

УДК 546.161:546.81:543.429.23

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

**ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ПРОВОДИМОСТЬ В  $\text{PbSnF}_4$ , ДОПИРОВАННОМ  $\text{CaF}_2$ , ПО ДАННЫМ ЯМР И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ****В.Я. Кавун<sup>1</sup>, Н.Ф. Уваров<sup>2</sup>, И.А. Телин<sup>1</sup>, М.М. Полянецв<sup>1</sup>, А.Б. Подгорбунский<sup>1</sup>,  
О.В. Бровкина<sup>1</sup>, В.К. Гончарук<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

E-mail: kavun@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 16 сентября 2015 г.

Методами ЯМР и импедансной спектроскопии изучены ионная подвижность и ионная проводимость в кристаллических фазах в системах  $\text{PbSnF}_4\text{—}x\text{CaF}_2$  ( $x = 2,5, 5, 7,5$  и 10 мол.%) в диапазоне температур 150—500 К. Установлено, что параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$ , виды ионных движений и величина ионной проводимости в соединении  $\text{PbSnF}_4$ , допированном фторидом кальция, определяются температурой и концентрацией фторида кальция. Удельная проводимость кристаллических фаз в системах  $\text{PbSnF}_4\text{—}\text{CaF}_2$  довольно высока при комнатной температуре и, следовательно, не исключена возможность их использования при создании функциональных материалов с высокой ионной (суперионной) проводимостью.

DOI: 10.15372/JSC20160213

**Ключевые слова:** кристаллические фазы в системе  $\text{PbSnF}_4\text{—}\text{CaF}_2$ , спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$ , ионная подвижность, ионная проводимость.**ВВЕДЕНИЕ**

Одним из направлений в исследовании фторидных систем является изучение ионной подвижности и ионного транспорта. Ионные проводники с высокой проводимостью по ионам фтора являются перспективными материалами для различных электрохимических устройств, химических сенсоров и др. [1—3]. К фторсодержащим соединениям с высокой ионной проводимостью можно отнести фториды тяжелых металлов, такие как  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$ ,  $\text{SbF}_3$  и материалы на их основе [1, 4—9]. Это объясняется высокой поляризуемостью большеразмерных катионов (низкой энергией ионизации), что приводит к снижению энергии активации ионного переноса. Среди многочисленных фторсодержащих соединений и твердых растворов, имеющих высокую ионную проводимость, определенный интерес вызывают твердые электролиты на основе  $\text{SnF}_2$  [4—7].

Олово образует большое число как простых, так и комплексных фторидов, среди которых особое внимание уделяется соединениям состава  $\text{MSnF}_4$  ( $M = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) [1, 4, 10—12] ввиду наличия у представителей этого семейства высокой ионной проводимости уже при комнатной температуре. Большое количество работ посвящено исследованию электрофизических свойств соединений этого семейства и, в частности, соединения  $\text{PbSnF}_4$  [4, 10—17]. Отметим, что структура и свойства соединения  $\text{PbSnF}_4$  (включая фазовые переходы, ионную подвижность, механизмы ионного транспорта и ионной проводимости и др.) рассмотрена в ряде работ

[4, 11—16]. В частности, в работе [18] изучены термическая стабильность характеристик электропроводности и размытый фазовый переход в суперионное состояние ( $10^{-1}$ —1 См/см). В работе [19] рассмотрены различные мнения о роли катионов, характеризующихся "неподделенной электронной парой" (таких как  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Tl}^{+}$ ), в составе высокопроводящих оксидов и галогенидов по поводу их влияния в развитии беспорядка в анионной подрешетке соединения и, в частности,  $\text{PbSnF}_4$ . Некоторая неоднозначность в результатах этих исследований связана со сложным полиморфизмом, характерным для этого соединения [4, 15, 20].

