

УДК 546(786+47) : 546.05

## **К ВОПРОСУ РАСЧЕТА ПРЕДЕЛОВ ЗАМЕЩЕНИЙ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ МОНАЦИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СОСТАВА $La_{1-x}Ln_xPO_4$ , ГДЕ $Ln = Pr - Dy$**

Е. И. Гетьман, Л. Б. Игнатова, С. В. Радио \*

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница, Украина

---

На основании использования кристаллохимического метода определения энергии смешения твердых растворов В. С. Урусова и уравнения для регулярных растворов Р. Беккера представлены графики для оперативного определения пределов замещений в твердых растворах со структурой монацита  $La_{1-x}Ln_xPO_4$ , где  $Ln$  – редкоземельные элементы ряда  $Pr - Dy$ . Предложенные графические зависимости позволяют определять пределы замещений по заданным температурам распада твердых растворов либо определять температуры распада (стабильности) твердых растворов по заданным пределам замещений без использования каких-либо других параметров. Графические зависимости могут быть полезны как специалистам, работающим в области иммобилизации радиоактивных отходов для определения максимального количества входящего в структуру поглотителя радиоактивного вещества, так и в области создания новых люминесцентных, лазерных и других материалов, содержащих небольшое количество активатора.

**Ключевые слова:** структура монацита, твердые растворы, фосфаты, редкоземельные элементы.

---

### **Введение**

В настоящее время актуальной задачей является поиск новых радиационно устойчивых материалов для использования в качестве матриц для захоронения различных радиоактивных отходов, в том числе из атомных реакторов, а также из демонтированного ядерного оружия, так как срок службы применяемых для этих целей алюмофосфатных или боросиликатных стекол составляет всего до 30–40 лет [1]. С этой целью интенсивно исследуются твердые растворы ортофосфатов «легких» редкоземельных элементов (РЗЭ) ряда  $La - Dy$  со структурой монацита, так как размеры и заряды ионов РЗЭ и актинидов  $Pu$ ,  $Am$  и  $Cm$  близки, они изоструктурны и образуют между собой непрерывные ряды твердых растворов. Отходы ядерных реакторов содержат также до 35 мас. % оксидов радиоактивных изотопов РЗЭ [2], которые также могут быть захоронены в составе ортофосфатов РЗЭ со структурой монацита.

Кроме того, ортофосфаты РЗЭ отвечают большинству других требований к таким материалам: высокая химическая устойчивость, высокие температуры плавления (около

2 000 °С), высокая механическая прочность, а главное, радиационная стойкость. Поскольку несмотря на содержание радиоактивных элементов, они сохранились в природе в течение нескольких сотен миллионов лет [2–3]. Последнее обусловлено способностью монацита самовосстанавливать свою кристаллическую структуру и свойства после радиационной деградации при сравнительно небольшом повышении температуры [4]. Температура, выше которой материал не переходит в аморфное состояние при облучении потоком тяжелых частиц для монацита составляет всего 358 °С [5]. Но проводить захоронение актинидов в составе индивидуальных ортофосфатов не целесообразно, так как, например,  $PuPO_4$  разлагается с образованием соответствующих оксидов при нагревании в атмосфере азота уже при 1100 °С [6]. В то время как плутоний в составе твердых растворов ортофосфатов РЗЭ стабилизируется при более высоких температурах. Однако для использования твердых растворов на основе ортофосфатов РЗЭ необходимо знать равновесные пределы растворимости при заданных температурах или температуры распада для заданных составов.

---

\* E-mail: radio@donnu.edu.ua

© Е. И. Гетьман, Л. Б. Игнатова, С. В. Радио, 2017

Ранее мы предложили оперативно определять их из диаграмм термодинамической стабильности (зависимости температур распада  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  от номера РЗЭ) [7]. Однако для промежуточных составов (при значениях  $x$ , отличных от 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5) давалась только их приближенная оценка, так как она проводилась путем интерполяции в областях нелинейной зависимости температуры распада твердого раствора от состава.

В данной работе мы предложили определять пределы растворимости РЗЭ в  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  только по температуре распада или температуры распада только по пределам растворимости без использования каких-либо других дополнительных данных из графических взаимозависимостей, описываемых уравнением Р. Беккера [8].

