

УДК 546.161:543.429.23:541.135.5

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>,  
ДОПИРОВАННОМ ФТОРИДАМИ ИТТРИЯ И ЛАНТАНА**© 2007 **В.Я. Кавун<sup>1\*</sup>, А.Б. Слободюк<sup>1</sup>, С.В. Гнеденков<sup>1</sup>, С.Л. Синябрюхов<sup>1</sup>,  
В.К. Гончарук<sup>1</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>2</sup>, В.И. Сергиенко<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 11 декабря 2006 г.

Методами ЯМР (<sup>19</sup>F, <sup>207</sup>Pb) и импедансной спектроскопии исследованы ионная подвижность и проводимость в твердых растворах (1-x)PbF<sub>2</sub>-xMF<sub>3</sub> (M—Y<sup>3+</sup> и La<sup>3+</sup>) при 0,05 ≤ x ≤ 0,1. Рассмотрены и проанализированы факторы, определяющие форму ионных движений в этих системах и их энергетику в диапазоне температур 170—500 К. Установлено, что исследованные твердые растворы могут быть отнесены к классу суперионных проводников: величина σ для них составляет 2·10<sup>-3</sup>–5·10<sup>-3</sup> См/см при температурах свыше 470 К, а энергия активации не превышает 0,52—0,58 эВ.

**Ключевые слова:** спектры ЯМР (<sup>19</sup>F, <sup>207</sup>Pb), импедансные спектры, ионная подвижность, твердые растворы, фториды свинца, иттрия, лантана.

**ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы в связи с открытием новых твердотельных материалов с высокой ионной подвижностью, новыми идеями, касающимися механизма аномально быстрого ионного транспорта в конденсированных средах и применением новейших экспериментальных методик, значительно повысился интерес к поиску и синтезу соединений с высокой ионной (суперионной) проводимостью. Одним из важнейших направлений развития химии и химической технологии считается разработка новых материалов со специальными электрическими свойствами. Обладая достаточно высокой электропроводностью, такие материалы имеют хорошую перспективу практической реализации при разработке твердотельных электрохимических устройств [1—9].

В этом плане интерес представляют фторсодержащие соединения и материалы на их основе, в которых диффузия ионов F<sup>-</sup> наблюдается при относительно невысоких температурах (350—420 К) [10]. К числу таких материалов принадлежат рассматриваемые в данном сообщении твердые растворы, образующиеся в системах PbF<sub>2</sub>—MF<sub>3</sub> (M — элемент III группы) [4, 11]. Согласно данным [5, 11—13] допирование β-PbF<sub>2</sub> фторидами элементов I—IV групп приводит к образованию твердых растворов со структурой флюорита, электропроводность которых составляет ≈10<sup>-5</sup> — 10<sup>-3</sup> См/см уже при комнатной температуре.

Данное сообщение продолжает цикл наших работ [10, 14, 15] по поиску, синтезу и исследованию неорганических фторидов элементов II—IV группы с высокими транспортными свойствами ионов фтора, в число которых входят и рассматриваемые в качестве модельных систем твердые растворы (1-x)PbF<sub>2</sub>-xMF<sub>3</sub> (M = Y, La). Основными методами исследования были ЯМР и импедансная спектроскопия. Метод диэлектрического импеданса позволяет детально изучить процессы переноса заряда в исследуемом объекте, тесно связанные как с миграцией ионов, так и по-

\* E-mail: kavun@ich.dvo.ru

ляризационными эффектами, тогда как спектроскопия ЯМР является наиболее эффективным методом при изучении ионной подвижности в высокопроводящих материалах [ 10, 14—19 ].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все фториды, используемые в работе, предварительно были обработаны бифторидом аммония с целью их очистки от примесей кислорода и ОН<sup>-</sup>-групп. Синтез твердых растворов в системе PbF<sub>2</sub>—MF<sub>3</sub> проводили по следующей методике: смесь рассчитанных количеств фторидов свинца и трехвалентного металла плавил в стеклоуглеродном или платиновом тигле в электрической печи. Затем расплав выдерживали при температуре ≈1170 К в течение 15—20 мин до полного растворения компонентов. После этого тигель вынимали из печи и охлаждали на воздухе (либо погружая в воду) до комнатной температуры. Были получены твердые растворы (1-*x*)PbF<sub>2</sub>-*x*MF<sub>3</sub> со значениями *x* ≤ 0,1 (0,05; 0,07 и 0,1). Выбор величины *x* обусловлен ограниченным числом работ по исследованию таких составов спектроскопией ЯМР. С помощью рентгенофазового анализа определяли гомогенность твердого раствора. Окончательный элементный состав образцов устанавливали методом рентгенофлуоресцентного анализа, основанного на эффекте полного внешнего отражения (TXRF).

