

УДК 546.831.4'185

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕНТГЕНОГРАФИЯ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ, БАРИЯ И ЦИРКОНИЯ СЕМЕЙСТВА $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$

© 2013 г. А. И. Орлова, С. А. Хайнаков\*, А. С. Иванова, В. Ю. Волгутов, Х. Р. Гарсиа\*

Нижегородский государственный университет, Россия

E-mail: Albina.Orlova@inbox.ru

\* Университет Овьедо, Испания

Поступила в редакцию 31.05.2011 г.

Синтезированы новые фосфаты в системе  $B_{(1-x)/2}^{\text{II}} \text{Zr}_{x/4} \text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $B^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , с использованием золь-гель-технологии. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что они кристаллизуются в ромбоэдрической ячейке пр. гр.  $R\bar{3}$ , кроме  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $P\bar{3}c$ ) и относятся к семейству  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NЗР). Методом высокотемпературной рентгенографии определены параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  при температурах  $t = 25\text{--}900^\circ\text{C}$  (Са-фазы),  $25\text{--}800^\circ\text{C}$  (Sr, Ва-фазы). На основании анализа полученных данных рассчитаны осевые коэффициенты  $\alpha_a$ ,  $\alpha_c$ , а также средние  $\alpha_{av} = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$  и анизотропия  $\Delta\alpha = |\alpha_c - \alpha_a|$  теплового расширения, которые равны:  $\alpha_a$  от  $-0.81$  до  $4.09 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $\alpha_c$  от  $-0.68$  до  $7.15 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $\alpha_{av}$  от  $0.49$  до  $2.26 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  и  $\Delta\alpha$  от  $0.99$  до  $9.12 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$  соответственно. Рассчитанные средние коэффициенты осевого теплового расширения элементарных ячеек позволяют рассматривать полученные твердые растворы Са–Zr-, Sr–Zr- и Ва–Zr-фосфатов как мало расширяющиеся, однако анизотропия расширения при этом имеет место. В соответствии с кристаллохимической формулой NЗР аналогов  $(M1)^{\text{VI}}(M2)_3^{\text{VIII}} [L_2^{\text{VI}}(\text{PO}_4)_3]$ , где  $L$  и  $M$  ( $M1$  и  $M2$ ) – позиции каркаса и его полостей, доля занятых  $M$ -позиций составляла от 6.25 до 12.5%. Фазовый переход, характерный для крайнего члена всех рядов  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , для смешанных фосфатов циркония и щелочноземельных элементов Са, Sr, Ва при изученных температурах и концентрациях не наблюдался.

DOI: 10.7868/S0023476113010128

### ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NЗР) являются одним из перспективных классов кристаллических соединений. Особенности химии и кристаллохимии ортофосфатов каркасного строения, кристаллизующихся в структурном типе NЗР, рассмотрены в [1–3]. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, основу каркаса NЗР-соединений составляет структурная единица  $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^{1-}$  (рис. 1б), состоящая из двух циркониевых октаэдров  $\text{ZrO}_6$  и трех фосфорных тетраэдров  $\text{PO}_4$ , объединенных посредством общих атомов кислорода. Сочлененные между собой блоки  $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  формируют жесткий трехмерный анионный каркас (рис. 1а).

Структура NЗР и соединений его семейства описывается общей кристаллохимической формулой  $(M1)^{\text{VI}}(M2)_2^{\text{VIII}} [L_2^{\text{VI}}(\text{PO}_4)_3]$ , где  $L$  и  $M$  ( $M1$  и  $M2$ ) – позиции атомов каркаса и атомов, расположенных в его полостях, а VI и VII, VIII – их координационное окружение (рис. 1б, 1в). Позиции типа  $M$  могут быть заселены полностью или частично, а могут оставаться вакантными. Они за-

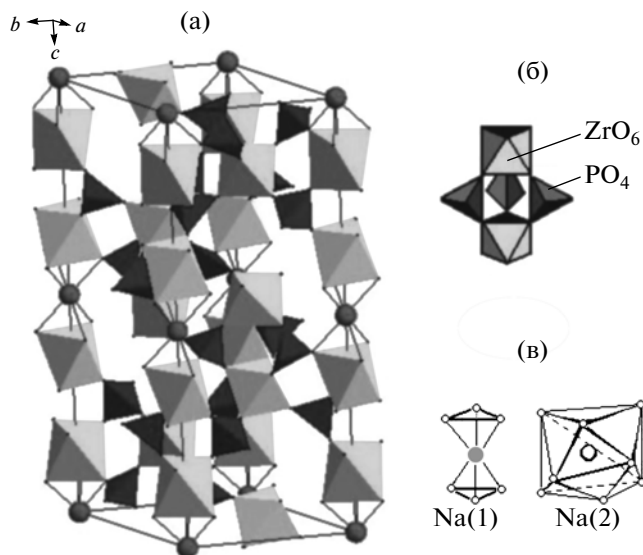


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (а), структурная единица каркаса  $[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]^{1-}$  (б), координационные многогранники полостей каркаса (в).

