

# ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ МЕЖДУ РОМБООДРИЧЕСКОЙ И МОНОКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИЯМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ХРОМОВЫХ БОРАТОВ – СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ МИНЕРАЛА ХАНТИТА

*Е. А. Добрецова, Е. Ю. Боровикова, В. С. Куражковская, О. А. Гурбанова*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
Геологический факультет, г. Москва, elena-dobrecova@yandex.ru*

Хантит  $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$  кристаллизуется в пространственной группе  $R32$  с одной формульной единицей в элементарной ячейке. В структуре существует 3 типа координационных полиэдров: тригональные призмы  $\text{CaO}_6$ , октаэдры  $\text{MgO}_6$  и два типа треугольных  $\text{CO}_3$  групп. Атомы углерода первого типа расположены на осях 3-его порядка, группа  $\text{CO}_3$  (1) имеют позиционную симметрию  $D_3$ . Остающиеся три кристаллографически эквивалентных группы  $\text{CO}_3$  (2) расположены вокруг оси 3 и обладают позиционной симметрией  $C_2$  [Dollase, Reeder, 1986].

Хромовые бораты редкоземельных элементов  $\text{RCr}_3(\text{BO}_3)_4$  образуются в двух пространственных группах  $R32$  и  $C2/c$  в зависимости от условий роста и типа редкоземельного элемента. Ромбоэдрические бораты изоструктурны природному минералу хантиту. В структуре вместо Ca в тригональных призмах находятся атомы редкоземельных элементов, в октаэдрических позициях Mg – атомы Cr, а треугольники  $\text{CO}_3$  заменены  $\text{BO}_3$  треугольниками. В моноклинной группе имеются два треугольных иона  $\text{BO}_3^{3-}$  в общем положении.

Две модификации боратов имеют политипную природу, в каждой из них можно выделить два различных типа слоев одинаковых для обеих разновидностей. В ромбоэдрическом политипе один тип слоев размножен вокруг другого осями 2, а в моноклинном – центрами инверсии [Белоконева, Тимченко, 1983].

Интерес к этим боратам вызван комбинацией их функциональных характеристик – нелинейно-оптических, лазерных, активно-нелинейных и др. – в сочетании с высокой термической, химической и механической устойчивостью и уникальной теплопроводностью [Леонюк, 2008]. Кроме того они интересны своими уникальными магнитными и ферроэлектрическими свойствами, в частности, сосуществованием ферроэлектрического и ферромагнитного упорядочений.

В виду чрезвычайной близости строения, эти соединения практически невозможно различить методами порошковой рентгенографии. Поскольку нелинейно-оптически

*Таблица 1*

**Параметры элементарной ячейки  
твердых растворов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$   
для  $x = 0.1-0.9$**

x	a	c
0.1	9.4919	7.4719
0.2	9.5070	7.4825
0.3	9.4978	7.4798
0.4	9.5061	7.4807
0.5	9.5149	7.4746
0.6	9.5062	7.4833
0.7	9.5203	7.4868
0.8	9.5353	7.4885
0.9	9.5011	7.5012

свойствами обладают только фазы с ацентричной ромбоэдрической структурой, важно найти доступный метод их разделения. Таким методом оказалась ИК спектроскопия с использованием фактор-группового анализа колебаний сложных ионов  $\text{BO}_3^{3-}$ . По характеру ИК спектров было выявлено, что бораты с крупными редкоземельными катионами La – Nd кристаллизуются исключительно в моноклинной модификации, с Eu, Gd – в ромбоэдрической. Образование боратов с другими редкоземельными катионами зависит от температуры кристаллизации [Добрецова и др., 2010].

В настоящей работе методами дифрактометрии и ИК спектроскопии исследуются

твердые растворы  $\text{NdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $C2/c$ ) –  $\text{GdCr}_3(\text{VO}_3)_4$  ( $R32$ ) с целью определения состава, при котором происходит переход между ними. Как уже говорилось выше, дифрактограммы всех исследованных фаз подобны, поэтому параметры ячейки рассчитывались для гексагональной фазы. В таблице 1 приведены значения параметров  $a$  и  $c$  в зависимости от содержания  $\text{Nd}^{3+}$ .

Как видно из таблицы, параметр  $a$  элементарной ячейки твердых растворов вплоть до  $x = 0.6$  колеблется в диапазоне 9.49–9.51 Å, а параметр  $c$  в диапазоне 7.47–7.48 Å. При  $x = 0.7$ –0.8 наблюдается заметный рост параметров, особенно параметра  $a$ . При  $x = 0.9$  происходит резкое понижение значения параметра элементарной ячейки  $a$  и рост параметра  $c$ , что может свидетельствовать о кристаллизации этого соединения в другой пространственной группе.

