

УДК 546.161, 541.133.1

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{SrF}_2\text{--ScF}_3$ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ© 2024 г. И. И. Бучинская^{а,*}, Н. И. Сорокин^а^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ “Курчатовский институт”, Ленинский пр-т, 59, Москва, 119991 Россия

*e-mail: buchinskayai@gmail.com

Поступила в редакцию 21.10.2023 г.

После доработки 22.11.2023 г.

Принята к публикации 23.11.2023 г.

Методом “мягкой химии” (осаждением HF из водных растворов хлоридов стронция SrCl_2 и скандия ScCl_3) синтезированы нанокристаллические образцы состава $(100 - x) \text{SrF}_2 \cdot x \text{ScF}_3$, где $3 \leq x \leq 33$ мол. %, со средним размером зерен ~ 20 нм. Из раствора $95 \text{SrCl}_2 \cdot 5 \text{ScCl}_3$ получен однофазный твердый раствор $\text{Sr}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{F}_{2.03}$ со структурой флюорита (тип CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром элементарной ячейки $a = 5.7959 \pm 0.0016$ Å. Для керамического образца, приготовленного из него холодным прессованием и нагретого до температуры 831 К, измерена ионная проводимость в режиме охлаждения, которая составляет 6.4×10^{-6} См/см при 673 К. Энергия активации ионного переноса равна 1.13 ± 0.04 эВ. Величина проводимости нанокристаллического $\text{Sr}_{0.97}\text{Sc}_{0.03}\text{F}_{2.03}$ превышает электропроводность монокристалла такого же состава в 3.5 раза и меньше электропроводности монокристалла $\text{Sr}_{0.92}\text{Sc}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ в ~ 10 раз.

Ключевые слова: фторид стронция, фторид скандия, нанокристаллы, твердые растворы, структура флюорита, рентгенофазовый анализ, ионная проводимость, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X24050025, EDN: YFNGED

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы $\text{M}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ флюоритовой структуры с участием скандия образуются в системах $\text{MF}_2\text{--ScF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$ и Pb). Фазовые равновесия в этих системах исследованы в работах [1–4]. Все системы $\text{MF}_2\text{--ScF}_3$ относятся к эвтектическому типу, в двух из них ($\text{BaF}_2\text{--ScF}_3$ и $\text{SrF}_2\text{--ScF}_3$) обнаружены соединения $\text{Ba}_3\text{Sc}_2\text{F}_{12}$ (соотношение компонентов 3 : 2), $\text{Ba}_5\text{Sc}_3\text{F}_{19}$ (5 : 3) и Sr_2ScF_7 (2 : 1) соответственно.

Высокие значения ионной проводимости были получены для твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ при $x = 0.1$ ($\sigma_{500\text{K}} = 1.2 \times 10^{-3}$ См/см, $E_a = 0.65$ эВ [5–7]), твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ при $x = 0.07\text{--}0.1$ ($\sigma_{500\text{K}} = 6 \times 10^{-2}\text{--}1.3 \times 10^{-1}$ См/см, $E_a = 0.39\text{--}0.40$ эВ [8–10]) и эвтектического композита 75 мол. % $\text{PbF}_2\text{--}25$ мол. % ScF_3 ($\sigma_{500\text{K}} = 2 \times 10^{-2}$ См/см, $E_a = 0.383$ эВ [4, 10]). Данные по дефектной структуре и ионной проводимости концентрационного ряда монокристаллов $\text{Ca}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($0.02 \leq x \leq 0.15$) в системе $\text{CaF}_2\text{--ScF}_3$ приведены в [11]. Проводимость флюоритового твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ в системе $\text{SrF}_2\text{--ScF}_3$ исследована на двух монокристаллических образцах ($x = 0.05$ и 0.10) с обозначением их состава как ва-

лового “по шихте” при кристаллизации из расплава [12]. Обнаружено, что значения ионной проводимости скандийсодержащих твердых растворов на основе флюоритовых матриц CaF_2 и SrF_2 значительно меньше ионопроводящих характеристик твердых растворов на основе BaF_2 и флюоритовой модификации $\beta\text{-PbF}_2$.