няты преимущественно малозарядными и относительно большими катионами, тогда как каркас  $[L_2^{\text{VI}}(\text{PO}_4)_3]$  сформирован многозарядными катионами небольшого размера  $L^{\text{VI}}$  и отрицательно заряженными тетраэдрами  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Особенности кристаллической структуры фосфатов семейства NZP проявляются в своеобразном поведении при нагревании: наблюдается расширение–сжатие вдоль разных кристаллографических направлений [4–8]. При различных вариациях составов благодаря изоморфизму могут образовываться соединения с малыми и ультрамалыми коэффициентами теплового расширения и с малой или близкой к нулю анизотропией теплового расширения [9–13]. Это известные фосфаты с большими катионами Cs, K, Sr, Ba в полостях структуры NZP:  $\text{CsZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{CsHf}_2(\text{PO}_4)_3$  [14],  $\text{Cs}_{13/10}\text{Gd}_{3/10}\text{Zr}_{17/10}(\text{PO}_4)_3$  [15],  $\text{K}_{1/2}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [16],  $\text{Ba}_{1/2}\text{FeNb}(\text{PO}_4)_3$  [17]. Это также фосфаты с занятыми позициями полостей каркаса (с нулевым зарядом каркаса):  $\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}(\text{PO}_4)_3$  [18] и твердые растворы, крайние члены которых имеют противоположные по знакам коэффициенты теплового расширения:  $\text{Ca}_{1/4}\text{Sr}_{3/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Ca}_{1/4}\text{Ba}_{3/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [19–21]. Эти вещества способны практически не расширяться при нагревании и, следовательно, выдерживать тепловые стрессы без микроразрушений.

На основе кристаллохимических знаний возможно моделирование новых составов соединений и твердых растворов внутри семейства NZP с ожидаемыми низкими параметрами теплового расширения.

Один из подходов включает поиск и формирование фосфатов с малой заселенностью позиций в полостях каркаса. Этот подход реализован в [22] на примере ортофосфата циркония вида  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , в структуре которого доля занятых M-позиций составляет 1/16. Для этого соединения методом высокотемпературной рентгенографии установлено, что в интервале температур 25–125 и 325–575°C значения осевых коэффициентов теплового расширения и их анизотропии малы при  $t = 25\text{--}125^\circ\text{C}$   $\alpha_a < 1.0 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_c < 1.0 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\Delta\alpha < 1.0 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ; при  $t = 325\text{--}575^\circ\text{C}$   $\alpha_a = -1.4 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_c < 1.0 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\Delta\alpha < 2.4 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ . Но в исследованной температурной области от 25 до 575°C фосфат характеризовался немонотонным характером изменения параметров решетки при нагревании. В интервале 125–325°C имел место фазовый переход второго рода с относительно большим сжатием структуры вдоль всех кристаллографических направлений:  $\alpha_a = -16.0 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha_c = -48.0 \times 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ . Этот феномен накладывает определенные ограниче-

**Таблица 1.** Параметры теплового расширения фосфатов  $B_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$   $B = \text{Ca, Sr, Ba}$ ,  $\alpha \times 10^6, \text{K}^{-1}$

Формула	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\alpha_{av}$	$\alpha_d^*$	Литература
$\text{Ca}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	-5.10	9.90	-0.10	-2.76	[19, 23]
	-2.57	7.74	0.80		[9]
	-3.30	10.10			[21]
$\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	3.60	-1.20	2.00	2.30	[19, 23]
	2.24	2.28	2.22		[9]
	0.20	3.30			[21]
	2.30	1.30			[24]
$\text{Ba}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$	5.40	-1.80	3.00		[19]

\* Дилатометрический коэффициент теплового расширения.

ния на полезное свойство – устойчивость к тепловым стрессам.

В развитие принципа малой заселенности M-позиций как фактора, обеспечивающего малое тепловое расширение NZP-фосфатов при малой анизотропии теплового расширения, в настоящей работе синтезированы и исследованы методом высокотемпературной рентгенографии соединения  $B_{(1-x)/2}\text{Zr}_{x/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , где  $B = \text{Ca, Sr, Ba}$ , с заселенностью M-позиций от 1/8 до 1/16.

Известные из литературы значения параметров теплового расширения фосфатов  $B_{1/2}^{\text{II}}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0$ ) приведены в табл. 1. Отмечаются различия в данных для фосфата  $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученных разными авторами, в том числе по знакам осевых коэффициентов [9, 19, 21, 23, 24].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфатов состава  $B_{(1-x)/2}^{\text{II}}\text{Zr}_{x/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $B^{\text{II}} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, 0 \leq x \leq 1$ , с шагом  $x = 0.25$ ) осуществляли золь-гель-методом с использованием в качестве комплексообразователя лимонной кислоты и этиленгликоля [25, 26].

1M-растворы солей металлов  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (х.ч.) или  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (ч.д.а.), или  $\text{BaCl}_2$  (х.ч.) и  $\text{ZrOCl}_2$  (ч.д.а.), взятые в соответствующей стехиометрии, смешивали с порошком лимонной кислоты  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (х.ч.). Молярное соотношение лимонной кислоты (ЛК) и металла (M) составляло ЛК : M = 15 : 1, где  $M = \nu(\text{Ca}$  или  $\text{Sr}$ , или  $\text{Ba}) + \nu(\text{Zr})$ . Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке при температуре ~85°C до полного растворения лимонной кислоты. Затем прибавляли медленно по каплям одновременно раствор дигидрофосфата аммония  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ч.д.а.) и этиленгликоль  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (ч.д.а.) при постоянном перемешивании. Молярное соотношение лимонной кислоты и этиленгликоля (ЭГ) составляло ЛК:ЭГ = 1:4. При этом образовывался гель белого