### Результаты и их обсуждение

**Теоретический анализ.** Для расчета пределов замещений, температур распада и оценки стабильности твердых растворов необходимо знание параметров взаимодействия (энергии смешения) твердых растворов. Существует несколько как теоретических, так и экспериментальных методов их определения. За период 2007–2017 гг. они неоднократно использовались для расчета параметров взаимодействия в фосфатных системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}$ ). Это было обусловлено тем, что твердые растворы этих систем являются перспективными матрицами для захоронения радиоактивных отходов, превосходящими по многим параметрам алюмофосфатные или боросиликатные стекла, применяемые в настоящее время. В [9] были сопоставлены параметры взаимодействия (энергии смешения,  $Q$ ) в вышеприведенных системах, приведенные в табл. 1.

Как видно из табл. 1, имеется большой разброс в параметрах взаимодействия. Очевидно, что наиболее достоверные результаты дают средние величины. Они равны 8,3 кДж/моль и 13,5 кДж/моль соответственно для  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ .

Для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  наиболее близкое значение  $W = 6,2$  кДж/моль к среднему ( $W = 8,3$  кДж/моль) получено методом *Ab initio/strain energy*. Однако этот метод для

системы  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$  дает величину  $W = 8,6$  кДж/моль, существенно отличающуюся от средней ( $W = 13,5$  кДж/моль).

**Таблица 1.** Параметры взаимодействия ( $Q$ , кДж/моль) для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ , полученные разными авторами за период 2007–2017 гг [9]

Метод, авторы работ (год опубликования)	$\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$	$\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$
<i>Ab initio</i> , Li <i>et al.</i> (2014)	13,4	16,5
Strain energy, Mogilewsky (2007)	5,2	6,8
Drop calorimetry, Popa <i>et al.</i> (2007)	$14 \pm 8$	$24 \pm 9$
<i>Ab initio/strain energy</i> , Kowalski and Li (2016)	6,2	8,6
Drop solution, Neumeier <i>et al.</i> (2017)	$2,5 \pm 2,6$	$11,4 \pm 3,1$

Аналогичным образом методом Drop solution для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$  получено наиболее близкое к среднему ( $W = 13,5$  кДж/моль) значение  $W = 11,4$  кДж/моль. В то же время, для системы  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  этим же методом получено  $W = 2,5$  кДж/моль, т. е. существенно меньше среднего ( $W = 8,3$  кДж/моль). Таким образом ни одному из вышеприведенных методов нельзя отдать предпочтение при определении энергии смешения.

**Основные формулы метода В. С. Урусова.** В [7] для расчетов энергии смешения в системах  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  был применен принципиально иной способ расчета, разработанный еще в середине 70-х годов XX века В. С. Урусовым на основе кристаллоэнергетической теории изоморфной смесимости [10–11]. С помощью данного метода в [7] были получены более близкие к вышеприведенным средним величинам параметры взаимодействия (энергии смешения по В. С. Урусову) для  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ , равные соответственно 9,8 кДж/моль (среднее 8,3) и 13,9 кДж/моль (среднее 13,5).

В развитии В. С. Урусовым [10–11] кристаллоэнергетическом подходе к определению пределов изоморфных замещений основной проблемой является нахождение энергии смешения ( $Q$ ). После ее определения, в случае если относительная разность замещающихся структурных единиц меньше 0,1, не существует принципиальных препятствий для вы-

числення температур распада твердых растворов по известным пределам замещения по уравнению регулярных растворов Беккера [8]:

$$-\frac{1-2x}{\ln\left[\frac{x}{1-x}\right]} = \frac{NkT}{Q},$$

где  $x$  – предельный состав твердого раствора;  $k$  – постоянная Больцмана;  $N$  – число Авогадро,  $T$  – температура,  $Q$  – энергия смешения. Однако расчет пределов замещений по уравнению Беккера возможен либо методом подбора, либо с помощью специально построенной для этой цели графической взаимосвязи их с температурой распада. В данной работе предлагается второй способ.

В нашем случае максимальная величина  $\Delta R/R_1 = 0,034$  [7], поэтому использовать приближение регулярных растворов и уравнение Р. Беккера правомерно. Кривая распада твердого раствора в зависимости от температуры в таком случае будет практически симметричной. Ее особенностью является резкое возрастание температуры распада с увеличением значений  $x$  при малых концентрациях растворенного компонента и незначительное изменение в средней части зависимости (рис. 1 [12]). В связи с этим, для повышения точности расчетов (в рамках выбранного приближения) мы предлагаем использовать отдельные графики для малых ( $x = 0,005 - 0,05$ ) и больших количеств ( $x > 0,05$ ) растворенного вещества. Кроме того, с той же целью РЗЭ разделили на 2 ряда: Pr – Sm и Eu – Dy.

