

УДК 548.75:546.185

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3\text{—Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ © 2010 Е.Ю. Боровикова^{1*}, В.С. Куражковская¹, Д.М. Быков², А.И. Орлова²¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Статья поступила 1 апреля 2009 г.

Синтезированы и исследованы методом ИК спектроскопии твердые растворы двойных ортофосфатов циркония и редкоземельных элементов лантана и иттербия $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3\text{—Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, относящиеся к структурному типу насикона (NZP). Проведенный фактор-групповой анализ колебаний Р—О в фосфатах с пространственными группами $P\bar{3}$ ($\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) и $P\bar{3}c$ ($\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) позволил отнести промежуточные члены этой серии к двум разным пространственным группам по их ИК спектрам, что затруднительно сделать методами порошковой дифрактометрии. Установлено, что морфотропный переход $P\bar{3} \rightarrow P\bar{3}c$ происходит вблизи состава $\text{La}_{1/18}\text{Yb}_{5/18}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, фактор-групповой анализ колебаний, редкоземельные ортофосфаты, структурный тип насикона.

ВВЕДЕНИЕ

Ортофосфаты циркония и лантаноидов с общей формулой $\text{R}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ принадлежат к семейству смешанно-каркасных соединений со структурой насикона (NZP) $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [1]. Интерес к ним обусловлен тем, что они обладают комплексом функциональных характеристик. Среди них высокая термическая, химическая и радиационная устойчивость, ионная проводимость [2—6], низкие коэффициенты термического расширения [7, 8], люминесцентные свойства [7, 9—11].

Структура $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (пространственная группа $R\bar{3}c$, $Z = 6$) [1] представляет собой каркас объединенных общими вершинами октаэдров ZrO_6 и тетраэдров PO_4 . Основу смешенного каркаса составляет фрагмент $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^-$, образованный двумя октаэдрами ZrO_6 , связанными тремя мостиковыми тетраэдрами PO_4 (рис. 1). Эти структурообразующие фрагменты формируют колонки, вытянутые вдоль оси $\bar{3}$. Между октаэдрами Zr в колонках располагаются позиции $M1$ ($6b$), обладающие искаженной октаэдрической координацией. В ортофосфатах циркония и щелочных элементов ($M^I\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) эти позиции полностью заняты атомами щелочных элементов. В фосфатах циркония и щелочно-земельных элементов ($M_{0,5}^{II}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$) они заняты упорядоченно, послойно. В результате пространственная группа понижается до $R\bar{3}$, атомы щелочно-земельных элементов заполняют позиции $3b$ ($0\ 0\ 1/2$), позиции $3a$ ($0\ 0\ 0$) вакантны [12]. Фосфаты циркония и лантаноидов $\text{R}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ были идентифицированы методом порошковой рентгеновской дифрактометрии в пространственной группе $R\bar{3}$ [3].

Однако ИК спектры этих соединений отличались значительно большим количеством полос, особенно в области валентных колебаний, от спектров фаз $M_{0,5}^{II}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, с пространствен-

* E-mail: amurr@mail.ru

Рис. 1. Структуры NZP-фаз с пр. гр. $P\bar{3}c$ (а) и $P\bar{3}$ (б).

Темные кружки — полностью заполненные позиции La, заштрихованные кружки — частично заполненные (0,82 %) позиции La, пустые кружки — частично заполненные (0,18 %) позиции La

ной группой $R\bar{3}$. На основе проведенного фактор-группового анализа колебаний сложного иона $[\text{PO}_4]^{3-}$ в соединениях $\text{R}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ было предположено, что пространственная группа этих фосфатов $P\bar{3}c$ [13]. Проведенное позднее уточнение структур редкоземельных фаз ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Yb}$) методом Ритвельда подтвердило это предположение [14]. Атомы лантаноидов упорядочиваются в позициях $2b$ (0 0 0), R-трансляция исчезает (см. рис. 1, а). ИК спектр $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ отличался гораздо меньшей четкостью полос по сравнению со спектрами остальных редкоземельных фосфатов [13]. Его структура была решена в пространственной группе $P\bar{3}$ [15]. 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) (см. рис. 1, б).

