

УДК 541.123.3

О. В. ЧудіновичІнститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна
E-mail: chudinovich_olia@ukr.net**ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТРІЮ ТА ІТЕРБІЮ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1100 °С**

Вперше досліджено фазові рівноваги в потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С у всьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурі 1100 °С. За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та упорядкованої фази типу перовскиту. Кристалооптичні характеристики отриманих фаз визначали під поляризованими мікроскопами «МН-8» і Leica. Показники заломлення вимірювали за допомогою імерсійних рідин (розчин трибромиду арсену в метиленовому йодиді або сплавах сірки з селеном) з точністю 0,02. Визначено межі взаємної розчинності та концентраційні залежності параметрів решітки для всіх фаз. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С характеризуються наявністю однієї трифазної ($B + C + R$), чотирьох однофазних ($A\text{-La}_2\text{O}_3$, $B\text{-La}_2\text{O}_3$, R , $C\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Yb_2O_3)) і двофазних ($A + B$, $B + R$, $C + R$, $B + C$) областей. Утворення твердих розчинів відбувається за механізмом ізовалентного заміщення, а стійкість упорядкованих фаз і твердих розчинів визначається розмірним фактором: великі іони Nd^{3+} заміщують La^{3+} , менші іони РЗЕ церієвого ряду Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} заміщують Y^{3+} і La^{3+} , тоді як іони РЗЕ ітрієвого ряду заміщують виключно Y^{3+} . Упорядкована R-фаза в потрійній системі існує в більш широкому діапазоні концентрацій, ніж у подвійній системі.

Ключові слова: фазові рівноваги, оксид лантану, ітрію, ітербію.

Люмінесцентні нанокристали й наноструктуровані композиційні матеріали є одним з перспективних класів матеріалів із унікальними властивостями – як із теоретичної, так і з практичної точки зору. Перехід від об'ємних до нанодисперсних люмінесцентних і сцинтиляційних матеріалів відкриває нові можливості для їх застосування (зокрема як люмінесцентних зондів у живих клітинах) і дає змогу варіювати їх оптичні властивості в широкому діапазоні. Діаграми стану на основі рідкісноземельних оксидів представляють інтерес для отримання перспективних керамічних матеріалів функціонального призначення [1-9]. Дані про термодинамічну стабільність твердих розчинів на основі LaY(Yb)O_3 (R), $C\text{-Y}_2\text{O}_3$ у літературі відсутні, що обумовлює необхідність дослідження фазових рівноваг у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$.

Обмежуючі подвійні системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ вивчені у широкому інтервалі температур (1300-2400 °С) і концентрацій достатньо добре, відомості про фазові рівноваги у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ було уточнено [10, 11].

Дані про фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, і її практичне використання наведено в [12, 13-23]. Дана система характеризується перитектичним перетворенням при 2310 °С, ~ 83% мол. Y_2O_3 і мінімумом при 2215 °С, 30% мол. Y_2O_3 [14-15, 18]. У системі утворюються широкі області твердих розчинів на основі

різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Протяжність областей твердих розчинів збільшується з підвищенням температури. В А – формі La_2O_3 розчиняється 30% мол. Y_2O_3 при 1640 °С. Розчинність La_2O_3 в С – модифікації оксиду ітрію в інтервалі температур 1350–1900 °С змінюється незначно і при 1900 °С становить 15% мол.) La_2O_3 . Показник заломлення змінюється від $n=1,910$ до $n = 1,923$.

У системі утворюється сполука LaYO_3 (R), кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічними спотвореннями. Періоди кристалічної решітки впорядкованої фази LaYO_3 рівні: $a = 0,5883$, $b = 0,6093$, $c = 0,8501$ нм. Кристалооптичні характеристики LaYO_3 : безбарвні анізотропні кристали, двоосні, негативні, $2\nu \approx 90^\circ$, $n_p = 1,98$; $n_g = 2,03$. R – фаза характеризується вузькою областю гомогенності (48–53% мол. Y_2O_3 при 1350 °С). Максимальна температура існування впорядкованої фази LaYO_3 в подвійній системі – 1585 °С. Вище зазначеної температури утворюється фаза змінного складу з моноклінної структурою В – типу оксидів РЗЕ.