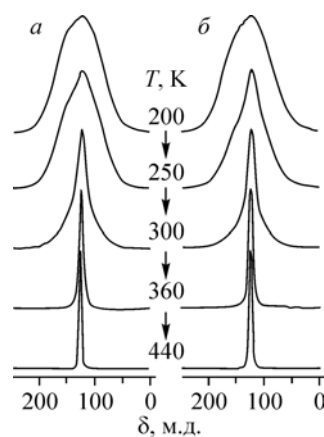
Спектры ЯМР <sup>19</sup>F и <sup>207</sup>Pb записывали на спектрометрах фирмы БРУКЕР SWL 3-100 (84,66 МГц — <sup>19</sup>F) и AV-300 (282,404 МГц — <sup>19</sup>F, 62,8 МГц для ядер <sup>207</sup>Pb) в диапазоне температур (170—450) ± 3 К. Методики измерения второго момента *S*<sub>2</sub> спектров ЯМР (в Гс<sup>2</sup>), ширины производной спектра δВ (в Гс) и интегральной линии Δ*H* (на половине высоты — в кГц), химического сдвига δ (ХС, в м.д.) и оценки энергии активации ионных движений (*E*<sub>а</sub> в кДж/моль) описаны в работах [ 14, 15 ]. Химический сдвиг резонансных линий в спектрах ЯМР <sup>19</sup>F и <sup>207</sup>Pb измеряли относительно жидкого эталона C<sub>6</sub>F<sub>6</sub> и водного 1 М раствора Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Разложение спектра (интегральной кривой) на составляющие компоненты проводили по оригинальной компьютерной программе с точностью до 3 %. Интегральную интенсивность (площадь) узкой и широкой компонент спектров ЯМР <sup>19</sup>F, отвечающих подвижным *P*<sup>*m*</sup> (*v*<sub>с</sub> > 10<sup>4</sup> Гц, *v*<sub>с</sub> — частота корреляции [ 20 ]) и неподвижным *P*<sup>*n*</sup> (*v*<sub>с</sub> ≤ 10<sup>4</sup> Гц) ионам F<sup>-</sup>, измеряли с ошибкой не более 5—7 % (*P*<sup>*m*</sup> + *P*<sup>*n*</sup> = 100 % — общее число ионов фтора во фторидной подрешетке). Методика проведения рентгенофазового анализа приведена в [ 14 ].

Для изучения электрофизических характеристик твердых растворов использовали образцы, спрессованные в виде таблеток диаметром 13 мм и толщиной 0,5—1,5 мм. В качестве электродов для обеспечения приемлемого омического контакта применяли серебряную краску марки DOTITE D-550. Импедансные спектры были получены в диапазоне частот от 1 до 10<sup>6</sup> Гц при логарифмической развертке частоты (10 точек на декаду) с использованием диэлектрического интерфейса DI 1296 и анализатора частотного отклика FRA 1255B (Solartron). Амплитуда возмущающего синусоидального сигнала составляла 100 мВ. Температурные исследования проводили в специализированной ячейке ProboStat (Norecs) в вакууме (0,1 Па) в диапазоне температур от 20 до 473 К с шагом 10° и выдержкой при заданной температуре в течение 10 мин. Ионную проводимость рассчитывали по значению реальной составляющей адмиттанса в области частот, обеспечивающих минимальные значения фазового угла (минимальный вклад мнимой составляющей проводимости) и плато адмиттанса с учетом геометрического фактора (площади контактов, толщины таблетки).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [ 4, 12 ], что при замене части ионов Pb<sup>2+</sup> (до 15 %) в β-PbF<sub>2</sub> катионами трехвалентных металлов образуются гетеровалентные твердые растворы (1-*x*)PbF<sub>2</sub>-*x*MF<sub>3</sub>, которые в целом сохраняют флюоритовую структуру исходного соединения. При этом увеличивается концентрация межузельных ионов (F<sub>*i*</sub><sup>-</sup>)<sub>Pb</sub> в решетке дифторида свинца. Зависимость числа межузельных ионов фтора *n*(F<sub>*i*</sub><sup>-</sup>)<sub>Pb</sub> от *x* того же порядка, что и *y* = 3*x* в соответствии с моделью замещения, которая схематически может быть представлена следующим образом:

