

А.Б. СЛОБОДЮК, М.М. ПОЛЯНЦЕВ, В.К. ГОНЧАРУК, В.Я. КАВУН

Функциональные материалы с высокой ионной проводимостью на основе трифторида висмута

Проанализированы и обобщены результаты исследований ионной подвижности и электрофизических свойств твердых растворов со структурой флюорита, образующихся в тройных системах, содержащих BiF_3 . Рассмотрены случаи отклонения концентрационных зависимостей параметров решетки некоторых из твердых растворов от предписываемых законом Vegard, проанализированы причины этих отклонений. Полученные твердые растворы обладают проводимостью $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ См/см в области температур 400–550 К, что позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы для получения функциональных материалов.

Ключевые слова: трифторид висмута, твердые растворы, ионная подвижность, проводимость, ЯМР, импедансная спектроскопия.

Functional materials with high ionic conductivity based on bismuth trifluoride. A.B. SLOBODYUK, M.M. POLYANTSEV, V.K. GONCHARUK, V.Ya. KAVUN (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

Studies of ionic mobility and electrophysical properties of solid solutions with fluorite structure formed in ternary systems containing BiF_3 were analyzed and summarized. Cases of the cell parameter concentration dependence deviations of some solid solutions from the Vegard's law were studied and the reasons of the deviations were suggested. The synthesized solid solutions possess high ionic conductivity of $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ S/cm in temperature range 400–550 K that allows to consider them as prospective functionalized materials.

Key words: bismuth trifluoride, solid solutions, ionic mobility, conductivity, NMR, impedance spectroscopy.

Введение

Интерес к поиску и исследованию соединений, твердых растворов, стекол, керамики и других веществ с перспективными электрофизическими свойствами, на основе которых могут быть получены новые функциональные материалы, остается достаточно высоким. Обладая достаточно высокой электропроводностью, такие материалы имеют хорошую перспективу практического использования при разработке химических источников тока (ХИТ), твердотельных электрохимических устройств и др. [4, 5]. Твердые электролиты находят широкое применение в различных областях современной науки и техники. Переход от систем с жидким и гелеобразным электролитом к полностью твердотельным позволяет обеспечить униполярный характер проводимости, кардинально повысить прочность и надежность устройства, расширить диапазон рабочих температур и нагрузок.

*СЛОБОДЮК Арсений Борисович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ПОЛЯНЦЕВ Михаил Михайлович – кандидат химических наук, научный сотрудник, ГОНЧАРУК Владимир Кириллович – доктор химических наук, заведующий лабораторией, КАВУН Валерий Яковлевич – доктор химических наук, главный научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: ampy@ich.dvo.ru

Работа выполнена в рамках государственного задания № 0265-2021-0001 Института химии ДВО РАН при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00279).

Рассматривая ряд соединений с наиболее высокой анионной проводимостью, можно заметить, что в их составе зачастую присутствуют неполновалентные р-катионы, такие как висмут(III), сурьма(III), свинец(II), олово(II) [6]. Это объясняется наличием стереохимически-активной неподеленной электронной пары и связанной с этим высокой поляризуемостью данных ионов. Выяснение роли высокой поляризуемости неполновалентных р-катионов в механизме обеспечения эффективного ионного переноса относится к числу актуальных проблем современной физической химии.

Одним из перспективных семейств анионных твердых электролитов на основе Bi(III) с величиной ионной проводимости порядка 10^{-2} См/см выше 400–490 К являются твердые растворы флюоритовой структуры, такие как $M\text{BiF}_4$ ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$) [14, 23, 24]. К этому ряду примыкают ионные проводники на основе сурьмы(III) [41] и Pb(II) [19, 23] со структурой флюорита.

Электрофизические свойства твердых растворов (ТР) в бинарных системах NaF-BiF_3 , KF-BiF_3 и RbF-BiF_3 достаточно хорошо изучены [5, 13, 14, 26]. Так, в работах [13, 26] рассмотрена электропроводность твердых растворов $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.50$). Авторы обеих статей приходят к выводу, что проводимость уменьшается, а энергия активации проводимости увеличивается при введении ионов висмута в решетку соединения KBiF_4 . Этот эффект был объяснен захватом дополнительных анионов фтора большими по размеру катионами висмута. В системах $(1-y)\text{PbF}_2-y\text{BiF}_3$ и $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ образуются твердые растворы с флюоритовой структурой в диапазоне концентраций $0 < y < 0.5$ и $0.35 \leq x \leq 0.50$. По данным [14, 27] электропроводность в твердых растворах $x\text{KF}-(1-x)\text{BiF}_3$ ($0.30 \leq x \leq 0.70$) достигает значений $4 \cdot 10^{-5}$ ($x = 0.30$) – $4 \cdot 10^{-3}$ См/см ($x = 0.50$) при 373 К, тогда как для образцов $\text{Na}_{0.30}\text{Bi}_{0.70}\text{F}_{2.40}$ и $\text{Na}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$ при такой же температуре проводимость равна $2 \cdot 10^{-4}$ и 10^{-3} См/см соответственно. Для твердых растворов $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$, $\text{Rb}_{0.50}\text{Bi}_{0.50}\text{F}_2$ эти значения равны $4 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ См/см соответственно [27].

Для различных типов ближнего порядка и образования дефектов в твердых растворах с избытком анионов со структурой типа флюорита были предложены различные модели, основанные на данных рентгенографии и нейтронографии. Согласно одной из них [28], в твердых растворах $M_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ ($M = \text{K}, \text{Rb}$) точечные дефекты образуют кубооктаэдрические кластеры 8:12:0, содержащие 8 анионных вакансий и 12 междуузельных анионов, смещенных от идеальных $1/4, 1/4, 1/4$ позиций в элементарной кубической ячейке вдоль направления (110). Структура кубооктаэдрического кластера показана на рис. 1. Обобщенная кластерная модель, связывающая ионную проводимость с ближним порядком во флюоритовых твердых растворах, предложена в работе [32].