Традиционно фторпроводящие твердые электролиты — это керамические образцы, приготовленные из порошков. В [13] показано, что нанокерамики твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ легко могут быть получены методом “мягкой химии” — соосаждением из водных растворов нитратов бария и скандия. Эта методика выглядит очень привлекательной для получения керамических твердых электролитов путем прессования нанопорошков, синтезированных из водных растворов, с последующим термическим отжигом таблеток [14].

Цель настоящей работы — синтез флюоритового твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ методом соосаждения из водных растворов солей, исследование проводящих свойств его керамики и сравнение результатов с данными для монокристаллических образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали методом “мягкой химии” из водных растворов $(100 - x)\text{SrCl}_2 \cdot x\text{ScCl}_3$ ($x = 5, 7, 10$ и 33 мол. %) с использованием коммерческих реактивов $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки “ос. ч.”, $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации “ч. д. а.”, 46%-ного раствора HF марки “ос. ч. 27–5” (Химкрафт, Россия), бидистиллированной воды и посуды из политетрафторэтилена. Готовили 0.5 М раствор хлоридов SrCl_2 и ScCl_3 в соответствующем мольном соотношении, сливали с 10-кратным избытком HF , интенсивно перемешивали в течение нескольких минут, выдерживали около получаса, затем декантировали и четырехкратно промывали бидистиллированной водой, после чего центрифугировали. Отсутствие хлора в последней промывочной воде подтверждали качественной реакцией с AgNO_3 . Осадки прокаливали на воздухе в стеклоуглеродном тигле. Фториды стронция и скандия относительно устойчивы к пиролизу во влажном воздухе [15, 16]. В объемных кристаллах ScF_3 пиролиз начинается при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ [16], но для наночастиц с сильно развитой и гидратированной поверхностью его температура может быть значительно снижена. Поэтому был выбран режим термообработки, аналогичный приведенному в [14]: сушка при комнатной температуре ~ 1 нед., затем постепенный (в течение 1 ч) нагрев до 500°C и прокаливание в течение 2 ч.

Исходные реактивы и продукты синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием CuK_α -излучения (40 кВ, 15 мА, NiK_β -фильтр) в диапазоне углов 2θ от 5° до 110° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Расчет параметров элементарных ячеек проводили в программе DICVOL06 с уточнением методом полнопрофильного анализа Le Bail в программе JANA2006 [17].

Содержание скандия в порошковых и кристаллических образцах проверяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на энергодисперсионном спектрометре Orbis Micro-XRF (EDAX, США) в вакууме.

Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова–Шерера [18]:

$$\text{ОКР} = K\lambda/\beta\cos\theta, \quad (1)$$

где K — коэффициент для учета формы зерна ($K \sim 0.94$ для сферических частиц), λ — длина волны излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154$ нм), θ — угол Брэгга для дифракционного пика, β — наблюдаемая ширина дифракционного пика на половине высоты (в радианах). Инструментальную составляющую уширения при оценке не учитывали.

Нанопорошок $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ прессовали при комнатной температуре в таблетки на ручном прессе Karl Zeiss, прикладывая статическое давление 500 МПа в течение 5 мин. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber.

Электропроводность σ_{dc} керамического образца диаметром 3 мм и толщиной 1 мм измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 в частотном диапазоне 5 Гц–500 кГц. Методика электрофизических измерений приведена в работах [14, 19]. Импедансные измерения $Z^*(\omega) = \text{Re}[Z] + j\text{Im}[Z]$ (ω — круговая частота, j — мнимая единица) проводили в вакууме ~ 1 Па в температурном интервале 634–831 К в режиме охлаждения. Погрешность при определении σ_{dc} составляла 5%. Наличие в спектрах импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимической системы Ag|керамика|Ag блокирующего эффекта от инертных электродов на низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемом образце.