Рис. 1. Трансформация спектров ЯМР <sup>19</sup>F (282,404 МГц) твердых растворов (1-x)PbF<sub>2</sub>-xYF<sub>3</sub> для x = 0,05 (а) и 0,1 (б) при изменении температуры



где символ  $\Box$  обозначает число вакансий в анионной подрешетке, образующихся во флюоритовой структуре при замещении иона свинца на ион трехвалентного металла. Число межузельных ионов фтора в структуре твердого раствора растет с увеличением x, в то время как число ионов фтора в нормальных позициях обычного флюорита (F<sub>n</sub>)<sub>Pb</sub> уменьшается. Это может привести к усилению ионной проводимости и поэтому композиции на основе  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, допированного фторидами металлов III группы и РЗЭ, представляют определенный интерес для исследований физических свойств этих твердых растворов.

**I. Данные ЯМР.** Характер ионных движений во фторидной подрешетке твердых растворов и интервал температур, в котором начинаются движения ионов с частотами выше 10<sup>4</sup> Гц, определяются составом образца и, прежде всего, природой и концентрацией катиона M<sup>3+</sup>. Поэтому разумно рассматривать динамику изменений спектров ЯМР <sup>19</sup>F и <sup>207</sup>Pb для каждой группы твердых растворов в отдельности. Из-за большого количества данных в статье рассмотрены результаты исследования только для крайних значений величины x (x = 0,05 и 0,1), поскольку в интервале 0,05 ≤ x ≤ 0,1 виды ионных движений в изученных твердых растворах практически остаются неизменными, хотя область температур, в которой они проявляются, и величина ионной проводимости в какой-то степени зависят от значения x.

**Твердые растворы (1-x)PbF<sub>2</sub>-xYF<sub>3</sub>.** Как и в случае твердых растворов (1-x)PbF<sub>2</sub>-xMF [15], трансформация спектров ЯМР <sup>19</sup>F в области температур 180—450 К связана с активацией локальных (диффузионных) движений во фторидной подрешетке. При этом интервал температур, в котором доминирует та или иная форма ионной подвижности, также определяется природой и концентрацией металла третьей группы. Наблюдаемая трансформация формы спектров ЯМР <sup>19</sup>F  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, допированного трифторидом иттрия, при переходе от низких температур к высоким показана на рис. 1. Энергия активации ионных движений с частотами выше 10<sup>4</sup> Гц в образцах (1-x)PbF<sub>2</sub>-xYF<sub>3</sub> уменьшается с увеличением величины x. "Узкая" компонента в спектрах

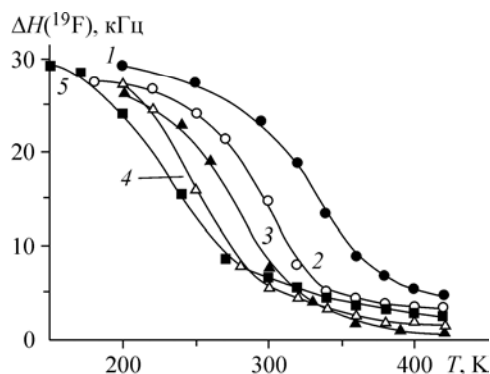


Рис. 2. Температурные зависимости ширины  $\Delta H$  спектров ЯМР <sup>19</sup>F твердых растворов (1-x)PbF<sub>2</sub>-xLaF<sub>3</sub> (1, 2), (1-x)PbF<sub>2</sub>-xYF<sub>3</sub> (3, 4) и (1-x)PbF<sub>2</sub>-xGaF<sub>3</sub> (5); x = 0,05 (1, 3, 5) и 0,1 (2, 4)