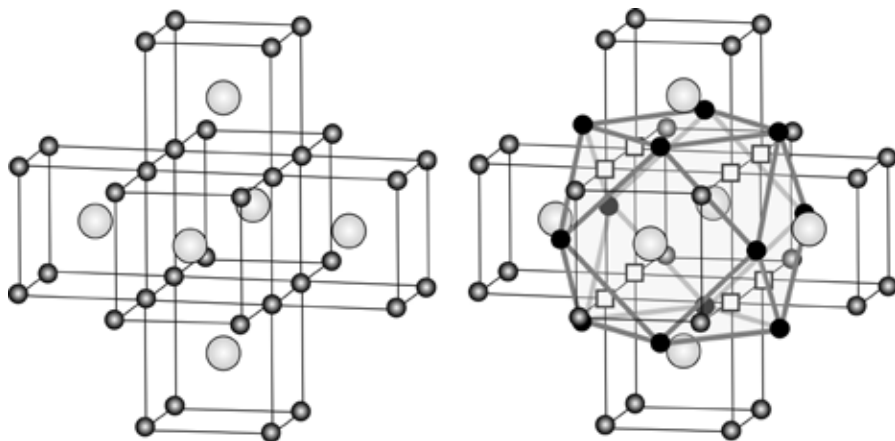


Рис. 1. Фрагменты идеальной структуры флюорита и кубооктаэдрического кластера. Анионы и катионы показаны соответственно темными и светлыми шариками. Анионные вакансии (\square) и междуузельные анионы (F) отмечены белыми квадратами и черными кружками

Одним из наиболее эффективных методов изучения ионной подвижности и структурных особенностей кристаллических и аморфных соединений является спектроскопия ЯМР [3, 6]. Методом ЯМР изучались процессы диффузии ионов в флюоритовых твердых растворах $\text{Na}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [2, 15, 33], $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [22], $\text{Rb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ [25] и др. [17, 37]. На основании данных ЯМР кластерная модель была подтверждена и дополнена. Анализ спектров ЯМР ^{19}F флюоритовых твердых растворов позволил выяснить влияние температуры на характер движения ионов фтора с целью выявления типов ионной подвижности в соответствующих температурных диапазонах.

Таким образом, литературные данные свидетельствуют об образовании флюоритовых твердых растворов в бинарных системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3$, KF-BiF_3 , NaF-BiF_3 и RbF-BiF_3 с высокой ионной проводимостью. Менее изучены тройные системы, содержащие трифторид висмута и фториды щелочных металлов. В литературе практически отсутствуют данные по ионной подвижности и транспортным свойствам в твердых растворах в тройных системах $\text{PbF}_2\text{-BiF}_3\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Электрофизические свойства изучены в твердых растворах в тройных системах $\text{PbF}_2\text{-InF}_3\text{-BiF}_3$ [38] и $\text{PbF}_2\text{-ZrF}_4\text{-BiF}_3$ [40], а в тройной системе $\text{BaF}_2\text{-BiF}_3\text{-InF}_3$ синтезированы стекла с высокой фтор-ионной проводимостью [10, 11].

В настоящей работе обобщены результаты исследований флюоритовых твердых растворов в двойных и тройных системах, содержащих трифторид висмута, синтезированных в Институте химии ДВО РАН. Цель работ заключалась в поиске условий формирования кластеров с высокими значениями координационного числа примесного металла (кубookтаэдрических кластеров 8:12:0) способствующими повышению эффективности ионного транспорта. В результате исследований синтезированы новые твердые растворы в тройных фторидных системах с проводимостью $10^{-3} - 10^{-2}$ См/см в области температур 400–550 К, что позволяет рассматривать их в качестве перспективной основы для получения функциональных материалов.

Экспериментальная часть

Методики синтеза обсуждаемых соединений, условия регистрации и интерпретации их ЯМР спектров, выполнения рентгеноструктурного эксперимента приведены в работах [20, 21, 36].

Ионная подвижность и проводимость твердых растворов в системах MF-BiF_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$)

Ход температурных трансформаций спектров ЯМР ^{19}F твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ сходен [21]. Для образцов $67\text{BiF}_3\text{-}33\text{NaF}$, $60\text{BiF}_3\text{-}40\text{KF}$, $60\text{BiF}_3\text{-}40\text{RbF}$ температура 150 К соответствует «жесткой решетке» в терминах ЯМР (отсутствие ионных движений с частотами выше 10^4 Гц). Для образцов $55\text{BiF}_3\text{-}45\text{KF}$, $55\text{BiF}_3\text{-}45\text{RbF}$, $50\text{BiF}_3\text{-}50\text{RbF}$ при этой температуре и для всех образцов при 170 К и более высоких температурах уже имеют место локальные движения ионов фтора, проявляющиеся в сужении и трансформации формы спектров ЯМР (рис. 2). Можно отметить, что указанная разница термического поведения соответствует известной из литературы закономерности: чем ближе состав к

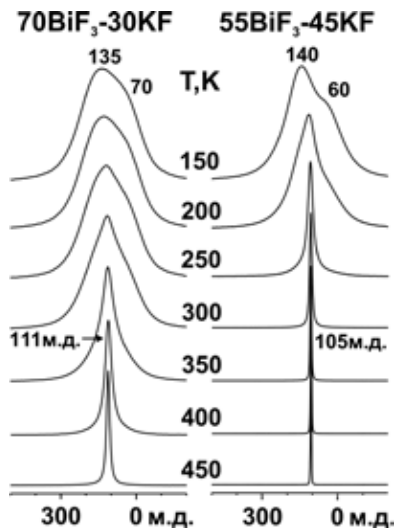


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{19}F твердых растворов при разных температурах

стехиометрическому отношению $M\text{BiF}_4$, тем более низкой энергией активации характеризуются движения ионов фтора (при этом склонность к распаду твердого раствора на отдельные фазы возрастает). Самая низкая энергия активации локальных ионных движений во фторидной подрешетке (ниже 0.25 эВ) характерна для составов $55\text{BiF}_3\text{45KF}$ и $50\text{BiF}_3\text{50RbF}$. Для образца $67\text{BiF}_3\text{33NaF}$ оценка E_a равна ≈ 0.43 эВ.

При температуре около 280 К для ТР $55\text{BiF}_3\text{45KF}$ и $50\text{BiF}_3\text{50RbF}$ и 300 К для ТР $60\text{BiF}_3\text{40KF}$, $60\text{BiF}_3\text{40RbF}$ и $55\text{BiF}_3\text{45RbF}$ развитие локальных ионных движений приводит к трансформации спектров ЯМР в одиночную линию. Для твердых растворов $\text{Na}_{0.33}\text{Bi}_{0.67}\text{F}_{2.34}$ и $\text{K}_{0.3}\text{Bi}_{0.7}\text{F}_{2.4}$ этот процесс завершается при температуре выше 340 и 400 К. Спектры ЯМР ^{19}F рассматриваемых твердых растворов на конечном этапе трансформации состоят из одиночных лоренцевых линий с шириной $\Delta H_{1/2}(\text{F}) \approx 2,3\text{--}1,2$ кГц, что свидетельствует о доминирующей роли трансляционной диффузии в твердых растворах $\text{M}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$.

Сравнение температур перехода ионов фтора к локальным и трансляционным движениям, а также значений проводимости для твердых растворов в системах $\text{KF}\text{--}\text{BiF}_3$ и $\text{RbF}\text{--}\text{BiF}_3$ (см. таблицу) позволяет сделать тот вывод, что значение параметра ячейки, ионного радиуса и поляризуемости щелочного катиона не полностью определяют величину проводимости в исследуемом ряде ТР. При этом для твердых растворов, содержащих данный тип щелочного катиона величина параметра ячейки коррелирует с энергией активации локальных и трансляционных движений и величиной проводимости.

