## 04

# Выращивание кристаллов и анизотропия ионной проводимости трифторида DyF<sub>3</sub>

#### © Д.Н. Каримов, Н.И. Сорокин

Отделение "Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова" Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

E-mail: dnkarimov@gmail.com, nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 мая 2025 г. В окончательной редакции 24 мая 2025 г. Принята к публикации 26 мая 2025 г.

Методом направленной кристаллизации впервые выращены кристаллографически ориентированные монокристаллы DyF<sub>3</sub> — представителя третьей структурной группы трифторидов редкоземельных элементов (P3Э) (структура  $\beta$ -YF<sub>3</sub>, пр. гр. *Pnma*, параметры элементарной ячейки a = 6.4603(2), b = 6.9104(1), c = 4.3808(2) Å). Проведены температурные (386–783 K) измерения ионной проводимости этого кристалла вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси *b*. Обнаружено, что кристаллы DyF<sub>3</sub> обладают слабой анизотропией электропроводности, коэффициент  $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$  и  $\sigma_{\parallel b} = 2.5 \cdot 10^{-6}$  S/cm (при 500 K). Обсуждается взаимосвязь между характеристиками ионного транспорта и кристаллохимическим строением для общего семейства трифторидов P3Э со структурой  $\beta$ -YF<sub>3</sub>, включающего соединения  $RF_3$  (R = Dy, Tb, Ho), низкотемпературные модификации  $\beta$ -RF<sub>3</sub> (R = Er, Y) и твердые растворы Gd<sub>0.3</sub>Er<sub>0.7</sub>F<sub>3</sub>, Gd<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>F<sub>3</sub>. Показано, что для этого семейства ромбических трифторидов при возрастании радиуса катионов P3Э энтальпия активации ионного переноса (вакансионный механизм) уменьшается, что приводит к увеличению ионной проводимости.

Ключевые слова: электропроводность, ионный перенос, точечные дефекты, трифторид диспрозия, рост кристаллов.

DOI: 10.61011/FTT.2025.06.60941.138-25

### 1. Введение

Явление анизотропии ионной проводимости во фторидных кристаллах, представляет большой интерес с фундаментальной точки зрения для понимания механизмов ионного переноса во фторпроводящих твердых электролитах. Экспериментальные данные по изучению анизотропии электропроводности фторидов позволяют выявить структурные пути ионного транспорта и изучить связь ионного транспорта с особенностями кристаллического строения [1]. Однако такого рода исследования фторидов малочисленны и затруднены рядом обстоятельств. Проведение ориентационно-зависимых экспериментов требует использование крупных монокристаллов нужного качества, а рост кристаллов фторидов из расплава осложняется пирогидролизом [2]. Электрофизические измерения фторидов необходимо проводить методом импедансной спектроскопии в широком диапазоне частот для определения ионной электропроводности на постоянном токе (direct current conductivity –  $\sigma_{dc}$ ) [3,4], при этом особое внимание уделять разделению объемного импеданса кристалла и импеданса границы кристалл/электрод.

Большой гомологический ряд трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ)  $RF_3$ , состоящий из 17 соединений (R = Sc, Y, La и лантаноиды Ce–Lu), разделяется на пять структурных групп [5,6]. К группе I относятся

соединения LaF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub>, PrF<sub>3</sub> и NdF<sub>3</sub> со структурой тисонита (LaF<sub>3</sub>), к группе II — диморфные соединения PmF<sub>3</sub>, SmF<sub>3</sub>, EuF<sub>3</sub> и GdF<sub>3</sub> со структурами LaF<sub>3</sub> (высокие температуры) и  $\beta$ -YF<sub>3</sub> (низкие температуры), к группе III — соединения TbF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub> и HoF<sub>3</sub> со структурой  $\beta$ -YF<sub>3</sub>, к группе IV — диморфные соединения ErF<sub>3</sub>, TmF<sub>3</sub>, YbF<sub>3</sub>, LuF<sub>3</sub> и YF<sub>3</sub> со структурами  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> (высокие температуры) и  $\beta$ -YF<sub>3</sub> (низкие температуры) и  $\gamma$ -YF<sub>3</sub> (высокие температуры) и  $\beta$ -YF<sub>3</sub> со структурами  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> (высокие температуры) и  $\beta$ -YF<sub>3</sub> (с с структурами  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> (высокие температуры) и  $\beta$ -YF<sub>3</sub> (низкие температуры) и группа V — соединение ScF<sub>3</sub> со структурой ReO<sub>3</sub>. Кристаллы 16 трифторидов P3Э (за исключением ScF<sub>3</sub> с кубической симметрией) должны обладать анизотропным поведением физических свойств.

