

ПРОГНОЗУВАННЯ ГРАНИЦЬ ІЗОМОРФНИХ ЗАМІЩЕНЬ І ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Y_{1-x}Ln_xVO_4, Ln = Ce-Lu, Sc$

Гетьман Є.І., Марійчак О.Ю., Радіо С.В.

НДЛ «Хімія поліоксометалатів і складнооксидних систем» науково-дослідної частини,
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна
radio@donnu.edu.ua

Тверді розчини рідкісноземельних елементів (РЗЕ) застосовуються як матеріали для матриць і активаторів оптичних квантових генераторів, наприклад, люмінофорів, сцинтиляторів, оптичних поляризаторів, світлодіодів. Найбільший інтерес становлять тверді розчини на основі YVO_4 , $GdVO_4$ і $LuVO_4$, оскільки ці ортованадати не мають власних смуг поглинання у видимій та ультрафіолетових областях спектру. Вони можуть бути використані, зокрема, для створення лазерів, які застосовуються при лікуванні кавернозних і фіброзно-кавернозних форм туберкульозу, кісткового туберкульозу, відкритих ран, лікування захворювань ЛОР-органів та у гінекології. Як модифікатори найчастіше виступають Nd, Eu, Dy, Ho, Er, Tm і Yb.

Можливість утворення твердих розчинів у широких границях як між компонентами матриць, так і матрицею з активаторами, обумовлена тим, що ортованадати РЗЕ (окрім $LaVO_4$) відносяться до одного структурного типу – циркону, а радіус катіону ітрію мало відрізняється від радіусів РЗЕ, оскільки займає приблизно середину ряду радіусів РЗЕ. Фазові співвідношення та властивості твердих розчинів для більшості систем за участю YVO_4 та інших РЗЕ залишаються недостатньо вивченими.

У поданій роботі із використанням кристалоенергетичної теорії ізоморфної сумісності розраховано енергії змішування (параметри взаємодії), критичні температури розпаду (стабільності), границі ізоморфних заміщень, а також оцінені області термодинамічної стабільності, нестабільності та передбачуваної метастабільності твердих розчинів ортованадатів зі структурою циркону складу $Y_{1-x}Ln_xVO_4$, де Ln – рідкісноземельні елементи Ce–Lu та скандій Sc.

Встановлено, що зі збільшенням номеру РЗЕ величини вкладів у сумарні енергії змішування $Q_{зм}$, обумовлені різницею в розмірах структурних одиниць Q_R , які заміщаються, плавно змінюються, істотно зменшуючись від 16,26 до 0,01 кДж/моль у ряду твердих розчинів від $Y_{1-x}Ce_xVO_4$ до $Y_{1-x}Ho_xVO_4$ і потім дещо зростають від 0,01 до 1,74 кДж/моль у ряду твердих розчинів від $Y_{1-x}Ho_xVO_4$ до $Y_{1-x}Lu_xVO_4$.

Показано, що вклади в сумарну енергію змішування $Q_{зм}$, зумовлені різницею в ступенях іонності хімічного зв'язку компонентів Q_e , зростають у кожній з підгруп РЗЕ з максимумами, які припадають на системи $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ та $Y_{1-x}Yb_xVO_4$.

Встановлено, що якщо для систем з ортованадатами РЗЕ церієвої підгрупи значення Q_e (0,02–1,92 кДж/моль) набагато менше відповідних величин Q_R (16,26–1,62 кДж/моль), то для систем з ортованадатами РЗЕ ітрієвої підгрупи значення Q_e (1,16–4,68 кДж/моль) набагато більші за величини Q_R (0,01–1,74 кДж/моль). Тому сумарна енергія змішування $Q_{зм}$, у системах ортованадатів церієвої підгрупи визначається в основному енергією Q_R , а в системах ітрієвої підгрупи – енергією Q_e .

Показано, що критичні температури розпаду твердих розчинів $T_{кр}$ зі збільшенням номерів РЗЕ зменшуються в системах ортованадатів церієвої підгрупи та зростають у системах ортованадатів ітрієвої підгрупи з максимумами в системах $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ та $Y_{1-x}Yb_xVO_4$.

Подано діаграму термодинамічної стабільності та куполи розпаду систем $Y_{1-x}Ln_xVO_4$, Ln = Ce–Lu, Sc, які дозволяють графічно прогнозувати температури розпаду твердих розчинів за заданими границями заміщення або рівноважні границі заміщення за заданою температурою. Результати роботи можуть бути корисними при пошуку складів матриць і активаторів нових люмінесцентних, лазерних та інших матеріалів на основі твердих розчинів, у тому числі наноматеріалів.