

## 04 Особенности температурного поведения ионной проводимости твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$

© Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская

Отделение „Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова“  
Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ „Курчатовский институт“,  
Москва, Россия  
E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 16 января 2026 г.

В окончательной редакции 16 января 2026 г.

Принята к публикации 3 февраля 2026 г.

Исследована температурная зависимость ионной проводимости твердого раствора  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  со структурой котунита (пр. гр.  $Pnma$ , параметры решетки  $a = 7.6549(5)$ ,  $b = 6.4463(4)$ ,  $c = 3.9004(3)$  Å) в цикле нагрев-охлаждение 351–834–296 К. Обнаружено, что в режиме нагрева происходит полиморфный переход при  $T_{\alpha-\beta} = 657 \pm 9$  К из котунитовой  $\alpha$ -фазы твердого раствора во флюоритовую  $\beta$ -фазу (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , параметр решетки  $a = 5.965(7)$  Å), который сопровождается скачком проводимости в 3.3 раза. При дальнейшем нагреве и последующем охлаждении в фазе  $\beta$ - $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  имеет место обратимый диффузный переход в интервале температур  $\Delta T_{\text{diff}} = 583$ –676 К. После электрофизических измерений твердый раствор имеет доминирующую кубическую  $\beta$ -фазу при комнатной температуре. Сравнение характеристик ионного транспорта в котунитовой и флюоритовой фазах твердого раствора  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  показывает, что во флюоритовой модификации энтальпия активации ионного транспорта меньше в два раза, а ее проводимость при комнатной температуре ( $1.3 \times 10^{-3}$  S/cm, 300 К) выше в 380 раз.

**Ключевые слова:** ионная проводимость, суперионные проводники, дифторид свинца, фторид калия, структура котунита, структура флюорита, фазовые переходы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.03.62935.8985

### 1. Введение

Дифторид свинца и твердые растворы на его основе представляют большой интерес для фторидного материаловедения и ионики твердого тела [1–4]. Для них выполнено самое значительное число работ по исследованию электрофизических свойств среди фторидных материалов (например, [5–14]). В Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова много лет выполняется программа по исследованию быстрого ионного переноса в материалах на основе  $\text{PbF}_2$  в виде монокристаллов, поликристаллов, керамики и композитов [4,15–24].

Дифторид свинца диморфен, имеет две структурные модификации: низкотемпературную котунитовую (традиционно обозначаемую как  $\alpha$ ) и высокотемпературную флюоритовую ( $\beta$ ). Температура полиморфного перехода равна 608 [25], 613 [26], 622 К [27,28]. Энтальпия и энтропия  $\alpha$ – $\beta$ -перехода составляют  $\Delta H_{\alpha-\beta} = 1.5$  kJ/mol и  $\Delta S_{\alpha-\beta} = 2.5$  J/mol·К соответственно [25]. Термодинамические характеристики котунитовой и флюоритовой фаз не сильно различаются [1].

После охлаждения до комнатной температуры флюоритовая модификация  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  находится в метастабильном состоянии. Крупные монокристаллы  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  могут быть получены высокотемпературным методом направленной кристаллизации расплава [13,29,30], а небольшие монокристаллы  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$  — низкотемпературным методом гидротермального синтеза [27,31]. Прикладывая

давление, можно перевести  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  в  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$ , поскольку объем элементарной ячейки ромбической модификации меньше, чем кубической. Согласно [26,32,33], при комнатной температуре полиморфный  $\beta$ – $\alpha$ -переход происходит при давлении  $(2$ – $4) \cdot 10^8$  Па. При этом частичное  $\beta$ – $\alpha$ -превращение может происходить при механической обработке монокристаллов или при ручном перетирании образцов для рентгенографических исследований. Наличие примеси кислорода в образцах приводит также к фазовому  $\beta$ – $\alpha$ -переходу [34].

В обеих фазах собственные точечные дефекты образуются в анионной подрешетке по механизму Френкеля: междоузельные ионы фтора  $\text{F}'_i$  и вакансии фтора  $V_F^*$  [35,36]. Здесь обозначения дефектов приводятся в системе Крёгера–Винка [37]. Электропроводность имеет ионную природу и обусловлена трансляционным движением ионов фтора по кристаллической решетке. Котунитовая модификация  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$  показывает более низкую проводимость, чем флюоритовая  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  [11,26]. В точке полиморфного перехода имеется скачок ионной проводимости приблизительно в восемь раз [4].

В дифторидах  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  и  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$ ) со структурой флюорита имеет место диффузный (размытый, фарадеевский) структурный переход, связанный с разупорядочением анионной подрешетки и переходом кристаллов в суперионное состояние [38–43]. Наибольшей величиной ионной проводимости обладает флюоритовая модификация  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ .

По данным калориметрии [8,25], обратимый диффузный переход в  $\beta$ - $PbF_2$  происходит в интервале температур  $\Delta T_{diff} = 625-750$  К, энтропия перехода равна  $\Delta S_{diff} = 16.5$  J/mol·К [8] и сопоставима по величине с энтропией плавления  $\Delta S_{fus} = 13.3$  J/mol·К [44]. В [44] предложено рассматривать в качестве критерия высокой анионной проводимости фторидных соединений наличие у них низкой величины энтропии плавления  $\Delta S_{fus} < 20$  J/mol·К.