Химические связи в трифторидах  $RF_3$  имеют практически ионный характер [7]. К настоящему времени исследования анизотропии ионной проводимости (по анионам  $F^-$ ) проведены лишь для небольшого числа трифторидов РЗЭ: LaF<sub>3</sub> [8–11], CeF<sub>3</sub> [12] (для двух из четырех соединений группы I), TbF<sub>3</sub> [13,14], HoF<sub>3</sub> [15] (для двух из трех соединений группы III), ErF<sub>3</sub> [14], YF<sub>3</sub> [16,17] (для двух из пяти соединений группы IV), а также изовалентного твердого раствора Gd<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>F<sub>3</sub> [14,17].

Трифторид диспрозия принадлежит к структурной группе III  $RF_3$  (R = Tb, Dy и Ho), показывающих идентичное геохимическое поведение, не претерпевающих полиморфных превращений вплоть до плавления и непосредственно кристаллизующиеся из расплава в структурном типе  $\beta$ -YF<sub>3</sub> [18–20]. Этот же тип структуры имеют

низкотемпературные модификации  $\beta$ -RF<sub>3</sub> для R = Er, Tm, Yb, Lu, Y [21]. Небольшие монокристаллы DyF<sub>3</sub> (несколько миллиметров) были получены из расплава методом Бриджмена-Стокбаргера в [22]. Кристаллы на основе DyF<sub>3</sub> и TbF<sub>3</sub> рассматриваются как перспективные материалы для магнитооптических приложений [22–25] и дозиметрии  $\gamma$ -излучения [26].

Целью работы является выращивание кристаллографически ориентированных монокристаллов DyF<sub>3</sub>, исследование их температурных зависимостей ионной проводимости по разным кристаллографическим направлениях и обсуждение взаимосвязи между характеристиками ионного транспорта и кристаллохимического строения для семейства кристаллов  $RF_3$  со структурой  $\beta$ -YF<sub>3</sub>, принадлежащих к группам III и IV гомологического ряда трифторидов РЗЭ.

# 2. Эксперимент

Кристаллы трифторида диспрозия выращивали из расплава ( $T_{fus} = 1439 \pm 10 \,\mathrm{K}$  [18]) в двухзонной установке резистивного типа в графитовом тигле методом вертикальной направленной кристаллизации (методом Бриджмена) [27]. Для подавления реакции пирогидролиза эксперименты по выращиванию кристаллов DyF<sub>3</sub> проводили во фторирующей атмосфере He + CF<sub>4</sub>. В качестве исходного реактива использовали трифторид диспрозия, синтезированный из Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (чистота 99.998%) гидрофторидным методом. Расплав выдерживали при 1500 К для гомогенизации в течение 3 h. Процесс кристаллизации проводили с использованием ориентированных вдоль кристаллографического направления [010] затравок, предварительно полученных при спонтанной кристаллизации расплава DyF<sub>3</sub>. Скорость опускания тигля составляла 3 mm/h при температурном градиенте в ростовой зоне установки 60 К/ст. Применяли графитовый тигель специальной конструкции, позволяющий снизить весовые потери реактива на испарение, которые не превышали 0.5 wet.% от массы исходной загрузки. После кристаллизации были получены ростовые були диаметром 10-15 mm и длиной до 30 mm (рис. 1). Содержание кислородных примесей в кристаллах не превышало 150 ррт (измерено методом плавления в среде инертного газа на анализаторе LECO ONH836). Ориентировка образцов для электрофизических исследований проводилась с учетом их идеальной спайности по кристаллографической плоскости (010) [20,28].