Известно, что варьирование состава катионной подрешетки зачастую приводит к образованию соединений, различающихся строением и энергетикой ионных движений [4, 15, 21]. Определенный интерес вызывает вопрос, как изменится характер динамических процессов в соединении  $\text{PbSnF}_4$ , в котором часть катионов замещена другим катионом. Примером сказанному могут служить результаты исследования ионной проводимости в тетрагональном  $\text{PbSnF}_4$ , в котором часть ионов  $\text{Pb}^{2+}$  и/или  $\text{Sn}^{2+}$  были замещены катионами  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Na}^{+}$  [22]. Влияние щелочного катиона и его концентрации на свойства  $\text{PbSnF}_4$  было рассмотрено при исследовании ионной подвижности и электропроводности в кристаллических фазах в системе  $\text{PbSnF}_4\text{—MF}$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) [23].

С целью поиска веществ с высокой ионной подвижностью и проводимостью нами были получены кристаллические фазы в системе  $\text{PbSnF}_4\text{—CaF}_2$  и для более полного понимания характера динамических процессов в них проведено сравнение данных ЯМР  $^{19}\text{F}$  и импедансной спектроскопии для этих фаз с данными для  $\text{PbSnF}_4$  в зависимости от температуры и концентрации щелочноземельного катиона.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами для синтеза служили дифториды олова, свинца и кальция марки ХЧ. В сухой бокс, заполненный азотом, помещали навеску исходных веществ в заданном соотношении. Затем данную смесь гомогенизировали и измельчали в вибрационной мельнице в течение 30 мин при частоте 20 Гц, после чего проводили отжиг при температуре 250 °С в кварцевой пробирке под вакуумом. Были получены  $\alpha\text{-PbSnF}_4$  (I),  $\text{PbSnF}_4\text{—}2,5\text{CaF}_2$  (II),  $\text{PbSnF}_4\text{—}5\text{CaF}_2$  (III),  $\text{PbSnF}_4\text{—}7,5\text{CaF}_2$  (IV) и  $\text{PbSnF}_4\text{—}10\text{CaF}_2$  (V). По данным РФА образцы II—V принадлежат моноклинной модификации.

Спектры ЯМР  $^{19}\text{F}$  записаны на спектрометре Bruker AV-300 на частоте 282,404 МГц с длительностью 90-градусного импульса 2,5 мкс в диапазоне температур 150—500 К. Расчет вторых моментов  $S_2$  спектров ЯМР (в  $\text{Гс}^2$ ) проводили по оригинальной программе с использованием формул, приведенных в [24]. Ширину линии  $\Delta H_{1/2}$  (на половине высоты — в кГц) и химические сдвиги ХС,  $\delta$  (в м.д.) компонент в спектрах ЯМР  $^{19}\text{F}$  измеряли с ошибкой не более 2 %. Разложение спектра на отдельные компоненты (компьютерное моделирование — КМ) с определением их параметров проводили по оригинальной компьютерной программе. Отличия рассчитанных спектров от экспериментальных составляли 2—5 %. Величины химических сдвигов сигналов ЯМР  $^{19}\text{F}$  измеряли относительно жидкого  $\text{C}_6\text{F}_6$  (–589 м.д. относительно газообразного  $\text{F}_2$  и –167 м.д. относительно стандарта  $\text{CCl}_3\text{F}$ ).

Электрофизические характеристики исследуемых поликристаллических образцов, спрессованных в таблетки диаметром 13 мм, определяли методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили на комплексе, включающем в себя анализатор частотного отклика Impedance/Gain-Phase Analyzer SI 1260 и Solartron Dielectric Interface 1296, с использованием сигнала амплитудой 0,4 В в диапазоне частот 100 Гц—10 МГц с разверткой 10 точек на декаду. Расчет значений удельной проводимости  $\sigma$  проводили путем моделирования полученных импедансных спектров методом эквивалентных электрических схем. Выше температуры 370 К значения сопротивления определяли по пересечению импедансного спектра в координатах  $Z''\text{—}Z'$  с осью абсцисс. Нагрев и охлаждение соединений проводили в токе гелия в интервале температур 297—473 К в цикле нагрев—охлаждение с шагом 20° и с термостабилизацией по ряду фиксированных температур во время записи спектра.

