

ШИФР

«ArT»

**ПРОГНОЗУВАННЯ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
ОРТОАРСЕНАТІВ $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ і $\text{Tb}_x\text{Ln}_{1-x}\text{AsO}_4$**

2020

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА: МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ	12
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	15
ВИСНОВКИ	20
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	22

ВСТУП

Актуальність та наукова новизна дослідження. Не дивлячись на те, що ортоарсенати рідкоземельних елементів (РЗЕ) за складом і кристалічною структурою є аналогами ортофосфатів й ортованадатів РЗЕ, які в даний час інтенсивно досліджуються в якості люмінофорів, лазерів, випромінювачів світла, каталізаторів, іонних провідників, матриць для радіоактивних відходів [1]. Проте, сполукам LnAsO_4 приділяється набагато менше уваги, зважаючи на токсичність сполук Арсену. Однак, відомо, що ортоарсенати РЗЕ мають сегнетоелектричні [2] й електролюмінесцентні [3] властивості, а також можуть застосовуватися в якості матриць для іммобілізації токсичних відходів Арсену й Селену [4-5].

Останнім часом активно досліджуються люмінесцентні матеріали, які містять в своєму складі не тільки ізоморфно заміщені іони активаторів у ролі яких виступають також РЗЕ, а й два або кілька різних іонів РЗЕ в решітці «господаря» структури, так звані «змішані» люмінофори, наприклад, складу $\text{M}_5\text{Sc}_{1-x}\text{AsO}_9:x\text{Sm}^{3+}$ [3] або $\text{Sc}_{0.93-x}\text{Ln}_x\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+0.07}$ [6]. Крім того, згідно з [4-5], під час іммобілізації Арсену або Селену, їх поглинають сполуками одного або декількох РЗЕ в результаті чого утворюються тверді розчини ортоарсенатів РЗЕ. Останні незначно розчиняються у воді й мають порівняно високі температури інконгруентного плавлення (1830–2000 °C) [7], що відповідає вимогам до матриць для іммобілізації. Проте, є інформація про початок їх розкладання за дещо менших температур – близько 1550 K [8].

Оскільки відходи ядерних реакторів містять до 35 мас.% оксидів радіоактивних ізотопів різних РЗЕ, а також урану, плутонію, америцію [9], вони можуть бути також іммобілізовані в складі твердих розчинів на основі ортоарсенатів РЗЕ.

Таким чином, в вищевказаних випадках ортоарсенати можуть застосовуватися у вигляді твердих розчинів, що дозволяє цілеспрямовано регулювати їх властивості. Однак, у літературі є досить обмежені дані щодо

діаграм стану відповідних систем, які є фізико-хімічною основою вибору складу твердих розчинів ортоарсенатів і умов їх твердофазного синтезу. У той же час, для вивчення залежності практично важливих властивостей від складу твердого розчину, необхідне знання меж заміщень, так як закономірна зміна властивостей відбувається в однофазних областях системи. Крім того, під час застосування матеріалів, виготовлених із твердих розчинів, необхідне знання областей їх стабільності для уникнення можливості розпаду за самого синтезу, експлуатації та зберіганні. Проте, у зв'язку з токсичністю сполук Арсену експериментальні дослідження ускладнені, в зв'язку з чим раціональним є їх поєднання з розрахунковими методами, що вже давно проводиться, наприклад, під час вивчення ізоморфних заміщень радіоактивних речовин з метою їх іммобілізації.

Мета й задачі дослідження. Метою роботи є прогнозування меж заміщень і областей стабільності твердих розчинів складу $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Sm-Lu, Y$, і $Tb_xLn_{1-x}AsO_4$, $Ln = Tm, Y$, що мають типову структуру циркону [10].

Вибір зазначених твердих розчинів обумовлений тим, що в подібних ортованадатних системах одними з найбільш ефективних люмінесцентних матеріалів є сполуки саме Скандію [11,12], а щодо систем $Tb_xLn_{1-x}AsO_4$, $Ln=Tm, Y$ у літературі є результати експериментальних досліджень, що дозволить оцінити достовірність результатів проведених розрахунків.

Для досягнення мети було:

- розраховано енергії змішування і критичні температури розпаду (стабільності) твердих розчинів у системах $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln=Sm-Lu, Y$ (I) і $Tb_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln=Y, Tm$ (II).
- Для систем (I) і (II) побудовано діаграму термодинамічної стабільності твердих розчинів, що дозволяє прогнозувати межі зміщення в залежності від температури або температури розпаду за заданими межами заміщень.

Об'єкт дослідження – тверді розчини в системах $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$, $\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y}$ (I) і $\text{Tb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$, $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Tm}$ (II) зі структурою циркону.

Предмет дослідження – розрахунок енергій змішування і критичних температур розпаду (стабільності) твердих розчинів в системах $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$, $\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y}$ (I) і $\text{Tb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$, $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Tm}$ (II) в рамках кристалоенергетичної теорії ізоморфних заміщень В.С. Урусова.

Апробація роботи.

За матеріалами роботи подано тези доповідей для участі в Міжнародній науковій конференції з хімії (в межах України), а також подано рукопис статті до наукового фахового видання, яке індексується у базі Scopus.

Об'єм і структура роботи. Робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, переліку посилань (44 літературних джерела). Роботу викладено на 25 сторінках, вона містить 4 рисунка і 3 таблиці.

Ключові слова: Арсен, твердий розчин, рідкісноземельні елементи, енергія змішування, критична температура розпаду.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

У літературі практично відсутні відомості стосовно діаграм стану систем складу $\text{Ln}^{\text{I}}_{1-x}\text{Ln}^{\text{II}}_x\text{AsO}_4$, де Ln^{I} , Ln^{II} – РЗЕ, які є фізико-хімічною основою вибору складу твердих розчинів ортоарсенатів і умов їх твердофазного синтезу. Як правило, наявна інформація про окремі склади, наприклад, $\text{Pr}_{0.502}\text{Nd}_{0.478}\text{As}_{0.981}\text{O}_{4.039}$, $\text{La}_{0.427}\text{Pr}_{0.487}\text{As}_{0.948}\text{O}_{4.138}$, $\text{Er}_{0.493}\text{Yb}_{0.512}\text{As}_{0.989}\text{O}_{4.006}$ [8], $\text{Nd}_{0.65}\text{Sm}_{0.35}\text{AsO}_4$ [10,13]; $\text{Nd}_{0.95}\text{Sm}_{0.05}\text{AsO}_4$, $\text{Nd}_{0.35}\text{Sm}_{0.65}\text{AsO}_4$ [13], $\text{Ce}_{0.47}\text{La}_{0.20}\text{Nd}_{0.18}\text{AsO}_4$ [1].