Кристаллы DyF<sub>3</sub> относятся к ромбической сингонии, пр. гр. *Рпта*, с числом формульных единиц в элементарной ячейке, равным 4. Уточненные параметры элементарной ячейки a = 6.4603(2), b = 6.9104(1), c = 4.3808(2) Å (порошковый рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение CuK<sub> $\alpha$ </sub>) хорошо согласуются со структурными данными [25,29,30].

Ионную электропроводность  $\sigma_{dc}$  на постоянном токе определяли из спектров комплексного импеданса  $Z^*(\omega)$ 



**Рис. 1.** Ориентационные температурные зависимости ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  и внешний вид монокристаллов DyF<sub>3</sub>.

в диапазоне частот  $5-5 \cdot 10^5$  Hz (прибор Tesla BM-507). Описание экспериментальной установки (собственная конструкция и изготовление СКБ Института кристаллографии, Москва) и методика электрофизических измерений приведены в [31,32]. Для кондуктометрических измерений из були вырезались плоскопараллельные образцы толщиной 2–3 mm, ориентированные вдоль и перпендикулярно кристаллографической оси *b*. В качестве ионблокирующих электродов применяли графитовую пасту DAG-580, площадь электродов составляла 25–55 mm<sup>2</sup>.

Измерения импеданса  $Z^*(\omega) = \operatorname{Re}[Z^*] + j\operatorname{Im}[Z^*]$  (*j* мнимая единица) электрохимической системы C|DyF<sub>3</sub>|C проводили в вакууме ~ 0.1 Ра в интервале температур 428-783 К в режиме охлаждения. Наличие блокирующего эффекта от инертных (графитовых) электродов в спектрах импеданса Z\*( $\omega$ ) электрохимической ячейки С|DyF<sub>3</sub>|С свидетельствует об ионном характере электропроводности кристаллов DyF<sub>3</sub>. В [33,34] показано, что электронная проводимость трифторидов РЗЭ незначительна. В виду большой разницы в зарядах Dy<sup>3+</sup> и F<sup>-</sup> подвижность трехзарядных катионов Dy<sup>3+</sup> маловероятна, поэтому ионный транспорт обусловлен подвижными дефектами в анионной (фторной) подрешетке. Результаты исследования методом <sup>19</sup> F ЯМР [8,11,35,36] прямо указывают на то, что ионный перенос в трифторидах РЗЭ происходит во фторной подрешетке.

Объемное сопротивление  $R_b$  образцов определяли по пересечению годографа комплексного импеданса  $Z^*(\omega)$  с осью активных сопротивлений  $\operatorname{Re}[Z^*(\omega)]$ . Расчет удель-

Направление	Низкотемпературная область	Высокотемпературная область		
<i>b</i> [010]	$A_1 = 7.8 \cdot 10^3  \text{SK/cm}$ $\Delta H_{\sigma,1} = 0.674 \pm 0.005  \text{eV}$ $\sigma_{\parallel b} = 9.9 \cdot 10^{-7}  \text{S/cm}  (470  \text{K})$	$A_2 = 29.7 \mathrm{SK/cm}$ $\Delta H_{\sigma,2} = 0.38 \pm 0.02 \mathrm{eV}$ $\sigma_{\parallel b} = 1.8 \cdot 10^{-4} \mathrm{S/cm} (829 \mathrm{K})$		
⊥ <i>b</i> [010]	$A_1 = 1.6 \cdot 10^3  \mathrm{SK/cm}$ $\Delta H_{\sigma,1} = 0.64 \pm 0.01  \mathrm{eV}$ $\sigma_{\perp b} = 4.8 \cdot 10^{-7}  \mathrm{S/cm}  (471  \mathrm{K})$	$A_2 = 9 \text{SK/cm}$ $\Delta H_{\sigma,2} = 0.35 \pm 0.03 \text{eV}$ $\sigma_{\perp b} = 8.0 \cdot 10^{-5} \text{S/cm} (826 \text{K})$		

Таблица 1. Параметры ионного переноса в кристаллах DyF<sub>3</sub> по разным кристаллографическим направлениям в соответствии с уравнением (2)

ной ионной электропроводности образцов проводили с учетом их геометрических размеров:

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

где h — толщина, S — площадь электрода. Относительная погрешность измерений  $\sigma_{dc}$  не превышала 5%. Температурную зависимость ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  описывали уравнением Аррениуса-Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-\Delta H_{\sigma}/kT), \qquad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель ионной электропроводности,  $\Delta H_{\sigma}$  — энтальпия активации процесса ионного переноса, k — постоянная Больцмана и T — температура.