Объемное сопротивление керамики (R_{cer}) находили из частотных зависимостей комплексного электрохимического импеданса $Z^*(\omega)$ по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений $\text{Re}[Z]$. Электропроводность образца рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{dc} = h/(R_{cer}S), \quad (2)$$

где h — толщина образца, S — площадь электрода. Величина σ_{dc} включает в себя все процессы электропереноса в керамике внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = A\exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности, E_a — энергия активации ионного переноса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов (кривые 2–5) и монокристаллического SrF_2 (кривая 1) для сравнения. РФА показал, что концен-

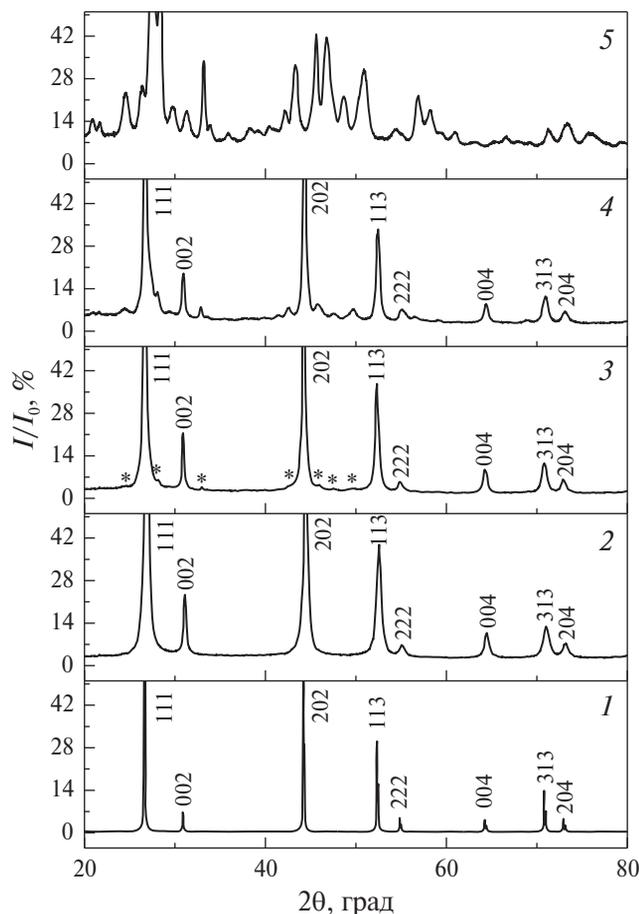


Рис. 1. Дифрактограммы кристаллического образца SrF₂ (1) и осадков, полученных из водных растворов составов: 95SrCl₂ × 5ScCl₃ (2), 93SrCl₂ × 7ScCl₃ (3), 90SrCl₂ × 10ScCl₃ (4) и SrCl₂ : ScCl₃ = 2 : 1 (5). Цифрами обозначены индексы hkl для флюоритовой фазы, * — появление рефлексов моноклинной фазы Sr₂ScF₇.

традиционная область водного раствора (100 – x) SrCl₂ · xScCl₃, где образуется флюоритовый твердый раствор (пр. гр. *Fm* $\bar{3}m$), составляет от 0 до 6 мол. % ScCl₃. Осадок из раствора состава 95SrCl₂ · 5ScCl₃ является однофазным и имеет флюоритовую структуру (кривая 2), в осадке из раствора 93SrCl₂ · 7ScCl₃ (кривая 3) уже фиксируется примесь моноклинного соединения Sr₂ScF₇ (пр. гр. *P2*₁/*c*). При осаждении из раствора 90SrCl₂ · 10ScCl₃ (кривая 4) его количество возрастает, а осадок из раствора SrCl₂ : ScCl₃ = 2 : 1 представляет собой соединение Sr₂ScF₇ в чистом виде (кривая 5).