Параметры ячейки и характеристики ионной проводимости в некоторых твердых растворах в системах $\text{MF}\text{--}\text{BiF}_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$) и $\text{RbF}\text{--}\text{BiF}_3\text{--}\text{InF}_3$ [20, 21, 36]

Образец	$a_c, \text{Å}$	T, К	$\sigma, \text{См/см}$	$E_a, \text{эВ}$
$\text{K}_{0.30}\text{Bi}_{0.70}\text{F}_{2.40}$	5.856	574	1.7×10^{-3}	0.55
$\text{K}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$	5.889	373	4.1×10^{-5}	0.36
$\text{K}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$	5.889	536	2.0×10^{-2}	0.36
$\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.10}$	5.922	550	1.8×10^{-2}	0.38
$\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.60}\text{F}_{2.20}$	6.036	528	1.3×10^{-5}	0.71
$\text{Rb}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.10}$	6.077	500	7.7×10^{-4}	0.31
$\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.20}$	6.071	500	7.3×10^{-4}	0.32
$\text{Rb}_{0.45}\text{Bi}_{0.50}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.10}$	6.085	500	6.4×10^{-4}	0.28
$\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.50}\text{In}_{0.10}\text{F}_{2.20}$	6.016	500	1.6×10^{-4}	0.36
$\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.45}\text{In}_{0.15}\text{F}_{2.20}$	6.007	500	2.0×10^{-5}	0.63

Ионная подвижность и проводимость твердых растворов в системе $\text{KF}\text{--}\text{BiF}_3\text{--}x\text{ZrF}_4$ ($2.5 \leq x \leq 10$ мол. %)

Параметр ячейки a флюоритового ТР состава $48.75\text{BiF}_3\text{48.75KF}\text{2.5ZrF}_4$ равен 5.9152 Å [9], что близко к параметру ячейки твердого раствора $40\text{KF}\text{60BiF}_3$ ($a = 5.889 \text{ Å}$ [21]). Можно заметить, что, несмотря на меньший ионный радиус циркония по сравнению с висмутом и калием (соответственно 0.84, 1.17 и 1.51 Å для КЧ 8 [35]), параметр ячейки при допировании увеличился. Дифрактограмма образца $47.5\text{BiF}_3\text{47.5KF}\text{5ZrF}_4$ сходна с дифрактограммой соединения $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$, имеющего удвоенное значение параметра решетки. Параметр ячейки этой фазы ($5,893 \text{ Å}$) заметно меньше, чем содержащей 2.5 мол.% ZrF_4 [9].

На дифрактограммах образца состава $45\text{BiF}_3\text{45KF}\text{10ZrF}_4$ помимо фазы, изоструктурной $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$, наблюдались дополнительные малоинтенсивные неидентифицируемые рефлексы. На основании данных ДСК и ЯМР ^{19}F данная фаза была отнесена к примеси соединения K_2ZrF_6 .

Для ТР исследованной системы характерно наличие ионных движений с низкой энергией активации – состояние жесткой решетки по данным ЯМР ^{19}F реализуется ниже 150 К [12]. Частоты локальных движений, положение обменного сигнала и ход трансформации спектров (рис. 3, 4) определяются концентрацией ZrF_4 . В ТР, содержащих 2,5 и 5 мол.% ZrF_4 , узкая линия в спектре появляется при температуре 220 К, а ее сдвиг составляет 109 и 112 м.д. соответственно. При 250 К площадь узкой компоненты в спектрах указанных образцов составляет более 55 % общей площади спектра, тогда как площадь обменной линии в спектре ТР, содержащего 10 мол.% ZrF_4 , не превышает 4 % при этой температуре.

Зависимость сдвига обменного сигнала от концентрации допанта свидетельствует о том, что описываемые движения имеют место в локальном окружении атома циркония. Низкая энергия активации локальных ионных движений может быть связана с образованием кубооктаэдрического кластера 8:12:0 (рис. 1), характеризующегося нарушением периодичности анионной упаковки во флюоритовой решетке при сохранении координационного числа металла, равного восьми, и образованием структурных пустот. Расположение атомов в таком кластере повторяет построение структуры упорядоченной фазы $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ [22], поэтому закономерно, что дифрактограммы ТР схожи с дифрактограммами $\text{KBi}_3\text{F}_{10}$ при высокой концентрации ZrF_4 в образце. С повышением температуры до 450 К частоты обмена возрастают, что приводит к трансформации спектров ЯМР всех твердых растворов к одиночной линии лоренцевой формы с полушириной 1.2 кГц (рис. 3, 4). Химический сдвиг (ХС) обменных линий составляет 104–111 м.д., что близко к значениям, характерным для спектров ЯМР ТР в системе $\text{BiF}_3\text{-KF}$ (105–111 м.д.) [21]. Указанное значение полуширины линии в спектре ЯМР свидетельствует о наличии трансляционной диффузии фтора в исследованных твердых растворах при температурах выше 350–400 К.

Величина ионной электропроводности (рис. 5) ТР зависит от содержания ZrF_4 в образце. Так же, как и для ТР в системе KF-BiF_3 , наблюдается увеличение электропроводности при приближении к составу с эквимольными количествами фторидов висмута и калия. При этом если для двухкомпонентной системы однофазный ТР указанного состава не может быть получен, то в системе, содержащей тетрафторид циркония, ТР $48.75\text{BiF}_3\text{-}48.75\text{KF}\text{-}2.5\text{ZrF}_4$ и $47.5\text{BiF}_3\text{-}47.5\text{KF}\text{-}5\text{ZrF}_4$ были получены однофазными. Можно заметить, что введение дополнительного количества тетрафторида циркония в систему при сохранении отношения количеств висмута и калия приводит к уменьшению электропроводности. Возможными причинами такого эффекта могут быть образование прочно связанных ассоциатов и комплексов анионов фтора с катионами циркония,

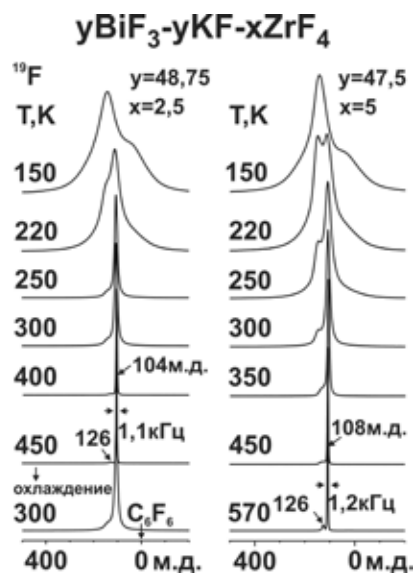


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{19}F исследованных ТР при вариациях температуры

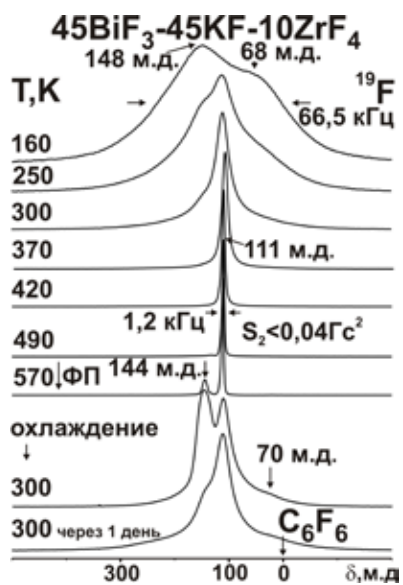


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{19}F твердого раствора $\text{Bi}_{0.45}\text{K}_{0.45}\text{Zr}_{0.10}\text{F}_{2.2}$ при разных температурах

