

**ГРАНИЦІ ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНА СТІЙКІСТЬ
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ СИСТЕМИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
НАДПРОВІДНИКА LK-99, $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$**

Подрезов Я. В.¹, Гетьман Є. І.², Радіо С. В.²

¹КЗ «Вінницький гуманітарний ліцей №1 імені М.І. Пирогова», Вінниця, Україна

²НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» НДЧ Донецького
національного університету імені Василя Стуса, Вінниця, Україна

Тверді розчини на основі сполук зі структурою апатиту складу $\text{M}_{10}(\text{ZO}_4)_6\text{X}_2$, де $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$; $\text{Z} = \text{P}^{5+}, \text{As}^{5+}, \text{V}^{5+}$; $\text{X} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$, $1/2 \text{O}^{2-}$ та інші можуть бути використані як біоактивні, люмінесцентні та лазерні матеріали, сенсори, твердотільні електроліти, сорбенти, каталізатори. Наразі найбільший інтерес дослідників викликає апатит складу $\text{Pb}_{10-x}\text{Cu}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}$, де $0,9 < x < 1,1$ (LK-99), який, можливо, має високотемпературну надпровідність за 400 К (126,85 °С), що стало предметом численних публікацій.

У більшості публікацій, присвячених LK-99, основна увага зосереджена на експериментальному вивченні умов синтезу та властивостей, але практично відсутня інформація про границі ізоморфних заміщень і термодинамічну стабільність твердих розчинів. Водночас результати експериментальних досліджень є суперечливими: одні роботи свідчать про наявність високотемпературної надпровідності, тоді як інші заперечують її існування.

У представлений роботі у рамках кристалоенергетичної теорії ізоморфних заміщень у наближенні регулярних та асиметричних регулярних твердих розчинів розраховано енергії змішування, максимальні температури та температури розпаду твердих розчинів системи $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x[(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{0.1}]$.

Побудовані куполи розпаду твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x[(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{0.1}]$ в діапазоні концентрацій від $x = 0$ до $x = 1.0$ через $x = 0.05$, що дозволяють графічно визначати температури розпаду твердих розчинів за заданими складами, рівноважні границі заміщення за заданими температурами розпаду та області термодинамічної стабільності в широкому інтервалі складів і температур.

Показано, що ізоморфне заміщення в наближенні ізовалентних асиметричних регулярних твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x[(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{0.1}]$ підпорядковується правилу полярності Гольдшмідта: «менший компонент розчиняється в більшому до більш високої границі, ніж у зворотному випадку» та другому правилу полярності: «температура розпаду асиметричного регулярного твердого розчину є вищою на основі компонента з меншим розміром заміщеної структурної одиниці, і нижчою – з більшим».

Синтез LK-99 за температури 1100–1200 К, значно менше температур (5158 або 3825 К) розпаду (стабільності) твердого розчину цього складу, розрахованих у наближенні регулярного та асиметричного регулярного твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x[(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{0.1}]$, ймовірно, обумовлений стабілізацією структури апатиту однозарядними катіонами Na^+ або іншими катіонами з неконтрольованих домішок. Такі високі енергії змішування і температури розпаду (стабільності) твердих розчинів системи $\text{Pb}_{1-x}\text{Cu}_x[(\text{PO}_4)_{0.6}\text{O}_{0.1}]$, розраховані за припущенням ізовалентного заміщення Pb на Cu, обумовлені суттєвою різницею в їх іонних радіусах), що робить малоімовірним таке заміщення.

Зроблено припущення, що синтез $\text{Pb}_9\text{Cu}[(\text{PO}_4)_6\text{O}]$ (LK-99) за температур, менших за обчислені, зумовлений катіонами натрію або іншими однозарядними катіонами з неконтрольованих домішок, що може стабілізувати структуру апатиту за температур 1100–1200 К.