

Научная статья**УДК 537.226, 544.22, 548.4****DOI: 10.18384/2949-5067-2026-1-78-91****ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В СИСТЕМЕ $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$** **Юсим В. А.¹⁻³, Курилов А. Д.^{1*}, Саркисов С. Э.², Кравцов Д. С.¹,
Кулешова Ю. Д.¹**¹ Государственный университет просвещения, г. Москва, Российская Федерация² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва,
Российская Федерация³ Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва,
Российская Федерация

* Корреспондирующий автор, e-mail: ad.kurilov@guppros.ru

Поступила в редакцию 16.12.2025

Принята к публикации 25.12.2025

Аннотация

Цель. Провести комплексное исследование электротранспортных свойств и релаксационных процессов в кристаллах твёрдого раствора $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$, установить взаимосвязь между их структурой, термодинамическим поведением и механизмами ионного переноса.

Процедура и методы. Применены методы рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической спектроскопии в широком частотно-температурном диапазоне (20 Гц – 10 МГц, -60...+100°C). Состав определён по закону Вегарда, релаксационные процессы проанализированы с использованием модели Гавриляк-Негами.

Результаты. Установлено, что синтезированные кристаллы соответствуют составу $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ и имеют структуру флюорита. Термоанализ позволил обнаружить диффузный суперионный переход в области ~320°C с выраженным гистерезисом. Диэлектрическая спектроскопия выявила объёмный релаксационный процесс, связанный с прыжками ионов F⁻. Энергии активации времени релаксации и проводимости составили ~0,20 эВ и ~0,26 эВ соответственно, что указывает на значительный вклад коррелированного движения ионов.

Теоретическая и практическая значимость. Установлена взаимосвязь структурных параметров, термодинамики фазового перехода и кинетики ионного транспорта в системе $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$. Результаты важны для понимания природы суперионной проводимости во фторидных системах и могут быть использованы при разработке новых твердотельных электролитов.

Ключевые слова: фториды, твёрдый раствор, суперионный переход, диэлектрическая спектроскопия, ионная проводимость, релаксационные процессы

Благодарности и источники финансирования. Работа выполнена в рамках реализации научно-исследовательского проекта-победителя конкурса на получение гранта федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Государственный университет просвещения» в 2025 году. Мы также выражаем благо-

дарность педагогическому технопарку «Кванториум» имени И. В. Курчатова Государственного университета просвещения за предоставленную возможность использования оборудования, что оказалось крайне важным для проведения данного исследования.

Для цитирования:

Электротранспортные свойства и релаксационные процессы в системе $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$ / В. А. Юсим, А. Д. Курилов, С. Э. Саркисов, Д. С. Кравцов, Ю. Д. Кулешова // Вестник Государственного университета просвещения. Серия: Физика-Математика. 2026. № 1. С. 78–91. <https://doi.org/10.18384/2949-5067-2026-1-78-91>

Original research article

ELECTROTRANSPORT PROPERTIES AND RELAXATION PROCESSES IN THE $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$ SYSTEM

V. Yusim¹⁻³, A. Kurilov^{1}, S. Sarkisov², D. Kravtsov¹, Yu. Kuleshova¹*

¹ Federal State University of Education, Moscow, Russian Federation

² National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

³ Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

* Corresponding author, e-mail: ad.kurilov@guppros.ru

Received by the editorial office 16.12.2025

Accepted for publication 25.12.2025

Abstract

Aim. To conduct a comprehensive study of the electrotransport properties and relaxation processes in $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$ solid solution crystals, and to establish the relationship between their structure, thermodynamic behavior, and ion transport mechanisms.

Methodology. X-ray phase analysis, differential scanning calorimetry, and dielectric spectroscopy in a broad frequency-temperature range (20 Hz – 10 MHz, -60...+100°C) were used. The composition was determined using Vegard's law; relaxation processes were analyzed using the Havriliak-Negami model.

Results. The synthesized crystals were found to have the composition $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ and a fluorite-type structure. A diffuse superionic transition at ~320°C with pronounced hysteresis was detected by thermal analysis. Dielectric spectroscopy revealed a bulk relaxation process associated with F^- ion hopping. The activation energies for relaxation time and conductivity were ~0.20 eV and ~0.26 eV, respectively, indicating a significant contribution of correlated ion motion.

Research implications. The relationship between structural parameters, the thermodynamics of the phase transition, and the kinetics of ion transport in the $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$ system has been established. The results are important for understanding the nature of superionic conductivity in fluoride systems and can be used in the development of new solid-state electrolytes.

Keywords: fluorides, solid solution, superionic transition, dielectric spectroscopy, ionic conductivity, relaxation processes

Acknowledgments: This work was supported by the grant from the Federal State University of Education in 2025, awarded to the winning research project in the competitive grant program. We also extend our gratitude to the Pedagogical Technopark “Kvantorium” named after I. V. Kurchatov

at the Federal State University of Education for providing access to their equipment, which was instrumental in conducting this study.