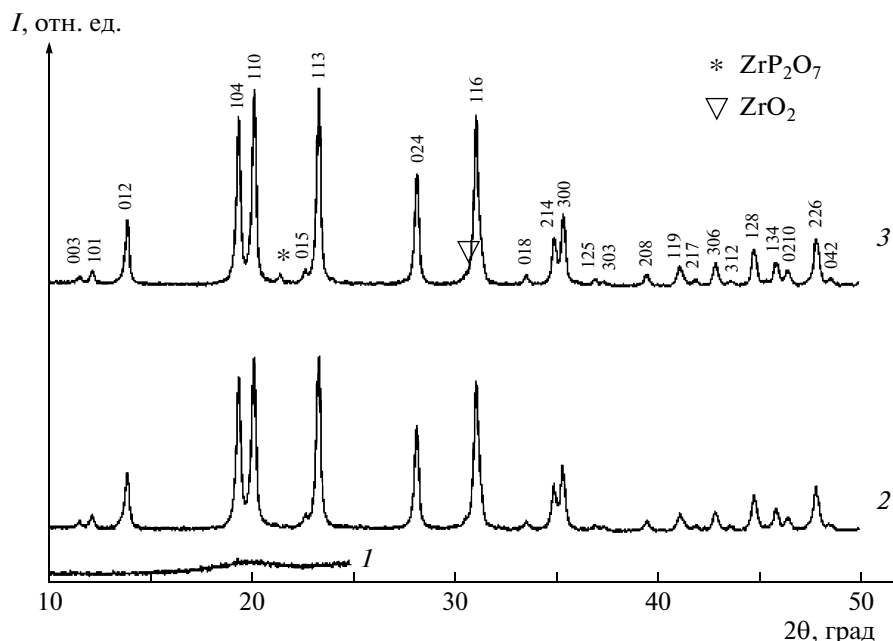


Рис. 2. Рентгенограммы фосфата  $\text{Ca}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$  после нагревания при 700 (1), 800 (2), 900°C (3) в процессе синтеза.

цвета. Для равномерного распределения ионов металла между образующимися мицеллами перемешивание продолжали еще в течение 15 мин. Затем гель сушили при температуре 135°C (24 ч) и нагревали при 350°C (48 ч). Полученный порошок черного цвета диспергировали в агатовой ступке в течение 30 мин, затем отжигали при температурах: 600°C (48–72 ч), 700, 800 и 900°C (в течение 24 ч на каждой стадии). Между стадиями нагревания образец подвергали диспергированию в агатовой ступке в течение 30 мин.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000 с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Дифрактограммы регистрировали в интервале углов  $2\theta$  от 10.00° до 50.00° с шагом 0.02° при комнатной температуре.

Высокотемпературную съемку рентгеновских спектров осуществляли на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO с термоприставкой Anton Paar НТК 1200N. Использовали  $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Подъем температуры составлял 5°C·мин<sup>-1</sup>. Спектры записывали в интервале углов  $2\theta$  от 10.0000° до 90.0000° с шагом 0.0131° при температурах от 25 до 850°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы представляли собой бесцветные поликристаллические порошки. Данные рентгенофазового анализа характеризуют их как представителей семейства NZP. Максимумы дифракционных отражений и их относительные ин-

тенсивности соответствовали ромбоэдрической ячейке. Максимальные интенсивности отражений и минимальное присутствие рефлексов дополнительных фаз установлены на рентгенограммах образцов, полученных после этапа нагревания при 900°C для фосфатов ряда с кальцием и при 800°C для фосфатов со стронцием и барием (рис. 2). После нагрева при 700°C и термостабилизации при этой температуре в течение 24 ч все образцы оставались рентгеноаморфными. На рис. 2 для примера приведены рентгенограммы одного из образцов с кальцием  $\text{Ca}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$  ( $x = 1/4$ ) после нагревания до различных температур в процессе синтеза.

Для последующих исследований использовали фосфаты, полученные после нагревания на последней стадии при 800°C (Ca-фосфаты) и при 900°C (Sr- и Ba-фосфаты).

Рентгенограммы синтезированных фаз (рис. 3) обладали сходством и свидетельствовали об изоструктурности полученных соединений. Их индентификацию выполняли с использованием данных о соединениях  $\text{Ca}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (PDF2, № 33-0321) [27],  $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (PDF2, № 33-1360) [27],  $\text{Ba}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  [28] с пр. гр.  $R\bar{3}$ . Изоструктурные фазы в рядах фосфатов  $B_{(1-x)/2}\text{Zr}_{x/4}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$  для  $B = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  образовались в интервале составов  $0 \leq x \leq 3/4$ . Крайний член всех рядов  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 1$ ) кристаллизовался в пр. гр.  $P\bar{3}c$  [22].