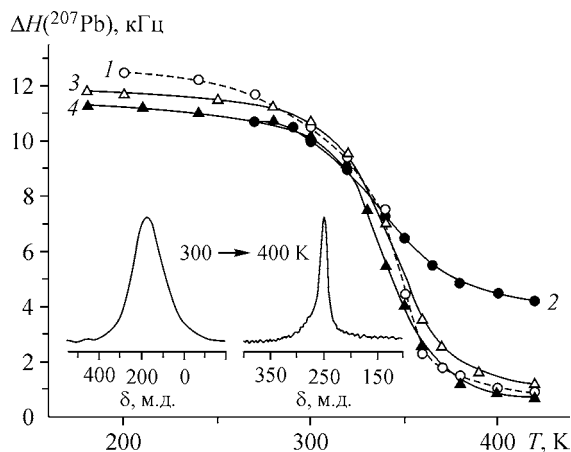


Рис. 3. Температурные зависимости ширины  $\Delta H$  спектров ЯМР <sup>207</sup>Pb твердых растворов (1-x)PbF<sub>2</sub>-xYF<sub>3</sub> (1, 2) и (1-x)PbF<sub>2</sub>-xLaF<sub>3</sub> (3, 4); x = 0,05 (1, 3) и 0,1 (2, 4). На вставке — спектры ЯМР <sup>207</sup>Pb образца 0,95PbF<sub>2</sub> - 0,05YF<sub>3</sub>

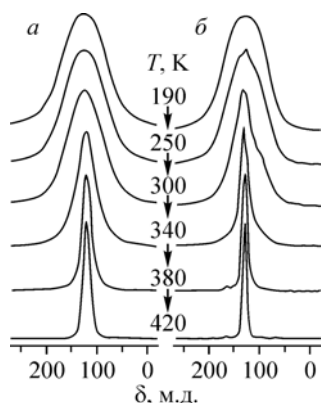


Рис. 4. Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  (282,404 МГц) твердых растворов  $0,95\text{PbF}_2 - 0,05\text{LaF}_3$  (а) и  $0,9\text{PbF}_2 - 0,1\text{LaF}_3$  (б) при изменении температуры

ЯМР  $^{19}\text{F}$  (см. рис. 1), отвечающая подвижным ионам фтора  $P^m$ , регистрируется выше 230 и 210 К для образцов с  $x = 0,05$  и  $0,1$  соответственно. Соотношение  $P^m/P^n$  при температуре  $\sim 300$  К составляет  $\approx 25:75$  и  $35:65$  для твердых растворов с  $x = 0,05$  и  $0,1$  соответственно. Судя по ширине "узкой" компоненты (более 5 кГц), возможной формой локальных движений на этом этапе может быть ориентационная диффузия фторсодержащих группировок, формирующих структуру твердых растворов. С повышением температуры происходит сужение спектра ЯМР  $^{19}\text{F}$  (рис. 1, 2) и перераспределение площадей широкого и узкого сигналов в пользу последнего (см. рис. 1). При этом величины химического сдвига обеих компонент практически совпадают и равны  $125 \pm 5$  м.д. Выше 380—400 К в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  остается одна узкая компонента (см. рис. 1), параметры которой ( $\delta B \leq 0,25$  Гс при величине модуляции  $\approx 0,20 \pm 0,05$  Гс,  $S_2 \leq 0,1$  Гс<sup>2</sup>) свидетельствуют о преимущественно трансляционной диффузии ионов фтора.

Температурные изменения ширины и формы спектра ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  твердых растворов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3$  представлены на рис. 3. Сужение линии в диапазоне температур 250—420 К связано с усреднением диполь-дипольных взаимодействий между ядрами свинца и фтора вследствие перехода последних к диффузии. Прямым доказательством наличия таких взаимодействий являются данные по ширине линии ЯМР  $^{207}\text{Pb}$ , полученные при использовании методики спиновой развязки по ядрам фтора [21]. Подавление взаимодействия F—Pb (300 К) приводит к сужению линии  $^{207}\text{Pb}$  в спектре ЯМР образца  $0,9\text{PbF}_2-0,1\text{YF}_3$  от  $\sim 10$  до 4 кГц, т.е. примерно к такому же эффекту, как и нагревание до 420 К. Асимметрия спектра наиболее отчетливо проявляется при температурах выше 360 К (см. вставку на рис. 3) и обусловлена наличием двух близко расположенных линий разной ширины и интенсивности, отвечающих, по-видимому, "разным" структурным позициям резонирующих ядер.