Хотя ортофосфаты РЗЭ являются тернарными соединениями, но химическая связь P—O намного прочнее связи Ln—O (в структуре монацита среднее межатомное расстояние Ce—O равно 2,559 Å, а P—O равно 1,540 Å [13]), их можно отнести к псевдобинарным соединениям, построенным из катионов  $\text{Ln}^{3+}$  и анионов  $\text{PO}_4^{3-}$  и рассчитывать энергию смешения  $Q$  в псевдобинарном приближении по методу В. С. Урусова:

$$Q = C \cdot m \cdot n \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot (\Delta R/R_1)^2 + 332000 \cdot m \cdot Z_1 \cdot Z_2 \cdot \alpha \cdot (\Delta \varepsilon)^2 / 2R_1,$$

где:  $C$  – эмпирический параметр, зависящий от сжимаемости кристалла, кал/моль;  $m$  – число структурных единиц в соединении (для монацита:  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ );  $n$  – координационное

число замещающейся структурной единицы в псевдобинарном приближении;  $Z_1, Z_2$  – модули зарядов структурных единиц  $\text{Ln}^{3+}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ .

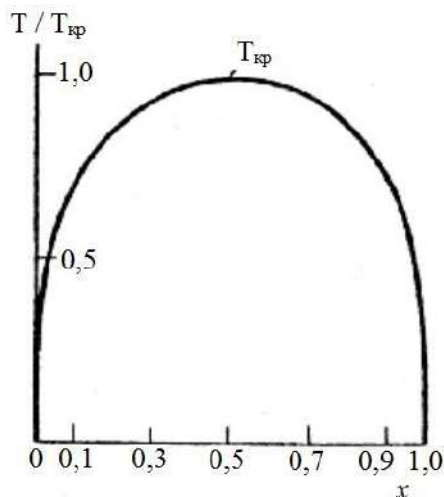


Рис. 1. Кривая распада регулярного твердого раствора [12]

Величина  $\Delta R = R_{\text{La}} - R_{\text{Ln}}$  определяется как разность межатомных расстояний Ln—P в компонентах систем  $\text{LaPO}_4 - \text{LnPO}_4$ , Å;  $R_1$  – меньшее межатомное расстояние Ln—P, Å;  $\Delta R/R_1$  – относительная разность межатомных расстояний Ln—P в компонентах;  $\alpha$  – приведенная константа Маделунга в псевдобинарном приближении;  $\Delta \varepsilon$  – разность степеней ионности химической связи  $\text{Ln}^{3+} - \text{PO}_4^{3-}$  в компонентах. Величина  $C = 30\,000$  кал/моль [10–11],  $m = 2$ ,  $Z_1 = 3$ ,  $Z_2 = 3$ .

Координационные числа ( $n$ ) катионов ( $\text{Ln}^{3+}$ ) и комплексных анионов ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) в монаците для псевдобинарной модели равны 6. Средние межатомные расстояния лантанид—фосфор  $R_{\text{Ln}}$  рассчитывали по величинам ионных радиусов РЗЭ, используя зависимости для структуры монацита, приведенные в [13]:

$$R_{(\text{Ln}-\text{P})(1)} = 1,9337 + 1,0533 \cdot r_{Sh};$$

$$R_{(\text{Ln}-\text{P})(2)} = 2,6041 + 0,5647 \cdot r_{Sh},$$

где  $r_{Sh}$  – эффективный ионный радиус РЗЭ по Шеннону для координационного числа 9 [14],  $R_{(\text{Ln}-\text{P})(1)}$ ,  $R_{(\text{Ln}-\text{P})(2)}$  – межатомные расстояния Ln—P для двух различных позиций РЗЭ.

Приведенную константу Маделунга рассчитывали по формуле Хоппе [15]:

$$(\alpha / \rho)^2 + \alpha = 1,81,$$

где  $\alpha$  – константа Маделунга,  $\rho$  – координационное число для псевдобинарной модели. Откуда получили значение  $\alpha = 1,73$ .

Степени ионности химической связи  $\epsilon$  рассчитывали по разности электроотрицательностей (ЭО) катиона и аниона. Однако шкала Л. Полинга, приведенная в [16], недостаточно точна для расчета разности ЭО в случае взаимозамещений РЗЭ ввиду того, что они близки к погрешности определения ЭО. В тоже время имеется другая, более точная, шкала, созданная сравнительно недавно на основе кристаллографических данных более 1 000 соединений лантанидов [17]. В этой шкале значения ЭО примерно в 1,5 раза большие, чем по шкале Л. Полинга, поэтому они нуждаются в согласования со шкалой ЭО по Л. Полингу. После пересчета масштаба шкалы [17] к масштабу шкалы Л. Полинга нами получен ряд с закономерным изменением ЭО. Но величина ЭО для Eu оказалась существенно завышенной и для нее принято среднее значение между Sm и Gd. Электроотрицательность радикала  $\text{PO}_4^{3-}$  взята по С. С. Баданову равной 3,7 [18].

