

# КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛА КОЗНАРИТА И ЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ АНАЛОГОВ

Е. Ю. Боровикова<sup>1</sup>, Д. М. Быков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> – Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, г. Москва, amurr@mail.ru

<sup>2</sup> – Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, denis.bykov@inbox.ru

Среди природных минералов известны всего три циркониевых фосфата с щелочноземельным катионом: кознарит, гайнесит и Cs аналог последнего. Кознарит  $KZr_2(PO_4)_3$  – продукт поздней стадии гидротермальных изменений гранитных пегматитов. На данный момент известно всего три проявления кознарита в мире. [Brownfield, 1993]. В то же самое время, синтетический натриевый аналог этого минерала  $NaZr_2(PO_4)_3$  (назикон, NZP) хорошо известен благодаря тому, что соединения, кристаллизующиеся в данном структурном типе обладают широким спектром функциональных характеристик: термической, химической и радиационной устойчивостью, малым тепловым расширением, низкой теплопроводностью, хорошей ионной проводимостью и т.д., а также могут быть использованы для отверждения ядерных отходов разных составов и сложности. Данное исследование посвящено изучению процессов катионного упорядочения в структурах природного минерала и его редкоземельных аналогов с общей формулой  $M^{III}_{0.33}T_2(PO_4)_3$ , где  $M^{III}$  – Y, La – Lu; T – Zr, Hf с помощью методов колебательной спектроскопии. Также был изучен ряд твердых растворов  $La_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$  –  $Yb_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ .

ИК-спектры были получены на вакуумном спектрометре IFS125HR (Брукер), спектры комбинационного рассеяния – на Фурье-спектрометре Vertex 70? снабженном модулем RAMII FT с Ge детектором (Брукер).

Структура кознарита и назикона (пространственная группа  $R\bar{3}c$ , Z = 6) [Brownfield et al., 1993; Hong, 1972] представляет собой каркас объединенных общими вершинами октаэдров  $ZrO_6$  и тетраэдров  $PO_4$ . Основу смешенного каркаса составляет фрагмент  $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ , образованный двумя октаэдрами  $ZrO_6$ , связанными тремя мостиковыми тетраэдрами  $PO_4$ . Эти структурообразующие фрагменты формируют колонки, вытянутые вдоль оси  $\bar{3}$ . Между октаэдрами Zr в колонках располагаются позиции M1 (6b), обладающие искаженной октаэдрической координацией. Они полностью заняты атомами щелочных элементов (рис. 1а).

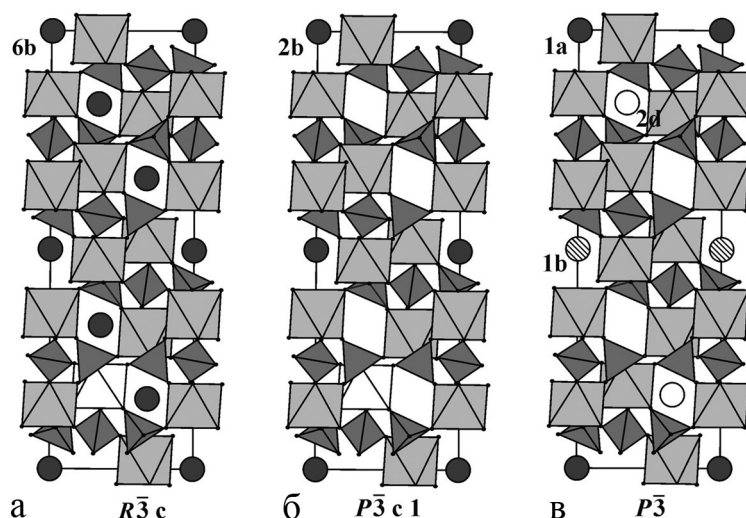


Рис. 1. Характер упорядочения щелочных и редкоземельных катионов в структурах: а – кознарита ( $R\bar{3}c$ ), б –  $M^{III}_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$ , где  $M^{III} = Y, Ce - Lu$  ( $P\bar{3}c1$ ), в –  $La_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$  ( $P\bar{3}$ ).