For citation:

Yusim, V. A., Kurilov, A. D., Sarkisov, S. E., Kravtsov, D. S. & Kuleshova, Yu. D. (2026). Electrotransport properties and relaxation processes in the $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$ system. In: *Bulletin of the Federal State University of Education. Series: Physics and Mathematics*, 1, pp. 78–91. <https://doi.org/10.18384/2949-5067-2026-1-78-91>

Введение

Твердотельные ионные проводники на основе фторидов щелочноземельных металлов представляют собой постоянно развивающуюся область материаловедения, обусловленную их перспективным применением в качестве электролитов для твердотельных батарей, химических сенсоров и ион-проводящих мембран [1; 2]. Среди них соединения со структурой типа флюорита (CaF_2), такие как PbF_2 и CdF_2 , являются классическими модельными объектами для изучения суперионной проводимости, анионного транспорта и связанных с ними релаксационных явлений.

Суперионное состояние в этих материалах характеризуется аномально высокой ионной проводимостью, сравнимой с жидкими электролитами, что достигается за счёт коллективного движения одного из ионных подрешёток при сохранении структурной целостности кристалла [3]. В системе $\text{PbF}_2\text{-CdF}_2$ легирование ионов Cd^{2+} в решётку PbF_2 приводит к значительному увеличению концентрации дефектов (пар Френкеля) уже на стадии синтеза, что предопределяет их высокую ионную подвижность при последующем нагревании [4]. Переход в суперионное состояние в таких системах часто носит диффузный характер и может сопровождаться сложной релаксационной динамикой, связанной с взаимодействием подвижных ионов, образованием кластеров и перестройкой локального окружения [5; 6].

Несмотря на длительную историю исследований, взаимосвязь между структурой, термической стабильностью фаз и механизмами ионного транспорта в системе $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$ остаётся не до конца раскрытой. В частности, требуют детального изучения природа релаксационных процессов, наблюдаемых в широком частотном и температурном диапазонах, и их корреляция с термодинамическими событиями, регистрируемыми методами термического анализа. Так, данные дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) часто демонстрируют сложную картину с наличием широких эндотермических эффектов при нагреве и соответствующими изменениями теплоёмкости при охлаждении, что указывает на фазовые переходы, близкие к переходу II рода, или кинетические эффекты «размораживания» ионной подвижности.

Для всестороннего понимания физико-химических процессов в таких материалах необходим комплексный подход, сочетающий структурные, термические и диэлектрические методы. Импедансная спектроскопия является ключевым методом, позволяющим не только определить стационарную

проводимость, но и выявить вклады различных релаксационных процессов (объёмных, межзеренных), а также проанализировать их энергетику и временные характеристики [7]. Сочетание этого метода с ДСК позволяет установить прямую связь между скачкообразным изменением проводимости и термодинамическими аномалиями, а данные РФА – подтвердить фазовый состав и отсутствие структурных изменений, маскирующих суперионный переход.

Целью настоящей работы является комплексное исследование электротранспортных свойств и релаксационных процессов в кристаллах твёрдого раствора $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$. Для её достижения методами рентгенофазового анализа охарактеризована кристаллическая структура синтезированных образцов, методом ДСК в циклическом режиме исследована термодинамика фазовых переходов, а методом диэлектрической спектроскопии в широком частотном (20 Гц – 10 МГц) и температурном (-60°C – $+100^\circ\text{C}$) диапазонах изучены диэлектрическая дисперсия, релаксационные процессы и параметры ионного транспорта. На основе совместного анализа данных сделаны выводы о механизмах ионной проводимости и природе релаксационных явлений в исследуемой системе.

Материалы и методы

Синтезирована серия кристаллов твёрдого раствора $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ методом горизонтально направленной кристаллизации (ГНК). Синтез проводили в многоячейстом графитовом тигле в смешанной фторирующей атмосфере, состоящей из аргона (80%) и фтора (20%). Для приготовления шихты использовали коммерческие реактивы PbF_2 и CdF_2 марки «Ос.ч.» производства HOTSPOT Biotechnology (чистота 99,999%). Процедура подготовки шихты включала предварительную сушку реагентов ($500\text{--}550^\circ\text{C}$, 8 ч) и получение твёрдых спёков (700°C , избыточное давление 202,7 кПа, выдержка 12 ч).

Процесс роста кристаллов осуществляли со скоростью 3 мм/ч после гомогенизации расплава в течение 18 ч. После синтеза кристаллы свободной ориентации подвергали отжигу при температуре 0,8 от температуры плавления в течение 18 ч с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{ч}$ для предотвращения термоудара.

Фазовый состав и кристаллическая структура полученных кристаллов были исследованы методом рентгенофазового анализа на порошковом дифрактометре Tongda TD-3700. Для проведения экспериментов кристаллы измельчали в агатовой ступке до получения однородного мелкодисперсного порошка. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ от 20° до 90° с шагом 0.02° . Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных ICDD (PDF-2). Для определения параметров элементарной ячейки и уточнения кристаллической структуры использовали метод Ритвельда.