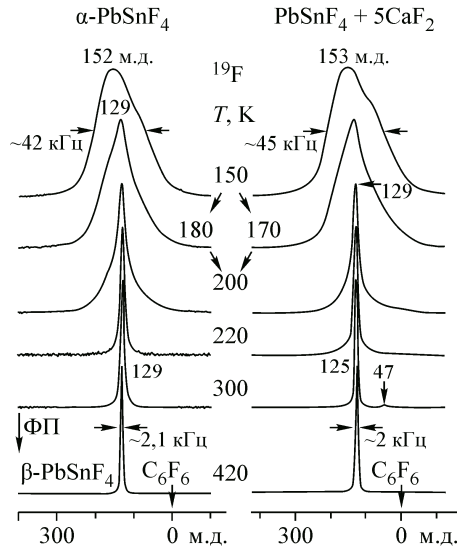


Рис. 1. Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\alpha\text{-PbSnF}_4$  и кристаллической фазы  $\alpha\text{-PbSnF}_4\text{-5CaF}_2$  при вариациях температуры

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Ионная подвижность. Данные ЯМР

**$\alpha\text{-PbSnF}_4$  (I).** Анализ спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  этого соединения (рис. 1) многократно обсуждался в литературе [17, 23, 25], и мы только кратко опишем основную трансформацию спектров в области температур 150—500 К. Несмотря на асимметричную форму спектра ЯМР, который при 150 К можно представить двумя гауссовыми компонентами  $p_1$  и  $p_2$  с ХС = 168 и 99 м.д. (рис. 2), наблюдаемый характер зависимости  $\Delta H_{1/2}$  (рис. 3) с учетом данных [31] предполагает, что случай "жесткой решетки" для ядер  $^{19}\text{F}$  реализуется при температурах ниже 130—140 К. Выше 170 К начинается трансформация спектра (см. рис. 1 и 2), связанная с появлением "узкой" лоренцевой компоненты  $p_m$  с ХС = 129 м.д. (площадь  $\approx 14\%$  от общей площади спектра), что свидетельствует о развитии локальной подвижности части ионов в подрешетке соединения I, состоящей из атомов фтора. При 180 К спектр ЯМР можно представить двумя широкими (26—32 кГц) линиями, принадлежащих "неподвижным" ионам фтора, и одной узкой лоренцевой компонентой ( $\Delta H_{1/2} \approx 9$  кГц), относящейся к мобильным ионам фтора (см. рис. 2). Наличие этих компонент (двух широких и узкой) в переходной области свидетельствует о динамической неоднородности в подрешетке  $\alpha\text{-PbSnF}_4$ , состоящей из атомов фтора. Наблюдаемая трансформация спектра ЯМР выше 175 К согласуется с литературными данными [1, 20], согласно которым в структуре моноклинной  $\alpha$ -фазы  $\text{PbSnF}_4$  имеются два типа ионов фтора, характеризующихся различной подвижностью. Интенсивность узкой компоненты быстро растет, а широких линий падает с повышением температуры и одновременно происходит резкое сужение спектра, который уже можно представить двумя компонентами, так как широкие линии слились в одну линию (см. рис. 2). В области температур 220—240 К двухкомпонентный спектр трансформируется в узкую практически симметричную лоренцевую линию ( $\sim 95\%$ ) с  $\Delta H_{1/2} \approx 3$  кГц и ХС = 129 м.д. (см. рис. 1), что свидетельствует об исчезновении динамической неэквивалентности двух типов ионов фтора. Ширина узкой компоненты ( $\approx 3$  кГц) практически остается неизменной в области температур 240—320 К. При повышении температуры до 420 К новое сужение линии (до  $\approx 2$  кГц,  $S_2(\text{F}) < 0,1 \text{ Гс}^2$ ) связано с фазовым переходом ( $T_{\text{ФП}} \approx 353 \text{ К}$  [20]) исходной моноклинной фазы  $\alpha\text{-PbSnF}_4$  в тетрагональную  $\beta$ -фазу  $\text{PbSnF}_4$  [22, 31], элементарную ячейку которой можно рассматривать как тетрагональное искажение флюоритовой ячейки (кубическая сингония, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) [4]. Параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в области температур 320—420 К свидетельствуют о главенствующей роли диффузии в анионной подсистеме тетрагональной фазы  $\text{PbSnF}_4$ .