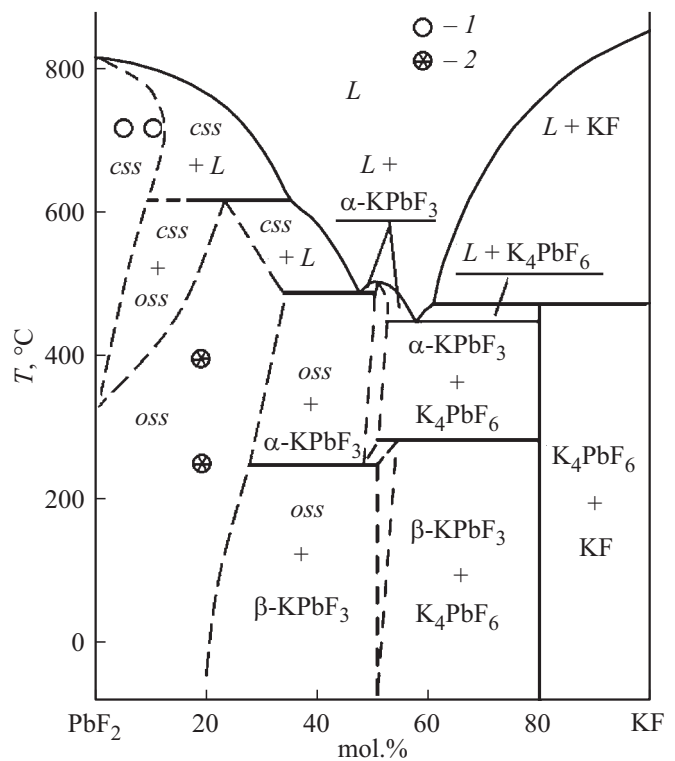
Флюоритовая модификация  $\beta$ - $PbF_2$  обладает высокой изоморфной емкостью по отношению к введению примесных катионов металлов  $R^{n+}$  с валентностью от +1 до +5 [1]. При введении одновалентной примеси образуются анион-дефицитные твердые растворы  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ , двухвалентной примеси — изовалентные твердые растворы  $Pb_{1-x}R_xF_2$ , трех-, четырех- и пятивалентных примесей — анион-избыточные твердые растворы  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ,  $Pb_{1-x}R_xF_{2+2x}$  и  $Pb_{1-x}R_xF_{2+3x}$ . В структуре флюорита вакансии фтора  $V_F^\bullet$  являются более подвижными, чем междоузельные ионы фтора  $F_i'$  [8,11]. В результате вакансионный механизм электропроводности приводит к более высоким характеристикам ионной проводимости, чем междоузельный механизм.

Флюоритовый твердый раствор  $\beta$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  относится к наиболее проводящим фторидным суперионным проводникам [4,35,45,46]. Получен патент на его использование в качестве фтор-проводящего твердого электролита в гальванических ячейках [47]. На его основе создан выпрямитель ионного тока [48]. Кубическая модификация  $\beta$ - $PbF_2$  и твердые растворы на ее основе являются перспективными материалами для использования в электромагнитной калориметрии [1,49]. В твердом растворе  $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  кристаллическое состояние с высокой ионной проводимостью возникает вследствие гетеровалентного замещения матричных катионов  $Pb^{2+}$  на  $K^+$ , приводящего к образованию подвижных точечных дефектов (вакансий фтора  $V_F^\bullet$ ) в анионной подрешетке. Однако имеет место существенный разброс в данных по предельной растворимости примесного компонента и в значениях ионной проводимости твердого раствора  $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$ .

Целью работы является исследование температурного поведения ионной проводимости кутунитового твердого раствора  $\alpha$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  в широком интервале температур 296–834 К в цикле нагрев-охлаждение.

## 2. Диаграмма состояния $PbF_2-KF$ и получение кристаллов $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$ из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации

Фазовые взаимодействия в системе  $PbF_2-KF$  в области, примыкающей к компоненту  $PbF_2$ , плохо изучены [1]. В литературе имеются две сильно отличающиеся диаграммы состояния этой системы [50,51].