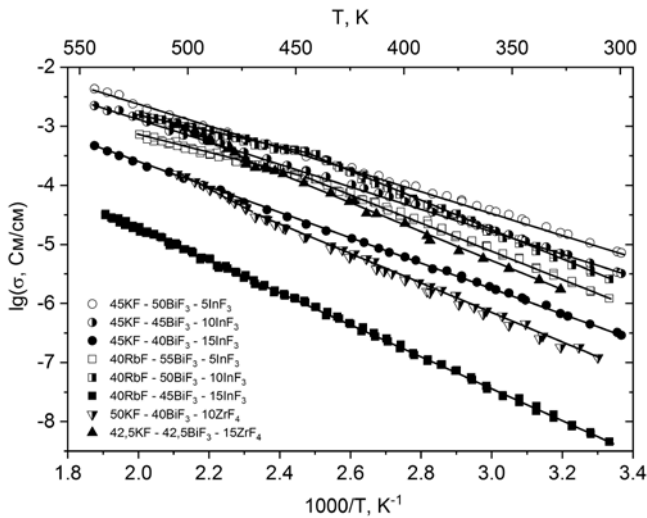


Рис. 5. Температурные зависимости ионной проводимости твердых растворов в исследованных тройных системах

что приводит к уменьшению числа носителей тока, и уменьшение параметра решетки ТР вследствие малого ионного радиуса циркония. Оба указанных фактора тесно связаны с возможностью образования цирконием восьмикоординированного окружения и кубооктаэдрического кластера.

Можно заключить, что при низких концентрациях тетрафторида циркония исследованные твердые растворы могут быть использованы в качестве ТЭЛ с высокой ионной проводимостью $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$ См/см.

Ионная подвижность и проводимость твердых растворов $K_{0,45}Bi_{0,55-x}In_xF_{2,1}$

Как и для ТР, содержащих тетрафторид циркония, допирование кубических ТР, образующихся в системе $KF-BiF_3$, фторидом индия приводит к резкому снижению энергии активации локальных движений во фторидной подрешетке твердых растворов $K_{0,45}Bi_{0,55-x}In_xF_{2,1}$ ($x \leq 0,10$) [20] по сравнению с ТР в двухкомпонентной системе $KF-BiF_3$. Как можно видеть из температурных зависимостей полуширины спектров ЯМР ^{19}F ТР (рис. 6), в области температур 150–250 К не наблюдается выхода зависимости на плато, что свидетельствует об отсутствии локальных ионных движений. Жесткая решетка для твердых растворов $K_{0,45}Bi_{0,55-x}In_xF_{2,1}$ ($x = 0,5$ и $0,10$) реализуется ниже 150 К.

Характерным отличием спектров ТР, содержащих InF_3 , является наличие компонент в области сильного магнитного поля, которую можно связать с ионами фтора, входящими в координацию индия (рис. 7, б). ХС асимметричной линии в спектре ЯМР ^{19}F соединения InF_3 в области температур 300–450 К равен -25 ± 5 м.д. Аналогичные сигналы примесных кластеров в сильнополевой области наблюдались в спектрах ЯМР ^{19}F для флюоритовых ТР $Pb_{1-x}Al_xF_{2+x}$, $Pb_{1-x}In_xF_{2+x}$ [7, 8, 16, 31].

При температурах выше 200 К в спектре ТР $K_{0,45}Bi_{0,50}In_{0,05}F_{2,1}$ (рис. 7) регистрируется узкая компонента с полушириной $\approx 3,7$ кГц и $\delta = 111$ м.д., что свидетельствует о появлении мобильных ионов фтора. С повышением температуры интегральная интенсивность этой компоненты растет, и выше 320 К в спектре ЯМР остается

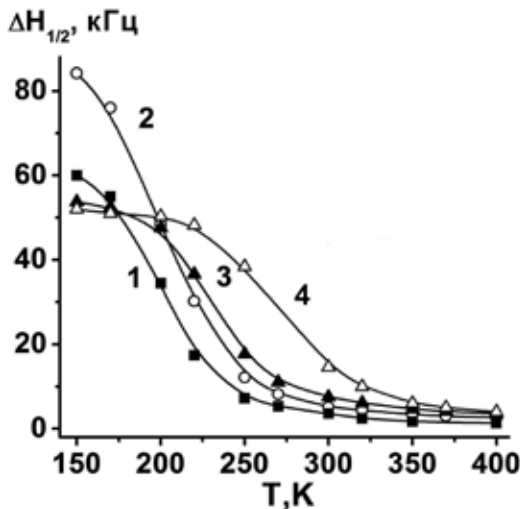


Рис. 6. Температурные зависимости ширины $\Delta H_{1/2}$ спектров ЯМР ^{19}F ТР $K_{0,45}Bi_{0,55-x}In_xF_{2,1}$ ($x = 0$ (3), 0,05 (1), 0,1 (2)) и $KBiF_4$ (4)

практически одна линия лоренцевой формы с ХС 102 м.д. и шириной 3.3 кГц, что свидетельствует о доминирующей роли трансляционной диффузии ионов фтора в твердом растворе. Можно отметить, что при высокой температуре становится заметна асимметрия обменной линии, что связано с неполным усреднением тензора магнитного экранирования фтора при диффузии.

Трансформация спектров ЯМР ^{19}F твердого раствора $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.45}\text{In}_{0.10}\text{F}_{2.10}$ при температурах 150–420 К протекает аналогично. Ниже 200 К спектры ЯМР состоят из двух асимметричных линий с $\delta \approx 155$ и -10 м.д. Увеличенная интенсивность компоненты с ХС -10 м.д. подтверждает предположение о принадлежности этой компоненты к фтору, входящему в координационное окружение индия. Регистрация в спектре компоненты, которую можно отнести к трансляционно-

подвижным ионам фтора, происходит при 220 К. Число мобильных ионов фтора растет по мере повышения температуры, и при 350 К спектр ЯМР состоит из двух компонент с ХС 97 и -10 м.д. шириной 4.4 и 20.3 кГц соответственно. При дальнейшем повышении температуры становится заметной остаточная анизотропия магнитного экранирования, проявляющаяся в асимметрии линии ЯМР. Параметры спектров указывают на доминирующую роль диффузии во фторидной подрешетке твердого раствора $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.45}\text{In}_{0.10}\text{F}_{2.1}$ выше 350 К. При этом в составе ТР остаются ионы фтора, расположенные в координации катионов In^{3+} , не участвующие в ионном транспорте. При 420 К на их долю приходится $\approx 7\%$ от общего количества ионов фтора в образце.