**$(1-x)\text{PbF}_2-x\text{LaF}_3$ .** Для всех изученных составов форма линии и величина второго момента спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  отвечают жесткой решетке ниже 250 К. Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР в принципе несколько отличается от описанной выше для твердых растворов в системе  $\text{PbF}_2-\text{YF}_3$  (см. рис. 1 и 4). Переход от жесткой решетки к локальным, а затем диффузионным движениям в анионной подсистеме дифторида свинца, допированного трифторидом лантана, осуществляется при более высоких температурах, чем в твердых растворах  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3$  при одинаковом значении  $x$ . Учитывая характер изменения ширины спектра (см. рис. 2), можно предположить, что, как и в рассмотренном выше случае, энергия активации локальных движений понижается с увеличением содержания  $\text{LaF}_3$  в образце. Появление "узкой" компоненты происходит в интервале 250—280 К и наблюдается только в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  образцов с  $x = 0,1$  (см. рис. 4, б). В диапазоне 300—420 К происходит общее сужение спектра до 2,8 кГц. При этом интегральная интенсивность узкой компоненты растет, а широкой падает до нуля по мере повышения температуры. Характерно, что в отличие от образца  $0,9\text{PbF}_2-0,1\text{YF}_3$  фторидная подсистема твердого раствора  $0,9\text{PbF}_2-0,1\text{LaF}_3$  остается неоднородной даже при температуре 420 К, о чем свидетельствует асимметрия резонансной линии при этой температуре. Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  состоит из двух близко расположенных компонент с химическими сдвигами (ХС), равными 127 и 132 м. д., причем пиковая интенсивность этих компонент зависит от температуры. В диапазоне температур 300—420 К происходит изменение формы ионной подвижности от локальных движений к трансляционной диффузии, которая становится доминирующим видом подвижности в решетке выше 380 К и носит, судя по форме линии, анизотропный характер. Для образца с  $x = 0,05$  наблюдается иное изменение формы линии при вариациях температуры: в диапазоне температур 180—420 К практически симметричная

резонансная линия сужается от 30,5 до 4,5 кГц, что свидетельствует о динамической однородности фторидной подсистемы (см. рис. 4, а).

Спектры ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  образцов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{LaF}_3$  в области температур 180—300 К представляют собой асимметричные линии, ширина которых практически не зависит от  $x$  (см. рис. 3). С повышением температуры до 420 К происходит сужение линии за счет частичного усреднения диполь-дипольных взаимодействий между ядрами фтора и свинца из-за диффузии во фторидной подсистеме. Вследствие сужения спектра появляется возможность регистрации второго (более широкого и слабого по пиковой интенсивности) сигнала. Наличие двух резонансных линий в спектрах ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  свидетельствует о структурной неоднородности твердых растворов, т.е. присутствии, по меньшей мере, двух позиций катионов  $\text{Pb}^{2+}$  с разным ближайшим окружением. Необходимо отметить, что в процессе сплавления дифторида свинца с трифторидом иттрия (лантана) могут образовываться кристаллические соединения свинца, тригональные флюоритоподобные фазы на основе соединения  $\text{Pb}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$  и др. [ 12 ] (их можно рассматривать в качестве примесей в составе твердого раствора), которые могут исказить форму резонансного сигнала в спектрах ЯМР как  $^{207}\text{Pb}$ , так и  $^{19}\text{F}$ .

Из характера спектров ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  следует, что структура твердых растворов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,1$ ) не соответствует идеальной кубической решетке  $\text{CaF}_2$ . Нарушение порядка в структуре кубической фазы  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> при допировании малыми дозами трехвалентных катионов ( $x \leq 0,1$ ) можно объяснить, если учесть разные размеры катионов  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{M}^{3+}$ . Внедряясь в матрицу  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> и занимая позиции ионов свинца, трехвалентные катионы ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) вызывают изменение среднего расстояния  $\text{M}-\text{F}$ , искажая тем самым форму координационного полиэдра. ХС основного сигнала в спектрах ЯМР  $^{207}\text{Pb}$  исследуемых твердых растворов составляет  $\approx 167$  м.д. (300 К), что совпадает с  $\delta$  для чистого  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. В совокупности с данными по изменению параметра  $\Delta H$  и практического равенства ХС по фтору это может свидетельствовать о близости структурных мотивов твердых растворов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,1$ ) и кубической фазы  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Данное заключение подтверждается и результатами рентгенофазового анализа.