У [8] досліджено використання газотранспортних реакцій для отримання сполук РЗЕ з комплексним аніоном. Відправна точка цього дослідження базується на отриманні ванадатів(V) РЗЕ за допомогою газотранспортних реакцій [14–15], а також роботи *Schäfer* та *Orlovskii* [16–18] про транспортну поведінку фосфатів РЗЕ. Наявні аналогії щодо хімічних та структурних властивостей [19–20] фосфатів, арсенатів та ванадатів РЗЕ, а також той факт, що в літературі відсутня інформація про кристалізацію арсенатів та фосфатів РЗЕ – REPO_4 ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) – з газової фази, були мотивами для проведення газотранспортних реакцій із одержання арсенатів РЗЕ, й порівняння поведінки зі згаданими фосфатами РЗЕ. Газотранспортні реакції – це ефективний препаративний метод синтезу та кристалізації сполук, що демонструють високий тиск розкладання в точці плавлення або розкладаються до досягнення температури плавлення [21–26], й це все, як показують термічні дослідження, притаманне арсенатам РЗЕ.

У [8] описано газотранспортні реакції одержання арсенатів РЗЕ з використанням різних газів-носіїв. Крім того, було показано, що фосфати важких РЗЕ також можуть кристалізуватися з газової фази. Таким чином, дане дослідження отримання арсенатів РЗЕ служить ще одним прикладом використання газотранспортних реакцій для отримання сполук РЗЕ з комплексним аніоном.

Крім згаданих раніше фосфатів та ванадатів РЗЕ, одержанню газотранспортними реакціями підлягають четвертинні оксогалогеніди перехідних металів і РЗЕ [27], а також ніобати, танталати та титанати РЗЕ [28-29].

У [8] проведено газотранспортний експеримент (для цільового одержання 400–700 мг мікрокристалічного порошкоподібного матеріалу; тривалість від 6 до 20 днів) у вакуумних кварцових трубках (довжина 100 мм; внутрішній діаметр 16 мм) за ендотермічною реакцією за температур зони джерела $T_{дж}=1333\text{--}1353\text{ К}$ та температур зони приймача $T_{пр}=1223\text{--}1263\text{ К}$. Температурні градієнти варіювали від 125 К до 100 К. У якості газів-носіїв використовували 80–120 мг TeCl_4 , TeBr_4 , TeI_4 , PCl_5 , PBr_5 , HgCl_2 , а також суміші транспортних агентів S/PtCl_2 , As/PtCl_2 , As/Cl_2 , As/PtBr_2 та As/I_2 . Газотранспортною реакцією з TeCl_4 були отримані арсенати РЗЕ – REAsO_4 ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La–Nd}, \text{Sm–Lu}$), а також тверді розчини арсенатів РЗЕ. На Рис.1.1 зображено приклади отриманих зразків, знятих світловим мікроскопом, а у Табл. 1.1 приведено перелік отриманих твердих розчинів. Таким чином, останні змішані арсенати РЗЕ було отримано з мікрокристалічних порошкових сумішей відповідних арсенатів РЗЕ.

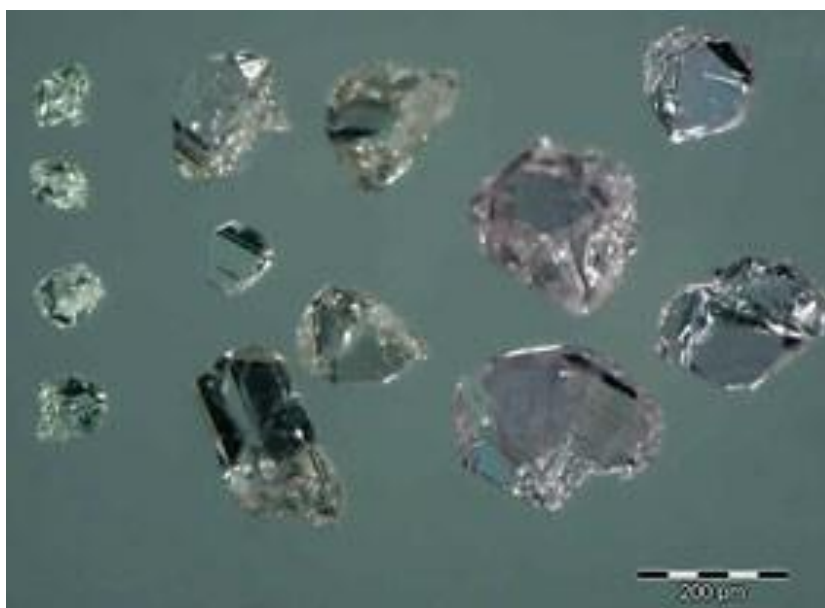


Рис. 1.1 – Фотографії кристалів La/PrAsO_4 (ліворуч), Pr/NdAsO_4 (у центрі) та Nd/SmAsO_4 (праворуч), зроблені в оптичному мікроскопі [8]

Таблиця 1.1

Хімічний склад твердих розчинів арсенатів РЗЕ [8].