На основании полученных данных можно предположить, что в сложной системе фосфатов

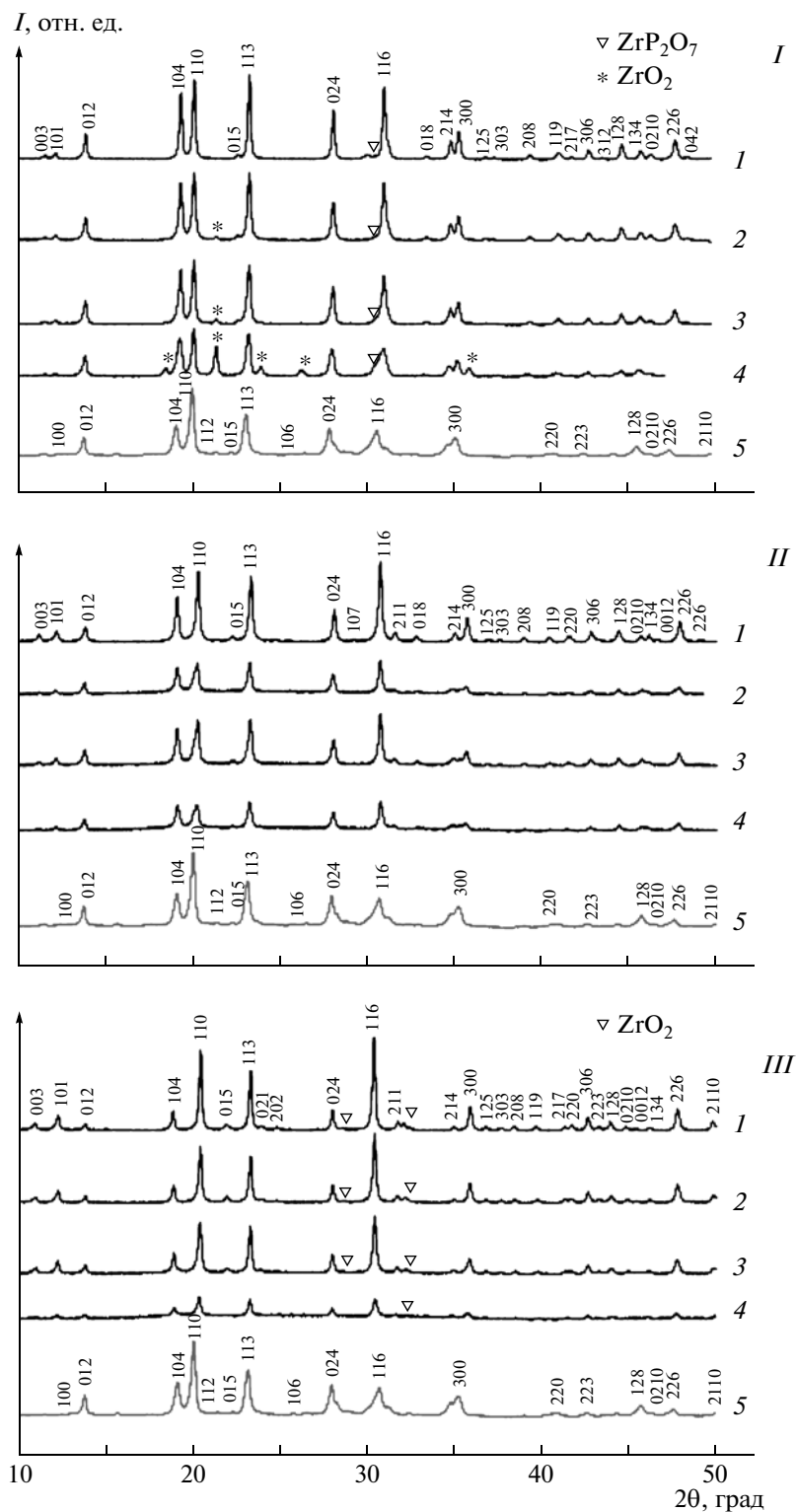


Рис. 3. Рентгенограммы фосфатов  $B_{(1-x)/2}^{II} Zr_{x/4} [Zr_2(PO_4)_3]$ :  $B^{II} = Ca$  (I), Sr (II), Ba (III) при  $x = 0$  (1), 1/4 (2), 1/2 (3), 3/4 (4), 1 (5).

$Ca_{1/2}Zr_2(PO_4)_3 - Sr_{1/2}Zr_2(PO_4)_3 - Ba_{1/2}Zr_2(PO_4)_3 - Zr_{1/4}Zr_2(PO_4)_3$  (рис. 4) имеется область гомогенных фаз с пр. гр.  $R\bar{3}$  (выделена на диаграмме составов).

Съемку рентгеновских спектров фосфатов  $B_{(1-x)/2}^{II} Zr_{x/4} [Zr_2(PO_4)_3]$  ( $B^{II} = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ;  $x = 0, 1/4, 1/2, 1$ ) проводили при 25, 50–850°C с шагом 50°C. В качестве примера для одного из составов

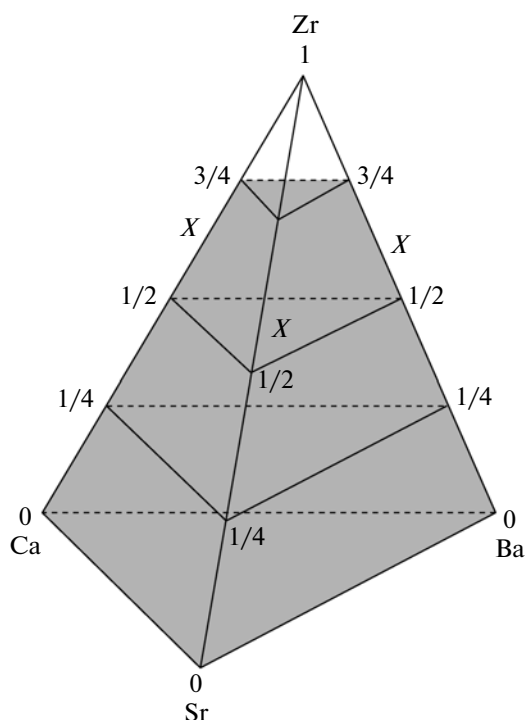


Рис. 4. Диаграмма составов  $B_{(1-x)/2}Zr_{x/4}[Zr_2(PO_4)_3]$ , где  $B = Ca, Sr, Ba, Zr$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ). Выделенная область – фосфаты с пр. гр.  $R\bar{3}$ .

