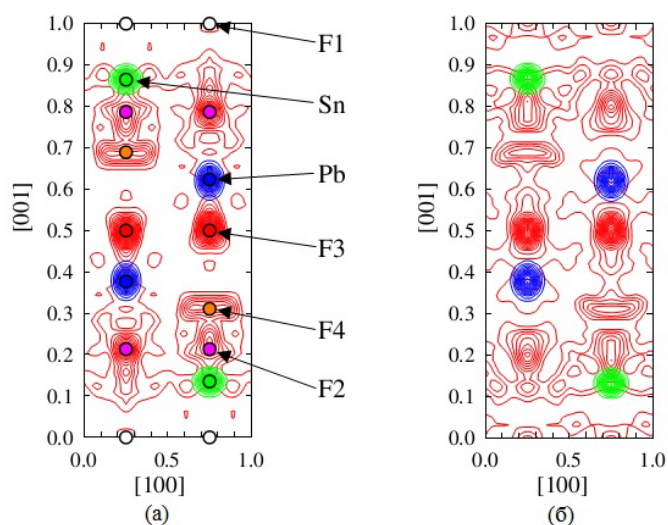


Рисунок 1.15 – Проекция в плоскости ac средневременного распределения анионов фтора в $\alpha\text{-PbSnF}_4$ а) при 298 К и б) 572 К [34]

На основе данных нейтронной дифракции были оценены заселенности различных фтор-ионных кристаллографических позиций и построены карты Фурье для разных температур (рисунок 1.15).

Структура PbSnF_4 предполагает двухмерную проводимость, в которой участвуют анионы, расположенные между Pb-Sn катионными слоями, а с повышением температуры в ионный перенос вовлекаются еще и позиции ионов фтора между слоями Sn-Sn. Анионы расположенные между слоями Pb-Pb в трансляционной диффузии не участвуют. Расчеты методом молекулярной динамики [34, 138,176] дают аналогичную картину в т.ч. и для тетрафторидостанната(II) бария [176].

Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 исследовались методами ЯМР ^{19}F и импеданса [18, 33, 34, 115, 116, 175 – 187]. Типичные спектры ЯМР ^{19}F PbSnF_4 представлены на рисунке 1.16. Ниже 190 К спектр ЯМР ^{19}F PbSnF_4 имеет вид широкой ассиметричной линии, что указывает на отсутствие ионных движений во фторидной подрешетке с частотами выше 10^4 Гц («жесткая решетка»). Сужение спектров ЯМР и появление узкой компоненты выше 190 К свидетельствуют о развитии локальных движений в

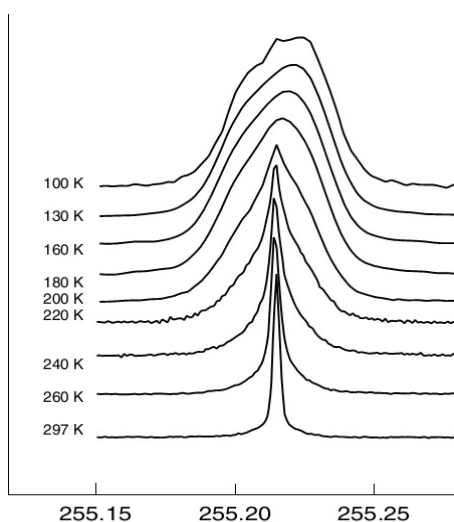


Рисунок 1.16 – Спектры ЯМР ^{19}F PbSnF_4 (шкала – резонансная частота в МГц) [182]

фторидной подрешетке. Присутствие в спектрах ЯМР в области температур 200–260 К широкой и узкой компонент связано с неоднородностью

фторидной подрешетки и наличием как минимум двух неэквивалентных позиций в ней. При температуре 300 К спектр ЯМР ^{19}F α - PbSnF_4 представлен только узкой лоренцевой компонентой с шириной ~ 3 кГц (рисунок 1.16), что указывает на развитие трансляционной диффузии ионов фтора в соединении, в которой все анионы участвуют в данном процессе. Новое сужение спектра ЯМР ($3 \rightarrow 1.5$ кГц) происходит в диапазоне 300–400 К и связано с фазовым переходом к тетрагональной модификации PbSnF_4 [182], в которой доминирующим видом ионных движений является диффузия ионов фтора.

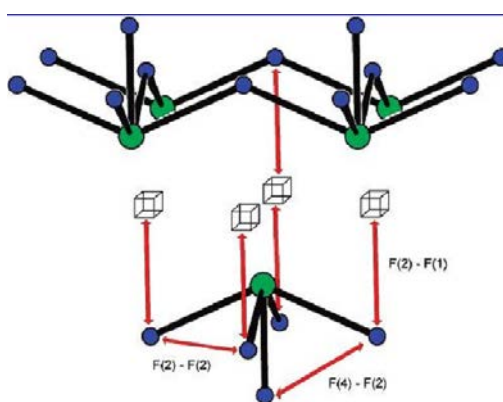


Рисунок 1.17 – Перескоки F^- ионов (обозначены стрелками) в окружении Sn в PbSnF_4 [175]

Результаты [175] полученные методом ФФС ЯМР, напротив, подтверждают, что анионы локализованы в позициях F(3) (рисунок 1.14 и 1.15). Анионные движения в низкотемпературной области ограничены перескоками F(2)-F(2). Выше 340 К в проводимость начинает вносить вклад обмен между позициями F(2)-F(4) и F(2)-F(1) (рисунок 1.17). Похожая картина отмечена для фаз $x\text{BaF}_2-(100-x)\text{SnF}_2$ ($x = 36-55$) [188].

Рассчитанные энергии активации хорошо сходятся со значениями полученными методом импедансной спектроскопии. Анизотропию проводимости наблюдали в эксперименте с монокристаллами – разница между значениями проводимости, измеренными вдоль оси c монокристалла, и керамического образца составляла около трех порядков [165, 166]. Об анизотропном характере проводимости также сообщают Сорокин и др. [116].

В спектрах MAS ЯМР ^{19}F BaSnF_4 широкая компонента сохраняется до 333 К (см. например [187]). В работах [179 – 181] получены значения активационных объемов. Ахмад (Ahmad) и др. [184] из данных импедансной спектроскопии рассчитали концентрацию носителей заряда, значения которой сходились с расчетами на основе данных структурного анализа (рассчитаны там же) и не зависели от температуры, кроме низкотемпературной области. Их результаты подтверждают зависимость проводимости от подвижности анионов. Позднее Ахмад и Ямада (Yamada) [185] сообщили о высоких значениях диэлектрической постоянной, которые обусловлены не поверхностными эффектами на границе электрод-электролит, а свойствами соединения. Мюррэй (Murray) и др. [175] относят данный эффект к прыжкам фтор-ионов между позициями F(2)-F(1). (рисунок 1.17).

Кроме тетрафторидостаннатов(II) двухвалентных металлов для систем $\text{Pb}(\text{Ba})\text{F}_2 - \text{SnF}_2$ также сообщается о существовании твердых растворов со структурой флюорита и промежуточных фаз с тетрагональной структурой [18, 171, 186, 189 – 191]. В работе [189] были получены твердые растворы $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$, область формирования достигала 23 мол.% SnF_2 . В [191] твердые растворы со структурой флюорита формировались до концентрации олова 25 мол.%, в области от 25 до 45 мол.% обнаружены две промежуточные фазы с тетрагональной сверхструктурой производной от флюоритовой, отличающейся разупорядоченной катионной подрешеткой (состав данных фаз примерно отвечает формулам $\text{Pb}_3\text{Sn}_2\text{F}_{10}$ и Pb_2SnF_6). При соотношении компонентов около 1:1 (содержание дифторида олова от 45 до 55 мол.%) обнаружена промежуточная фаза на основе PbSnF_4 (упорядоченная катионная решетка). Денес и др. сообщают о твердых растворах с содержанием олова в 30 и 40 мол.% [171]; в их работе $\text{Pb}_{0,7}\text{Sn}_{0,3}\text{F}_2$ обладал структурой флюорита, а $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{F}_2$ тетрагональной кристаллической решеткой. Твердые растворы, полученные механохимическим методом [18], обладали кубической структурой, содержание олова достигало 40 мол.%,

однако твердые растворы $\text{Pb}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}\text{F}_2$ при отжиге распадались. Твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ со структурой флюорита были получены только механохимическим методом [190]. Во всех случаях ионная проводимость постепенно увеличивалась с увеличением концентрации дифторида олова, максимальные значения достигались при соотношении $\text{PbF}_2:\text{SnF}_2$ 1:1. Аналогичная зависимость – рост ионной проводимости с увеличением концентрации дифторида олова – наблюдается и в твердых растворах на основе дифторида бария.

Влияние различных допантов на проводимость было исследовано на примере PbSnF_4 [15, 40] и BaSnF_4 [192]. В работе [40] наблюдалось незначительное увеличение проводимости относительно исходного соединения в области низких температур при внедрении 2 мол.% ZrF_4 , в остальных исследуемых системах проводимость снижалась. Авторы [40] также обнаружили формирование тетрагональной сверхструктуры в системах $\text{PbSnF}_4 - \text{MF}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$). Патро и Харихаран [192] смогли осадить из раствора допированные трифторидами неодима и европия образцы BaSnF_4 (концентрации NdF_3 и EuF_3 составляли 1, 3 и 5 мол.%). Проводимость в данных системах относительно исходного соединения увеличивалась (почти на порядок для твердого раствора содержащего 3 мол.% NdF_3). Авторы полагают, что увеличение проводимости обусловлено внедрением катионов редкоземельных металлов в подрешетку бария с формированием междоузельных анионных вакансий, способствующих процессам переноса заряда. Также отмечена зависимость влияния на проводимость радиуса катиона – неодимсодержащие твердые растворы отличались большей ионной проводимостью. В работе [193] допированные трифторидом неодима образцы тетрафторидостанната(II) бария были применены как ТЭЛ для FSB с электрохимической парой Sn и BiF_3 .

Проведенный обзор литературных данных по исследованию систем содержащих дифториды свинца и олова показал, что весьма перспективным, на наш взгляд, является поиск новых двойных и тройных систем на основе

PbF_2 или SnF_2 , в которых можно получить твердые растворы, характеризующиеся высокой ионной проводимостью, и на их основе создать новые функциональные материалы. Вместе с тем, не менее важным в фундаментальных исследованиях является установление факторов, определяющих величину проводимости, и наметить пути поиска новых фторидных систем, в которых образуются твердые растворы с высокой ионной проводимостью.

1.3 Синтез соединений и твердых растворов с участием фторидов PbF_2 и SnF_2

Основными методами синтеза рассмотренных выше веществ являются:

1. Осаждение из раствора;
2. Твердофазная реакция;
3. Механохимический синтез.

Как уже отмечалось, большой интерес для получения фтор-ионных проводников представляют системы с участием дифторидов свинца и олова, для синтеза которых применяются методы «мокрой» химии, твердофазных реакций или синтеза из расплава, механохимические реакции. Однако соединение SnF_2 имеет склонность к гидролизу (пирогидролизу), который зачастую сопровождается окислением Sn^{2+} до Sn^{4+} . В [105] авторы наблюдали изменение цвета образцов при температурах $\alpha \rightarrow \gamma$ перехода и плавления. Также они сообщают, что в отсутствие следов влаги окисление фторида олова(II) затруднено даже в токе сухого кислорода, а под вакуумом, но в присутствии воды протекает пирогидролиз до черного SnO . Позднее в [194] и [195] исследовались стойкость дифторида олова при нагревании на воздухе и его окисление в водных растворах соответственно. Согласно данным рентгеновской дифракции и Мессбауэровской спектроскопии [194] SnF_2 при нагревании на воздухе до $100\text{ }^\circ\text{C}$ весьма стоек за счет образования покрытия из диоксида олова, при дальнейшем нагревании реакционная способность увеличивается. Среди продуктов наблюдались SnO_2 и Sn_7F_{16} .

Также по изменению цвета вещества предполагалось присутствие микрокристаллического Sn_2OF_2 . Методом окислительно-восстановительного титрования с применением бихромата или перманганата калия с последующим применением ядерного гамма резонанса [195] было установлено, что наиболее заметно окисление Sn^{2+} до Sn^{4+} протекает в разбавленных растворах с низким pH. В [196] авторы получили оксифторид Sn_4OF_6 , кипячением насыщенного водного раствора SnF_2 в течении 10 минут. Полученное соединение белого цвета обладает ромбической кристаллической решеткой с пространственной группой $R2_12_12_1$. На основании приведенных данных для предотвращения загрязнения кислородом или Sn^{4+} исследуемых систем и соединений с участием дифторида олова стоит: а). предварительно выдерживать под вакуумом при температуре около $100\text{ }^\circ\text{C}$ смесь исходных веществ при применении метода твердофазной реакции или синтеза из расплава, а саму реакцию стоит проводить в атмосфере сухого инертного газа или фтористого водорода; б.) при применении «мокрых» методов (осаждение из раствора, гетерогенная реакция раствор-твердое и т.д.) рекомендуется использовать насыщенный раствор SnF_2 , не подкисленный кислотами либо с минимальной добавкой HF.

Для получения монокристаллов PbSnF_4 и синтеза KSn_2F_5 и RbSn_2F_5 применялись также методы гидротермального синтеза [116, 136, 161, 165, 166].

1.3.1 Осаждение из раствора

Для получения соединений MSn_2F_5 обычно применяются подкисленные плавиковой кислотой растворы исходных фторидов в заданном соотношении в присутствии металлического олова для предотвращения окисления Sn^{2+} до Sn^{4+} . Для синтеза TlSn_2F_5 авторы [129] применяли карбонат таллия.

Дональдсон и Сениор [152] первыми получили чистые фторидостаннаты(II) двухвалентных металлов (Pb, Sr, Ba). В их работе горячий насыщенный раствор нитрата двухвалентного металла добавлялся к

водному раствору дифторида олова (30%) при 90 °С в атмосфере безкислородного азота. Затем осадок повторно растворяли добавлением небольшого объема 1н. азотной кислоты, и полученный раствор охлаждался. Затем вещество отфильтровывалось, промывалось незначительным количеством холодной воды и перекристаллизовывалось из 10% водного раствора дифторида олова. Далее продукт вновь промывался холодной водой и сушился в вакууме над КОН. Все концентрации растворов в работе [152] приведены через отношения массы растворенного вещества на 100 мл раствора и выражены в виде %.

При исследовании фазовых переходов в PbSnF_4 Перец и др. [157] применяли несколько отличный метод синтеза этого соединения: при 20 °С к слегка подкисленному раствору SnF_2 добавлялся раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ с молярным отношением $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{SnF}_2$ равным 1/2. Полученный осадок затем фильтровался, промывался холодной водой и высушивался в высоком вакууме. В некоторых последующих работах (например [153]) применяется модифицированный метод Переца – вместо водного раствора нитрата был использован водно-метанольный раствор (60% метанола) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

В [197, 198] Денес и др. получили осадки при добавлении раствора $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к насыщенному раствору SnF_2 ($\text{Ba} \rightarrow \text{Sn}$) и наоборот ($\text{Sn} \rightarrow \text{Ba}$) при различных молярных отношениях $X = n_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} / (n_{\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{SnF}_2})$. Затем эти порошки промывались холодной дистиллированной водой, при достаточном объеме которой были получены образцы BaSnF_4 , BaSn_2F_6 или их смесь в зависимости от X . В [187] использовали стехиометрическую смесь хлоридов, из которой продукт осаждался действием фторида аммония. Там же описан метод синтеза действием раствора фтористого аммония на стехиометрическую смесь SnO и BaCO_3 . В [192] Патро и Харихаран также применяли хлориды олова, бария и европия и нитрат неодима, твердые растворы осаждались действием фторида аммония.

1.3.2 Твердофазный синтез

Взаимодействие вида твердое-твердое широко применяется при синтезе разнообразных классов соединений, таких как интерметаллиды, оксиды, фториды и др. В рассматриваемом частном случае прямая твердофазная реакция между исходными фторидами является наиболее часто используемым подходом.

В качестве исходных компонентов для синтеза используются SnF_2 и MF_2 (M – Pb, Ba, Sr). Основные различия в работах разных исследовательских коллективов заключаются в используемых материалах реактора и среде. Например, для исследования свойств твердых растворов в системе $\text{PbF}_2 - \text{SnF}_2$ [189] проводился в запаянной золотой трубке в течение 15 часов при температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$ (в описании не упоминается предварительное вакуумирование и /или заполнение инертным газом), а при исследовании различных фтор-ионных проводников, в т.ч. и PbSnF_4 , в работе [199] синтез вели в запаянных золотых или платиновых трубках при температуре несколько ниже температур плавления или разложения целевого соединения или твердого раствора (в работе также нет упоминания применения вакуума или инертной атмосферы, и не указано время термической обработки). Калланан и др. [159] смесь исходных фторидов прессовали в таблетку, которую помещали в медную лодочку, реакция велась в течение 12 часов при 523 K и давлении $0,133 \cdot 10^{-5}$ кПа. После отжига они не наблюдали никаких признаков взаимодействия реакционной смеси и меди. В работе [200] для синтеза PbSnF_4 использовалась кварцевая пробирка.

В [157, 178] в качестве среды для твердофазного синтеза упоминается газообразный HF. Денес и др. синтезировали BaSnF_4 в атмосфере сухого азота [115]. Влияние атмосферы в целом незначительно на получаемый продукт при условии отсутствия следов паров воды. Температура синтеза обычно составляет $250\text{ }^\circ\text{C}$ для PbSnF_4 (например [157, 159, 189]) и $500\text{ }^\circ\text{C}$ для BaSnF_4 и SrSnF_4 [115, 187, 197, 198]. Продолжительность синтеза составляет от нескольких до 15-20 часов.

1.3.3 Механохимический синтез

Механохимический подход является уникальной низкотемпературной методикой получения новых материалов, аморфных и метастабильных фаз [201]. Для проведения процесса обычно применяются высокоэнергетические вибрационные мельницы и планетарные шаровые мельницы. Вибрационная мельница обычно имеет один размольный стакан, в который помещают размольные шары и образец, и держатель, совершающий колебательные движения вперед и назад с частотой в несколько тысяч колебаний в минуту. Материалы емкости и рабочих тел весьма разнообразны: твердые стали, карбид вольфрама, цирконий, нержавеющей стали, нитрид кремния, пластики и метакрилаты.

Второй, широко применяющийся тип мельниц, – планетарные мельницы – получил свое название благодаря планетоподобному движению: специальный механизм на вращающемся несущем диске приводит в движение вокруг своей оси, но в обратном диску направлении размольные стаканы, заполненные рабочими телами и исходными веществами. Основных материалов рабочих тел и размольных емкостей восемь: агат, нитрид кремния, спеченный корунд, цирконий, хромовая сталь, никельхромовая сталь, карбид вольфрама и полиамидный пластик.

Первое исследование влияния механической обработки на PbSnF_4 было проведено Суда (Suda) и др. [153]. На рисунке 1.18 показаны приведенные в этих работах рентгенограммы свежеприготовленного и подвергнутого механической обработке образцов. По их данным, уже при пятичасовой механической обработке наблюдается переход из низкотемпературной α -фазы в высокотемпературную γ -форму. Увеличение времени помола до 60 часов приводит к незначительному уширению пиков на рентгенограмме, что связано с уменьшением размеров кристаллитов и накоплению механических напряжений. Однако выше 60 часов наблюдалось резкое падение интенсивности пиков, что объясняется началом аморфизации вещества.

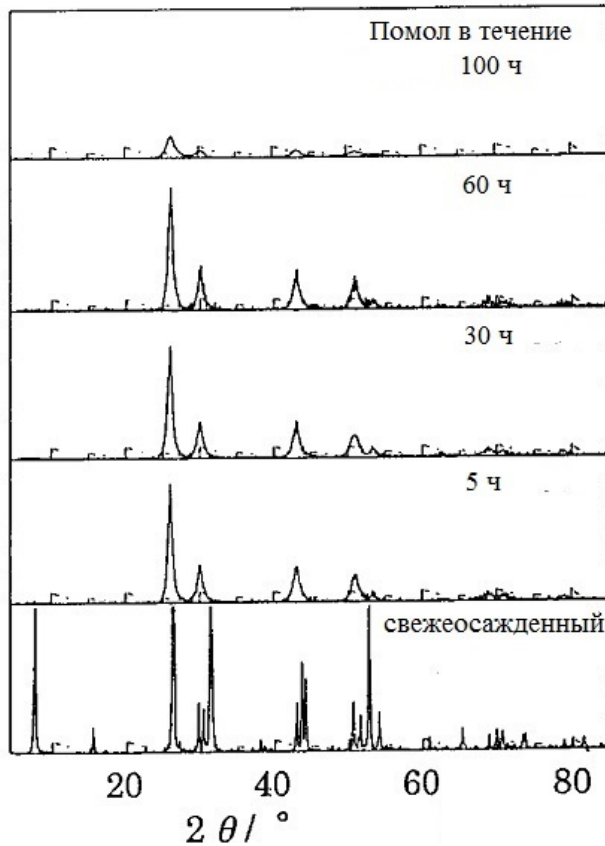


Рисунок 1.18 – Изменение вида рентгенограмм PbSnF_4 в зависимости от времени помола [153]

Значения проводимости, полученные для этих образцов, показаны на рисунке 1.19. Согласно этим данным при увеличении времени помола проводимость постепенно снижается, что было связано с механическими искажениями решетки и последующей аморфизацией вещества.

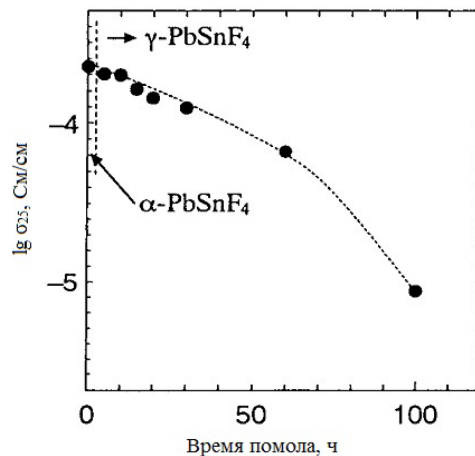


Рисунок 1.19 – Зависимость ионной проводимости при 25°C образцов PbSnF_4 от времени помола [153]

В последующих работах механическое воздействие применялось уже для синтеза соединений $M\text{Sn}_2\text{F}_5$ [16, 17, 128, 142, 147, 183], $M\text{SnF}_4$ [18, 148, 183, 185 – 187, 202] и твердых растворов в системах $\text{MF}_2 - \text{SnF}_2$ [10, 139, 174, 177, 180] ($M - \text{Pb}, \text{Ba}$). Синтез проводился с применением планетарных мельниц во всех приведенных работах, скорости вращения варьировались от 200 до 600 об./мин., а продолжительность от 4 до 8 часов. В большинстве работ выбор длительности обработки не поясняется. Как правило, размольные емкости и рабочие тела изготовлены из нержавеющей стали, в работах [18] и [202] применялись агатовые и алюминиевые рабочие тела и емкости соответственно. Отношение массы рабочих тел к массе реакционной смеси обычно составляет 10:1.

В [128] и [142] при применении механохимического подхода наблюдалось увеличение проводимости KSn_2F_5 и NaSn_2F_5 , для последнего разница в проводимости образцов, полученных твердофазным методом и механохимическим, составляла около одного порядка. Средний размер частиц полученных порошков в [128] и [142] составлял 24 нм и 57 нм соответственно. В [148] минимальные средние размеры частиц, рассчитанные по формуле Шерера, для $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ и PbSnF_4 лежали в области 20 – 30 нм и 20 – 60 нм соответственно. Авторы сообщают об увеличении проводимости в исследуемых системах на 3 порядка, однако сравнение ведется относительно образцов, не подвергнутых ни механической, ни термической обработке, т.е. относительно исходных реакционных смесей.

Таблица 1.5 – Зависимость проводимости от метода синтеза BaSnF_4 [187]

Метод синтеза	Средний размер частиц, нм	Проводимость $\sigma_{373\text{K}}$, См/см	E_a , $\pm 0,2$ эВ
«Мокрый» метод 1	51	$5,1 \cdot 10^{-5}$	0,29
«Мокрый» метод 2	45	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,27
Твердофазная реакция	37	$2,6 \cdot 10^{-4}$	0,28
Механохимический помол	24	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,29

Влияние метода синтеза на средний размер частиц и проводимость BaSnF_4 было исследовано в [187]. Были получены образцы методами

твердофазной реакции, механического помола и двумя разными вариантами «мокрого» синтеза. В таблице 1.5 приведены рассчитанные значения среднего размера частиц, проводимости и энергии активации.

Позже Ахмад и др. [190] получили твердые растворы $Ba_{1-x}Sn_xF_2$ ($x=0,1 - 0,4$) со структурой флюорита во всей исследуемой области концентраций, что было подтверждено данными порошковой рентгеновской дифракции. Согласно расчетам, параметр элементарной ячейки принимал значения в области от 6,1814 до 6,1937 Å. На рентгенограммах наблюдалось уширение пиков, которое объясняется уменьшением размеров кристаллитов. Рассчитанные средние значения размеров частиц лежат в диапазоне 22 – 26 нм. В чистом BaF_2 после механической обработки в сравнении с необработанным веществом наблюдалось повышение проводимости примерно на 3 порядка.

ГЛАВА 2 Экспериментальная часть

2.1 Подготовка образцов в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ для термического анализа

Навески исходных фторидов в системе $(100-x)\text{PbF}_2 - x\text{SnF}_2$ ($x = 5 - 50$ мол.% с шагом 5 мол.%) загружались в размольные ёмкости в сухом перчаточном боксе, заполненном азотом. Пробоподготовка проводилась в планетарной микромельнице Pulverisette 7 premium line фирмы Fritsch при скорости 800 об./мин. с включенным реверсом в течение 1 часа (6 десятиминутных циклов помола). Рабочие тела и размольные емкости выполнены из ZrO_2 , соотношение масс шаров и реагентов составляло 7:1. Хранение образцов до термического анализа и заполнение тиглей производилось также в сухом боксе.

2.2 Получение эвтектических композитов в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$

Кристаллизацией из расплава были получены образцы состава 90 мол.% SnF_2 и 10 мол.% PbF_2 (обозначения E1, E2 и E3).

Образец E2 был получен сплавлением смеси фторидов в стеклоуглеродном тигле при температуре 500 – 600 °С в течение 5 минут с последующей закалкой в перчаточном боксе в атмосфере сухого азота. Таким же образом был получен образец E1, но кристаллизация расплава происходила самопроизвольно при комнатной температуре.

Для синтеза образца E3 расчетную смесь фторидов загружали в тефлоновый реактор с плотно закрываемой крышкой в боксе, заполненном сухим азотом. Затем реактор помещали в печь, нагретую до 225 °С, и выдерживали в течение 2 часов. После чего в течение 2 часов образец выдерживали при температуре 180 °С и медленно понижали температуру до комнатной.

Механохимическим методом был получен образец (MC) состава 16 мол.% PbSnF_4 и 84 мол.% SnF_2 . Смесь из PbSnF_4 и SnF_2 в заданном соотношении общей массой 5 г. загружали в размольные емкости из оксида

циркония. Соотношение массы рабочих тел к массе образца составляло 7:1. Помол производился в планетарной мельнице Pulverisette 7 Premium Line в течение 5 часов со скоростью 800 об./мин.

2.2.1 Получение тетрафторидостанната(II) свинца(II)

Для проведения вышеописанного синтеза применялся PbSnF_4 , полученный в результате взаимодействия $\alpha\text{-PbF}_2$ и водного раствора SnF_2 . При использовании методики синтеза, описанной в [157], в продукте реакции присутствуют следы дифторида свинца. Применение методики синтеза, описанной в работе [203], в которой используется $\alpha\text{-PbF}_2$ и раствор SnF_2 , дал тот же результат. Авторы предположили, что реакция не проходит до конца из-за осложненной диффузии реагентов через слой образующегося продукта. Для преодоления диффузионного фактора нами была применена мельница.

Для синтеза использовался дифторид свинца марки о.с.ч. и раствор дифторида олова. Молярное отношение фторидов олова и свинца составляло 4:1. Исходные фториды и деионизированная вода загружались в размольные емкости из оксида циркония. Реакция велась в мельнице Pulverisette 7 Premium Line при скорости 100 об./мин. в течение часа. Полученный продукт промывался на воронке Бюхнера деионизированной водой, подкисленной небольшим объемом плавиковой кислоты. После сушки на воздухе при комнатной температуре фазовый состав порошка исследовался методом порошковой рентгеновской дифракции. На дифрактограмме присутствовали только рефлексы, характерные для моноклинной фазы PbSnF_4 .

2.3 Синтез твердых растворов в системах $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ (где М – Li, Na, K) и $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$

Твердофазный синтез твердых растворов $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ (где М – Li, Na, K) с концентрациями добавки фторидов щелочных металлов в 5, 10 и 15 мол. % и $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$ с концентрацией дифторида кальция 2.5, 5, 7.5 и 10 мол. % велся в кварцевой пробирке, подключенной к вакуумному насосу,

помещенной в трубчатую печь. Температура в печи контролировалась с помощью термопары, задавалась регулированием выходного напряжения на лабораторном трансформаторе. Синтез проводился в температурном интервале 250–300 °С. Навески исходных фторидов в заданном соотношении предварительно смешивались и измельчались в вибрмельнице Retsch MM–301 в течение 30 минут на скорости 20 Гц.

2.4 Синтез твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{–BiF}_3\text{–MF}$

Твердые растворы в тройной системе $\text{PbF}_2\text{–BiF}_3\text{–MF}$ (M – Na, K, Rb и Cs) были получены методом кристаллизации из расплава. Исходными веществами для синтеза твердых растворов со структурой флюорита служили трифторид висмута, фториды калия, натрия, рубидия и цезия (марки «х.ч.»), а также дифторид свинца, предварительно высушенные в вакууме. Шихта, состоящая из расчетной смеси измельченных фторидов, плавилась в закрытом стеклоуглеродном тигле при температурах 700–800°С в течение 15 минут. Однофазность образцов и принадлежность их к соединениям с флюоритовой структурой подтверждались методом рентгенофазового анализа.

2.5 Синтез твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{–SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{–SnF}_2\text{–SbF}_3$

Трифторид сурьмы отличается значительной летучестью, что ограничивает применимость ряда методов синтеза, как например описанные выше. Однако в литературе [94] имеются данные о взаимодействии фторидов свинца и сурьмы, к тому же температурный режим реакции позволяет проводить процесс в тефлоновом реакторе. Твердые растворы $\text{Pb}_{0,67}\text{Sb}_{0,33}\text{F}_{2,33}$ были получены твердофазным методом из исходных фторидов в тефлоновом автоклаве с плотно закрывающейся крышкой, чтобы избежать потерь SbF_3 . Подготовка смеси, загрузка в автоклав и его закрытие производились в сухом боксе. Синтез велся в течение 10 часов при температуре 230 °С в муфельной

печи, после чего образцы были подвергнуты механической обработке в планетарной микромельнице Pulverisette 7 premium line фирмы Fritsch при скорости 800 об./мин. со включенным реверсом в течение 0, 5, 10 и 15 часов. Рабочие тела и размольные емкости выполнены из ZrO_2 , соотношение масс шаров и реагентов составляло 7:1.

Механохимический синтез твердых растворов в системах $(100-x)PbSnF_4 - xSbF_3$ ($x = 5, 7.5$ и 10 мол. %) и $50PbF_2 - (50-x)SnF_2 - x SbF_3$ ($x = 5, 7.5$ и 10%) проводился в планетарной микромельнице Pulverisette 7 premium line фирмы Fritsch при скорости 800 об./мин. с включенным реверсом в течение 5 часов (30 десятиминутных циклов помола). Рабочие тела и размольные емкости выполнены из ZrO_2 , соотношение масс шаров и реагентов составляло 7:1. Загрузка реагентов и выгрузка продуктов производилась в сухом боксе, заполненном азотом и лотками с P_2O_5 .