Фазові співвідношення і структура фаз, що утворюються в системі La_2O_3 – Yb_2O_3 вивчено в [10, 11, 24–28]. За допомогою рентгенівських досліджень зразків в інтервалі температур 1650–2000 °С виявлено, що в системі утворюється впорядкована фаза типу перовскиту LaYbO_3 (R) з областю гомогенності, протяжність якої при температурі 1650 °С становить 38–55% мол. Yb_2O_3 [24]. Періоди кристалічної решітки впорядкованої фази LaYbO_3 рівні: $a = 0,601$, $b = 0,581$, $c = 0,839$ нм, $Z = 4$ [25].

Згідно з даними [27] область гомогенності R – фази становить 47–62 % мол. Yb_2O_3 при 1400 °С і 45–63 % мол. Yb_2O_3 при 1800 °С, 48–56 % мол. Yb_2O_3 при 1100 і 1500 °С [10, 11]. Передбачається, що фаза типу перовскиту має вузьку область гомогенності. Максимальна температура існування фази LaYbO_3 – 2040 °С. Вище зазначеної температури утворюються тверді розчини на основі кубічної модифікації Х – Yb_2O_3 [27]. Розчинність La_2O_3 в С – модифікації Yb_2O_3 становить ~ 2 % мол. при 1100 (13301 год) і 1500 °С (50 год) [10, 11]. Розчинність Yb_2O_3 в гексагональної А – модифікації La_2O_3 становить 4 і ~ 9 % мол. Yb_2O_3 при 1100 і 1500 °С, відповідно [10, 11].

Діаграма стану системи Yb_2O_3 – Y_2O_3 характеризується утворенням неперервних рядів твердих розчинів на основі Н – та С – модифікацій оксидів РЗЕ [29–30].

В даній роботі вперше досліджено взаємодію оксидів ітрію, лантану та ітербію при температурі 1100 °С у всьому інтервалі концентрацій.

Для дослідження були приготовлені зразки, складі яких лежать на трьох променах: Y_2O_3 – (50 % мол. La_2O_3 –50 % мол. Yb_2O_3), Yb_2O_3 – (50 % мол. La_2O_3 –50 % мол. Y_2O_3), La_2O_3 – (50 % мол. Y_2O_3 –50 % мол. Yb_2O_3).

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваній системі як вихідні речовини використовували La_2O_3 марки ЛаО–1, Y_2O_3 марки ИТо1, Yb_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 % та азотну кислоту марки “ЧДА”. Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °С протягом 2 годин. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у печі з нагрівачами Н23У5Т

(фехраль) при 1100 °С протягом 13500 год на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3 град/хв. Випал зразків був неперервним. Охолодження проводили разом з пічкою. Фазовий склад зразків досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА).

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK_α – випромінювання). Крок сканування складав 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Періоди кристалічних ґраток розраховано по методу найменших квадратів, використовуючи програму LATGIC з похибкою не нижче 0.0001 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1985). Склад зразків контролювали за допомогою спектрального та хімічного аналізів вибірково.

На основі отриманих результатів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С (рис. 1).

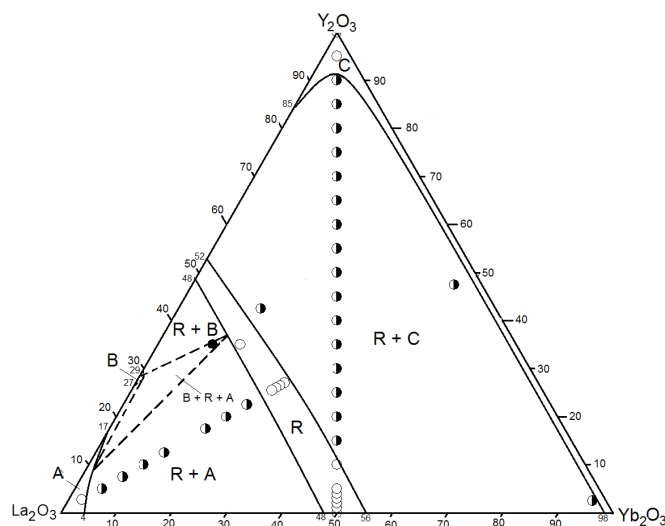


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С: ○ — однофазні, ◐ — двофазні, ● — трьохфазні зразки