## 3. Результаты и обсуждение

Температурные зависимости ионной проводимости кристаллов DyF<sub>3</sub> вдоль и перпендикулярно оси *b* элементарной ячейки показаны на рис. 1. В дальнейшем, при обозначении проводимости по кристаллографическим направлениям индекс *dc* будем опускать. Максимальные значения  $\sigma_{dc}$  наблюдаются вдоль оси *b*. Температурные зависимости  $\sigma_{\parallel b}(T)$  и  $\sigma_{\perp b}(T)$  разбиваются на два участка при  $T_0 \approx 550$  К. На каждом участке зависимости  $\sigma_{\parallel b}(T)$  и  $\sigma_{\perp b}(T)$  описываются уравнением (2). Изгибы на зависимостях  $\sigma_{\parallel b}(T)$  и  $\sigma_{\perp b}(T)$  при  $T = T_0$  указывают на смену механизма ионного переноса в этой области температур.

Параметры ионного переноса в трифториде диспрозия для двух кристаллографических направлений приведены в табл. 1. Энтальпии активации ионного транспорта на высоко- и низкотемпературных участках для DyF<sub>3</sub> (табл. 1) хорошо согласуются со значениями  $\Delta H_{\sigma,1} = 0.65 - 0.75 \text{ eV}$  и  $\Delta H_{\sigma,2} = 0.37 - 0.45 \text{ eV}$  для ранее изученных соединений  $RF_3$  (R = Tb, Ho, Er, Y) со структурой типа  $\beta$ -YF<sub>3</sub> [13–16].

Для исследованных трифторидов РЗЭ со структурами  $\beta$ -YF<sub>3</sub> и LaF<sub>3</sub> (пр. гр.  $P\overline{3}c1$ ) выполняется условие  $\Delta H_{\sigma,1} > \Delta H_{\sigma,2}$ , которое обусловлено участием вакансий фтора разных кристаллографических позиций в механизме ионного переноса для низко- и высокотемпературных областей электропроводности [8–16,37]. Как видно из рис. 1, в интервале температур 386–829 К кристаллы DyF<sub>3</sub> обладают незначительной анизотропией ионной проводимости  $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$ . В изоструктурном твердом растворе Gd<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>F<sub>3</sub> она практически исчезает:  $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} = \sigma_{\parallel b}/\sigma_{\parallel c} = 1.1$  [14,17].

Согласно результатам исследований [13-16,35] в плотноупакованных ромбических структурах  $RF_3$  со структурой  $\beta$ -YF<sub>3</sub> образуются точечные дефекты по механизму Шоттки (катионные и фторные вакансии). При этом подвижными носителями заряда являются вакансии фтора, определяющие механизм ионной электропроводности. Вакансионный механизм ионной электропроводности связан с трансляционными перескоками ионов фтора по вакантным структурным позициям в кристаллической решетке.

В табл. 2 даны экспериментальные данные [8–15,38] по анизотропии ионной проводимости кристаллов  $RF_3$  со структурами  $\beta$ -YF<sub>3</sub> и LaF<sub>3</sub>. Видно, что анизотропный эффект ионного переноса для трифторидов P3Э DyF<sub>3</sub> (TbF<sub>3</sub>, HoF<sub>3</sub>) и LaF<sub>3</sub> (CeF<sub>3</sub>), кристаллизующихся в разных структурных типах, является довольно слабым.