Ионная проводимость повышается в твердых растворах NZP-фаз [16—18]. В настоящей работе синтезирована и исследована методом ИК спектроскопии серия фосфатов $\text{La}_x\text{Yb}_{0,33-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с различным отношением La/Yb ($x = 0, 1/18, 1/9, 1/6, 2/9, 5/18, 1/3$) с целью определения состава твердого раствора, при котором происходит морфотропный переход, приводящий к увеличению ионной проводимости. Сделать это методом порошковой дифрактометрии не представляется возможным ввиду чрезвычайной близости структур. Метод ИК спектроскопии, чувствительный к ближнему порядку в структуре, несмотря на близость спектральных картин исследуемых соединений, позволяет решить этот вопрос.

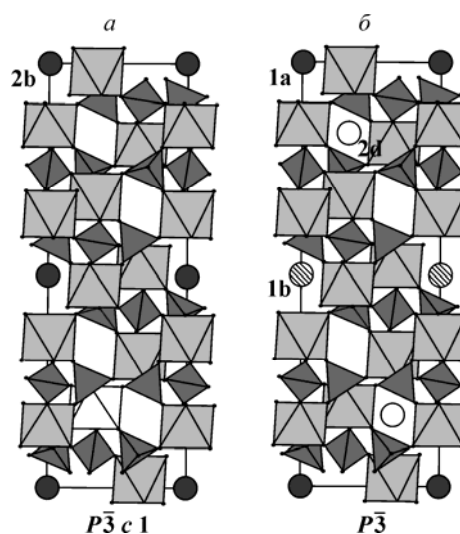
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза был использован осадительный метод. К растворам солей металлов прибавляли раствор фосфорной кислоты. Затем следовала температурная обработка при 80, 600 и 800 °С соответственно. Нагревание составляло 24 ч на каждой стадии и чередовалось с тщательным промежуточным диспергированием в агатовой ступке. Полученные вещества представляли собой мелкокристаллические, белые или слегка окрашенные порошки.

Спектры поглощения образцов, приготовленных методом тонкодисперсных пленок на подложке KBr, записаны на инфракрасном Фурье спектрометре ФСП-1201 в диапазоне частот 1800—400 см^{-1} .

ФАКТОР-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАНИЙ

В инфракрасном спектре изолированного иона $[\text{PO}_4]^{3-}$ с симметрией правильного тетраэдра T_d возможно появление четырех полос: полносимметричного колебания A_1 (ν_1 -валентное симметричное колебание связи P—O), вырожденного колебания E (ν_2 -деформационное валентное колебание P—O) и двух трижды вырожденных колебаний F_2 (ν_3 -валентное асимметричное и ν_4 -деформационное асимметричное колебание P—O). Из них в ИК области активны только колебания F_2 (ν_3 и ν_4). Используя метод разделения колебаний сложного иона в кристалле на внутренние и внешние, был проведен фактор-групповой анализ колебаний ортофосфатного иона в соединениях с пространственными группами $P\bar{3}$ и $P\bar{3}c$. В структуре $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с пространственной группой $P\bar{3}$ (фактор-группа C_{3i}) атомы фосфора занимают три независимые позиции $18f$ с симметрией C_1 (1), в структуре $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с пространственной группой $P\bar{3}c$ (фактор-группа D_{3d}) — две позиции: $6f$ с симметрией C_2 и $12g$ с симметрией C_1 . При этом стано-



Т а б л и ц а 1

Колебания тетраэдрических ионов PO_4^{3-} в ИК спектрах фосфатов $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $P\bar{3}$, фактор-группа C_{3i}) и $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $P\bar{3}c$, фактор-группа D_{3d})