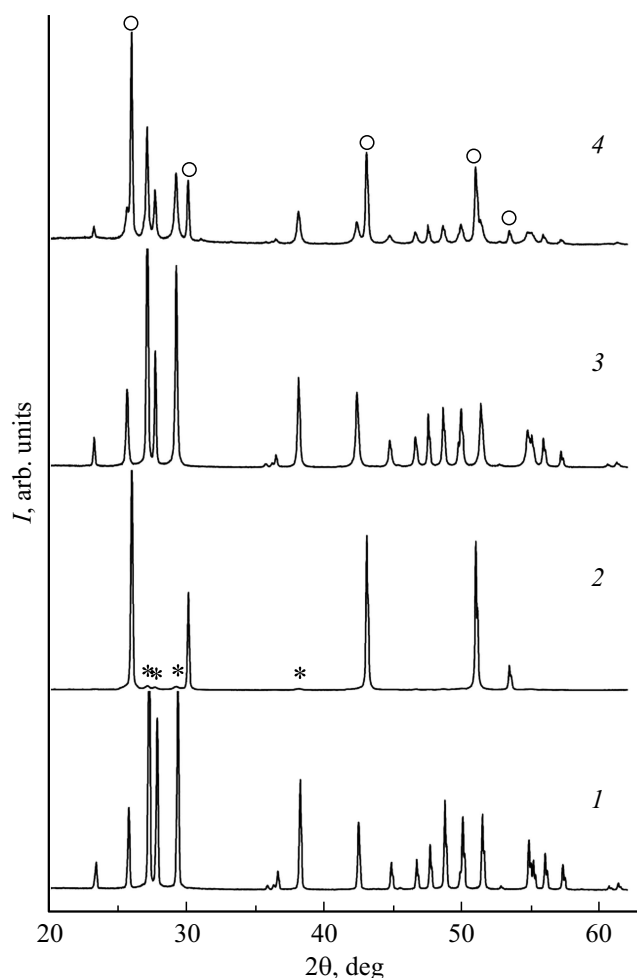


**Рис. 1.** Диаграмма состояния  $PbF_2-KF$  (по данным [51]), дополненная нашими экспериментальными данными. Аббревиатурой *css* обозначена область флюоритового (кубического) твердого раствора  $\beta$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$ , *oss* — кутунитового (орторомбического) твердого раствора  $\alpha$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$ , *L* — расплав. Полученные в результате отжига однофазные образцы 1 —  $\beta$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$ , 2 —  $\alpha$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$ .

Значения предельной концентрации калиевого компонента во флюоритовом твердом растворе  $\beta$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  сильно различаются: 1.3 [45], 2 [52], 10–12 [1] mol.% KF. В [46] получены монокристаллы состава  $\beta$ - $Pb_{0.9}K_{0.1}F_{1.9}$  максимального размера 1 mm и изучены их свойства.

По нашим экспериментальным данным, полученным в результате изотермических отжигов образцов с  $x = 0.05, 0.1$  и  $0.2$ , области существования твердых растворов  $\alpha$ - и  $\beta$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  соответствуют диаграмме, предложенной в [51] (рис. 1), хотя их границы точно не определены. Флюоритовый твердый раствор существует при высоких температурах ( $> 600^\circ C$ ) как минимум до  $\sim 10$  mol.% KF. При понижении температуры он сохраняется в метастабильном состоянии.

Область гомогенности кутунитового твердого раствора  $\alpha$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$ , по данным работы [51], существует при комнатной температуре вплоть до 20 mol.% KF (рис. 1). Согласно [52], при концентрациях выше 2 mol.% KF при низких температурах наблюдается только кутунитовый твердый раствор  $\alpha$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  и его предельная растворимость составляет  $\sim 10$  mol.% KF. В этой работе отмечено, что для высокопроводящего флюоритового состава  $\beta$ - $Pb_{0.95}K_{0.05}F_{1.95}$  ( $3.5 \cdot 10^{-3}$  S/cm при 300 К), полученного закалкой после твердофазного



**Рис. 2.** Рентгенограммы образца  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  до и после проведения температурных измерений электропроводности, а также  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ : 1 — коммерческий реактив  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$ , полученный низкотемпературным синтезом (тип котунита, пр. гр.  $Pnma$ ), 2 — тот же реактив после переплавления  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  (тип флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ), звездочками отмечены следы ромбической фазы, появившиеся в результате перетирания кристаллов в ступке, 3 — образец  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$ , полученный кристаллизацией расплава, 4 — этот же образец после измерений проводимости, кружками отмечены рефлексы кубической фазы.

синтеза, при длительном хранении наблюдается переход из  $\beta$ - в  $\alpha$ -фазу.

Для электрофизических измерений кристалл состава  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  был выращен из расплава методом Бриджмена во фторирующей атмосфере. Методика роста фторидных кристаллов подробно описана в [1,4]. В качестве реагентов были взяты предварительно высушенный и проплавленный во фторирующей атмосфере продуктов пиролиза политетрафторэтилена фторид  $\text{PbF}_2$  (ос.ч.) и фторид  $\text{KHF}_2$  (ч.д.а.). После кристаллизации расплава слиток был подвергнут отжигу *in situ* в течение суток при 523 К. Размеры полученной кристаллической були равны 12 мм в диаметре и 30 мм длиной.

Катионный состав полученного образца уточняли методом рентгенофлуоресцентного анализа, который проводили на микроанализаторе Orbis (EDAX, США). Данные анализа показали, что катионный состав образца практически не отличается от состава шихты, содержание калия составляет  $3 \pm 0.5 \text{ mol.}\%$ .

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600, излучение  $\text{CuK}\alpha$ . Обнаружено, что кристаллы непосредственно из расплава имеют кубическую структуру, однако после отжига (при 523 К в течение 24 h) наблюдается частичный переход в низкотемпературную модификацию. Очевидно, что образец находится в неравновесном состоянии, и времени отжига недостаточно для полного перехода. Но после хранения в течение несколько лет при комнатной температуре он полностью перешел в низкотемпературную модификацию. Продукт кристаллизации являлся однофазным котунитовым твердым раствором с пр. гр.  $Pnma$  и числом формульных единиц в элементарной ячейке, равным четырем.

На рис. 2 показаны рентгенограммы образца  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  до и после проведения температурных измерений электропроводности. На этом рисунке приведены для сравнения рентгенограммы реактивов  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  [53,54]. После проведения температурных измерений образец содержал смесь флюоритовой (доминирующая) и котунитовой фаз. Значения параметров элементарной ячейки для ромбической и кубической фаз твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$  и соединения  $\text{PbF}_2$  даны в табл. 1. Увеличение параметров решетки твердого раствора по сравнению с  $\text{PbF}_2$  связано с большим ионным радиусом катиона  $\text{K}^+$  (1.65 Å для координационного числа 8 [55]) по сравнению с катионом  $\text{Pb}^{2+}$  (1.43 Å).

Для электрофизических исследований из среднего участка кристаллической були перпендикулярно оси ее роста вырезан диск диаметром 12 мм и толщиной 2 мм.