Отсутствие изменений в спектрах ЯМР ^{19}F (жесткая решетка) образца $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.40}\text{In}_{0.15}\text{F}_{2.10}$ наблюдается в более широкой области температур (150–250 К). Интенсивность компоненты с ХС -10 м.д. также заметно увеличена по сравнению с составами, содержащими 5 и 10 мол.% InF_3 .

Помимо интенсивной узкой компоненты при 420 К в спектрах ЯМР ^{19}F наблюдается достаточно широкая симметричная линия с ХС ~ -15 м.д., площадь которой зависит от содержания InF_3 в образце. Эта компонента, очевидно, относится к ионам фтора, находящимся в локальном окружении катионов индия, но принимающим участие только в реориентационном движении. Можно предположить что в структуре твердого раствора наряду с кубооктаэдрическими кластерами, ионы которых участвуют в трансляционной диффузии, образуются октаэдрические кластеры, в которых движения фторидных группировок ограничены реориентациями. По мере увеличения концентрации индия доля октаэдрических кластеров возрастает. Ход температурной трансформации спектров ТР с октаэдрическими кластерами напоминает таковой для ТР на основе $\beta\text{-PbF}_2$, допированного фторидами алюминия и галлия [8], где, в соответствии с особенностями кристаллохимии этих элементов, их малым ионным радиусом могут формироваться только октаэдрические кластеры.

Проводимость ТР $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55-x}\text{In}_x\text{F}_{2.1}$ (рис. 5) подчиняется аррениусовской зависимости $\sigma = (A/T)\exp(-E_a/kT)$. На зависимости для образца $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.1}$ наблюдается слабый рост проводимости из-за фазового перехода, сопровождающийся изменением E_a . В образцах, легированных InF_3 , этот переход не наблюдался. В общем введение InF_3 в матрицу KBiF_4 приводит к монотонному снижению проводимости и увеличению энергии активации

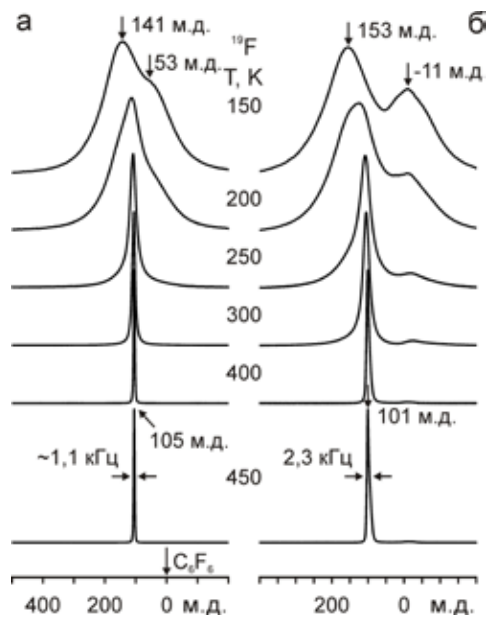


Рис. 7. Трансформация спектров ЯМР ^{19}F ТР $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.10}$ (а) и $\text{K}_{0.45}\text{Bi}_{0.50}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.10}$ (б) при вариациях температуры

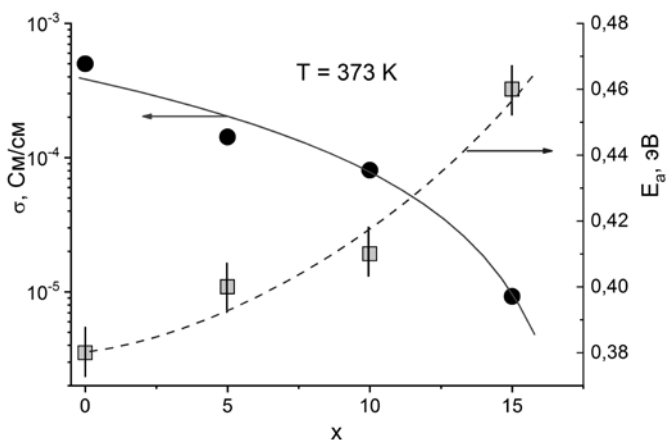


Рис. 8. Зависимость проводимости твердых растворов $K_{0.45}Bi_{0.55-x}In_xF_{2.1}$ от содержания InF_3

40 BiF_3 –15 InF_3 , линейно уменьшаются по закону Вегарда и составляют 5.9221, 5.9066, 5.8928 и 5.8851 Å соответственно. Данные по проводимости согласуются с оценкой частоты ионных движений по данным ЯМР ^{19}F [20], согласно которым концентрация анионов $(F_i)_{In}$ монотонно увеличивается с увеличением x , а частота прыжков иона v_c , оцененная на основе модели БПП [1], уменьшается с увеличением x .

Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах $Rb_{0.4}Bi_{0.60-x}In_xF_{2.2}$ ($x = 0; 0.05; 0.1; 0.15$)

Среди ТР в системе RbF – BiF_3 наибольшие значения проводимости были получены для $Rb_{0.45}Bi_{0.55}F_{2.10}$ [36] (см. таблицу). Увеличение концентрации фторида висмута приводит к падению проводимости на несколько порядков, увеличению энергии активации проводимости. Эти эффекты являются результатом уплотнения структуры из-за меньшего ионного радиуса Bi^{3+} по сравнению с ионом Rb^+ . С учетом поляризуемости и размеров ионных радиусов индия и висмута ($\alpha(Bi^{3+}) = 3.95 \text{ \AA}^3$, $\alpha(In^{3+}) = 1.95 \text{ \AA}^3$, $r(Bi^{3+}) = 1.31 \text{ \AA}$, $r(In^{3+}) = 0.94$) [34, 35] можно было бы сделать вывод о неизбежном ухудшении транспортных свойств твердых растворов, легированных индием. Однако допирование $Rb_{0.40}Bi_{0.60}F_{2.20}$ умеренными количествами InF_3 приводит к увеличению ионной проводимости твердого раствора (рис. 5). Образец $Rb_{0.4}Bi_{0.5}In_{0.1}F_{2.2}$ имеет проводимость на 3 порядка выше при 450 К по сравнению с нелегированным образцом $Rb_{0.40}Bi_{0.60}F_{2.20}$ с равным количеством RbF . Увеличение проводимости может быть связано с увеличением среднего координационного числа трехвалентного металла, связанным с легированием, увеличением концентрации кубооктаэдрических кластеров, построенных из межузельных ионов фтора, и увеличением параметра ячейки (см. таблицу). Подобное увеличение проводимости при умеренных концентрациях легирующей примеси наблюдалось для твердых растворов, легированных InF_3 , на основе β - PbF_2 [29]. Снижение проводимости при $x > 0.10$ связано с уменьшением параметра ячейки, что может быть вызвано переходом трехвалентного металла к более низким координационным числам в узлах, где два атома индия находятся поблизости друг от друга.