| Колебание иона PO_4^{3-} | Симметрия изолированного иона PO_4^{3-} (T_d) | Позиционная симметрия иона PO_4^{3-} (C_1) | Фактор-группа кристалла C_{3i} | Фактор-группа кристалла D_{3d} | Позиционная симметрия иона PO_4^{3-} (C_2) | Фактор-группа кристалла D_{3d} |
|-----------------------------------|--|---|----------------------------------|--|---|---------------------------------------|
| ν_1 | A_1 (н/а) | A | $A_u + E_u$ | $A_{1u}(\text{н/а}) + A_{2u} + 2E_u$ | A | $A_{1u}(\text{н/а}) + E_u$ |
| ν_2 | E (н/а) | $2A$ | $2A_u + 2E_u$ | $2A_{1u}(\text{н/а}) + 2A_{2u} + 4E_u$ | $2A$ | $2A_{1u}(\text{н/а}) + 2E_u$ |
| ν_3, ν_4 | F_2 | $3A$ | $3A_u + 3E_u$ | $3A_{1u}(\text{н/а}) + 3A_{2u} + 6E_u$ | $A + 2B$ | $A_{1u}(\text{н/а}) + 2A_{2u} + 3E_u$ |

Примечание. н/а — колебания неактивные в ИК спектре.

вигается активным колебание ν_1 (A) и полностью снимается вырождение колебаний ν_2 ($2A$), ν_3 и ν_4 ($3A$ или $A + 2B$ для C_1 и C_2 соответственно). Переход от представлений позиционных групп симметрии к представлениям фактор-групп пространственных групп кристаллов C_{3i} ($P\bar{3}$) и D_{3d} ($P\bar{3}c$) представлен в табл. 1.

В центросимметричных кристаллах альтернативный запрет для внутренних колебаний сложного иона сохраняется: колебания, симметричные относительно центра инверсии (g -колебания), активны в спектрах комбинационного рассеяния и неактивны в инфракрасных спектрах. Также сохраняется запрет на полносимметричные колебания A_1 . Таким образом, фактор-групповой анализ предсказывает появление в ИК спектре $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (три позиции Р с симметрией C_1) шесть полос ν_1 ($3A_u + 3E_u$), 12 полос ν_2 ($6A_u + 6E_u$), 18 полос ν_3 и ν_4 колебаний ($9A_u + 9E_u$). В ИК спектре $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (одна позиция Р с симметрией C_1 и одна с симметрией C_2) правила отбора допускают 4 полосы ν_1 ($A_{2u} + 3E_u$), 8 полос ν_2 ($2A_{2u} + 6E_u$), 14 полос ν_3 и ν_4 колебаний ($5A_{2u} + 9E_u$).

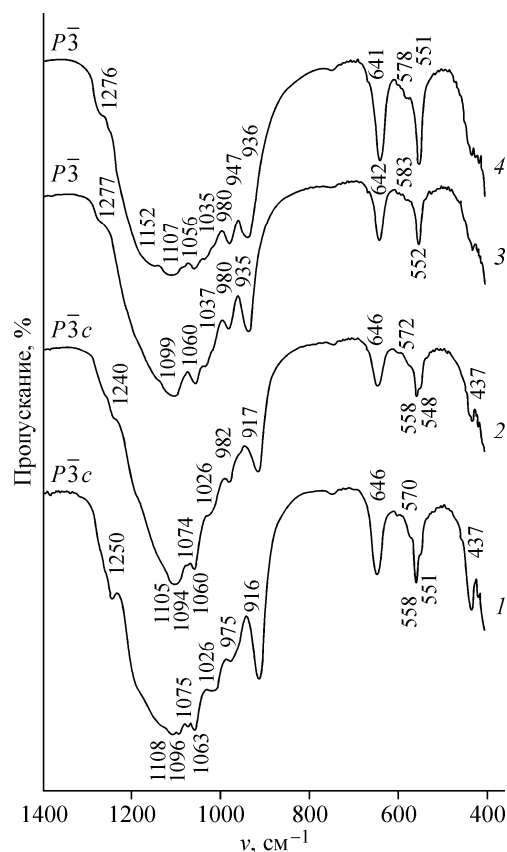
ОПИСАНИЕ ИК СПЕКТРОВ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведены ИК спектры твердых растворов в системе $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, в табл. 2 — значения частот колебаний ионов PO_4^{3-} в этих фазах. Полосы в области 1280 — 1020 см^{-1} отнесены к валентным асимметричным колебаниям ν_3 , а в области 980 — 915 см^{-1} — к валентным симметричным колебаниям ν_1 иона PO_4^{3-} . Положение малоинтенсивной высокочастотной полосы ν_3 колебаний 1250 см^{-1} или плеча 1270 см^{-1} , не характерное для фосфатов, объясняется, по аналогии с другими NZP-фазами [19], вкладом в колебание Р—О части электронной плотности маленького и высокозарядного катиона циркония, поляризующего связь Р—О. Область ИК спектра 645 — 430 см^{-1} отвечает деформационным колебаниям иона PO_4^{3-} : полосы 640 — 550 см^{-1} соответствуют асимметричным ν_4 , а полоса ~ 440 см^{-1} — симметричным ν_2 колебаниям.