При этом в трифторидах РЗЭ путь наивысшей ионной проводимости имеет кристаллографическую направленность: ось *b* ромбической элементарной ячейки (тип  $\beta$ -YF<sub>3</sub>) и ось *c* тригональной элементарной ячейки (тип LaF<sub>3</sub>). Максимальные значения ионной проводимости вдоль оси *b* (пр. гр. *Pnma*) и оси *c* (пр. гр. *P* $\overline{3}c$ 1) обусловлены наибольшей величиной подвижности ионов фтора в этих направлениях, поскольку параметры решетки *b* и *c* имеют максимальные значения для ромбической и тригональной элементарных ячеек соответственно. Незначительная величина анизотропии ионной проводимости во всех исследованных кристаллах *R*F<sub>3</sub> со структурами  $\beta$ -YF<sub>3</sub> и LaF<sub>3</sub> указывает на трехмерный *3D*-характер ионного транспорта и отсутствие в этих структурах выделенных каналов проводимости.

В структурном мотиве  $\beta$ -YF<sub>3</sub> (рис. 2) вдоль оси b чередуются анионные слои, образованные атомами F<sub>1</sub>, и катион-анионные слои, содержащие атомы P3Э и F<sub>2</sub>. Отношение анионов разных типов в элементарной ячейке  $\beta$ -YF<sub>3</sub> равно F<sub>1</sub>: F<sub>2</sub> = 2 : 1. Согласно [13,15] при  $T < T_0$  в кристаллах со структурой  $\beta$ -YF<sub>3</sub> анионный перенос происходит во фторной подсистеме F<sub>1</sub>, при

Кристалл	Тип структуры	$r_{cat}^{**},$ Å	<i>Т</i> , К	$\sigma_{dc},  \mathrm{S/cm}  /  \Delta H_{\sigma,1},  \mathrm{eV}$	Коэффициент анизотропии $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b},  \sigma_{\parallel c}/\sigma_{\perp c}$	Литература
TbF <sub>3</sub>		1.095	500	$8\cdot 10^{-6}~(\sigma_{\parallel b})/0.61$	2	[13]
DyF <sub>3</sub>	Тип $\beta$ -YF <sub>3</sub> ,	1.083	500	$2.5\cdot 10^{-6}~(\sigma_{\parallel b})/0.674$	2.3	настоящая работа
HoF <sub>3</sub>	пр. гр. Рпта	1.072	500	$5\cdot 10^{-6}~(\sigma_{\parallel b})/0.765$	1	[15]
$Gd_{0.5}Y_{0.5}F_3^{\ast}\\$		1.091	500	$1.6\cdot 10^{-5}~(\sigma_{\parallel b})/0.73$	1.1	[14]
LaF3			500	$1.5 \cdot 10^{-3} \ (\sigma_{\parallel c})$	1.6	[8]
	Тип LaF <sub>3</sub> ,	1.216	500	$3\cdot 10^{-4}~(\sigma_{\parallel c})$	4	[10]
	пр. гр. <i>Р</i> 3 <i>с</i> 1		300	$1\cdot 10^{-6}~(\sigma_{\parallel c})$	1.6	[9]
			300	$7\cdot 10^{-7}~(\sigma_{\parallel c})/0.3-0.4$	2	[11]
CeF <sub>3</sub>		1.196	500	$5.6 \cdot 10^{-4} \ (\sigma_{\parallel c}) / 0.44$	2.4	[12]

Таблица 2. Сравнение анизотропии ионной проводимости кристаллов трифторидов РЗЭ со структурами β-YF<sub>3</sub> и LaF<sub>3</sub>

Примечание: \* твердый раствор, \*\* значения *r<sub>cat</sub>*, приведены в системе "эффективных ионных радиусов" для КЧ = 9 [38].



**Рис. 2.** Элементарная ячейка кристалла DyF<sub>3</sub> (тип β-YF<sub>3</sub>, пр. гр. *Pnma*).

 $T \approx T_0$  имеет место обмен вакансиями фтора между подсистемами  $F_1$  и  $F_2$ , при  $T > T_0$  анионный перенос происходит по всем фторным позициям.