**Оценка области стабильности твердых растворов ортофосфатов РЗЭ со структурой монацита.** Используя рассчитанные в [7] по вышеприведенной методике энергии смешения, мы определили по уравнению Р. Беккера значения температур распада твердых растворов (табл. 2), которые применили для построения графических зависимостей температур распада твердых растворов от состава ( $x$ ) систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ . Расчет не проводился для системы с церием ввиду малохарактерного для него трехзарядного состояния. В случае с тербием энергия смешения выпадает из закономерности изменения энергий смешения в зависимости от номера РЗЭ и она была принята равной половине суммы энергий смешения систем с гадолинием и диспрозием.

По графическим зависимостям (рис. 2–5) можно определить предел замещения по заданной температуре или температуру распада по заданному пределу замещения в интервале составов  $x = 0,005\text{--}0,99$ .

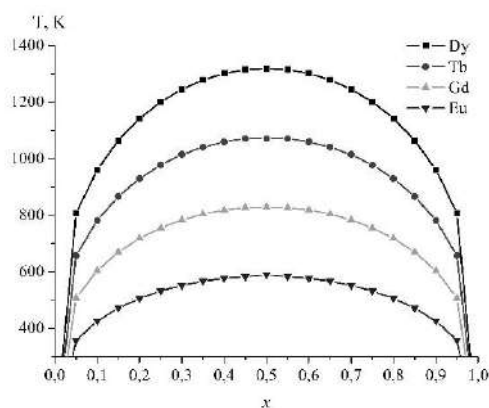


Рис. 2. Зависимости температур распада твердых растворов от состава систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Dy}$  для  $0,05 < x < 0,95$

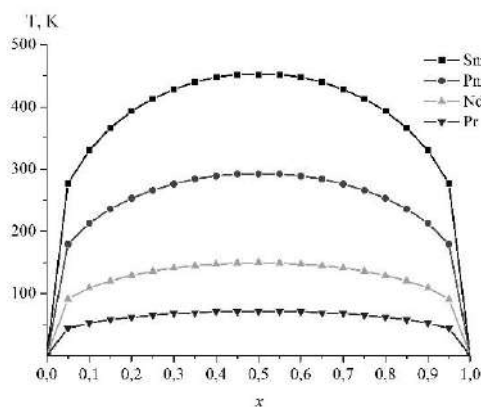


Рис. 3. Зависимости температур распада твердых растворов от состава систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Sm}$  для  $0,05 < x < 0,95$

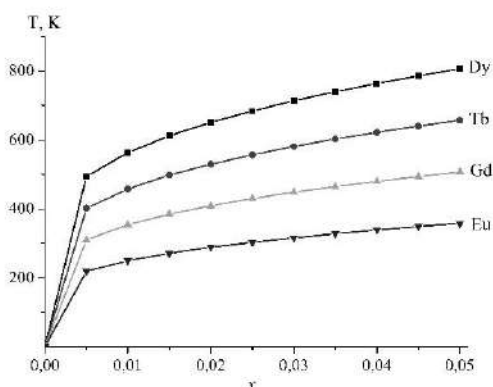
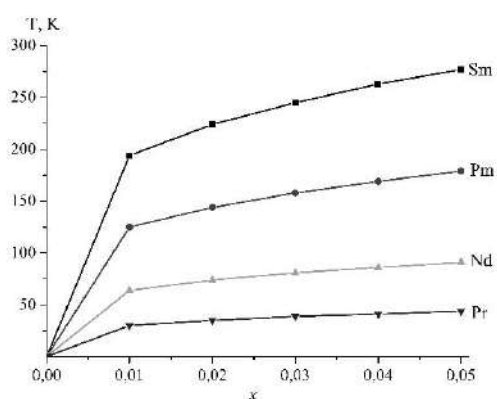


Рис. 4. Зависимость температур распада твердых растворов от состава систем  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ , где  $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Dy}$  для  $0,005 < x < 0,05$