Таким образом, получен только один однофазный флюоритовый образец. Сужение области существования твердого раствора, синтезированного низкотемпературными методами, по сравнению с твердым раствором, полученным из расплава, было отмечено для системы CaF₂–HoF₃ [20]. Флюоритовые твердые растворы, по-

лученные по аналогичной методике в системах MF₂–RF₃ (M = Sr, Ba; R = Y, Ce) [21–23], не демонстрируют такого сужения областей твердых растворов по сравнению с образцами, полученными из расплава или в результате твердофазного синтеза. Твердые растворы, полученные как низкотемпературным синтезом, так и закалкой расплава, являются неравновесными.

Уточнение содержания ионов Sc³⁺ в синтезированных образцах методом РФЛА показало, что его концентрация немного меньше, чем в исходных растворах хлоридов (рис. 2а). Из водного раствора состава 95SrCl₂ · 5ScCl₃ осаждается флюоритовый твердый раствор Sr_{1–x}Sc_xF_{2+x} с $x = 0.03 \pm 0.01$, а из раствора 93SrCl₂ · 7ScCl₃ получается двухфазная смесь (рис. 1, дифрактограмма 3) с общим содержанием Sc³⁺ $\sim 0.048 \pm 0.015$, т.е. область существования твердого раствора можно оценить как $0 < x < 0.04$.

Все осаждаемые твердофазные образцы гидратированы. В задачи настоящей работы не входило исследование динамики удаления воды, но потеря массы образцов прекращалась при $\sim 450^\circ\text{C}$. Параметры решетки флюоритовой фазы в осажденных порошках до и после прокалывания отличаются несущественно. Параметр решетки и ОКР образца Sr_{0.97}Sc_{0.03}F_{2.03}, высушенного в комнатных условиях, составили $5.8002 \pm 0.0008 \text{ \AA}$ (практически совпадает с параметром чистого SrF₂) и $17 \pm 0.5 \text{ нм}$ соответственно. После прокалывания образца ОКР незначительно увеличивается ($20 \pm 0.2 \text{ нм}$), а параметр решетки уменьшается ($5.7959 \pm 0.0016 \text{ \AA}$).

Электропроводность монокристаллических образцов Sr_{0.95}Sc_{0.05}F_{2.05} и Sr_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} была изучена в [12], их составы указаны как валовые “по шихте”. Эти данные нуждаются в проверке, так как неизвестно, из какой части кристаллической булы были вырезаны образцы и каковы были потери на испарение при кристаллизации. Поэтому в данной работе выполнено уточнение составов тех самых монокристаллических образцов методом РФЛА и получено, что содержание Sc³⁺ равно $x = 0.03 \pm 0.01$ и 0.08 ± 0.01 для образцов “валового состава” Sr_{0.95}Sc_{0.05}F_{2.05} и Sr_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} соответственно. Также в них обнаружено небольшое количество Pb²⁺ (~ 0.005 мол. д.), поскольку фторид свинца использовался в качестве фторирующего агента и не удалился полностью из расплава. Далее по тексту будем указывать составы монокристаллических образцов, исследованных в [12], уточненные как Sr_{0.97}Sc_{0.03}F_{2.03} и Sr_{0.92}Sc_{0.08}F_{2.08}.

РФА позволил определить параметры элементарных ячеек этих образцов ($5.7771(2)$ и $5.7495(3) \text{ \AA}$