ряда  $Ca_{(1-x)/2}Zr_{x/4}Zr_2(PO_4)_3$  при  $x = 1/4$  ( $Ca_{3/8}Zr_{1/16}Zr_2(PO_4)_3$ ) такие спектры приведены на рис. 5.

На основании полученных данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек  $a$  и  $c$  для синтезированных фаз при исследованных температурах. Уточнение параметров и определение соответствующих пространственных групп проводили методом полнопрофильного анализа Pawley [29, 30] с использованием программного обеспечения Materials Studio 5.0 компании Accelrys (<http://accelrys.com/products/materials-studio/index.html>).

Зависимости найденных параметров решетки от температуры представлены на рис. 6, 7 и 8, рассчитанные коэффициенты теплового расширения:  $\alpha_a, \alpha_c, \alpha_{av} = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$  и значения анизотропии теплового расширения  $\Delta\alpha = |\alpha_c - \alpha_a|$  – в табл. 2.

Приведенные данные показывают сложный характер наблюдаемых зависимостей. При этом имеются свои особенности в поведении фосфатов в рядах с кальцием, стронцием и барием при нагревании.

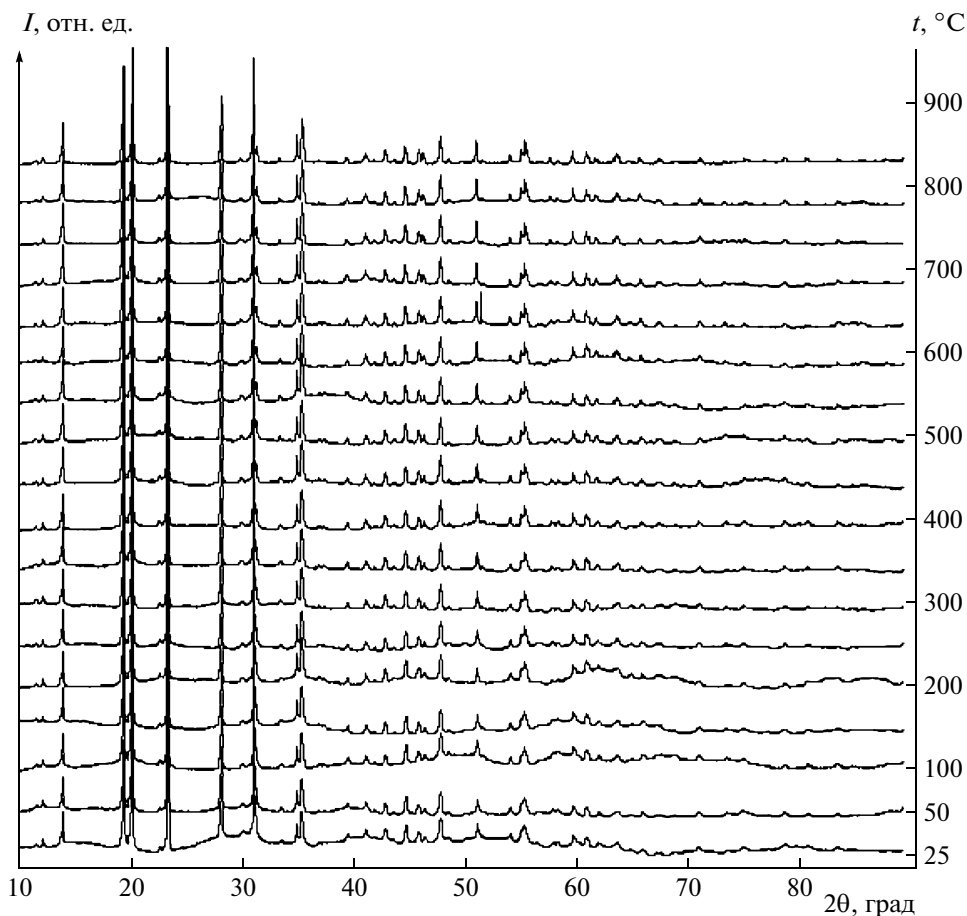


Рис. 5. Данные высокотемпературной рентгенографии фосфата  $Ca_{3/8}Zr_{1/16}Zr_2(PO_4)_3$ .