### 3. Измерение ионной проводимости твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$

Электрофизические измерения проведены методом импедансной спектроскопии (прибор Tesla VM-507) в диапазонах частот  $5\text{--}5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$  и сопротивлений  $1\text{--}10^7 \Omega$ . В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Площадь электродов составляла  $38.5 \text{ mm}^2$  (круг диаметром 7 мм). Измерения выполнены в вакууме ( $\sim 10^{-1} \text{ Pa}$ ) в температурном цикле нагрев–охлаждение 351–834–296 К.

Ионную электропроводность  $\sigma_{\text{dc}}$  определяли из спектров комплексного импеданса  $Z^*(\omega) = Z' + iZ''$ , где  $i$  — мнимая единица. Описание экспериментальной установки (СКБ Института кристаллографии) и методика электрофизических измерений приведены в [56]. В качестве электродов применяли серебряную пасту Leitsilber.

Электронная проводимость соединения  $\text{PbF}_2$  и твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$  незначительна [11,57]. Ионный

**Таблица 1.** Постоянные решетки  $a, b, c$  и формульный объем  $V/Z$  для соединения  $PbF_2$  и твердого раствора  $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$

Фториды	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V/Z, \text{Å}^3$	Литература
$\alpha$ - $PbF_2$	7.6479	6.4436	3.8999	48.05	[53]
$\alpha$ - $PbF_2$	7.6518	6.4394	3.8992	48.03	[27]
$\alpha$ - $Pb_{0.97}K_{0.03}F_{1.97}$	7.6549(5)	6.4463(4)	3.9004(3)	48.12	Настоящая работа
$\beta$ - $PbF_2$	5.940	—	—	52.40	[54]
$\beta$ - $Pb_{0.97}K_{0.03}F_{1.97}$	5.965(7)	—	—	53.06	Настоящая работа
$\beta$ - $Pb_{0.9}K_{0.1}F_{1.9}$	5.941	—	—	52.42	[46]

транспорт в  $\alpha$ - и  $\beta$ - $PbF_2$  и твердых растворах на их основе обусловлен подвижными дефектами в анионной (фторной) подрешетке. На это прямо указывают результаты исследования методом  $^{19}F$  ЯМР и молекулярной динамики [58–62].

Объемное сопротивление  $R_b$  образца определяли по пересечению годографа комплексного импеданса  $Z^*(\omega)$  с осью активных сопротивлений. Расчет удельной электропроводности образцов проводили с учетом их геометрических размеров:

$$\sigma_{dc} = (h/S)R_b^{-1}, \quad (1)$$

где  $h$  — толщина,  $S$  — площадь электрода. Относительная погрешность измерений  $\sigma_{dc}$  не превышала 5%.

Температурные зависимости ионной проводимости для твердого раствора  $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  в режимах нагрева и охлаждения показаны на рис. 3. Участки зависимости ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$ , которые не имеют изломов, обрабатывали с использованием уравнения Аррениуса–Френкеля:

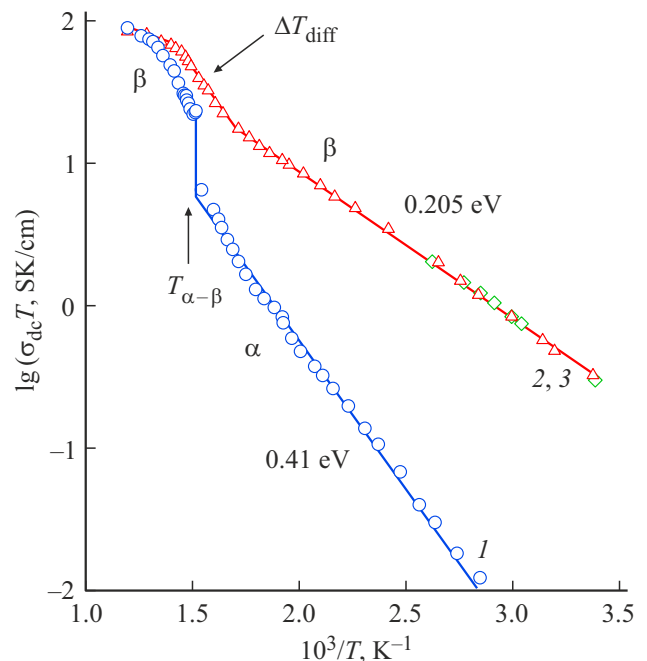
$$\sigma_{dc} = (\sigma_0/T) \exp[-\Delta H_\sigma/kT], \quad (2)$$

где  $\sigma_0$  — предэкспоненциальный множитель электропроводности,  $\Delta H_\sigma$  — энтальпия активации процесса ионного переноса.

#### 4. Обсуждение результатов

На температурной зависимости ионной проводимости для твердого раствора  $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  наблюдаются особенности, обусловленные структурными переходами (рис. 3). При нагреве на зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  наблюдается фазовый переход  $T_{\alpha-\beta} = 657 \pm 9$  из котунитовой  $\alpha$ -фазы (пр. гр.  $Pnma$ ) во флюоритовую  $\beta$ -фазу (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) твердого раствора. Полиморфный  $\alpha$ - $\beta$  переход сопровождается скачком проводимости в 3.3 раза и уменьшением формульного объема  $V/Z$  на 9.3%.