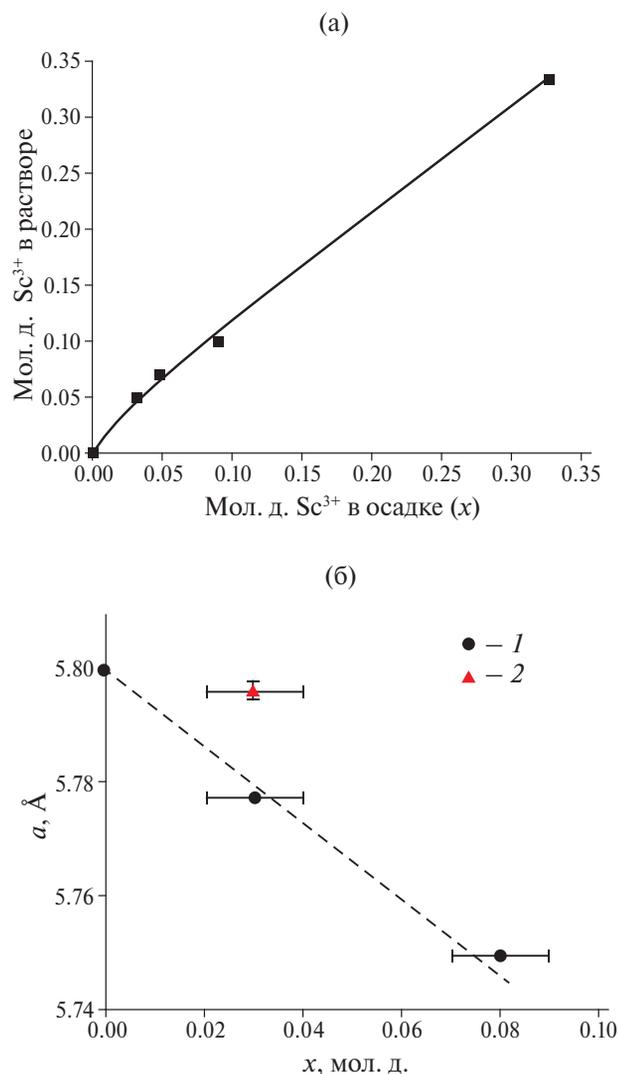


Рис. 2. Зависимость содержания катионов Sc³⁺ в полученном осадке (данные РФЛА) от их содержания в исходном растворе хлоридов (а) и зависимость параметра элементарной ячейки от состава для флюоритового твердого раствора Sr_{1-x}Sc_xF_{2+x} (б). Данные 1 приведены для монокристаллов, синтезированных из расплава; 2 — для порошка, синтезированного из хлоридных растворов с последующим прокаливанием.

соответственно) и найти зависимость *a*(*x*) для твердого раствора Sr_{1-x}Sc_xF_{2+x}:

$$a = a_{\text{SrF}_2} - kx, \quad (3)$$

где $a_{\text{SrF}_2} = 5.800 \text{ \AA}$, $k = 0.68$. Зависимость (рис. 2б) носит оценочный характер, так как состав определен с невысокой точностью. Обращает на себя внимание тот факт, что параметр решетки твердого раствора, синтезированного из раствора хлоридов, больше, чем параметр решетки твердого раствора аналогичного состава, полученного кристаллизацией из расплава. Можно предположить, что элементарная

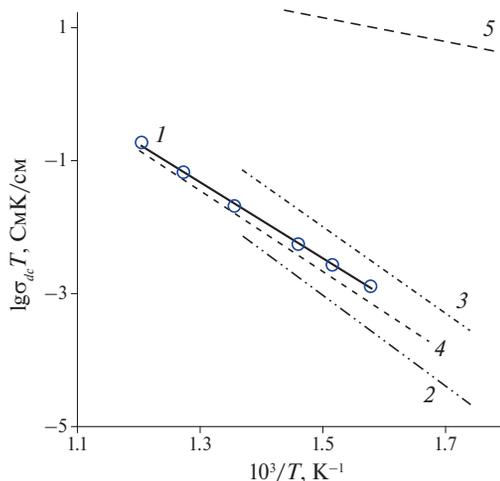


Рис. 3. Температурные зависимости ионной проводимости нанокристаллического твердого раствора Sr_{0.97}Sc_{0.03}F_{2.03} (1), осажденного из водного раствора, монокристаллов твердых растворов, выращенных из расплава (2 — Sr_{0.97}Sc_{0.03}F_{2.03} [12], 3 — Sr_{0.92}Sc_{0.08}F_{2.08} [12], 4 — Ca_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} [11]) и керамического образца Ba_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} (5), полученного твердофазным синтезом. Для образцов M_{0.9}Sc_{0.1}F_{2.1} (M = Ca, Ba) составы приведены “по шихте”.