Полосы в спектре соединения $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с пространственной группой $P\bar{3}c$ несколько лучше разрешены по сравнению со спектром $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. В области валентных колебаний в спектре $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $P\bar{3}c$) наблюдается расщепление полосы ~ 1100 см^{-1} , присутствие плеча 1075 см^{-1} , узкой интенсивной полосы ν_1 колебаний 916 см^{-1} , высокочастотная полоса наблюдается при 1250 см^{-1} (см. рис. 2, 1). В спектре $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ с пространственной группой $P\bar{3}$ эта область спектра характеризуется отсутствием плеч и расщеплений полос ν_3 колебаний. В то же время в спектре появляется новая полоса 1150 см^{-1} (см. рис. 2, 4). Полоса ν_3 колебаний 1026 см^{-1} смещается к большим частотам и преобразуется в плечо 1037 см^{-1} . Полоса 1250 см^{-1} исчезает, но появляется плечо 1276 см^{-1} . В области валентных симметричных колебаний (ν_1)

Рис. 2. ИК спектры фосфатов: 1 — $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 2 — $\text{La}_{1/18}\text{Yb}_{5/18}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 3 — $\text{La}_{1/9}\text{Yb}_{2/9}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, 4 — $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$

наблюдаются существенные отличия: основная полоса колебаний сдвигается на 20 см^{-1} к большим частотам: $916 \rightarrow 936\text{ см}^{-1}$, она также становится более размытой и разделяется на два максимума: 947 и 936 см^{-1} . Некоторые различия также можно увидеть и в области деформационных колебаний: плечо $\sim 550\text{ см}^{-1}$, относящееся к ν_4 колебаниям, исчезает. Таким образом, спектры этих близких структур, в которых наблюдается большое количество перекрывающихся полос, обнаруживают несомненные отличия. Обратившись к ИК спектрам фосфатов с промежуточными составами, можно заметить, что спектр фосфата $\text{La}_{1/18}\text{Yb}_{5/18}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ подобен спектру $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$: расщепление полос ν_3 колебаний менее выраженное, чем в спектре $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, присутствие плеча 1240 см^{-1} , положение полосы ν_1 колебания при 917 см^{-1} и полосы ν_4 колебаний при 548 см^{-1} (см. рис. 2, 2). ИК спектры остальных твердых растворов практически идентичны спектру лантанового образца (см. рис. 2, 3). На основании анализа приведенных ИК спектров мы предположили, что фосфат состава $\text{La}_{1/18}\text{Yb}_{5/18}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ха-



Т а б л и ц а 2

Значения волновых чисел полос колебаний ионов PO_4^{3-} в ИК спектрах фосфатов $\text{La}_x\text{Yb}_{0,33-x}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, где $x = 0, 1/18, 1/9, 1/6, 2/9, 5/18, 1/3$