Фазовый состав полученных образцов исследовался методом порошковой рентгеновской дифракции.

2.6 Спектроскопия ЯМР соединений фтора

Ядерный магнитный резонанс как один из наиболее эффективных методов изучения строения и физических свойств вещества нашел широкое применение при исследовании кристаллических и аморфных тел [204 – 208]. Теория этого метода рассмотрена в основополагающих трудах Абрагама (Abragam) [204] и целом ряде прекрасных обзоров, монографий и учебников, подробно освещающих основные стороны методики и практические достижения спектроскопии ЯМР [63, 209 – 213].

Применение этого метода позволяет решать вопросы, непосредственно связанные с физикой и химией твердого состояния. Ценность спектроскопии ЯМР в экспериментальных исследованиях обусловлена его рекордной чувствительностью к предельно слабым эффектам структурной и химической неэквивалентности, к движениям с предельно низкими частотами. В соответствии со сказанным предмет ЯМР составляют вопросы

экспериментального изучения тонких эффектов структурной неэквивалентности, эффектов межатомных взаимодействий и химической связи, низкочастотной ионной и молекулярной подвижности.

Как известно [204, 206], сущность явления ЯМР заключается в селективном поглощении энергии радиочастотного поля системой ядер (с магнитным моментом μ , отличным от нуля), помещенной во внешнее магнитное поле B_0 . Поглощение энергии происходит при условии, что магнитный вектор электромагнитного поля перпендикулярен направлению постоянного магнитного поля, а частота радиочастотного излучения ν_0 удовлетворяет условию резонанса

$$\nu_0 = (\gamma/2\pi) B_0, \quad (2.1)$$

где γ - гиромагнитное отношение (скалярная величина), характерная для данного сорта резонирующих ядер. В соответствии с этим условием поглощение энергии электромагнитного поля резонирующими ядрами происходит при строго фиксированной частоте и, следовательно, спектр ЯМР должен состоять из бесконечно узких линий, положение которых определяется только величиной γ . Однако, как оказалось, это относится в основном к спектрам ЯМР жидкостей, которые, как правило, состоят из сравнительно узких сигналов иногда с шириной $\Delta\nu$ менее 0.05 Гц, тогда как ширина линии в спектрах ЯМР твердых тел (при отсутствии диффузионных процессов) может достигать нескольких десятков кГц. Это связано с тем, что существуют причины, приводящие к уширению резонансных линий. Подробный анализ этих причин рассмотрен в ряде книг, монографий и обзоров [63, 204 – 206]. Отметим только, что главным источником уширения линий ЯМР в твердых телах в отсутствие квадрупольных взаимодействий являются диполь-дипольные взаимодействия магнитных ядер. Ширина сигнала ЯМР определяется величиной μ , геометрией расположения ядер в решетке образца, расстоянием между магнитными ядрами и др.

Ширина линии является одним из параметров спектров ЯМР, несущим важную информацию о строении и физических свойствах вещества, и, в частности, о динамическом состоянии резонирующих ядер. Кроме нее параметрами спектров ЯМР твердых тел принято считать частоту, на которой наблюдается резонанс, форму линии, второй момент, химический сдвиг и интегральную интенсивность, константы спин-спиновых взаимодействий [204, 206]. Отметим, что форма спектра ЯМР $g(\nu)$ – один из основных параметров спектров ЯМР твердых тел – представляет собой функцию плотности распределения интегральной интенсивности резонансного сигнала и определяется взаимным расположением ядер в образце. В принципе в ней заложена практически вся информация о строении вещества и динамическом состоянии резонирующих ядер.

Высокая чувствительность метода ЯМР к примесям, дефектам кристаллической решетки, характеру химической связи, различным типам разупорядочения (топологическому, реориентационному, динамическому и др.) позволяет рассматривать спектроскопию ЯМР в качестве важнейшего метода получения разнообразной информации об исследуемом объекте. Особенно этот метод информативен при исследованиях фторсодержащих кристаллических и аморфных веществ, что обусловлено рядом причин [204]: легко получаемый интенсивный резонансный сигнал; широкий диапазон химических сдвигов соединений фтора, позволяющий использовать величину ХС как некую константу для данного вещества (молекулы, иона, атомных группировок); отсутствие квадрупольных взаимодействий, усложняющих характер спектров ЯМР и др.

2.6.1 Внутренняя подвижность в твердом теле и спектроскопия ЯМР

Под внутренними движениями в кристаллических и аморфных телах подразумеваются: вращательные и трансляционные перемещения атомов (ионов), диффузия и различные реориентации молекул, комплексных ионов и

отдельных атомных фрагментов между равновесными положениями, отвечающими минимуму потенциальной энергии [214]. Диффузионные движения в конденсированных средах определяют фундаментальные свойства химических соединений и материалов. Характер внутренних движений в твердых телах в значительной мере зависит от внешних условий (температуры, давления и др.). Современные теоретические представления и разработки свидетельствуют о том, что исследования внутренней подвижности являются важным разделом в фундаментальных вопросах физики твердого состояния. Ярким примером, иллюстрирующим это положение, является использование явления диффузии ионов в суперионных проводниках при создании элементов твердотельных источников тока [215, 216].

Основные положения теории влияния внутренней подвижности в твердых телах на спектры ЯМР изложены в фундаментальной работе Бломбергера (Bloembergen), Парселла (Purcell) и Паунда (Pound) (теория БПП) [217], в работах Гutowского (Gutowsky) и Пейка (Pake) [218, 219] которые дали аналитические выражения, связывающие характеристики внутренних движений в кристаллах с формой, шириной и вторым моментом спектров ЯМР. Отметим, что согласно выводам Ван-Флека (Van Vleck) [220], существуют величины, называемые моментами линии, которые можно рассчитать (если известна структура), и которые связывают экспериментальные спектры ЯМР с расположением ядер в веществе. Моменты резонансной линии можно рассматривать как определенные особым способом средние значения ширины спектра ЯМР. Наибольшую значимость в ЯМР исследованиях имеет второй момент S_2 , методики расчета которого приведены, например, в работах [211, 221].

Уже в первых работах по изучению влияния подвижности в твердых телах на спектры ЯМР показано [217, 219], что причиной изменений параметров спектров ЯМР является изменение величины локального

магнитного поля (ЛМП), действующего на ядро. В большинстве случаев процесс внутренней подвижности можно описать временем корреляции τ_c , характеризующим среднее время жизни иона (частицы) в данном состоянии. Поскольку число молекул, обладающих энергией, достаточной для преодоления барьера E_a , пропорционально $\exp(-E_a/kT)$, то время корреляции подчиняется аррениусовской зависимости:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a/kT), \quad (2.2)$$

где τ_0 – некая постоянная. Вместо времени корреляции используют и другой термин – частота корреляции ν_c , которая связана с τ_c простым соотношением: $2\pi\nu_c\tau_c = 1$. Тогда выражение для частоты корреляции имеет вид:

$$\nu_c = \nu_0 \exp(-E_a/kT), \quad (2.3)$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура в градусах Кельвина, а ν_0 – частота колебаний ионов около положения равновесия ($\sim 10^{12}$ Гц). Характер влияния подвижности ядер на спектры ЯМР зависит от соотношения между величиной ν_c (или $\omega_c = 2\pi\nu_c$) и шириной линии для жесткой решетки $\Delta\nu$ (или $\Delta\omega$) ($\Delta\nu = \gamma\Delta B_0/2\pi$), составляющей обычно для диамагнитных веществ $10^4 \div 10^5$ Гц. В зависимости от температуры и высоты потенциального барьера, который надо преодолеть молекуле (иону) для перехода в другое равновесное состояние, могут встретиться различные случаи, влияющие на форму линии и ее второй момент [63, 214]. Используя формулу Гутовского – Пейка [219], можно определить температурную зависимость ν_c и высоты потенциального барьера E_a для активации реориентационного движения:

$$\nu_c = \alpha \Delta H \cdot / \{ \operatorname{tg}[(\pi/2)(\Delta H^2 - B^2)/(\Delta H_0^2 - B^2)] \}, \quad (2.4)$$

где ΔH – полуширина спектра; B – полуширина полностью суженной линии; ΔH_0 – ширина спектра для жесткой решетки при низких температурах; $\alpha \approx 1$ – константа, зависящая от формы линии. Значения B и ΔH_0 определяются при помощи линеаризации температурной зависимости частоты перескоков в Аррениусовых координатах ($\ln(\nu_c) - 1/T$).

Уо и Фединым [205] было показано, что величина активационного барьера может быть оценена при помощи более простого выражения, чем предложено в [219] :

$$E_a = 0.0016 \cdot T_c \text{ (эВ)} \quad (2.5)$$

где T_c – температура (в К), когда начинается сужение линии ЯМР. Однако во многих работах за эту величину принимают температуру середины перехода от широкой линии к узкой. Иногда T_c связывают с температурой, при которой в спектре ЯМР появляется «узкая» компонента, отвечающая, например, возникновению в решетке диффузии ионов. Анализируя температурную зависимость ΔB_T , можно прямым способом оценить частоту движения данного иона, молекулы и т.п.

2.6.2 Методики измерения и способы обработки данных ЯМР

В процессе выполнения поставленных задач основной объем экспериментальных данных получен с помощью стационарной спектроскопии ЯМР. Спектры ЯМР ^1H , ^7Li , ^{19}F , ^{23}Na записывали на спектрометре фирмы БРУКЕР AV-300 (300.13, 282.404, 116.6 и 79.4 МГц – для протонов и ядер фтора, лития и натрия соответственно). Диапазон температур ЯМР исследований обычно выбирался таким, чтобы не происходило изменения агрегатного состояния образца. Как правило, исследования твердых растворов различного состава на ядрах фтора проводились в диапазоне температур $\sim 150\text{--}450$ К с ошибкой ± 2 К, а на ядрах лития и натрия не выше 420 К. Вычисление второго момента S_2 спектра ЯМР проводили по оригинальной программе с использованием формул приведенных в [211]. Ошибка измерения S_2 , полуширины резонансной линии ΔH не превышала 10 и 2% соответственно. Энергия активации E_a локальных (диффузионных) движений оценивалась из экспериментальных зависимостей ширины спектра по уравнению Уо-Федина (2.5) с точностью ± 0.03 эВ. Хим. сдвиги линий в спектрах ЯМР ^{19}F , ^1H и ^7Li

измеряли относительно эталонов C_6F_6 , TMS и водного раствора LiCl соответственно с ошибкой не более 3%. Деконволюцию экспериментальных спектров ЯМР проводили по оригинальной компьютерной программе, которая позволяет разложить спектр на компоненты и определить их положение (ХС), интегральную интенсивность компонент (в % от общей площади спектра), ширину, второй момент и тип функции, описывающий форму резонансной линии (Гаусс, Лоренц и др.). Площади компонент спектра ЯМР отвечающие мобильным (частота корреляции $\nu_c > 10^4$ Гц, [63]) и «неподвижным» ($\nu_c \leq 10^4$ Гц) ионам были измерены с ошибкой не выше 5%. Ошибка при деконволюции спектров ЯМР составляла от 3 до 10 %.

ЯМР исследования поликристаллических образцов проводились в плотно закрывающихся стеклянных (полиэтиленовых) пробирках диаметром 5 (10) мм в диапазоне температур 150–450 К с помощью температурной приставки к спектрометру. Низкие температуры (150–290 К) достигались путем охлаждения образцов парами жидкого азота, высокие – продувкой горячего воздуха. Точность установки температуры в районе исследуемого образца составляла $\pm 2^\circ$.

2.7 Методика измерения электрофизических свойств

Проводимость образцов была изучена на таблетках, спрессованных под давлением 400 МПа вместе с впрессованными серебряными электродами. Измерения электропроводности проводились по двухэлектродной схеме в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. в интервале 300 – 500 К на переменном токе с помощью прецизионного измерителя LCR-параметров HP-4284A в области частот 20 Гц – 1 МГц. Температура изменялась ступенчатым образом и контролировалась с помощью терморегулятора «Термодат 11Е». Измерения проводились в изотермическом режиме, перед каждым измерением образец выдерживался при заданной температуре в течение 15 мин.

Значения проводимости σ рассчитывались из значений объемного сопротивления образца, R_b , с помощью соотношения:

$$\sigma = [R_b(S/L)]^{-1} \quad (2.6)$$

где S – площадь электродов, L – толщина таблетки. Объемное сопротивление образца определяли методом комплексного импеданса, т.е. с помощью подбора теоретических параметров стандартных эквивалентных схем под экспериментальные значения действительной (Z') и мнимой (Z'') составляющих комплексного импеданса (Z^*), обычно представляемых в виде годографов комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$. Для исследуемых систем наилучший вариант был получен при использовании эквивалентной схемы, представленной на рисунке 2.1.

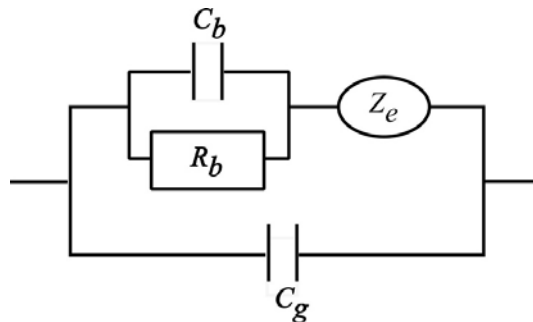


Рисунок 2.1 – Эквивалентная схема для обработки годографов комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$.

На приведенной схеме C_b – емкость материала; C_g – емкость токоподводов ячейки; Z_e – электродный импеданс, значение которого в образцах хорошо описывалось элементом постоянной фазы (Constant Phase Element):

$$Z_e^* \approx Z_0 \cdot \omega^{-\alpha}, \quad (2.7)$$

где Z_0 – константа, ω – частота переменного тока; α – параметр, лежащий в пределах $0.5 < \alpha < 0.8$. В общем случае при $\alpha = 0$ электродный импеданс соответствует идеальному сопротивлению, при $\alpha = 0.5$ импеданс Z_e^* совпадает с диффузионным импедансом Варбурга Z_w^* , характерным для электрохимических процессов, лимитируемых диффузией, при $\alpha = 1$ электродный импеданс сводится к идеальной емкости.

Исследования проводимости проводились в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН под руководством д.х.н. Н.Ф. Уварова и в отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности Института химии ДВО РАН к.х.н. А.Б. Подгорбунским.

2.8 Методика измерения термических свойств

Для построения фазовой диаграммы образцов в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ использовали дифференциальный термический анализ. Измерения проводились на приборе MOM Q – 1000, загрузка подготовленной смеси (см. раздел 2.1) в тигель осуществлялась в сухом боксе. Платиновые тигли помещались в специальную конструкцию, позволяющую проводить нагрев в закрытом тигле под давлением паров образца, максимально исключая доступ воздуха. Нагрев осуществлялся со скоростью 5 град./мин., точность измерений составляла ± 5 град./мин., навеска – 0.9 – 0.95 г.

Калориметрические измерения проводили на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204-F1 фирмы NETZCH в интервале температур 150-450 К в режимах нагревания и охлаждения образца со скоростью 10 град/мин, в атмосфере аргона. С целью получения более надежных экспериментальных данных циклы нагревание-охлаждение образцов повторяли несколько раз. Образцы готовили в виде мелкодисперсных порошков и помещали в контейнер из алюминиевой фольги. Масса образцов составляла 13–16 мг. Ошибка в измерении температуры тепловых эффектов на кривой ДСК не превышала 1 К.

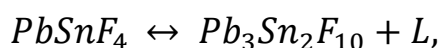
2.9 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов (порошков) проводился на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор) и D8 Advance (CuK_α -излучение). При идентификации состава исследуемых образцов использовались данные, полученные для модельных образцов, банки данных ASTM и PDF-2.

ГЛАВА 3 Ионная подвижность и проводимость в кристаллических фазах и твердых растворах, содержащих дифторид олова [222 – 230]

3.1 Фазовая диаграмма системы PbF_2-SnF_2 [222]

На рисунке 3.1 представлена фазовая диаграмма системы $PbF_2 - SnF_2$. В системе формируются флюоритоподобные твердые растворы $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ ($x \leq 0.33$) и три соединения. Первое из них Pb_2SnF_6 распадается в твердом состоянии по перитектической реакции при $350\text{ }^\circ\text{C}$, $Pb_3Sn_2F_{10}$ и $PbSnF_4$ плавятся по перитектическим реакциям при $565\text{ }^\circ\text{C}$ и $380\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Полученная температура плавления $PbSnF_4$ удовлетворительно сходится с литературными данными. Однако плавление тетрафторидостанната(II) свинца(II) протекает инконгруэнтно согласно реакции:



где жидкая фаза L содержит 67 мол. % SnF_2 , окончательное плавление происходит при $570\text{ }^\circ\text{C}$. Температура плавления $Pb_{0.7}Sn_{0.3}F_2$, опубликованная в [189], ложится на полученную нами кривую ликвидуса. Эвтектика содержит 90% SnF_2 и плавится при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$. Граница поля твердого раствора со структурой флюорита зависит от температуры и в целом соответствует литературным данным. Максимальное содержание SnF_2 при $565\text{ }^\circ\text{C}$ составляет ≤ 33 мол. %. Упорядочение твердого раствора носит не непрерывный, как предполагалось, например в [191], а прерывистый характер. Возможное наличие областей гомогенности на основе упорядоченных фаз – соединений $PbSnF_4$, Pb_2SnF_6 и $Pb_3Sn_2F_{10}$ – требует отдельного исследования. Высокотемпературная γ модификация $PbSnF_4$ может трактоваться как бертоллидная фаза, образовавшаяся при разрезании поля флюоритового твердого раствора $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ серией упорядоченных фаз [231].

Вблизи фторида свинца кривые ликвидуса и солидуса практически сливаются и имеют (с точностью эксперимента) горизонтальную касательную. Это означает, что коэффициент распределения олова при

кристаллизации близок к единице и соответствует образованию т.н. тангенциального экстремума [232]. Ситуация благоприятна для получения однородных кристаллов при легировании дифторида свинца оловом.

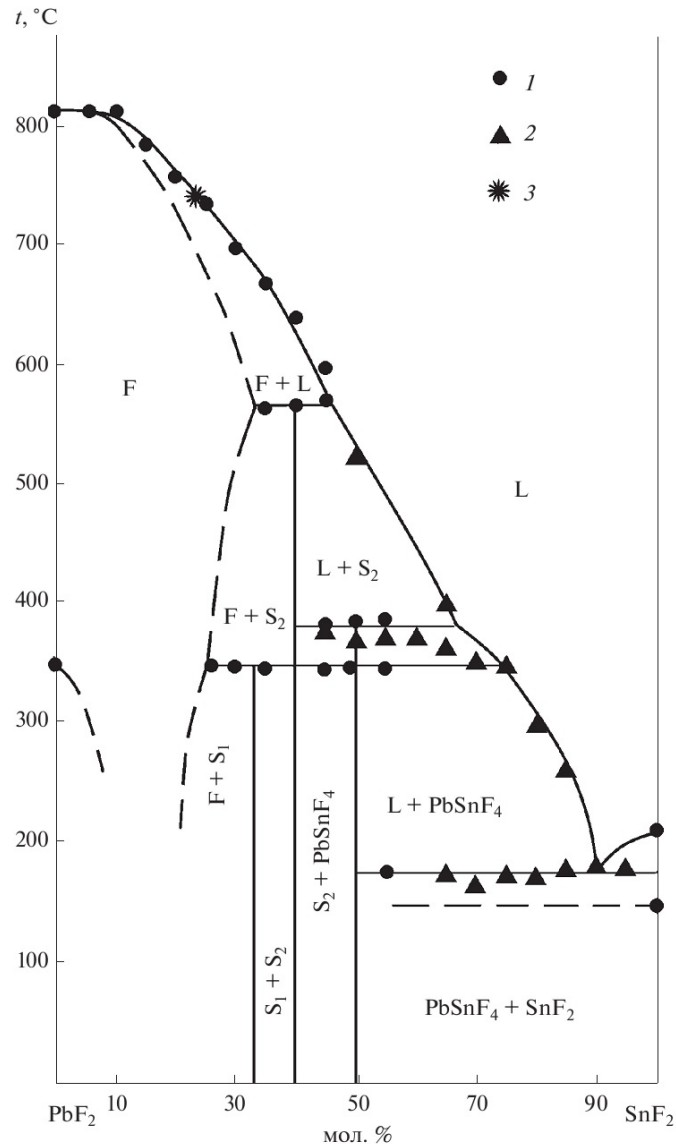


Рисунок 3.1 – Фазовая диаграмма PbF_2 - SnF_2 : L – расплав; F – твердый раствор со структурой флюорита $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$; S₁ и S₂ – Pb_2SnF_6 и $\text{Pb}_3\text{Sn}_2\text{F}_{10}$ соответственно; 1 – платиновые тигли, 2 – графитовые тигли, 3 – данные [116]

Кривые плавкости с тремя максимумами конгруэнтного плавления, приведенные Дональдсоном и Сениором [152], вероятно, содержат артефакты.

3.2 Ионная подвижность в эвтектическом композите $10\text{PbF}_2\text{--}90\text{SnF}_2$ (E1, E2, E3) и фазе состава $16\text{PbF}_2\text{--}84\text{SnF}_2$ (MC) [223, 224]

В литературном обзоре значительное внимание было уделено исследованиям ионной подвижности и проводимости, как в PbSnF_4 , так и в твердых растворах на основе PbF_2 в области молярных концентраций SnF_2 от 0 до 50 %. Однако мы не нашли работ, посвященных исследованию ионной подвижности и электрофизических свойств эвтектического композита. Для этой цели были синтезированы образцы E1, E2 и E3, которые отличались различными условиями термической обработки (см. Глава 2, раздел 2.2), а также с применением механической обработки образец MC (там же), состав которого обогащен небольшим избытком дифторида свинца относительно эвтектической точки.

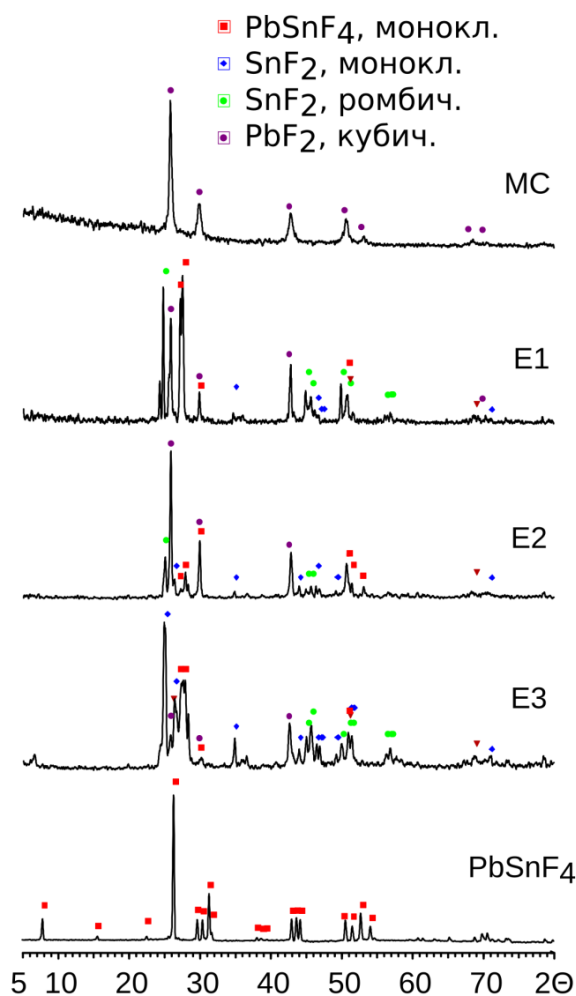


Рисунок 3.2 – Рентгенограммы исследованных образцов в системе $\text{PbF}_2\text{--}\text{SnF}_2$

На рисунке 3.2 приведены рентгенограммы образцов эвтектик в сравнении с рентгенограммой α - PbSnF_4 . На рентгенограммах образцов, полученных из расплава, присутствуют рефлексы PbSnF_4 , фазы со структурой флюорита и низко- и высокотемпературных модификаций SnF_2 . Рентгенограммы отличаются между собой, в основном, интенсивностями рефлексов. Для образца, полученного механохимическим методом, на рентгенограмме представлены рефлексы характерные для структурного типа флюорита, как и в случае β - PbF_2 , $\text{PbSn}_4\text{F}_{10}$ и PbSnF_4 , синтезированного механохимическим методом.

Логичным будет сравнить температурную трансформацию спектров ЯМР полученных образцов и соединений PbF_2 , SnF_2 (рисунок 3.3) и PbSnF_4 (рисунок 3.4). Для фторидов, содержащих двухвалентное олово, форма спектров ЯМР ^{19}F при низких температурах асимметрична и определяется анизотропией магнитного экранирования всех позиций ионов фтора. Анизотропия наиболее велика для композитов, содержащих SnF_2 и PbSnF_4 . Для PbSnF_4 наблюдается средняя величина анизотропии равная 190 м.д. (результат подгонки спектра функцией Бломбергера-Роуланда). Для PbF_2 анизотропия экранирования практически отсутствует.

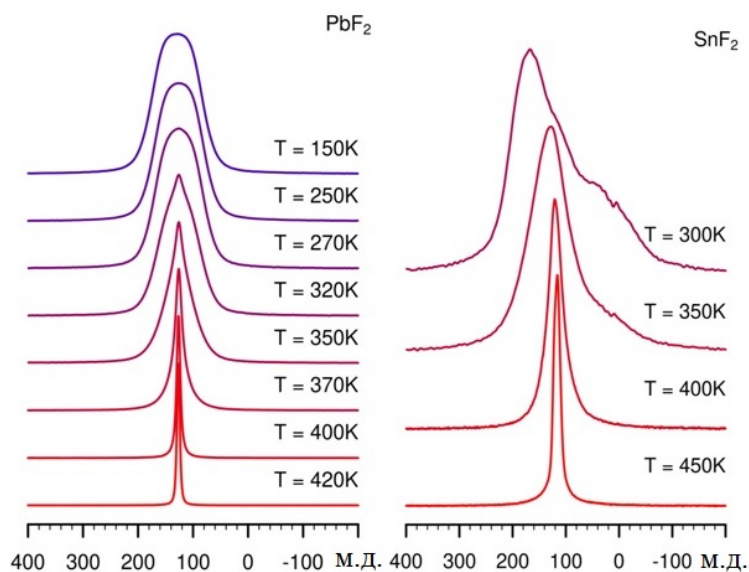


Рисунок 3.3 – Спектры ЯМР ^{19}F модельных образцов PbF_2 и SnF_2 при разных температурах

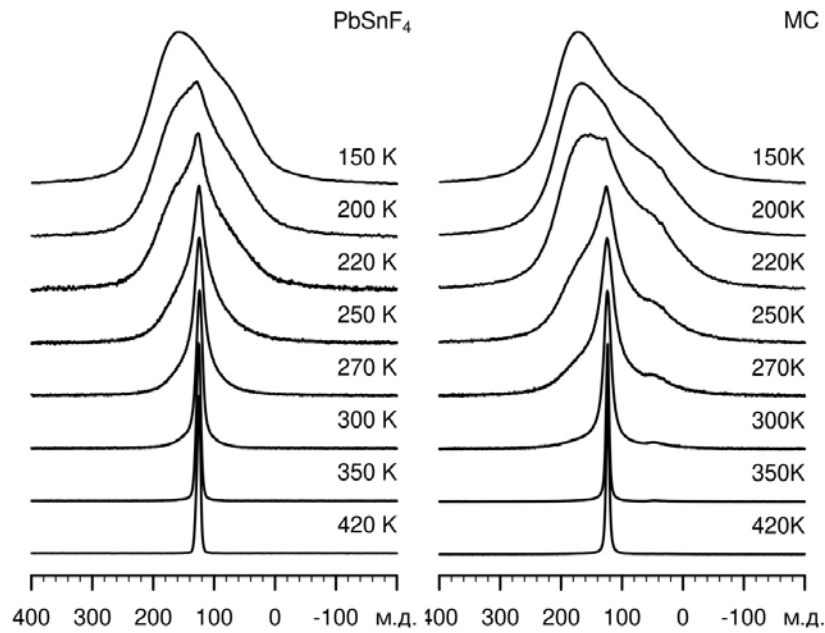


Рисунок 3.4 – Температурная трансформация спектров ЯМР ^{19}F образцов PbSnF_4 и флюоритовой фазы MC

Для всех образцов диффузия ионов фтора приводит к преобразованию спектра ЯМР ^{19}F в узкий симметричный сигнал. Положение этого сигнала практически совпадает для исследованных образцов и PbF_2 . Применение формулы Уо-Федина (формула 2.5) позволяет связать температуры начала диффузионного сужения спектра с энергией активации этих движений. Характер температурной трансформации спектров ЯМР исследуемых образцов зависит от их состава.

В переходной области спектры ЯМР ^{19}F двухкомпонентны (рисунки 3.3 и 3.4) вследствие того, что энергия активации ионных движений неэквивалентных позиций фтора различна. Трансформации спектров ЯМР для PbF_2 и SnF_2 приблизительно начинается при комнатной температуре. Для PbSnF_4 и метастабильной флюоритовой фазы этот процесс начинается в диапазоне температур 150 – 200 К.

При столь же низких температурах начинается трансформация спектров ЯМР эвтектических композитов, которая вызвана активацией диффузионных движений во фторидной подрешетке этих композитов

(рисунок 3.5). Наиболее низкую энергию активации (0.32 эВ) этого процесса имеет композит E3, полученный при наименьших скоростях охлаждения. Следует отметить, что общим для всех композитов является наличие фазы, фтор-ионные движения в которой отсутствуют до температуры 420 К, что нехарактерно ни для одной из определенных РФА фаз.

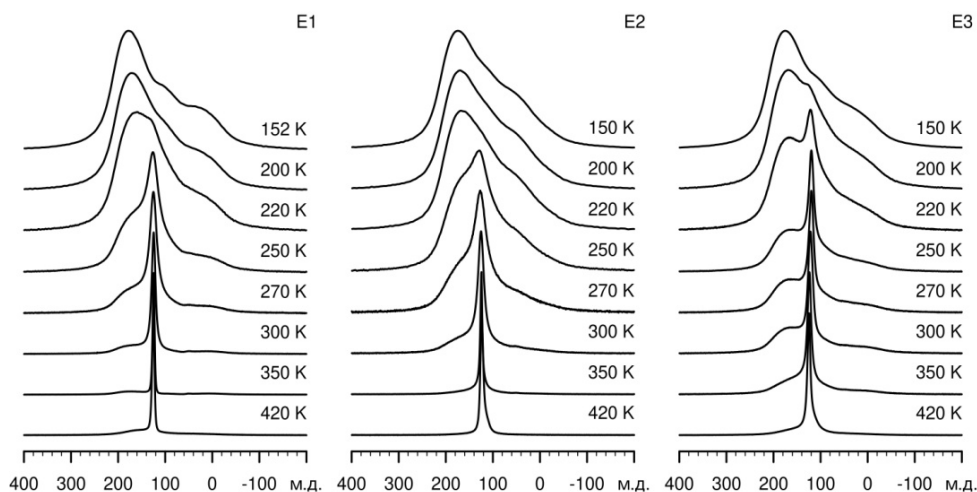


Рисунок 3.5 – Спектры ЯМР ^{19}F эвтектик E1-E3 при разных температурах

Различия в диффузионном поведении исследованных образцов могут быть наглядно представлены в виде графика относительного сужения линии ЯМР (рисунок 3.6). В качестве меры ширины линии ΔH в данном случае использована площадь под кривой, попадающая в заданный интервал сдвигов (область 100 м.д., расположенная симметрично относительно центра тяжести спектра). Как видно из графика, отличие в ширине линии для образца, синтезированного при долгой выдержке от двух образцов эвтектики, полученных из перегретого расплава, довольно значительно. Для монофазных образцов флюоритовой метастабильной фазы, тетрафторидостанната свинца, а также для образца E1 характерны классические сигмоидальные кривые. Величина интервала температур перехода от жесткой решетки к диффузионному сужению спектра для этих образцов также типична и составляет около 150 К, что указывает на то, что процесс диффузии может быть описан одной энергией активации. Для композита E2 интервал изменения ширины спектра увеличен до 200 К,

говоря о наличии областей с различающейся энергией активации диффузионного движения. И, наконец, для образца E3 график изменения полуширины спектра ЯМР близок к линейному, свидетельствуя о еще большей дисперсности исследуемой системы.