**II. Данные импедансной спектроскопии.** Импедансные спектры (годографы импеданса), записанные при нескольких температурах и построенные в комплексной плоскости  $Z'' = f(Z')$ , представлены на рис. 5, а. Такая форма зависимости мнимой составляющей импеданса  $Z''$  от реальной составляющей  $Z'$  является типичной для исследуемой группы твердых растворов в области температур от комнатной до  $\sim 373$  К. Полуокружность со смещенным ниже оси  $Z'$  центром в высокочастотной области спектра описывает электрические свойства объемной части материала, в то время как низкочастотная область свидетельствует о вкладе в комплексную проводимость барьерных эффектов, вызванных блокирующим действием электродов. Сопротивление образца соответствует минимальному значению  $Z''$  и находится в частотной области между этими двумя элементами. При низких температурах и низких значениях объемной проводимости на кривых  $Z''-Z'$  превалирует вклад объемного импеданса. С увеличением темпера-

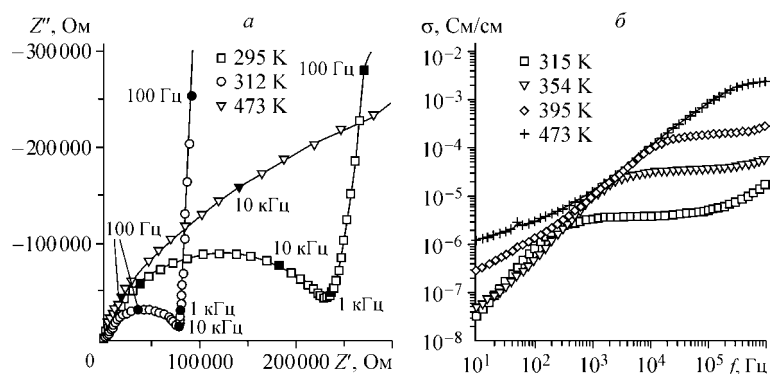


Рис. 5. Диаграммы Найквиста (а) и частотная зависимость удельной электрической проводимости от температуры (б) для твердого раствора  $0,95\text{PbF}_2 - 0,05\text{LaF}_3$

туры область объемного импеданса постепенно смещается в область высоких частот, и при достаточно высоких температурах значение объемного сопротивления образца может быть оценено лишь с помощью экстраполяции низкочастотных данных.

Зависимость реальной части удельной электрической проводимости от частоты при различных температурах для одного из исследуемых образцов  $0,95\text{PbF}_2-0,05\text{LaF}_3$  показана на рис. 5, б. Следует отметить, что диапазон частот, в котором проявляется вклад электродных эффектов, расширяется с увеличением температуры. Так, при температуре 473 К влияние электродных эффектов прослеживается практически во всем используемом диапазоне частот (вплоть до 100 кГц, см. рис. 5, б). Таким образом, частотный диапазон, в котором доминирует вклад ионной проводимости в общую проводимость изучаемых твердых растворов, с повышением температуры заметно сдвигается в высокочастотную область. Это обусловлено увеличением вклада электродного импеданса на фоне повышения ионной проводимости с ростом температуры.