**Таблиця 2.** Температури распада твердых растворов (К) состава  $La_{1-x}Ln_xPO_4$ , где  $Ln = Pr-Dy$ , использованные для построения рис. 2–5

x	РЗЭ							
	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Pm	Nd	Pr
0,005	494	402	310	219	170	109	56	27
0,01	563	458	354	250	194	125	64	30
0,015	612	498	385	271	210	136	69	33
0,02	651	530	409	289	224	144	74	35
0,025	684	557	430	303	235	152	77	37
0,03	714	581	449	316	245	158	81	39
0,035	740	603	465	328	254	164	84	40
0,04	764	622	480	339	263	169	86	41
0,045	786	640	494	349	270	174	89	43
0,05	807	657	507	358	277	179	91	44
0,10	961	782	604	426	330	213	109	52
0,15	1065	867	670	472	366	236	120	58
0,20	1142	930	718	506	393	253	129	62
0,25	1201	978	755	532	413	266	136	65
0,30	1246	1015	783	552	428	276	141	68
0,35	1279	1041	804	567	440	284	145	69
0,40	1302	1060	819	577	448	289	147	71
0,45	1315	1071	827	583	452	292	149	71
0,50	1320	1071	830	590	452	292	150	71
0,55	1315	1071	827	583	452	292	149	71
0,60	1302	1060	819	577	448	289	147	71
0,65	1279	1041	804	567	440	284	145	69
0,70	1246	1015	783	552	428	276	141	68
0,75	1201	978	755	532	413	266	136	65
0,80	1142	930	718	506	393	253	129	62
0,85	1065	867	670	472	366	236	120	58
0,90	961	782	604	426	330	213	109	52
0,95	807	657	507	358	277	179	91	44
0,96	764	622	480	339	263	169	86	41
0,97	714	581	449	316	245	158	81	39
0,98	651	530	409	289	224	144	74	35
0,99	563	458	354	250	194	125	64	30

**Рис. 5.** Залежність температур распада твердых растворов от состава систем  $La_{1-x}Ln_xPO_4$ , где  $Ln = Pr - Sm$  для  $0,005 < x < 0,05$ 

Полученные графические зависимости (рис. 2–5) могут быть использованы при разработке новых люминесцентных и других практически важных материалов на основе твердых растворов ортофосфатов РЗЭ [19–21].

### Заклучение

Предложенные графические зависимости позволяют определять пределы замещений в системах  $La_{1-x}Ln_xPO_4$ , где  $Ln = Pr - Dy$ , только по заданным температурам распада растворов, либо определять температуры распада (стабильности) твердых растворов только по заданным пределам замещений, без использования каких-либо других параметров. Они

могут быть полезны как специалистам, работающим в области иммобилизации радиоактивных отходов для определения максимального количества входящего в структуру поглотителя радиоактивного вещества, так и в области создания новых люминесцентных, лазерных и других материалов, содержащих небольшие количества активаторов. В первом случае могут быть использованы графические зависимости, приведенные на рис. 2–3 с интервалом составов  $0,05 < x < 0,95$ , во втором – на рис. 4–5 с интервалом составов  $0,005 < x < 0,05$ .