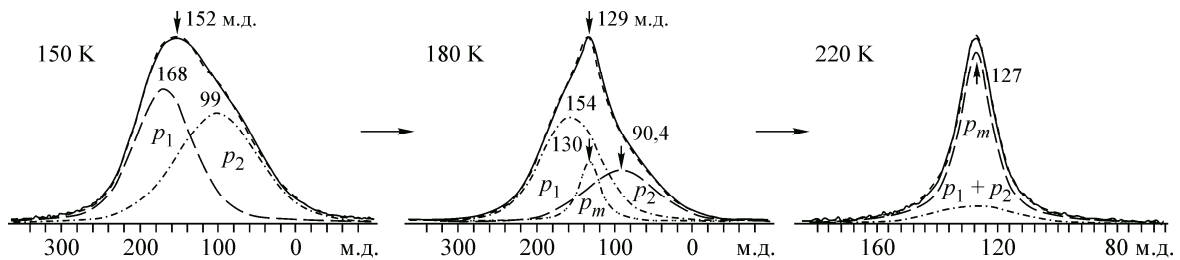
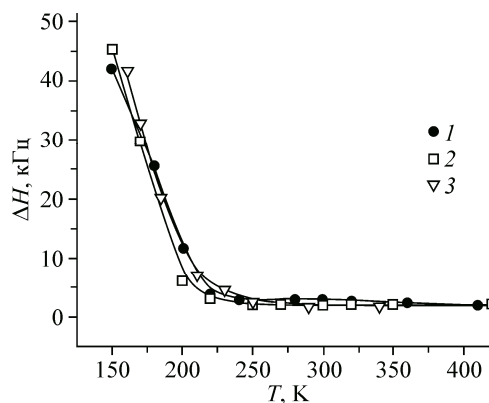


Рис. 2. Разложение спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\alpha\text{-PbSnF}_4$  при разных температурах на компоненты

Рис. 3. Температурные зависимости ширины спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\alpha\text{-PbSnF}_4$  (1) и кристаллических фаз  $\beta\text{-PbSnF}_4\text{—}5\text{CaF}_2$  (2),  $\beta\text{-PbSnF}_4\text{—}10\text{CaF}_2$  (3)