В  $\alpha$ -фазе исследованного образца ионная проводимость изменяется от  $3.5 \cdot 10^{-5}$  (при 351 К) до  $1.0 \cdot 10^{-2}$  S/cm (при 648 К). Можно видеть, что температурная зависимость ионной проводимости в  $\alpha$ - $Pb_{0.97}K_{0.03}F_{1.97}$  имеет активационный характер и соответствует уравнению Аррениуса–Френкеля. Рассчитанные параметры уравнения (2): предэкспоненциальный



**Рис. 3.** Температурная зависимость ионной электропроводности  $\sigma_{dc}(T)$  для твердого раствора  $Pb_{0.97}K_{0.03}F_{1.97}$ : 1 — нагрев, 2 — охлаждение, 3 — повторное охлаждение,  $\alpha$  и  $\beta$  — котунитовая и флюоритовая структурные модификации,  $T_{\alpha-\beta}$  — температура полиморфного перехода,  $\Delta T_{diff}$  — температурный интервал диффузного перехода во флюоритовой модификации.

множитель  $\sigma_0 = 7.3 \cdot 10^3$  SK/cm, энтальпия активации ионной проводимости  $\Delta H_\sigma = 0.41 \pm 0.02$  eV. Значения  $\sigma_{dc}$  при 300 и 500 К составляют  $3.2 \cdot 10^{-6}$  и  $1.1 \cdot 10^{-3}$  S/cm соответственно. Полученные результаты находятся в удовлетворительном согласии с данными по энтальпии активации ионного транспорта в поликристаллических образцах  $\alpha$ - $PbF_2$  [11] и  $\alpha$ - $Pb_{0.99}K_{0.01}F_{1.99}$  [35].

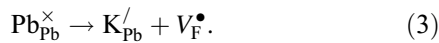
Основу структуры котунита (тип  $PbCl_2$ ) составляют девятивершинные полиэдры свинца (координационное число равно 9), которые представляют собой тригональные призмы с дополнительными ионами фтора около трех боковых граней [63]. В котунитовой и флюоритовой фазах  $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  носителями заряда являются „примесные“ вакансии фтора  $V_F^*$ , образующиеся вследствие гетеровалентных замещений катионов  $Pb^{2+}$  на  $K^+$  в

**Таблица 2.** Ионная проводимость для соединения  $\text{PbF}_2$  и твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$ 

Фториды	$T, \text{K}$	$\sigma_{\text{dc}}, \text{S/cm}$	$\Delta H_{\sigma}, \text{eV}$	Литература
$\alpha\text{-PbF}_2$	298	$8 \cdot 10^{-9}$	0.53	[11]
$\alpha\text{-PbF}_2$	300	$2 \cdot 10^{-8}$	0.50	[28]
$\alpha\text{-PbF}_2$	300	$5 \cdot 10^{-9*}$	0.60	[4]
$\alpha\text{-PbF}_2$	293	$5 \cdot 10^{-9*}$	0.49	[3]
$\alpha\text{-Pb}_{0.99}\text{K}_{0.01}\text{F}_{1.99}$	298	$8 \cdot 10^{-9}$	0.38	[35]
$\alpha\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$	300	$3.2 \cdot 10^{-6*}$	0.41	Настоящая работа
$\beta\text{-PbF}_2$	300	$2 \cdot 10^{-8}$	0.23 ( $V_{\text{F}}^{\bullet}$ ) 0.60 ( $F_{\text{I}}^{\prime}$ )	[8]
$\beta\text{-PbF}_2$	298	$7 \cdot 10^{-8}$	0.62 ( $F_{\text{I}}^{\prime}$ )	[35]
$\beta\text{-Pb}_{0.99}\text{K}_{0.01}\text{F}_{1.99}$	298	$6 \cdot 10^{-4}$	0.18	[35]
$\beta\text{-Pb}_{0.99}\text{K}_{0.01}\text{F}_{1.99}$	300	$2 \cdot 10^{-4}$	0.19	[4]
$\beta\text{-Pb}_{0.99}\text{K}_{0.01}\text{F}_{1.99}$	300	$2 \cdot 10^{-4}$	0.22	[69]
$\beta\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.02}\text{F}_{1.98}$	298	$1 \cdot 10^{-3}$	0.21	[66]
$\beta\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$	300	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.205	Настоящая работа
$\beta\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$	300	$2 \cdot 10^{-4}$	0.22	[69]
$\beta\text{-Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$	300	$3.5 \cdot 10^{-3}$	—	[52]
$\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}^{**}$	293	$3.05 \cdot 10^{-4}$	—	[2]
$\beta\text{-Pb}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{F}_{1.9}$	300	$4.7 \cdot 10^{-3}$	0.24	[46]

Примечание. \* Значения  $\sigma_{\text{dc}}$  получены экстраполяцией экспериментальных данных. \*\* Твердый раствор приготовлен методом механохимического синтеза.

кристаллической решетке  $\text{PbF}_2$  [35]:



При дальнейшем нагреве и последующим охлаждении в  $\beta\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  имеет место обратимый диффузный переход в интервале температур  $\Delta T_{\text{diff}} = 583\text{--}676 \text{ K}$ . Кубическая  $\beta$ -фаза сохраняется при охлаждении до комнатной температуры. Диффузионный переход в кристалле  $\beta\text{-PbF}_2$  происходит при  $620\text{--}720$  [23],  $625\text{--}750$  [64],  $690\text{--}740 \text{ K}$  [58]. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии [65], верхняя граница диффузного перехода равна  $720 \text{ K}$ .