Хімічний склад порошків	Лінії характ. рентген. випромін.	Атомне співвідношення, ат.% (для перших трьох зразків проценти масові)	Хімічний склад твердого розчину
$\text{La}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{AsO}_4$	La $L_{\alpha 1}$, Pr $L_{\beta 1}$	La: 22.34 ± 0.66 , Pr: 25.90 ± 0.13 , As: 26.79 ± 0.14 , O: 24.97	$\text{La}_{0.42}\text{Pr}_{0.48}\text{AsO}_4$
$\text{Pr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{AsO}_4$	Nd $L_{\alpha 1}$, Pr $L_{\alpha 1}$	Pr: 25.90 ± 0.33 , Nd: 24.83 ± 0.27 , As: 26.47 ± 0.12 , O: 23.27	$\text{Pr}_{0.50}\text{Nd}_{0.48}\text{AsO}_4$
$\text{Er}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{AsO}_4$	Er $L_{\alpha 1}$, Yb $L_{\alpha 1}$	Er: 26.66 ± 0.13 , Yb: 28.67 ± 0.19 , As: 23.95 ± 0.06 , O: 20.73	$\text{Er}_{0.49}\text{Yb}_{0.51}\text{AsO}_4$
$\text{La}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{AsO}_4$	La $L_{\alpha 1}$, Er $L_{\alpha 1}$	La: 15.30 ± 0.22 , Er: 0.62 ± 0.24 , As: 15.84 ± 0.18 , O: 68.24	$\text{La}_{0.99}\text{Er}_{0.04}\text{AsO}_4$
		La: 0.67 ± 0.39 , Er: 15.77 ± 0.58 , As: 16.35 ± 0.27 , O: 67.20	$\text{La}_{0.04}\text{Er}_{0.95}\text{AsO}_4$
$\text{La}_{0.25}\text{Er}_{0.75}\text{AsO}_4$	La $L_{\alpha 1}$, Er $L_{\alpha 1}$	La: 15.53 ± 0.32 , Er: 0.71 ± 0.24 , As: 16.24 ± 0.14 , O: 67.53	$\text{La}_{0.93}\text{Er}_{0.04}\text{AsO}_4$
		La: 0.81 ± 0.40 , Er: 15.83 ± 0.46 , As: 16.69 ± 0.16 , O: 66.68	$\text{La}_{0.04}\text{Er}_{0.95}\text{AsO}_4$
$\text{La}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{AsO}_4$	La $L_{\alpha 1}$, Er $L_{\alpha 1}$	La: 14.65 ± 0.42 , Er: 0.70 ± 0.55 , As: 15.20 ± 0.22 , O: 69.45	$\text{La}_{0.87}\text{Er}_{0.04}\text{AsO}_4$
		La: 0.91 ± 0.53 , Er: 14.81 ± 0.60 , As: 15.45 ± 0.15 , O: 68.83	$\text{La}_{0.05}\text{Er}_{0.89}\text{AsO}_4$
$\text{La}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{AsO}_4$	La $L_{\alpha 1}$, Sm $L_{\alpha 1}$	La: 7.97 ± 0.57 , Sm: 8.96 ± 0.62 , As: 16.47 ± 0.23 , O: 66.60	$\text{La}_{0.47}\text{Sm}_{0.53}\text{AsO}_4$
$\text{La}_{0.25}\text{Sm}_{0.75}\text{AsO}_4$	La $L_{\alpha 1}$, Sm $L_{\alpha 1}$	La: 6.15 ± 0.40 , Sm: 9.87 ± 0.39 , As: 14.99 ± 0.40 , O: 68.99	$\text{La}_{0.38}\text{Sm}_{0.61}\text{AsO}_4$
$\text{La}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{AsO}_4$	La $L_{\alpha 1}$, Sm $L_{\alpha 1}$	La: 13.17 ± 0.36 , Sm: 4.21 ± 0.34 , As: 17.12 ± 0.2 , O: 65.50	$\text{La}_{0.79}\text{Sm}_{0.25}\text{AsO}_4$
$\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{AsO}_4$	Nd $L_{\alpha 1}$, Sm $L_{\alpha 1}$	Nd: 10.42 ± 0.17 , Sm: 6.55 ± 0.33 , As: 16.62 ± 0.31 , O: 66.40	$\text{Nd}_{0.62}\text{Sm}_{0.38}\text{AsO}_4$
$\text{Nd}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}\text{AsO}_4$	Nd $L_{\alpha 1}$, Eu $L_{\alpha 1}$	Nd: 8.27 ± 0.58 , Eu: 7.98 ± 0.61 , As: 16.88 ± 0.16 , O: 66.87	$\text{Nd}_{0.5}\text{Eu}_{0.48}\text{AsO}_4$
$\text{Nd}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{AsO}_4$	Nd $L_{\alpha 1}$, Gd $L_{\alpha 1}$	Nd: 8.96 ± 0.77 , Gd: 8.02 ± 1.07 , As: 16.84 ± 0.65 , O: 66.19	$\text{Nd}_{0.54}\text{Gd}_{0.38}\text{AsO}_4$
$\text{Nd}_{0.5}\text{Er}_{0.5}\text{AsO}_4$	Nd $L_{\alpha 1}$, Er $L_{\alpha 1}$	Nd: 10.04 ± 1.47 , Er: 6.30 ± 1.64 , As: 16.31 ± 0.23 , O: 67.35	$\text{Nd}_{0.61}\text{Er}_{0.39}\text{AsO}_4$
$\text{Nd}_{0.5}\text{Tm}_{0.5}\text{AsO}_4$	Nd $L_{\alpha 1}$, Tm $L_{\alpha 1}$	Nd: 10.79 ± 1.31 , Tm: 6.31 ± 1.31 , As: 16.94 ± 0.33 , O: 65.96	$\text{Nd}_{0.64}\text{Tm}_{0.38}\text{AsO}_4$

Експерименти з хімічного перенесення NdAsO_4 з використанням інших газоподібних реагентів, окрім TeCl_4 , показують, що за ендотермічного перенесення в межах зазначеного діапазону температур усі газ-носії, що містять хлор та бром, дозволяють кристалізувати NdAsO_4 . Для систем, що містять бром, швидкість перенесення є меншою, в порівнянні з системами, що містять хлор. Для газоподібних реагентів, що містять йод (TiI_4 та As/I_2) перенесення NdAsO_4 не спостерігалось за умов проведення експерименту.

Фосфати HoPO_4 і ErPO_4 були отримані в газотранспортних реакціях із використанням PCl_5 у якості транспортного агента. Крім того, ендотермічним перенесенням PBr_5 можна кристалізувати наступні фосфати РЗЕ – REPO_4 (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

Для термодинамічного опису, а також для розрахунків моделі, прогнозування і, таким чином, для передбачення оптимальних умов перенесення, необхідно знати всі конденсовані та всі газоподібні сполуки, які наявні в системі, та їх термодинамічні дані. Перші термодинамічні розрахунки моделей для опису рівноваги тверда фаза – газоподібна фаза, складу газоподібної фази, а також температурної залежності парціального тиску та ефективності перенесення різних сполук, були виконані у [8] за допомогою програмного пакета TRAGMIN [30]. Розрахунки ґрунтуються на мінімізації вільної ентальпії системи за методом Еріксона [31]. Для одного з досліджених арсенатів РЗЕ – ErAsO_4 – в інтервалі температур від 1225 К до 1350 К було розраховано склад газоподібної фази, яка знаходиться у рівновазі з TeCl_4 (Рис. 1.2). Домінуючими газоподібними сполуками є Cl_2 та TeCl_2 , які утворюються під час термічного розкладання газів-носіїв TeCl_4 і TeOCl_2 , як це було описано раніше *Oppermann* [32]. Зазвичай утворення TeOCl_2 в оксидних системах дозволяє зменшити парціальний тиск кисню, в даному випадку в діапазоні 10^{-4} бар. Це зменшує утворення оксогалогенідів РЗЕ і тим самим сприяє перенесенню оксосполук РЗЕ. Окрім того, у якості газу-носія для As можна використовувати AsCl_3 . Парціальний тиск інших сполук Арсену AsOCl та As_4O_6 є помітно нижчим за 10^{-5} бар і тому вони не мають ніякого транспортного ефекту. Рідкісноземельний компонент переноситься виключно через відповідний трихлорид рідкісноземельного металу, в даному випадку – ErCl_3 .