Fig. 1. Isothermal section of the phase diagram of the system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ at 1100°C: ○ – single-phase, ◐ – two-phase, ● – three-phase samples

У потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем. Встановлено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (C) модифікації Y_2O_3 і Yb_2O_3 , гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікації La_2O_3 та впорядкована фаза типу перовскиту LaYbO_3 і LaYbO_3 (R).

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків після випалу при 1100 °С, періоди кристалічних ґраток фаз, які знаходяться в рівновазі при даній температурі, приведено у таблиці.

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованих фаз типу перовскиту. Область гомогенності R – фази проходить відповідно до границь у обмежуючих подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (48–52 мол. % Y_2O_3) і $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (48–56 мол. % Yb_2O_3). Дифрактограми зразків, які характеризують фазові поля присутні в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С, представлено на рис. 2. З рисунка видно, що зі збільшенням вмісту оксиду ітрію у зразках цього перерізу кількість фази С-типу зростає. Параметри елементарної комірки R-фази у зразках перерізу Y_2O_3 –(50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Yb_2O_3) змінюються від $a = 0,6027$ нм, $b = 0,5842$ нм, $c = 0,8406$ нм для однофазного зразка (R) складу 45 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Y_2O_3 –10 мол. % Yb_2O_3 до $a = 0,6040$ нм, $b = 0,5832$ нм, $c = 0,8407$ нм для складу 42,5 мол. % La_2O_3 –42,5 мол. % Y_2O_3 –20 мол. % Yb_2O_3 . Гранична розчинність оксиду ітербію в R-фазі становить ~11 мол. % у перерізі Y_2O_3 –(50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Yb_2O_3) (рис. 3). Додавання іона ітербію Yb^{3+} (0,086 нм) приводить до заміщення ним іона ітрію Y^{3+} у вузлі В та підвищення стабільності R – фази (збільшення температури перетворення).

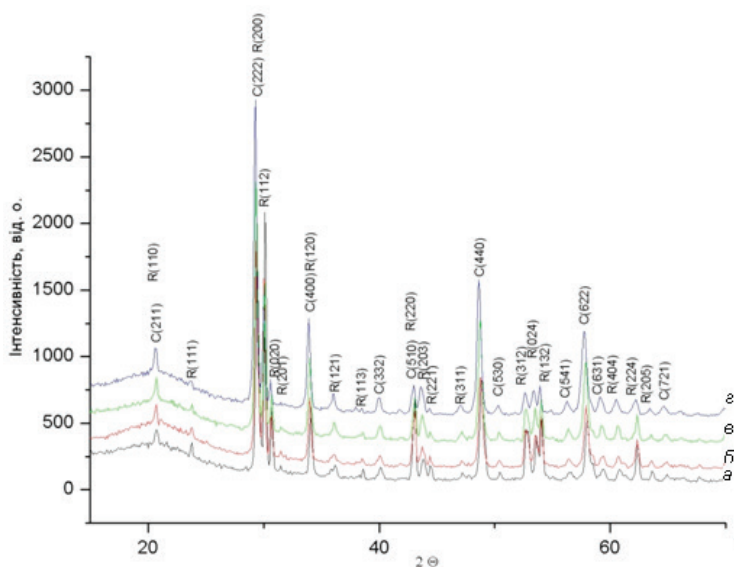


Рис. 2. Дифрактограми зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ після випалу при 1100 °С:
 а – 27,5 % мол. La_2O_3 –45 % мол. Y_2O_3 –27,5 % мол. Yb_2O_3 (C + R); б – 25 % мол. La_2O_3 –
 50 % мол. Y_2O_3 –25 % мол. Yb_2O_3 (C + R); в – 22,5 % мол. La_2O_3 – 55 % мол. Y_2O_3 – 22,5 % мол.
 Yb_2O_3 (C + R); з – 15 % мол. La_2O_3 – 70 % мол. Y_2O_3 – 15 % мол. Yb_2O_3 (C + R).