Данные ЯМР ^{19}F указывают на отсутствие движений ионов фтора ниже 200 К в твердых растворах $Rb_{0.4}Bi_{0.60-x}In_xF_{2.2}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$) [36]. Выше 200 К в спектрах (рис. 9) регистрируется новая компонента лоренцевой формы с шириной ≈ 12 кГц и ХС 117 м.д., свидетельствующая о появлении мобильных ионов фтора. При повышении температуры

проводимости (рис. 8). Наблюдаемый эффект можно объяснить преимущественным формированием октаэдрических кластеров (ионов InF_6^{3-}), характеризующихся высокой прочностью связи In – F . Вследствие малого ионного радиуса индия имеет место уплотнение кристаллической решетки. Значения постоянной решетки, оцененные по данным порошковой рентгеновской дифракции для образцов 45KF–55 BiF_3 , 45KF–50 BiF_3 –5 InF_3 , 45KF–45 BiF_3 –10 InF_3 , 45KF–

интенсивность узкой компоненты растет, и при температуре 300 К спектр представляет собой узкую симметричную обменную линию. Полуширина спектра $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.2}$ при температуре 350 К составляет 1.8 кГц, а ХС – 110 м.д. Полученные данные указывают на развитие трансляционной диффузии во фторидной подрешетке ТР, которая становится доминирующим процессом выше 320 К.

Заметным отличием спектров ТР $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.50}\text{In}_{0.10}\text{F}_{2.2}$ является присутствие в спектре ЯМР ^{19}F компоненты в области сильного поля, связываемой с фтором, входящим в координационное окружение индия (рис. 9). Интегральная интенсивность этой компоненты существенно уменьшается в температурном интервале 150–300 К, что свидетельствует об участии фтора из окружения индия в процессе трансляционной диффузии. Трансформация части спектра, расположенной в низкополевой области, аналогична наблюдавшейся для ТР $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.2}$. Узкая компонента в спектре появляется при температуре выше 210 К. Доминирующим процесс диффузии становится при температуре 410 К, при которой практически весь спектр представлен одной компонентой лоренцевой формы с ХС = 106 м.д. и полушириной ≈ 3 кГц, свидетельствующей о развитии трансляционной диффузии во фторидной подрешетке ТР.

Следует отметить, что интегральная интенсивность компоненты в области сильного магнитного поля, связываемой с координационным окружением индия, остается практически постоянной в области температур 400–450 К. Учитывая ХС (7 м.д.), полуширину (~ 20 кГц) и характер температурной трансформации этой компоненты, можно утверждать, что она принадлежит реориентирующимся октаэдрическим комплексам InF_6^{3-} .

Наблюдаемая трансформация спектров ЯМР ТР $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.45}\text{In}_{0.15}\text{F}_{2.2}$ аналогична описанной выше для ТР, содержащего 10 мол.% InF_3 , за исключением более высокой интенсивности компоненты в области сильного магнитного поля. Регистрация обменной компоненты начинается при температуре 210 К, а при 420 К спектр состоит из двух компонент с ХС 107 и 0 м.д. шириной ~ 4.5 и 14 кГц. Данные ЯМР указывают на развитие диффузии во фторидной подрешетке твердого раствора, которая становится доминирующим процессом выше 400 К.

Частота диффузионных движений ν_c фторид-иона может быть связана с полушириной линии ЯМР ν при помощи следующего выражения, полученного с использованием теории Бломбергера–Перселла–Паунда [1]:

$$\nu_c = \alpha (\nu - \nu_\infty) / \text{tg}[(\pi/2)(\nu^2 - \nu_\infty^2) / (\nu_0^2 - \nu_\infty^2)].$$

Здесь ν_∞ – полуширина линии ЯМР в пределе бесконечно высокой частоты диффузионных движений, ν_0 – ширина спектра в состоянии жесткой решетки, α – постоянная, зависящая от формы спектра. Поскольку сравниваются спектры близкой формы, α было нами выбрано равным 1. Значения ν_0 и ν_∞ определялись при помощи экстраполяции зависимо-

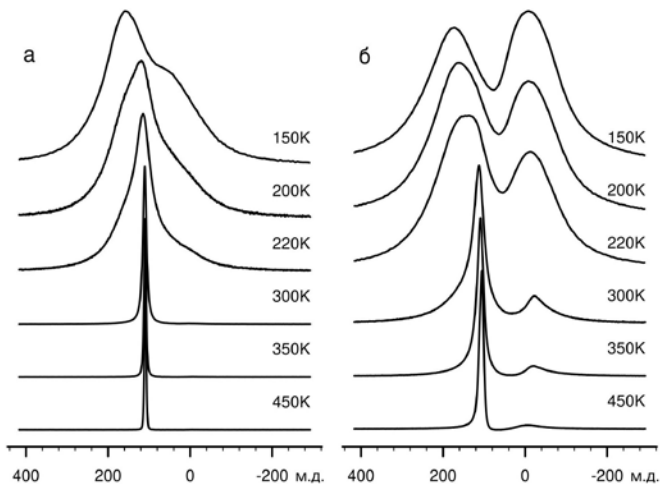


Рис. 9. Спектры ЯМР ^{19}F ТР $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.20}$ (а) и $\text{Rb}_{0.40}\text{Bi}_{0.55}\text{In}_{0.05}\text{F}_{2.20}$ (б) при некоторых температурах

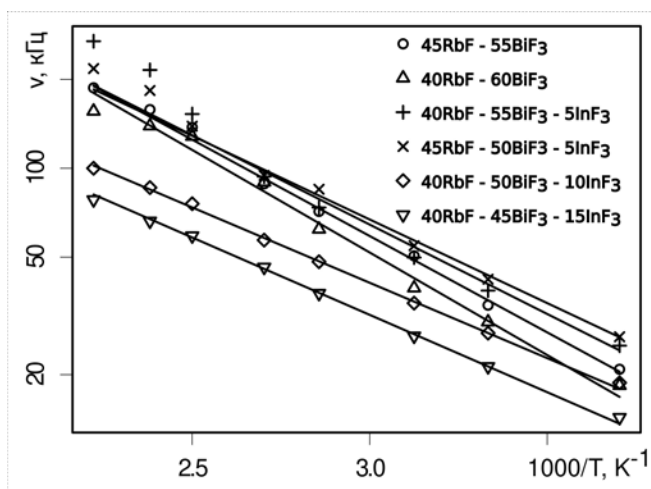


Рис. 10. Температурные зависимости корреляционной частоты диффузионных движений для исследованных ТР в системе RbF–BiF₃–InF₃

зывая на наличие нескольких механизмов и путей диффузии в этих ТР. Для ТР с наибольшей концентрацией InF₃ (40RbF–50BiF₃–10InF₃ и 40RbF–45BiF₃–15InF₃) наблюдаются наиболее низкие частоты ионных движений, что согласуется с данными импедансной спектроскопии и уменьшением параметра ячейки в этих образцах.