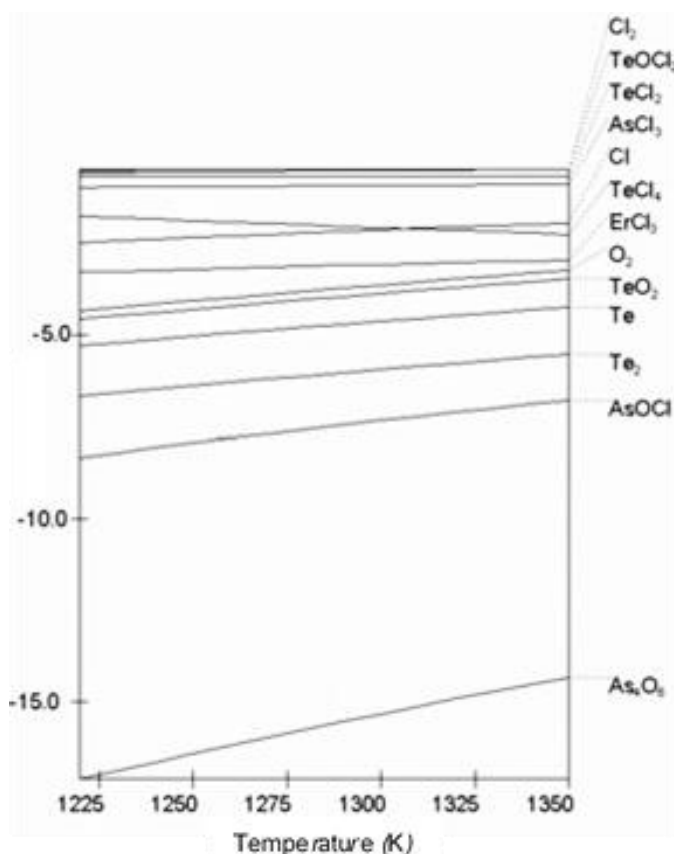
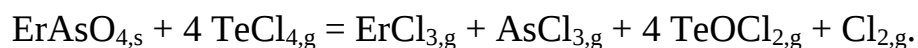


Рис. 1.2 – Розрахований склад газоподібної фази ErAsO_4 , що знаходиться у рівновазі з TeCl_4 , для температурного діапазону від 1225 К до 1350 К [8]

За допомогою розрахунків ефективності перенесення (Рис. 1.3) стає можливим опис ендотермічного процесу перенесення ErAsO_4 , що є подібним до інших арсенатів РЗЕ, з прийнятною надійністю за допомогою наступної формальної рівноваги:



Перші кількісні розрахунки процесу перенесення, що являють собою моделювання експерименту, показують відносно добре узгодження між розрахованою (0,7 мг/година) та експериментальною (приблизно 0,2 мг/година) швидкістю перенесення. Таким чином можна припустити, що дана модель правильно описує процес перенесення арсенатів РЗЕ згідно з запропонованою моделлю. Ця модель ґрунтується на частинках у конденсованій і газоподібній фазах, зв'язаних із їх термодинамічними даними.

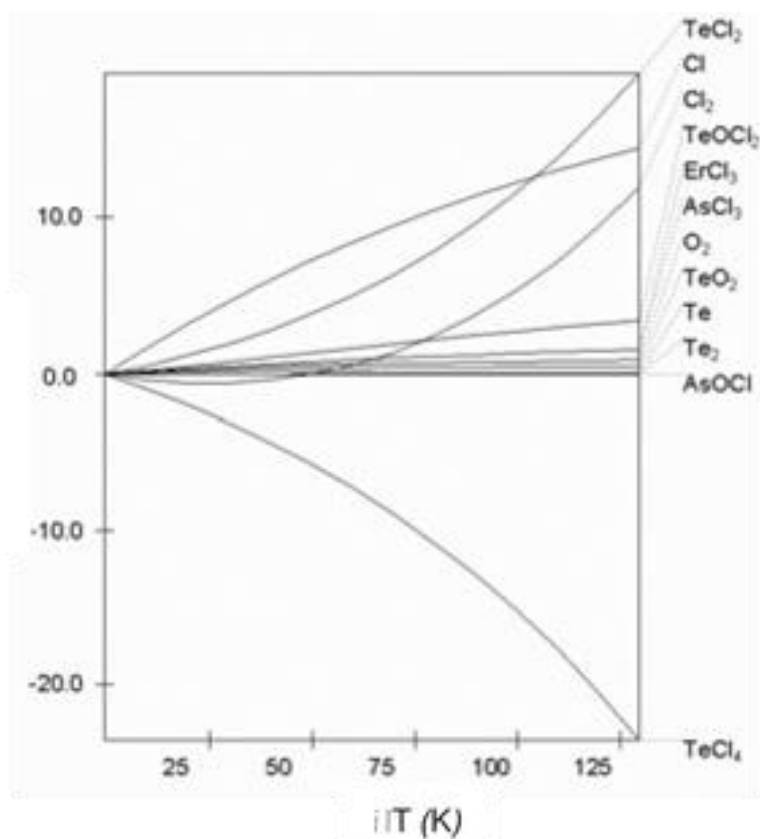


Рис. 1.3 – Розрахована ефективність перенесення газової фази TeCl_4 для хімічного транспортування ErAsO_4 (від 1350 К до 1225 К для 3 г мікрокристалічного порошкового матеріалу та 100 мг TeCl_4 з поперечним перерізом 2 cm^2 і дифузійною відстанню 100 мм) [8].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА: МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ

Основним завданням під час розрахунку меж заміщень і термодинамічної стабільності твердих розчинів при використанні кристалоенергетичного методу В.С. Урусова [33-35] є визначення енергії змішування Q (параметра взаємодії). У загальному випадку, енергія змішування за В.С. Урусовим складається з трьох вкладів, обумовлених відмінністю розміру структурних одиниць, що заміщують або міжатомних відстаней в компонентах (Q_R), розходженням ступеня іонності хімічного зв'язку (Q_ϵ) і відмінністю їх кристалічних структур ($\Delta H_{II-I}/x_1$), де ΔH_{II-I} ентальпія поліморфного переходу з структури компонента, що заміщує в структуру того, якого він заміщує:

$$Q = Q_R + Q_\epsilon + \Delta H_{II-I}/x_1.$$

У даній роботі вивчається взаємозаміщення РЗЕ в групах систем $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$, обидва компонента яких мають структуру циркону. Отже, третій член у вищевказаному рівнянні дорівнює нулю. Другий член рівняння згідно [35] необхідно враховувати у випадках, якщо розмірний фактор досить великий, а різниця електронегативності іонів, що заміщують один одного, більше 0.4; або різниця ступенів іонності хімічного зв'язку в компонентах систем більше 0.05. В даному випадку вищевказані величини приблизно на порядок менші, а розмірний параметр становить 0,0607 і менше, тому бажано враховувати Q_ϵ . З урахуванням різниці розмірів структурних одиниць, що заміщуються, і відмінності ступенів іонності хімічного зв'язку в компонентах енергія змішування складе [33-35]:

$$Q = Q_R + Q_\epsilon = C m n z_m z_x (\Delta R/R_1)^2 + 1390 m z_m z_x \alpha (\Delta \epsilon)^2 / (2 R_1), \text{ кДж/моль},$$

де: $C = 112,6 \text{ кДж/моль}$ – емпіричний параметр, розрахований з виразу $C = 20(2\Delta\chi + 1)$ [35] за величиною різниці електронегативності $\Delta\chi$ (ЕН) катіонів і аніона (величина χ радикала AsO_4^{4-} відповідно до рекомендації [36] була прийнята рівною χ оксид-аніона 3,758);

$m = 2$ – число структурних одиниць в сполуках в псевдобінарному наближенні компонентів;

$n = 5.3$ – координаційне число структурної одиниці, що заміщує, в псевдобінарному наближенні; для структури циркону взято ефективне координаційне число за С. Бацановим [37], так як в цирконі катіон оточений шістьма тетраедричними арсенат-аніонами, що розташовані на двох суттєво різних відстанях;

z_m, z_x – модулі зарядів структурних одиниць (Ln^{3+} і AsO_4^{3-});

R – міжатомна відстань катіон - центральний атом оксоаніону;

R_1 – менша міжатомна відстань;

$\alpha = 1.723$ – наведена константа Маделунга розрахована за формулою Темплтона;

$\Delta\epsilon$ – різниці ступенів іонності хімічного зв'язку в компонентах, обчислені за різницею електронегативності (ЕН) катіонів РЗЕ і аніона, взятих з [38]. Вибір шкали [38], на відміну від шкал інших авторів, був обумовлений тим, що величини ЕН змінюються в ній з закономірною періодичністю, зростаючи в рядах $\text{Ce}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ від 1,348 до 1,433 і $\text{Gd}^{3+} - \text{Yb}^{3+}$ від 1,386 до 1,479 з різким падінням при переходах $\text{Eu}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ от 1,433 до 1,386 и $\text{Yb}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$ от 1,479 до 1,431, що обумовлено будовою їх електронних оболонок РЗЕ. Крім того, в шкалі ЕН [38] наведені значення ЕН для скандію і кисню.

$\Delta R/R_1$ – відносна різниця розмірів структурних одиниць, що заміщуються (розмірний параметр), розрахована за величинами відстаней $\text{Ln}^{3+} - \text{AsO}_4^{3-}$ [39] або за коренями кубічними з об'ємів елементарних комірок [1,2].

Точність розрахунку критичної температури за даними [34] становить ± 100 К.

Так як величини розмірних параметрів у всіх випадках менше 0,1, відповідно до рекомендації [33–35], величини критичних температур розпаду твердих розчинів розраховували в наближенні регулярних розчинів за виразом $T_{\text{кр}} = Q/2kN$, де k – постійна Больцмана, N – число Авогадро, а температуру

розпаду T_p встановлювали за заданою межею заміщення x або межу заміщення x за температурою розпаду, використовуючи рівняння Беккера [40]:

$$-(1 - 2x) / \ln[x/(1 - x)] = kN \times T_p/Q$$

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як видно з даних, наведених в табл. 2.1, розраховані величини енергій змішання і критичних температур розпаду (стабільності) твердих розчинів ортоарсенатів РЗЕ складу $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$ зі структурою циркону закономірно зменшуються в ряду Sm–Lu, що обумовлено зменшенням розмірів структурних одиниць, що заміщують. Енергія змішування і критична температура для системи $Sc_{1-x}Y_xAsO_4$ знаходяться в проміжку між відповідними значеннями для систем $Sc_{1-x}Ho_xAsO_4$ і $Sc_{1-x}Er_xAsO_4$, внаслідок того, що кристалічний іонний радіус $Y^{3+}(1,040 \text{ Å})$, має значення, проміжне між близькими між собою радіусами іонів $Ho^{3+}(1,041 \text{ Å})$ і $Er^{3+}(1,030 \text{ Å})$ [41].

Вплив відмінностей у ступенях іонності хімічного зв'язку в компонентах на критичну температуру розпаду твердих розчинів знаходиться в межах помилки методу розрахунку ($\pm 100 \text{ K}$) і ним дійсно можна знехтувати. Незначні відмінності в величинах ступенів іонності хімічного зв'язку в компонентах систем, рівні 0,002–0,012 для $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Sm-Lu$, Y (табл. 3.1) обумовлені тим, що величина електронегативності Sc^{3+} , що дорівнює 1,415, дуже близька до електронегативності (ЕН) елементів середини ряду РЗЕ – $Sm^{3+}(1,410)$, $Eu^{3+}(1,433)$, $Tb^{3+}(1,410)$, $Dy^{3+}(1,426)$. Аналогічна ситуація характерна і для систем $Tb_xLn_{1-x}AsO_4$, $Ln = Tm, Y$, так як ЕН катіона $Tb^{3+}(1,410)$ мало відрізняється від ЕН катіонів $Tm^{3+}(1,455)$ і $Y^{3+}(1,340)$ (табл. 3.2). Тому величини критичних температур, в табл. 3.1–3.2 наведено без урахування впливу відмінностей в ступенях іонності хімічного зв'язку.

За розрахованими значеннями T_p побудовані їх залежності від номерів РЗЕ для меж заміщення $x = 0.01$; $x = 0.03$; $x = 0.05$; $x = 0.10$; $x = 0.20$ (рис. 3.1). Також наведено й критичні (максимальні) температури розпаду безперервних рядів твердих розчинів, крива для $x = 0.50$. За графічними залежностями, як і в [42], можна оцінити температуру розпаду обмежених рядів твердих розчинів, задавши межу заміщення, або оцінити межу заміщення Скандію на РЗЕ, задавши температуру розпаду. У другому випадку точка перетину ізотерми,

проведеної від заданої температури розпаду з вертикаллю, проведеною від номера РЗЕ, дозволяє визначити інтервал складу, в якому знаходиться межа заміщення, а інтерполяція між двома найближчими кривими і дає саму межу заміщення. Уточнити межу заміщення можна, побудувавши для конкретної системи залежність обчислених за рівнянням Беккера температур розпаду від складу, яка в наближенні регулярних розчинів буде практично симетричною.