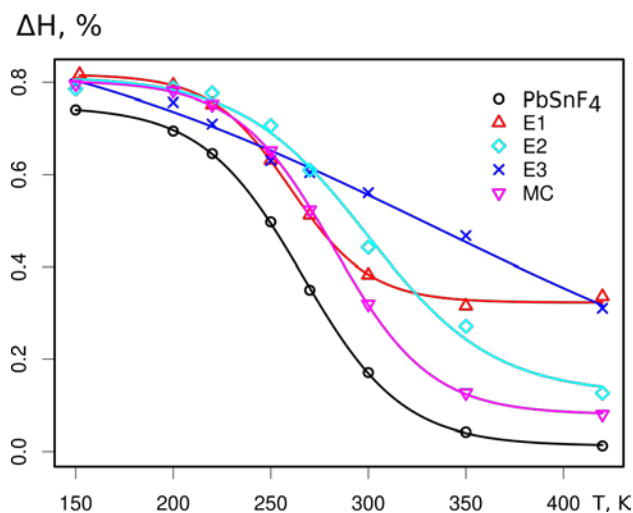


Рисунок 3.6 – Относительное сужение спектров ЯМР ^{19}F исследованных образцов при вариации температуры

Присутствие диффузии во фторидной подрешетке исследуемых образцов предполагает наличие высокой ионной проводимости. По предварительным данным проводимость монофазного образца достигает значений 5.2×10^{-3} См/см (392 К), а композита – 3.6×10^{-3} См/см при 412 К.

3.3 Ионная подвижность и проводимость в системах $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--MF}$ (M – Li, Na, K) [225]

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F PbSnF_4 при вариациях температуры обсуждалась в литературе (см. Глава 1). Параметры спектров ЯМР образцов PbSnF_4 , допированных фторидами щелочных металлов, определяются природой и концентрацией катиона добавки, но в общем виде характер трансформации спектров в интервале температур 150–420 К остается неизменным (рисунок 3.7): широкая асимметричная линия (ниже 160 К) → двухкомпонентный спектр (170–270 К) → узкая симметричная линия ($\Delta H \sim 3\text{--}1.8$ кГц в области 300–420 К). Приведенная трансформация спектров

обусловлена изменением характера ионных движений во фторидной подрешетке в рассмотренном интервале температур: жесткая подрешетка – локальные движения – трансляционная диффузия фтор-ионов.

Добавка фторида лития в PbSnF_4 положительно влияет на характер подвижности во фторидной подрешетке. Введение 5% LiF приводит к снижению энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке, на что указывает уменьшение ширины спектра ЯМР ^{19}F (19.9 кГц против 26.6 кГц для PbSnF_4 при 180 К) и увеличение доли высокоподвижных анионов при 180 К в $95\text{PbSnF}_4\text{-}5\text{LiF}$ (образец **I**) в сравнении с чистым PbSnF_4 . Двухкомпонентный вид спектров сохраняется при 250 – 270 К и не зависит от концентрации добавки LiF . При комнатной

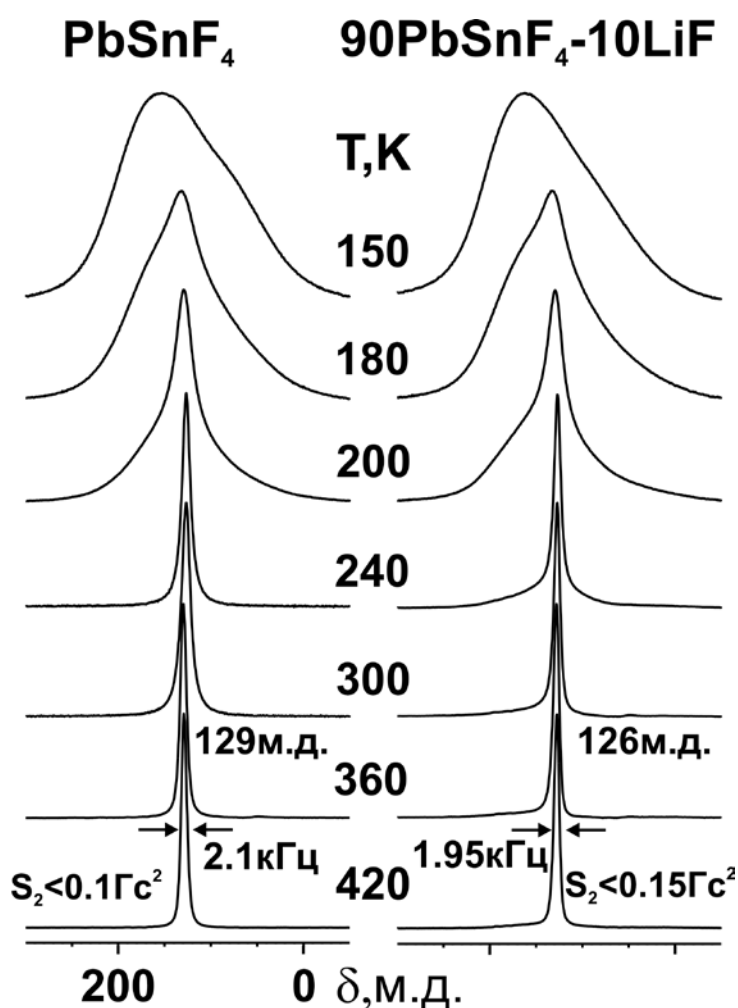


Рисунок 3.7 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F образцов PbSnF_4 и $90\text{PbSnF}_4\text{-}10\text{LiF}$ при вариациях температуры

температуре спектр ЯМР ^{19}F образцов PbSnF_4 , содержащих 5, 10 и 15 мол. % фторида лития (рентгенограммы обсуждаемых образцов соответствуют α - PbSnF_4), представлен узкой симметричной лоренцевой линией с ΔH менее 2.6 кГц и $\text{XS} \sim 126 - 129$ м.д. (рисунок 3.7). При температуре 420 К спектр сужается до 2.3 кГц для образца **I** и < 2 кГц для образцов состава $90\text{PbSnF}_4-10\text{LiF}$ (**II**) и $85\text{PbSnF}_4-15\text{LiF}$ (**III**). Значения ΔH и $S_2(\text{F})$ спектров ЯМР ^{19}F образцов **I** – **III** в области 360–420 К ($0.25 - 0.1 \text{ Гс}^2$) указывают на доминирующую роль диффузии ионов фтора.

По данным ЯМР ^7Li возможность появления диффузии в литиевой подрешетке зависит от концентрации фторида лития в образце. В температурном интервале 360–420 К спектр ЯМР ^7Li образца $95\text{PbSnF}_4-5\text{LiF}$ представлен одиночной, практически симметричной линией (шириной ~ 23.5 кГц), что свидетельствует об отсутствии локальных движений (диффузии) в подрешетке лития. Отличным образом ведет себя спектр ЯМР ^7Li образца $90\text{PbSnF}_4-10\text{LiF}$. В области 220–300 К спектр представлен одиночной линией с параметрами $\Delta\text{H} \approx 23$ кГц и $S_2(\text{F}) \approx 45 \text{ Гс}^2$, что свидетельствует об отсутствии движений ионов Li^+ в катионной подрешетке. Однако при температурах выше 300 К в спектре появляется узкая компонента ($\Delta\text{H} \approx 3$ кГц), и при дальнейшем повышении температуры наблюдается дальнейшее сужение и рост интенсивности данной компоненты. При 420 К спектр ^7Li ЯМР образца **II** состоит из узкой и широкой компонент ($\Delta\text{H} \approx 1.5$ кГц и $\Delta\text{H} \approx 22.5$ кГц соответственно). Данные ЯМР свидетельствуют о том, что часть катионов лития (около 5 % от всего количества Li^+ , содержащегося в образце) участвует в диффузии. Спектр образца $85\text{PbSnF}_4-15\text{LiF}$ в области 300–350 К представлен одиночной симметричной линией, ширина которой (~ 24 кГц) не меняется в интервале температур 300–420 К. Узкая компонента ($\Delta\text{H} \approx 4$ кГц) в спектре ЯМР ^7Li появляется выше 360 К, однако её интенсивность незначительно увеличивается при увеличении температуры, и при 420 К она занимает не более 2% от общей площади спектра.

В системе $\text{PbSnF}_4\text{-NaF}$ (по данным РФА решетка образцов отвечает $\beta\text{-PbSnF}_4$) более низкая энергия активации перехода ионных группировок от жесткой решетки к локальным движениям характерна для образца $90\text{PbSnF}_4\text{-10NaF}$ (IV). В спектрах ЯМР ^{19}F последнего наблюдается более сильное сужение резонансной линии в исследованной области температур ($150 \rightarrow 180 \rightarrow 300 \rightarrow 420$ К), чем в спектрах образца $85\text{PbSnF}_4\text{-15NaF}$ (V): $41 \rightarrow 26 \rightarrow 2.3 \rightarrow 1.8$ кГц и $41 \rightarrow 28 \rightarrow 2.6 \rightarrow 1.95$ кГц соответственно. Значения второго момента (< 0.1 Гс²) и ширины спектров ЯМР ^{19}F образцов IV и V выше 400 К свидетельствуют о диффузионном характере движений ионов фтора в этих образцах.

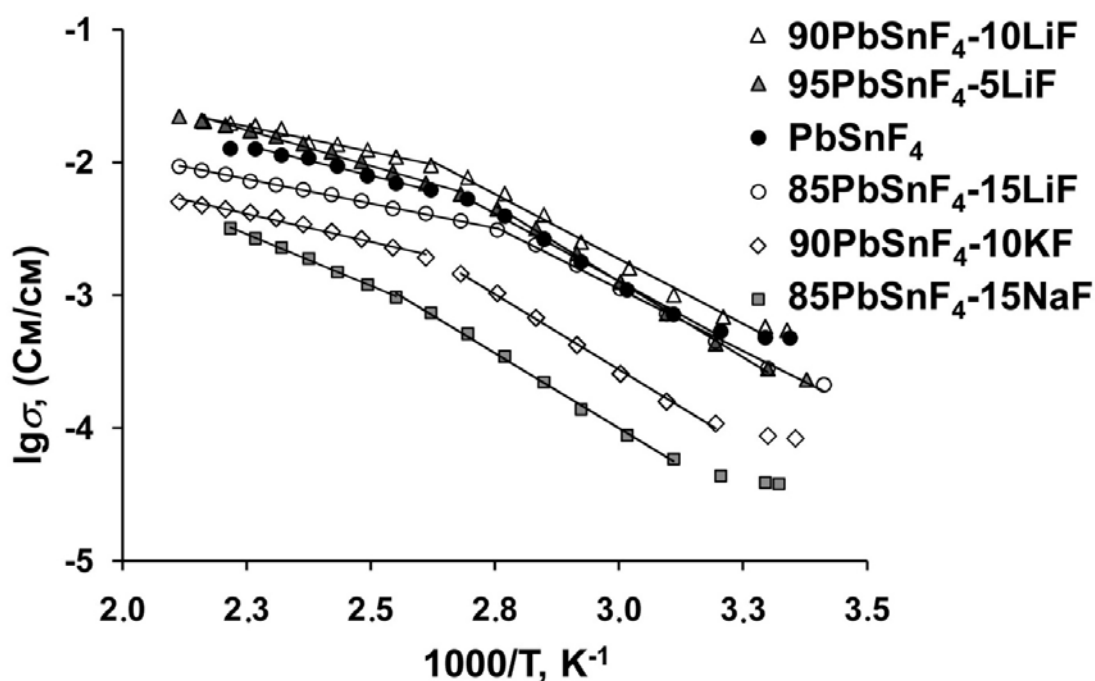


Рисунок 3.8 – Температурные зависимости ионной проводимости PbSnF_4 , допированного фторидом щелочного металла

Аналогичные изменения в параметрах спектров ЯМР ^{19}F наблюдаются для образцов $95\text{PbSnF}_4\text{-5KF}$ (VI) и $90\text{PbSnF}_4\text{-10KF}$ (VII) (решетки этих образцов соответствуют решеткам $\alpha\text{-}$ и $\beta\text{-PbSnF}_4$ соответственно, данные РФА). При одинаковых температурах более низкие значения ΔH характерны для образца с меньшей концентрацией KF. В частности, ширины линий в

спектрах ЯМР образцов **VI** и **VII** при 420 К равны 1.5 и 1.8 кГц соответственно. Данные ЯМР свидетельствуют о том, что трансляционная диффузия ионов фтора является доминирующим процессом во фторидной подрешетке PbSnF_4 , допированного фторидом калия, в области температур 350–420 К

Температурные зависимости и электрофизические характеристики ионной проводимости образцов представлены на рисунке 3.8 и в таблице 3.1. Для всех образцов на аррениусовской зависимости $\lg \sigma = f(T)$ (рисунок 3.8) может быть выделено несколько линейных участков, что обусловлено протеканием в исходной тетрагональной модификации $\beta\text{-PbSnF}_4$ размытого фазового перехода [116], температурная протяженность которого зависит от степени допирования PbSnF_4 фторидами щелочных металлов.

Таблица 3.1 – Электрофизические характеристики ионной проводимости некоторых кристаллических образцов (мол. %) в системах $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ ($M = \text{Li, Na, K}$)

Образец	ΔT , К	E_a , эВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см
PbSnF₄	312–371	0.40 ± 0.01	6.2 ± 0.2	1.5×10^{-3} (300 К)
	382–441	0.18 ± 0.01	1.6 ± 0.1	1.7×10^{-2} (373 К)
	442–450			4.0×10^{-2} (450 К)
95PbSnF₄-5LiF (I)	303–363	0.45 ± 0.01	5.8 ± 0.2	8.0×10^{-4} (300 К)
	392–462	0.21 ± 0.01	0.9 ± 0.2	1.8×10^{-2} (373 К)
	462–300			5.9×10^{-2} (450 К) 1.3×10^{-3} (300 К)
90PbSnF₄-10LiF (II)	303–382	0.39 ± 0.01	5.8 ± 0.2	1.7×10^{-3} (300 К)
	392–462	0.15 ± 0.01	0.8 ± 0.2	1.7×10^{-2} (373 К)
	451–355	0.08 ± 0.01	0.15 ± 0.06	6.5×10^{-2} (450 К)
85PbSnF₄-15LiF (III)	293–363	0.39 ± 0.01	6.25 ± 0.18	1.7×10^{-3} (300 К)
	363–473	0.15 ± 0.01	1.3 ± 0.1	1.15×10^{-2} (373 К)
				2.5×10^{-2} (450 К)
85PbSnF₄-15NaF (V)	322–392	0.45 ± 0.01	7.3 ± 0.2	1.1×10^{-4} (300 К)
	392–451	0.31 ± 0.01	3.75 ± 0.13	1.7×10^{-3} (373 К)
				1.0×10^{-2} (450 К)
90PbSnF₄-10KF (VII)	313–373	0.45 ± 0.01	7.45 ± 0.15	2.7×10^{-4} (300 К)
	383–473	0.17 ± 0.01	1.75 ± 0.13	4.6×10^{-3} (373 К) 1.4×10^{-2} (450 К)

Удельная проводимость σ образцов в системах $\text{PbSnF}_4\text{-MF}$ ($M = \text{Li, Na, K}$) довольно высока уже при комнатной температуре. В зависимости от природы и концентрации фторида щелочного металла величины удельной

проводимости допированных образцов в низко- и высокотемпературной области могут как превышать значения, полученные для исходного PbSnF_4 , так и не достигать их. В частности, допирование PbSnF_4 фторидом лития (5–10 мол. %) приводит к увеличению проводимости в высокотемпературной области (выше 370 К), а для образца с 10 мол. % – практически во всем исследуемом температурном диапазоне (см. таблицу 3.1).

Учитывая данные ЯМР ^7Li (рисунок 3.9 и 3.10), можно предположить, что более высокая электропроводность образца $90\text{PbSnF}_4\text{-}10\text{LiF}$ по сравнению с чистым PbSnF_4 обусловлена появлением в составе допированного образца дополнительных ионов (в данном случае ионов лития), осуществляющих перенос заряда.

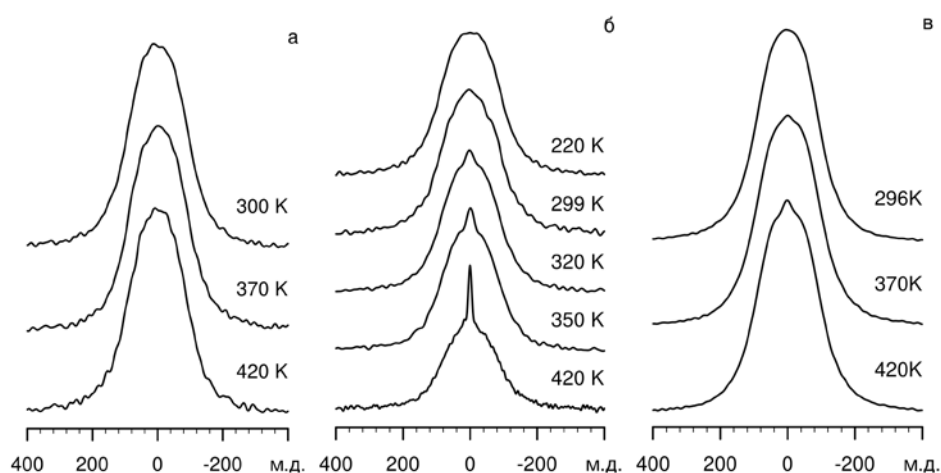


Рисунок 3.9. – Спектры ЯМР ^7Li образцов $(100-x)\text{PbSnF}_4\text{-}x\text{LiF}$ ($x = 5$ (а), 10(б), 15(в)) при различных температурах

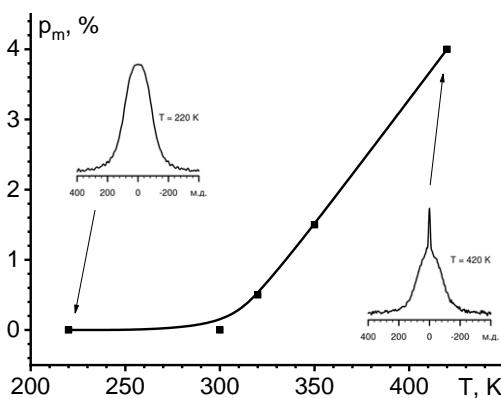


Рисунок 3.10 – Изменение интегральной интенсивности узкой компоненты спектра ЯМР ^7Li образца $\text{PbSnF}_4\text{-}10\text{LiF}$ с температурой

Причем 10% концентрация ионов лития в образцах в системе $\text{PbSnF}_4\text{--LiF}$ является оптимальной для достижения более высокой проводимости, чем в суперионнике PbSnF_4 . Снижение проводимости в образце $85\text{PbSnF}_4\text{--}15\text{LiF}$ может быть объяснено концентрационно-диффузионными ограничениями подвижности носителей заряда. Замена фторида лития на фториды натрия и калия при равных концентрациях допантов также приводит к снижению проводимости. Вероятнее всего, такой эффект обусловлен меньшим размером ионов лития (по сравнению с ионами натрия и калия) и более высокой его поляризующей способностью, что в совокупности сказывается на подвижности ионов, участвующих в переносе заряда. В целом, величина σ при температуре 450 К для исследованных образцов (за исключением кристаллических образцов $95\text{PbSnF}_4\text{--}5\text{LiF}$ и $90\text{PbSnF}_4\text{--}10\text{LiF}$) несколько ниже, чем для чистого PbSnF_4 (таблица 3.1), хотя порядок этой величины для всех образцов, включая PbSnF_4 , одинаковый ($\sim 10^{-2}$ См/см).

3.4 Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном CaF_2 [226]

Параметры спектров ЯМР ^{19}F и характер ионной подвижности в PbSnF_4 , допированном CaF_2 , определяется температурой и концентрацией вносимой добавки. Спектр ЯМР ^{19}F дифторида кальция при комнатной температуре состоит из одиночной линии шириной ~ 35.5 кГц и хим. сдвигом ~ 54 м.д., форма линии описывается функцией Абрагама. При повышении температуры до 550 К наблюдается сужение спектра до 21.7 кГц ($\text{XC} = 52$ м.д.). Отсутствие этой линии в спектрах ЯМР образцов в системе $\text{PbSnF}_4\text{--CaF}_2$ в области температур 150 – 500 К свидетельствует о вхождении ионов кальция в состав тетрафторидостанната(II) свинца(II). Варьирование температуры, в целом, не влияет на характер трансформации спектров ЯМР ^{19}F PbSnF_4 , допированного фторидом кальция, в исследуемой области концентраций добавки (2.5 – 15 мол. %): широкая асимметричная линия ($\Delta H_{1/2} \sim 40\text{--}45$ кГц ниже 160 К) \rightarrow трехкомпонентный спектр 170–200 К с переходом к двухкомпонентному (220

– 300 К), (данные компьютерного моделирования) → узкая симметричная линия ($\Delta H_{1/2} \sim 3\text{--}1.8$ кГц в области 310–420 К). Трансформация спектров ЯМР ^{19}F в переходной области (150–310 К) связана с изменением вида ионной подвижности во фторидной подрешетке при вариациях температуры: жесткая решетка (условно) → локальные движения → диффузия ионов фтора. Отсутствие плато на температурной зависимости ширины спектра ЯМР в области 150 – 200 К (рисунок 3.11) означает, что жесткая решетка реализуется (учитывая ход зависимости $\Delta H_{1/2} = f(T)$ – рисунок 3.11) ниже 130–140 К.

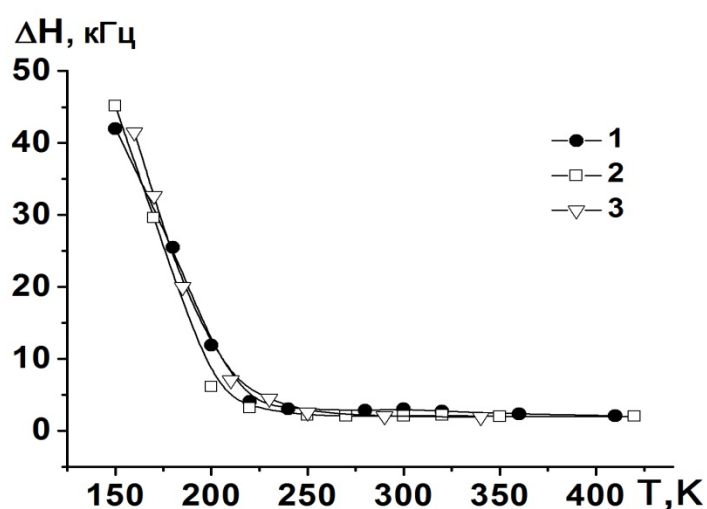


Рисунок 3.11 – Зависимость $\Delta H_{1/2}$ спектров ЯМР ^{19}F от температуры для $\alpha\text{-PbSnF}_4$ (1); $95\alpha\text{-PbSnF}_4\text{-}5\text{CaF}_2$ (2); $90\alpha\text{-PbSnF}_4\text{-}10\text{CaF}_2$ (3)

Для образцов $(100-x)\alpha\text{-PbSnF}_4\text{-}x\text{CaF}_2$ ($x = 2.5$ (VIII), 5 (IX), 7.5 (X) и 10 (XI) мол. %) анализ спектров ЯМР ^{19}F показывает, что введение фторида кальция оказывает небольшое влияние на параметры спектров ЯМР и динамику ионной подвижности в анионной подсистеме фторидной подрешетки допированных соединений в области температур ниже 300 К. Появление в спектре ЯМР относительно узкой компоненты с ХС ~ 129 м.д. (отвечающей мобильным ионам фтора) для всех образцов VIII–XI наблюдается в области 170 К, тогда как для $\alpha\text{-PbSnF}_4$ регистрация этой компоненты в спектрах ЯМР происходит выше 175 К (рисунок 3.12). Фиксируемые изменения формы спектра связаны с возникновением локальной подвижности в анионной подрешетке образцов IX – XII.

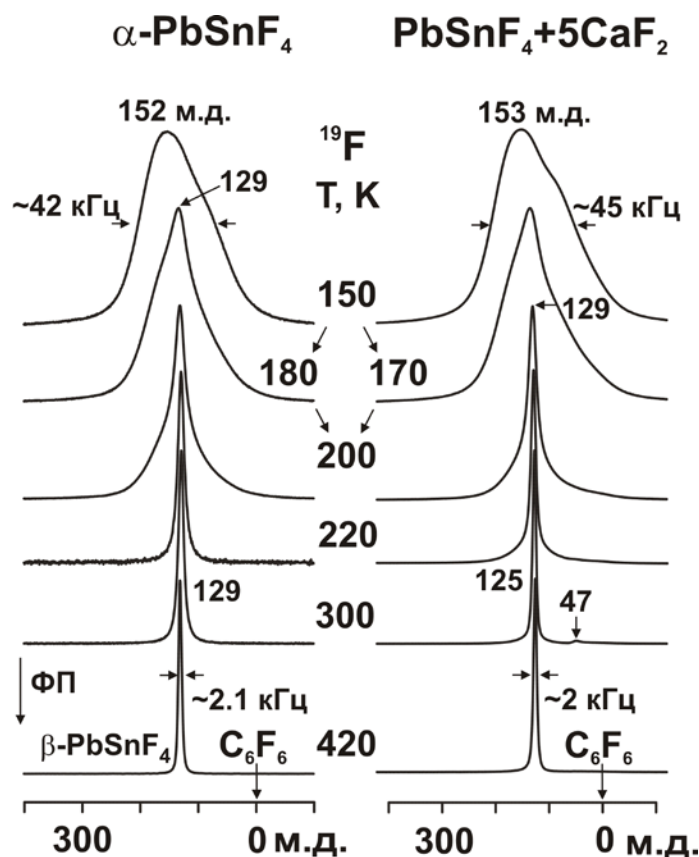


Рисунок 3.12 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F $\alpha\text{-PbSnF}_4$ и кристаллической фазы $\alpha\text{-PbSnF}_4\text{-5CaF}_2$ при вариациях температуры

По данным компьютерной симуляции при 200 К на долю узкой компоненты в спектрах ЯМР кристаллических фаз, содержащих CaF_2 , приходится от 40 до 45% от общей площади спектра ЯМР, тогда как для $\alpha\text{-PbSnF}_4$ при тех же условиях ее доля не превышает 35%. При этом ширина узкой компоненты в спектрах ЯМР образцов **VIII** – **XI** равна 4.5 – 5 кГц и более 6 кГц для $\alpha\text{-PbSnF}_4$. И, тем не менее, уже при 240 К спектр ЯМР ^{19}F $\alpha\text{-PbSnF}_4$ состоит из одиночной лоренцевой линии ($\Delta H_{1/2} \approx 3$ кГц, все атомы фтора мобильны), тогда как переход к диффузии в анионной подсистеме соединений $\alpha\text{-PbSnF}_4$, допированных фторидом кальция, хотя и начинается при более низких температурах по сравнению с чистым $\alpha\text{-PbSnF}_4$, но заканчивается при более высоких температурах (300–310 К) в зависимости от концентрации вводимой добавки.

При этом ширина спектра ЯМР $\Delta H_{1/2}$ при 300 К изменяется в следующей последовательности при переходе от $\alpha\text{-PbSnF}_4$ к образцам **VIII** –

XI: $\sim 3000 \rightarrow 2400 \rightarrow 2300 \rightarrow 1980 \rightarrow 2140$ Гц. В области 320 – 400 К изменения ширины спектров ЯМР всех четырех образцов незначительны, несмотря на наличие фазового перехода в тетрагональную модификацию. При 500 К значения второго момента спектров ЯМР для всех исследованных образцов в системе $\beta\text{-PbSnF}_4\text{-}x\text{CaF}_2$ лежат в области 0.6 – 0.2 Гс², тогда как для спектра ЯМР $\beta\text{-PbSnF}_4$ оно равно 1.05 Гс². Данные ЯМР свидетельствуют о том, что диффузия ионов фтора является доминирующим процессом в анионной подрешетке $\alpha\text{-PbSnF}_4$, допированного фторидом кальция, выше 300 К. Отметим наличие линии от неидентифицированной примеси с ХС = 47 м.д. (от 3 до 8% от общей площади спектра) во всех исследованных допированных образцах в области температур $\approx 250 - 400$ К. При низких температурах (ниже 240 К) и выше 400 К этой линии практически не видно.

Отметим одну особенность, отличающую форму спектров ЯМР кристаллических фаз **VIII** – **XI** и тетрагональной модификации PbSnF_4 выше 450 К. Спектры ЯМР всех четырех допированных CaF_2 образцов при 500 К состоят из одиночных линий (рисунок 3.13, 1), форма которых с точностью до 5 % описывается лоренцевой функцией (от 90 до 100%), тогда как спектр

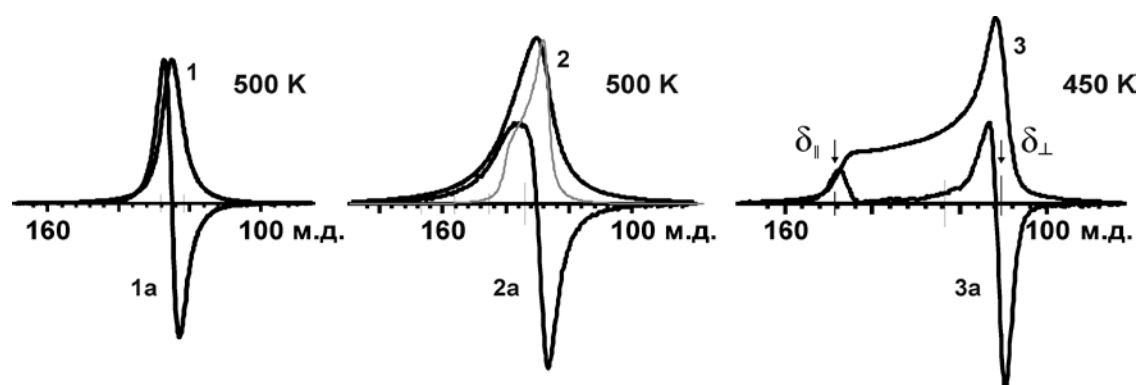


Рисунок 3.13 – Спектры ЯМР ^{19}F образцов $\beta\text{-PbSnF}_4\text{-}5\text{CaF}_2$ (1, 1а, 500 К), $\beta\text{-PbSnF}_4$ (2, 2а, 500 К) и $\beta\text{-(NH}_4)_6\text{RbHf}_4\text{F}_{23}$ (3, 3а, 450 К). 1, 2, (3 палатка) – интегральные кривые, серым цветом на вставке 2 показана неискаженная палатка; 1а, 2а, 3а – первые производные линии поглощения

β -фазы PbSnF_4 можно представить суперпозицией двух компонент (рисунок 3.13, 2). Одна из них представляет собой лоренцевую линию, параметры

которой свидетельствует о ее принадлежности высокоподвижным ионам фтора. Форма другой линии (она занимает 94% общей площади спектра ЯМР) может быть описана «односкатной палаткой» (рисунок 3.13, 3). В неискаженном виде (рисунок 3.13, 3) такой вид линии характерен для спектра поликристаллического образца, резонирующие ядра в котором обладают аксиальной анизотропией ТМЭ [63]. В данном случае параметры этого тензора равны: $\delta_{11} \approx 140$ м.д., $\delta_{\perp} = 128$ м.д. и $\delta_{\text{iso}} = 132$ м.д. ($T = 500$ К). Регистрация сигнала такой формы при наличии выше 400 К диффузии в подрешетке, состоящей из ионов фтора, ($S_2(\text{F}) \leq 1.05 \text{ Гс}^2$, $T = 500$ К) означает, что усреднения ТМЭ ядер фтора не происходит. Это возможно в том случае, когда атом (ион) движется по одним и тем же позициям в решетке (анизотропная диффузия ионов фтора). Данное заключение находится в хорошем согласии с результатами исследования фтор-ионной проводимости на моно- и поликристаллических образцах $\alpha\text{-PbSnF}_4$, которые свидетельствуют о высокой анизотропии фтор-ионного транспорта в слоистой структуре PbSnF_4 [3]. Таким образом, тетрагональную модификацию PbSnF_4 можно охарактеризовать как двумерный суперионный проводник, в котором быстрый перенос ионов фтора происходит, по-видимому, по двум позициям в кристаллографических плоскостях, перпендикулярных оси c [233]. Отметим, что подобный спектр (рисунок 3.13, 3) при диффузии ионов фтора наблюдается, например, как во фтороцирконатах $\text{M}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$ ($\text{M} = \text{NH}_4, \text{Tl}$), $(\text{NH}_4)_6\text{Li}(\text{Na}, \text{K})\text{Zr}_4\text{F}_{23}$ [234 – 236], во фтороантимонатах(III) с гетероатомными катионами [237, 238], так и в тройных системах на основе BiF_3 [239].