Термический анализ образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Mettler Toledo, DSC 3). Измерения проводились с использованием стандартных алюминиевых тиглей в температурном диапазоне

от -80°C до $+450^{\circ}\text{C}$. Скорость нагрева и охлаждения составляла 5 К/мин. Прибор калибровали по температурам плавления индия и цинка.

Электрофизические свойства образцов исследовали методом диэлектрической спектроскопии в широком частотном диапазоне. Измерения проводили на импедансном анализаторе Wayne Kerr WK 65120P в диапазоне частот от 20 Гц до 10 МГц и температур от -60°C до $+100^{\circ}\text{C}$ с шагом 5°C в камере с точностью задания температуры не хуже $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$. Отполированные кристаллы размером $9.7 \times 9.8 \times 0.9$ мм для измерений покрывали с двух сторон токопроводящей серебряной пастой. Для обеспечения надёжного и воспроизводимого контакта в измерительной ячейке в качестве электродов использовались тонкие самарий-кобальтовые (SmCo) магниты диаметром 20 мм, которые обеспечивали равномерное прижатие образца.

В ходе эксперимента непосредственно измерялись ёмкость C и проводимость σ образца. Действительная ϵ' и мнимая части ϵ'' диэлектрической проницаемости рассчитывались по следующим формулам:

$$\epsilon' = \frac{Cd - \epsilon_0 S_e}{\epsilon_0 S_s} - 1,$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma d}{\omega \epsilon_0 S_s},$$

где σ – проводимость, C – электроёмкость, S_e – площадь электродов, S_s – площадь образца, d – толщина образца, ϵ_0 – электрическая постоянная.

Для повышения точности измерений в расширенном частотном диапазоне была применена процедура компенсации паразитных сопротивлений и индуктивности измерительной цепи [8; 9]. Коррекция проводилась с помощью специализированного программного обеспечения собственной разработки. Для описания диэлектрической дисперсии и релаксационных процессов использовалась модель Гавриляк-Негами [10], которая учитывает распределение времён релаксации и асимметричность дисперсионной кривой:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha}]^{\beta}},$$

где ϵ_{∞} – высокочастотный предел диэлектрической проницаемости (в пределах исследуемого частотного диапазона), $\delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty}$ – сила релаксационного процесса, ϵ_s – статическая (низкочастотная) диэлектрическая проницаемость, τ – время релаксации, α – параметр, определяющий ширину распределения времён релаксации, β – параметр, определяющий асимметричность дисперсионной кривой.

Результаты и обсуждение

Подтверждение кристаллической структуры и количественная оценка состава синтезированных кристаллов твёрдого раствора $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$ были проведены с помощью рентгенофазового анализа (РФА) с последующим уточнением структуры методом Ритвельда.

На рис. 1 представлены экспериментальные дифрактограммы синтезированных образцов. Анализ показал, что все наблюдаемые рефлексы могут быть однозначно проиндексированы в кубической сингонии и соответствуют структуре типа флюорита (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$). Отсутствие рефлексов, принадлежащих исходным компонентам (PbF_2 или CdF_2) или иным посторонним фазам, свидетельствует об образовании гомогенного твёрдого раствора замещения в исследуемой системе.

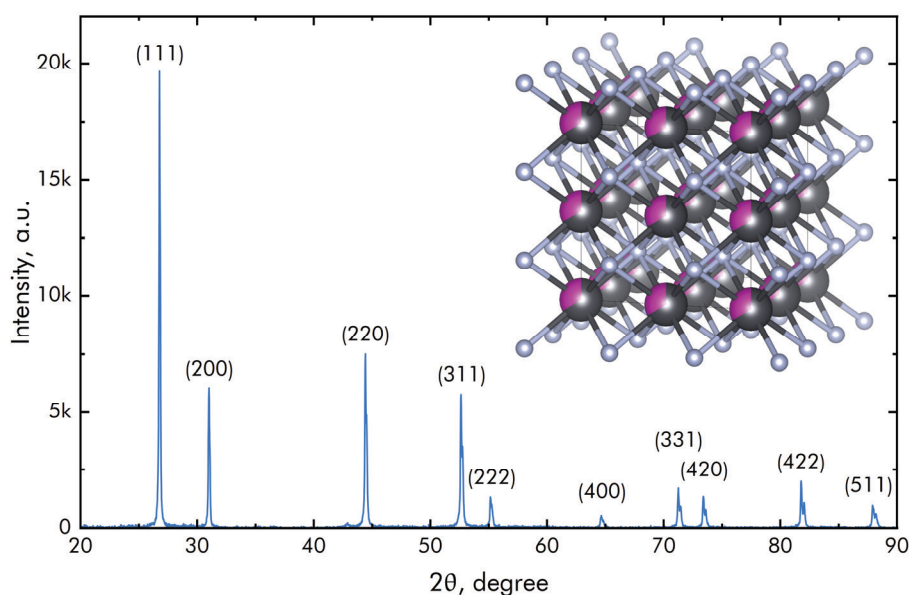


Рис. 1 / Fig. 1. Экспериментальные дифрактограммы синтезированного кристалла твёрдого раствора $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$ / Experimental diffraction patterns of the synthesized solid solution crystal $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$