Fig. 2. XRD patterns of the samples for $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ system heat-treated at 1100°C: а – 27,5 %
 mol. La_2O_3 –45 % mol. Y_2O_3 –27,5 % mol. Yb_2O_3 (C + R); б – 25 % mol. La_2O_3 –50 % mol. Y_2O_3 –
 25 % mol. Yb_2O_3 (C + R); в – 22,5 % mol. La_2O_3 – 55 % mol. Y_2O_3 – 22,5 % mol. Yb_2O_3 (C + R);
 з – 15 % mol. La_2O_3 – 70 % mol. Y_2O_3 – 15 % mol. Yb_2O_3 (C + R).

Таблиця

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків після випалу
при 1100 °С, періоди кристалічних ґраток фаз

Table

Phase and chemical composition and lattice parameters of the phase
in the system, annealed at 1100°C

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм			
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃		R			<C>
				a	b	c	a
1	2	3	4	5	6	7	8
Переріз Y ₂ O ₃ – (50 мол. % La ₂ O ₃ –50 мол. % Yb ₂ O ₃)							
0	50	50	R	0,6013	0,5836	0,8382	—
1	49,5	49,5	R	0,6018	0,5832	0,8292	—
2	49	49	R	0,6014	0,5838	0,8385	—
3	48,5	48,5	R	0,6022	0,5835	0,8401	—
4	48	48	R	0,6024	0,5840	0,8367	—
5	47,5	47,5	R	0,6026	0,5840	0,8492	—
10	45	45	R	0,6027	0,5842	0,8406	—
15	42,5	42,5	R + <C> сл.	0,6040	0,5832	0,8407	
20	40	40	R + <C> сл.	0,6040	0,5840	0,8417	
25	37,5	37,5	R + <C>				
30	35	35	R + <C>	0,6052	0,5852	0,8424	
35	32,5	32,5	R + <C>	0,6073	0,5850	0,8429	
40	30	30	R + <C>	0,6142	0,5833	0,8420	
45	27,5	27,5	R + <C>	0,6149	0,5833	0,8424	
50	25	25	R + <C>	0,6186	0,5840	0,8425	1,0568
55	22,5	22,5	R + <C>	0,6130	0,5859	0,8434	1,0573
60	20	20	R + <C>	0,6114	0,5844	0,8431	1,0552
65	17,5	17,5	R + <C>	0,6084	0,5850	0,8441	1,0568
70	15	15	R + <C>				1,0599
75	12,5	12,5	Rсл. + <C>	—	—	—	1,0613
80	10	10	Rсл. + <C>	—	—	—	1,0597
85	7,5	7,5	<C>	—	—	—	1,0581
90	5	5	<C>	—	—	—	1,0588