По данным импедансной спектроскопии удельная проводимость σ образцов в системе $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$ довольно высока уже при комнатной температуре (рисунок 3.14, таблица 3.2). В области температур 300 – 350 К электропроводность для образцов **IX** – **XI** в общем близка к проводимости $\alpha\text{-PbSnF}_4$ (рисунок 3.14). При этом относительно высокие значения энергии

активации проводимости обусловлены размытым фазовым переходом из α -фазы в тетрагональную фазу β - PbSnF_4 , который по литературным данным наблюдается в области температур 190–340 К [2, 3, 116, 233].

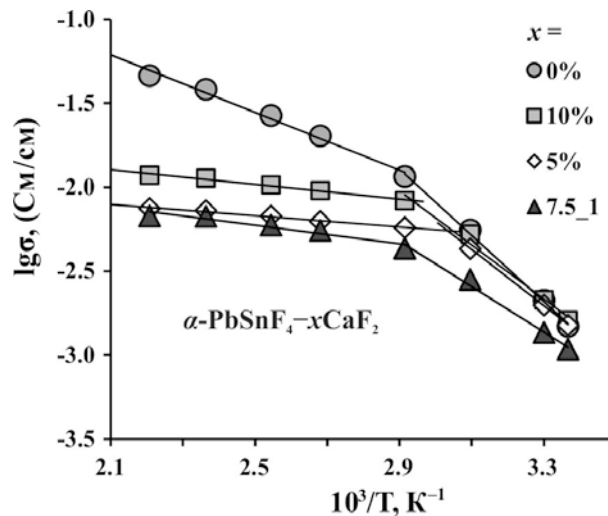


Рисунок 3.14 – Температурные зависимости ионной проводимости α - PbSnF_4 и допированных образцов IX – XI

В области температур выше 350 К стабильна тетрагональная фаза, обладающая высокой ионной проводимостью. Измеренное значение энергии активации ионной проводимости в β - PbSnF_4 в области 350 – 450 К (0.20 эВ) хорошо совпадает с литературными данными [3, 116, 233]. Допирование α - PbSnF_4 фторидом кальция приводит к резкому изменению его транспортных свойств. Однако в отличие от образцов, допированных LiF (5, 10 мол. %), в нашем случае проводимость образцов в области высоких температур уменьшается. Этот эффект можно объяснить тем, что проводимость в тетрагональной фазе осуществляется за счет анионов, локализованных в плоскостях, расположенных между катионами Pb^{2+} и Sn^{2+} .

По данным [34] в структуре тетрагональной фазы имеются 4 типа позиций ионов фтора: F_1 – незанятые, что обусловлено наличием неподеленной электронной парой ионов олова, которая «не пускает» в эту позицию ионы фтора, F_2, F_4 – высокоподвижные ионы фтора, расположенные в слоях вблизи катионов Sn^{2+} , и малоподвижные ионы фтора F_3 в окрестностях катионов Pb^{2+} .

Таблица 3.2 – Электрофизические характеристики образцов в системе α -PbSnF₄-CaF₂

Образец	ΔT , К	E_a , эВ	$ \lg(A) $, (См/см)·К	σ , См/см при (T, К)
α -PbSnF ₄	297–343	0.44 ± 0.02	7.2 ± 0.2	$1.5 \cdot 10^{-3}$ (297) $2.0 \cdot 10^{-2}$ (373)
	343–453	0.20 ± 0.02	3.6 ± 0.1	$3.8 \cdot 10^{-2}$ (423) $4.6 \cdot 10^{-2}$ (453)
α -PbSnF ₄ -5CaF ₂	297–343	0.36 ± 0.01	5.7 ± 0.1	$1.5 \cdot 10^{-3}$ (297) $6.2 \cdot 10^{-3}$ (373)
	343–453	0.07 ± 0.01	1.28 ± 0.03	$7.2 \cdot 10^{-3}$ (423) $7.5 \cdot 10^{-3}$ (453)
α -PbSnF ₄ -7.5CaF ₂	297–343	0.30 ± 0.02	4.5 ± 0.3	$1.1 \cdot 10^{-3}$ (297) $5.5 \cdot 10^{-3}$ (373)
	343–453	0.09 ± 0.01	1.5 ± 0.1	$6.7 \cdot 10^{-3}$ (423) $6.8 \cdot 10^{-3}$ (453)
α -PbSnF ₄ -10CaF ₂	297–323	0.40 ± 0.01	6.50 ± 0.03	$1.6 \cdot 10^{-3}$ (297) $9.5 \cdot 10^{-3}$ (373)
	343–453	0.08 ± 0.01	1.59 ± 0.03	$1.1 \cdot 10^{-2}$ (423) $1.2 \cdot 10^{-2}$ (453)

При допировании катионы Ca²⁺ замещают близкие по размеру катионы Sn²⁺, вследствие чего подвижные анионы, находящиеся вблизи катионов кальция переходят из анионных слоев в позиции F₁, т.е. становятся иммобильными. В результате уменьшается концентрация подвижных анионов, что приводит к уменьшению проводимости. Оставшиеся в плоскости анионы фтора становятся более подвижными, на что указывают как уменьшение энергии активации проводимости, так и уменьшение температуры начала появления узкой линии в спектрах ЯМР образцов IX – XI, отвечающей мобильным ионам фтора. В результате воздействия двух указанных взаимно противоположных факторов проводимость в области высоких температур с ростом концентрации CaF₂ сначала падает, а затем возрастает (таблица 3.2).

3.5 Ионная подвижность и проводимость твердых растворов в системах PbF₂-SbF₃ и PbF₂-SnF₂-SbF₃ [227 – 230]

3.5.1 Ионная подвижность в твердом растворе 2PbF₂-SbF₃ (XII)

В β -фазе дифторида свинца переход от локальных движений во фторидной подрешетке, которые начинаются в области комнатных температур, к диффузии ионов фтора происходит выше 370 К [86]. Данные

ЯМР ^{19}F для модельного твердого раствора $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ указывают на резкое снижение энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке по сравнению с $\beta\text{-PbF}_2$, о чем свидетельствует анализ температурных зависимостей ширины спектров $\Delta H_{1/2}(\text{F})$ (рисунок 3.15).

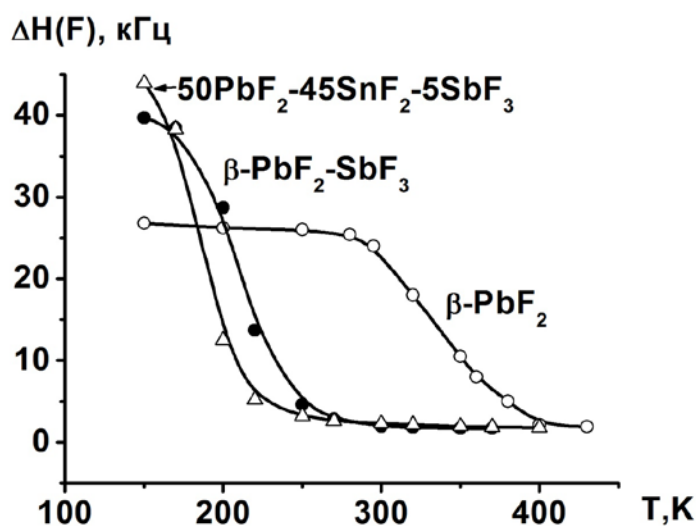


Рисунок 3.15 – Температурные зависимости ширины спектров ЯМР ^{19}F $\beta\text{-PbF}_2$ и исследуемых твердых растворов

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора **XII** при вариациях температуры (рисунок 3.16) обусловлена изменением динамического состояния резонирующих ядер во фторидной подрешетке. В области температур 150–170 К спектры ЯМР ^{19}F состоят из асимметричной линии с хим. сдвигом $\approx 150 \pm 5$ м.д. (плечо $\approx 80 \pm 10$ м.д.) при общей ширине спектра $\approx 39.7\text{--}38.5$ кГц (второй момент спектров $S_2 \approx 30\text{--}27$ Гс²). Параметры спектров ЯМР ^{19}F образца **XII** в области температур 150–170 К и наблюдаемая зависимость величины $\Delta H_{1/2}(\text{F})$ в этой области температур (рисунок 3.15) свидетельствуют об отсутствии движений во фторидной подрешетке твердого раствора **XII** с частотами выше 10^4 Гц ниже 140 К ("жесткая решетка").

Форма спектра ЯМР ^{19}F твердого раствора **XII** при низких температурах обусловлена совместным влиянием диполь-дипольных взаимодействий магнитных ядер, слабой анизотропией ХС (вследствие

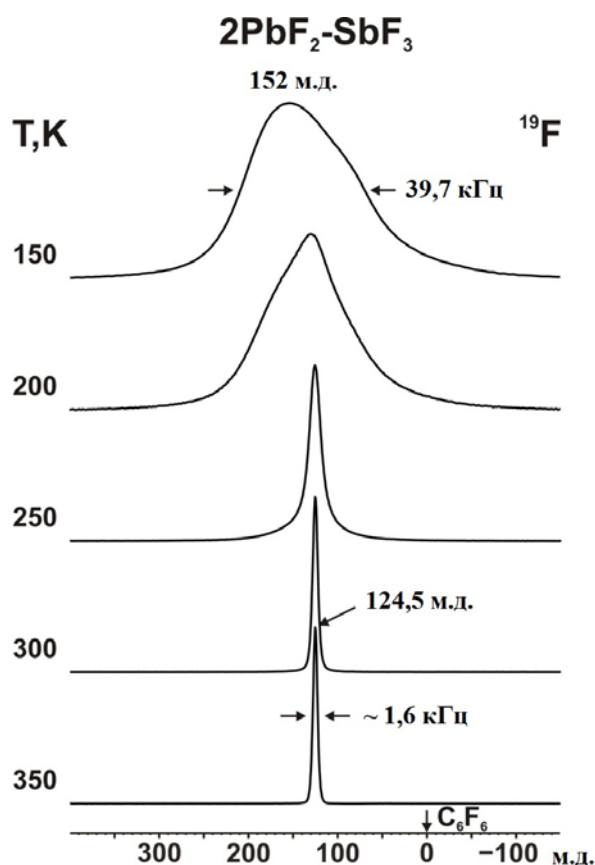


Рисунок 3.16 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ при вариациях температуры

небольшого искажения кубической решетки), и неэквивалентностью структурных позиций ионов фтора в решетке, присутствие которых предполагается согласно результатам исследования твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$ [96], $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [240 – 242], $\text{KF-MF}_2\text{-BiF}_3$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Cd}$) [239].

При деконволюции спектр ЯМР ^{19}F твердого раствора $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ при 150 К можно представить двумя гауссовыми (с небольшой примесью лоренцевой функции) компонент p_1 и p_2 с ХС ≈ 163 и 95 м.д. (рисунок 3.17), которые можно отнести (учитывая литературные данные [113, 175, 243]) к двум фторидным подрешеткам. Другими словами пики p_1 и p_2 могут принадлежать ионам фтора, локализованным в нормальных (F_n) и междуузельных (F_i) позициях флюоритовой решетки твердого раствора.

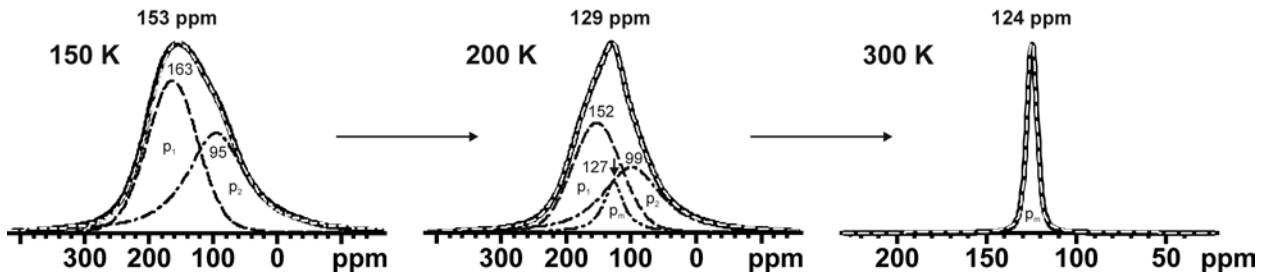


Рисунок 3.17 – Деконволюция спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $2\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$ при разных температурах на компоненты p_1 , p_2 и p_m

В области температур 190–350 К наблюдается общее сужение спектра ЯМР, перераспределение интегральных интенсивностей компонент p_1 и p_2 (данные деконволюции спектров) и изменение его формы (рисунок 3.16), связанное с появлением новой узкой компоненты p_m , расположенной между компонентами p_1 и p_2 (рисунок 3.17). Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F в отсутствие фазовых переходов в этой области температур (данные ДСК) связана с активацией локальных движений во фторидной подсистеме ($E_a \approx 0.30$ эВ), которая вызвана появлением обмена между атомами фтора разных фторидных подрешеток [113, 239]. Интенсивность этой компоненты, принадлежащей (судя по ее ширине, которая уменьшается до ~ 1.6 кГц с повышением температуры до 450 К) мобильным ионам фтора, растет с увеличением температуры (рисунок 3.16, 3.17), тогда как интегральные интенсивности широких компонент уменьшаются практически до нуля в области температур 200 \rightarrow 300 К. При 300 К спектр ЯМР состоит из одиночной практически симметричной лоренцевой линии, параметры которой ($\Delta H_{1/2}(\text{F}) \approx 1.9$ кГц, $S_2 \approx 0.1 \text{ Гс}^2$) свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии во фторидной подрешетке твердого раствора **XII**.

В общем, концентрация мобильных F-ионов при данной температуре увеличивается с увеличением содержания SnF_2 в образце. Время корреляции τ_c для трансляционной диффузии ионов фтора может быть оценено, используя выражение (2.4) [204, 239], которое связывает частоту прыжков ν_c иона из одной позиции в другую и ширину линии ЯМР.

Найденные величины позволили с достаточной точностью описать экспериментальные данные в интервале температур 150–320 К. При более высоких температурах становится заметным отклонение зависимости от модели Бломбергера-Парселла-Паунда [63].

Таблица 3.3 – Характеристики ионной подвижности твердых растворов, определенные методом ЯМР ^{19}F

Параметр	Твердый раствор						
	ХII	ХIII	ХIV	ХV	ХVI	ХVII	ХVIII
B , кГц	1.34	1.17	2.27	2.12	2.44	1.27	1.43
ΔH_0 , кГц	41.3	46.8	45.6	46.8	47.0	45.9	45.6
ΔH , кГц	1.41	1.42	2.33	2.26	2.51	1.45	1.59
ν_c , МГц	8.1	3.1	11.5	5.3	10.6	4.0	4.3
$D_{\text{ЯМР}}$, см ² /с	1.2×10^{-9}	4.5×10^{-10}	1.7×10^{-9}	7.8×10^{-10}	1.6×10^{-9}	5.9×10^{-10}	6.4×10^{-10}
$\sigma_{\text{ЯМР}}$, См/см	1.9×10^{-4}	7.1×10^{-5}	2.7×10^{-4}	1.2×10^{-4}	2.4×10^{-4}	9.3×10^{-5}	1.0×10^{-4}

Полученные значения ν_c были использованы для оценки коэффициента диффузии с использованием соотношения $D_{\text{ЯМР}} = fd^2/6\tau_c$, предполагая, что расстояние прыжка одного иона фтора d равно половине параметра a элементарной ячейки $\beta\text{-PbF}_2$, $\tau_c = 1/\nu_c$ и корреляционный фактор f равен 1. Величина проводимости σ может быть оценена с помощью уравнения Нернста-Эйнштейна $\sigma/D = (e^2N)/(fkT)$, где e – заряд электрона; $f \approx 1$ – корреляционный фактор; k – постоянная Больцмана; N полное число мобильных ионов в ячейке. Результаты расчетов представлены в таблице 3.3.

3.5.2 Ионная подвижность в твердых растворах $50\text{PbF}_2-(50-x)\text{SnF}_2-x\text{SbF}_3$ ($x = 5$ (ХIII), 7.5 (ХIV), 10 (ХV) мол. %)

Аналогичные изменения в спектрах ЯМР ^{19}F при вариациях температуры наблюдаются и для твердых растворов ХIII – ХV. Начальная температура трансформации формы спектра определяется соотношением концентрации SnF_2 и SbF_3 в составе образца (рисунок 3.18). Для образца ХIV жесткая решетка реализуется ниже 140 К.

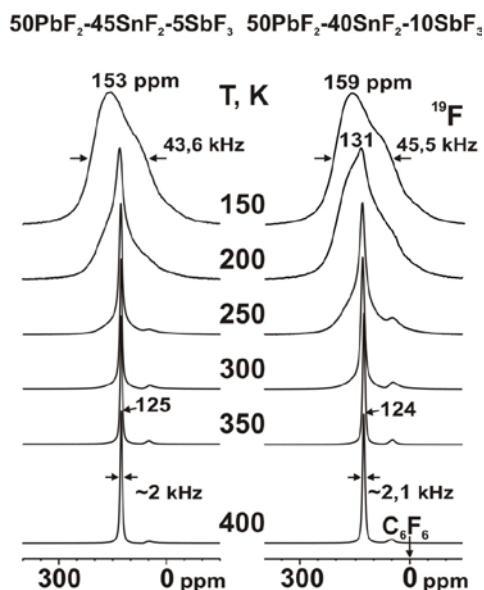


Рисунок 3.18 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов **XIII** и **XV** при вариациях температуры

В диапазоне температур 150–200 К наблюдается резкое сужение спектров ЯМР и появление выше 190 К новой узкой компоненты (рисунок 3.18), что обусловлено началом локальной подвижности ($E_a < 0.22$ эВ) во фторидной подрешетке твердых растворов **XIII** – **XV**. Появление локальных движений вызвано обменом между различными фторидными подрешетками. Спектры ЯМР ^{19}F в области 150–170 К аппроксимируются двумя линиями p_1 и p_2 , принадлежащими (как установлено ранее [113, 204, 244]) ионам фтора, локализованным соответственно в нормальных (F_n) и междоузельных (F_i) позициях флюоритовой решетки твердого раствора (две подрешетки).

При 200 К спектры ЯМР можно разложить на три линии p_1 , p_2 и p_m (рисунок 3.19), где компонента p_m отвечает мобильным ионам фтора. При этом площадь этой компоненты зависит от содержания в образце SnF₂ и SbF₃:

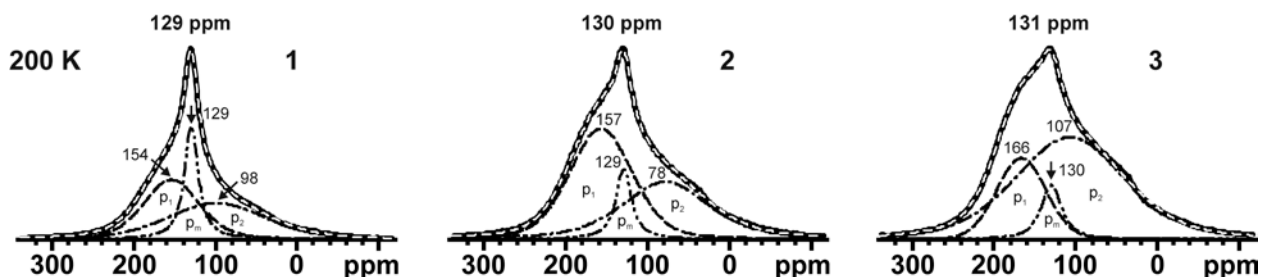


Рисунок 3.19 – Разложение спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов **XIII** (1), **XIV** (2) и **XV** (3) на компоненты p_1 , p_2 и p_m ($T = 200$ К)

чем выше концентрация трифторида сурьмы (и меньше SnF_2), тем меньше площадь компоненты p_m в спектре образца ($23 \rightarrow 10.5 \rightarrow 8.4\%$ при переходе от образца **XIII** к **XV** – рисунок 3.19). Ширина узкой компоненты уменьшается по мере увеличения содержания SnF_2 : $8.55 \rightarrow 6.30 \rightarrow 5.65$ кГц при переходе от образца **XIII** к **XV**. С повышением температуры доля высокоподвижных ионов во фторидной подрешетке (компонента p_m) растет, тогда как число «неподвижных» ионов фтора (компоненты p_1, p_2) уменьшается и при комнатной температуре, узкая компонента занимает от 95 до 84% ($\Delta H_{1/2} = 2.3 \rightarrow 3.4$ кГц) от общей площади спектра ЯМР (образцы **XIII** \rightarrow **XV**). Выше 340 К спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов **XIII** – **XV** состоят из практически симметричной лоренцевой линии, параметры которой ($\Delta H_{1/2} \leq 2.1$ кГц, $S_2 \leq 0.1\text{--}0.3$ Гс²) свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке твердых растворов **XIII** – **XV**. Площадь примесного сигнала ЯМР в районе 45 м.д. при 400 К (рисунок 3.16) не превышает 2–4% от общей площади спектра и зависит от состава образца.

3.5.3 Ионная подвижность в твердом растворе $45\text{PbF}_2\text{--}45\text{SnF}_2\text{--}10\text{SbF}_3$ (**XVI**)

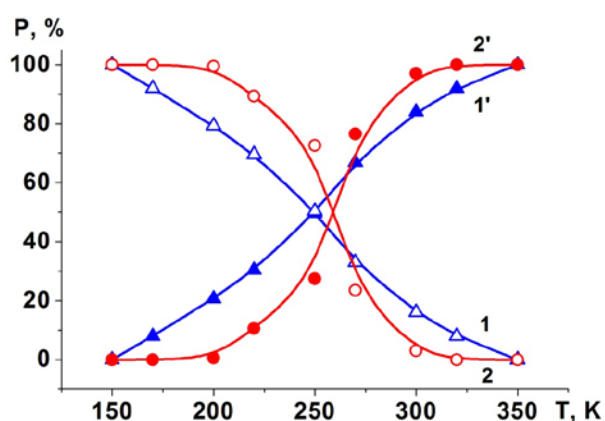


Рисунок 3.20 – Температурные зависимости концентрации (P, %) подвижных (1', 2') и неподвижных (1, 2) ионов фтора в твердых растворах **XVI** (1, 1') и **XVII** (2, 2')

Переход от жесткой решетки (ниже 150 К) к локальным движениям во фторидной подрешетке для этого образца начинается при более низких температурах, чем в твердых растворах **XII**–**XV** ($E_a \leq 0.22$ эВ). При 170 К

спектр ЯМР ^{19}F образца **XVI** (как и для спектров образцов, рассмотренных выше) можно разложить на три компоненты p_1 , p_2 и p_m . По мере повышения температуры площадь компоненты p_m растет (рисунок 3.20, кривая 1'), а компонент p_1 и p_2 (рисунок 3.20, кривая 1) уменьшается и при 350 К спектр ЯМР образца **XVI** состоит из одиночной линии p_m , параметры которой ($\Delta H_{1/2} = 2.24$ кГц, $S_2 < 0.4$ Гс²) свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке твердого раствора $45\text{PbF}_2\text{--}45\text{SnF}_2\text{--}10\text{SbF}_3$.

3.5.4 Ионная подвижность в твердых растворах $47.5\text{PbF}_2\text{--}47.5\text{SnF}_2\text{--}5\text{SbF}_3$ (**XVII**) и $46.25\text{PbF}_2\text{--}46.25\text{SnF}_2\text{--}7.5\text{SbF}_3$ (**XVIII**)

Трансформация спектра ЯМР ^{19}F образца **XVII** начинается при 200 К и площадь узкой компоненты p_m , отвечающей мобильным ионам фтора, не превышает 1% от общей площади спектра. В области температур 200–250 К площадь этой компоненты увеличивается до $\approx 27\%$ и затем наблюдается ее рост практически до 100% при 300 К (рисунок 3.20, кривая 2'). Параметры спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $47.5\text{PbF}_2\text{--}47.5\text{SnF}_2\text{--}5\text{SbF}_3$ в области температур 300–350 К ($\Delta H_{1/2} = 2.85 \rightarrow 1.6$ кГц, $S_2 = 0.95 \rightarrow 0.1$ Гс²) свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке образца **XVII**.

В твердом растворе **XVIII** переход к локальным движениям во фторидной подрешетке наблюдается уже при 170 К. При этой температуре площадь узкой компоненты p_m , отвечающей мобильным ионам фтора, не превышает 4% от общей площади спектра. С повышением температуры происходит рост интенсивности этой компоненты и уменьшение числа неподвижных ионов фтора. Выше 340 К в спектрах ЯМР ^{19}F образца **XVIII** остается только одна линия с $XC = 125.5$ м.д., параметры которой ($\Delta H_{1/2} \approx 1.9$ кГц, $S_2 = 0.5$ Гс², $T = 350$ К) свидетельствуют о диффузионном характере ионной подвижности в решетке твердого раствора **XVIII**.

Наличие диффузии во фторидной подрешетке твердых растворов предполагает высокую ионную проводимость образцов **XII–XVIII**, в связи, с

чем были проведены измерения электрофизических свойств твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$.

3.5.5 Ионная проводимость твердых растворов $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$

Температурные зависимости проводимости образцов, не подвергнутых механической обработке и обработанных в течение различного времени, представлены на рисунок 3.21. Экспериментальные значения проводимости хорошо описываются аррениусовыми зависимостями $\sigma = (A/T) \cdot \exp(-E_a/kT)$. Величины энергии активации, E_a , предэкспоненциального множителя, A , и абсолютные значения проводимости образцов представлены в таблице 3.4.

По результатам измерений проводимости исследуемые образцы можно разделить на две группы:

- 1 образец 1 (соответствует исходному образцу **XII** = $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$), обладающий максимальной проводимостью с минимальной энергией активации проводимости;
- 2 образцы 2, 3 (отличаются временем помола исходного образца **XII**: 5 и 15 часов), проводимость которых при комнатной температуре на 0.5 – 1 порядок ниже, чем проводимость образца 1. Эти образцы обладают приблизительно одинаковыми параметрами E_a и A .

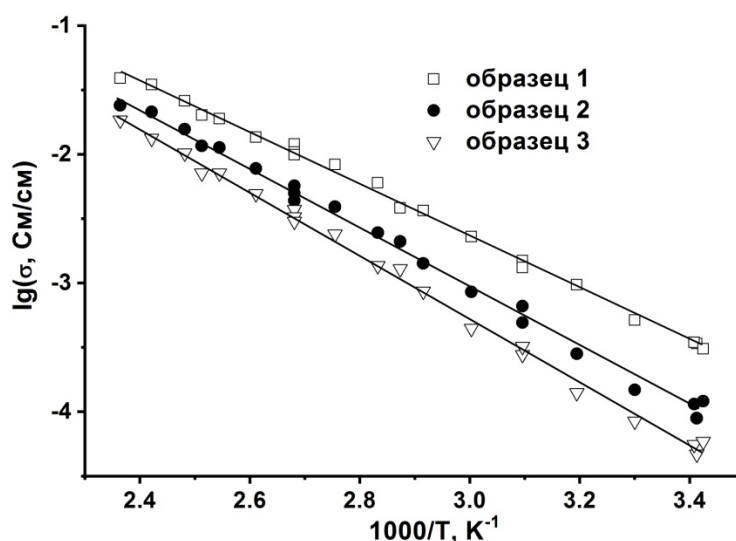


Рисунок 3.21 – Температурные зависимости проводимости образцов $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ (№№ 1–3)

Таблица 3.4 – Параметры проводимости образцов $2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ (№№ 1–3)

Образец (№)	Температурный интервал, К	E_a , эВ	$\lg(A, \text{См}\cdot\text{К}/\text{см})$	σ , См /см (298 К)	σ , См /см (420 К)
1	290 – 420	0.43 ± 0.02	6.39 ± 0.03	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-2}$
2	290 – 420	0.48 ± 0.02	6.76 ± 0.04	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
3	290 – 420	0.51 ± 0.02	7.00 ± 0.04	$7.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$

Наиболее вероятной причиной различия в проводимостях образцов 1–3 является частичное разложение твердого раствора вследствие локального разогрева при его помоле. Доказательством этому является сравнение параметров спектров ЯМР ^{19}F исходного образца (1) и образцов 2 и 3. При 300 К спектр ЯМР образца 1 состоит из одиночной лоренцевой линии с ХС = 124.6 м.д., шириной ≈ 1.9 кГц и вторым моментом менее 0.15 Гс^2 . В спектрах ЯМР ^{19}F образцов № 2 и 3 при комнатной температуре появляется вторая компонента в области ≈ 48 м.д. ($\Delta H_{1/2} \approx 5$ кГц), относящаяся к неидентифицированной нами фазе. Интенсивность этой компоненты растет с увеличением времени помола образца (от 3 до 6% от общей площади спектра ЯМР для образцов 2 и 3 соответственно). При этом основная компонента имеет ширину ≈ 2.7 кГц ($S_2 \approx 1 \text{ Гс}^2$) с ХС 126.4 м.д. С другой стороны, можно предположить, что снижение проводимости обусловлено ростом поверхностного сопротивления из-за увеличения удельной поверхности при помоле. Однако данная гипотеза более детально нами не рассматривалась.

3.5.6 Ионная проводимость твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$

Температурные зависимости проводимости, величины энергии активации E_a , предэкспоненциального множителя A и абсолютные значения проводимости образцов представлены на рисунке 3.22 и в таблице 3.5. Для всех образцов Аррениусовские зависимости $\sigma T = A \times \exp(-E_a/kT)$ имеют изгибы в диапазоне температур 360–380 К, сопровождаемые уменьшением E_a от 0.42–0.60 эВ ниже 380–390 К до 0.17–0.31 эВ выше 390 К. Подобное поведение проводимости наблюдалось для чистого PbSnF_4 [37, 211].