В  $\beta$ -фазе исследованного образца ионная проводимость изменяется от  $1.1 \cdot 10^{-3}$  (при  $296 \text{ K}$ ) до  $1.05 \cdot 10^{-1} \text{ S/cm}$  (при  $834 \text{ K}$ ). При повторном охлаждении в интервале температур от  $381$  до  $296 \text{ K}$  кондуктометрические данные полностью воспроизводятся (рис. 3). Можно видеть, что температурная зависимость ионной проводимости в  $\beta\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  в интервале температур  $296\text{--}583 \text{ K}$  соответствует уравнению Аррениуса–Френкеля. Рассчитанные параметры уравнения (2): предэкспоненциальный множитель  $\sigma_0 = 1.08 \cdot 10^3 \text{ SK/cm}$  и энтальпия активации ионной проводимости  $\Delta H_{\sigma} = 0.205 \pm 0.005 \text{ eV}$ . Значения  $\sigma_{\text{dc}}$  при  $300$  и  $500 \text{ K}$  равны  $1.3 \cdot 10^{-3}$  и  $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$  соответственно. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными для вакансионного движения в  $\beta\text{-PbF}_2$  и  $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$ :  $\Delta H_{\sigma} = 0.18\text{--}0.24 \text{ eV}$

(данные получены методом импедансной спектроскопии) [8,35,46,66],  $0.20 \pm 0.02$  (методом ЯМР спектроскопии на ядрах фтора  $^{19}\text{F}$ ) [60,61],  $0.26\text{--}0.05 \text{ eV}$  (расчетом потенциального барьера для ионного движения по данным нейтронно-дифракционного исследования) [67],  $0.20\text{--}0.25 \text{ eV}$  (методом молекулярной динамики) [68].

Ионный транспорт в кристалле  $\beta\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  связан с трансляционным движением подвижных вакансий фтора  $V_{\text{F}}^{\bullet}$  (носителей заряда), расположенных во флюоритовой структуре твердого раствора. С учетом (3), концентрация подвижных вакансий фтора  $V_{\text{F}}^{\bullet}$  равна:

$$n_{\text{mob}} = Zx/a^3, \quad (4)$$

где число формульных единиц в элементарной ячейке флюорита  $Z = 4$ ,  $x$  — мольная доля  $\text{KF}$  в твердом растворе,  $a$  — параметр элементарной ячейки. Для кристалла  $\beta\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  рассчитанная по формуле (4) концентрация носителей заряда равна  $5.65 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , что составляет  $1.5\%$  от общего числа анионов в  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Концентрация  $n_{\text{mob}}$  в  $\beta$ -модификации  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  превышает в  $\sim 10^5$  раз концентрацию антифренкелевских дефектов во флюоритовой матрице  $\beta\text{-PbF}_2$  ( $n_{\text{mob}} = 6.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  [8] при  $300 \text{ K}$ ), что является доказательством сильного структурного разупорядочения анионной подсистемы кристаллов  $\beta\text{-Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$ .

Используя полученные значения  $\sigma_{\text{dc}}$  и  $n_{\text{mob}}$ , можно оценить подвижность носителей заряда  $\mu_{\text{mob}}$ :

$$\mu_{\text{mob}} = \sigma_{\text{dc}}/qn_{\text{mob}}. \quad (5)$$

Значения  $\mu_{\text{mob}}$  при  $300$  и  $500 \text{ K}$ , рассчитанные в соответствии с уравнением (5), равны  $1.4 \cdot 10^{-5}$  и  $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  соответственно. Можно видеть, что подвижность носителей заряда при  $300 \text{ K}$  в суперионном кристалле  $\beta\text{-Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  значительно выше подвижности междоузельных ионов  $F_{\text{I}}^{\prime}$  в кристалле  $\beta\text{-PbF}_2$  ( $\mu_{\text{int}} = 1.3 \cdot 10^{-8}$  [11],  $1.5 \cdot 10^{-8}$  [8]  $\text{cm}^2/\text{sV}$ ), выше или сравнима с подвижностью вакансий фтора  $V_{\text{F}}^{\bullet}$  ( $\mu_{\text{vac}} = 6.1 \cdot 10^{-6}$  [11],  $2.5 \cdot 10^{-5}$  [8]  $\text{cm}^2/\text{sV}$ ) и хорошо согласуется со значениями подвижности вакансий фтора  $V_{\text{F}}^{\bullet}$  в твердых растворах  $\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Ba}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$  ( $\mu_{\text{vac}} = 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sV}$ ) и  $\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.2}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$  ( $\mu_{\text{vac}} = 2.9 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sV}$ ), рассчитанными методом молекулярной динамики [68].

В табл. 2 приведены параметры ионной проводимости твердых растворов  $\text{Pb}_{1-x}\text{K}_x\text{F}_{2-x}$  изученных разными научными группами исследователей. Сравнение характеристик ионного транспорта в кунитовой и флюоритовой фазах твердого раствора  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  показывает, что во флюоритовой модификации энтальпия активации ионного транспорта меньше в два раза, а ее проводимость при комнатной температуре ( $1.3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$  при  $300 \text{ K}$ ) выше в  $380$  раз.

## Заключение

Исследована температурная зависимость ионной проводимости для твердого раствора  $\text{Pb}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{F}_{1.97}$  со

структурой котунита (поликристаллический сплав) в цикле нагрев–охлаждение 351–834–296 К. Ромбические параметры твердого раствора фторидов свинца и калия (пр. гр.  $Pnma$ ) равны  $a = 7.6549(5)$ ,  $b = 6.4463(4)$ ,  $c = 3.9004(3)$  Å. Поведение температурной зависимости ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  дает важную информацию о структурных переходах в твердом растворе  $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$ .