**Кристаллические фазы в системе  $\alpha\text{-PbSnF}_4\text{—}x\text{CaF}_2$  ( $x = 2,5, 5, 7,5, 10$  мол.%).** Параметры спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  и характер ионной подвижности в соединении  $\text{PbSnF}_4$ , допированном фторидом щелочноземельного металла, определяются температурой и концентрацией  $\text{CaF}_2$ . Спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$  этого фторида при комнатной температуре состоит из одиночной линии шириной  $\sim 35,5$  кГц и химическим сдвигом  $\sim 54$  м.д., форма линии описывается функцией Абрагама. При повышении температуры до 550 К наблюдается сужение спектра до 21,7 кГц ( $XC = 52$  м.д.). Отсутствие этой линии в спектрах ЯМР образцов в системе  $\text{PbSnF}_4\text{—}x\text{CaF}_2$  в области температур 150—500 К свидетельствует о вхождении ионов кальция в состав тетрафторстанната(II) свинца(II). Варьирование температуры в диапазоне 150—420 К в целом не влияет на характер трансформации спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\text{PbSnF}_4$ , допированного фторидом кальция любой концентрации: 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 КМ)  $\rightarrow$  узкая симметричная линия ( $\Delta H_{1/2} \sim 3\text{—}1,8$  кГц в области 310—420 К). Трансформация спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  в переходной области (150—310 К) связана с изменением вида ионной подвижности в подрешетке, состоящей из атомов фтора, при вариациях температуры: жесткая решетка (условно)  $\rightarrow$  локальные движения  $\rightarrow$  диффузия ионов фтора. Отсутствие плато на температурной зависимости ширины спектра ЯМР в области 150—200 К (см. рис. 3) означает, что жесткая решетка (отсутствие в анионной подсистеме ионных движений с частотой больше ширины резонансной линии,  $\Delta\omega > 10^4$  Гц) реализуется (учитывая ход зависимости  $\Delta H_{1/2} = f(T)$  — см. рис. 3) при температурах ниже 130—140 К.

Анализ спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  показывает, что допирование  $\alpha\text{-PbSnF}_4$  фторидом 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 химическим сдвигом  $\sim 129$  м.д. (отвечающей мобильным ионам фтора) для всех образцов II—V наблюдается в области 170 К, тогда как для  $\alpha\text{-PbSnF}_4$  регистрация этой компоненты в спектрах ЯМР происходит выше 175 К (см. рис. 1). Фиксируемые изменения формы спектра связаны с возникновением локальной подвижности в анионной подрешетке образцов II—V. По данным КМ при 200 К на долю узкой компоненты в спектрах ЯМР кристаллических фаз, содержащих  $\text{CaF}_2$ , 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 II—V равна 4,5—5 кГц и более 6 кГц для  $\alpha\text{-PbSnF}_4$ . И тем не менее уже при 240 К спектр ЯМР  $^{19}\text{F}$   $\alpha\text{-PbSnF}_4$  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 II—V:  $\sim 3000 \rightarrow 2400 \rightarrow 2300 \rightarrow 1980 \rightarrow 2140$  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 Гс<sup>2</sup>, тогда как для спектра ЯМР  $\beta\text{-PbSnF}_4$  оно равно 1,05 Гс<sup>2</sup>. Данные ЯМР свидетельствуют о том, что диффузия

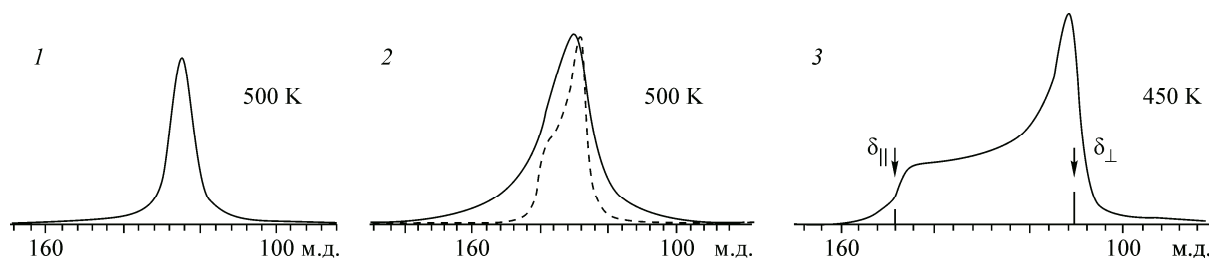


Рис. 4. Формы спектров ЯМР  $^{19}\text{F}$  образцов  $\beta\text{-PbSnF}_4\text{-5CaF}_2$  (1),  $\beta\text{-PbSnF}_4$  (2) и  $\beta\text{-(NH}_4)_6\text{RbHf}_4\text{F}_{23}$  (3). Штрихами на вставке 2 показана "неискаженная палатка"