Таблица 3.5 – Параметры проводимости образцов в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$

Образец	Температурный интервал, К	E_a , эВ	$\lg \frac{\sigma}{\text{См}\cdot\text{К}/\text{см}}$ (А, СМ·К/см)	σ , СМ/см (400 К)
47.5 PbF_2 –47.5 SnF_2 –5 SbF_3				
Нагрев	310 – 380	0.42 ± 0.02	6.24 ± 0.02	
	380 – 420	0.19 ± 0.03	3.12 ± 0.03	$1.4 \cdot 10^{-2}$
Охлаждение	420 – 360	0.17 ± 0.02	2.87 ± 0.02	
	360 – 320	0.33 ± 0.02	5.14 ± 0.03	
46.25 PbF_2 –46.25 SnF_2 –7.5 SbF_3				
Нагрев	310 – 380	0.60 ± 0.01	8.48 ± 0.02	
Нагрев и охлаждение	380 – 420	0.20 ± 0.02	3.22 ± 0.03	$1.3 \cdot 10^{-2}$
Охлаждение	380 – 310	0.48 ± 0.01	6.94 ± 0.02	
45 PbF_2 –45 SnF_2 –10 SbF_3				
	310 – 360	0.42 ± 0.03	5.76 ± 0.04	
	360 – 420	0.24 ± 0.02	3.33 ± 0.02	$4.9 \cdot 10^{-3}$
50 PbF_2 –45 SnF_2 –5 SbF_3				
	310 – 390	0.54 ± 0.01	7.71 ± 0.02	
	390 – 420	0.20 ± 0.02	3.25 ± 0.03	$1.3 \cdot 10^{-2}$
50 PbF_2 –42.5 SnF_2 –7.5 SbF_3				
	310 – 390	0.56 ± 0.01	7.61 ± 0.02	
	390 – 420	0.25 ± 0.02	3.51 ± 0.03	$6.5 \cdot 10^{-3}$
50 PbF_2 –40 SnF_2 –10 SbF_3				
	320 – 360	0.49 ± 0.01	6.41 ± 0.02	
	360 – 420	0.31 ± 0.01	3.90 ± 0.03	$2.9 \cdot 10^{-3}$

Для образцов **XV** и **XVI** наблюдается гистерезис проводимости, т.е. при охлаждении область высокой проводимости простирается до низких температур. Данные по проводимости могут быть интерпретированы с учетом особенностей структур и транспортных свойств различных фаз PbSnF_4 .

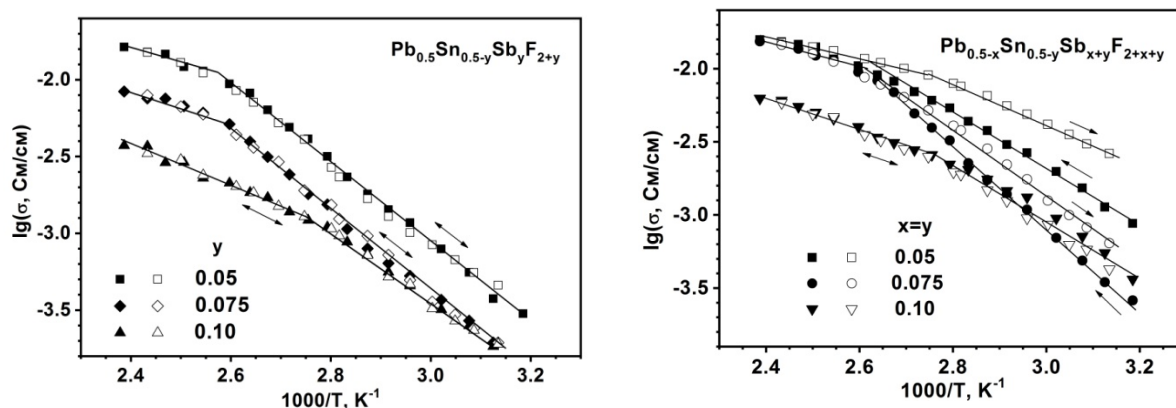


Рисунок 3.22 – Зависимости $\lg \sigma \sim 1/T$ для образцов $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5-y}\text{Sb}_y\text{F}_{2+y}$ (слева) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_{x+y}\text{F}_{2+x+y}$ при $x=y$ (справа). Черные и светлые символы соответствуют значениям, полученным при нагревании и охлаждении образцов соответственно

Известно, что низкотемпературные моноклинные фазы α - и α' - PbSnF_4 имеют умеренную проводимость $1 \div 1.3 \times 10^{-4}$ См/см при 293 К [37, 211]. При 353 К моноклинная фаза переходит в высокотемпературные тетрагональные фазы β - и β' - PbSnF_4 со структурой, производной от структуры флюорита, которые остаются стабильными при комнатной температуре после охлаждения. Строение β - и β' -фаз PbSnF_4 во многом определяется свойствами неподелённой электронной пары Pb^{2+} и Sn^{2+} . Катионы организованы в слои, чередующиеся в порядке ... PbPbSnSnPbPbSnSn ... Анионные позиции в слое Sn^{2+} - Sn^{2+} заселены не полностью [138], за счет чего имеются дополнительные разупорядоченные анионные позиции в пространстве между слоями Pb^{2+} и Sn^{2+} [35]. По данным ЯМР [63, 96] F^- анионы, расположенные в слое Pb^{2+} - Pb^{2+} , менее мобильны, чем в слое Pb^{2+} - Sn^{2+} . Вследствие близких радиусов катионов (0.102 и 0.090 нм для Sn^{2+} и Sb^{3+} соответственно) катионы Sb^{3+} будут преимущественно замещать катионы Sn^{2+} . Тогда исследуемые твердые растворы могут быть представлены общей формулой $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_{x+y}\text{F}_{2+x+y}$.

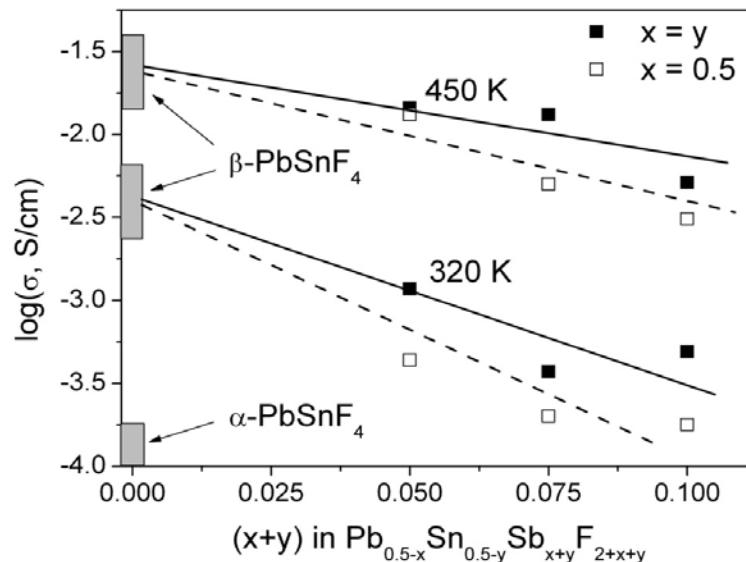


Рисунок 3.23 – Зависимость проводимости при 320 и 450 К от избыточной концентрации фтора анионов $(x+y)$ в твердых растворах $\text{Pb}_{0.5-x}\text{Sn}_{0.5-y}\text{Sb}_{x+y}\text{F}_{2+x+y}$ (белые символы) и $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_{x+y}\text{F}_{2+x+y}$ при $x = y$ (черные символы). Данные по проводимости для α - и β -фаз PbSnF_4 взяты из работ [178, 233]

Ввиду кулоновского взаимодействия между избыточно заряженными катионами Sb^{3+} , дополнительные ионы фтора (введенные вместе с катионами Sb^{3+}) будут аккумулироваться в слоях $\text{Pb}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$ вблизи катионов сурьмы. Это приводит к захвату мобильных анионов, локализованных вблизи данного слоя, и уменьшению проводимости, что видно из зависимости проводимости от избыточной концентрации фтора ($x+y$), показанной на рисунке 3.23. При $x = 0$; $y > 0$ слои $\text{Pb}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$ остаются без изменений, а замещение ограничено подрешеткой Sn^{2+} . При $x > 0$; $y > 0$ катионы Sb^{3+} попадают в слои, содержащие и Pb^{2+} и Sn^{2+} . Это приводит к более существенному уменьшению проводимости не только из-за кулоновского взаимодействия $\text{Sb}^{3+}\text{-F}^-$, но и ввиду входа дополнительных катионов со стереоактивной неподеленной электронной парой в проводящие слои $\text{Pb}^{2+}\text{-Sn}^{2+}$. Данные, экстраполированные к $x = 0$, $y = 0$, согласуются с литературными данными для флюоритовых фаз β - и β' - PbSnF_4 [37, 94, 117, 138, 175, 178, 211, 233, 245], и, следовательно, можно ожидать аналогичных результатов для флюоритоподобных структур в исследованных системах. Следует отметить, что исследуемые твердые растворы имеют высокую ионную проводимость ($\approx 10^{-4}$ См/см при 320 К и 10^{-2} См/см при 450 К), что находится в полном согласии с результатами ЯМР исследования, рассмотренного выше.

Резюмируя результаты проведенного исследования, можно сказать, что методами ЯМР ^{19}F и импеданса изучены ионная подвижность и электропроводность в твердых растворах с флюоритовой структурой, полученных твердофазным способом в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$. Установлено, что параметры спектров ЯМР ^{19}F , виды ионных движений во фторидной подрешетке и величина ионной проводимости определяются температурой и концентрацией фторидов, входящих в состав твердого раствора. Локальная подвижность во фторидной подрешетке твердого раствора возникает в диапазоне температур 170–200 К, а начальная температура этого процесса зависит от состава образца. В образцах с равным

содержанием дифторида свинца, чем выше содержание дифторида олова в образце, тем выше интенсивность динамических процессов в нем. Установлено, что основным видом ионной подвижности в твердых растворах выше 300 К является трансляционная диффузия ионов фтора, что обуславливает высокую ионную проводимость изученных образцов. На графиках Аррениусовых зависимостей проводимости имеется изгиб при 360–380 К, аналогично наблюдаемому в чистом PbSnF_4 . Это позволяет предположить, что флюоритовая фаза в изучаемых твердых растворах метастабильна и образована элементарными флюоритовыми блоками, типичными для структуры $\beta\text{-PbSnF}_4$. Введение ионов Sb^{3+} в структуру твердого раствора приводит к уменьшению проводимости из-за кулоновского захвата мобильных анионов фтора, расположенных между катионными слоями Sn^{2+} и Pb^{2+} во флюоритовых блоках. Удельная проводимость твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ при 420–450 К достигает значений $\sim 10^{-2}$ См/см, что позволяет рассматривать их в качестве основы для получения новых функциональных материалов с высокой ионной проводимостью.

ГЛАВА 4 Ионная подвижность и ионный транспорт в твердых растворах на основе дифторида свинца [240, 242, 246, 247]

4.1 Ионная подвижность в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$)

На рисунке 4.1 приведены спектры ЯМР ^{19}F при разных температурах для твердых растворов в системах $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$. Характер трансформации спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов в рассматриваемых тройных системах определяется природой щелочного катиона и температурой. В отличие от BiF_3 , в котором по данным ЯМР ^{19}F в области 290–420 К отсутствуют движения ионов F^- с частотами $\omega_c > \gamma\Delta\text{H}$ ($\approx 10^4$ Гц – жесткая решетка в терминах ЯМР [63]), в β -фазе дифторида свинца уже выше 370 К наблюдается диффузия ионов F^- [26] (рисунок 4.2). В твердом растворе $50\text{PbF}_2\text{-}50\text{BiF}_3$ локальные движения во фторидной подрешетке появляются при температуре выше 220 К (рисунок 4.3), а в интервале 300 – 320 К в диффузию вовлекается до 70% ионов фтора.

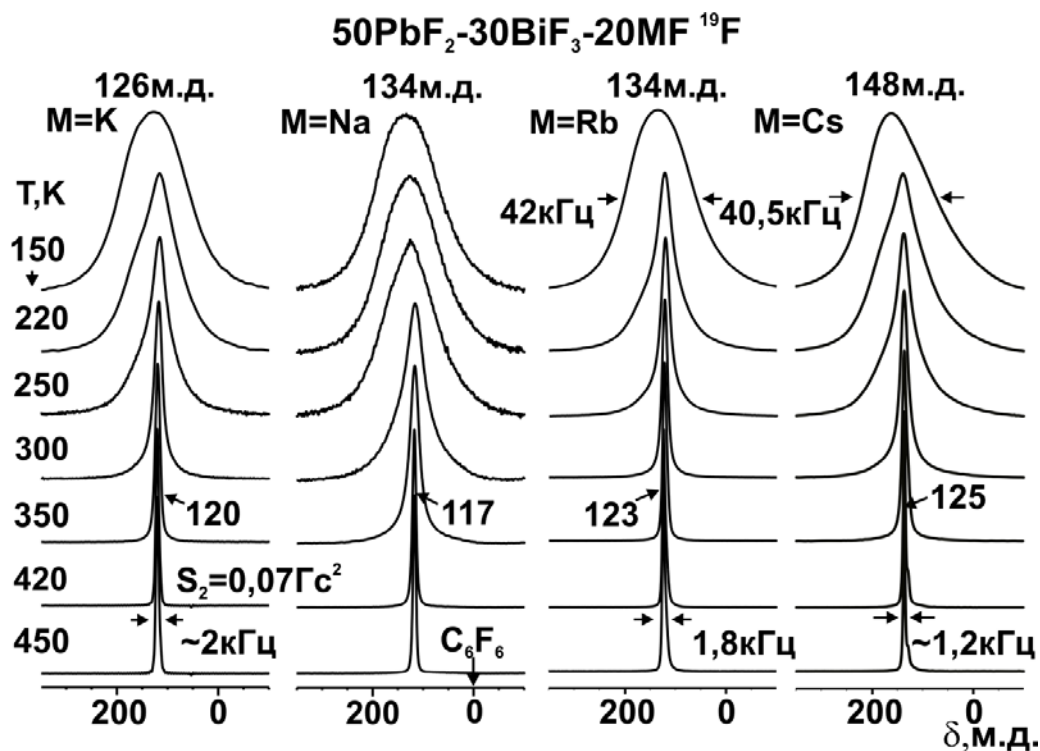


Рисунок 4.1 – Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$ при вариациях температуры

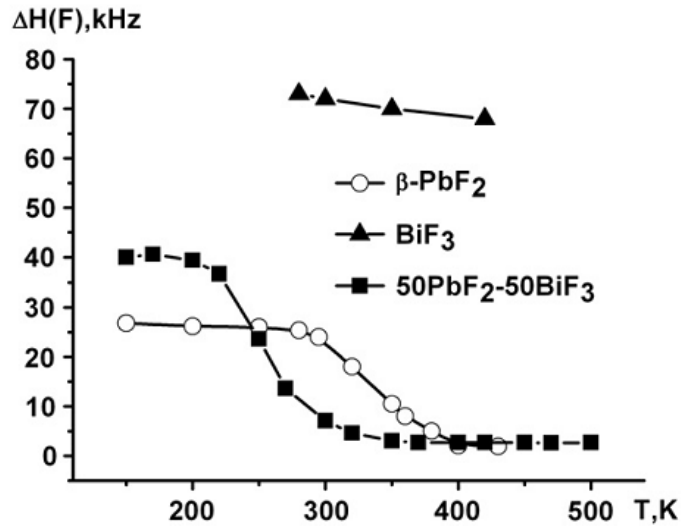


Рисунок 4.2 – Зависимость полуширины спектра ЯМР ^{19}F от температуры для BiF_3 , $\beta\text{-PbF}_2$ и твердого раствора $50\text{PbF}_2\text{-}50\text{BiF}_3$

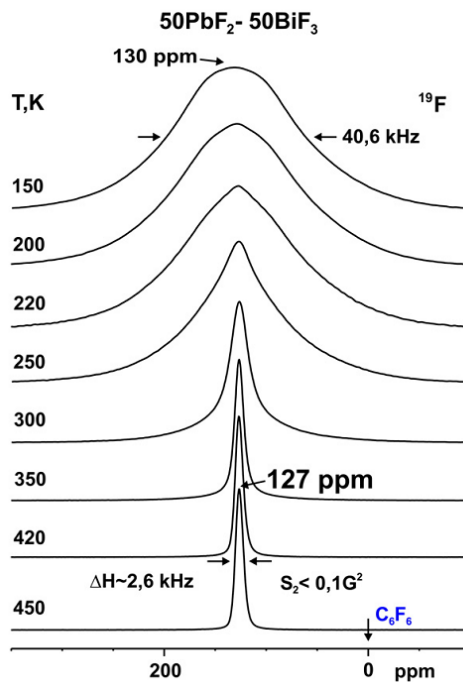


Рисунок 4.3 – Трансформация спектра ЯМР ^{19}F твердого раствора $50\text{PbF}_2\text{-}50\text{BiF}_3$ при вариациях температуры

Введение фторида щелочного металла в систему $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$ приводит к снижению E_a локальных движений во фторидной подсистеме в сравнении с $\beta\text{-PbF}_2$, о чем свидетельствует вид зависимости $\Delta H(F) = f(T)$ в спектрах ЯМР твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ (рисунок 4.4).

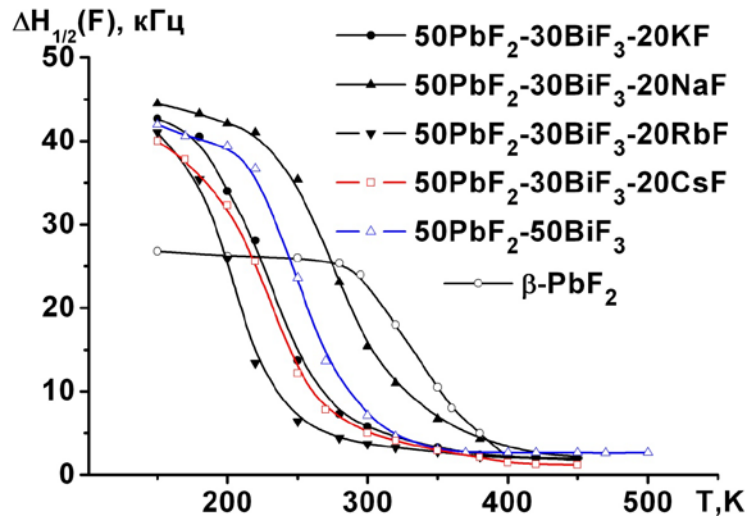


Рисунок 4.4 – Температурные зависимости ширины $\Delta H(F)$ спектров ЯМР ^{19}F $\beta\text{-PbF}_2$ и твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{-}50\text{BiF}_3$ и $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{MF}$

Для твердых растворов с флюоритовой структурой анизотропия хим. сдвига должна практически отсутствовать [63] и, следовательно, наблюдаемую асимметрию спектра ЯМР (рисунок 4.1) можно связать с присутствием различных структурных позиций ионов фтора в решетке. Действительно, спектры ЯМР ^{19}F для образцов в системах $\text{BiF}_3\text{-MF}$ и $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ при 150 К можно разложить, как минимум, на две компоненты p_1 и p_2 (рис 4.5), что указывает на наличие, по меньшей мере, двух различных позиций в анионной подрешетке. Аналогичная процедура, проделанная при деконволюции спектров ЯМР ^{19}F флюоритовых твердых растворов $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ при 175 К, позволила авторам [243] отнести полученные две компоненты к двум различным фторидным подрешеткам, образованным кубическими и кубооктаэдрическими кластерами.

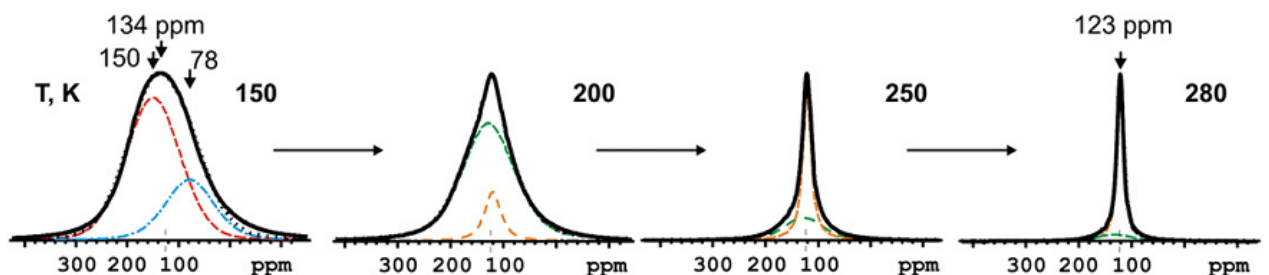


Рисунок 4.5 – Деконволюция на компоненты спектра ЯМР ^{19}F образца $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{RbF}$ при различных температурах

4.1.1 Ионная подвижность в твердом растворе $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{KF}$ (I) по данным ЯМР ^{19}F

Экспериментальный спектр [247] образца I при 150 К можно разложить на две гауссовы компоненты p_1 и p_2 с ХС ≈ 157 и 92 м.д. (рисунок 4.6). Наблюдаемые изменения формы спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора I в области температур 150–300 К вызваны появлением высокоподвижных ионов фтора (им отвечает узкая компонента p_m с ХС ≈ 118 м.д.), число которых растет по мере увеличения температуры. Из соотношения площадей компонент в спектре ЯМР следует, что при 300 К число высокоподвижных ионов фтора составляет около 95 %. Нагревание образца до 400–450 К приводит к сужению спектра ЯМР и новой его трансформации. Форму спектра при 450 К можно описать слабо разрешенной «односкатной палаткой» (с небольшой примесью лоренцевой функции), характерной для ядер, обладающих аксиально-симметричным ТМЭ. В результате симуляции спектра ЯМР ^{19}F образца I при 450 К определены параметры компонент этого тензора: $\delta_{11} = \delta_{22} = 121.1$, $\delta_{33} = 114.75$ и $\delta_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) = 119$ м.д. Наблюдаемые значения ΔH и второго момента $S_2(\text{F})$ (≈ 2 кГц и ≈ 0.05 Гс² соответственно) свидетельствуют о доминирующей роли трансляционной диффузии во фторидной подрешетке твердого раствора $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{KF}$ при температурах выше 400 К. Подтверждением этому является наличие высокой проводимости в этом образце ($\sigma \approx 5 \times 10^{-4}$ См/см при 450 К [241]).

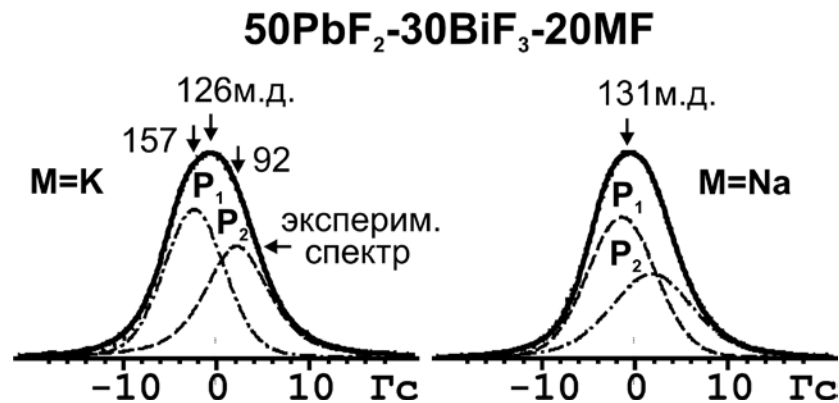


Рисунок 4.6 – Декомпозиция экспериментальных спектров твердых растворов $50\text{PbF}_2 - 30\text{BaF}_3 - 20\text{K}(\text{Na})\text{F}$ на компоненты: $T=150$ К

4.1.2 Ионная подвижность в твердом растворе $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF}$ (II) по данным ЯМР ^{19}F

Спектры ЯМР ^{19}F твердого раствора состава $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF}$ в области температур 150–230 К состоят из одиночной слегка асимметричной линии с $\Delta\text{H} \approx 41.5\text{--}38$ кГц (рисунок 4.1). Из характера температурной зависимости ΔH спектров ЯМР (рисунок 4.7) следует, что в этой области температур фторидную подрешетку образца II можно считать жесткой.

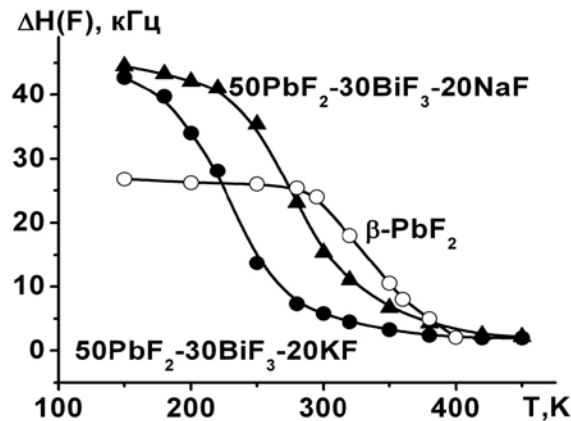


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости полуширины спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов I и II

С учетом сказанного выше при анализе спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора I спектр ЯМР образца II при 150 К также можно представить в виде двух компонент p_1 и p_2 с хим. сдвигами ≈ 151 и 106 м.д. (рисунок 4.6), свидетельствующих о существовании, по меньшей мере, двух различных позиций ионов фтора в решетке. С повышением температуры (230→300 К) наблюдается трансформация спектра ЯМР, связанная с его сужением до 22.5 кГц и регистрацией выше 245 К новой узкой компоненты с ХС ≈ 122 м.д., появление которой вызвано активацией локальных движений ионов во фторидной подрешетке. Число высококомобильных ионов фтора растет по мере увеличения температуры, и трехкомпонентный характер спектра ЯМР выше 300 К условно трансформируется в двухкомпонентный, который сохраняется вплоть до 350 К. При этой температуре отношение интегральных

интенсивностей узкой и широкой компонент (числа подвижных и «неподвижных» ионов фтора) составляет $\approx 86:14$. При 390 К спектр ЯМР состоит из практически лоренцевой линии с $\Delta H \approx 5.3$ кГц и хим. сдвигом ≈ 121 м.д. Нагревание образца до 450 К приводит к сужению резонансной линии до 2.5 кГц, уменьшению $S_2(F)$ до ≈ 0.1 Гс² и некоторой ее трансформации. Выше 440 К форму спектра можно описать суперпозицией слабо разрешенной «односкатной палатки», характерной для аксиально-симметричного тензора с параметрами $\delta_{11} = 123.8$, $\delta_{22} = \delta_{33} = 118$ и $\delta_{iso} = 119.9$ м.д., и лоренцевой функции. Отметим, что поскольку форма спектров ЯМР ¹⁹F образцов **I** и **II** при 450 К описывается разными «односкатными палатками», то и параметры тензоров будут различными. Аналогичная ситуация имеет место, например, для аксиально-симметричных тензоров, описывающих спектры ЯМР ¹⁹F поликристаллов M_2AF_6 с неискаженными октаэдрами AF_6 [7]: при максимальном экранировании вдоль связи A–F имеем палатку с $\sigma_{11} = \sigma_{22}$, при минимальном экранировании – палатку с $\sigma_{22} = \sigma_{33}$. Наблюдаемые значения ΔH и $S_2(F)$ свидетельствуют о наличии диффузии во фторидной подрешетке твердого раствора $50PbF_2-30BiF_3-20NaF$ при температурах выше 400 К.

Спектры ЯМР ²³Na (спин ядра $I = 3/2$) твердого раствора $50PbF_2-30BiF_3-20NaF$ в области температур 150–420 К состоят из одиночной бесструктурной линии, ширина которой определяется межъядерными взаимодействиями магнитных ядер и температурой. Отсутствие сателлитов, по-видимому, связано с типом кристаллической решетки: для кубической решетки компоненты тензора градиента электрического поля на ядрах ²³Na равны нулю [63]. Аналогичный эффект наблюдается и в спектрах ЯМР ²³Na фторида натрия, но при этом параметры спектров ЯМР этого соединения и рассматриваемого твердого раствора различны (χ_s , ΔH равны 23, 7.3 и –14 м.д. и 4.0 кГц соответственно; $T = 300$ К), что может свидетельствовать об отсутствии непрореагировавшего фторида натрия в составе образца. При повышении температуры от 150 до 420 К наблюдается сужение резонансной

линии (от ≈ 6.5 до 1.5 кГц), которое может быть вызвано как усреднением диполь-дипольных взаимодействий между ядрами натрия и фтора вследствие появления локальных движений во фторидной подсистеме твердого раствора, так и появлением (учитывая данные [248]) в решетке высокоподвижных ионов натрия. Косвенным доказательством существования последних может служить тот факт, что ширина спектра ЯМР ^{23}Na , полученная при использовании методики спиновой развязки по фтору [63], устраняющей дипольные взаимодействия Na-F , больше, чем регистрируемая $\Delta\text{H}(\text{Na})$ в образце **II** при 420 К. В общем случае сужение линии начинается, когда частота прыжков (ν_c) ионов натрия из одной структурной позиции в другую становится соизмеримой с шириной линии для жесткой решетки. С повышением температуры ν_c растет (если имеется подвижность ионов Na^+), а $\Delta\text{H}(\text{Na})$ уменьшается, что и наблюдается в нашем случае. Таким образом, учитывая наличие диффузии в натриевой подрешетке можно предположить, что ионы натрия также могут участвовать в ионном транспорте.

Наличие диффузии ионов в кристаллической решетке позволяет предположить, что твердый раствор состава $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF}$ должен иметь высокую ионную проводимость.

4.1.3 Ионная подвижность в твердых растворах $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{Rb}(\text{Cs})\text{F}$ по данным ЯМР ^{19}F

Отсутствие плато на температурных зависимостях полуширины (второго момента) спектров ЯМР ^{19}F образцов твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{Rb}(\text{Cs})\text{F}$ (**III**, **IV**) в диапазоне $200\text{-}150$ К (рисунок 4.4) свидетельствует, что жесткая решетка во фторидной подсистеме реализуется ниже 150 К. С ростом температуры ($180\text{-}300$ К) наблюдается трансформация спектра ЯМР, связанная с изменением формы резонансной линии, что обусловлено переходом к локальным движениям во фторидной подрешетке (частота скачков ν_c становится соизмеримой с шириной резонансной линии ΔH). При этом в переходной области спектр ЯМР состоит как минимум из

трех линий – двух широких и узкой p_m , которая локализована между компонентами p_1 и p_2 (рисунок 4.5). Одновременное присутствие в спектрах ЯМР трех компонент с разными ХС свидетельствует о динамической неоднородности фторидной подрешетки, т.е. сужение спектра ЯМР начинается для разных ядер при разных температурах. Оценка энергии активации локальных движений ионов во фторидной подрешетке E_a для образца **III** составляет ≈ 0.24 эВ. Трехкомпонентный характер спектра ЯМР ^{19}F сохраняется вплоть до ~ 290 К. Выше 300 К спектр ЯМР ^{19}F твердого раствора $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{RbF}$ трансформируется в одиночную лоренцевую линию, параметры которой ($\Delta H_{1/2} \approx 2.0$ кГц, $S_2 \leq 0.2$ Гс², $T = 400$ К) свидетельствуют о доминирующей роли диффузии во фторидной подрешетке.