При нагреве на зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  наблюдается фазовый переход при  $T_{\alpha-\beta} = 657 \pm 9$  К из котунитовой  $\alpha$ -фазы твердого раствора во флюоритовую  $\beta$ -фазу (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) с параметром кубической решетки  $a = 5.965(7)$  Å. Полиморфный  $\alpha$ – $\beta$  переход сопровождается скачком проводимости в 3.3 раза. При дальнейшем нагреве и последующем охлаждении во флюоритовой структуре твердого раствора  $\beta$ - $Pb_{0.97}K_{0.03}F_{1.97}$  имеет место обратимый диффузный (размытый) переход в интервале температур  $\Delta T_{diff} = 583$ – $676$  К. Кубическая  $\beta$ -фаза в образце сохраняется при охлаждении до комнатной температуры. Значения энтальпии активации ионного транспорта и проводимости при комнатной температуре (300 К) в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах равны 0.41 eV,  $2.9 \cdot 10^{-6}$  S/cm (экстраполяция) и 0.21 eV,  $1.3 \cdot 10^{-3}$  S/cm соответственно. Во флюоритовой модификации энтальпия активации ионного транспорта меньше в два раза, а ее значение проводимости выше в 380 раз.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования твердого раствора  $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  в качестве базового соединения для создания новых функциональных материалов ионники твердого тела. Однако для этого требуется кристаллохимическими методами стабилизировать его флюоритовую  $\beta$ -модификацию. В [2,52,68,70] показана возможность стабилизации флюоритового твердого раствора  $\alpha$ - $Pb_{1-x}K_xF_{2-x}$  путем введения в его структуру фторидов  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ).

## Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения Государственного задания НИЦ „Курчатовский институт“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] И.И. Бучинская, П.П. Федоров. Успехи химии **73**, *4*, 404 (2004).
- [2] Q. Ji, N.I. Melnikova, O.V. Glumov, I.O. Trefilov, S.N. Eliseeva, I.V. Murin. *Ceram. Int.* **49**, *11*, 16901 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.02.051>
- [3] T. Scheiber, M. Gombotz, K. Hogrefe, H.M.R. Wilkening. *Solid State Ion.* **387**, 116077 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116077>
- [4] Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Неорган. материалы **33**, *1*, 5 (1997).
- [5] P. Lagassie, J. Grannec, J.M. Reau. *Solid State Ion.* **21**, 343 (1986).
- [6] S. Yoshikado, Y. Ito, J.M. Reau. *Solid State Ion.* **154–155**, 503 (2002).
- [7] L.N. Patro, K. Hariharan. *Solid State Ion.* **239**, 41 (2013).
- [8] R.W. Bonne, J. Schoonman. *J. Electrochem. Soc.* **124**, *1*, 28 (1977).
- [9] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, M. Ozvoldova, I.I. Buchinskaya, E.A. Zhurova. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **5**, 627 (2003).
- [10] I. Kosacki, A.P. Litvinchuk, J.J. Tarasov, M.Ya. Valach. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 929 (1989).
- [11] И.В. Мурин, А.В. Глумов, О.В. Глумов. Электрохимия **15**, 1119 (1979).
- [12] В.Я. Кавун, А.Б. Слободюк, Е.А. Тарарако, В.К. Гончарук, Н.Ф. Уваров, В.И. Сергиенко. Неорган. материалы **43**, *3*, 352 (2007).
- [13] A. Azimi, V.M. Carr, A.V. Chadwick, F.G. Kirkwood, R. Saghafian. *J. Phys. Chem. Solids* **45**, *1*, 23 (1984).
- [14] Ю.В. Погоренко, Р.Н. Пшеничный, А.А. Омельчук, В.В. Трачевский. Электрохимия **52**, *4*, 427 (2016).
- [15] И.И. Бучинская, М.В. Колдаева, Н.И. Сорокин, А.Г. Куликов, Д.Н. Каримов. Кристаллография **70**, *1*, 73 (2025).
- [16] I.I. Buchinskaya, I.O. Goryachuk, N.I. Sorokin, V.I. Sokolov, D.N. Karimov. *Condens. Matter* **8**, 73 (2023). <https://doi.org/10.3390/condmat8030073>
- [17] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская. Кристаллография **67**, *6*, 971 (2022).
- [18] Н.И. Сорокин, И.И. Бучинская, Н.А. Ивановская, А.С. Орехов. Кристаллография **67**, *2*, 318 (2022).
- [19] И.И. Бучинская, П.П. Федоров, Н.И. Сорокин, М.Ш. Акчурин, Б.П. Соболев. ЖНХ **41**, *1*, 172 (1996).
- [20] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **65**, *1*, 94 (2020).
- [21] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, I.I. Buchinskaya, V. Smatko, F. Hanic. *Solid State Ion.* **119**, 181 (1999).
- [22] Н.И. Сорокин, В.М. Каневский. ФТТ **65**, *9*, 1538 (2023).
- [23] Н.И. Сорокин. ФТТ **64**, *7*, 847 (2022).
- [24] Н.И. Сорокин. ФТТ **57**, *7*, 1325 (2015).
- [25] L.M. Volodkovich, G.S. Petrov, R.A. Vecher, A.A. Vecher. *Thermochim. Acta* **88**, 497 (1985).
- [26] J.H. Kennedy, R. Miles, J. Hunter. *J. Electrochem. Soc.* **120**, *11*, 1441 (1973).
- [27] О.К. Никольская, Л.Н. Демьянец. Неорган. материалы **30**, *9*, 1180 (1994).
- [28] A. Meyer, J. ten Eicken, O.V. Glumov, W. Gunsser, M. Karus, I.V. Murin. *Radiat. Eff. Defects Solids* **137**, 147 (1995).
- [29] P.A. Popov, A.A. Sidorov, E.A. Kul'chenkov, A.M. Anishchenko, I.Ch. Avetissov, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov. *Ionics* **23**, *1*, 223 (2016).
- [30] В.А. Архангельская, В.И. Бакланова, И.А. Иванова, М.И. Киселева, Е.Д. Каплан, В.М. Рейтеров. Труды ГОИ **54**, 129 (1983).
- [31] О.К. Никольская, Л.Н. Демьянец, Н.И. Сорокин. Кристаллография **47**, *4*, 754 (2002).
- [32] G.A. Samara. *J. Phys. Chem. Solids* **40**, 509 (1979).
- [33] J. Oberschmidt, D. Lazarus. *Phys. Rev. B* **21**, *12*, 5823 (1980).
- [34] G. Ren, D. Qun, Z. Li, D. Shen. *J. Cryst. Growth* **247**, 141 (2003).
- [35] C.C. Liang, A.V. Joshi. *J. Electrochem. Soc.* **122**, *4*, 466 (1975).
- [36] J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 3677 (1991).
- [37] F.A. Kröger. *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1964). 1039 p.