| Тип колебания | Волновые числа полос колебаний ионов PO_4^{3-} | | | | | | |
|---------------|---|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| | $x = 0$ | $x = 1/18$ | $x = 1/9$ | $x = 1/6$ | $x = 2/9$ | $x = 5/18$ | $x = 1/3$ |
| ν_3 | 1250 | 1240 пл. | — | 1264 пл. | 1267 пл. | 1277 пл. | 1276 пл. |
| | — | — | — | — | — | — | 1152 |
| | 1108 | 1105 | 1102 | 1108 | 1107 | 1100 | 1107 |
| | 1096 | 1094 | — | — | — | — | — |
| | 1075 | 1074 | — | — | — | — | — |
| | 1063 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1060 | 1056 |
| | 1026 | 1026 | 1033 | 1033 | 1033 пл. | 1037 пл. | 1035 пл. |
| ν_1 | 975 | 982 | 982 | 985 ш. | 986 ш. | 980 ш. | 980 |
| | — | — | — | — | — | — | 947 пл. |
| | 916 | 917 | 932 | 938 | 938 | 935 | 936 |
| ν_4 | 646 | 646 | 644 | 643 | 640 | 642 | 641 |
| | 600 пл. | 593 пл. | 597 пл. | 601 пл. | 602 пл. | 602 пл. | 601 пл. |
| | 570 пл. | 572 пл. | 576 пл. | 574 пл. | 580 пл. | 583 пл. | 578 пл. |
| | 558 | 558 | 553 | 554 | 554 | 552 | 551 |
| | 551 пл. | 548 пл. | — | — | — | — | — |
| ν_2 | 437 | 437 | 436 | 436 пл. | 436 пл. | 436 пл. | 436 пл. |

Примечание. пл. — плечо, ш. — широкая полоса.

характеризуется пространственной группой $P\bar{3}c$, в то время как остальные фазы с промежуточными составами относятся к пространственной группе $P\bar{3}$.

Таким образом, большинство промежуточных фаз в системе $\text{La}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ — $\text{Yb}_{0,33}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{La}_{1/18}\text{Yb}_{5/18}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$. В настоящее время проводится изучение ионной проводимости в фосфатах этой серии. Можно ожидать, что максимальное значение ионной проводимости будет наблюдаться вблизи состава $\text{La}_{1/18}\text{Yb}_{5/18}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$, точки морфотропного перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hong H.Y.-P. // Mater. Res. Bull. – 1976. – **11**. – P. 173.
2. Tamura S., Imanaka N., Adachi G. // Solid State Ion. – 2000. – **136-137**. – P. 423.
3. Tamura S., Imanaka N., Adachi G. // J. Mater. Sci. Lett. – 2001. – **20**. – P. 2123.
4. Tamura S., Imanaka N., Adachi G. // J. Alloy Compd. – 2001. – **323-324**. – P. 540.
5. Tamura S., Imanaka N., Adachi G. // Solid State Ion. – 2002. – **154-155**. – P. 767.
6. Imanaka N., Adachi G.-Y. // J. Alloy Compd. – 2002. – **344**. – P. 137.
7. Alami Talbi M., Brochu R., Parent C. et al. // J. Solid State Chem. – 1994. – **110**. – P. 350.
8. Heintz J.M., Rabardel L., Al Qaraoui M. et al. // J. Alloy Compd. – 1997. – **250**. – P. 515.
9. Bakhous K., Cherkaoui F., Benabad A. et al. // J. Solid State Chem. – 1999. – **146**. – P. 499.
10. Fakrane H., Lamire M., El Jazouli A. et al. // Sci. Mat. – 1998. – **23**. – P. 77.
11. Masui T., Koyabu K., Tamura S. et al. // J. Alloy Compd. – 2006. – **418**. – P. 73.
12. Brochu R., El-Yacoubi M., Louër M. et al. // Mater. Res. Bull. – 1997. – **32**. – P. 15.
13. Куражковская В.С., Быков Д.М., Орлова А.И. // Журн. струкур. химии. – 2004. – **45**, № 6. – С. 1013.
14. Bykov D.M., Gobechiya E.R., Kabalov Yu.K. et al. // J. Solid State Chem. – 2006. – **179**. – P. 3101.
15. Barre M., Crosnier-Lopez M.P., Le Berre F., et al. // Chem. Mater. – 2005. – **17**. – P. 6605.
16. Hasegawa Y., Tamura S., Imanaka N. et al. // J. Alloys Compd. – 2004. – **379**. – P. 262.
17. Hasegawa Y., Tamura S., Imanaka N. // Ibid. – **375**. – P. 212.
18. Hasegawa Y., Imanaka N., Adachi G.J. // Solid State Chem. – 2003. – **171**. – P. 387.
19. Sugantha M., Varadaraju U.V., Subba Rao G.V. // J. Solid State Chem. – 1994. – **111**. – P. 33.