Уточнение структур редкоземельных фаз  $M^{III}_{0.33}Zr_2(PO_4)_3$  ( $M^{III} = Ce, Eu, Yb$ ) методом Ритвельда привело к

пространственной группе этих соединений  $P\bar{3}c$  [Bykov et al., 2006]. Атомы лантаноидов упорядочиваются в позициях  $2b$  (0 0 0), R-трансляция исчезает (рис. 1, б).

Структура  $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  была решена в пространственной группе  $P\bar{3}$  [Barre et al., 2005]. Атомы La полностью занимают позиции  $1a$  (0 0 0), 0.82 позиций  $1b$  (0 0 1/2), остающиеся 0.18 атомов La частично занимают  $2d$  позиции (1/3 2/3 0.667) (рис. 1, в).

Фактор-групповой анализ внутренних колебаний  $\text{PO}_4^{3-}$  иона приведен в таблице 1. В структурах кознарита и насикона (пр. гр.  $R\bar{3}c$ , фактор-группа  $D_{3d}$ ) атомы фосфора занимают позицию на оси второго порядка (позиционная симметрия  $C_2$ ). В структуре циркониевых фосфатов с редкими землями с пр.гр.  $P\bar{3}c1$  (фактор-группа также  $D_{3d}$ ) атомы фосфора занимают две позиции с различной симметрией. Часть атомов фосфора, так же как в предыдущем случае, занимает позиции с симметрией  $C_2$ . Таким образом, для внутренних колебаний этих ионов фактор-групповой анализ будет таким же, как и для кознарита с пр. гр.  $R\bar{3}c$ . Другая часть атомов фосфора находится в общем положении (симметрия  $C_1$ ). В структуре  $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $P\bar{3}$ , фактор-группа  $C_{3i}$ ) атомы фосфора занимают 3 позиции с симметрией  $C_1$  (1). Все колебания, разрешенные правилами отбора, приведенные в таблице 1, утраиваются.

Таблица 1

**Фактор-групповой анализ внутренних колебаний тетраэдрических ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  в структурах различных циркониевых фосфатов**

Колебания $\text{PO}_4^{3-}$	Точечная группа симметрии $T_d$	Позиционная симметрия $C_1$	Фактор-группа $C_{3i}$
$\nu_1$	$A_1$	<b>A</b>	$A_g + E_g + A_u + E_u$
$\nu_2$	$E$	<b>2A</b>	$2A_g + 2E_g + 2A_u + 2E_u$
$\nu_3, \nu_4$	$F_2$	<b>3A</b>	$3A_g + 3E_g + 3A_u + 3E_u$
	Точечная группа симметрии $T_d$	Позиционная симметрия $C_1$	Фактор-группа $D_{3d}$
$\nu_1$	$A_1$	<b>A</b>	$A_{1g} + A_{2g} + 2E_g + A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$
$\nu_2$	$E$	<b>2A</b>	$2A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g + 2A_{1u} + 2A_{2u} + 4E_u$
$\nu_3, \nu_4$	$F_2$	<b>3A</b>	$3A_{1g} + 3A_{2g} + 6E_g + 3A_{1u} + 3A_{2u} + 6E_u$
	Точечная группа симметрии $T_d$	Позиционная симметрия $C_2$	Фактор-группа $D_{3d}$
$\nu_1$	$A_1$	<b>A</b>	$A_{1g} + E_g + A_{1u} + E_u$
$\nu_2$	$E$	<b>2A</b>	$2A_{1g} + 2E_g + 2A_{1u} + 2E_u$
$\nu_3, \nu_4$	$F_2$	<b>A + 2B</b>	$A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + A_{1u} + 2A_{2u} + 3E_u$

*Примечание:* в таблице жирным шрифтом показаны активные колебания.