Источник: подготовлено авторами

Полученное значение параметра решётки ($5.760 \text{ \AA}$), что соответствует объёму ячейки $V = 191 \text{ \AA}^3$. Полученное значение закономерно занимает промежуточное положение между параметрами решётки чистых компонентов: PbF_2 ($a = 5.940 \text{ \AA}$) и CdF_2 ($a = 5.388 \text{ \AA}$) [11; 12]. Уменьшение параметра решётки по сравнению с PbF_2 напрямую связано с замещением более крупных катионов Pb^{2+} (ионный радиус $\sim 1.29 \text{ \AA}$, КЧ = 8) на существенно меньшие ионы Cd^{2+} ($\sim 1.10 \text{ \AA}$, КЧ = 8) [13], что приводит к «сжатию» кристаллической решётки.

Для количественной оценки состава твёрдого раствора был применён закон Вегарда, который предполагает линейную зависимость параметра решётки от мольного состава в изоморфных рядах твёрдых растворов. Расчёт проводился по формуле:

$$a_{\text{sample}} = x a_{\text{CdF}_2} + (1 - x) a_{\text{PbF}_2},$$

где x – искомая мольная доля CdF_2 в твёрдом растворе. Подставляя экспериментальное значение $a = 5.760 \text{ \AA}$ и литературные данные для чистых фторидов, получим значение $x \approx 0.326$. Следовательно, стехиометрия синтезированного материала соответствует формуле $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$, что в хорошем приближении согласуется с номинальным составом шихты $\text{Cd}_{0.33}\text{Pb}_{0.67}\text{F}_2$. Полученные данные однозначно свидетельствуют об успешном формировании твёрдого раствора замещения CdF_2 - PbF_2 со структурой флюорита.

Термодинамические свойства кристалла $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ были исследованы методом ДСК в циклическом режиме нагрева-охлаждения. Измерения проводились в температурном диапазоне от комнатной температуры до 450°C при стандартной скорости сканирования 5 K/мин .

На рис. 2 представлены кривые ДСК, полученные в первом цикле нагрева и последующего охлаждения. На кривой нагрева (красная линия) в области $300\text{--}350^\circ\text{C}$ наблюдается сложный асимметричный эндотермический отклик. Детальный анализ этой области выявляет два перекрывающихся эффекта: слабо выраженное плавное изменение теплового потока, начинающееся при $\sim 250^\circ\text{C}$, и более интенсивный, но также широкий эндотермический процесс с максимумом при $T \approx 320^\circ\text{C}$ (593 K). Отсутствие острого узкого пика характерно для диффузных (размытых) фазовых переходов, типичных для суперионных систем, где активация ионной подвижности происходит в широком температурном интервале [14]. Малый эндотермический сдвиг при более низких температурах может быть связан с предпереходными явлениями, такими как перестройка локального окружения катионов ($\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$) или начальное разупорядочение фторидной подрешётки с образованием кластеров дефектов.

Кривая охлаждения (синяя линия) демонстрирует принципиально иную картину. В той же температурной области ($200\text{--}280^\circ\text{C}$) отсутствует четкий экзотермический пик, который соответствовал бы обратному фазовому переходу первого рода с выделением скрытой теплоты. Вместо этого наблюдается плавное изменение наклона базовой линии, что соответствует изменению теплоёмкости ΔC_p системы. Этот эффект сохраняется и не сдвигается по температуре при изменении скорости охлаждения (проверено в диапазоне $5\text{--}20 \text{ K/мин}$), что указывает на его равновесную, а не чисто кинетическую природу.

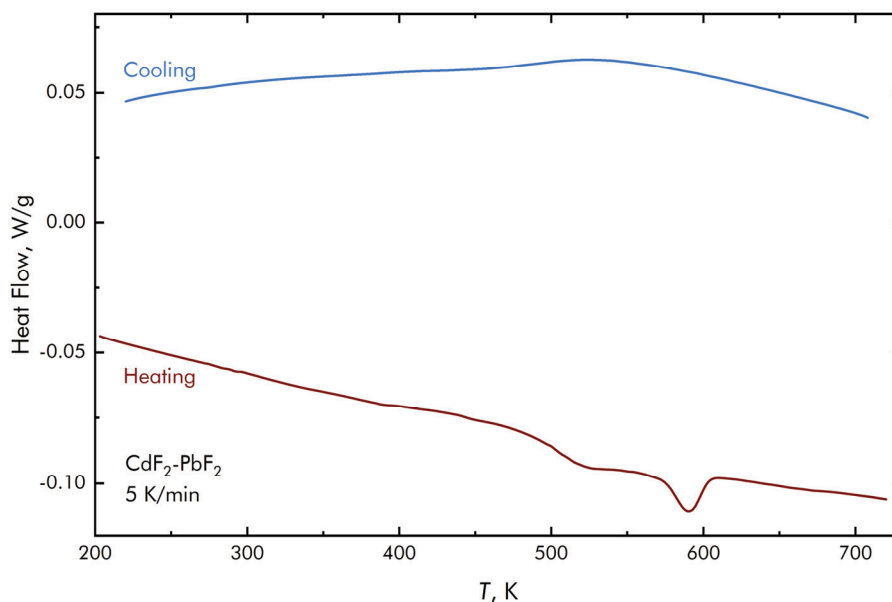


Рис. 2 / Fig. 2. Кривые ДСК (тепловой поток от температуры) для кристалла $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ при скорости сканирования 5 К/мин. Красная линия – нагрев, синяя линия – охлаждение / DSC (heat flux versus temperature) curves for a $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ crystal at a scan rate of 5 K/min. The red line is heating, the blue line is cooling.