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
95	2,5	2,5	<C>	—	—	—	1,0582
100	0	0	<C>	—	—	—	1,0604
Переріз Yb ₂ O ₃ – (50 % мол. La ₂ O ₃ –50 % мол. Y ₂ O ₃)							
42,5	42,5	15	R + <C>	0,6080	0,5890	0,8443	1,0601
2,5	2,5	95	R + <C>	0,6104	0,5804	0,8498	1,0601
Переріз La ₂ O ₃ – (50 мол. % Y ₂ O ₃ – 50 мол. % Yb ₂ O ₃)							
50	0	50	<C>				1,0512
47,5	5	47,5	<C>	—	—	—	1,0523
27,5	45	27,5	R	0,6056	0,5814	0,8453	
27	46	27	R	0,6061	0,5864	0,8432	—
26,5	47	26,5	R	0,6053	0,5812	0,8452	—
26	48	26	R	0,6048	0,5875	0,8432	—
25,5	49	25,5	R	0,6051	0,5810	0,8463	—
25	50	25	R + <A>сл	0,6051	0,5929	0,8408	—
22,5	55	22,5	R + <A>(a=0,6528, c=0,3793)	0,6054	0,5891	0,8424	
20	60	20	R + <A>(a=0,6515, c=0,3822)	0,6063	0,5814	0,8450	
17,5	65	17,5	R + <A>(a=0,6513, c=0,3823)	0,6058	0,5928	0,8409	
12,5	75	12,5	R + <A>(a=0,6547, c=0,3830)	0,6075	0,5847	0,8445	
10	80	10	R + <A>(a=0,6515, c=0,3835)	0,6063	0,5870	0,8426	
7,5	85	7,5	R + <A>(a=0,6516, c=0,3839)	0,6065	0,5876	0,8421	
5	90	5	R + <A>(a=0,6507, c=0,3836)	0,6082	0,5708	0,8489	
35	55	10	R + <A>сл+ B	0,6064	0,5908	0,8450	
35	50	15	R	0,6065	0,5903	0,8446	

* При заданих умовах (Т = 1100 °С, 13500 год, на повітрі) гексагональна модифікація А-La₂O₃ в зазначених складах не гартується, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації А-La(OH)₃. Позначення фаз: <А> – тверді розчини на основі гексагональної модифікації La₂O₃; <С> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Y₂O₃; <В> – тверді розчини на основі моноклінної модифікації La₂O₃, R – упорядкована фаза LaYO₃(LaYbO₃), типу перовскиту; сл. – сліди фази.

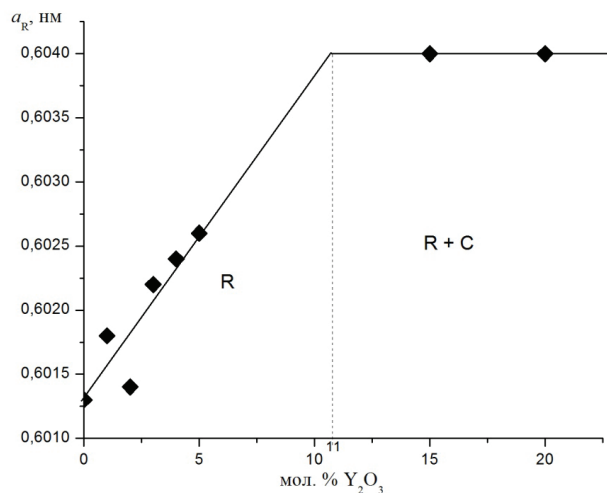


Рис. 3. Концентраційна залежність періодів a кристалічних решіток твердих розчинів на основі R – фази за перерізом Y_2O_3 – (50 % мол. La_2O_3 – 50 % мол. Yb_2O_3) у системі La_2O_3 – Y_2O_3 – Yb_2O_3 після випалу зразків при 1100 °C

Fig. 3. Concentration dependence of the periods of a crystalline lattice of solid solutions based on the R-phase on the cross section Y_2O_3 – (50 % mol. % La_2O_3 – 50 % mol. Yb_2O_3) in the La_2O_3 – Y_2O_3 – Yb_2O_3 system at 1100 °C

Внаслідок термодинамічної стабільності впорядкованої R-фази в системі La_2O_3 – Y_2O_3 – Yb_2O_3 утворюється одна трифазна область (B + C + R).

Оксиди ітрію та ітербію утворюють неперервний ряд твердих розчинів на основі C-форми оксидів РЗЕ. Область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації оксидів ітрію та ітербію простягається вздовж сторони концентраційного трикутника Y_2O_3 – Yb_2O_3 . Границі області гомогенності C-фази проходять відповідно до координат у обмежуючих подвійних системах La_2O_3 – Y_2O_3 (85–100 мол. % Y_2O_3), La_2O_3 – Yb_2O_3 (98–100 мол. % Yb_2O_3) і Y_2O_3 – Yb_2O_3 (0–100 мол. % Yb_2O_3). Такий напрямок області гомогенності C-фази свідчить проте, що переважає заміщення іонів Y^{3+} на Yb^{3+} , і навпаки.