Также нами проведен анализ внешних колебаний, включающий трансляции катионов,  $\text{PO}_4^{3-}$  ионов и вращения  $\text{PO}_4^{3-}$  ионов. Сравнение спектров Zr и Hf образцов соответствующих составов позволило выявить полосы проявляющие масс-эффект, т.е. отвечающие колебаниям  $M^{IV}$  катионов в области  $350\text{--}270\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 2 приведены ИК-спектры кознарита (2.1) и циркониевых фосфатов праэодима (2.2) и лантана (2.3). Из 5 разрешенных правилами отбора полос  $\nu_3$  колебаний в спектре кознарита реализуется две полосы с максимумами  $1070$  и  $1030\text{ см}^{-1}$  и высокочастотная слабая полоса  $\sim 1190\text{ см}^{-1}$  (рис. 2.1). Плечо  $970\text{ см}^{-1}$  отвечает  $\nu_1$  колебанию, четыре полосы в области  $640\text{--}540\text{ см}^{-1}$  –  $\nu_4$  колебаниям.

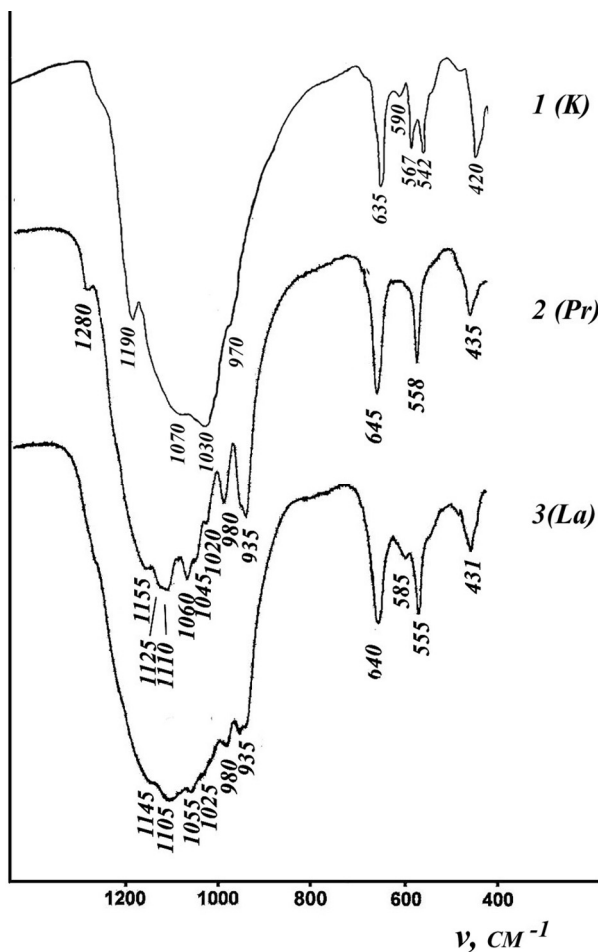


Рис. 2. Инфракрасные спектры:  
1 – кознарита  $KZr_2(PO_4)_3$ , 2 –  $Pr_{0,33}Zr_2(PO_4)_3$ ,  
3 –  $La_{0,33}Zr_2(PO_4)_3$ .