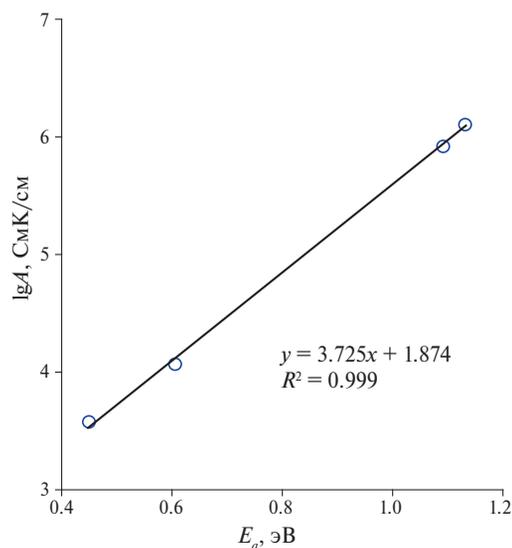


Рис. 4. Корреляция между $\lg A$ и E_a для нанокристаллов Sr_{0.97}Sc_{0.03}F_{2.03} и RF₃ (R = La, Pr, Sc), осажденных из водных растворов хлоридов.

ячейка в первом случае увеличена из-за дефектности наночастиц или загрязнения очень малым количеством анионов Cl⁻.

На рис. 3 показана температурная зависимость ионной проводимости нанокристаллического однофазного образца Sr_{0.97}Sc_{0.03}F_{2.03} в координатах $\lg \sigma_{dc} T$, $10^3/T$. Надежные измерения удалось провести только для высокотемпературного участка (634–831 К) электропровод-

Таблица 1. Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для нанокерамических образцов Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} и RF₃ (R = Sc, La, Pr), синтезированных методом осаждения из водных растворов

| Образец | A , См К/см | E_a , эВ | ΔT , К |
|---|--------------------|-------------------|----------------|
| Sr _{0,97} Sc _{0,03} F _{2,03} | $1,28 \times 10^6$ | $1,13 \pm 0,04$ | 634–831 |
| ScF ₃ [19] | $8,28 \times 10^5$ | $1,09 \pm 0,05$ | 798–821 |
| LaF ₃ [14] | $1,19 \times 10^4$ | $0,603 \pm 0,005$ | 610–830 |
| PrF ₃ [14] | $3,77 \times 10^3$ | $0,447 \pm 0,003$ | 532–823 |

Таблица 2. Вид материала, метод получения и ионная проводимость для нанокерамических образцов фторидов Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03}, ScF₃, LaF₃, PrF₃ и монокристаллов Sr_{1-x}Sc_xF_{2+x} ($x = 0,03, 0,08$)

| Соединение | Материал | Метод получения | σ_{673} , См/см при 673 К | Литература |
|---|---------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------|
| Sr _{0,97} Sc _{0,03} F _{2,03} | Нанокерамика | Осаждение из водного раствора | $6,4 \times 10^{-6}$ | Настоящая работа |
| Sr _{0,97} Sc _{0,03} F _{2,03} | Монокристалл | Кристаллизация из расплава | $1,8 \times 10^{-6}$ | [12] |
| Sr _{0,92} Sc _{0,08} F _{2,08} | » | » | $1,9 \times 10^{-5}$ | [12] |
| SrF ₂ | » | » | $5 \times 10^{-9} - 2 \times 10^{-8}$ | [24–27] |
| Ca _{0,9} Sc _{0,1} F _{2,1} | » | » | $3,7 \times 10^{-6}$ | [11] |
| Ba _{0,9} Sc _{0,1} F _{2,1} | Микрокерамика | Твердофазный синтез | $2,3 \times 10^{-2}$ | [7] |
| LaF ₃ | Нанокерамика | Осаждение из водного раствора | $5,4 \times 10^{-4}$ | [14] |
| PrF ₃ | » | » | $2,5 \times 10^{-3}$ | [14] |
| ScF ₃ | » | » | 1×10^{-5} | [19] |

ности из-за высокой поверхностной проводимости образца. Кондуктометрические данные удовлетворяют уравнению Аррениуса–Френкеля. Энергия активации ионного переноса в нанокристаллическом ScF₃ составляет $1,13 \pm 0,04$ эВ, ионная проводимость при 673 К равна $6,4 \times 10^{-6}$ См/см.