На жаль, наскільки нам відомо, в літературі немає даних про температуру, при якій припиняється розпад твердих розчинів $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ під час охолодження внаслідок кінетичних утруднень (мимовільне загартування зразків). Однак, можна вважати, що вона близька до температури, при якій відбувається взаємодія компонентів під час твердофазного синтезу ортоарсенатів. Згідно з даними [8], завершення синтезу ScAsO_4 відбувалося за температури 1073 К, а LnAsO_4 – за 973 К під час прожарювання протягом 24 годин. Отже, можна припустити, що в твердих розчинах систем $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ перехід зразків у метастабільний стан за рахунок кінетичних утруднень при охолодженні відбувається, приблизно, в інтервалі температур від 1073 К (поблизу складу ScAsO_4) до 973 К (поблизу складу LnAsO_4).

З отриманих результатів розрахунку випливає, що в системах $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ з РЗЕ від Sm до Ho необмежені тверді розчини в області систем, що прилягає до складу ScAsO_4 термодинамічно стабільні за температур вище критичної (2363–1224 К, табл. 3.1, рис. 3.1) при зниженні температури в області між $T_{\text{кр}}$ і приблизно 1073 К стають термодинамічно нестабільними і можуть розпадатися, утворюючи обмежені області. Це відбувається, якщо швидкість дифузії і час досить великі, щоб виникли і стали рости стійкі зародки нової фази. При температурі, меншій 1073 К, ці тверді розчини стають метастабільними.

У системах з РЗЕ від Er до Lu критичні температури розпаду (790–528 К) суттєво нижчі за температуру 1073 К. Тому необмежені тверді розчини, синтезовані при температурах, вище 1073 К не повинні розпадатися при

оохолодженні, і вони будуть стабільними при температурах, що є більшими за критичні і метастабільними при менших температурах. Відмінність критичної температури для системи $Sc_{1-x}Y_xAsO_4$ (1052 K) від температури мимовільного загартовування (1073 K) не перевищує похибку розрахунку, тому прогнозування температури розпаду необмеженого ряду твердого розчину в цій системі є досить важким.

Таблиця 3.1

Вихідні дані й результати розрахунку енергій змішування (Дж/моль) і критичних температур розпаду (K) твердих розчинів $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Sm-Lu, Y$

Ln	$R, \text{\AA}$	$\Delta R/R_1$	$Q_R,$ Дж/моль	ЕН	ϵ_{Ln}	$\Delta\epsilon$	$Q_\epsilon,$ Дж/моль	$T_{кр}, K$
Sm	3,688	0,0607	39579	1,410	0,720	0,002	14	2363
Eu	3,678	0,0578	35887	1,433	0,715	0,003	32	2142
Gd	3,662	0,0532	30402	1,386	0,724	0,006	130	1815
Tb	3,652	0,0503	27178	1,410	0,720	0,002	14	1622
Dy	3,634	0,0451	21849	1,426	0,716	0,002	14	1304
Ho	3,629	0,0437	20514	1,433	0,715	0,003	32	1224
Er	3,609	0,0379	15430	1,438	0,714	0,004	58	921
Tm	3,599	0,0351	13234	1,455	0,710	0,008	230	790
Yb	3,587	0,0316	10726	1,479	0,706	0,012	518	640
Lu	3,577	0,0287	8848	1,431	0,716	0,002	14	528
Sc	3,477	—	—	1,415	0,718	—	—	—
Y	3,618	0,0405	17619	1,340	0,722	0,004	58	1052

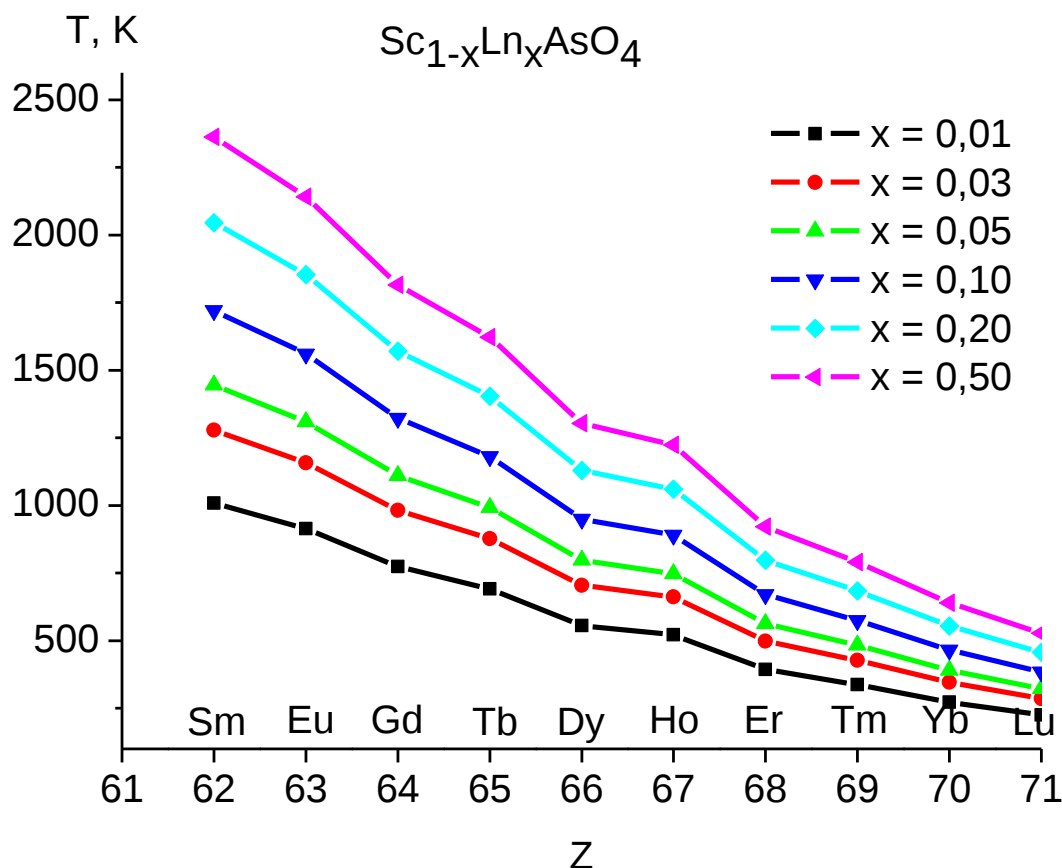


Рис. 3.1 – Діаграма термодинамічної стабільності твердих розчинів систем $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$, $\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu}, \text{Y}$

Наскільки відомо, в літературі відсутня інформація про експериментально знайдені енергії змішування, межі заміщень і термодинамічну стабільність твердих розчинів в системах ортоарсенатів РЗЕ складу $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$ зі структурою циркону. Це не дозволяє зіставити результати розрахунків, з експериментальними даними для розглянутих систем. Разом з тим раніше досліджені поліморфні переходи в твердих розчинах систем $\text{Tb}_x\text{Y}_{1-x}\text{AsO}_4$ і $\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{AsO}_4$ за температур нижче 30 К [43-44].