Источник: подготовлено авторами

Подобный ярко выраженный гистерезис между кривыми нагрева и охлаждения является характерным признаком суперионных переходов во фторидных системах со структурой флюорита [15]. Эндотермический пик при нагреве соответствует процессу «размораживания» коллективной подвижности фторид-ионов F^- , сопровождающемуся увеличением конфигурационной энтропии. При охлаждении обратный процесс упорядочения сильно кинетически затруднён: для релаксации разупорядоченной анионной подрешётки в равновесное состояние требуется время, превышающее экспериментальное окно при заданной скорости охлаждения. В результате система «застревает» в метастабильном состоянии, а переход проявляется лишь в виде скачка теплоёмкости, отражающего изменение термодинамического состояния без выделения/поглощения скрытой теплоты.

Для исследования динамики ионных процессов в кристалле $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ была проведена диэлектрическая спектроскопия в широком частотном (20 Гц – 10 МГц) и температурном (-60°C – $+100^\circ\text{C}$) диапазонах. На рис. 3 представлены температурные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости, на фиксированных частотах от 1 кГц до 10 МГц. На графике $\epsilon'(T)$ (рис. 3а) отчётливо наблюдается дисперсионное поведение, характерное для термоактивируемого релаксационного процесса: с ростом температуры область изменения ϵ' смещается в сторону более высоких

частот. Так, при ~ 210 К область дисперсии наблюдается в районе 1 кГц, в то время как для ~ 300 К она смещается в область 1 МГц. Это прямо указывает на уменьшение времени релаксации ионов с ростом температуры. Важно отметить, что как высокочастотный предел диэлектрической проницаемости ϵ_∞ , так и её статическое значение ϵ_s , оценённые из аппроксимации согласно модели Гавриляк-Негами, демонстрируют тенденцию к снижению с ростом температуры (ϵ_∞ уменьшается с ~ 65 при 210 К до ~ 30 при 360 К). Такое поведение ϵ_s и ϵ_∞ характерно для систем, где диэлектрический отклик обусловлен миграционной поляризацией, связанной с прыжковой проводимостью, а не ориентацией постоянных диполей.

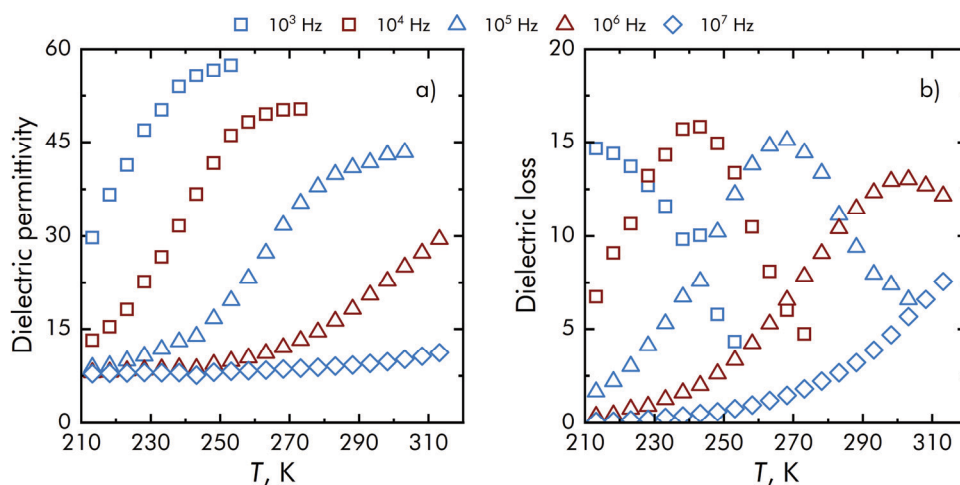


Рис. 3 / Fig. 3. Температурные зависимости (а) действительной ϵ' и (б) мнимой ϵ'' частей комплексной диэлектрической проницаемости кристалла $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ на различных частотах / Temperature dependences of (a) the real ϵ' and (b) the imaginary ϵ'' parts of the complex permittivity of the $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ crystal at different frequencies.

Источник: подготовлено авторами

На графике диэлектрических потерь $\epsilon''(T)$ (рис. 3b) для каждой частоты наблюдается чёткий максимум, положение которого также смещается в область высоких температур с увеличением частоты. Этот максимум соответствует объёмной ионной релаксации, обусловленной перескоками фторид-ионов F^- между эквивалентными позициями в решётке флюорита.