В табл. 1 приведены для сравнения параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для нанокерамических образцов твердого раствора Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} и фторидов РЗЭ RF₃ (R = La, Pr, Sc), синтезированных методом осаждения из водных растворов. Предэкспоненциальный множитель и энергия активации электропроводности в нанокристаллическом Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} имеют максимальные значения. Между электрофизическими параметрами нанокристаллических образцов, полученных из водных растворов, наблюдается линейная корреляция (рис. 4). Высокая энергия активации ионного переноса в нанокристаллах Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} приводит к его более низкой ионной проводимости по сравнению с электропроводностью нанофторидов RF₃ (R = La, Pr, Sc) (табл. 2). Величина σ_{ac} при 673 К для нанофторида Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} по сравнению с нанофторидами РЗЭ меньше в 2, 120 и 570 раз для Sc, La и Pr соответственно.

На рис. 3 и в табл. 2 приведены результаты измерений проводимости нанокристаллического Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} в сравнении с электропроводностью монокристаллических образцов SrF₂, Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03}, Sr_{0,92}Sc_{0,08}F_{2,08} и Ca_{0,9}Sc_{0,1}F_{2,1}, выращенных из расплава, и керамического образца Ba_{0,9}Sc_{0,1}F_{2,1}. Ионная проводимость нанокерамики Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} при 673 К больше электропроводности монокристаллов SrF₂ и Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} в $\sim 10^3$ и 3,5 раза соответственно. Однако плотность нанокерамического образца Sr_{0,97}Sc_{0,03}F_{2,03} составляет $\sim 70\%$ от рентгеноструктурной плотности монокристалла того же состава ($\rho_x = 4,29$ г/см³). Поэтому для вынесения суждения о влиянии наноструктурирования на величину ионной проводимости флюоритовых фторидов Sr_{1-x}Sc_xF_{2+x} необходимо увеличить плотность керамической таблетки.

Анализ кондуктометрических данных показывает, что проводимость флюоритового твердого раствора Sr_{1-x}Sc_xF_{2+x} (нанокерамика, монокристаллы) сравнима по величине с проводимостью твердого раствора Ca_{1-x}Sc_xF_{2+x} (монокристаллы) и существенно меньше проводимости твердого раствора Ba_{1-x}Sc_xF_{2+x}