Заключение

Установлено, что зависимость параметров ячейки, ионной подвижности и проводимости от концентрации примеси фторидов индия и циркония для флюоритовых твердых растворов в системах Kf–BiF₃–ZrF₄ и K(Rb)F–BiF₃–InF₃ не является монотонной. При малых концентрациях легирующей примеси (≤10 %) проводимость твердого раствора Rb_{0.40}Bi_{0.50-x}In_xF_{2.20} увеличивается до 3 порядков при 450 К (рис. 5), что сопровождается увеличением параметра ячейки [36], несмотря на меньший ионный радиус индия по сравнению с висмутом. Этот эффект предположительно связан с более легкими условиями образования кубооктаэдрических кластеров 8:12:0 во флюоритовом твердом растворе в системе RbF–BiF₃–InF₃. Образование кластера приводит к появлению нескольких межузельных и вакантных позиций, которые способствуют диффузии фторид-иона. Координационное число 8 не является характерным для In³⁺, однако соответствующие соединения индия известны [18, 35]. Факт повышения ионной электропроводности флюоритового твердого раствора при допировании InF₃ (например, для ТР на основе RbF₂ [30, 29, 38, 39]) сам по себе может служить указанием на формирование восьмикоординированных комплексов индия в его структуре.

При $x > 0.10$ формированию дефектных кластеров препятствуют соседние узлы ионов индия, и в игру вступают факторы малого ионного радиуса и поляризуемости катионов индия. Для твердых растворов в системах Kf–BiF₃–ZrF₄ и Kf–BiF₃–InF₃ преимущественное образование октаэдрических комплексов примесного металла приводит к уменьшению параметра решетки и снижению ионной подвижности и проводимости.

сти $\nu(T)$ и ее линеаризации в аррениусовых координатах ($\ln(\nu_c)$ vs $1/T$). Сравнение высокотемпературных ($T > 270$ К) участков полученных кривых (рис. 10) показало, что корреляционные частоты движений исследованных образцов в системе RbF–BiF₃ близки. Несколько более интенсивными диффузионными процессами характеризуются образцы 40RbF–55BiF₃–5InF₃ и 45RbF–50BiF₃–5InF₃. Частоты диффузионного движения для этих образцов при температурах выше 400 К отклоняются от аррениусовских зависимостей, указывая

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: Иностранная литература, 1963. 552 с.
2. Вопилов В.А., Лившиц А.И., Бузник В.М., Федоров П.П., Соболев Б.П. Подвижность ионов фтора в твердых электролитах со структурой гагаринита // Ядерный магнитный резонанс и структура кристаллов: сб. трудов / отв. ред. Э.П. Зеер. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1984. С. 158–164.
3. Габуда С.П., Лундин А.Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. 176 с.
4. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. 616 с.
5. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2010. 1000 с.
6. Кавун В.Я., Сергиенко В.И. Диффузионная подвижность и ионный транспорт в кристаллических и аморфных фторидах элементов IV группы и сурьмы (III). Владивосток: Дальнаука, 2004. 298 с.
7. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Слободюк А.Б., Полянцева М.М., Бровкина О.В. Ионная подвижность в твердых растворах с флюоритовой структурой $Pb_{0.9}M_{0.1}F_{2.1}$ ($M = Bi, In$) и $Pb_{0.9}Bi_{0.05}In_{0.05}F_{2.1}$ // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59, № 7. С. 1632–1639. DOI: 10.26902/JSC20180708.
8. Кавун В.Я., Слободюк А.Б., Синебрюхов С.Л., Тарарако Е.А., Гончарук В.К., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. Ионная подвижность, ионный транспорт и механизмы переноса заряда в твердых растворах $(1-x)PbF_2-xMF_n$ по данным ЯМР и импедансной спектроскопии // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 6. С. 643–656.
9. Кавун В.Я., Уваров Н.Ф., Слободюк А.Б., Полянцева М.М., Улихин А.С., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Ионная подвижность и проводимость в твердых растворах в системе $KBiF_4-ZrF_4$ // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 6. С. 589–594. DOI: 10.7868/S0424857015060080.
10. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Игнатъева Л.Н., Гончарук В.К. Ионная подвижность и строение стекол на основе фторидов индия и висмута по данным ИК и ЯМР ^{19}F спектроскопии // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26, № 2. С. 287–291.
11. Кавун В.Я., Сорокин Н.И., Меркулов Е.Б., Гончарук В.К. Подвижность ионов фтора и электропроводность стекол системы $InF_3-BaF_2-BiF_3$ // Неорганические материалы. 2001. Т. 36. С. 1008–1010.
12. Кавун В.Я., Меркулов Е.Б., Полянцева М.М., Ярошенко Р.М., Гончарук В.К. Фазовые переходы и ионная подвижность в твердых растворах в системе $BiF_3-KF-ZrF_4$ // Журн. структур. химии. 2015. Т. 56, № 4. С. 698–701. DOI: 10.15372/JSC20150406.
13. Berastegui P., Hull S. Structure and conductivity of some fluoride ion conductors // Solid State Ionics. 2002. Vol. 154–155. P. 605–608. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00504-0.
14. Chartier C., Grannec J., Reau J.M., Portier J., Hagenmuller P. Synthesis and anionic conductivity study of the phases of the sodium fluoride-bismuth trifluoride system // Mater. Res. Bull. 1981. Vol. 16, N 9. P. 1159–1166. DOI: 10.1016/0025-5408(81)90293-2.
15. El Omari M., Hafidi E., El Omari M., Abaouz A., Yacoubi A., Reau J.M., Senegas J. Short-range order and diffusion processes in the $Na_{1-x}BiF_{1+2x}$ anion-excess solid solution // Mater. Lett. 2002. Vol. 53, N 3. P. 138–144. DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00462-1.
16. El Omari M., Senegas J., Reau J.M. Short-range order and F^- ion diffusion inside the $Pb_{1-x}Al_xF_{2+x}$ solid solution. Part I: ^{19}F -NMR investigation // Solid State Ionics. 1997. Vol. 100. P. 233–240. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00340-8.
17. El Omari M., Réau J.M., Sénégas J., Serov T.V., Ardashnikova E.I., Dolgikh V.A. The nature of anionic clusters in anion excess fluorite-type oxide/fluoride solid solutions in $MF-BiF_3-BiOF$ systems ($M = Na, K$) // J. Fluor. Chem. 2002. Vol. 113, N 1. P. 37–45. DOI: 10.1016/S0022-1139(01)00467-5.
18. Gayvoronskaya K.A., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Kavun V.Y. Synthesis and investigation of a new coordination compound: Ammonium octafluoridoindate-zirconate heptahydrate $NH_4InZrF_8 \cdot 7H_2O$ // J. Fluor. Chem. 2015. Vol. 180. P. 144–151. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2015.09.008.
19. Hagenmuller P., Reau J.M., Lucat C., Matar S., Villeneuve G. Ionic conductivity of fluorite-type fluorides // Solid State Ionics. 1981. Vol. 3–4. P. 341–345. DOI: 10.1016/0167-2738(81)90110-7.
20. Kavun V.Y., Uvarov N.F., Slobodyuk A.B., Polyantsev M.M., Ulihin A.S., Merkulov E.B., Goncharuk V.K. Ion mobility and conductivity in the $K_{0.45}Bi_{0.55-x}In_xF_{2.1}$ solid solutions with fluorite structure according to ^{19}F NMR and conductivity data // Solid State Ionics. 2019. Vol. 330. P. 1–8. DOI: 10.1016/j.ssi.2018.12.004.
21. Kavun V.Y., Uvarov N.F., Ulihin A.S., Slobodyuk A.B., Merkulov E.B., Yaroshenko R.M., Goncharuk V.K. Transport properties of fluorite-structured solid solutions in the $KF-BiF_3$ and $PbF_2-MF-BiF_3$ systems ($M=K, Cs$) studied by ^{19}F NMR and conductivity measurements // Solid State Ionics. 2012. Vol. 225. P. 645–648. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.04.028.
22. Laborde P., Villeneuve G., Reau J.M., Hagenmuller P. Study on the fluorine-19 NMR of the solid solution $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ and the ordered phase potassium bismuth fluoride (KBi_3F_{10}) // Z. Anorg. Allg. Chem. 1986. Vol. 537. P. 40–52.
23. Lucat C., Rhandour A., Reau J.M., Portier J., Hagenmuller P. Fast ionic conduction of fluorides with the fluorite-type structure // J. Solid State Chem. 1979. Vol. 29, N 3. P. 373–377. DOI: 10.1016/0022-4596(79)90194-4.
24. Lucat C., Sorbe P., Portier J., Reau J.M., Hagenmuller P., Grannec J. Synthesis and study of the anionic conductivity of new $MBiF_4$ ($M = K, Rb, Tl$) electrolytes // Mater. Res. Bull. 1977. Vol. 12, N 2. P. 145–149. DOI: 10.1016/0025-5408(77)90156-8.