На рис. 3 показана зависимость энтальпии активации ионного переноса в низкотемпературной области  $\Delta H_{\sigma,1}$  от величины ионного радиуса редкоземельных катионов  $r_{cat}$  для ромбических трифторидов РЗЭ, принадлежащих к группам III и IV гомологического ряда трифторидов РЗЭ. Анализ кондуктометрических данных показывает следующую тенденцию. При возрастании величины радиуса катионов РЗЭ энтальпия активации ионного переноса (вакансионный механизм) уменьшается, что приводит к увеличению ионной проводимости кристаллов. Максимальной величиный ионной электропроводности обладают кристалл TbF<sub>3</sub>. Аналогичная закономерность изменения величины ионной проводимости от радиу-

са катионов РЗЭ обнаружена для кристаллов  $KR_3F_{10}$  (R = Tb, Dy, Ho, Y) [39].

Крупные катионы РЗЭ (R = Tb) увеличивают объем элементарной ячейки кристаллов со структурой  $\beta$ -YF<sub>3</sub>, что приводит к уменьшению энтальпии активации анионного переноса и, как следствие, к увеличению фтор-



**Рис. 3.** Зависимость энтальпии активации ионного транспорта  $\Delta H_{\sigma,1}$  (низкотемпературная область) от величины ионного радиуса редкоземельных катионов  $r_{cat}$  для соединений TbF<sub>3</sub> [13] (1), DyF<sub>3</sub> (2), HoF<sub>3</sub> [15] (3), модификаций  $\beta$ -ErF<sub>3</sub> [14] (4),  $\beta$ -YF<sub>3</sub> [14] (5) и твердого раствора Gd<sub>0.3</sub>Er<sub>0.7</sub>F<sub>3</sub> [14] (6). Линия — аппроксимация экспериментальных данных линейным уравнением ( $x = \Delta H_{\sigma,1}$ ,  $y = r_{cat}$ , R — коэффициент корреляции).

фект является не Финансирование работы

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ "Курчатовский институт".

#### Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

# Список литературы

- [1] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. Ионика твердого тела. Том 2. Изд-во СПбУ, СПб (2010). 1000 с.
- [2] B.P. Sobolev. The Rare Earth Thrifluorides. Part II. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 2001. 460 p.
- [3] A. Düvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. J. Phys. Chem.
   C. 118, 13, 7117 (2014). https://doi.org/10.1021/jp410018t
- [4] C. Rongeat, M. Anji Reddy, R. Witter, M. Fichtner. ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 2103 (2014). https://doi.org/10.1021/am4052188
- [5] O. Greis, J.M. Haschke. Rare Earth Fluorides. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths (chapter 45), K.A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.). Elsevier North-Holland, Amsterdam. 5, 387 (1982). https://doi.org/10.1016/S0168-1273(82)05008-9
- [6] Б.П. Соболев. Кристаллография **64**, *5*, 701 (2019). https://doi.org/10.1134/S0023476119050199 [B.P. Sobolev. Crystallogr. Rep. **64**, *5*, 713 (2019). https://doi.org/10.1134/S1063774519050183]
- [7] С.С. Бацанов, Е.В. Дулепов, Л.И. Кожевина. Журн. структ. химии 8, 4, 714 (1967).
- [8] A.V. Chadwick, D.S. Hope, G. Jaroszkiewicz, J.H. Strange. In: Fast Ion Transport in Solids, P. Vashishta, N. Mundy, G.K. Shenoy (Eds.). Elsevier North-Holland, Amsterdam. (1979). P. 683.
- [9] A. Roos, F.C.M. van de Pol, J. Schoonman. Solid State Ionics. 13, 1913 (1984).
- [10] C. Hoff, H.D. Wiemhofer, O. Glumov, I.V. Murin. Solid State Ionics 101–103, 445 (1997).
- [11] V.V. Sinitsyn, O. Lips, A.F. Privalov, F. Fijara, I.V. Murin. J. Phys. Chem. Solids 64, 1201 (2003).
- https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00050-7
  [12] Н.И. Сорокин, В.В. Гребенев, Д.Н. Каримов. ФТТ 63, 9, 1376 (2021). https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51313.054
- [13] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, Б.П. Соболев. Кристаллография 64, 4, 596 (2019).