Для исследуемых твердых растворов зависимость проводимости от температуры хорошо линеаризуется в координатах уравнения Аррениуса—Френкеля  $\sigma T = A \times \exp(-\Delta E_a/kT)$ , где  $A$  — предэкспоненциальный множитель, конкретный вид которого определяется выбором модели проводимости [ 2 ]. Значения удельной электрической проводимости образцов при 297 и 473 К, предэкспоненциального множителя  $A$  и энергии активации  $\Delta E_a$  представлены в таблице. Из данных таблицы видно, что поведение величины  $\Delta E_a$  для образцов с  $x$ , равным 0,05 и 0,1, в общем коррелирует с результатами ЯМР исследований, согласно которым наблюдается уменьшение энергии активации ионных движений во фторидной подрешетке по мере увеличения концентрации  $\text{MF}_3$ . Для объяснения аналогичного эффекта в твердых растворах  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  была предложена модель [ 22 ], объясняющая наблюдаемое уменьшение энергии миграции ионов фтора  $E_m$  с ростом концентрации допирующей добавки. Согласно этой модели, эффективное значение  $E_m$  не постоянно по объему, а подчиняется распределению Гаусса и может быть записано в следующем виде:  $E_m = E_m^0 - p^2/4kT$ , где  $E_m^0$  — энергия миграции ионов в "чистом" соединении;  $p$  — дисперсия гауссовой функции. Предполагая, что  $p$  растет пропорционально концентрации допирующей добавки, нетрудно заметить, что энергия миграции ионов  $E_m$  должна уменьшаться с ростом концентрации добавки.

Наличие диффузионной подвижности в твердых растворах  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_3$  предполагает, что в последних должна наблюдаться высокая ионная проводимость. По данным [ 23 ] ионная проводимость в серии твердых растворов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{YF}_3$  ( $0,007 \leq x \leq 0,222$ ) зависит от величины  $x$ , и в области температур 450—500 К ее величина лежит в диапазоне  $5 \times 10^{-4} \div 5 \times 10^{-3}$  См/см.

*Характеристики ионной проводимости твердых растворов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_3$  (M = La, Y)*

Состав, режим	$\Delta T$ , К	$\Delta E_a$ , эВ ( $\pm 0,02$ )	$\lg(A)$ , (См/см)·К	Проводимость $\sigma$ , См/см	$T$ , К
0,95PbF <sub>2</sub> —0,05LaF <sub>3</sub> нагрев—охлаждение	297—473	0,57	5,7 ± 0,4	1,9×10 <sup>-7</sup>	297
				2,3×10 <sup>-3</sup>	473
0,90PbF <sub>2</sub> —0,10LaF <sub>3</sub> нагрев—охлаждение	297—473	0,53	5,2 ± 0,4	1,9×10 <sup>-7</sup>	297
				2,1×10 <sup>-3</sup>	473
0,95PbF <sub>2</sub> —0,05YF <sub>3</sub> нагрев—охлаждение	297—473	0,56	6,4 ± 0,4	1,9×10 <sup>-7</sup>	297
				2,5×10 <sup>-3</sup>	473
0,90PbF <sub>2</sub> —0,10YF <sub>3</sub> нагрев—охлаждение	297—473	0,55	6,2 ± 0,4	2,4×10 <sup>-7</sup>	297
				4,9×10 <sup>-3</sup>	473
0,95PbF <sub>2</sub> —0,05GaF <sub>3</sub> нагрев—охлаждение	297—473	0,47	4,2 ± 0,4	3,0×10 <sup>-7</sup>	297
				2,2×10 <sup>-4</sup>	473
β-PbF <sub>2</sub>	297—473	0,51	5,0 ± 0,5	1,9×10 <sup>-7</sup>	297
				1,1×10 <sup>-4</sup>	473
Данные [ 24 ]		0,67		2,6×10 <sup>-4</sup>	500

Результаты наших измерений (см. таблицу) в общем коррелируют с данными [ 23 ]. Из таблицы следует, что большинство исследованных твердых растворов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_3$  выше 470 К обладают более высокой ионной проводимостью, чем чистый  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Наиболее высокие значения  $\sigma$  из всех исследованных растворов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_3$  характерны для образцов, содержащих 10 % YF<sub>3</sub>.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, основным видом ионных движений в твердых растворах  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_3$  ( $0,05 \leq x \leq 0,1$ ) ( $M = \text{Y}, \text{La}$ ) выше 400 К является диффузия ионов фтора. Температура, при которой появляются локальные движения анионов, в значительной мере зависит от природы и концентрации катиона  $M^{3+}$ , вводимого во флюоритовую матрицу дифторида свинца. Для гетеровалентных твердых растворов  $(1-x)\text{PbF}_2-x\text{MF}_3$  общим является понижение энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке при увеличении концентрации трифторида MF<sub>3</sub>, что может быть вызвано увеличением числа межузельных ионов фтора (при условии, что они относительно слабо связаны с решеткой) 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 (галлия) к лантану наблюдается тенденция к увеличению энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке [ 25 ] (переходная область изменения величины  $\Delta H(S_2)$  сдвигается в область высоких температур, см. рис. 2). Предложить приемлемое объяснение этому факту на данном этапе затруднительно, нужны дополнительные исследования.