25. Matar S., Reau J.M., Villeneuve G., Soubeyroux J.L., Hagenmuller P. Ionic conductivity, NMR and neutron diffraction of the fluorite rubidium bismuth fluoride ($\text{Rb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$) and of the ordered phase $\text{RbBi}_3\text{F}_{10}$ // *Radiation Effects*. 1983. Vol. 75, N 1–4. P. 55–60. DOI: 10.1080/00337578308224683.
26. Matar S., Reau J.M., Lucat C., Grannec J., Hagenmuller P. Synthesis and study of the ionic conductivity of the phases of the potassium tetrafluorobismuthate(III)-bismuth trifluoride and rubidium tetrafluorobismuthate(III)-bismuth trifluoride // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, N 9. P. 1295–1301. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90034-3.
27. Reau J.M., Grannec J., Lucat C., Chartier C., Matar S., Portier J., Hagenmuller P. Anionic conductivity of some bismuth fluorides with fluorite-type structure // *Journ. of Fluorine Chemistry*. 1982. Vol. 19, N 3–6. P. 363–368. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)83138-3.
28. Reau J.M., Hagenmuller P. Correlations between clusterization and electrical properties within fluorite-type anions excess solid solutions: setting of a model // *Applied Physics A*. 1989. Vol. 49, N 3–12. P. 3–12. DOI: 10.1007/BF00615459.
29. Reau J.M., Senegas J., Laval J.P., Frit B. Diffusion and short-range order in $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{F}_{2+2x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) super-ionic conductor // *Solid State Ionics*. 1988. Vol. 31, N 2. P. 147–157. DOI: 10.1016/0167-2738(88)90299-8.
30. Reau J.M., Matar S., Kacim S., Champarnaud-Mesjard J.C., Frit B. Etude des proprietes de conductivite ionique des phases appartenant au systeme $\text{PbF}_2\text{-InF}_3$. // *Solid State Ionics*. 1982. Vol. 7, N 2. P. 165–170. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90010-8.
31. Reau J.M., Hagenmuller P. Fast ionic conductivity of fluorine anions with fluorite -or tysonite-type structures // *Reviews in Inorganic Chemistry*. 1999. Vol. 19, N 1–2. P. 45–77. DOI: 10.1515/REVIC.1999.19.1-2.45.
32. Réau J.M., Wahbi M., Sénégas J., Hagenmuller P. Setting-up of a generalized clustering model in fluorite-type anion excess solid solutions // *Physica status solidi (b)*. 1992. Vol. 169, N 2. P. 331–337. DOI: 10.1002/pssb.2221690206.
33. Senegas J., Chartier C., Grannec J. Nuclear magnetic resonance study of diffusive phenomena in phases of the sodium fluoride-bismuth trifluoride system // *J. Solid State Chem.* 1983. Vol. 49, N 1. P. 99–106.
34. Shannon R.D., Fischer R.X. Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides // *Physical Review B*. 2006. Vol. 73, N 23. P. 235111.
35. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica. Section A*. 1976. Vol. 32, N 5. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
36. Slobodyuk A.B., Kavun V.Y., Uvarov N.F., Merkulov E.B., Polyantsev M.M. NMR and complex impedance study of ionic motion in new $\text{Rb}_{0.4}\text{Bi}_{0.6-x}\text{In}_x\text{F}_{2.2}$ solid solutions with fluorite-type structure // *Solid State Ionics*. 2021. Vol. 360. P. 115545. DOI: 10.1016/j.ssi.2020.115545.
37. Soo S.K., Senegas J., Reau J.M., Wahbi M., Hagenmuller P. Fluorine-19 NMR investigation of quenched strontium bismuth fluoride ($\text{Sr}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+2x}$) solid solutions: correlations between short range ordering and ionic conductivity // *J. Solid State Chem.* 1993. Vol. 104, N 2. P. 215–225. DOI: 10.1006/jssc.1993.1156.
38. Wahbi M., Réau J.M., Sénégas. Mise en évidence de nouveaux matériaux conducteurs ioniques de l'ion F^- au sein du système ternaire $\text{PbF}_2\text{-InF}_3\text{-BiF}_3$ // *Physica status solidi (a)*. 1991. Vol. 125, N 2. P. 517–527. DOI: 10.1002/pssa.2211250212.
39. Wahbi M., Réau J.M., Sénégas J. New fast F^- ionic conductors in the $\text{PbF}_2\text{-InF}_3\text{-ZrF}_4$ system // *Materials Letters*. 1992. Vol. 13, N 4. P. 218–224. DOI: 10.1016/0167-577X(92)90223-7.
40. Wahbi M., Reau J.M., Senegas J., Hagenmuller P. Optimization of fluoride ion conduction in new fluorite-type anion excess solid solutions involving two substitutional cations // *Solid State Ionics*. 1993. Vol. 59, N 1–2. P. 83–92. DOI: 10.1016/0167-2738(93)90233-S.
41. Yamada K., Ohnuki Y., Ohki H., Okuda T. New anionic conductor KSbF_4 with fluorite structure // *Chem. Lett.* 1999. N 7. P. 627–628.