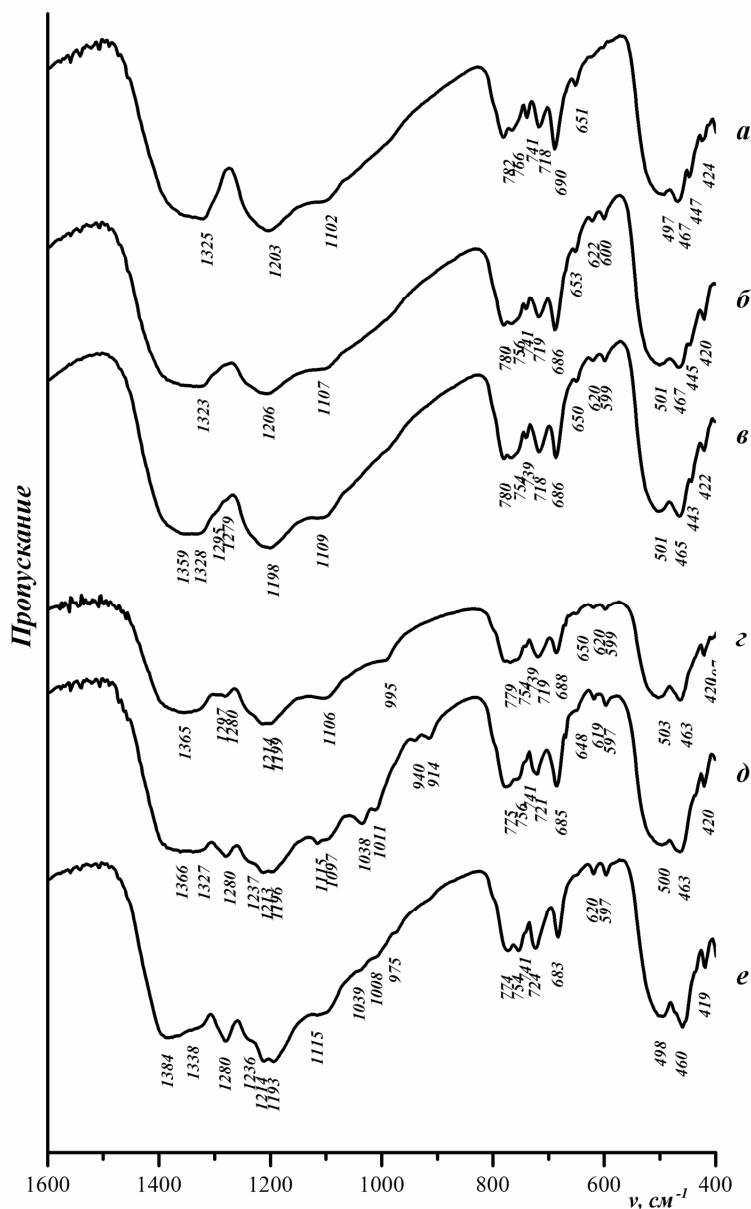


Рис. 1. ИК спектры твердых растворов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{VO}_3)_4$  для  $x =$  а) 0, б) 0.2, в) 0.6, г) 0.7, д) 0.9, е) 1.

на фоне полосы  $\sim 1320 \text{ см}^{-1}$  появляются плечи со значениями частот, характерных для ИК спектров моноклинных фаз (рис. 1в). При  $x = 0.7$  и 0.8 вид спектров заметно меняется: возникает типичная для спектра моноклинного бората полоса  $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$ , проис-

На рисунке 1 приведены ИК спектры твердых растворов в ряду  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{VO}_3)_4$ . Полосы в области  $1390$ – $1100 \text{ см}^{-1}$  относятся к асимметричным валентным колебаниям  $\text{VO}_3^{3-}$  ионов, в области  $1040$ – $900 \text{ см}^{-1}$  – к симметричным валентным, а в области  $780$ – $600 \text{ см}^{-1}$  – к деформационным колебаниям этих ионов. Область  $500$ – $400 \text{ см}^{-1}$  отвечает трансляционным движениям  $\text{Cr}^{3+}$ . Ранее [Добрецова и др., 2010] было показано, что область валентных колебаний в ИК спектре является наиболее информативной для разделения этих боратов. Фактор-групповой анализ колебаний  $\text{VO}_3^{3-}$  ионов в структурах этих соединений допускает появление 4 полос асимметричных валентных колебаний в ИК спектрах ромбоэдрических фаз и 8 полос – в ИК спектрах моноклинных соединений.

В исследованной серии твердых растворов при изменении  $x$  от 0 до 0.6 вид ИК спектра меняется мало, сохраняя черты, характерные для ромбоэдрической фазы: 4 полосы валентных колебаний в области  $1260$ – $1100 \text{ см}^{-1}$ . Начиная с  $x = 0.3$  до  $x = 0.6$

ходит расщепление полосы при  $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1г) ИК спектр  $\text{Nd}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Cr}_3(\text{VO}_3)_4$  является типичным для моноклинного бората: наблюдается 8 полос валентных асимметричных колебаний и 4 полосы валентных симметричных колебаний в области  $1040\text{--}914 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1д)

Таким образом, по данным ИК спектроскопии ромбоэдрическая структура в хромовых боратах сохраняется до  $x = 0.6$ . Фазы с  $x = 0.7\text{--}0.8$  являются переходными от ромбоэдрической к моноклинной структуре. И наконец, при  $x = 0.9$  образуется чистая моноклинная фаза. Данные рентгенографии согласуются с этими выводами.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-143.2010.5.*

### Литература

- Dollase W. A., Reeder R. J. // Am. Mineral. 1986. V. 71. P. 163.*  
*Белоконева Е. Л., Тимченко Т. И. // Кристаллография. 1983. 28. № 6. С. 1118–1123.*  
*Добрецова Е. А., Боровикова Е. Ю., Мальцев В. В. // Минералы: строение, свойства, методы исследования. Миасс: УрО РАН, 2010. С. 151–153.*  
*Леонюк Н. И. // Кристаллография. 2008. 53. № 2. С. 349.*