Таблиця 3.2

Вихідні дані і результати розрахунку критичних температур розпаду твердих розчинів $Tb_xLn_{1-x}AsO_4$, $Ln = Tm$ і Y

Ln	$R, \text{\AA}$	$\Delta R/R_1$	Q_R Дж/моль	ЕН	$T_{кр}, K$
Tm	3,599	0,01472	2330	1,455	139
Y	3,618	0,00940	949	1,340	56
Tb	3,652	—	—	1,410	—

$Tb_xY_{1-x}AsO_4$ температура фазового переходу з тетрагональної симетрії в ромбічну при зміні величини x від 0.32 до 1 закономірно зростає від 5.8 до 27,3 K, а в системі $Tb_xTm_{1-x}AsO_4$ при зміні величини x від 0 до 1 зростає від 6.1 до 25,5 до [43-44], що свідчить в першому випадку про широку область, а в другому – про наявність необмеженої змішуваності за температур близьких до 30 K. З цих експериментальних результатів випливає, що в системі $Tb_xTm_{1-x}AsO_4$ критична температура розпаду твердих розчинів менше 30 K. В системі $Tb_xY_{1-x}AsO_4$ вона повинна бути навіть нижче, так як розміри кристалічних іонних радіусів (для координаційного числа 8) Tb (1.18 Å) і Y (1.159 Å) відрізняються в меншій мірі, ніж Tb (1.18 Å) і Tm (1.134 Å) [41].

Тому було проведено також розрахунок для систем $Tb_xY_{1-x}AsO_4$ і $Tb_xTm_{1-x}AsO_4$. Отримані результати щодо критичних температур розпаду в цих системах (56 і 139 K) відповідно (табл.2), з урахуванням точності методу розрахунку (± 100 K), узгоджуються з результатами [43-44].

ВИСНОВКИ

За результатами виконання досліджень одержано наступний науковий результат:

1. Із використанням кристалохімічного підходу в наближенні регулярних твердих розчинів розраховано енергії змішування та критичні температури розпаду (стабільності) твердих розчинів у системах $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Sm-Lu, Y$) і $Tb_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Y, Tm$) зі структурою циркону. З'ясовано, що зі збільшенням номера РЗЕ обчислені енергії змішування та критичні температури розпаду твердих розчинів закономірно зменшуються, що обумовлено зменшенням іонних радіусів РЗЕ в ряду від Sm до Lu. Відмінності в ступенях іонності хімічного зв'язку в компонентах систем невеликі і практично не впливають на результати розрахунків. Енергія змішування і критична температура для системи $Sc_{1-x}Y_xAsO_4$ знаходяться в проміжку між відповідними значеннями для систем $Sc_{1-x}Ho_xAsO_4$ і $Sc_{1-x}Er_xAsO_4$ внаслідок незначних відмінностей радіусів їх катіонів.

2. Побудована діаграма термодинамічної стабільності дозволяє оцінити стабільність твердих розчинів $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$ у широкому інтервалі складу та температур і прогнозувати межі заміщень для обмежених рядів твердих розчинів за заданою температурою розпаду, або температуру їх розпаду за заданою межею заміщення.

3. У системах $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$ з РЗЕ від Sm до Ho необмежені тверді розчини термодинамічно стабільні за температур вище критичних (2363–1224 К, табл. 3.1, рис. 3.1) при зниженні температури в області між $T_{кр}$ і близько 1073 К стають термодинамічно нестабільними й можуть розпадатися, утворюючи обмежені області твердих розчинів. За меншої температури ці тверді розчини стають метастабільними. У системах з РЗЕ від Er до Lu необмежені тверді розчини термодинамічно стабільні за температур вище критичних (790–528 К), при зниженні температур нижче критичних стануть метастабільними і не будуть розпадатися.

4. Отримані результати щодо критичних температур розпаду (56 і 139 K) в системах $\text{Tb}_{1-x}\text{Ln}_x\text{AsO}_4$, $\text{Ln} = \text{Y, Tm}$ узгоджуються з експериментальними результатами, що описані раніше, в межах точності методу розрахунку.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Clavier N., Podor R., Dacheux N. Crystal chemistry of the monazite structure. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 941–976.
2. Ismailzade I. H., Alekberov A. I., Ismailov R. M., Asadova R. K., Gabisoniya Ts D., Nanobashvili Ye. M. Ferroelectricity in the crystals $RAsO_4$ ($R = Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb$). *Fetrocdrc lric* .1980. Vol. 23, №7. P 35-38.
3. Mingjie Z., Jixing C., Ping W., Hui H., Samarium-doped scandium arsenate luminescent film, electroluminescent device containing samarium-doped scandium arsenate luminescent film and their preparation methods. China patent CN104673306A. Jan. 11.
4. Harck J., Wilkis S., Winters I. Composition and process for removing arsenic and selenium from aqueous solution. USA patent: US 6800204 B2, Jun. 24. 2010.
5. Burba J., Hassler C., Pascoe J., Wright B., Whitehead Ch., Lupo J., Brock O'Kelley C., Cable R. Target material removal using rare earth metals. USA patent: US 20100155330A1. Jun. 24. 2010.
6. Xinyu Y., Di W., Ming Y., Qin L., Xin H., Youming Y., Huaping N. Luminescence Properties of Fine-Grained $ScVO_4:Eu^{3+}$ and $Sc_{0.93-x}Ln_xVO_4:Eu^{3+}_{0.07}$ ($Ln = Y, La, Gd, Lu$) Phosphors. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2014. Vol. 3, № 6. P. R95-R99.
7. Бондарь И.А., Виноградова Н.В, Демьянец Л.Н. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. Москва: Наука. 1983. С. 288.
8. Schmidt M., Muller U., Cardoso R., Milke E., Binnewies M. Chemical Vapour Transport and Crystal Structure of Rare-Earth Arsenates(V). *Anorg. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631. P. 1154-1162
9. Boatner L. A. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime. *Mineral. Geochem.* 2002. Vol. 48, № 1. P. 87–121.