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  $\approx 250\text{—}400$  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 II—V и тетрагональной модификации  $\text{PbSnF}_4$  выше 450 К. Спектры ЯМР всех четырех допированных  $\text{CaF}_2$  образцов при 500 К состоят из одиночных линий (рис. 4, 1), форма которых с точностью до 5 % описывается лоренцевой функцией (от 90 до 100 %), тогда как спектр  $\beta$ -фазы  $\text{PbSnF}_4$  можно представить суперпозицией двух компонент (см. рис. 4, 2). Одна из них представляет собой лоренцевую линию, параметры которой свидетельствуют о ее принадлежности высокоподвижным ионам фтора. Форма другой линии (она занимает 94 % общей площади спектра ЯМР) может быть описана "односкатной палаткой" (см. рис. 4, 3). В неискаженном виде (см. рис. 4, 3) такой вид линии характерен для спектра поликристаллического образца, резонирующие ядра в котором обладают аксиальной анизотропией тензора магнитного экранирования (CSA) [26]. В данном случае параметры этого тензора равны:  $\delta_{\parallel} \approx 140$  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 CSA 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 фторионной проводимости на моно- и поликристаллических образцах  $\alpha\text{-PbSnF}_4$ , которые свидетельствуют о высокой анизотропии фторионного транспорта в слоистой структуре  $\text{PbSnF}_4$  [4]. Таким образом, тетрагональную модификацию  $\text{PbSnF}_4$  можно охарактеризовать как двумерный суперионный проводник, в котором быстрый перенос ионов фтора происходит, по-видимому, по двум позициям в кристаллографических плоскостях, перпендикулярных оси  $c$  [27]. Отметим, что подобный спектр (см. рис. 4, 3) при диффузии ионов фтора наблюдается, например, как во фтороцирконатах  $\text{M}_2\text{Zr}(\text{Hf})\text{F}_6$  ( $\text{M} = \text{NH}_4, \text{Tl}$ ),  $(\text{NH}_4)_6\text{Li}(\text{Na}, \text{K})\text{Zr}_4\text{F}_{23}$  [28—30], фтороантимонатах(III) с гетероатомными катионами [31, 32], так и в других соединениях [33].

### Ионная проводимость

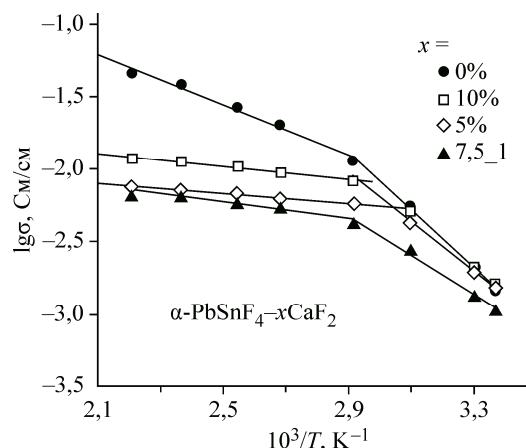
По данным импедансной спектроскопии удельная проводимость  $\sigma$  образцов в системе  $\text{PbSnF}_4\text{-CaF}_2$  довольно высока уже при комнатной температуре (рис. 5, см. таблицу). В области температур 300—350 К электропроводность для образцов III—V в общем близка к проводимости  $\alpha\text{-PbSnF}_4$  (см. рис. 5). При этом относительно высокие значения энергии активации проводимости обусловлены размытым фазовым переходом из  $\alpha$ -фазы в тетрагональную фазу  $\beta\text{-PbSnF}_4$ , который по литературным данным наблюдается в области температур 190—340 К [1, 4, 18, 20]. В области температур выше 350 К стабильна тетрагональная фаза, обладающая высокой ионной проводимостью. Измеренное значение энергии активации ионной проводимости в  $\beta\text{-PbSnF}_4$  в области 350—450 К (0,20 эВ) хорошо совпадает с литературными данными [4, 18,



Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости для  $\alpha$ -PbSnF<sub>4</sub> и допированных CaF<sub>2</sub> образцов III—V

20]. Допирование  $\alpha$ -PbSnF<sub>4</sub> фторидом кальция приводит к резкому изменению его транспортных свойств. Однако, в отличие от образцов, допированных фторидом щелочного металла LiF (5, 10 мол.%) [23], 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<sup>2+</sup> и Sn<sup>2+</sup>.

