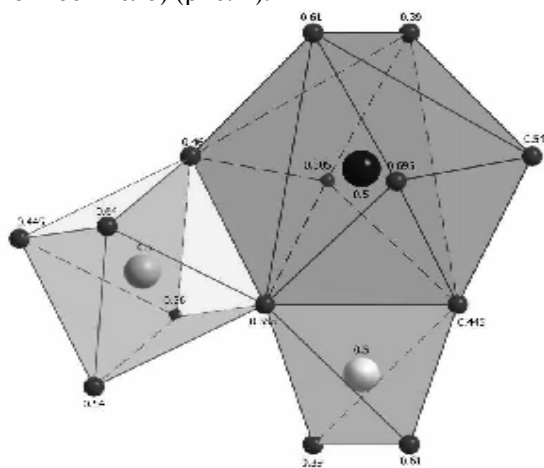


**РАСЧЕТ ГРАНИЦ ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИМОСТИ В  
СИСТЕМЕ  $\text{Ln}_3[\text{M}]_2\text{M}_3\text{O}_{12} - \text{Ln}_3[\text{Sc}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La-Lu, Y}$ ;  $\text{M} = \text{Ga, Al}$ )**

*e-mail: galkuz@orc.ru*

**Keywords:** solid solution with garnet structure, calculation of solidus curve.

Расчет границ изоморфной смесимости, или расчет границ твердых растворов, изовалентных соединений в бинарных системах  $x_1A_pX_q$  –



Наличие в структуре трех катионных неэквивалентных позиций позволяет путем изоморфных замещений получать большое число композиций, обуславливающих многообразие физических, химических и механических свойств. Однако специфика строения данных соединений и их, как правило, неконгруэнтное плавление приводит, в большинстве случаев, к несовпадению составов расплава и кристалла, с одной стороны, и к перераспределению компонентов по кристаллографическим позициям структуры, с другой. Это, естественно, будет оказывать влияние на структурнозависящие свойства. Так, например, возможность использования данных соединений в качестве лазерных матриц требует больших межатомных расстояний между ионами-активаторами (а отсюда, и больших параметров элементарной ячейки), что

$x_2B_pX_q$  основан на определении изменения энергии Гиббса [2]:

$$\Delta G_{\text{смеш}} = \Delta H_{\text{смеш}} - T\Delta S_{\text{смеш}}, \quad (1)$$

где  $\Delta S_{\text{смеш}}$  и  $\Delta H_{\text{смеш}}$  – изменение энтропии и энтальпии смешения, соответственно. От соотношения величин  $\Delta H_{\text{смеш}}$  и  $T\Delta S_{\text{смеш}}$  зависит образование непрерывных (при  $\Delta G_{\text{смеш}} < 0$ ), ограниченных твердых растворов или отсутствие растворимости (при  $\Delta G_{\text{смеш}} > 0$  во всем интервале концентраций).

$$\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{кол}}, \quad (2)$$

где  $\Delta S_{\text{конф}}$  и  $\Delta S_{\text{кол}}$  – конфигурационная и колебательная составляющие энтропии смешения, соответственно.

$$\Delta S_{\text{конф}} = R_{\text{газ}}(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \quad (3)$$

где  $R_{\text{газ}}$  – универсальная газовая постоянная,  $x_i$  – состав твердого раствора:  $x_1 + x_2 = 1$ ;

$$\Delta S_{\text{кол}} = 2.725 x_1 x_2 (\Delta R/R)^2, \quad (4)$$

где  $\Delta R/R$  – размерный параметр, в котором величина  $R$  – рассчитанные

$$R = x_1 r_A + x_2 r_B + r_X, \quad (5)$$

$$\Delta R = r_A - r_B \quad (6)$$

$r_A$  и  $r_B$  – радиусы взаимозамещающих катионов,  $r_X$  – радиус общей структурной единицы  $X$  или экспериментальные

$$R = x_1 R_{A-X} + x_2 R_{B-X}, \quad (7)$$

$$\Delta R = R_{A-X} - R_{B-X} \quad (8)$$

межатомные расстояния.

