

**ПРОГНОЗУВАННЯ ФАЗОВОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
ОРТОАРСЕНАТІВ $M_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($M = Sc, La, Tb, Lu$)**

Олексій Ю. А., Радіо С. В., Гетьман Є. І.

Науково-дослідна лабораторія «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем»
Донецького національного університету імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
oleksii.i@donnu.edu.ua

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, сполукам $LnAsO_4$ приділяється набагато менше уваги, зважаючи на токсичність сполук Арсену. Однак, відомо, що ортоарсенати РЗЕ мають сегнетоелектричні й електролюмінесцентні властивості, а також можуть застосовуватися в якості матриць для іммобілізації токсичних відходів Арсену й Селену та для іммобілізації радіоактивних ізотопів РЗЕ у складі твердих розчинів.

Метою роботи є прогнозування границі ізоморфних заміщень і областей стабільності твердих розчинів складу $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Sm-Lu, Y$), $Tb_xLn_{1-x}AsO_4$ ($Ln = Tm, Y$) і $Lu_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Sm-Yb, Sc, Y$), що мають структуру циркона, та $La_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) зі структурою монацита. Вибір зазначених твердих розчинів обумовлений тим, що в подібних ортованадатних системах одними з найбільш ефективних люмінесцентних матеріалів є сполуки саме Скандію, 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.

Із використанням кристалохімічного підходу в наближенні регулярних твердих розчинів розраховано енергії змішування та критичні температури розпаду (стабільності) твердих розчинів у системах $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Sm-Lu, Y$), $Tb_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Y, Tm$) і $Lu_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Sm-Yb, Sc, Y$) зі структурою циркона та $La_{1-x}Ln_xAsO_4$ ($Ln = Ce, Pr, Nd$) зі структурою монацита. 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. Енергія змішування й критична температура для системи $Lu_{1-x}Y_xAsO_4$ знаходяться в проміжку між відповідними значеннями для систем $Lu_{1-x}Ho_xAsO_4$ і $Lu_{1-x}Er_xAsO_4$, а для $Lu_{1-x}Sc_xAsO_4$ – у проміжку між відповідними значеннями для систем $Lu_{1-x}Sm_xAsO_4$ і $Lu_{1-x}Eu_xAsO_4$.

Побудовано діаграми термодинамічної стабільності, які дозволяють оцінити стабільність твердих розчинів $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$ та $Lu_{1-x}Ln_xAsO_4$ 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.

*Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України
(гранти 0120U102059, 0122U000762).*