По данным [34] в структуре тетрагональной фазы имеются четыре типа позиций ионов фтора: F1 — незанятые, что обусловлено наличием неподеленной электронной пары ионов олова, которая "не пускает" в эту позицию ионы фтора; F2, F4 — высокоподвижные ионы фтора, расположенные в слоях вблизи катионов Sn<sup>2+</sup> и малоподвижные ионы фтора F3 в окрестностях катионов Pb<sup>2+</sup>. При допировании катионы Ca<sup>2+</sup> замещают близкие по размеру катионы Sn<sup>2+</sup>, 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 указывает как уменьшение энергии активации проводимости, так и уменьшение температуры начала появления "узкой" линии в спектрах ЯМР образцов III—V, отвечающей подвижным ионам фтора. В результате воздействия двух указанных взаимно противоположных факторов проводимость в области высоких температур с ростом концентрации CaF<sub>2</sub> сначала падает, а затем возрастает (см. таблицу).



Электрофизические характеристики образцов в системе  $\alpha$ -PbSnF<sub>4</sub>—CaF<sub>2</sub>

Образец	$\Delta T$ , К	$E_a$ , эВ	$ \lg(A) $ , (См/см) · К	$\sigma$ , См/см при (T, К)
$\alpha$ -PbSnF <sub>4</sub>	297—343	0,44±0,02	7,2±0,2	1,5·10 <sup>-3</sup> (297)
	343—453	0,20±0,02	3,6±0,1	2,0·10 <sup>-2</sup> (373)
				3,8·10 <sup>-2</sup> (423)
				4,6·10 <sup>-2</sup> (453)
$\alpha$ -PbSnF <sub>4</sub> —5CaF <sub>2</sub>	297—343	0,36±0,01	5,7±0,1	1,5·10 <sup>-3</sup> (297)
	343—453	0,07±0,01	1,28±0,03	6,2·10 <sup>-3</sup> (373)
				7,2·10 <sup>-3</sup> (423)
				7,5·10 <sup>-3</sup> (453)
$\alpha$ -PbSnF <sub>4</sub> —7,5CaF <sub>2</sub>	297—343	0,30±0,02	4,5±0,3	1,1·10 <sup>-3</sup> (297)
	343—453	0,09±0,01	1,5±0,1	5,5·10 <sup>-3</sup> (373)
				6,7·10 <sup>-3</sup> (423)
				6,8·10 <sup>-3</sup> (453)
$\alpha$ -PbSnF <sub>4</sub> —10CaF <sub>2</sub>	297—323	0,40±0,01	6,50±0,03	1,6·10 <sup>-3</sup> (297)
	343—453	0,08±0,01	1,59±0,03	9,5·10 <sup>-3</sup> (373)
				1,1·10 <sup>-2</sup> (423)
				1,2·10 <sup>-2</sup> (453)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-00041) и частично гранта ДВО РАН (№ 15-I-3-016).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2 т. Том 2. – СПб: Изд-во С.-Петербур. ун-та. 2010.
2. Трновцова В., Федоров П.П., Фурар И. // Электрохимия. – 2009. – **45**. – С. 668 – 678.
3. Fergus J.W. // Sensors and Actuators. – 1997. – **B42**. – P. 119 – 130.
4. Сорокин Н.И. // Неорган. материалы. – 2004. – **40**. – С. 1128 – 1136.
5. Кокунов Ю.В., Раков И.Э. // Журн. неорган. химии. – 1995. – **40**. – С. 583 – 593.
6. Patro L.N., Nartharan K. // Mater. Chem. Phys. – 2009. – **116**. – P. 81 – 87.
7. Мурин И.В., Чернов С.В., Власов М.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. – 1983. – **11**. – С. 2439 – 2442.
8. Reau J.M., Hagenmuller P. // Rev. Inorg. Chem. – 1999. – **19**. – P. 45 – 77.
9. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б. и др. // Электрохимия. – 2005. – **41**. – С. 560 – 572.
10. Мурин И.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. – 1984. – **1**. – С. 53 – 61.
11. Denes G., Milova G., Madamba M.C., Perfiliev M. // Solid State Ionics. – 1996. – **86-88**. – P. 77 – 82.
12. Berastegui P., Hull S. // Solid State Ionics. – 2002. – **154-155**. – P. 605 – 608.
13. Vilminot S., Perez G., Granier W., Got L. // Solid State Ionics. – 1981. – **2**. – P. 87 – 90.
14. Hagenmuller P., Reau J.M., Lucat C. et al. // Solid State Ionics. – 1981. – **3-4**. – P. 341 – 345.
15. Ahmad M.M., Yamada K., Okuda T. // Solid State Ionics. – 2004. – **167**. – P. 285 – 292.
16. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. – 2004. – **73**. – С. 404 – 434.
17. Mirzay E., Broughton D.F., Stankovic J., Abrahams I. // J. Phys. Chem. – 2008. – **112**. – P. 5672 – 5678.
18. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайттер М. // Физ. тв. тела. – 2002. – **44**. – С. 1506 – 1512.
19. Hull S., Berastegui P. // Physica B. – 2006. – **385-386**. – P. 243 – 245.
20. Сорокин Н.И., Федоров П.П., Никольская О.К. и др. // Неорган. материалы. – 2001. – **37**. – С. 1378 – 1382.
21. Игнатъева Л.Н., Сергиенко В.И., Кавун В.Я. и др. // Журн. неорган. химии. – 1990. – **35**. – С. 1532 – 1536.
22. Katno R., Nakamura S., Kawamoto Y. // Solid State Ionics. – 1992. – **51**. – P. 53 – 59.
23. Кавун В.Я., Рябов А.И., Телин И.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2012. – **53**. – С. 292 – 296.
24. Габуда С.П., Земсков С.В. Ядерный магнитный резонанс в комплексных соединениях. – Новосибирск: Наука, 1976.
25. Ahmad M.M., Yamada K., Okuda T. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – **14**. – P. 7233 – 7244.
26. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. – М.: Наука, 1986.
27. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайттер М. // Физ. тв. тела. – 2002. – **44**. – С. 1506 – 1512.
28. Кавун В.Я., Герасименко А.В., Сергиенко В.И. и др. // Журн. прикл. химии. – 2000. – **73**. – С. 966 – 970.
29. Кавун В.Я., Габуда С.П., Козлова С.Г., Давидович Р.Л. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**. – С. 664 – 672.
30. Кавун В.Я., Антохина Т.Ф., Савченко Н.Н. и др. // Журн. неорган. химии. – 2015. – **60**. – С. 681 – 690.
31. Kavun V.Ya., Polyantsev M.M., Zemnikhova L.A. et al. // J. Fluor. Chem. – 2014. – **168**. – P. 198 – 203.
32. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Земнухова Л.А. и др. // Электрохимия. – 2013. – **49**. – С. 712 – 724.
33. Kavun V.Ya., Uvarov N.F., Merkulov E.V. et al. // Solid State Ionics. – 2015. – **274**. – P. 4 – 7.
34. Castiglione M., Madden P.A., Berastegui P., Hull S. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. – **17**. – P. 845 – 861.