В ряде случаев размерным параметром может быть величина

$$\Delta a/a \quad (9)$$

$$(a = x_1 a_1 + x_2 a_2, \Delta a = a_1 - a_2) \quad (10)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – параметры элементарной ячейки, соответственно,  $A_pX_q$  и  $B_pX_q$ ).

$$\Delta H_{\text{смеш}} = x_1 x_2 (Z_{A(B)} Z_X m) [289.7 (\Delta \epsilon)^2 / R + c n (\Delta R/R)^2], \quad (11)$$

где  $Z_{A(B)}$  и  $Z_X$  – формальные заряды катиона  $A(B)$  и аниона  $X$ ,  $m = p + q$  – сумма формальных коэффициентов;  $n$  – координационное число катиона  $A(B)$ ;  $\Delta \epsilon$  – разница степеней ионности соединений  $A_pX_q$  и  $B_pX_q$ ;  $c$  – параметр, зависящий от характера химической связи [2].

Абсолютная максимальная температура распада твердых растворов (величина  $T_m$ ) рассчитывается, исходя из теплоты смешения (величина  $Q_{\text{смеш}}$ ) по формуле:

$$T_m = Q_{\text{смеш}} / (2R_{\text{газ}}), \quad (12)$$

где  $Q_{\text{смеш}} = c m n Z_{A(B)} Z_X (\Delta R/R_{\text{min}})^2$ ,  $R_{\text{min}}$  – минимальное рассчитанное или экспериментальное межатомное расстояние, или минимальный параметр элементарной ячейки в системе.

Данный метод расчета границ твердых растворов был разработан, в основном, для бинарных соединений. Возможность оценить теплоты смешения для соединений сложного строения, к которым относится и структура граната, затрудняется определением размерного параметра  $\Delta R/R$ . В частности, в работе [2] приводится расчет пределов изоморфной смеси сложных оксидов, состав которых сводится к «псевдобинарным» соединениям. В

этом случае общая структурная единица, которая без изменения переходит из одного соединения в другое, заменяется «псевдоатомом» –  $\Psi$ , описываемым сферой определенного радиуса и формального заряда ( $\Phi Z$ ). Например, в системе  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$  твердые растворы  $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{CO}_3$  со структурой типа  $\text{CaCO}_3$  могут быть описаны в виде  $(\text{Ca}_{1-y}\text{Mg}_y)^{2+}\Psi^{2-}$  [2], в системе  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  твердые растворы  $[\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}]^{2+}(\text{Mg}^{2+})(\text{SiO}_4)^{4-}$  со структурой типа  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (оливин) как  $(\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x})^{2+}(\text{Mg}^{2+})\Psi^{4-}$  [2], в системе  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20} - \text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$  со структурой силленита –  $(\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x})^{4+}(\text{Bi}_3\text{O}_5)_4^{1-} \equiv (\text{Mn}_x\text{Si}_{1-x})^{4+}\Psi_4^{1-}$  [4].

Подобный подход неприменим для соединений со структурой граната из-за отсутствия в ней тривиальной структурной единицы. Для оценки величины  $y_{\text{max}}$ , т.е. предельного содержания атомов Sc в твердом растворе  $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{M}_{1-y}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  системы  $y\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{M}_3\text{O}_{12} - (1-y)\text{Ln}_3\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  до начала перераспределения его по двум неэквивалентным позициям структуры, мы перешли от состава  $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{M}_{1-y}]_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  к составу  $(\text{Sc}_y\text{M}_{1-y})_2^{3+}\Psi_3^{2-} (\Psi^{2-} = (\text{LnMO}_4) - \text{«псевдоанион»}$ , рис. 2), для которого  $m=5$ ,  $n=6$ ,  $Z_{(\text{Sc},\text{M})}=3$ ,  $Z_\Psi = 2$  (см. формулу (11) и пояснения к ней).

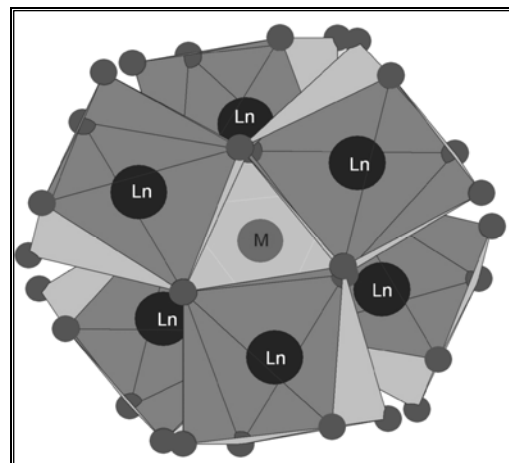


Рис. 2. Общая структурная единица  $\Psi^{2-} = (\text{LnMO}_4)^{2-}$ .