Область гомогенності твердого розчину на основі гексагональної (A) модифікації оксиду лантану має невелику протяжність. Межа цієї області гомогенності увігнута в напрямку зменшення вмісту оксиду ітербію і проходить відповідно до границь в обмежуючих подвійних системах La_2O_3 – Y_2O_3 (0–17 мол. % Y_2O_3) і La_2O_3 – Yb_2O_3 (0–4 мол. % Yb_2O_3).

Варто відзначити, що оксид лантану на повітрі гідратується і замість гексагональної фази La_2O_3 у зразках, які містять 100–55% мол. La_2O_3 при 1100 °C спостерігали утворення гексагональної модифікації гідроксиду лантану.

Область гомогенності твердого розчину на основі моноклінної (B) модифікації оксиду лантану має невелику протяжність. На ізотермічному перерізі її показано пунктиром.

Таким чином, вивчено фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів різної протяжності, а також впорядкованої фази типу перовскиту LaYO_3 і LaYbO_3 (R). Найбільшу протяжність мають області гомогенності неперервних твердих розчинів на основі кубічної (C) модифікацій оксидів РЗЕ та R – фаза. Упорядкована R – фаза в потрійній системі існує в більш широкому інтервалі концентрацій, ніж у подвійній системі. Ізотермічний переріз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С характеризується наявністю однієї трифазної (A + B + R), чотирьох однофазних (A– La_2O_3 , B– La_2O_3 , R, C– Y_2O_3 (Yb_2O_3)) і двофазних (A + B, B + R, C + R, A + R) областей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E.B., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Prog. Solid State Chem. – 2013. – Vol. 41, N 1-2. – P. 20–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
2. Sanghera J., Bayya S., Villalobos G., Kim W., Frantz J., Shaw B., Sadowski B., Miklos R., Baker C., Hunt M., Aggarwal I., Kung F. Transparent ceramics for high-energy laser systems // Opt. Mater. – 2011. – Vol. 33. – P. 511–518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.038>.
3. Boniecki M., Librant Z., Wajler A., Wesolowski W., Weglarz H. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature // Ceram. Int. – 2012. – Vol. 38, N 6. – P. 4517–4524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.028>.
4. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. – М: Энергия, 1980. – 96 с.
5. Prasad N.S., Trivedi S., Susan K., Wang Ch.-Ch., Kim J.-S., Hommerich U., Shukla V., Sadangi R. Development of ceramic solid-state laser host materials // Proceedings of the SPIE. – 2009. – Vol. 7193. – ID. 71931X <http://dx.doi.org/10.1117/12.813785>
6. Chen S., Wu Y. New opportunities for transparent ceramics // Am. Ceram. Soc. Bull. – 2013. – Vol. 92, N 2. – P. 32-37.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ crystal // Solid State Comm. – 2004. – Vol. 132, N 8. – P. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.010>
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. Crystal growth and spectral properties of $\text{Pr}^{3+}:\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ // Mater. Res. Bull. – 2007. – Vol. 42, N 3. – P. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 —A reinvestigation of luminescence of d10 metal ions // Mater. Res. Bull. – 2006. – Vol. 41, N 4. – P. 724–731. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.010>
10. Чудинович О.В., Андриєвська Е.Р., Богатырева Ж.Д., Спасенова Л.Н. Взаимодействие оксидов лантана и иттербия при температуре 1500 °С // Современные проблемы физического материаловедения. – 2014. – № 23. – С. 12–23.
11. Андриєвська О.Р., Корнієнко О.А., Чудинович О.В., Урбанович В.С. Взаємодія оксидів лантану та ітербію при температурі 1600 °С // Анотований збірник проектів спільного конкурсу ДФФД-БРФФД. – 2018. – С. 88-93.
12. Хироюки И., Набору И., Хиросу Т., Кацумори Т., Сюндзю С., Йосио С. Материал для уплотнения между керамическими изделиями, керамикой и металлом // Заявка № 58- 41766 (Яп.). 1981.
13. Yoshimura M., Rong X.-Zh. Various solid solutions in the systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature // J. Mater. Sci. Lett. – 1997. – Vol. 16. – P. 1961–1963. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>.
14. Андриєвська Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов: Монография. – К. : Наук. думка, 2010. – 470 с.
15. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // J. Eur. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 28, N 12. – P. 2363–2388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
16. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide) // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17, N 1-2. – P. 172–182. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8).

17. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute température des systèmes formés par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues à la température ambiante // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17, N 4. – P. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
18. Лопато Л.М., Нигманов Б.С., Шевченко А.В., Зайцева З.А. Взаимодействие оксида лантана с оксидом иттрия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22, № 5. – С. 771–774.
19. Berndt V. New ABO_3 interlanthanide perovskite compounds / V. Berndt, D. Maier, C. Keller // J. Solid State Chem. – 1975. – Vol. 13, N 1–2. – P. 131–135. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90090-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0)
20. Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T. Phase diagram of the system La_2O_3 - Y_2O_3 at high temperatures // J. Ceram. Soc. Japan. – 1976. – Vol. 84, N 7. – P. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342
21. Coutures J., Foex M. Etude a haute temperature du diagrama d'equilibre du systeme forme par le sesquioxide d'yttrium // J. Solid State Chem. – 1974. – Vol. 11, N 4. – P. 294–300. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(74\)80034-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(74)80034-4).
22. Wei George C, Emma T., William H. Rhodes. Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 - La_2O_3 alloys // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – Vol. 71, N 10. – P. 820–825. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07529.x>.
23. Rhodes W.H. Controlled transient solid second phase sintering of yttria // J. Am. Ceram. Soc. – 1981. – Vol. 64, N 1. – P. 13–17. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x>.
24. Muller-Buschbaum Hk., Teske Chr. L. Zur Kenntnis Kristallstruktur von $LaYbO_3$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1969. – Vol. 369, N 3-6. – P. 255-264. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690316>
25. Muller-Buschbaum Hk. Untersuchung am System La_2O_3 - Yb_2O_3 // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1969. – Vol. 369, N 3-6. – P. 249-254. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690315>
26. Foex M., Traverse J.P. Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxides de terres rares. Rev. Int. Hautes Temp. Refract. – 1966. – Vol. 3. – P. 429-453.
27. Торопов С.А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Л.: Наука, 1987. – С. 822.
28. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute température des systèmes formés par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues à la température ambiante // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17, N 4 – P. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0).
29. Shannon R.D. Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. A. – 1976. – Vol. 32, N 5. – P. 751-754.
30. Андриевская Е.Р., Зайцева З.А., Шевченко А.В., Лопато Л.М. Взаимодействие оксида европия с оксидом иттрия // Современные достижения в области физического материаловедения. – Киев: ИПМ НАН Украины. – 1995. – С. 126-132.

Стаття надійшла до редакції 17.04.2019

О. В. Чудинович

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина
E-mail: chudinovich_olia@ukr.net

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1100 °С

Впервые исследованы фазовые равновесия в тройной системе La_2O_3 - Y_2O_3 - Yb_2O_3 при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов полученные из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температуре 1100 °С. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов и упорядоченной фазы типа перовскита. Кристаллооптических характеристики полученных фаз определяли под поляризованными микроскопами «МИН-8» и Leica. Показатели преломления измеряли с помощью иммерсионных жидкостях (раствор трибромида мышьяка в метиленовой йодиде или сплавах серы с

