

ОЦІНКА СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ОРТОАРСЕНАТІВ

 $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$ і $Tb_xLn_{1-x}AsO_4$ *Олексій Ю. А.,* Радіо С. В., Гетьман Є. І.Факультет хімії, біології і біотехнологій Донецького національного університету
імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
oleksii.i@donnu.edu.ua

Ортоарсенати рідкісноземельних елементів (РЗЕ) за складом і кристалічною структурою є аналогами ортофосфатів і ортованадатів РЗЕ, які в даний час активно досліджуються в якості люмінофорів, лазерів, випромінювачів світла, каталізаторів, іонних провідників, матриць для радіоактивних відходів. Проте, 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. Оскільки відходи ядерних реакторів містять до 35 мас. % оксидів радіоактивних ізотопів різних РЗЕ, а також урану, плутонію, Америцію, то вони можуть бути також іммобілізовані в складі твердих розчинів на основі $LnAsO_4$. Крім цього, у зв'язку з токсичністю сполук Арсену експериментальні дослідження ускладнюються, тому є раціональним їх поєднання з розрахунковими методами, що вже проводиться, наприклад, під час вивчення ізоморфних заміщень радіоактивних елементів із метою їх іммобілізації.

У доповіді представлено результати розрахунків, спрямованих на прогнозування меж заміщень і областей стабільності твердих розчинів складу $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Sm-Lu, Y$, і $Tb_xLn_{1-x}AsO_4$, $Ln = Tm, Y$, які мають типову структуру циркону. Вибір зазначених твердих розчинів обумовлений тим, що в подібних ортованадатних системах одними з найбільш ефективних люмінесцентних матеріалів є саме сполуки Скандію, а щодо систем $Tb_xLn_{1-x}AsO_4$, $Ln = Tm, Y$ у літературі є результати експериментальних досліджень, що дозволяє оцінити достовірність отриманих результатів розрахунків.

З використанням кристалохімічного підходу в наближенні регулярних твердих розчинів розраховано енергії змішування та критичні температури розпаду (стабільності) твердих розчинів в системах $Sc_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Sm-Lu, Y$ і $Tb_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Y, Tm$ зі структурою циркону. Виявлено, 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 є невеликими та 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.

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

Отримані результати щодо критичних температур розпаду (56 і 139 K) в системах $Tb_{1-x}Ln_xAsO_4$, $Ln = Y, Tm$ узгоджуються з експериментальними результатами в межах точності методу розрахунку.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 0119U100025).