Отсюда, согласно (6), величина  $\Delta R = r_{\text{Sc}}^{\text{VI}} - r_{\text{M}}^{\text{VI}}$  ( $r_{\text{Sc}}^{\text{VI}}$  и  $r_{\text{M}}^{\text{VI}}$  – ионные радиусы катионов Sc и M для координационного числа 6 [5]) и формула (5) принимает вид:

$$R = y (r_{\text{Sc}}^{\text{VI}} + R'_{\text{Ln-O}}) + (1-y) (r_{\text{M}}^{\text{VI}} + R''_{\text{Ln-O}}), \quad (13)$$

где  $R'_{\text{Ln-O}}$  и  $R''_{\text{Ln-O}}$  – теоретические межатомные расстояния между Ln и O для  $\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$ , соответственно.

Для определения значения параметра  $c$  необходимо знание степени ионности (величина  $\epsilon$ ) соединений, по которой можно оценить величину  $c$ , пользуясь известной зависимостью  $c=f(\epsilon)$  [2, 3] для бинарных соединений.

Величина  $\epsilon_i$  была рассчитана отдельно для каждой связи Ln-O, Sc-O, M-O по формуле [3]:

$$\epsilon_{\text{Ln(Sc,M)-O}} = \Delta \chi^2 / (I_{\text{O}}^{\text{V}} - F_{\text{O}}^{\text{V}} + I_{\text{Ln(Sc,M)}}^{\text{V}} - F_{\text{Ln(Sc,M)}}^{\text{V}}) \quad (14)$$

где  $\Delta \chi$  – разность электроотрицательностей катионов Ln (Sc, M) и O [5];  $I_i^{\text{V}}$  – потенциал

ионизации кислорода (О) и катионов Ln (Sc, М) [6],  $F_i^V$  – сродство к электрону кислорода (О) и катионов Ln (Sc, М) [6].

Затем величина  $\varepsilon$  была рассчитана как среднеарифметическая (с учетом формульных коэффициентов) (табл):

Таблица. Рассчитанные величины степени ионности ( $\varepsilon$ ) и  $\Delta\varepsilon$  для соединений  $\text{Ln}_3\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_{12}$  (М = Sc, Ga, Al).

| Характеристика      | $\text{Ln}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Ln}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ | $\text{Ln}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ |
|---------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $\varepsilon$       | 46                                               | 50                                               | 47                                               | 51                                               |
| $\Delta\varepsilon$ | 4                                                |                                                  | 4                                                |                                                  |

Расчет величины  $T_M$  приводит к реальным значениям при  $R_{\min} = R''_{\text{Ln-O}}$  ( $R'_{\text{Ln-O}} > R''_{\text{Ln-O}}$ ), соответственно, для  $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{2-y}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$  (все обозначения величин даны в пояснении к формулам (11) и (12)). В частности, для системы  $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  величина  $T_{\text{кр}} = 2475\text{ К}$  при  $\Delta R = 0.13 \text{ \AA}$  и  $R_{\text{Ln-M}} = 3.518 \text{ \AA}$ . Заметим, что используя в качестве геометрического фактора параметры элементарной ячейки (формула (9)), мы получаем нереально низкие значения величин (в частности,  $T_M \sim 465 \text{ К}$  для  $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ ), невозможные для рассматриваемых нами систем.

Далее по формулам (1) – (12) рассчитываем  $\Delta H_{\text{смеш}}$  и пределы изоморфизма при разных температурах.

Интересно, что параметр  $m$  для редкоземельных скандий – галлиевых гранатов равен 5 (псевдобинарное соединение вида  $[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2^{3+}\Psi_3^{2-}$ ), а в случае с редкоземельными скандий – алюминиевыми гранатами хорошая сходимость эксперимента с расчетом наблюдалось при  $m = 2.5$  (псевдобинарное соединение  $[\text{Sc}_y\text{Al}_{1-y}]_2^{3+}\Psi_{1.5}^{2-}$ ). Аналогично, в системе твердых растворов  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  параметр  $m$  рассчитывался как для системы  $\text{FeO}_{1.5} - \text{AlO}_{1.5}$  [2]. Уменьшение параметра  $m$  в два раза было использовано в работе [2] с целью искусственного уменьшения теплоты

$$\varepsilon = (3\varepsilon_{\text{Ln-O}} + 2\varepsilon_{(\text{Sc,M})-\text{O}} + 3\varepsilon_{\text{M-O}})/8, \quad (15)$$

Рассчитанные по формуле (14) степени ионности  $\varepsilon$  хорошо согласуются с расчетами по другим формулам (см. напр. [2, 3] и с экспериментальными данными ( $\sim 44\%$ ), причем при значениях  $\varepsilon = 46 - 51\%$  величина  $c = 104.8 \text{ кДж/моль}$ , согласно [2].