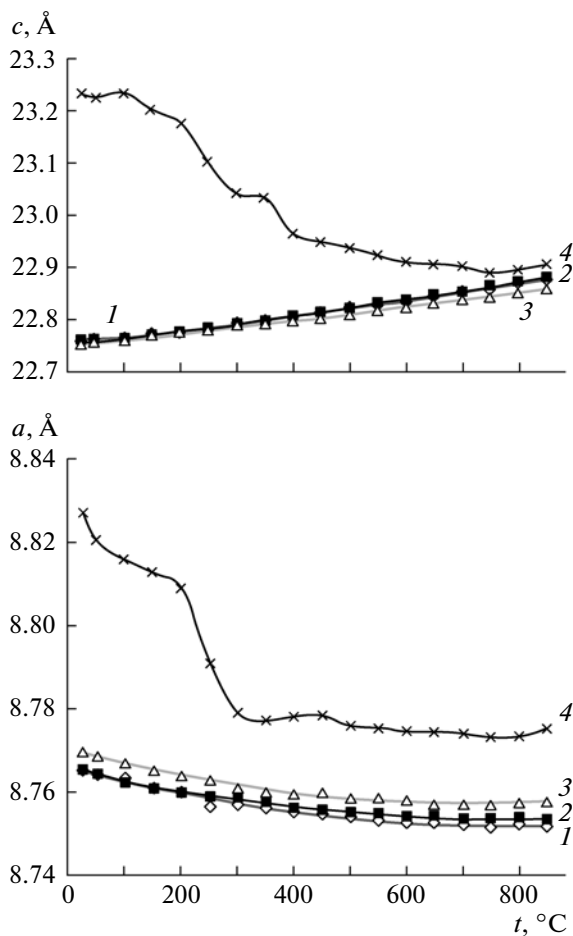


Рис. 6. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры: 1 –  $\text{Ca}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 2 –  $\text{Ca}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 3 –  $\text{Ca}_{1/4}\text{Zr}_{1/8}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 4 –  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

$\text{Ca}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{x/4}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ . Коэффициенты теплового расширения крайних членов ( $x = 0$  и  $x = 1$ ) близки к значениям, приведенным в [16, 19]. Изменения параметров ячеек фосфатов промежуточных составов ( $x = 1/4$ ,  $x = 1/2$ ) и фосфата  $\text{Ca}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 0$ ) при нагревании аналогичны: значения  $c$  растут,  $a$  уменьшаются,  $\alpha_c > 0$ ,  $\alpha_a < 0$ . Имеет место характерное для структуры NZP “расширение–сжатие” вдоль кристаллографических направлений  $c$  и  $a$ ,  $b$  соответственно. На кривых 1, 2, 3 рис. 6 наблюдается некоторое изменение углов наклона в изучаемой температурной области. Можно выделить два участка: 25–400 и 400–850°C. Параметры  $a$  и  $c$  всех фосфатов с кальцием для  $0 \leq x \leq 1/2$  при всех температурах значительно меньше  $a$  и  $c$  циркониевого фосфата ( $x = 1$ ). Коэффициенты  $\alpha_c$  мало зависят от состава, для коэффициентов  $\alpha_a$  отмечается тенденция снижения их абсолютных значений с увеличением содержания циркония в составе соединений (от  $x = 0$  до  $x = 1$ ).

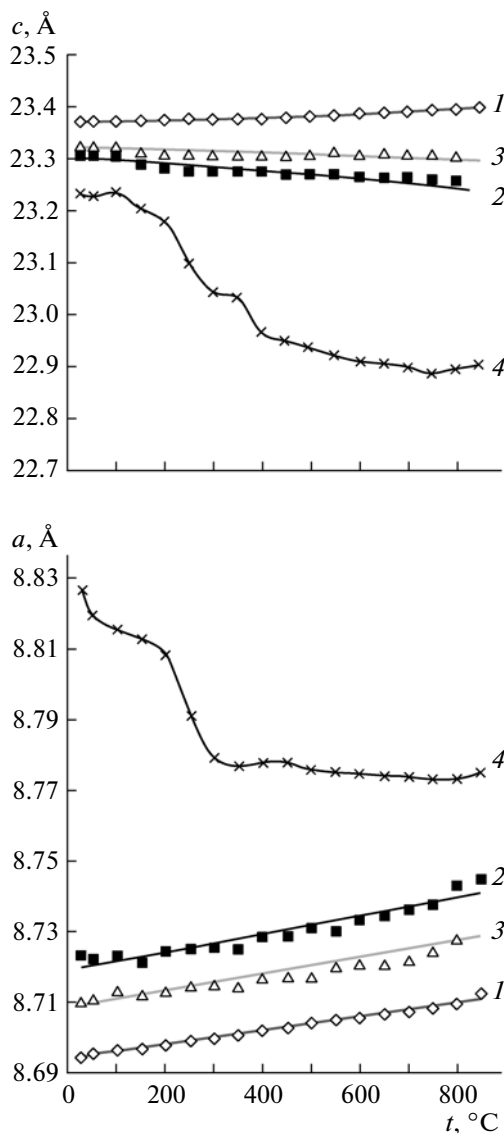


Рис. 7. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры в ряду фосфатов: 1 –  $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 2 –  $\text{Sr}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 3 –  $\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_{1/8}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 4 –  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

$\text{Sr}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{x/4}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ . Коэффициенты  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  фосфата  $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  близки к данным [24]. Структура при нагревании расширяется вдоль всех кристаллографических направлений:  $\alpha_a > 0$ ,  $\alpha_c > 0$ , что нехарактерно для NZP-соединений. Изменение параметров ячеек промежуточных составов ( $x = 1/4$ ,  $x = 1/2$ ) и фосфата  $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $x = 1$ ) при нагревании различается:  $a$  увеличивается, как для  $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\alpha_a > 0$ ;  $c$  уменьшается,  $\alpha_c < 0$  в отличие от фосфата  $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , что также нехарактерно для фосфатов NZP-семейства. При увеличении концентрации Zr в изоструктурных фосфатах (от  $x = 0$  до  $x = 1/4$  и  $x = 1/2$ ) наблюдается тенденция снижения коэффициентов  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$ .