https://doi.org/10.1134/S0023476119040222

- [14] V. Trnovcova, P.P. Fedorov, M.D. Valkovskii, T. Sramkova, A.A. Bystrova, B.P. Sobolev. Ionics 3, 313 (1997).
- [15] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев, М. Брайтер. ФТТ **44**, *2*, 272 (2002).
- [16] В. Трновцова, П.П. Федоров, Б.П. Соболев, К.Б. Сейранян, С.А. Оганесян, М.Д. Вальковский. Кристаллография 41, 4, 731 (1996).
- [17] V. Trnovcova L. Mitas, C. Jeskova, P.P. Fedorov, B.P. Sobolev. Extended Abstracts. 6th Inter. Conf. on Solid State Ionics. Garmisch-Partenkirchen, Germany (1987). P. 236.
- [18] F.H. Spedding, B.J. Beaudry, D.C. Henderson, J. Moorman.
   J. Chem. Phys. 60, 4, 1578 (1974). https://doi.org/10.1063/1.1681233

ионной проводимости. Размерный эффект является не очень большим. Он приводит к уменьшению энтальпии активации ионного переноса на 0.16 eV и увеличению проводимости при 500 K в ~ 5 раз.

Следует подчеркнуть большую разницу в абсолютной величине ионной проводимости ромбических и тисонитовых трифторидов РЗЭ  $RF_3$  (табл. 2). С кристаллохимических позиций она объясняется понижением координационного числа (КЧ) катионов РЗЭ  $R^{3+}$  для структурного типа  $\beta$ -YF<sub>3</sub> по сравнению с типом тисонита [40]. Типичным анионным полиэдром катиона  $R^{3+}$  является тригональная призма, обеспечивающая минимальное КЧ = 6. Способ пространственного расположения таких призм приводит к увеличению КЧ = 9 для структуры типа  $\beta$ -YF<sub>3</sub> и KЧ =11 для тисонитовых структур. В структуре  $\beta$ -YF<sub>3</sub> (в отличие от структуры LaF<sub>3</sub>) затруднено образование анион-дефицитных твердых растворов  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  [40], и, как следствие, появление подвижных анионных вакансий.

Поскольку область растворимости гетеровалентных примесей в соединениях со структурой  $\beta$ -YF<sub>3</sub> практически отсутствует, то это не позволяет увеличивать в них величину ионной проводимости путем гетеровалентного легирования, как это можно сделать в случае тисонитовых твердых растворов  $Dy_{1-y}M_yF_{3-y}$  (M = Ca, Sr) [41,42].

## 4. Заключение

Методом направленной кристаллизации выращены кристаллографически ориентированные монокристаллы  $DyF_3$  — представителя структурной группы III из большого гомологического ряда трифторидов РЗЭ. Параметры элементарной ячейки трифторида диспрозия равны a = 6.4603(2), b = 6.9104(1), c = 4.3808(2) Å.

Проведены температурные измерения ионной проводимости  $\sigma_{dc}(T)$  кристаллографически ориентированных образцов DyF<sub>3</sub>. Обнаружена слабая анизотропия анионной проводимости DyF<sub>3</sub> с коэффициентом  $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b} = 2.2 \pm 0.1$ . Максимальная ионная проводимость наблюдается вдоль оси *b*:  $\sigma_{\parallel b} = 2.5 \cdot 10^{-6}$  S/cm при 500 К. Ромбические трифториды P3Э со структурой  $\beta$ -YF<sub>3</sub> из группы III, также как и тригональные трифториды P3Э со структурой LaF<sub>3</sub> из группы I, обладают практически трехмерной ионной 3*D*-проводимостью:  $\sigma_{\parallel b,c}/\sigma_{\perp b,c} = 2-4$  при 300–500 К.

Показано, что в семействе ромбических *R*F<sub>3</sub>, включающих соединения группы III и низкотемпературные модификации группы IV, при возрастании величины ионного радиуса катионов РЗЭ наблюдается уменьшение энтальпии активации фтор-ионного транспорта, приводящее к увеличению их ионной проводимости.