смешения, что и в нашем случае.

На рис. 3 – 5 представлены кривые солидуса для твердых растворов

$\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (рис. 3),

$\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{2-y}]\text{Al}_3\text{O}_{12}$  (рис. 4),

$\text{Y}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (рис. 5).

Для твердых растворов  $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (рис. 3) и  $\text{Gd}_3[\text{Sc}_y\text{Al}_{1-y}]_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$  (рис. 4) экспериментальные и теоретические данные хорошо согласуются друг с другом, чего нельзя сказать о системе  $\text{Y}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  (рис. 5). Это может быть обусловлено возможным вхождением атомов Sc в додекаэдрическую позицию и упорядочением атомов Sc и Y в этой позиции, как найдено для  $\{\text{Y}_{2.93}\text{Sc}_{0.07}\}[\text{Sc}_{1.36}\text{Ga}_{0.64}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  [7] (подобной причиной было объяснено несоответствие теории и эксперимента для системы  $\text{MgCO}_3 - \text{CaCO}_3$  [2]). Частичное вхождение атомов Sc в позицию Ln с последующим упорядочением будет зависеть от разницы их размеров: чем она меньше, тем более вероятен этот процесс. Отсюда твердые растворы  $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{1-y}]_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  можно разделить на две подгруппы: с Ln = La – Gd и с Ln = Tb – Lu, Y, для которых зависимость пределов смешимости от радиуса Ln в додекаэдрической позиции структуры ( $r_{\text{Ln}}$ ) будет соответственно  $y_{\max} = 0.252r_{\text{Ln}} + 1.497$  (16) и  $y_{\max} = 0.252r_{\text{Ln}} + 1.108$  (17) (рис. 6).

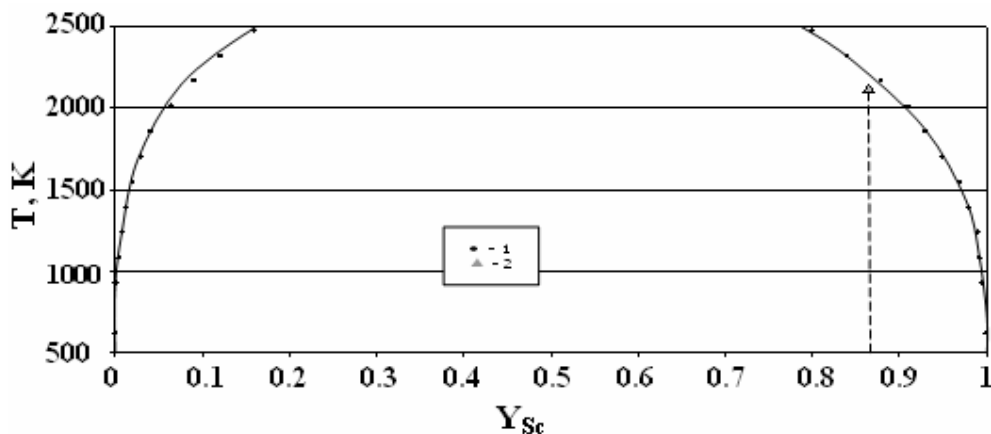


Рис. 3. Рассчитанная кривая солидуса в системе  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} - \text{Gd}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ : 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