Аналогичная трансформация формы спектров ЯМР ^{19}F наблюдается в спектрах ЯМР твердых растворов с катионом цезия. Появление узкой компоненты в спектрах ЯМР твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ (**IV**) и $50\text{PbF}_2\text{--}25\text{BiF}_3\text{--}25\text{CsF}$ (**V**) происходит в области 220–200 К, и трехкомпонентный характер спектров сохраняется практически до 320–350 К. Оценка энергии активации локальной подвижности ионов фтора в твердых растворах **IV** и **V** равна 0.30 и 0.34 эВ соответственно. Выше 390 К спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{CsF}$ и $50\text{PbF}_2\text{--}25\text{BiF}_3\text{--}25\text{CsF}$ трансформируются в одиночную лоренцевую линию с шириной ≈ 1.1 и 1.4 кГц соответственно и вторым моментом 0.35 – 0.15 Гс² при 450 К. Наблюдаемые параметры спектров ЯМР ^{19}F при температурах выше 400 К свидетельствуют о главенствующей роли диффузии во фторидной подрешетке рассматриваемых твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{--}\text{BiF}_3\text{--}\text{CsF}$. Подтверждением этому могут служить данные по проводимости в этих образцах. В частности, удельная проводимость образца $66\text{PbF}_2\text{--}17\text{BiF}_3\text{--}17\text{CsF}$ равна $\approx 1.3 \times 10^{-3}$ См/см при 450 К [241].

Температура, при которой появляется узкая компонента в спектрах ЯМР ^{19}F твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{--}(50-x)\text{BiF}_3\text{--}x\text{MF}$, определяется природой

щелочного катиона и его концентрацией в образце. Так, например, узкая компонента в спектре ЯМР ^{19}F образца **III** (ХС = 122 м.д.) появляется при температуре 180 К, тогда как в случае образца **IV** – выше 195 К (ХС = 127 м.д.). Стоит отметить, что для образца **II** узкая линия в спектре регистрируется при 245 К, в то время как для образца **I** – выше 210 К. Принимая во внимание, что сужение спектров и появление узкой компоненты наблюдается в одной температурной области, причины неоднородности должны быть отнесены к распределению частоты скачков в ансамбле частиц (фтор-ионов). Очевидно, что регистрация узкой компоненты обусловлена появлением высокоподвижных ионов фтора в анионной подрешетке твердых растворов. Оценка энергии активации локальных движений в твердых растворах в ряду образцов **II**→**I**→**III**→**IV** дает значения в 0.40, 0.34, 0.29 и 0.32 эВ соответственно. Концентрация подвижных анионов зависит от состава и увеличивается с ростом температуры. Результат расчета концентраций подвижных и неподвижных (в терминах ЯМР) ионов фтора во фторидной подрешетке образцов **III** и **IV** для разных температур по данным деконволюции спектра (рис 4.5) показаны на рисунке 4.8.

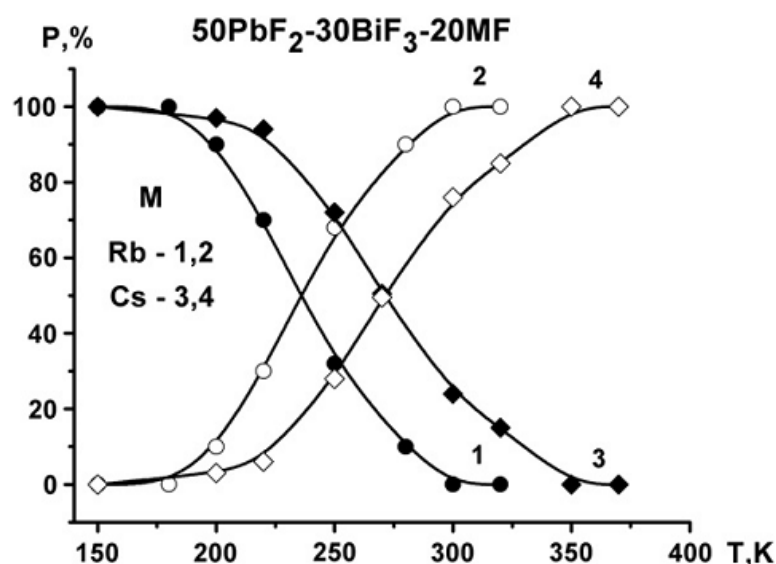


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости концентрации (P, %) подвижных (2, 4) и неподвижных (1, 3) ионов фтора в твердых растворах **III** (1, 2) и **IV** (3, 4)

Одновременно с перераспределением интегральных интенсивностей компонент, относящихся к подвижным и неподвижным фтор-ионам, наблюдается их сужение при повышении температуры, обусловленное усреднением диполь-дипольных взаимодействий ввиду интенсивных движений резонирующих ядер. При 100% диффузии в анионной подсистеме диполь-дипольные взаимодействия (основная причина уширения линий спектров ЯМР диамагнитных соединений) практически полностью усредняются, и ширина линии спектра ЯМР определяется природой ионов в образце, неоднородностью магнитного поля и т.д. [63, 211], а второй момент спектра ЯМР стремится к нулю.

При 400 К спектры ЯМР образцов **III** и **IV** состоят практически полностью из лоренцевой линии с $\Delta H = 2.0$ и 1.3 кГц соответственно. Дальнейшее нагревание приводит к еще большему сужению линии и её трансформации (рисунок 4.1), природа которой зависит от состава образцов. В частности, для образцов **I** и **II** вид спектра может быть описан формой односкатной палатки с небольшой примесью лоренцевой линии (см. выше). Для образцов **III** и **IV** их спектр ЯМР ^{19}F в температурном диапазоне 400 – 450 К представлен в виде узкой практически симметричной линии с $X_C = 123 - 125$ м.д., второй момент которой не более 0.15 Гс^2 .

Следует отметить, что спектры ЯМР ^{19}F твердого раствора $50\text{PbF}_2-30\text{BiF}_3-20\text{RbF}$ и твердых растворов в системе $\text{PbF}_2-\text{BiF}_3-\text{CsF}$ содержат при температуре выше 370 К дополнительную узкую линию ($\Delta H < 3$ кГц) с $X_C = 117-120$ м.д., которую можно наблюдать благодаря значительному сужению основной линии спектра ЯМР. Занимаемая ею площадь не превышает 3 – 20 % от общей площади спектра и зависит от условий синтеза твердых растворов. Сходный эффект был обнаружен ранее в спектрах ЯМР ^{19}F твердого раствора $50\text{PbF}_2-25\text{BiF}_3-25\text{KF}$, который был объяснен формированием в образце небольшого количества второй фазы состава $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ ($x = 0.45-0.5$ мол. %) в составе образца [241]. Принимая во внимание ширину и интенсивность примесного сигнала, а также данные

порошковой рентгеновской дифракции, можно исключить присутствие непрореагировавших фторидов свинца, висмута и щелочного металла в образце. Однако объяснить эту особенность спектра ЯМР данных образцов нам не удалось.

Обобщая результаты исследования характера ионной подвижности в твердых растворах с флюоритовой структурой в системах $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--MF}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$), можно резюмировать, что введение в систему $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3$ фторидов калия, рубидия и цезия приводит к уменьшению энергии активации локальных движений и диффузии во фторидной подрешетке образца. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов в диапазоне температур 150–450 К связана с изменением вида ионной подвижности во фторидной подрешетке при вариациях температуры: жесткая решетка \rightarrow локальные движения \rightarrow трансляционная диффузия ионов фтора. Интервал температур, в котором реализуется тот или иной вид ионных движений в твердом растворе при постоянной концентрации дифторида свинца, определяется природой и концентрацией щелочного катиона, вводимого в его состав. Более низкий диапазон температур активации локальных движений во фторидной подсистеме, характерен для твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{MF}$ ($M = \text{K, Rb, Cs}$), что может быть связано с менее прочными связями F–K, F–Rb, F–Cs по сравнению с F–Na и «разрыхлением» кристаллической решетки при введении в ее состав крупных катионов. По данным ДСК при нагревании исследованных твердых растворов в них наблюдаются только размытые фазовые переходы, связанные с разупорядочением фторидной подрешетки.

4.1.4 Ионная проводимость твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{Na(K)F}$ по данным импедансной спектроскопии

Годографы комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$ образцов составов $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{KF}$ и $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{NaF}$ ($T = 298 \text{ K}$) представлены на рисунок 4.9. Видно, что в обоих случаях на годографах присутствует полуокружность в области высоких частот, характеризующая вклад

объемного импеданса образца, и низкочастотный электродный импеданс, который можно приближенно описать элементом постоянного угла $Z^* \approx Z_0 \omega^{-\alpha}$; параметр α изменяется в диапазоне $0.5 < \alpha < 0.9$ в зависимости от состава образца и температуры. По значениям сопротивления R , соответствующего диаметру полуокружности, была рассчитана удельная электрическая проводимость образца $\sigma = 1/R \cdot (S/l)$, где S и l – площадь электрода и толщина образца соответственно.

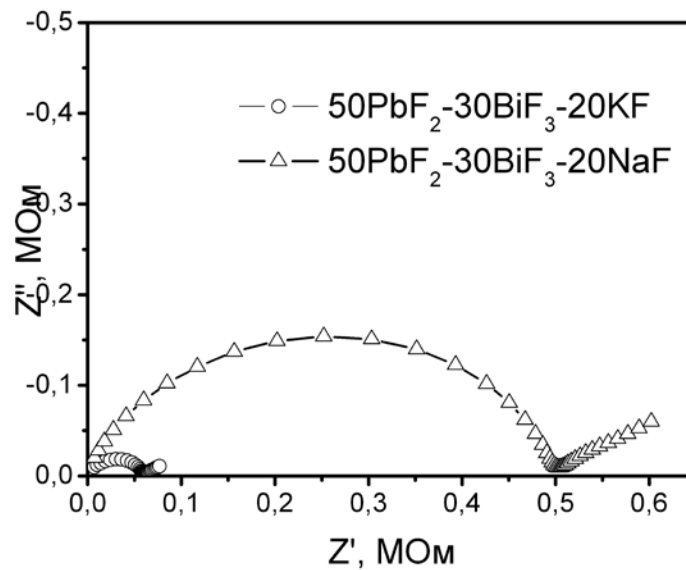


Рисунок 4.9 – Годографы комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$ для образцов $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{KF}$ и $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF}$, $T = 298 \text{ K}$

На рисунок 4.10 представлены температурные зависимости проводимости исследованных твердых растворов, которые описываются уравнениями Аррениуса $\sigma T = A \exp(-E_a/kT)$; параметры $\lg(A)$ и E_a равны 5.28 ± 0.04 и 0.50 ± 0.03 эВ для образца $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{KF}$ и 3.28 ± 0.03 и 0.43 ± 0.02 эВ для образца $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-NaF}$. Анализ температурных зависимостей проводимости (рисунок 4.10) показывает, что величина удельной проводимости σ в натриевом образце при 450 К равна $\approx 7 \times 10^{-5}$ См/см, что несколько ниже проводимости твердого раствора $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{KF}$ при тех же условиях [241].

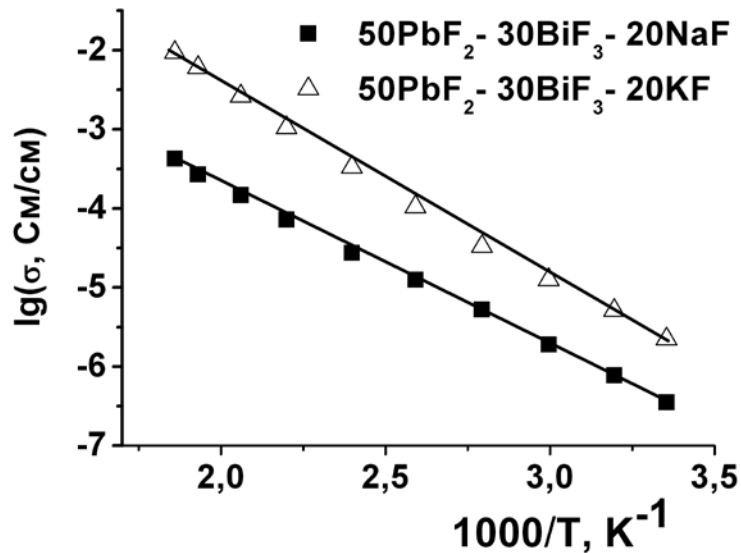


Рисунок 4.10 – Температурные зависимости удельной проводимости исследованных твердых растворов

Это может быть вызвано уменьшением числа высококомобильных ионов фтора в твердом растворе **II** по сравнению с **I** вследствие проявления эффекта «связывания» части ионов фтора ионами натрия [249, 250]. И, тем не менее, при температурах выше 500 К в твердом растворе 50PbF₂–30BiF₃–20NaF наблюдается достаточно высокая ионная проводимость (> 10⁻⁴ См/см выше 530 К – рисунок 4.10).

4.1.5 Ионная проводимость твердых растворов в системах PbF₂–BiF₃–Rb(Cs)F по данным импедансной спектроскопии

Значения проводимости для твердых растворов 50PbF₂–30BiF₃–20MF (M=Rb, Cs) выше, чем для образца 50PbF₂–25BiF₃–25CsF. Данное явление можно объяснить отсутствием дополнительных дефектов в последнем, т.к. эффективный заряд катионной пары Bi³⁺ – M⁺ равен Pb²⁺. Таким образом, при эквимольном соотношении BiF₃ и MF анионная подрешетка должна оставаться неизменной. В обратном случае для компенсации избыточного положительного заряда можно ожидать формирование 10% междуузельных анионов фтора. При этом для образца, допированного фторидом рубидия, значения ионной проводимости превосходят значения для образца, допированного цезием. По-видимому, размеры катиона Rb⁺ (0.149 нм)

являются оптимальными для компенсации незначительных структурных искажений, возникающих вследствие внедрения несколько меньшего по размеру катиона Bi^{3+} (0.120 нм) в подрешетку, сформированную катионами Pb^{2+} (0.126 нм), что сохраняет основные каналы проводимости недеформированными.

Сравнение данных по проводимости твердых растворов в тройных системах $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--KF}$ и $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--CsF}$ с результатами для твердых растворов $(1-y)\text{PbF}_2\text{--yBiF}_3$, приведенных в [96, 251], показывает, что:

- проводимость исследуемых образцов превышает соответствующие значения для твердого раствора $50\text{PbF}_2\text{--}50\text{BiF}_3$ (рисунок 4.11), т.е. введение катионов щелочных металлов уменьшает эффект захвата катионами висмута основных переносчиков заряда – ионов фтора в решетке флюоритовых твердых растворов;

- проводимость твердых растворов с одинаковым содержанием дифторида свинца в составе образца определяется природой и концентрацией щелочного катиона. Так, для твердых растворов с эквимольным содержанием KF (CsF) и BiF_3 [$50\text{PbF}_2\text{--}25\text{BiF}_3\text{--}25\text{K}(\text{Cs})\text{F}$] она сравнима с проводимостью чистого PbF_2 , что может быть объяснено отсутствием дополнительных междуузельных фторид-анионов в структуре образца. Напротив, твердые растворы $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{K}(\text{Cs})\text{F}$ демонстрируют более высокую проводимость, поскольку в соответствии с их формулой $\text{Pb}_{0,5}\text{Bi}_{0,30}\text{K}_{0,20}\text{F}_{2,10}$, $\text{Pb}_{0,5}\text{Bi}_{0,30}\text{Cs}_{0,20}\text{F}_{2,10}$, они содержат в своей структуре междуузельные анионы, что приводит к увеличению ионной проводимости;

- проводимость рассмотренных твердых растворов напрямую зависит от концентрации в их составе PbF_2 : электропроводность образца с высоким содержанием дифторида свинца ($66\text{PbF}_2\text{--}17\text{BiF}_3\text{--}17\text{CsF}$) выше, чем в твердых растворах $50\text{PbF}_2\text{--}(50-x)\text{BiF}_3\text{--}xCsF$.

Проводимость образцов в системе $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3\text{--CsF}$ в зависимости от состава превышает $10^{-4} \div 10^{-3}$ См/см при 500 К, а твердых растворов $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{KF}$ и $50\text{PbF}_2\text{--}30\text{BiF}_3\text{--}20\text{RbF}$ – превышает 10^{-2} См/см (рисунок 4.10,

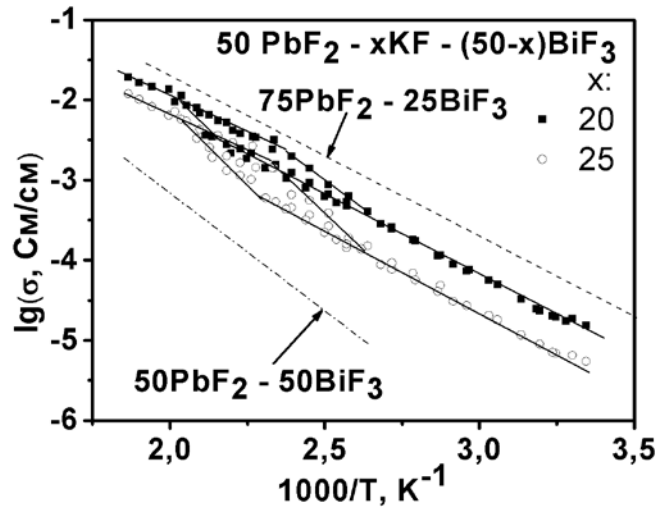


Рисунок 4.11 – Температурные зависимости проводимости твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$ (данные [96, 199]) и $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-KF}$

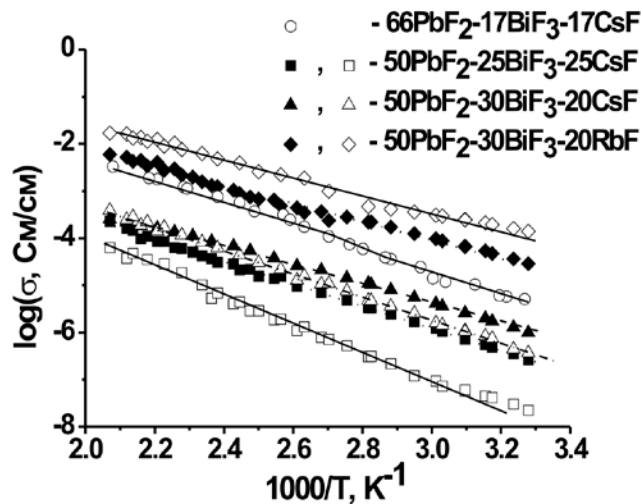


Рисунок 4.12 - Температурная зависимость проводимости изученных твердых растворов. Заполненные и пустые символы соответствуют данным, полученным для спрессованных и расплавленных образцов соответственно

4.12). Такие значения проводимости позволяют рассматривать твердые растворы в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$) в качестве перспективной основы при создании функциональных материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью.

Результаты исследований электрофизических свойств образцов в системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$) показывают, что получены новые твердые растворы с высокой ионной проводимостью, величина которой

определяется природой и концентрацией фторидов, формирующих состав данного образца. По данным анализа температурных зависимостей проводимости в изученных твердых растворах величина удельной проводимости σ в образце $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{NaF}$ несколько ниже проводимости твердых растворов с другими щелочными катионами аналогичных составов при тех же условиях. Это может быть вызвано уменьшением числа высокоподвижных ионов фтора в этом образце по сравнению с другими твердыми растворами $50\text{PbF}_2\text{-}30\text{BiF}_3\text{-}20\text{K}(\text{Rb}, \text{Cs})\text{F}$ вследствие проявления эффекта «связывания» части ионов фтора ионами натрия [250]. Твердый раствор, содержащий фторид рубидия, имеет более высокую проводимость (рисунок 4.12), чем его цезиевый или калиевый аналог. Это можно объяснить оптимальным размером канала проводимости в твердом растворе, содержащем катионы Rb^+ .

Коротко резюмировать результаты, приведенные в Главах 3 и 4, можно сравнительной таблицей ионной проводимости характерной для некоторых фторид-ионных ТЭЛ из литературных данных и полученных нами (таблица 4.1). Как видно, исследованные образцы демонстрируют весьма достойные электрофизические свойства на фоне исходных фторидов свинца и олова и ряда двойных систем с их участием, что расширяет класс СИП, перспективных для конструирования различных электрохимических устройств. Значения для твердого раствора $\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{F}_{2,9}$ в таблице 4.1 приведены для сравнения.

Таблица 4.1 – Параметры ионной проводимости некоторых соединений и твердых растворов во фторидных системах содержащих ионы Pb^{2+} и Sn^{2+}

Образец	T, К	σ , См/см	Источник
$\beta\text{-PbF}_2$	500	2.6×10^{-4}	[252]
SnF_2	465	5.6×10^{-5}	[253]
SbF_3	440	1.3×10^{-7}	[254]
$\text{Pb}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{F}_2$	473	1.0×10^{-3}	[86]
$\text{Pb}_{0,9}\text{In}_{0,1}\text{F}_{2,1}$	473	7.6×10^{-3}	[86]
$\text{Pb}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{F}_{2,1}$	473	5.0×10^{-3}	[86]
RbSn_2F_5	450	8.0×10^{-3}	[3]
$\beta\text{-BaSnF}_4$	423	7.0×10^{-2}	[3]
RbBiF_4	373	5.0×10^{-3}	[255]
$2\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$	420	4.5×10^{-2}	Настоящая работа
PbSnF_4	450	4.0×10^{-2}	Настоящая работа
$90\text{PbSnF}_4\text{-}10\text{LiF}$	450	6.5×10^{-2}	Настоящая работа
$90\text{PbSnF}_4\text{-}10\text{CaF}_2$	453	1.2×10^{-2}	Настоящая работа
$\text{Pb}_{0,5}\text{Sn}_{0,45}\text{Sb}_{0,5}\text{F}_{2,05}$	400	1.3×10^{-2}	Настоящая работа
$\text{Rb}_{0,2}\text{Pb}_{0,5}\text{Bi}_{0,3}\text{F}_{2,1}$	483	1.9×10^{-2}	Настоящая работа
$\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{F}_{2,9}$ (в виде пленки)	443	8.8×10^{-5}	[256]

Заключение

1. Рассмотрены подходы к получению материалов с высокой ионной подвижностью и проводимостью, перспективных в качестве твердых электролитов (ТЭЛ) для электрохимических устройств. Методами ЯМР, ДСК, РФА и импеданса исследованы твердые растворы со структурой флюорита в системах $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$, $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$), фазы и композиты около точки эвтектики в системе $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$, твердые растворы состава $\text{PbSnF}_{4-x}\text{MF}$, ($M = \text{Li, Na, K, } x = 5\text{-}15\%$), $\text{PbSnF}_{4-x}\text{CaF}_2$ ($x = 2.5\text{-}10\%$). Установлена и уточнена роль состава и строения исследованных твердых растворов и композитов, природы и концентрации катионов допирующих фторидов на характер, механизмы развития динамических процессов и активационные параметры ионной подвижности и проводимости ТЭЛ. Большая часть исследованных объектов получена впервые, величина ионной электропроводности некоторых из них достигает $10^{-4} - 10^{-2}$ См/см.

2. При исследовании термодинамических равновесий в системе $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$, содержащей от 100 до 50 мол.% дифторида свинца, установлено, что упорядочение структуры твердых растворов носит прерывистый характер с возможным существованием областей гомогенности на основе упорядоченных фаз. На основании данных ЯМР впервые определены виды ионной подвижности в эвтектических композитах в данной системе при вариациях температуры, изучено влияние термической обработки на фазовый состав и характер ионных движений.

3. Установлено влияние условий синтеза кристаллических фаз и твердых растворов различного состава на их ионную проводимость. Показано, что уменьшение величины ионной проводимости в твердых растворах, синтезированных твердофазным способом в системе $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$,

при увеличении времени помола образца, может быть обусловлено как разложением образца, так и ростом поверхностного сопротивления из-за увеличения удельной поверхности образца.

4. Установлено, что введение в бинарную систему $\text{PbF}_2\text{--BiF}_3$ фторидов калия, рубидия и цезия приводит к образованию твердых растворов с более низкой энергией активации перехода от «жесткой» решетки к локальным движениям и диффузии во фторидной подрешетке. Согласно данным ЯМР характер изменения фтор-ионной подвижности в диапазоне температур 150–450 К, включающий стадии жесткой решетки, локальных движений и диффузии ионов фтора, практически не зависит от природы допанта. Предположено, что более высокая ионная проводимость среди твердых растворов в изученных системах, характерная для образцов, содержащих фторид рубидия ($>10^{-2}$ См/см при 483 К), обусловлена оптимальным размером канала проводимости.

5. Установлены факторы, определяющие величину проводимости и характер ионной подвижности во впервые полученных кристаллических фазах PbSnF_4 , допированного фторидами щелочных металлов. Показано, что оптимальным допантом с точки зрения достижения высокой проводимости в образцах $\text{PbSnF}_4\text{--}x\text{MF}$ ($x = 5\text{--}10\%$) является фторид лития, при определенных концентрациях которого ионы лития участвуют в переносе заряда.

6. Показано, что в разупорядоченных флюоритовых фазах твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$, впервые синтезированных механохимическим способом, трансляционная диффузия ионов фтора обеспечивает высокую проводимость, зависящую от концентрации и природы ионов Sn^{2+} и Sb^{3+} в образце. Установлено, что уменьшение проводимости твердого раствора при внедрении ионов Sb^{3+} в структуру PbSnF_4 происходит за счет кулоновского захвата высокоподвижных анионов

фтора, расположенных между катионными слоями Sn^{2+} и Pb^{2+} , участвующими в ионном транспорте. Высокая электропроводность твердых растворов в системах $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2\text{-SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ ($> 10^{-2}$ См/см, $T = 400 - 450$ К) указывает на их принадлежность к классу суперионных проводников.

7. Впервые установлено, что при допировании PbSnF_4 ионами кальция, последние, замещая близкие по размеру катионы Sn^{2+} , способствуют исключению ионов фтора, входящих в координацию Ca^{2+} , из диффузионного процесса. Одновременно с этим образуются вакансионные дефекты в окружении Sn^{2+} , что приводит при определенных концентрациях допанта к нелинейности концентрационной зависимости ионной проводимости. Высокая ионная проводимость кристаллических фаз в системе $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$ при комнатной температуре ($\sim 10^{-3}$ См/см) позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы для получения материалов с высокой проводимостью.

Список использованной литературы

1. Иванов–Шиц, А.К. Ионика твердого тела: в 2т., том 1 / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та. 2000. 616 с.
2. Иванов–Шиц, А.К. Ионика твердого тела: в 2т., том 2 / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та. 2010. 1000 с.
3. Сорокин, Н.И. Твердые электролиты на основе SnF_2 / Н. И. Сорокин // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 9. С. 1128–1136.
4. Мурин, И.В. Суперионные проводники. Аномально высокая ионная проводимость в неорганических фторидах / И. В. Мурин // Изв. СО АН СССР. Сер. химическая. 1984. № 1. С. 53–61.
5. Трновцова, В., Фторидные твердые электролиты / В. Трновцова, П. П. Федоров, И. Фурар // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 6. С. 668–678.
6. Сорокин, Н.И. Суперионные материалы на основе дифторида свинца / Н. И. Сорокин, П. П. Федоров, Б. П. Соколов // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 1. С. 5 – 16.
7. Кавун, В.Я. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III) / В.Я. Кавун, В.И. Сергиенко // Владивосток: Дальнаука. 2004. 298 с.
8. Gschwind, F. Fluoride ion batteries: Theoretical performance, safety, toxicity, and a combinational screening of new electrodes / F. Gschwind, G. Rodriguez-Garcia, D. J. S. Sandbeck, A. Gross, M. Weil, M. Fichtner, N. Hörmann // J. Fluor. Chem. 2016. V. 182. P. 76 – 90.
9. Konishi, H. Electrochemical properties of lead fluoride electrode in fluoride shuttle batteries / H. Konishi, T. Minato, T. Abe, Z. Ogumi // J. Electroanalytical Chem. 2018. V. 826. P. 60 – 64.
10. Reddy, M.A. Batteries based on fluoride shuttle / M. A. Reddy, M Fichtner // Journal of Materials Chemistry. 2011. V. 21. P. 17059 – 17062.

11. Fawey, M.H. First results from in situ transmission electron microscopy studies of all-solid-state fluoride ion batteries / M. H. Fawey, V. S. K. Chakravadhanula, A. M. Reddy, C. Rongeat, H. Hahn, M. Fichtner, C. Kubel // *J. Power Sources*. 2020. V. 466. P. 2 – 7.
12. Nowroozi, M.A. Fluoride ion batteries – past, present, and future // M. A. Nowroozi, I. Mohammad, P. Molaniyan, K. Wissel, A. M. Reddy, O. Clemens // *J. Mat. Chem. A*. 2021. V. 9. P. 5960 – 6012.
13. Duvell, A. Ionic conductivity and structure of $M_{1-x}Pb_xF_2$ (M – Ca, Sr, Ba) solid solutions prepared by ball milling / A.Duvell // *J. Chem. Soc. Dalton Transactions*. 2019. V. 48. Iss. 3. P. 859 – 871.
14. Fujisaki, F. Mechanical synthesis and structural properties of the fast fluoride-ion conductor $PbSnF_4$ / F. Fujisaki, K. Mori, M. Yonemura, Y. Ishikawa, T. Kamiyama, T. Otomo, E. Matsubara, T. Fukunaga // *J. Solid State Chem*. 2017. V. 253. P. 287 – 293.
15. Pogorenko, Yu.V. Conductivity of aliovalent substitution solid solutions $Pb_{1-x}R_xSnF_{4+x}$ (R = Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd) with β - $PbSnF_4$ structure / Yu. V. Pogorenko, R. M. Pshenychnyi, A. O. Omelchuk, V. V. Trachevskiy // *Solid State Ionics*. 2019. V. 338. P. 80 – 86.
16. Podgorbunsky, A.B. Effect of aliovalent dopants on the electrophysical properties of mechanochemically synthesized KSn_2F_5 / A. B. Podgorbunsky, T. I. Usoltseva, E. B. Merkulov, S. V. Gnedenkoy, S. L. Sinebryukhov // *Solid State Phenomena*. 2016. V. 245. P. 166 – 171.
17. Slobodyuk, A. B. Ionic mobility of $Li_xK_{1-x}Sn_2F_5$ (x = 0 – 0.15) solid solutions obtained by mechanochemical synthesis / A. B. Slobodyuk, T. I. Usoltseva, M. M. Polyantsev, V. Ya. Kavun // *Ionics*. 2019. V. 24. P. 1481 – 1486.
18. Uno, M. Synthesis and evaluation of $Pb_{1-x}Sn_xF_2$ by mechanical milling / M. Uno, M. Onitsuka, Y. Ito, S. Yoshikado // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 2493 – 2498.

19. Rongeat, C. Nanostructured fluorite-type fluorides as electrolytes for fluoride ion batteries / C. Rongeat, M.A. Reddy, R. Witter, M. Fichtner // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117 № 10. P. 4943 – 4950.
20. Fergus, J.W. The application of solid fluoride electrolytes in chemical sensors / J. W. Fergus // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1997. V. 42. № 2. P. 119 – 130.
21. Hagemuller, P. Inorganic solid fluorides / P. Hagemuller // Orlando: Academic Press, Inc. 1985. 629 p.
22. Patro, L.N. Fast fluoride ion conducting materials in solid state ionics: An overview / L. N. Patro, K. Hariharan // *Solid State Ionics*. 2013. Vol. 239. P. 41 – 49.
23. Reau, J. M. Characteristic properties of new solid electrolytes / J. M. Reau, J. Portier, A. Levasseur, G. Villeneuve, M. Pouchard // *Mat. Res. Bull.* 1978. V. 13. Iss. 12. P. 1415 – 1423.
24. Reau, J.M. Fast ionic conductivity of fluorine anions with fluorite -or tysonite-type structures / J. M. Reau, P. Hagemuller // *Rev. Inorg. Chem.* 1999. V. 19. № 1 – 2. P. 45–77.
25. Бучинская, И. И. Дифторид свинца и системы с его участием / И. И. Бучинская, П. П. Федоров // *Успехи химии*. 2004. Т. 73. № 4. С. 404 – 434.
26. Кавун, В.Я. Синтез, ионная подвижность и суперионная проводимость в твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_n$ (M – Li, Na, K, Rb, Cs, Zr) / В. Я. Кавун, А. Б. Слободюк, Е. А. Тарарако, Е. Ю. Михтеева, В. К. Гончарук, Н. Ф. Уваров, В. И. Сергиенко // *Неорган. материалы*. 2005. Т. 41. № . 11. С. 1388 – 1396.
27. Кавун, В.Я. Ионная подвижность и проводимость в $\beta\text{-PbF}_2$, легированном фторидами щелочноземельных элементов / В. Я. Кавун, А. Б. Слободюк, Е. Ю. Тарарако, В. К. Гончарук, Н. Ф. Уваров, В. И. Сергиенко // *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43 № 3. С. 352 – 361.