- [19] G. Garton, P.J. Walker. Mater. Res. Bull. 13, 2, 129 (1978). https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90077-6
- [20] J. Anders., N. Limberg, B. Paulus. Materials 15, 17, 6048 (2022). https://doi.org/10.3390/ma15176048
- [21] O. Greis, M.S.R. Cader. Thermochim. Acta 87, 145 (1985). https://doi.org/10.1016/0040-6031(85)85329-6
- [22] A.V. Savinkov, S.L. Korableva, A.A. Rodionov, I.N. Kurkin, B.Z. Malkin, M.S. Tagirov, H. Suzuki, K. Matsumoto, S. Abe. J. Phys. Condens. Matter. 20, 48, 485220 (2008). https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/48/485220
- [23] A. Kawashima, T. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Fujita, K. Tanaka, K. Fushimi, M.A. Malik, P. O'Brien, Y. Hasegawa. Bull. Chem. Soc. Jpn. 88, 10, 1453 (2015). https://doi.org/10.1246/bcsj.20150198
- [24] D. Vojna, D.N. Karimov, A.G. Ivanova, P.A. Popov, H. Kumai, R. Yasuhara, O. Slezák, M. Smrž, T. Mocek. Opt. Mater. 142, 114016 (2023). https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114016
- [25] U.V. Valiev, D.N. Karimov, G.W. Burdick, R. Rakhimov, V.O. Pelenovich, D. Fu. J. Appl. Phys. **121**, *24*, 243105 (2017). https://doi.org/10.1063/1.4989839
- [26] C. Saliman. Nucl. Instr. Meth. B. 267, 14, 2423 (2009). https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.05.001
- Д.Н. Каримов, И.И. Бучинская, П.А. Попов, А.В. Кошелев, H.B. Самсонова. Кристаллография 66, 6, 975 (2021). https://doi.org/10.31857/S0023476121060175 [D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, A.V. Koshelev, N.V. Samsonova, P.A. Popov. Crystallogr. Rep. 66, 6, 1113 (2021). https://doi.org/10.1134/S1063774521060171]
- [28] Д.Н. Каримов, Д.С. Лисовенко, Н.Л. Сизова, Б.П. Соболев. Кристаллография 63, *I*, 106 (2018). https://doi.org/10.7868/S0023476118010101 [D.N. Karimov, N.L. Sizova, B.P. Sobolev, D.S. Lisovenko. Crystallogr. Rep. 63, 6, 96 (2018). https://doi.org/10.1134/S1063774518010108]
- [29] B.P. Sobolev; E.A. Sulyanova. Int. J. Mol. Sci. 24, 17080 (2023). https://doi.org/10.3390/ijms242317080
- [30] O. Greis, T. Petzel. Z. anorgan. und allgem. Chem. **403**, *1*, 1 (1974).
- [31] D.N. Karimov, N.I. Sorokin. Solid State Ionics 417, 116710 (2024). https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116710
- [32] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. // ФТТ 25, 6, 1748 (1983).
- [33] A. Roos, J. Schoonman. Solid State Ionics 1984. 13, 205 (1984).
- [34] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **61**, *1*, 53 (2019). https://doi.org/10.21883/FTT.2019.01.46893.181
- [35] А.И. Лившиц, В.М. Бузник, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Ядерный магнитный резонанс в кристаллах. Красноярск. (1978). С. 90.
- [36] F. Wang, C. Grey. Chem. Mater. 9, 1068 (1997).
- [37] Н.И. Сорокин. Кристаллография 68, 1, 58 (2023). https://doi.org/10.31857/S0023476123010253
- [38] R.D. Shannon. Acta Crystallogr. A. 32, 5, 751 (1976). https://doi.org/10.1107/S0567739476001551
- [39] D.N. Karimov, I.I. Buchinskaya, N.I. Sorokin. Zeitschrift für Kristallographie 237, 10–12, 429 (2022). https://doi.org/10.1515/zkri-2022-0032
- [40] V. Trnovcova, L.S. Garashina, A. Skubla, P.P. Fedorov, R. Cicka, E.A. Krivandina, B.P. Sobolev. Solid State Ionics 2003. 57, 195 (2003).
- https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00209-6 [41] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. ФТТ **50**, *3*, 402 (2008).
- [42] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Электрохимия 43, 4, 420 (2007).
- Редактор Емцев В.В.