### Список литературы

1. Grechanovsky A. E., Eremin N. N., Urusov V. S. Radiation resistance of  $\text{LaPO}_4$  (monazite structure) and  $\text{YbPO}_4$  (zircon structure) from data of computer simulation. *Physics of the Solid State*. 2013. Vol. 55, N 9. P. 1929–1935. DOI: 10.1134/S1063783413090138
2. Boatner L. A. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime. *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. Vol. 48, N 1. P. 87–121. DOI: 10.2138/rmg.2002.48.4
3. Monazite as a suitable actinide waste form / Schlenz H., Heuser J., Neumann A., et al. *Z. Kristallogr.* 2013. Vol. 228, N 3. P. 113–123. DOI: 10.1524/zkri.2013.1597
4. Ion-beam-induced amorphization of  $\text{LaPO}_4$  and  $\text{ScPO}_4$  / Meldrum A., Boatner L. A., Wang L. M., et al. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. 1997. Vol. 127–128. P. 160–165. DOI: 10.1016/S0168-583X(96)00873-7
5. Meldrum A., Boatner L. A., Ewing R. C. A comparison of radiation effects in crystalline  $\text{ABO}_4$ -type phosphates and silicates. *Miner. Mag.* 2000. Vol. 64, N 2. P. 185–194. DOI: 10.1180/002646100549283
6. Recent progress in actinide phosphates chemistry / Popa K., Wallez G., Bregiroux D., et al. *Plutonium Futures – The Science 2016. A Topical conference on plutonium and actinides, supporting safe and secure plutonium research as part of the global energy mix, 18–22 August 2016, Baden-Baden, Germany*. 2016. P. 271–275.
7. Get'man E. I., Radio S. V. Mixing Energies (Interaction Parameters) and Decomposition Temperatures in Solid Solutions of Monazites of Rare Earth Elements with Structure  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ . *Inorg. Mater.* 2017. Vol. 53, N 7. P. 718–721. DOI: 10.1134/S0020168517070044
8. Becker R. Über den Aufbau binärer Legierungen (On the constitution of binary alloys). *Z. Metallkunde*. 1937. Vol. 29. P. 245–249. (in German)
9. Thermochemistry of  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ -monazites ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}$ ) / Neumeier S., Kegler P., Arinicheva Yu., et al. *J. Chem. Thermodynamics*. 2017. Vol. 105. P. 396–403. DOI: 10.1016/j.jct.2016.11.003
10. Urusov V. S. Energetic theory of miscibility gaps in mineral solid solutions. *Fortschr. Mineral.* 1975. Vol. 52. P. 141–150.
11. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. М: Наука, 1977. 251 с.
12. Урусов В. С., Еремин Н. Н. Кристаллохимия. Краткий курс. Часть 2. Учебное пособие. М.: Изд-во Московского университета, 2005. 125 с.
13. Ni Y., Hughes J. M.; Mariano A.N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *Amer. Mineralogist*. 1995. Vol. 80, N 1–2. P. 21–26. DOI: 10.2138/am-1995-1-203
14. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. Sect. A*. 1976. V. A32. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551
15. Hoppe R. Madelung Constants as a new Guide to the Structural Chemistry of Solids. *Adv. Fluor. Chem.* 1970. Vol. 6. P. 387–438.
16. Бацанов С. С. Концепция электроотрицательности; итоги и перспективы. *Успехи химии*. 1968. Т. 37, № 5. С. 778–815.
17. Xue D., Zuo S., Ratajczak H. Electronegativity and structural characteristics of lanthanides. *Physica B*. 2004. Vol. 352, N 1–4. P. 99–104. DOI: 10.1016/j.physb.2004.06.060
18. Бацанов С. С. Структурная химия. Факты и зависимости. М: Диалог-МГУ, 2000. 292 с.
19. Infrared-to-visible energy upconversion luminescence in orthophosphate  $\text{NdPO}_4$  irradiated with cw 800 nm light / Nicácio D. L., Gouveia E. A., de Araujo M. T., et al. *Annals of Optics (XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada)*. 2003. Vol. 5. P. 438–440.
20. Raman characterization and photoluminescence properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$  phosphor nanorods prepared by microwave-assisted hydrothermal synthesis / Colomer M.T., Bartolomé J., Ortiz A.L., et al. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43, N 14. P. 10840–10847. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.110
21. Solvothermal synthesis and luminescent properties of monodisperse  $\text{LaPO}_4:\text{Ln}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ) particles / Yang P., Quan Z., Li C., et al. *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182, N 5. P. 1045–1054. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.01.024

Рукопис надійшов до редакції 18.06.2017

УДК 54-165; 548.32; 546(185+650)

До питання розрахунку границь заміщень у твердих розчинах монацитів рідкісноземельних елементів складу  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ , де  $\text{Ln} = \text{Pr} - \text{Dy}$

Є. І. Гетьман, Л. Б. Ігнатова, С. В. Радіо

Раніше авторами було запропоновано (Get'man, E. I.; Radio, S. V. *Inorg. Mater.* 2017, DOI: 10.1134/S0020168517070044) спосіб оперативного визначення рівноважних границь розчинності за заданих

температур або температури розпаду для заданих складів із діаграм термодинамічної стабільності (залежності температур розпаду  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  від номеру рідкісноземельного елемента (РЗЕ)). Проте для проміжних складів (за значень  $x$ , що відрізняються від 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5) було дано тільки їх приблизну оцінку, оскільки вона проводилась шляхом інтерполяції в областях нелінійної залежності температури розпаду твердого розчину від складу. В даній роботі ми пропонуємо визначати границі розчинності РЗЕ в  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  тільки за температурою розпаду або температури розпаду тільки за границею розчинності без використання будь-яких інших додаткових даних із графічних взаємозалежностей, що описуються рівнянням Р. Беккера. У роботі проведено аналіз значень параметрів взаємодії ( $Q$ , кДж/моль) для систем  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  та  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$ , що отримані різними авторами за період 2007–2017 рр різними методами (*Ab initio*, Li et al., 2014; Strain energy, Mogilewsky, 2007; Drop calorimetry, Popa et al., 2007; *Ab initio*/strain energy, Kowalski and Li, 2016; Drop solution, Neumeier et al., 2017).