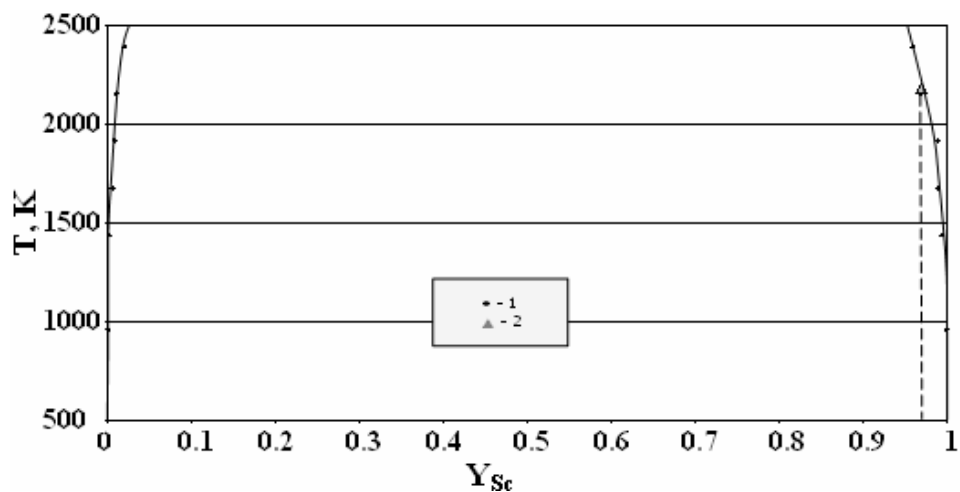


Рис. 4. Рассчитанная кривая солидуса в системе  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12} - \text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ :  
1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

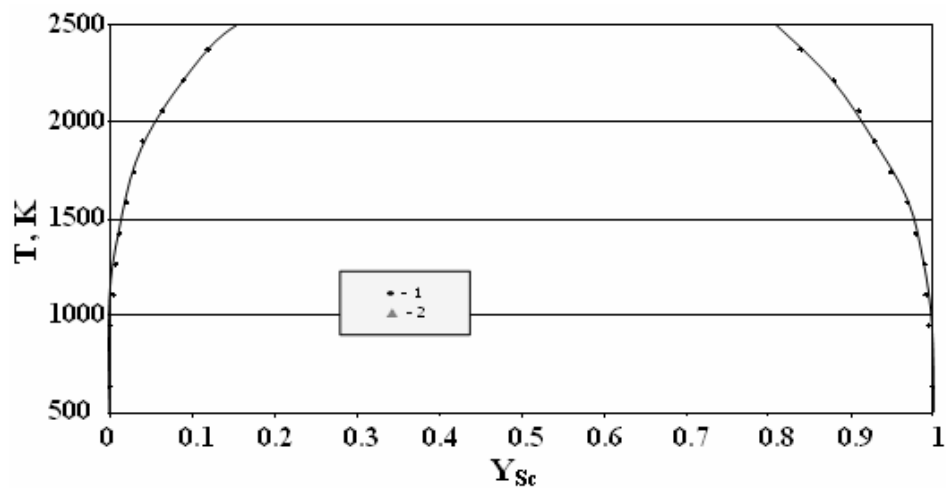


Рис. 5. Рассчитанная кривая солидуса в системе  $\text{Y}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12} - \text{Y}_3\text{Ga}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ :  
1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

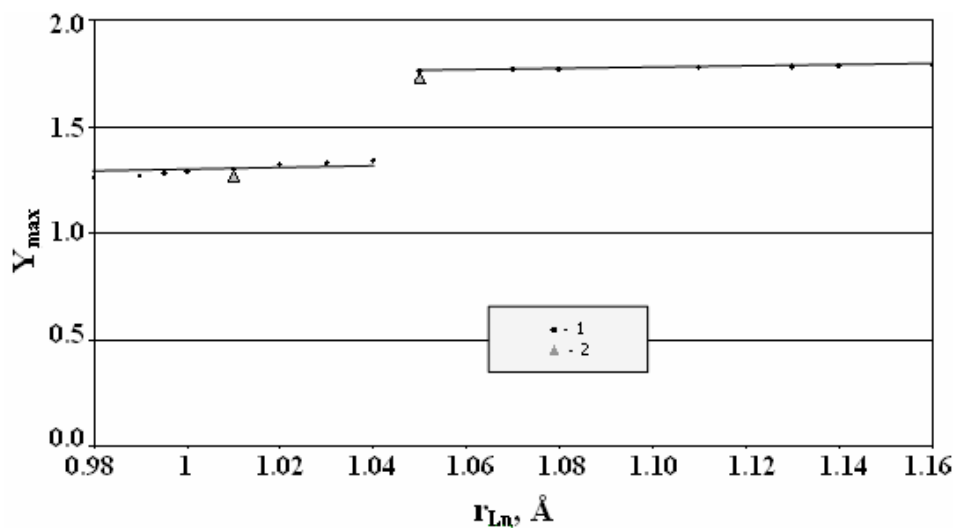


Рис. 6. Зависимость величины  $y_{\max}$  от радиуса редкоземельного элемента ( $r_{\text{Ln}}$ ) твердых растворов  $\text{Ln}_3[\text{Sc}_y\text{Ga}_{2-y}]\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ : 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