28. Hull, S. Superionic phases in the $(\text{PbF}_2)_{1-x} - (\text{MF})_x$, $M = \text{K, Rb, and Cs}$, systems / S. Hull, P. Berastegui // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. V. 11. Iss. 27. P. 5257 – 5272.
29. Ravez, J. Le système $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$. Étude comparative des systèmes $\text{PbF}_2\text{-TF}_3$ ($T = \text{Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In}$) / J. Ravez, M. Darriet // *J. Solid State Chem*. 1971. V. 3. Iss. 2. P. 234 – 237.
30. Laval, J. P Etude par diffractions X et neutronique en temps de vol de la solution solide de type fluorine excedentaire en anions $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0,18$) / J. P. Laval, C. Depierrefix, B. Frit, G. Roullet // *J. Solid State Chem*. 1984. V. 54. Iss. 2. P. 260 – 276.
31. Kavun, V.Ya. Transport properties of fluorite-type solid solutions KF-BiF_3 and $\text{PbF}_2\text{-MF-BiF}_3$ ($M=\text{K, Cs}$) studied by ^{19}F NMR and conductivity measurements / V. Ya. Kavun, N. F. Uvarov, A. S. Ulihin, A. B. Slobodyuk, R. M. Yaroshenko, V. K. Goncharuk // *Solid State Ionics*. 2012. V. 225. P. 645 – 648.
32. Kavun, V.Ya. Ion mobility and conductivity in fluorite-type solid solutions in the $\text{KF-MF}_2\text{-BiF}_3$ systems ($M = \text{Ba, Cd}$) according to ^{19}F NMR and conductivity data / V. Ya. Kavun, N. F. Uvarov, E. B. Merkulov, M. M. Polyantsev, A. S. Ulihin, V. K. Goncharuk, V. I Sergienko // *Solid State Ionics*. 2015. Vol. 274. P. 4 – 7.
33. Denes, G. Structure and ionic transport of PbSnF_4 superionic conductor / G. Denes, G. Milova, M. C. Madamba, M. Perfiliev // *Solid State Ionics*. 1996. V. 86 – 88. Pt. 1. P. 77 – 82.
34. Castiglione, M. The crystal structure of $\alpha\text{-PbSnF}_4$ and its anion diffusion mechanism / M. Castiglione, P. A. Madden, P. Berastegui, S. Hull // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2005. V. 17. Iss. 6. P. 845 – 861.
35. Ahmad, M.M. Ionic conduction and relaxation in some superionic fluoride ion conductors / M. M. Ahmad // *Defect and Diffusion Forum*. 2004. V. 229. P. 1 – 27.
36. Yamada, K. Two dimensional fluoride ion conductor RbSn_2F_5 studied by impedance spectroscopy and ^{19}F , ^{119}Sn and ^{87}Rb NMR / K. Yamada, M. M

- Ahmad, Y. Ogiso, T. Okuda, J. Chikami, G. Miehe, H. Ehrenberg, H. Fuess // *Eur. Phys. J. B.* 2004. V. 40. Iss. 2. P. 167 – 176.
37. Ahmad, M. M. Ionic conduction and relaxation in KSn_2F_5 fluoride ion conductor / M.M. Ahmad, K. Yamada, T. Okuda // *Physica B.* 2003. V. 339. Iss. 2. P. 94 – 100.
38. Вopilov, В.А. Диффузия фтора в твердых электролитах ASn_2F_5 / В. А. Вopilov, В. М. Бузник, С. В. Чернов, И. В. Мурын // *Журн. приклад. химии.* 1982. Т. 55. № 9. С. 1955–1960.
39. Battut, J. NMR study of fluorine and proton motion in the ionic conductor $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ / J. Battut, J. Dupuis, H. Robert, W. Granier // *Solid State Ionics.* 1983. V. 8. Iss. 1. P. 77–81.
40. Kanno, R. Ionic conductivity of tetragonal PbSnF_4 substituted by aliovalent cations Zr^{4+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} and Na^+ / R. Kanno, S. Nakamura, Y. Kawamoto // *Solid State Ionics.* 1992. V. 51. Iss. 1 – 2. P. 53 – 59.
41. Faraday, M. Experimental researches in electricity. Twelfth series / M. Faraday // *Philosophical Transactions of the Royal Society.* 1838. V. 128. P. 83 – 123.
42. Oberschmidt, J. Ionic conductivity, activation volumes, and high-pressure phase transitions in PbF_2 and SrCl_2 / J. Oberschmidt, D. Lazarus // *Physical Review B.* 1980. V. 21. № 7. P. 2952 – 2961.
43. Thangadurai, P. ^{207}Pb MAS NMR and conductivity identified anomalous phase transition in nanostructured PbF_2 / P. Thangadurai, S. Ramasamy, P. T. Manoharan // *Eur. Phys. J. B.* 2004. V. 37. P. 425 – 432.
44. Чеботин, В. Н. Электрохимия твердых электролитов / В.Н. Чеботин, М. В. Перфильев // М.: Химия. 1979. 311 с.
45. Goff, J. P. Neutron powder diffraction study of the fast-ion transition and specific heat anomaly in β -lead fluoride / J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, T. Hutchings // *J. Phys.: Condens. Matter.* 1991. V. 3. Iss. 21. P. 3667 – 3687.
46. Derrington, C.E. Anion conductivity and disorder in lead fluoride / C. E. Derrington, M. O’Keeffe // *Nature Physical Science.* 1973. V. 246. P. 44 – 46.

47. Koto, K. Anion disorder and ionic motions in lead fluoride (β -PbF₂) / K. Koto, H. Schulz, R. A. Huggins // *Solid State Ionics*. 1980. V. 1. Iss. 5. P. 355 – 365.
48. Chadwick, A. V. High-temperature transport in fluorites / A. V. Chadwick // *Solid State Ionics*. 1983. V. 8. Iss. 3. P. 209 – 220.
49. Dickens, M. H. Investigation of anion disorder in PbF₂ at high temperatures by neutron diffraction / M. H. Dickens, W. Hayes, M. T. Hutchings, C. Smith // *J. Phys. C.: Solid State Physics*. 1982. V. 15. Iss. 19. P. 4043 – 4060.
50. Hutchings, M. T. Investigation of thermally induced anion disorder in fluorites using neutron scattering techniques / M. T. Hutchings, K. Clausen, M. H. Dickens, W. Hayes, J. K. Kjems, P. G. Schnabel, C. Smith // *J. Phys. C.: Solid State Physics*. 1984. V. 17. Iss. 22. P. 3903 – 3940.
51. Walker, A.B. Computer simulation of ionic disorder in high-temperature PbF₂ / A. B. Walker, M. Dixon, M. J. Gillan // *J. Phys. C.: Solid State Physics*. 1982. V. 15. Iss. 19. P. 4061 – 4073.
52. Castiglione, M.J. Polarization effects in the simulation of lead (II) fluoride / M. J. Castiglione, M. Wilson, P. A. Madden // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. V. 11. Iss. 46. P. 9009 – 9024.
53. Zimmer, F. The conductivity anomaly in PbF₂: a numerical investigation by classical MD and MC simulations / F. Zimmer, P. Ballone, M. Parrinello, J. Maier // *Solid State Ionics*. 2000. V. 127. Iss. 3 – 4. P. 277 – 284.
54. Gillan, M.J. Disorder in superionic fluorites / M. J. Gillan, D. D. Richardson // *J. Phys. C.: Solid State Physics*. 1979. V. 12. Iss. 2. P. L61. – L65.
55. Hull, S. Superionics: crystal structures and conducting processes / S. Hull // *Reports on progress in physics*. 2004. V. 67. Iss. 7. P. 1233 – 1314.
56. Roberts, R. B. Thermal expansion of fluorites at high temperature / R. B. Roberts, G. K. White // *J. Phys. C.: Solid State Physics*. 1986. V. 19. Iss. 36. P. 7167 – 7172.
57. Schoonman, J. Ionic motion in β -PbF₂ / J. Schoonman, L. B. Ebert, C. H. Hsieh, R. A. Huggins // *J. Appl. Phys*. 1975. V. 46. Iss. 7. P. 2873–2876.

58. Mahajan, M. Motional narrowing of ^{19}F nuclear magnetic resonance in lead fluoride / M. Mahajan, B. D. Nageswara Rao // *Chem. Phys.Lett.* 1971. V. 10. Iss. 1. P. 29–30.
59. Hogg, R.D. Magnetic “Tagging” of Superionic Conductors / R. D. Hogg, S. P. Vernon, V. Jaccarino // *Phys. Rev. Lett.* 1977. V. 39. Iss. 8. P. 481–484.
60. Hwang, T.Y. Nuclear magnetic resonance study of ^{19}F diffusion in lead difluoride / T. Y. Hwang, M. Engelsberg, I. J. Lowe // *Chem.Phys.Lett.* 1975. V.30. Iss. 2. P. 303–305.
61. Gordon, R.E. NMR relaxation and self-diffusion in PbF_2 / R. E. Gordon, J. H. Strange // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1978. V. 11. Iss. 15. P. 3213–3223.
62. Wang, F. A 1- and 2-D ^{19}F MAS NMR Study of Fluoride-Ion Mobility in $\alpha\text{-PbF}_2$ / F. Wang, C. P. Grey // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V.120. Iss. 5. P. 970–980.
63. Лундин, А.Г. ЯМР-спектроскопия / А. Г. Лундин, Э. И. Федин // М.: Наука, 1986. 224 с.
64. Федоров, П.П. Корреляция температур плавления и размытого фазового перехода у дифторидов со структурой флюорита / П. П. Федоров // *Журн. физ. химии.* – 1996. Т. 70. № 2. С. 365–367.
65. Castiglione, M.J. Fluoride ion disorder and clustering in superionic PbF_2 / M. J. Castiglione, P. A. Madden // *J.Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. P. 9963–9983.
66. Ito, Y. Thermal hysteresis of anion disorder in $\beta\text{-PbF}_2$ / Y. Ito, K. Koto // *Solid State Ionics.* 1983. V.9–10. P. 527–530.
67. Boldrini, H. Neutron diffraction investigation of orthorhombic lead(II) fluoride / H. Boldrini, B. O. Loopstra // *Acta Crystallogr.* 1967. V. 22. Iss. 5. P. 744–745.
68. Benz, R. Electrical conductivity of PbF_2 / R. Benz // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* 1975. V. 95. № 1 – 3. P. 25 – 32.

69. Кавун, В. Я. Твердые растворы и стекла на основе фторидов свинца (II) и висмута (III): монография / В. Я. Кавун, В. К. Гончарук, А. Б. Слободюк, Л. Н. Алексейко; Дальневосточный федеральный университет. Владивосток.: Дальневосточный федеральный университет. 2013. 190 с.
70. Федоров, П.П. Изучение взаимодействия фторидов лития и натрия с фторидами кадмия и свинца / П. П. Федоров, Г. А. Ловецкая, Г. В. Зимина, Б. П. Соболев // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 3. С. 768 – 770.
71. Kosacki, I. Lattice dynamics and ionic conductivity of $\text{PbF}_2:6\%\text{LiF}$ superionic crystals / I. Kosacki, K. Hibner, A. P. Litvinchuk, M. Ya. Valakh // Phys. Stat. Sol. B. 1986. V. 134. Iss. 2. P. 495 – 501.
72. Федоров, П. П. Получение эвтектического композита в системе $\text{LiF} - \text{PbF}_2$ / П. П. Федоров, М. Ю. Трубицын, В. Трновцева, Б. П. Соболев // Неорган. материалы. – 1992. Т. 28. № 10 – 11. С. 2215 – 2219.
73. Трновцова, В. Ионная проводимость монокристаллов PbF_2 , легированных фторидами щелочных металлов, и эвтектической смеси $\text{PbF}_2 + \text{NaF}$ / В. Трновцова, П. П. Федоров, И. И. Бучинская, Б. П. Соболев // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 10. С. 1257 – 1260.
74. Бузник, В. М. Ядерный магнитный резонанс в твердых электролитах / В. М. Бузник, В. А. Вopilov, А. И. Лившиц, В. Н. Воронов // Красноярск. 1981. 52 с. (Препринт / РАН, Сиб. отд-ние, Ин-т физики; № 157-Ф).
75. Hull, S. Crystal structure and superionic conductivity of PbF_2 doped with KF / S. Hull, P. Berastegui, S. G. Eriksson, N. J. G. Gardner // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. Iss. 38. P. 8429 – 8446.
76. Berastegui, P. A low-temperature structural phase transition in CsPbF_3 / P. Berastegui, S. Hull, S.-G. Eriksson // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. Iss. 22. P. 5077 – 5088.
77. Федоров, П. П. Система $\text{PbF}_2 - \text{MgF}_2$ / П. П. Федоров, И. И. Бучинская, О. С. Бондарева, Г. А. Ловецкая, М. Д. Вальковский // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 8. С. 1380 – 1382.

78. Trnovcova, V. Fast ionic conductivity of $\text{PbF}_2:\text{MF}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Cd}$) and $\text{PbF}_2:\text{ScF}_3$ single crystals and composites / V. Trnovcova, P. P. Fedorov, I. I. Buchinskaya, V. Smatko, F. Hanic // *Solid State Ionics*. 1999. V. 119. Iss. 1 – 4. P. 181 – 189.
79. Omari, M. ^{19}F NMR investigation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}_2$ solid solutions / M. Omari, M. Omari, J.-M. Reau, J. Senegas // *J. Fluor. Chem.* 2002. V. 113. Iss. 2. P. 185 – 194.
80. Кавун, В.Я. Ионная подвижность и проводимость в $\beta\text{-PbF}_2$, легированном фторидами щелочноземельных элементов / В. Я. Кавун, А. Б. Слободюк, Е. А. Тарарако, В. К. Гончарук, Н. Ф. Уваров, В. И. Сергиенко // *Неорган. материалы*. 2007. Т. 43. № 3. С. 352–361.
81. Podsiadalo, H. Phase equilibria in the binary system lead fluoride PbF_2 – cadmium fluoride CdF_2 / H. Podsiadlo // *J. thermal analysis*. 1998. V. 54. Iss. 3. P. 863 – 866.
82. Мурин, И. В. Электрические свойства твердых растворов в системе PbF_2 – CdF_2 / И. В. Мурин, С. В. Чернов // *Известия АН СССР Неорганические материалы* 1982. Т. 18. № 1. С. 168 – 169.
83. Мацулев, А. Н. Структурные особенности кристаллического твердого раствора $\text{Pb}_{0,67}\text{Cd}_{0,33}\text{F}_2$ по данным ^{19}F ЯМР / А. Н. Мацулев, Ю. Н. Иванов, А. И. Лившиц, В. М. Бузник, П. П. Федоров, И. И. Бучинская, Б. П. Соболев // *Журн. неорган. химии*. 2000. Т. 45. № 2. С. 296 – 298.
84. Omari, M. Short-range order and F^- ion diffusion inside $\text{Pb}_{1-x}\text{Al}_x\text{F}_{2+x}$ solid solution. Part I: ^{19}F -NMR investigation / M. Omari, J. Senegas, J. M. Reau // *Solid State Ionics* 1997. V. 100. Iss. 3. P. 233 – 240.
85. Omari, M. Short-range order and F^- ion diffusion inside $\text{Pb}_{1-x}\text{Al}_x\text{F}_{2+x}$ solid solution. Part II: ^{27}Al investigation and proposal of clustering process / M. Omari, J. Senegas, J. M. Reau // *Solid State Ionics* 1997. V. 100. Iss. 3. P. 241 – 246.
86. Кавун, В.Я. Ионная подвижность, ионный транспорт и механизмы переноса заряда в твердых растворах $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_n$ по данным ЯМР и

- импедансной спектроскопии / В. Я. Кавун, А. Б. Слободюк, С. Л. Синебрюхов, Е. А. Тарарако, В. К. Гончарук, С. В. Гнеденков, В. И. Сергиенко // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 6. С. 643 – 656.
87. Omari, M. Ionic conductivity properties and ^{19}F NMR investigation of $\text{Pb}_{1-x}\text{Cr}_x\text{F}_{2+x}$ solid solutions with fluorite-type structure / M. Omari, J. Senegas, J. M. Reau // *Solid State Ionics*. 1999. Vol. 116. Iss. 3. P. 229 – 239.
88. Reau, J.M. Study of the ionic-conductivity properties of phase appearing in the $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$ system / J. M. Reau, S. Matar, S. Kacim, J. C. Champarnaudmesjard, B. Frit // *Solid State Ionics*. 1982. V. 7. Iss. 2. P. 165 – 170.
89. Senegas, J. Etude par R.M.N. ^{19}F de la mobilite anionique dans la solution solide de type fluorine $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ et dans la phase ordonnee Pb_2InF_7 / J. Senegas, A. Mikou, J. P. Laval, B. Frit // *J. Fluor. Chem.* 1987. Vol. 37. Iss. 1. P. 67 – 84.
90. Reau, J.M. Diffusion and short-range order in $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,25$) superionic conductor / J. M. Reau, J. Senegas, J. P. Laval, B. Frit // *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 31. Iss. 2. P. 147 – 157.
91. Dib, A. Synthese et caracterisques cristallographiques des phases solides de type fluorine des systemes $\text{PbF}_2\text{-LnF}_3$ / A. Dib, S. Aleonard, M. Th. Roux // *J. Sol. State Chem.* 1984. V. 52. Iss. 3. P. 292 – 301.
92. Reau, J. M. Phase equilibrium and ionic-conductivity in the $\text{PbF}_2\text{-YF}_3$ system // J. M. Reau, P. P. Fedorov, L. Rabardel, S. F. Matar, P. Hagenmuller // *Mat. Res. Bull.* 1983. V. 18. Iss. 10. P. 1235 – 1246.
93. Кавун, В. Я. Ионная подвижность в PbF_2 , допированном фторидами иттрия и лантана / В. Я. Кавун, А. Б. Слободюк, С. В. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, В. К. Гончарук, В. И. Сергиенко // *Журн. струк. химии*. 2007. Т. 48. № 5. С. 899 – 906.
94. Darbon, P. Anionic conductivity of phases in the $\text{PbF}_2\text{-SbF}_3$ system / P. Darbon, J. M. Reau, P. Hagenmuller // *Mat. Res. Bull.* 1981. V. 10. Iss. 3. P. 273 – 277.

95. Lucat, C. Sur de nouveaux conducteurs anioniques de hautes performances / C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portiere, J. M. Reau, P. Hagemuller // *Mat. Res. Bull.* 1976. V.11. Iss. 2. P. 167 – 172.
96. Lucat, C. Etude par diffraction de neutrons de la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$: Correlation entre structure et conductivite ionique / C. Lucat, J. Portiere, J. M. Reau, P. Hagemuller, J. L. Soubeyrou // *J. Solid State Chem.* 1980. V. 32. Iss. 3. P. 279 – 287.
97. Rhandour, A. New fluorine ion conductors with tysonite-type structure / A. Rhandour, J. M. Reau, S. F. Matar, S. B. Tian, P. Hagemuller // *Mat. Res. Bull.* 1985. V.20. Iss. 11. P. 1309 – 1327.
98. Kim, K. J. Tentative phase diagram of the system PbF_2 – BiF_3 / K. J. Kim, M. Yoshimura, S. Somiya // *Solid State Ionics.* 1991. V. 44. Iss. 3 – 4. P. 281 – 285.
99. Senegas, J. Etude par R.M.N. du ^{19}F de la mobilite anionique dans la solition solide $Pb_{1-x}Zr_xF_{2+2x}$ ($0,025 \leq x \leq 0,18$) de type fluorine excedentaire en anions / J. Senegas, J. P. Laval, B. Frit // *J. Fluor. Chem.* 1986. V. 32. Iss. 2. P. 197 – 211.
100. Вопилов, Е. А. Магнитное экранирование ядер свинца в ионных фторидах / Е. А. Вopилов, А. А. Суховский, В. М. Бузник // *Журн. струк. химии.* 1982. Т. 50. № 2. С. 235 – 236.
101. Kavun, V. Ya. Ion mobility and ionic conductivity in PbF_2 – MF , PbF_2 – MeF_2 and PbF_2 – ZrF_4 ($M=Li, Na, K, Rb, Cs$; $Me=Mg, Ca, Sr, Ba$) systems from data of NMR and impedence spectroscopy / V. Ya. Kavun, L. N. Alexeico, A. B. Slobodyuk, V. K. Goncharuk, O. V. Brovkina, V. I. Kharchenko, A. I. Cherednichenko // *Pacific science review.* 2009. Vol. 11. P. 37 – 45.
102. Кавун, В. Я. Ионная подвижность, фазовые переходы и суперионная проводимость в твердых растворах $(100-x)PbF_2$ – $xZrF_4$ и кристаллах K_2ZrF_6 , $(NH_4)_2ZrF_6$, $KSnZrF_7$ и $M(NH_4)_6Zr_4F_{23}$ ($M=Li, Na$) / В. Я. Кавун, Н. Ф. Уваров, А. Б. Слободюк, В. К. Гончарук, А. Ю. Котенков, И. А. Ткаченко, А. В. Герасименко, В. И. Сергиенко // *Электрохимия.* 2005. Т. 41. № 5. С. 573 – 582.

103. Sabatier, R. Sur quelques nouveaux fluorures d'étain // R. Sabatier, A.-M. Henrard, J.-C. Cousseins, G. Champetier // C. R. Aca. Sc. Paris. Serie C. 1974. T. 279. P. 1121 – 1123.
104. Fremy, M.E. Recherches sur les fluorures / M. E. Fremy // Annales de chimie et de physique. 1856. T. XLVII. P. 5 – 50.
105. Denes, G. About SnF₂ stannous fluoride VI. Phase-transitions / G. Denes // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. Iss. 6. P. 807 – 819.
106. Denes, G. About SnF₂ stannous fluoride IV. Kinetics of the α - γ and β , γ - α transitions / G. Denes // J. Solid State Chem. 1981 V. 37. Iss. 1. P 16 – 23.
107. Ghedia, S.A. High pressure – high temperature investigation of solid oxides and fluorides: дис. д-ра. ест. наук / S. A. Ghedia // Stuttgart: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, 2010. 192 p.
108. Denes, G. About SnF₂ stannous fluoride I. Crystalchemistry of α -SnF₂ // G. Denes, J. Pannetier, J. Lucas, J. Y. Le Marrouille // J. Solid State Chem. 1979. V.30. Iss. 3. P. 335 – 343.
109. Denes, G. About SnF₂ stannous fluoride II. Crystal structure of β - and γ -SnF₂ / G. Denes, J. Pannetier, J. Lucas // J. Solid State Chem. 1980 V.33. Iss. 1. P. 1 – 11.
110. McDonald, R. C. Crystallographic studies of tin(II) compounds. I. Crystal structure of tin(II) fluoride, SnF₂ // R. C. McDonald, H. H. K. Hau, K. Eriks // Inorganic Chemistry. 1976. V. 15. Iss. 4. P. 762 – 765.
111. Yamada, K. New anionic conductor KSbF₄ with fluorite structure / K. Yamada, Y. Ohnuki, H. Ohki, T. Okuda // Chem. Letters. 1999. V. 28. № 7. P. 627–628.
112. Кавун, В.Я. Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) состава M_nSb_xF_y (M – катионы щелочного металла, аммония и таллия; n = 1-3; x = 1-4) / В. Я. Кавун, Н. Ф. Уваров, А. Б. Слободюк, О. В. Бровкина, Л. А. Земнухова, В. И. Сергиенко // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 560–572.
113. Kumar, M. Temperature dependence of ¹⁹F NMR and ion transport parameters of fluoride ion conductors SnF₂-PbF₂ and 2SnF₂-NH₄F prepared by

- mechanical milling / M. Kumar, K. Yamada, T. Okuda, S. S. Sekhon // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 2003. V. 239. Iss. 2. P. 432–438.
114. Vilminot, S. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. I. On PbSnF_4 : Relation between structure and conductivity / S. Vilminot, G. Perez, W. Granier, L. Got // *Solid State Ionics*. 1981. V. 2. Iss. 2. P. 87–90.
115. Denes, G. BaSnF_4 – a new fluoride ionic conductor with α - PbSnF_4 / G. Denes, T. Birchall, M. Sayer, M. F. Bell // *Solid State Ionics*. 1984. V. 13 Iss. 3. P. 213 – 219.
116. Сорокин, Н.И. Электрические свойства PbSnF_4 материалов, полученных разными методами / Н. И. Сорокин, П.П. Федоров, О. К. Никольская, О. А. Никеева, Э. Г. Раков, Е. И. Ардашникова // *Неорган. материалы*. 2001. Т. 37. № 11. С. 1378 – 1382.
117. Ahmad, M.M. Fluoride ion diffusion of superionic PbSnF_4 studied by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy / M. M. Ahmad, K. Yamada, T. Okuda // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2002. – V. 14. – P. 7233–7244.
118. Basler, W.D. Electrical conductivity and fluoride self – diffusion in RbSn_2F_5 / W. D. Basler, I. V. Murin, S. V. Chernov // *Z. Naturforsch.* 1981. A. 36. №. 5. P.519–520.
119. Вopilov, В.А. Диффузия фтора в твердых электролитах ASn_2F_5 / В. А. Вopilov, В. М. Бузник, С. В. Чернов, И. В. Мурин // *Журн. приклад. химии*. 1982. № 9. С. 1955–1960.
120. Battut, J. P. NMR and electrical conduction study of fluorine motion in MSn_2F_5 compounds with $M = \text{Na, K, Rb, Cs, Tl, NH}_4$ / J. P. Battut, J. Dupuis, S. Soudani, W. Granier, S Vilminot, H. Wahbi // *Solid State Ionics*. 1987. V. 22. Iss. 2. P. 247 – 252.
121. Bräuniger, T. Covalent bonds in α - SnF_2 monitored by J -couplings in solid-state NMR spectra / T. Bräuniger, S. Ghedia, M. Jansen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2010. V. 636. P. 2399–2404.

122. Мурин, И.В. Получение дифторида олова высокой чистоты / И.В. Мурин, С. В. Чернов, М. Ю. Власов // Журн. приклад. химии. 1985. № 10. С. 2340–2342.
123. Dénès, G. About SnF₂ stannous fluoride. VI. Phase transitions / G. Denes// Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. Iss. 6. P. 807–819.
124. Patro, L.N. Mechanical milling: An alternative approach for enhancing conductivity of SnF₂ / L. N. Patro, K. Hariharan // Material Letters. – 2012 – V.30. – P. 26 – 28.
125. Donaldson, J.D. Complex tin (II) fluorides / J. D. Donaldson, J. D. O'Donoghue // J. Chem. Soc. 1964. P. 271 – 275.
126. Donaldson, J.D. Formation of complex tin (II) species in molten tin (II) fluoride / J. D. Donaldson, J. D. O'Donoghue, R. Oteng // J. Chem. Soc. 1965. P. 3876 – 3879.
127. Dvorak, V. Phase diagram of the system NaF-SnF₂ /V. Dvorak, V. Danielik, O. Matal, M. Cherenkova, M. Boca // J. Thermal analysis and calorimetry. 2008. V. 91. Iss. 2. 2008. P. 541 – 544.
128. Patro, L.N. Ionic transport studies in Sn_(1-x)K_xF_(2-x) type solid electrolytes / L. N. Patro, K. Hariharan // Mat. Res. Bull. 2012. V.47. Iss. 9. P. 2492 – 2497.
129. Granier, W. ¹⁹F nuclear relaxation in an ionic conductor: TlSn₂F₅ / W. Granier, P. Bernier, M. Dohri, J. Alizon, H. Robert, H. // J. Physique Lett. 1981. V. 42. Iss. 13. P. 301 – 304.
130. Tran, T.T. Synthesis and characterization of A₂SnF₃ (A = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) / T. T. Tran, P. S. Halasyamani // J. Solid State Chem. 2014. V. 210. Iss. 1. P. 213 – 218.
131. Derke, B. ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy of solvothermally synthesized fluorides A₂SnF₃ (A = Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺) / B. Derke, T. T. Tran, R. Pöttgen, P. S. Halasyamani // Z. Naturforsch. B. 2015. V. 70. Iss. 10. P. 765 – 767.
132. Acker, A. Single crystal growth and physical properties of trigonal NH₄SnF₃ / A. Acker, K. Recker, S. Haussühl, S. // J. Cryst. Growth. 1976. V. 35. Iss. 2. P. 165 – 168.

133. Basler, W.D. Fluorine diffusion and phase transition in superionic conductor KSn_2F_5 as studied by ^{19}F NMR, electrical conductivity and DSC / W. D. Basler, I. V. Murin, S. V. Chernov // *Z. Naturforsch. A.* 1983. V. 38. Iss. 5 P. 593 – 594.
134. Vilminot, S. Structure and conductivity in KSn_2F_5 / S. Vilminot, R. Bachmann, H. Shultz // *Solid State Ionics.* 1983. V. 9 – 10. P. 559 – 562.
135. Hirokawa, K. Fluoride ion diffusion in MSn_2F_5 ($\text{M}^+ = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) studied by ^1H and ^{19}F nuclear magnetic relaxation and electrical conductivity / K. Hirokawa, H. Kitahara, Y. Furukawa, D. Nakamura // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie.* 1991. V. 95. Iss. 6. P. 651 – 658.
136. Ahmad, M.M. Ionic conduction and relaxation in some superionic fluoride ion conductors / M. M. Ahmad // *Defect and Diffusion Forum.* 2004. V. 229. P. 1 – 27.
137. Berastegui, P. A high temperature superionic phase of CsSn_2F_5 / P. Berastegui, S. Hull, S. G. Eriksson // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. Iss. 2. P. 373 – 378.
138. Hull, S. Anion diffusion within highly conducting layered fluorides / S. Hull, P. Berastegui // *Phys. B.* 2006. V. 385 – 386. Pt. 1. P. 243 – 245.
139. Закалюкин, Р.М. Синтез и рентгенографические характеристики фтор-ионных проводников MeSn_2F_5 ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) / Р. М. Закалюкин, Е. А. Левкевич, А. В. Николаева // *Тонкие химические технологии.* 2021. Т. 16 № 5. С. 426 – 437.
140. Soufiane, A. Etude structurale de la forme basse temperature de $\text{NH}_4\text{Sn}_2\text{F}_5$ (type γ) / A. Soufiane, S. Vilmonot, L. Cot // *Z. anorg. allg. Chem.* 1988. V. 556. Iss. 1. P. 233 – 239.
141. McDonald, R.R. The crystal structure of sodium pentafluorodistannate(II), NaSn_2F_5 / R. R. McDonald, A. C. Larson, D. T. Cromer // *Acta Cryst.* 1964. V. 17. Iss. 9. P. 1104 – 1108.