На підставі використання кристалохімічного методу визначення енергії змішування твердих розчинів В. С. Урусова і рівняння для регулярних розчинів Р. Беккера представлено графіки для зручного визначення меж заміщень у твердих розчинах зі структурою монациту  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ , де Ln – рідкісноземельні елементи ряду Pr – Dy. Запропоновані графічні залежності дозволяють визначати межі зміщений за заданими температурами розпаду твердих розчинів або визначати температури розпаду (стабільності) твердих розчинів за заданими межами заміщень без використання будь-яких інших параметрів. Графічні залежності можуть бути корисні як фахівцям, що працюють в області іммобілізації радіоактивних відходів для визначення максимальної кількості поглиначів радіоактивної речовини, який входить до структури, так і в області створення нових люмінесцентних, лазерних та інших матеріалів, що містять невелику кількість активатора.

**Ключові слова:** структура монациту, тверді розчини, фосфати, рідкісноземельні елементи.

---

### The question of calculating the substitution limits in solid solutions of monazites of rare-earth elements with structure $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ , where Ln = Pr – Dy

E. I. Get'man, L. B. Ignatova, S. V. Radio

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

Earlier, the authors proposed (Get'man, E. I.; Radio, S. V. *Inorg. Mater.* 2017, DOI: 10.1134/S0020168517070044) to quickly determine equilibrium solubility limits at given temperatures or measure decay temperatures for specified compositions based on the diagrams of thermodynamic stability (dependences of  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  decay temperatures from rare-earth elements number). However, in case of intermediate compositions (at  $x$  other than 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5), we could find only approximate values, since the measurements were carried out by interpolation in the regions of nonlinear dependence of solid solution temperature from its composition. In the paper, we propose to determine the solubility limits of REE in  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  only based on the decomposition temperature or measure the decomposition temperature only based on solubility limits without using any other additional data from the graphical interdependencies described by the R. Becker equation. We also analyzed the values of interaction parameters ( $Q$ , kJ/mol) in  $\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{PO}_4$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4$  systems, obtained using different methods by different authors during the period of 2007–2017 (*Ab initio*, Li et al., 2014; Strain energy, Mogilewsky, 2007; Drop calorimetry, Popa et al., 2007; *Ab initio*/strain energy, Kowalski and Li, 2016; Drop solution, Neumeier et al., 2017).

V. S. Urusov crystallochemical method for determining solid solution mixing energy and R. Becker equation for regular solutions were used to represent the graphs for quick determination of substitution limits in solid solutions of  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  with monazite structure, where Ln represents rare-earth elements in Pr – Dy series. The proposed graph dependencies make it possible to determine substitution limits for orthophosphates  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$  with monazite structure (Ln = Pr – Dy;  $0.005 < x < 0.99$ ) based on the specified decomposition temperatures of solid solutions or determine the decomposition (stability) temperatures of solid solutions based on the specified substitution limits without any other parameters using. Graph dependencies can be useful both for specialists working in the field of immobilization of radioactive waste to determine the maximum amount of radioactive material absorber contained in the structure, as well as in the field of creating new luminescent, laser and other materials containing a small amount of activator.

**Keywords:** monazite structure, solid solutions, phosphates, rare-earth elements.

#### References

1. Grechanovsky, A. E.; Eremin, N. N.; Urusov, V. S. Radiation resistance of  $\text{LaPO}_4$  (monazite structure) and  $\text{YbPO}_4$  (zircon structure) from data of computer simulation. *Physics of the Solid State*. **2013**, 55 (9), 1929–1935 DOI: 10.1134/s1063783413090138.
2. Boatner, L. A. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **2002**, 48 (1), 87–121 DOI: 10.2138/rmg.2002.48.4.
3. Schlenz, H.; Heuser, J.; Neumann, A.; Schmitz, S.; Bosbach, D. Monazite as a suitable actinide waste form. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. **2013**, 228 (3), 113–123 DOI: 10.1524/zkri.2013.1597.
4. Meldrum, A.; Boatner, L.; Wang, L.; Ewing, R. Ion-beam-induced amorphization of  $\text{LaPO}_4$  and  $\text{ScPO}_4$ . *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. **1997**, 127–128, 160–165 DOI: 10.1016/s0168-583x(96)00873-7.
5. Meldrum, A.; Boatner, L. A.; Ewing, R. C. A comparison of radiation effects in crystalline  $\text{ABO}_4$ -type phosphates and silicates. *Mineralogical Magazine*. **2000**, 64 (2), 185–194 DOI: 10.1180/002646100549283.