По данным импедансной спектроскопии высокая ионная (суперионная) проводимость ( $\sigma \geq 10^{-3}$  См/см) характерна практически для всех твердых растворов в системах PbF<sub>2</sub>-MF<sub>3</sub> выше 450 К. Ионная проводимость рассматриваемых образцов, как правило, выше проводимости чистой  $\beta$ -фазы PbF<sub>2</sub> при тех же условиях (см. таблицу). Отсюда следует, что рассмотренные твердые растворы могут служить основой для получения новых фторидных материалов, обладающих высокой ионной (суперионной) проводимостью при относительно невысоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-33298) и интеграционного проекта с УрО и СО РАН (раздел II, проект № 06-II-CY-04-004).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. Суперионные проводники. – М.: Наука, 1992.
2. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Т. 1. – СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000.
3. Réau J.M., Portier J., Levasseur A. et al. // Mat. Res. Bull. – 1978. – **13**, N 12. – P. 1415 – 1423.
4. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорган. материалы. – 1997. – **33**, № 1. – С. 5 – 16.
5. Сорокин Н.И. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 9. – С. 901 – 908.
6. Agrawal R.C., Gurta R.K. // J. Mat. Sci. – 1999. – **34**. – P. 1131 – 1162.
7. Berastegui P., Hull S. // Solid State Ion. – 2002. – **154-155**. – P. 605 – 608.
8. Aniya M. // Ibid. – 2000. – **136-137**. – P. 1085 – 1089.
9. Castiglioni M.J., Madden P.A. // J. Phys.: Condens. Mat. – 2001. – **13**. – P. 9963 – 9983.
10. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы(III). – Владивосток: Дальнаука, 2004.
11. Мурин И.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1984. – № 1. – С. 53 – 61.
12. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. – 2004. – **73**, № 4. – С. 404 – 434.
13. Trnovcová V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al. // Solid State Ion. – 1999. – **119**. – P. 181 – 189.
14. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Электрохимия. – 2005. – **41**, № 5. – С. 573 – 582.
15. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Тарарако Е.А. и др. // Неорган. материалы. – 2005. – **41**, № 11. – С. 1388 – 1396.

16. *Martin S.W.* // *Mater. Chem. Phys.* – 1989. – **23**. – P. 225 – 265.
17. *Privalov A.F., Murin I.V., Vieth H.-M.* // *Solid State Ion.* – 1997. – **101-103**. – P. 393 – 396.
18. *El Omari M., El Omari M., Rěau J.M., Sėnėgas J.* // *J. Fluorine Chem.* – 2002. – **113**. – P. 185 – 194.
19. *Yamada K., Ahmad M.M., Ogiso Y. et al.* // *Eur. Phys. J. B – Condens. Mat.* – 2004. – **40**. – P. 167 – 176.
20. *Габуда С.П., Лундин А.Г.* Внутренняя подвижность в твердом теле. – Новосибирск: Наука, 1986.
21. *Хеберлен У., Меринг М.* ЯМР высокого разрешения в твердых телах. – М.: Мир, 1980.
22. *Warenaar K.E.D., Koesveld J.L., Schoonmann J.* // *Solid State Ion.* – 1981. – **2**. – P. 145 – 154.
23. *Patwe S.J., Balaya P., Goyal P.S., Tyagi A.K.* // *Mater. Res. Bull.* – 2001. – **36**. – P. 1743 – 1749.
24. *Bonne R.W., Schoonman J.* // *J. Electrochem. Soc.* – 1977. – **124**, N 1. – P. 28 – 35.
25. *Кавун В.Я., Габуда С.П., Гончарук В.К. и др.* // Сб. трудов II Междунар. семинара ISIF-2006. – Томск, 2006. – С. 113 – 117.