- [38] M. O'Keeffe. Phase Transitions and Translational Freedom in Solid Electrolytes. In: Superionic conductors / Eds. G.D. Mahan, W.L. Roth. Plenum Press, New York (1976). P. 101.
- [39] J. Eapen, A. Annamareddy. Ionics **23**, 1043 (2017).
- [40] В.Н. Чеботин, В.И. Цидильковский. Электрохимия **16**, 5, 651 (1980).
- [41] В.Р. Белослудов, Р.И. Ефремова, Э.В. Матизен. ФТТ **16**, 5, 1311 (1974).
- [42] A.V. Chadwick. Solid State Ion. **8**, 209 (1983).
- [43] J. Schoonman. Solid State Ion. **1**, 121 (1980).
- [44] C.E. Derrington, M. O'Keeffe. Nature **246**, 19, 44 (1973).
- [45] S. Hull, P. Berastegui, S.G. Erikson, N.J.G. Gardner. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 8429 (1998).
- [46] Y. Ito, T. Mukoyama, F. Kanamaru, S. Yoshikado. Solid State Ion. **73**, 283 (1994).
- [47] W. Borger, U. Hullmeine, E. Voss. US Patent 3973990, 10 August 1976.
- [48] R.Z.D. Fernandes, S. Aleonard, J. Ilali, A. Hammou, M. Kleitz. Solid State Ion. **34**, 253 (1989).
- [49] В.Р. Sobolev (Ed.). Multicomponent Crystals Based Heavily Metal Fluorides for Radiation Detectors. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona (1994). 261 p.
- [50] O. Schmitz-Dumont, G. Bergerhoff. Z. Anorg. Allg. Chem. **283**, 314 (1956).
- [51] А.И. Болталин, Ю.М. Кореньев. ЖНХ **41**, 962 (1996).
- [52] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Т. 2. Изд-во СПб ун-та, СПб (2010). 1000 с.
- [53] J. Haines, J.M. Leger, O. Schulte. Phys. Rev. B **57**, 7551 (1998).
- [54] В.Р. Sobolev. The Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona (2000–2001) 960 p.
- [55] R.D. Shannon. Acta Cryst. A **32**, 5, 751 (1976).
- [56] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, 3, 402 (2008).
- [57] R. Benz. Z. Phys. Chem. Neue Folge. **95**, 25 (1975).
- [58] И.Ю. Готлиб, И.В. Мурин, Е.М. Пиотровская, Е.Н. Бродская. Вест. СПбГУ **2**, 62 (2000).
- [59] F. Zimmer, P. Ballone, M. Parrinello. J. Maier. Solid State Ion. **127**, 277 (2000).
- [60] R.E. Gordon, J.H. Strange. J. Phys. C.: Solid State Phys. **11**, 3213 (1978).
- [61] J.V. Boyce, J.C. Mikkelsen, M. O'Keeffe. Solid State Commun. **21**, 955 (1977).
- [62] F. Wang, C.P. Grey. J. Am. Chem. Soc. **117**, 6637 (1995).
- [63] P. Hagenmuller (Ed.). Inorganic Solid Fluorides. Academic Press, New York (1985). 628 p.
- [64] C.E. Derrington, A. Navrotsky, M. O'Keeffe. Solid State Commun. **18**, 47 (1976).
- [65] H.W. den Hartog, J. van der Veen. Phys. Rev. B **37**, 4, 1807 (1988).
- [66] J.H. Kennedy, R. Miles. J. Electrochem. Soc. **123**, 1, 47 (1976).
- [67] R. Bachmann, H. Schulz. Solid State Ion. **9–10**, 521 (1983).
- [68] Ц. Цзи, А.В. Петров, А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Кристаллография **70**, 6, 1003 (2025).
- [69] В. Трновцова, П.П. Федоров, И. Фурар. Электрохимия **45**, 6, 668 (2009).
- [70] А.В. Петров, Ц. Цзи, И.В. Мурин, А.К. Иванов-Шиц. Кристаллография **69**, 2, 284 (2024).

Редактор Е.Ю. Флегонтова