6. Popa, K.; Wallez, G.; Bregiroux, D.; Raison, P.; Martel, L.; Arinicheva, Y.; Neumeier, S.; Somers, J.; Konings, R. Recent progress in actinide phosphates chemistry. *Plutonium Futures – The Science 2016, A Topical Conference on Plutonium and Actinides, Supporting Safe and Secure Plutonium Research as Part of the Global Energy Mix, 18–22 August 2016, Baden-Baden, Germany*. **2016**, 271–275.
7. Get'Man, E. I.; Radio, S. V. Mixing energies (interaction parameters) and decomposition temperatures in solid solutions of monazites of rare earth elements with structure  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ . *Inorganic Materials*. **2017**, 53 (7), 718–721 DOI: 10.1134/s0020168517070044.
8. Becker, R. Über den Aufbau binärer Legierungen (On the constitution of binary alloys), *Zeitschrift für Metallkunde*. **1937**, 29, 245–249 (in German)
9. Neumeier, S.; Kegler, P.; Arinicheva, Y.; Shelyug, A.; Kowalski, P. M.; Schreinemachers, C.; Navrotsky, A.; Bosbach, D. Thermochemistry of  $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{PO}_4$ -monazites (Ln = Gd, Eu). *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **2017**, 105, 396–403 DOI: 10.1016/j.jct.2016.11.003.
10. Urusov, V. S. Energetic theory of miscibility gaps in mineral solid solutions. *Fortschritte der Mineralogie*. **1975**, 52, 141–150.
11. Urusov, V. S. *Teoriia izomorfnoi smesimosti* [The Theory of Isomorphous Miscibility]; Moscow: Nauka, 1977. (in Russian)
12. Urusov, V. S.; Eremin, N.N. *Kristalloghimiya. Kratkiy kurs. Chast' 2. Uchebnoye posobiye* [Crystal chemistry. Short course. Part 2. Textbook]; Moscow: Publishing house of Moscow University, 2005. (in Russian)
13. Ni, Y.; Hughes, J. M.; Mariano, A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*. **1995**, 80 (1–2), 21–26 DOI: 10.2138/am-1995-1-203.
14. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. **1976**, 32 (5), 751–767 DOI: 10.1107/s0567739476001551.
15. Hoppe, R. Madelung Constants as a new Guide to the Structural Chemistry of Solids. *Advances in Fluorine Chemistry*. **1970**, 6, 387–438.
16. Batsanov, S. S. The Concept of Electronegativity. Conclusions and Prospects. *Russian Chemical Reviews*. **1968**, 37 (5), 332–351 DOI: 10.1070/rc1968v037n05abeh001639.
17. Xue, D.; Zuo, S.; Ratajczak, H. Electronegativity and structural characteristics of lanthanides. *Physica B: Condensed Matter*. **2004**, 352 (1–4), 99–104 DOI: 10.1016/j.physb.2004.06.060.
18. Batsanov, S. S. *Strukturnaya khimiya. Fakty i zavisimosti* [Structural chemistry. Facts and dependencies]; Moscow: Dialog-MSU, 2000. (in Russian)
19. Nicácio, D. L.; Gouveia, E. A.; de Araujo, M. T.; Guedes, I.; K-Loong, G.; Boatner, L. A. Infrared-to-visible energy upconversion luminescence in orthophosphate  $\text{NdPO}_4$  irradiated with cw 800 nm light. *Annals of Optics (XXVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada)*. **2003**, 5, 438–440.
20. Colomer, M.; Bartolomé, J.; Ortiz, A.; Andrés, A.D. Raman characterization and photoluminescence properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{PO}_4$  phosphor nanorods prepared by microwave-assisted hydrothermal synthesis. *Ceramics International*. **2017**, 43 (14), 10840–10847 DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.110.
21. Yang, P.; Quan, Z.; Li, C.; Hou, Z.; Wang, W.; Lin, J. Solvothermal synthesis and luminescent properties of monodisperse  $\text{LaPO}_4:\text{Ln}$  (Ln=Eu<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>) particles. *Journal of Solid State Chemistry*. **2009**, 182 (5), 1045–1054 DOI: 10.1016/j.jssc.2009.01.024.