Температурные зависимости ключевых кинетических параметров, извлечённых с помощью аппроксимации спектров, представлены на рис. 4. Зависимость характерного времени релаксации τ от температуры (рис. 4a) демонстрирует аррениусовское поведение: τ уменьшается с $\sim 10^{-4}$ с при 210 К до $\sim 10^{-8}$ с при 370 К. Энергия активации релаксационного процесса, рассчитанная из аппроксимации законом Аррениуса, составляет $E_r = (19.4 \pm 0.2)$ кДж/моль (≈ 0.20 эВ).

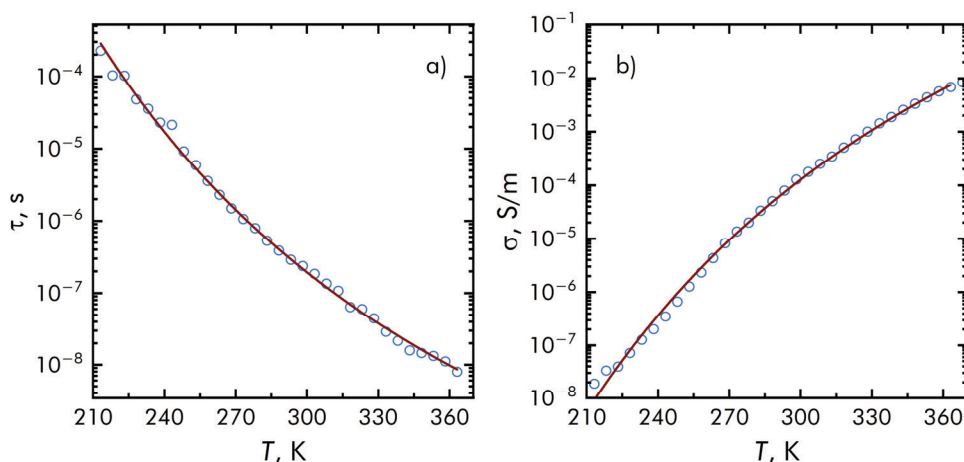


Рис. 4 / Fig. 4. Температурные зависимости в полулогарифмическом масштабе: (а) характерного времени релаксации τ и (б) удельной ионной проводимости σ , полученные для кристалла $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$. Сплошные линии – результаты аппроксимации законом Аррениуса / Temperature dependences in a semilogarithmic scale: (a) the characteristic relaxation time τ and (b) the specific ionic conductivity σ , obtained for the $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ crystal. Solid lines are the results of approximation by the Arrhenius law

Источник: подготовлено авторами

Параллельно, на основе анализа низкочастотного плато проводимости была определена удельная ионная проводимость σ (рис. 4б). Её температурная зависимость также подчиняется закону Аррениуса с энергией активации $E_c = (25.3 \pm 0.3)$ кДж/моль (≈ 0.26 эВ). Проводимость возрастает на шесть порядков величины – от $\sim 10^{-8}$ См/м при 210 К до $\sim 10^{-2}$ См/м при 370 К.

Соотношение $E_r < E_c$, наблюдаемое в исследуемом кристалле, является характерным для многих суперионных проводников и может быть интерпретировано в рамках моделей, учитывающих коллективное движение ионов [16]. Более низкая энергия активации релаксации отражает барьер для локальных перескоков иона, в то время как более высокая энергия активации проводимости соответствует преодолению коллективных эффектов.

Комплексное исследование кристаллов твёрдого раствора $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ методами РФА, ДСК и диэлектрической спектроскопии позволило установить взаимосвязь между их структурой, термодинамическим поведением и механизмами ионного транспорта.

Закключение

Методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и диэлектрической спектроскопии проведено комплексное исследование кристаллов твёрдого раствора $\text{CdF}_2\text{-PbF}_2$.

Установлено, что синтезированный кристалл имеет состав $\text{Cd}_{0.326}\text{Pb}_{0.674}\text{F}_2$ со структурой типа флюорита. Замещение ионов Pb^{2+} на Cd^{2+} приводит к

закономерному уменьшению параметра элементарной ячейки, что подтверждает образование гомогенного твёрдого раствора.

Термический анализ выявил наличие в материале диффузного суперионного перехода в области $\sim 320^\circ\text{C}$, который характеризуется широким эндотермическим эффектом на нагреве и выраженным термодинамическим гистерезисом. Отсутствие экзотермического пика при охлаждении при одновременном изменении теплоёмкости указывает на кинетически затруднённое обратное упорядочение фторидной подрешётки, что является характерной чертой суперионных фторидов.

Диэлектрическая спектроскопия позволила детально исследовать динамику ионного переноса. Обнаруженный объёмный релаксационный процесс с размытым распределением времён релаксации связан с прыжковой подвижностью фторид-ионов F^- . Температурные зависимости времени релаксации τ и удельной ионной проводимости σ подчиняются закону Аррениуса с энергиями активации $E_r \approx 0.20$ эВ и $E_c \approx 0.26$ эВ соответственно. Наблюдаемое соотношение $E_r < E_c$ согласуется с моделями, учитывающими коррелированное (коллективное) движение ионов в суперионных проводниках.