10. Kolitsch, U., Holtstam, D. Crystal chemistry of REEXO₄ compounds (X = P, As, V). II. Review of REEXO₄ compounds and their stability fields. *Eur. J. Mineral.* 2004. Vol. 16. P. 117–126.

11. Hengjiang C., Huaijin Zh., Bin Y., Wentao Y., Xian Zh., Jiyang W., Guangcai Zh. ScVO₄: Explorations of Novel Crystalline Inorganic Optical Materials in Rare-Earth Orthovanadate Systems. *Crystal Growth & Design*. 2010. Vol. 10, № 10. P. 4389-44090.

12. Чумилина Л. Г. Термохимические свойства оксидных соединений на основе элементов III группы периодической системы Д.И. Менделеева. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия. 25 ноября 2016. Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Красноярск. 148 с.

13. Feigelson R. S. Crystal Growth of Rare-Earth Orthoarsenates. *Journal of The American Ceramic Society-Discussions and Notes*. 2006. Vol. 50, № 8. P 433-434.

14. Matsumoto K., Kawanishi T., Takagi K., *J. Cryst. Growth*, 1981. Vol.55. P. 376.

15. Schmidt M, Ramlau R., Schnelle W., Borrmann H., Milke E., Binnewies M. *Anorg. Allg. Chem.* 2005. Vol. 631. P. 284.

16. Харсика В.Ф., Комиссарова Л.Н., Кириченко А.Н., Муравьев Э.Н., Орловский В.П., Черняев А.П. Люминесценция Eu³⁺-допированных фосфатованадатов калия-скандия и калия-иттрия. *Неорганические материалы*. 2001. Т.37, №8. С. 981-986.

17. Репко В.П. Выращивание монокристаллов ортофосфатов редкоземельных элементов и их рентгенографическое исследование. *Неорганические материалы*. 1971. Т. 7. С. 251-254.

18. Тананаев И.В., Орловский В.П. Современное состояние и перспективы развития фосфатов. *Журн. неорг. химии*. 1986. Т.31. С. 1923.

19. Schwarz H., Die Phosphate, Arsenate und Vanadate der Seltenen Erden. *Anorg. Allg. Chem.* 1963. Vol. 323. P. 44.
20. Holtstam D. Crystal chemistry of REEXO₄ compounds (X = P, As, V) and their stability fields. *Eur. J. Mineral.* 2004. Vol. 16. P.117-126.
21. Шефер Х. Реакции химического транспорта. Вайнхайм: Верлаг Химия. 1962.
22. Gruehn R., Glaum R. New Results of chemical transport as a method for the preparation and thermochemical investigation of solids. *Angew. Chem. In. Ed.* 2000. Vol. 39. P. 692.
23. Emmenegger F. Crystal growth of ternary metal oxides by chemical transport. *J. Crystal Growth.* 1968. Vol. 3/4. P. 135.
24. Schäfer H. Thermodynamische Gesichtspunkte bei der Auswahl chemischer Transportvorgänge. *J. Crystal Growth*, 1971. Vol. 9. P.17.
25. Kaldis E. Principles of the Vapour Growth of Single Crystals, in *Crystal Growth, Theory and Techniques*, C. H. L. Goodman, Plenum Press. 1974.
26. Wilke K.-Th., Böhm J. Kristallzüchtung. Frankfurt/Main: Verlag Harri Deutsch, Thun. 1988.
27. Thomas H., Gruehn R. Neue Oxochloroniobate der Seltenen Erden. *Solid State Chem.* 1992. Vol.99. P. 219-225.
28. Groeneveld M, Hofmann I: Die Gießener Vollwert-Ernährungs-Studie 6. UGB-Kongress über Vollwert-Ernährung UGB-Verlag, Gießen. 1993.
29. Ross R, Gruehn R. Zum Chemischen Transport von ScNbO₄ mit Cl₂ und NbCl₅/Cl₂ Experimente und Modellrechnungen. *Anorg. Allg. Chem.* 1990. Vol. 95. P. 591.
30. Krabbes G., Bieger W., Sommer K.-H., Söhnle T., Programmpaket TRAGMIN, IFW Dresden, TU Dresden: Institut für Anorganische Chemie. 1995.
31. Eriksson G. Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria. III. SOLGAS: a Computer Program for Calculating the Composition and Heat Condition of an Equilibrium Mixture. *Acta Chem. Scand.* 1971. Vol. 25. P. 2651-2658.

32. Oppermann H.. Zustandsbarogramme — Zustandsdiagramme durch Gesamtdruckmessungen. *Anorg. Allg. Chem.* 1977. Vol. 239. P. 34-505.
33. Urusov V.S. Energetic theory of miscibility gaps in mineral solid solutions. *Fortschr. Mineral.* 1975. Vol. 52. P. 141–150.
34. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. Москва: Наука, 1977. С. 251.
35. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. Москва: ГЕОС. 1997. С. 500.
36. Бацанов С.С. Концепция электроотрицательности; итоги и перспективы. *Успехи химии.* 1968. Т. 37, №5. С. 778-815.
37. Бацанов С.С. Об эффективном координационном числе атомов в кристаллах. *Журн. неорганической химии.* 1977. Т.22. С.1155-1159.
38. Keyan L. Dongfeng X. Estimation of Electronegativity Values of Elements in Different Valence States. *J. Phys. Chem.* 2006. Vol. 110. P. 11332-11337.
39. Гетьман Е.И. Изоморфные замещения в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Наука. 1985. С. 147.
40. Becker R. Über den Aufbau binärer Legierungen. *Z. Metallkunde.* 1937. Vol. 29. № 8. P. 245-249.
41. Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* 1976. Vol. 32, №. 5. P. 751–767.
42. Get'man E. I., Radio S. V., Ardanova L. I. Predicting the Phase Stability of $\text{Sc}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Gd-Lu, Y}$) Zircon-Structured Solid Solutions. *Inorganic Materials.* 2018. Vol. 54, №. 6. P. 596–600.
43. Schwab M. Phase Transition in the Mixed Crystals $\text{Tb}_p\text{Y}_{1-p}\text{AsO}_4$. *Phys. stat. sol.* 1978. Vol. 86. P. 195-203.
44. Kasten A., Kahle H.G., Klöfer P. Heat Experiments at the Cooperative Jahn-Teller Transition in the Mixed Crystal Systems $(\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x})\text{AsO}_4$ and $(\text{Tb}_x\text{Tm}_{1-x})\text{VO}_4$. *Physica status solidi.* 1987. Vol. 144, № 1. P. 423-436.