(микрочерта). По-видимому, причиной этого является размерный фактор во флюоритовой структуре: параметр элементарной ячейки твердого раствора на основе BaF_2 значительно выше соответствующих характеристик твердых растворов на основе CaF_2 и SrF_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано фазообразование в субсолидусной области системы $\text{SrF}_2\text{—ScF}_3$ и электропроводящие свойства нанокристаллического раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$. Подтверждено существование соединения Sr_2ScF_7 и флюоритового твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($x < 0.04$) в низкотемпературной области. Других соединений в системе не обнаружено. Найдена зависимость параметра элементарной ячейки твердого раствора, полученного кристаллизацией из расплава, от состава: $a = a_{\text{SrF}_2} - 0.68x$. Показано, что гетеровалентное замещение щелочноземельных катионов флюоритовых матриц SrF_2 и CaF_2 (в отличие от матрицы BaF_2) катионами Sc^{3+} не приводит к улучшению ионопроводящих свойств материалов. Причиной этого, по-видимому, является размерный фактор: объем элементарной ячейки твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ значительно больше объема твердых растворов $\text{M}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}$).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Маклачков А.Г., Инполитов Е.Г.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 9. С. 1713.
2. *Gredin P., de Kozak A., Quarton M. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1993. V. 619. № 6. P. 1088.
3. *Федоров П.П., Саттарова М.А., Спиридонов Ф.М., Соболев Б.П.* // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 1. С. 163.
4. *Федоров П.П., Трновцова Т., Мелешина В.А. и др.* // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. С. 406.
5. *Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Тез. докл. 10 симп. по химии неорган. фторидов. М., 1998. С. 153.
6. *Trnovcova V., Sorokin N.I., Fedorov P.P. et al.* // Solid State Phenomena. 2003. V. 90–91. P. 439.
7. *Trnovcova V., Sorokin N.I., Fedorov P.P. et al.* // Ionics. 2000. V. 6. P. 351.
8. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайттер М.* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 8. С. 1506.
9. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2018. Т. 60. № 4. С. 710.
10. *Trnovcova V., Fedorov P.P., Buchinskaya I.I. et al.* // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 181.
11. *Сульянова Е.А., Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 612.
12. *Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. и др.* // Материалы II Уральского кристаллографического совещания “Кристаллография-98”. Сыктывкар, 1998. С. 80.
13. *Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 7. С. 988. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14070228>.
14. *Бучинская И.И., Сорокин Н.И.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 877. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600044>.
15. *Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193. <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n12ABEN003637>
16. *Karimov D.N., Buchinskaya I.I., Arkharova N.A.* // Crystals. 2019. V. 9. № 7. P. 371. <https://doi.org/10.3390/cryst9070371>
17. *Petricicek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. — Cryst. Mater. 2014. V. 229. S. 345.
18. *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 63 с.
19. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И.* // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 8. С. 896. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080158>
20. *Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Воронов В.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 9. С. 1179. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17090069>
21. *Mayakova M.N., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. et al.* // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. № 6. P. 360. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.11.017>
22. *Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al.* // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 1794. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.03.027>
23. *Mayakova M.N., Voronov V.V., Iskhakova L.D. et al.* // J. Fluor. Chem. 2016. V. 187. P. 33. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2016.05.008>
24. *Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Ivanov-Shits A.K.* // Solid State Ionics. 1989. V. 36. P. 23.
25. *Samara G.A.* // Solid State Phys. 1984. V. 38. P. 1.
26. *Schoonman J., den Hartog H.W.* // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 9.
27. *Bollmann W.* // Kristall und Technik. 1980. V. 15. № 2. P. 197.

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF MATERIALS IN THE SrF₂–ScF₃ SYSTEM AND STUDY OF THEIR ELECTRICAL CONDUCTIVITY**I. I. Buchinskaya^{a,*}, and N. I. Sorokin^a**

^a*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: buchinskayaii@gmail.com*

Using the “soft chemistry” method (precipitation of HF from aqueous solutions of strontium chlorides SrCl₂ and scandium chloride ScCl₃) nanocrystalline samples of (100 – x) SrF₂ × xScF₃, 3 ≤ x ≤ 33 mol % compositions with an average grain size of ~20 nm were synthesized. From a solution of 95SrCl₂ × 5ScCl₃ a single-phase solid solution of Sr_{0.97}Sc_{0.03}F_{2.03} with a fluorite structure (CaF₂-type, space group Fm $\bar{3}$ m) with a unit cell parameter $a = 5.7959 \pm 0.0016$ Å was obtained. On a ceramic sample prepared from it by cold pressing and heated to a temperature of 831 K, the ionic conductivity in the cooling mode was measured, which is 6.4×10^{-6} S/cm at 673 K. The activation energy of ion transfer is 1.13 ± 0.04 eV. The conductivity of nanocrystalline Sr_{0.97}Sc_{0.03}F_{2.03} exceeds the electrical conductivity of a single crystal of the same composition by 3.5 times and is ~10 times less than the electrical conductivity of a single crystal Sr_{0.92}Sc_{0.08}F_{2.08}.

Keywords: strontium fluoride, scandium fluoride, nanocrystals, solid solutions, fluorite structure, powder X-ray phase analysis, ionic conductivity, impedance spectroscopy