Полученные результаты вносят вклад в понимание связи между составом, структурой и ионно-транспортными свойствами в системах на основе фторидов металлов и могут быть использованы при разработке новых твердотельных электролитов с заданными характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tarascon J.-M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. 2001. Vol. 414. P. 359–367. DOI: 10.1038/35104644.
2. A lithium superionic conductor / N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui // *Nature Materials*. 2011. Vol. 10. No. 9 P. 682–686. DOI: 10.1038/nmat3066.
3. *Physics of superionic conductors* / ed. M. B. Salamon. Berlin, New York: Springer Science & Business Media, 2013. 255 p. (Series: Topics in Current Physics. Vol. 15).
4. Hull S., Keen D. A. Effect of hydrostatic pressure on the crystal structure and superionic behavior of lead (II) fluoride // *Physical Review B*. 1998. Vol. 58. No. 22. P. 14837–14844. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.14837.
5. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids / J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling, D. L. Sidebottom // *Reports on Progress in Physics*. 2009. Vol. 72. No. 4. P. 046501. DOI: 10.1088/0034-4885/72/4/046501.
6. *Superionic Solids and Solid Electrolytes: Recent Trends* / ed. A. L. Laskar, S. Chandra. New York: Elsevier, 1989. 711 p.
7. *Applications of Impedance Spectroscopy* / J. R. Macdonald, W. B. Johnson, I. D. Raistrick, D. R. Franceschetti, N. Wagner, M. C. H. McKubre, D. D. Macdonald, B. Sayers, N. Bonanos, B. C. H. Steele, E. P. Butler // *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2018. P. 205–263.

8. Perkowski P. Dielectric spectroscopy of liquid crystals. Electrodes resistivity and connecting wires inductance influence on dielectric measurements // *Opto-Electronics Review*. 2012. Vol. 20. No. 1. P. 79–86. DOI: 10.2478/s11772-012-0004-3.
9. Perkowski P. The parasitic effects in high-frequency dielectric spectroscopy of liquid crystals – the review // *Liquid Crystals*. 2021. Vol. 48. Iss. 6. P. 767–793. DOI: 10.1080/02678292.2020.1852619.
10. The Havriliak-Negami relaxation and its relatives: the response, relaxation and probability density functions / K. Górska, A. Horzela, Ł. Bratek, K. A. Penson // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2018. Vol. 51. Iss. 13. Article no. 135202. DOI: 10.1088/1751-8121/aaafc0.
11. Achary S. N., Tyagi A. K. Synthesis and characterization of mixed fluorides with PbF_2 and ScF_3 // *Powder diffraction*. 2005. Vol. 20. Iss. 3. P. 254–258. DOI: 10.1154/1.1948391.
12. Structural studies on lead–cadmium fluoride solid solutions / M. A. P. Silva, Y. Messaddeq, V. Briois, M. Poulain, F. Villain, S. J. L. Ribeiro // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 147. Iss. 1–2. P. 135–139. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00042-5.
13. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Foundations of Crystallography*. 1976. Vol. 32. Iss. 5. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
14. Boyce J. B., Huberman B. A. Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics // *Physics Reports*. 1979. Vol. 51. Iss. 4. P. 189–265. DOI: 10.1016/0370-1573(79)90067-X.
15. Sorokin N. I., Sobolev B. P., Breiter M. W. Specific features of anion transfer in superionic conductors based on MF_2 ($M = \text{Pb}$ and Cd) // *Physics of the Solid State*. 2002. Vol. 44. Iss. 8. P. 1579–1586. DOI: 10.1134/1.1501363.
16. Funke K. Jump relaxation in solid electrolytes // *Progress in Solid State Chemistry*. 1993. Vol. 22. Iss. 2. P. 111–195. DOI: 10.1016/0079-6786(93)90002-9.

REFERENCES

1. Tarascon, J.-M. & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In: *Nature*, 414, 359–367. DOI: 10.1038/35104644.
2. Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K. & Mitsui, A. (2011). A lithium superionic conductor. In: *Nature Materials*, 10 (9), 682–686. DOI: 10.1038/nmat3066.
3. Salamon, M. B. (ed.) (2013). *Physics of superionic conductors*. Berlin, New York: Springer Science & Business Media (Series: Topics in Current Physics. Vol. 15).
4. Hull, S. & Keen, D. A. (1998). Effect of hydrostatic pressure on the crystal structure and superionic behavior of lead (II) fluoride. In: *Physical Review B*, 58 (22), 14837–14844. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.14837.
5. Dyre, J. C., Maass, P., Roling, B. & Sidebottom, D. L. (2009). Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. In: *Reports on Progress in Physics*, 72 (4), 046501. DOI: 10.1088/0034-4885/72/4/046501.
6. Laskar, A. L. & Chandra, S. (eds.) (1989). *Superionic Solids and Solid Electrolytes: Recent Trends*. New York: Elsevier.