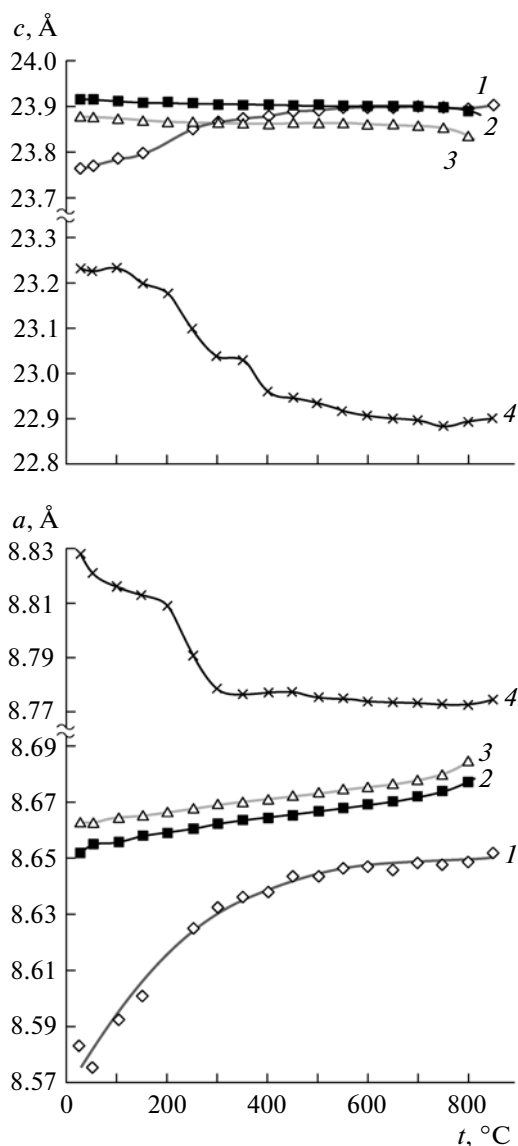


Рис. 8. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры: 1 –  $\text{Ba}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 2 –  $\text{Ba}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 3 –  $\text{Ba}_{1/4}\text{Zr}_{1/8}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , 4 –  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Значения параметра  $a$  для фосфатов всех составов со стронцием во всем температурном интервале меньше, чем для фосфата циркония, значение  $c$  при таком же сравнении больше.

$\text{Ba}_{(1-x)/2}\text{Zr}_{x/4}[\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3]$ . Для фосфата  $\text{Ba}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  параметры  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  положительны, структура расширяется вдоль всех кристаллографических направлений. В отличие от него для фосфата  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в интервале температур 125–325°C коэффициенты  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  отрицательны, структура при нагревании сжимается. Для обоих фосфатов – крайних членов ряда – на кривых  $a = f(T)$  и  $c = f(T)$  отмечаются изломы в интервале  $t = 50\text{--}250^\circ\text{C}$  для  $\text{Ba}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $t = 125\text{--}325^\circ\text{C}$

Таблица 2. Характеристики теплового расширения фосфатов  $\alpha \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$

Температурный интервал, °C	$\alpha_a$	$\alpha_c$	$\Delta\alpha$	$\alpha_{av}$
$\text{Ca}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–300	–3.74	4.80	8.54	–0.89
300–850	–1.12	6.93	8.05	1.56
$\text{Ca}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–300	–2.97	5.85	8.82	–1.00
300–850	–1.01	7.15	8.16	1.71
$\text{Ca}_{1/4}\text{Zr}_{1/8}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–300	–3.53	5.59	9.12	–0.49
300–850	–0.81	5.84	6.65	1.41
$\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–800	2.22	1.23	0.99	1.89
$\text{Sr}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–800	2.75	–2.59	5.34	0.97
$\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_{1/8}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–800	2.25	–0.80	3.05	1.23
$\text{Ba}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–250	26.10	16.03	9.80	22.74
250–750	3.97	3.11	0.86	3.68
$\text{Ba}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–250	4.09	–1.41	5.50	2.26
250–750	2.79	–0.68	3.47	1.63
$\text{Ba}_{1/4}\text{Zr}_{1/8}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$				
25–250	2.75	–2.27	5.02	1.08
250–750	2.71	–0.89	3.60	1.51
$\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ [12]				
25–125	1.10	0.00	1.10	0.73
325–575	–1.4	–4.50	3.10	–2.43

для  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  с переходом в область мало меняющихся от температуры параметров элементарных ячеек. Введение циркония в состав твердых растворов приводит к снижению  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  с переходом  $\alpha_c$  в область отрицательных значений ( $\alpha_a > 0, \alpha_c < 0$ ). По абсолютному значению эти коэффициенты для  $x = 1/4$  и  $x = 1/2$  малы. Параметры  $c$  элементарных ячеек всех Ba-содержащих фаз значительно больше, а параметр  $a$  меньше соответствующих  $c$  и  $a$  Zr-фосфата. Во всей изучаемой области температур эффект “расширения–сжатия” при нагревании в присутствии более крупных катионов  $\text{Ba}^{2+}$  невелик. Катион бария, находясь в M1-позиции, уже растягивает структуру

вдоль оси *c*, сжимая ее при этом вдоль оси *a*. Кристаллохимический эффект здесь проявляется аналогично тепловому.