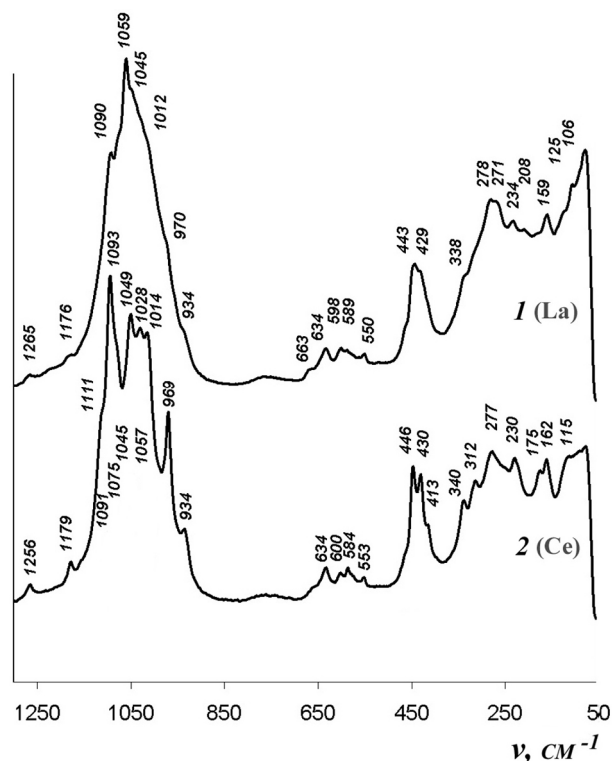


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния:  
1 –  $La_{0,33}Zr_2(PO_4)_3$ , 2 –  $Ce_{0,33}Zr_2(PO_4)_3$ .

При двух независимых позициях фосфора в спектрах редкоземельных фосфатов с пр.гр.  $P\bar{3}c1$  число полос валентных асимметричных ( $\nu_3$ ) колебаний должно возрасти до 14, а валентных симметричных колебаний ( $\nu_1$ ) до 3. В ИК-спектрах проявляется восемь полос  $\nu_3$  колебаний в области  $1280\text{--}1020\text{ см}^{-1}$  и две-три полосы  $\nu_1$  колебаний  $\sim 980, 935\text{--}920\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах комбинационного рассеяния при переходе  $R\bar{3}c \rightarrow P\bar{3}c1$  также наблюдается значительное усложнение спектра, подтверждаемое фактор-групповым анализом.

Несмотря на схожесть спектров фаз  $M_{0,33}^{III}Zr_2(PO_4)_3$  где  $M^{III} = Ce\text{--}Yb$  (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ) и  $La_{0,33}Zr_2(PO_4)_3$  (sp.gr.  $P\bar{3}$ ), они имеют некоторые отличия, которые особенно хорошо проявляются в КР спектрах в областях валентных и симметричных деформационных  $\nu_2$  колебаний (рис. 3). Как ИК, так и КР-спектры La фазы отличаются гораздо меньшей четкостью полос по сравнению со спектрами остальных редкоземельных фосфатов.

Исследование твердых растворов в системе  $La_{0,33}Zr_2(PO_4)_3\text{--}Yb_{0,33}Zr_2(PO_4)_3$  показало, что большая часть их кристаллизуется в пространственной группе  $P\bar{3}$ , характерной для конечного лантанового члена этой серии. Морфотропный переход  $P\bar{3} \rightarrow P\bar{3}c$  происходит вблизи состава  $La_{1/18}Yb_{5/18}Zr_2(PO_4)_3$ . В настоящее время проводится изучение ионной проводимости в фосфатах этой серии. Можно ожидать, что максимальное значение ионной проводимости будет наблюдаться вблизи состава  $La_{1/18}Yb_{5/18}Zr_2(PO_4)_3$ , точки морфотропного перехода.

#### Литература

*Barre M., Crosnier-Lopez M. P., Le Berre F., et al.* La<sup>3+</sup> Diffusion in the NASICON-Type Compound La<sub>1/3</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: X-ray Thermo-diffraction, <sup>31</sup>P NMR, and Ionic Conductivity Investigations // Chem. Mater. 2005. V. 17. P. 6605.

*Brownfield M. E., Foord E. E., Sutley S. J., Botinelly T.* Kosnarite, KZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, a new mineral from Mount Mica and Black Mountain, Oxford County, Maine // Am. Mineral. 1993. V. 78. P. 653–656.

*Bykov D. M., Gobechiya E. R., Kabalov Yu. K. et al.* Crystal structures of lanthanide and zirconium phosphates with general formula Ln<sub>0.33</sub>Zr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, where Ln = Ce, Eu, Yb. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 3101.

*Hong H. Y.-P.* Crystal structure and crystal chemistry in the system Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>P<sub>3-x</sub>O<sub>12</sub> // Mater. Res. Bull. 1972. V. 11. P.173