7. Macdonald, J. R., Johnson, W. B., Raistrick, I. D., Franceschetti, D. R., Wagner, N., McKubre, M. C. H., Macdonald, D. D., Sayers, B., Bonanos, N., Steele, B. C. H., Butler, E. P. (2018). Applications of Impedance Spectroscopy. In: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. New Jersey: John Wiley & Sons, pp. 205–263.
8. Perkowski, P. (2012). Dielectric spectroscopy of liquid crystals. Electrodes resistivity and connecting wires inductance influence on dielectric measurements. In: *Opto-Electronics Review*, 20 (1), 79–86. DOI: 10.2478/s11772-012-0004-3.
9. Perkowski, P. (2021). The parasitic effects in high-frequency dielectric spectroscopy of liquid crystals – the review. In: *Liquid Crystals*, 48 (6), 767–793. DOI: 10.1080/02678292.2020.1852619.
10. Górka, K., Horzela, A., Bratek, Ł. & Penson, K. A. (2018). The Havriliak-Negami relaxation and its relatives: the response, relaxation and probability density functions. In: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 51 (13), 135202. DOI: 10.1088/1751-8121/aaafc0.
11. Achary, S. N. & Tyagi, A. K. (2005). Synthesis and characterization of mixed fluorides with PbF_2 and ScF_3 . In: *Powder diffraction*, 20 (3), 254–258. DOI: 10.1154/1.1948391.
12. Silva, M. A. P., Messaddeq, Y., Briois, V., Poulain, M., Villain, F. & Ribeiro, S. J. L. (2002). Structural studies on lead–cadmium fluoride solid solutions. In: *Solid State Ionics*, 147 (1–2), 135–139. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00042-5.
13. Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. In: *Foundations of Crystallography*, 32 (5), 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
14. Boyce, J. B. & Huberman, B. A. (1979). Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics. In: *Physics Reports*, 51 (4), 189–265. DOI: 10.1016/0370-1573(79)90067-X.
15. Sorokin, N. I., Sobolev, B. P. & Breiter M. W. (2002). Specific features of anion transfer in superionic conductors based on MF_2 ($M = \text{Pb}$ and Cd). In: *Physics of the Solid State*, 44 (8), 1579–1586. DOI: 10.1134/1.1501363.
16. Funke, K. (1993). Jump relaxation in solid electrolytes. In: *Progress in Solid State Chemistry*, 22 (2), 111–195. DOI: 10.1016/0079-6786(93)90002-9.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юсим Валентин Александрович (г. Москва) – старший научный сотрудник Государственного университета просвещения, ведущий научный сотрудник Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ведущий научный сотрудник центра биофотоники Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук;

<https://orcid.org/0000-0003-4536-058X>; e-mail: ValentinYusim@mail.ru

Курилов Александр Дмитриевич (г. Москва) – кандидат физико-математических наук, заведующий учебно-научной лабораторией теоретической и прикладной нанотехнологии Государственного университета просвещения;

<https://orcid.org/0000-0001-8915-2411>; e-mail: ad.kurilov@guppros.ru

Саркисов Степан Эрвандович – кандидат физико-математических наук, заместитель начальника отдела физических процессов и прикладных технологий (ОМФПиПТ) Курчатовского комплекса перспективной атомной энергии (ККПАЭ) Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»;
e-mail: Yusim_VA@nrcki.ru

Кравцов Даниил Сергеевич (г. Москва) – студент физико-математического факультета Государственного университета просвещения;
<https://orcid.org/0009-0007-0863-5421>; e-mail: daniilkravcov27@gmail.com

Кулешова Юлия Дмитриевна (г. Жуковский, Московская обл.) – кандидат физико-математических наук, доцент, декан физико-математического факультета Государственного университета просвещения;
<https://orcid.org/0000-0001-8556-9340>; e-mail: juliaybogdanova@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Valentin A. Yusim (Moscow) – Senior Researcher, Federal State University of Education; Leading Researcher, National Research Center "Kurchatov Institute"; Leading Researcher, Biophotonics Center, Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences;
<https://orcid.org/0000-0003-4536-058X>; e-mail: ValentinYusim@mail.ru

Alexandr D. Kurilov (Moscow) – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Laboratory Head, Laboratory of Theoretical and Applied Nanotechnology, Federal State University of Education;
<https://orcid.org/0000-0001-8915-2411>; e-mail: ad.kurilov@guppros.ru

Stepan E. Sarkisov (Moscow) – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Head, Department of the Office for Nonproliferation and Physical Protection of the Kurchatov Complex of Advanced Nuclear Energy (ККПАН), National Research Center "Kurchatov Institute";
e-mail: Yusim_VA@nrcki.ru

Daniil S. Kravtsov (Moscow) – Student, Federal State University of Education;
<https://orcid.org/0009-0007-0863-5421>; e-mail: daniilkravcov27@gmail.com

Yulia D. Kuleshova (Zhukovsky, Moscow Region) – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof., Dean, Faculty of Physics and Mathematics, Federal State University of Education;
<https://orcid.org/0000-0001-8556-9340>; e-mail: juliaybogdanova@mail.ru