Все изучаемые твердые растворы Ca–Zr-, Sr–Zr- и Ba–Zr-фосфатов ( $1/4 \leq x \leq 1/2$ ) характеризуются малыми величинами объемного расширения  $\alpha_{av}$ : в области низких температур от  $0.49$  до  $2.26 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ , высоких температур от  $0.97$  до  $1.71 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ , и относятся к группе мало расширяющихся соединений. В то же время для них имеет место анизотропия теплового расширения, которая достигает для некоторых составов значений до  $\sim 9.00 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$  (хотя минимальные оцениваются близкими к нулю величинами) (табл. 2).

Введение циркония в фосфаты  $\text{Ca}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Sr}_{1/2}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  в позиции *M* (составы  $\text{B}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{B}_{1/4}\text{Zr}_{1/8}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $B = \text{Ca}, \text{Sr}$ )) практически не влияет на коэффициенты теплового расширения, хотя незначительная тенденция к их снижению имеется. В Ba-ряду присутствие циркония ( $\text{Ba}_{3/8}\text{Zr}_{1/16}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$   $x = 1/4$ ,  $\text{Ba}_{1/4}\text{Zr}_{1/8}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$   $x = 1/2$ ) существенно влияет на эти характеристики:  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  уменьшаются (табл. 2).

В исследованных фосфатах ( $0 \leq x \leq 1$ ) доля занятых позиций *M* имеет значения от  $0.125$  ( $12.5\%$ ) до  $0.0625$  ( $6.25\%$ ), в области составов с малым тепловым расширением ( $1/4 \leq x \leq 1/2$ ) – от  $0.109$  до  $0.094$  (от  $10.9$  до  $9.4\%$ ).

Для всех представителей исследуемых рядов фосфатов щелочноземельных элементов и циркония в области температур  $t = 25\text{--}750^\circ\text{C}$  фазовые переходы не установлены в отличие от крайнего члена, общего для всех рядов  $\text{Zr}_{1/4}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Испании (МЕС-06-МАТ2006-01997).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alamo J., Roy R. // Commun. Am. Ceram. Soc. 1984. № 5. P. 80.
2. Roy R., Agrawal D.K., Roy R.A. // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 471.
3. Lenain G.E., McKinstry H.A., Limaye S.Y., Woodward A. // Mater. Res. Bull. 1984. V. 19. P. 1451.
4. Oota T., Yamai I. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 1.
5. Lenain G.E., McKinstry H.A., Alamo J., Agrawal D.K. // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 17.
6. Rodrigo J.L., Alamo J. // Mater. Res. Bull. 1991. V. 26. P. 475.
7. Tailor D. // J. Brit. Ceram. Trans. 1991. V. 90. P. 64.
8. Agrawal D.K., Huang C.-Y., McKinstry H.A. // Int. J. Thermophys. 1991. V. 12. P. 697.
9. Govindan K.V., Asuvathraman R., Mathews S.K., Varadaraju U.V. // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29. № 10. P. 1009.
10. Govindan K.V., Asuvathraman R., Sridharan R. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 4007.
11. Orlova A.I., Kernenov D.V., Petkov V.I. et al. // High Temp. High Press. 2002. V. 34. P. 3.
12. Орлова А.И., Жаринова М.В., Петьков В.И. и др. // Конструкции из композиционных материалов. 2002. Т. 3. С. 3.
13. Barre M., Crosnier-Lopez M.-P., Le Berre F. et al. // Dalton. Trans. 2008. P. 3061.
14. Самойлов С.Г., Крюкова А.И., Казанцев Г.Н., Артемьева Г.Ю. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 10/11. С. 2197.
15. Orlova A.I., Kazantsev G.N., Samoilov S.G. // High Temp. High Press. 1999. V. 31. P. 105.
16. Zhang B., Guo J. // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. P. 429.
17. Bortsova Ye.V., Korittseva A.K., Orlova A.I. et al. // J. Alloys Compounds. 2009. № 1–2. P. 79.
18. Orlova A.I., Koryttseva A.K., Lipatova Ye.V. et al. // J. Mater. Sci. Lett. 2005. V. 40. P. 2741.
19. Limaye Y., Agrawal D.K., McKinstry H.A., Roy R. // US Patent № 4,801,566 Jan. 31, 1989.
20. Watanabe K., Ohashi T., Mats T. // US Patent 4,935,816. 1990.
21. Chakraborty N., Basu D., Fischer W. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 1885.
22. Орлова А.И., Самойлов С.Г., Казанцев Г.Н. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 464.
23. Limaye Y., Agrawal D.K., Roy R. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. P. 93.
24. Limaye Y., Santoshy H. // US Patent № 5,488,018. Jan. 30, 1996.
25. Pechini M.P. // US Patent № 3,330,697. 1967.
26. Kakihana M. // J. Sol–Gel Sci. Technol. 1996. V. 6. P. 7.
27. PCPDFWIN – a Windows, retrieval/display program for accessing the ICDD PDF2 – database // JCPDS – International Center for Diffraction Data.
28. Гобечия Е.Р., Кабалов Ю.К., Петьков В.И., Суханов М.В. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 829.
29. Engel G.E., Wilke S., Harris K. D., Leusen F.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 1169.
30. Pawley G.S. // J. Appl. Cryst. 1981. V. 14. P. 357.