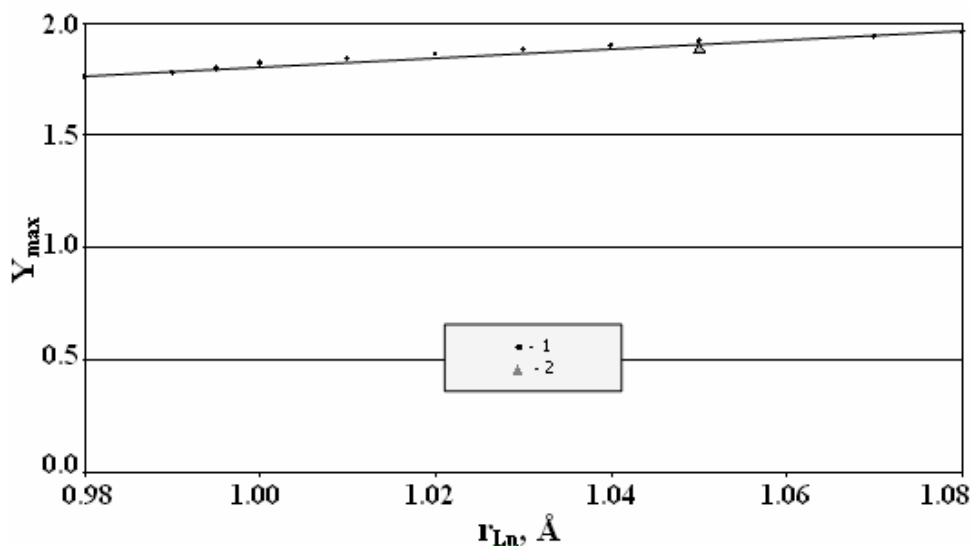


Рис. 7. Зависимость величины  $y_{max}$  от радиуса редкоземельного элемента ( $r_{Ln}$ ) твердых растворов  $Ln_3[Sc_yAl_{1-y}]_2Al_3O_{12}$ : 1 – теоретический расчет, 2 – экспериментальные данные.

Зависимость  $y=f(r_{Ln})$  для систем:

$Ln_3[Sc_yAl_{1-y}]_2Al_3O_{12}$  ( $Ln = Sm - Lu, Y$ )

выражается уравнением:  $y_{max} = 1.983r_{Ln} - 0.171$  (18) (рис. 7).

Хорошее согласие теории с экспериментом является подтверждением работоспособности

выбранной модели расчета. Таким образом, рассчитанные пределы изоморфной смесимости компонентов в октаэдрической позиции системы  $Ln_3[Sc_yM_{1-y}]_2M_3O_{12}$  ( $M = Al, Ga$ ) для всего ряда  $Ln$  позволяют направленно получать твердые растворы конкретного состава.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузьмичева, Г. М. Устойчивость кристаллических структур и свойства соединений 4f-элементов с элементами VIa-подгруппы : дис. . . докт. хим. наук : 02.00.04 : защищена 22.06.92 / Кузьмичева Галина Михайловна. – М., 1992. – 602 с.
2. Урусов, В. С. Теория изоморфной смесимости / В. С. Урусов. – М., Наука, 1977. – 251 с.
3. Урусов, В. С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М., Наука, 1978. – 258 с.
4. Кристаллы  $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$  со структурой силленита. Синтез, строение, свойства / Ю. Ф. Каргин [и др.] – М., ИОНХ РАН, 2004. – 238 с.;
5. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // Acta crystallogr. – 1976. – Vol. 32A, № 6. – P. 751–767.
6. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб. : Специальная литература, 1998. – 232 с.
7. Рентгенографическое изучение иттрий – скандий – галлиевых гранатов / Г. М. Кузьмичева [и др.] // Журн. неорганической химии. – 1989. – Т 34, № 6. – С. 1406–1410.