142. Patro, L.N. Frequency dependent conduction characteristics of mechanochemically synthesized NaSn_2F_5 / L. N. Patro, K. Hariharan // *Material science and engineering B*. 2009. V. 162. Iss. 3. P. 173 – 178.
143. Vilminot, S. Evidence for a new structural modification of KSn_2F_5 / S. Vilminot, H. Schultz// *Acta Cryst. B*. 1988. V. 44. Iss. 3. P. 233 – 236.
144. Ahmad, M.M. Fluoride ion dynamics and relaxation in KSn_2F_5 studied by ^{19}F nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy / M. M. Ahmad, M. A. Hefni, A. H. Moharram, G. M. Shurit, K. Yamada, T. Okuda // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2003. V. 15. Iss. 33. P. 5341 – 5352.
145. Сорокин, Н.И Синтез и электрические свойства фторстаннатов(II) аммония / Н. И. Сорокин, Э. Г. Раков, П. П. Федоров, Р. М. Закалюкин // *Журн. приклад. химии*. 2003. Т. 76. № 3. С. 512 – 514.
146. Yamada, K. Structural phase transition of the two-dimensional fluoride ion conductor KSn_2F_5 studied by X-ray diffraction / K. Yamada, M. M. Ahmad, H. Ohki, T. Okuda, H. Ehrenberg, H. Fuess // *Solid State Ionics*. 2004. V. 167. Iss. 3 – 4. P. 301 – 307.
147. Patro, L.N. Influence of dispersed alumina particles on the transport characteristics of mechanochemically synthesized NaSn_2F_5 / L. N. Patro, K. Hariharan // *Ionics*. 2013. V. 19. Iss. 4. P. 643 – 649.
148. Kumar, M. Mixed fluoride ion conductors prepared by mechanical milling technique: effect of grain size and strain on the ionic conductivity / M. Kumar, S. S. Sekhon // *J. Phys. D.: Appl. Phys.* 2001. V. 34. Iss. 19. P. 2995 – 3002.
149. Bell, M.F. Production and study of Ca/Sn(II) metastable fluoride ion conductor / M. F. Bell, G. Denes, Z. Zhimeng // *Material research society symposium proceeding*. 1998. V. 481. P. 273 – 278.
150. Bell, M.F. Ionic conductivity of ne fluoride-ion conductor CaSn_2F_6 / M. F. Bell, G. Denes, Z. Zhimeng // *Material research society symposium proceeding*. 2002. V. 756. P. EE3.5.1 – EE 3.5.6.
151. Calandrino, R. Preparation and characterization of Pb_2SnF_6 , the first lead(II) – tin(II) fluoride that is superstructure of $\alpha\text{-PbF}_2$ / Calandrino, R., Collin, A.,

- Denes, G., Logiou, M., Madamba, M.C. // Material research society symposium proceeding. 2003. V. 755. P. DD 6.30.1 – DD 6.30.6
152. Donaldson, J.D. Fluorostannates(II): the non-transition-metal(II) derivatives of the complex tin(II) fluoride ions / J. D. Donaldson, B. J. Senior // J. Chem. Soc. A 1967 P. 1821 – 1825.
153. Suda, S. Mechanically induced α -to- γ transition of fluoride-ion conductor PbSnF_4 / S. Suda, T. Eguchi, J. Kuwano // Key Eng. Mater. 2000. V. 181 – 182. P. 203 – 206.
154. Denes, G. Lead, strontium or barium tin tetrafluorides with the lead chloride fluoride structure / G. Denes, J. Pannetier, J. Lucas // C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C. 1975. V. 280. Iss. 12. P. 831 – 834.
155. Reau, J.-M. Etude des proprietes structurales et electriques d'un nouveau conducteur anionique: PbSnF_4 / J.-M. Reau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagemuller, L. Cot, S. Vilminot // Mat. Res. Bull. 1978. V. 13. Iss. 9. P. 877 – 882.
156. Pannetier, J. MSnF_4 ($M = \text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$): thermal expansion and phase transition / J. Pannetier, G. Denes, J. Lucas // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. Iss. 5. P. 627 – 631.
157. Pèrez, G. About allotropic transformations of PbSnF_4 / G. Pèrez, S. Vilminot, W. Granier, L. Cot, C. Lucat, J.-M. Reau, J. Portier, P. Hagemuller // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. Iss. 5. P. 587 – 593.
158. Claudy, P. Etude du comportement thermique de PbSnF_4 par analyse calorimetrique diferentielle / P. Claudy, J. M. Letoffe // J. Fluor. Chem. 1981. V. 17. Iss. 2. P. 145 – 153.
159. Callanan, J.E. The thermodynamics of the divalent metal fluorides. I. Heat capacity of lead tetrafluorostannete, PbSnF_4 , from 10,3 to 352 K / J. E. Callanan, R. D. Weir, E. F. Westrum Jr. // Can. J. Chem. 1988. V. 66. Iss. 4. P. 549 – 552.
160. Callanan, J.E. The thermodynamics of the divalent metal fluorides. IV. Heat capacity of MSnF_4 , $M = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{or Sr}$, at temperatures from 300 K to 660 K / J.

- E. Callanan, R. D. Weir // *J. Chem. Thermodynamics*. 1991. V. 23. Iss. 5. P. 411 – 420.
161. Chernov, S.V. Structure of lead(II) tetrafluorostannate(II) prepared by hydrothermal synthesis / S. V. Chernov, A. L. Moskvina, I. V. Murin // *Solid State Ionics*. 1991. V. 47. Iss. 1 – 2. P. 71 – 73.
162. Denes, G. Strain driven two-dimensional phase transition in PbSnF_4 superionic conductor / G. Denes, M. C. Madamba, J. M. Parris // *Material research society symposium proceeding*. 1995. V. 756. P. 463 – 468.
163. Kanno, R. Neutron diffraction study of the high-fluoride-ion conductor, PbSnF_4 , prepared under HF atmosphere / R. Kanno, K. Ohno, H. Izumi, Y. Kawamoto, T. Kamiyama, H. Asano, F. Izumi, F. // *Solid State Ionics*. 1994. V. 70 – 71. Iss. 1 – 4. P. 253 – 258.
164. Denes, G. Kinetics of phase transition in superionic PbSnF_4 versus temperature / G. Denes, M. C. Madamba, G. Milova // *Material research society symposium proceeding*. 1996. V. 398. P. 525 – 530.
165. Nikolskaya, O.K. Fluoride single crystals: hydrothermal synthesis and electric conductivity of $\alpha\text{-PbF}_2$, $\alpha'\text{-PbSnF}_4$ and CdF_2 / O. K. Nikolskaya, L. N. Demianets, N. I. Sorokin // *High Pressure Research*. 2001. V. 20. Iss. 1 – 6. P. 195 – 209.
166. Никольская, О.К. Гидротермальный синтез и ионная проводимость CdF_2 и низкотемпературных модификаций PbF_2 и PbSnF_4 / О. К. Никольская, Л. Н. Демьянец, Н. И. Сорокин // *Кристаллография*. 2002. Т. 47. № 4. С. 754 – 759.
167. Birchall, T. Tin-119 Mössbauer spectroscopic study of a single crystal of $\alpha\text{-SnF}_2$ and partially oriented $\alpha\text{-PbSnF}_4$ / T. Birchall, G. Denes, K. Ruebenbauer, J. Pannetier // *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. 1981. Iss. 12. P. 2296 – 2299.
168. Birchall, T. A neutron diffraction and ^{119}Sn Mössbauer study of PbSnF_4 and BaSnF_4 / T. Birchall, G. Denes, K. Ruenbenbauer, J. Pannetier // *Hyperfine Interactions*. 1986. V. 29 Iss. 1 – 4. P. 1331 – 1334.

169. Denes, G. Sn-K, Pb-L₃, and Ba-L₃ EXAFS, X-ray diffraction and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopic studies of ordered MSnF₄ (M = Pb and Ba) fluoride ionic conductor with α-PnSnF₄ structure / G. Denes, Y. H. Yu, T. Tyliczszak, A. P. Hitchcock // J. Solid State Chem. 1991. V. 91. Iss. 1. P. 1 – 15.
170. Foernes, L. Etude par Mössbauer des fluorures ternaires du systeme SrF₂ – SnF₂ / L. Foernes, J. Granec, C. Mirambet, B. Lestienne, P. Hagenmuller // J. Sol. State Chem. 1991. V. 93. Iss. 1. P. 30 – 36.
171. Denes, G. Sn-K and Pb-L₃ EXAFS, X-ray diffraction and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopic studies of ordered β-PbSnF₄ and disordered Pb_{1-x}Sn_xF₂ (x = 0,3, 0,4) solid solutions and PbSn₄F₁₀: high performance fluoride ion conductors / G. Denes, Y. H. Yu, T. Tyliczszak, A. P. Hitchcock // J. Solid State Chem. 1993. V. 104. Iss. 2. P. 239 – 252.
172. Ito, Y. The crystal structure of tetragonal form of PbSnF₄ / Y. Ito, T. Mukoyama, H. Funatomy, S. Yoshikado, T. Tanaka // Solid State Ionics. 1994. V. 67. Iss. 3 – 4. P. 301 – 305
173. Collin, A. Understanding the phase transitions and texture in superionic PbSnF₄. The key to reproducible properties / A. Collin, G. Denes, D. Le Roux, M. C. Madamba, J. M. Parris, A. Salaun // Int. J. Inorg. Mater. 1999. V. 1. Iss. 5 – 6. P. 289 – 301.
174. Denes, G. Combined use of Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction for the study of order-disorder in tin(II)-containing fluoride ion conductors / G. Denes, M. C. Madamba, A. Muntasar, Z. Zhu // WIT Trans. Eng. Sci. 2005. V. 51. P. 279 – 288.
175. Murray, E. Conductivity and fluoride ion dynamics in α-PbSnF₄; ¹⁹F field-cycling NMR and diffraction studies / E. Murray, D. F. Brougham, J. Stankovic, I. Abrahams // J. Phys. Chem. C. 2008. V. 112. Iss. 14 P. 5672 – 5678.
176. Chaudri, S. Study of fluoride ion motions in PbSnF₄ and BaSnF₄ compounds with molecular dynamics simulation and solid state NMR techniques / S. Chaudri, M. Castiglione, F. Wang, M. Wilson, P. A. Madden, C. P. Grey //

- Material research society symposium proceeding. 2001. V. 658. P. GG10.9.1 – GG10.9.6.
177. Villeneuve, G. Mobilité de l'ion fluor dans PbSnF_4 / G. Villeneuve, P. Echegut, C. Lucat, J.-M. Reau, P. Hagenmuller // *Phys. Status Solidi B*. 1980. V.97. Iss. 1. P. 295 – 301.
 178. Kanno, R. Ionic conductivity of tetragonal lead tetrafluorostannate prepared by solid state reaction in hydrogen fluoride atmosphere / R. Kanno, S. Nakamura, K. Ohno, Y. Kawamoto // *Mat. Res. Bull.* 1991. V. 26. Iss. 11. P. 1111 – 1117.
 179. Matar, S. Influence de la pression sur les propriétés électriques de PbSnF_4 / S. Matar, J. M. Reau, G. Demazeau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagenmuller // *Solid State Commun.* 1980. V. 35. Iss. 9. P. 681 – 684.
 180. Murin, I.V. High pressure studies of superionic conductors with predominant ionic conductivity / I. V. Murin, O. V. Glumov, W. Gunßer // *Ionics*. 1995. V. 1. Iss. 3. P. 274 – 278.
 181. Murin, I.V. Structural features and transport processes of superionic conductor based on tin(II) fluoride / I. V. Murin, O. V. Glumov, A. F. Privalov, A. V. Petrov // *Ionics*. 1996. V. 2. Iss. 5 – 6. P. 446 – 450.
 182. Ahmad, M.M. Fluoride ion diffusion of superionic PbSnF_4 studied by nuclear magnetic resonance and impedance spectroscopy / M. . Ahmad, K, Yamada, T. Okuda // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. V. 14. Iss. 30. P. 7233 – 7244.
 183. Kumar, M. Temperature dependence of ^{19}F NMR and ion transport parameters of fluoride ion conductors $\text{SnF}_2 - \text{PbF}_2$ and $2\text{SnF}_2 - \text{NH}_4\text{F}$ prepared by mechanical milling / M. Kumar, K. Yamada, T. Okuda, S. S. Sekhon // *Phys. Status Solidi B*. 2003. V. 239. Iss. 2. P. 432 – 438.
 184. Ahmad, M.M. Conductivity spectra and comparative scaling studies of polycrystalline PbSnF_4 / M. M. Ahmad, K, Yamada, T. Okuda // *Solid State Ionics*. – 2004. V. 167. Iss. 3 – 4. P. 285 – 292.
 185. Ahmad, M.M. Superionic PbSnF_4 . A giant dielectric constant material / M. M. Ahmad, K. Yamada // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 91. Iss. 5. P. 052912/1 – 052912/3.

186. Ahmad, M.M. Dielectric relaxation properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solutions prepared by mechanochemical milling / M. M. Ahmad, Y. Yamane, K. Yamada, S. Tanaka // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2007. V. 40. Iss. 19. P. 6020-6025.
187. Patro, L.N. Influence of synthesis methodology on the ionic transport properties of BaSnF_4 / L. N. Patro, K. Hariharan // *Mat. Res. Bull.* 2011. V. 45. Iss. 5. P. 732 – 737.
188. Mori, K. Electrochemical, thermal, and structural features of BaF_2 – SnF_2 fluoride ion electrolytes / K. Mori, A. Mineshige, T. Emoto, M. Sigiura, T. Saito, K. Namba, T. Otomo, T. Abe, T. Fukunaga // *J. Phys. Chem. C.* 2021. V. 125. P. 12568 – 12577.
189. Lucat, C. Conductivite de l'ion fluor dans la solution solide $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ / C. Lucat, A. Rhandour, L. Cot, J. M. Reau // *Solid State Commun.* 1979. V. 32. Iss. 2. P. 167 – 169.
190. Ahmad, M.M. The ionic conductivity and dielectric properties of $\text{Ba}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ solid solutions prepared by mechanochemical milling / M. M. Ahmad, Y. Yamane, K. Yamada // *Material Science and Engineering B.* 2013. V. 178. Iss. 15. P. 965 – 970.
191. Vilminot, S. High ionic conductivity in new fluorine compounds of tin II. II. On the binary system PbF_2 - SnF_2 / S. Vilminot, G. Perez, W. Granier, L. Cot // *Solid State Ionics.* 1981. V. 2. Iss. 2. P. 91 – 94.
192. Patro, L.N. Rare earth ions (Eu^{3+} and Nd^{3+}) doped BaSnF_4 : transport and photoluminescence characteristics / L. N. Patro, K. Hariharan // *Ionics.* 2013. V. 19. Iss. 11. P. 1611 -1617.
193. Liu, L. Nd^{3+} doped BaSnF_4 solid electrolyte for advanced room-temperature solid-state fluoride ion batteries / L. Liu, D. Shao, K. Luo, Ch. Zou, Z. Luo, X. Wang // *Ceramics International.* 2020. V. 46. Iss. 12. P. 20521 – 20528.
194. Denes, G. Passivation of SnF_2 by a coating of SnO_2 formed on heating in air / G. Denes, E. Laou // *Hyperfine interactions.* 1994. V. 92. Iss. 1 – 4. P. 1013 – 1018.

195. Denes, G. Oxidation of SnF_2 stannous fluoride in aqueous-solutions / G. Denes, G. Lazanas // *Hyperfine interactions*. 1994. V. 90. Iss. 1 – 4. P. 435 – 439.
196. Abrahams, I. Hydrolisis of tin(II) fluoride and crystal structure of Sn_4OF_6 / I. Abrahams, S. J. Clark, J. D. Donaldson, Z. I. Khan, J. T. Southern // *J. Chem. Soc. Dalton Transactions*. 1994. Iss. 17. P. 2581 – 2583.
197. Denes, G. Variations of BaSnF_4 fast ion conductor with the method of preparation and temperature / G. Denes, J. Hantash, A. Muntasar, P. Oldfield, A. Bartlett // *Hyperfine Interact.* 2006. V. 170. P. 145 – 158.
198. Denes, G. BaSnF_4 fast ion conductor: variations versus the method of preparation and anomalous temperature variation of the quadrupole splitting / G. Denes, J. Hantash, A. Muntasar, P. Oldfield, A. Bartlett // *Hyperfine Interact.* 2005. V. 166. P. 373 – 378.
199. Lucat, C. Fast ionic conduction of fluorides with the fluorite-type structure / C. Lucat, A. Rhandour, J. M. Reau, J. Portier, P. Hagemuller // *J. Solid State Chem.* 1979. V. 29. Iss. 3. P. 373 – 377.
200. Rice, C.E. Observation of electrochromism in solid-state anodic iridium oxide film cells using fluoride electrolytes / C. E. Rice, P. M. Brindenbaugh // *Appl. Phys. Lett.* 1981. V. 38. Iss. 1. P. 59 – 61.
201. Saryanarayana, C. Mechanical alloying and milling / C. Saryanarayana // *Prog. Mat. Sci.* 2001. Vol. 46 P. 1 – 184.
202. Anantha, P.S. Frequency dependent transport characteristics of mechanochemically synthesized PbSnF_4 / P. S. Anantha, K. Hariharan // *Solid State Ionics: the science and technology of ion in motion*. 2004. P. 955 – 962.
203. Calandrino, R Phase stability and properties of superionic PbSnF_4 as a function of the method of preparation / R. Calandrino, A. Collin, G. Denes, M.C. Madamba, J. M. Parris // *Matter. Res. Soc. Symp. Proc.* 1997. V. 453. P. 585 – 590.
204. Абрагам А. Ядерный магнетизм. // М.: ИЛ, 1963. 552 с.

205. Уо, Дж. Об определении барьеров заторможенного вращения в твердых телах / Дж. Уо, Э. И. Федин // Физика Твердого Тела. 1962. Т. 4. № 8. С. 2233 – 2237.
206. Бородин, П.М., Ядерный магнитный резонанс / под ред. П.М. Бородина. // Л.: ЛГУ им. А. А. Жданова, 1982. 344 с.
207. Уо Дж. Новые методы ЯМР в твердых телах. – М.: Мир, 1978. – 184 с.
208. Бузник В.М. Ядерный резонанс в ионных кристаллах./ В. М. Бузник. // Новосибирск: Наука, 1981. 225 с.
209. Eckert H. Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR // Progress in NMR spectroscopy. 1992. V. 24. P. 159 – 293.
210. Бузник, В.М. Исследование строения стекол фторидов тяжелых металлов. II. Общие вопросы ЯМР-спектроскопии топологически неупорядоченных стекол / В. М. Бузник, В. Я. Кавун, С. Г. Бахвалов, Е. М. Петрова // Красноярск. 1992. 34 с. (Препринт / РАН, Сиб. отд-ние, Ин-т физики; № 719 Ф).
211. Габуда, С.П. ЯМР в неорганических фторидах / С. П. Габуда, Ю. В. Гагаринский, С. А. Полищук // М.:Атомиздат. 1978. 208 с.
212. Хеберлен, У. ЯМР высокого разрешения в твердых телах / У. Хеберлен, М. Меринг // М.: Мир. 1980. 504 с.
213. Габуда, С.П. Применение ЯМР в химии твердого тела / С. П. Габуда, Р. Н. Плетнев// Екатеринбург.:Изд-во «Екатеринбург». 1996. 468 с.
214. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле / С. П. Габуда, А. Г. Лундин // Новосибирск.:Наука. 1986. 176 с.
215. Гуревич, Ю.Я. Твердые электролиты / Ю. Я. Гуревич // М.:Наука. 1986. 174 с.
216. Гуревич, Ю.Я. Суперионные проводники / Ю. Я. Гуревич, Ю. И. Харкац // М. :Наука. 1992. 288 с.
217. Bloembergen, N. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption / N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound// Phys. Rev. 1948. V. 73. № 7. P. 679 – 712.

218. Gutowsky, H.S. Structural investigations by means of nuclear magnetism. I. Rigid crystal lattices / H. S. Gutowsky, G. B. Kistikowsky, G. E. Pake, E. M. Purcell // *J. Chem. Phys.* 1949. V. 17. № 10. P. 972 – 981.
219. Gutowsky, H.S. Structural investigations by means of nuclear magnetism. II. Hindered rotation in solids / H. S. Gutowsky, G. E. Pake // *J. Chem. Phys.* – 1950. V. 18. № 2. P. 162–170.
220. Van Vleck, J.H. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals / J. H. Van Vleck // *Phys. Rev.* 1948. V. 74. № 9. P. 1168 – 1183.
221. Габуда, С.П. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях / С. П. Габуда, С. В. Земсков // Новосибирск: Наука 1976. 88 с.
222. Федоров, П.П. Фазовая диаграмма системы $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2$ / П. П. Федоров, В. К. Гончарук, И. Г. Масленникова, И. А. Телин, Т. Ю. Глазунова // *Журн. неорган. химии.* 2016. Т. 61. № 2. С. 252 – 255.
223. Слободюк, А.Б. Ионно-транспортные свойства композитов на основе дифторидов олова и свинца по данным ЯМР ^{19}F / А. Б. Слободюк, И. А. Телин, М. М. Полянцев, В. Я. Кавун // 15-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела». Труды совещания 2020. С. 106.
224. Телин, И.А. Синтез и исследование ионно-транспортных свойств композитов на основе дифторидов олова и свинца / И. А. Телин, А. Б. Слободюк // Сборник материалов XII научной сессии-конкурса молодых ученых ИХ ДВО РАН. 2021. С. 47 – 50.
225. Кавун, В. Я. Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном фторидом щелочного металла, по данным ЯМР и импедансной спектроскопии / В. Я. Кавун, А. И. Рябов, И. А. Телин, А. Б. Подгорбунский, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков, В. К. Гончарук // *Журн. струк. химии.* 2012. Т. 53. № 2. С. 292 – 296.
226. Кавун, В. Я. Ионная подвижность и проводимость в PbSnF_4 , допированном CaF_2 , по данным ЯМР и импедансной спектроскопии / В. Я. Кавун, Н. Ф. Уваров, И. А. Телин, М. М. Полянцев, А. Б.

- Подгорбунский, О. В. Бровкина, В. К. Гончарук // Журн. струк. химии. 2016. Т. 57. № 2. С. 346 – 352.
227. Телин, И. А. Синтез и исследование свойств твердых растворов в системе $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$, полученных механохимическим способом / И. А. Телин, М. М. Полянцев, В. К. Гончарук, В. Я. Кавун // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов. – Тезисы докладов II Всероссийской конференции (с международным участием). 2015. С. 74.
228. Kavun, V. Ya. Transport Properties of Solid Solutions $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$ Prepared by Solid State Techniques // V. Ya. Kavun, N. F. Uvarov, I. A. Telin, M. M. Polyantsev, A. S. Ulihin, V. K. Goncharuk // 12th Intern. Symposium on Systems with Fast Ionic Transport (ISSFIT-12). Program and abstract. 2016. P. 140.
229. Кавун, В. Я. Ионная подвижность и электрофизические свойства в твердых растворах в системах $\text{PbF}_2\text{--SbF}_3$ и $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$ / В. Я. Кавун, Н. Ф. Уваров, А. Б. Слободюк, А. С. Улихин, И. А. Телин, В. К. Гончарук // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 991 – 1000.
230. Kavun V. Ya. Transport properties of solid solutions $\text{PbF}_2\text{--SnF}_2\text{--SbF}_3$ prepared by solid state technique / V. Ya. Kavun, I. A. Telin, M. M. Polyantsev, A. B. Slobodyuk, V. K. Goncharuk, V. I. Sergienko, N. F. Uvarov, A. S. Ulihin // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 186 – 191.
231. Федоров, П.П. Условия формирования бертоллидов / П. П. Федоров // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 7. С. 1033 – 1043.
232. Федоров, П. П. О переходах между эвтектическими и перитектическими типами диаграмм состояния бинарных систем / П. П. Федоров // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 3. 759 – 763.
233. Сорокин, Н.И. Особенности ионного переноса в суперионных проводниках на основе MF_2 ($M = \text{Pb}, \text{Cd}$) / Н. И. Сорокин, Б. П. Соболев, М. Брайтер // Физика Твердого Тела. 2002. Т.44. №8. С.1506 – 1512.
234. Кавун, В.Я. О механизме возникновения суперионной проводимости во фторокомплексах циркония и гафния с катионами аммония, таллия(I) и

- щелочных металлов/ В. Я. Кавун, А. В. Герасименко, В. И. Сергиенко, Р. Л. Давидович, Н. И. Сорокин // Журн. приклад. химии. 2000. Т.75. № 6. С. 966 – 970.
235. Кавун, В.Я. ЯМР ^{19}F , $^{203,205}\text{Tl}$ и структурные превращения в цепочечных гексафторцирконатах и гексафторгафнатах аммония и таллия/ В. Я. Кавун, С. П. Габуда, С. Г. Козлова, Р. Л. Давидович // Журн. струк. химии. 1999. Т.40. №4. С.664 – 672.
236. Кавун, В.Я. Внутренняя подвижность, фазовые переходы и ионная проводимость в соединениях $(\text{NH}_4)_6\text{KZr}_4\text{F}_{23}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{KNHf}_4\text{F}_{23}$ / В. Я. Кавун, Т. Ф. Антохина, Н. Н. Савченко, А. Б. Подгорбунский, Т. А. Кайдалова // Журн. неорган. химии. – 2015. Т. 60. № 5. С. 681–690.
237. Kavun, V.Ya. Ion mobility and phase transitions in heptafluorodiantimonates(III) $\text{Cs}_{(1-x)}(\text{NH}_4)_x\text{Sb}_2\text{F}_7$ and $\text{K}_{0.4}\text{Rb}_{0.6}\text{Sb}_2\text{F}_7$ according to NMR and DSC data / V. Ya. Kavun, M. M. Polyantsev, L. A. Zemnukhova, A. B. Slobodyuk, V. I. Sergienko // J. Fluor. Chem. 2014. V. 168. P. 198 – 203.
238. Кавун, В.Я. 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 / В.Я. Кавун, Н.Ф. Уваров, Л.А. Земнухова, А.С. Улихин, Н.А. Диденко, О.В. Бровкина, В.И. Сергиенко // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 7. С. 712 – 724.
239. Kavun, V. Ya. Ion mobility and conductivity in fluorite-type solid solutions in $\text{KF-MF}_2\text{-BiF}_3$ systems ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Cd}$) according to ^{19}F NMR and conductivity data / V. Ya. Kavun, N. F. Uvarov, E. B. Merkulov, M. M. Polyantsev, A. S. Ulihin, V. K. Goncharuk, V. I. Sergienko // Solid State Ionics. 2015. V. 274. P. 4 – 7.
240. Kavun, V.Ya. Ion mobility and transport properties of fluorite-type solid solutions in the $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ systems ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) according to NMR and conductivity data / V. Ya. Kavun, N. F. Uvarov, V. K. Goncharuk, E. B. Merkulov, A. S. Ulihin, I. A. Telin, V. I. Kharchenko // Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 17 – 22.

241. Kavun, V. Ya. Transport properties of fluorite - type solid solutions in the $\text{KF}-\text{BiF}_3$ and $\text{PbF}_2-\text{MF}-\text{BiF}_3$ systems ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$) studied by ^{19}F NMR and conductivity measurements / V.Ya. Kavun, N.F. Uvarov, A.S. Ulihin, A. B. Slobodyuk, E. B. Merkulov, R. M. Yaroshenko, V. K. Goncharuk // *Solid State Ionics*. 2012. V. 225. Iss. 4. P. 645 – 648.
242. Кавун, В.Я. Ионная подвижность и проводимость в твердом растворе состава $50\text{PbF}_2-30\text{BiF}_3-20\text{NaF}$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии / В. Я. Кавун, Н.Ф. Уваров, И. А. Телин, Р. М. Ярошенко, А. С. Улихин, А. Б. Подгорбунский, В. К. Гончарук // *Неорган. материалы*. 2013. Т.49. № 11. С. 1247 – 1251.
243. Omari, M. Short-range order and diffusion processes in the $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ anion-excess solid solution / Malika El Omari, E. Hafidi, Mohamed El Omari, A. Abaouz, A. Yacoubi, J-M. Reau, J. Sénégas // *Materials Letters*. 2002. V.53. P. 138 – 144.
244. Berastegui, P. Structure and conductivity of some fluoride ion conductors / P. Berastegui, S. Hull // *Solid State Ionics*. – 2002. – V. 154 – 155. – P. 605 – 608.
245. Раков, Э.Г. Синтез дифторида олова из металла / Э. Г. Раков, Т. В. Горячева // *Журн. неорган. химии*. 2000. Т. 45. № 7. С. 1116 – 1120.
246. Kavun, V. Ya. Ion Mobility and Transport Properties of Solid Solutions in the $\text{PbF}_2-\text{Na}(\text{Rb})\text{F}-\text{BiF}_3$ Systems According to NMR and Conductivity Data / V. Ya. Kavun, V. I. Kharchenko, V. K. Goncharuk, I. A. Telin, N. F. Uvarov // *17th European Symposium on Fluorine Chemistry. Book of abstracts*. 2013. P. 124.
247. Kavun, V. Ya. Ion mobility in the fluorite solid solutions $50\text{PbF}_2-30\text{BiF}_3-20\text{K}(\text{Na})\text{F}$ according to ^{19}F , ^{23}Na NMR data / V. Ya. Kavun, A. B. Slobodyuk, I. A. Telin, R. M. Yaroshenko, I. F. Maslennikova, V. K. Goncharuk, V. I. Kharchenko // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. 2012. V. 2. Supplement, P. 71–73.

248. S negas, J. Etude par r sonance magn tique des ph nom nes diffusifs dans les phases du syst me NaF–BiF₃ / J. S negas, C. Chartier, J. Grannec // J. Solid State Chem. 1983. V. 49. № 1. P. 99–106.
249. Kahnt, H. Ionic transport in glasses / H. Kahnt // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 203. P. 225–231.
250. Uvarov, N.F. Determination of the influence of the NaF rate on the charge carriers parameters in some fluoride glasses containing the NaF alkali fluoride / N. F. Uvarov, E. F. Hairetdinov, J. M. Reau, J. M. Bobe, J. Senegas, M. Poulain // Solid State Ionics. 1994. V. 74. Iss. 3 – 4. P. 195. – 204.
251. Hagemuller, P. Ionic conductivity of fluorite-type fluorides / P. Hagemuller, J. M. Reau, C. Lucat, S. Matar, G. Villeneuve // Solid State Ionics. 1981. V. 3 – 4. P. 341 – 345.
252. Bonne, R.W. The ionic conductivity of beta lead fluoride / R.W. Bonne, J. Schoonman // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. № 1. P. 28 – 35.
253. Patro, L.N. AC conductivity and scaling studies of polycrystalline SnF₂ / L.N/ Patro, K. Hariharan // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 116. Iss. 1. P. 81 – 87.
254. Кавун, В.Я. Суперионная проводимость в комплексных фторидах сурьмы(III) состава M_nSb_xF_y (M – катионы щелочного металла, аммония и таллия; n = 1 – 3; x = 1 – 4) / В.Я. Кавун, Н.Ф. Уваров, А.Б. Слободюк, О. В. Бровкина, Л.А. Земнухова, В.И. Сергиенко // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 560 – 572.
255. Matar, S. Synth se et  tude des propri t s de conductiv  ionique des phases appartenant aux syst mes KBiF₄–BiF₃ et RbBiF₄–BiF₃ / S. Matar, J.-M. Reau, C. Lucat, J. Grannec, P. Hagemuller // Mat. Res. Bull. 1980. V. 15. P. 1295 – 1301.
256. Zhang, L. Development of tysonite-type fluoride conducting thin film electrolyte for fluoride ion batteries / L. Zhang, M.A. Reddy, M. Fichtner // Solid State Ionics. 2015.V. 272. P. 39 – 44.