селеном) с точностью 0,02. Определены границы взаимной растворимости и концентрационные зависимости параметров решетки для всех фаз. Изотермический сечение диаграммы состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °C характеризуются наличием одной трехфазной (B + C + R), четырех однофазных (A-La₂O₃, B-La₂O₃, R, C-Y₂O₃ (Yb₂O₃)) и двухфазных (A + B, B + R, C R, B + C) областей. Образование твердых растворов происходит по механизму изовалентного замещения, а устойчивость упорядоченных фаз и твердых растворов определяется размерным фактором: большие ионы Nd³⁺ замещают La³⁺, меньше ионы РЗЭ цериевую ряда Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺ замещают Y³⁺, и La³⁺, тогда как ионы РЗЭ итриевого ряда замещают исключительно Y³⁺. Упорядоченная R-фаза в тройной системе существует в более широком диапазоне концентраций, чем в двойной системе.

Ключевые слова: фазовые равновесия, оксиды лантана, иттрия и итербия.

O. V. Chudinovych

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU,
Krzhizhanovsky St. 3, Kiev, 03142, Ukraine
E-mail: chudinovych_olia@ukr.net

INTERACTION OF THE LANTHANA, YTTRIA WITH ITERBIUM AT TEMPERATURE 1100 °C

Using the methods of physicochemical analysis (XRD, petrography, SEM, X-ray microprobe analysis) phase equilibria were firstly investigated in the ternary system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ at 1100 °C. The specimens were prepared in step 1-5 mol % from nitrate solutions with their subsequent evaporation and decomposition at 800 °C for 2 h. Powders were pressed at 10 MPa into pellets of 5 mm in diameter and 4 mm in height. To study phase relationships in the ternary system $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ thermal treatment of as-prepared samples was carried at 1100 °C. X-ray diffraction analysis of the samples was performed by a powder method at room temperature (CuK α radiation). The scanning speed of 0.05-0.1 ° 2 θ /min was employed in the 15° to 90 ° 2 θ range. The effective precision of the measurements was ± 0.0002 nm. Lattice parameters were refined by least squares fitting using the LATTIC program. The crystal-optic characteristics of the obtained phases were determined under polarized microscopes "MIH-8" and Leica. The refraction indices were measured in immersion liquids (solution of arsenic tribromide in methylene iodide or alloys of sulfur with selenium) with accuracy ± 0.02 . The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases and ordered phase with a structure of the perovskite-type of LaYO₃ (LaYbO₃) were revealed in the system. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined. The isothermal sections of the phase diagrams for the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ systems at 1100°C are characterized by the presence of one three-phase (B + C + R), four single-phase (A-La₂O₃, B-La₂O₃, R, C-Y₂O₃(Yb₂O₃)) and two-phase (A + B, B + R, C + R, B + C) regions. The solid solutions are formed by the mechanism of the isovalent substitution. The stability of ordered phases and solid solutions are determined by the dimensional factor : in the LaYO₃, the large size ions replace La³⁺ ions, the smaller ions of the cerium series substitute both Y³⁺ and La³⁺, where as all the mentioned rare earth ions may be replaced by Y³⁺ ions. An ordered R-phase in the ternary system exists in the wider range of concentrations than in the binary system.

Key words: phase equilibria, lanthana, yttria, itterbia oxides

REFERENCES

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. *Transparent ceramics: Processing, materials and applications*. Prog. Solid State Chem., 2013, vol. 41, no 1-2, pp. 20–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
2. Sanghera J., Bayya S., Villalobos G., Kim W., Frantz J., Shaw B., Sadowski B., Miklos R., Baker C., Hunt M., Aggarwal I., Kung F. *Transparent ceramics for high-energy laser systems*. Opt. Mater., 2011, vol. 33, pp. 511–518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.038>
3. Boniecki M., Librant Z., Wajler A., Wesolowski W., Weglarz H. *Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature*. Ceram. Int., 2012, vol. 38, no 6, pp. 4517–4524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.028>
4. Vydryk G.A., Solovyov T.V., Kharitonov F.YA. *Prozrachnaya keramika* [Transparent ceramics]. Moscow, Energy, 1980, 96 p. (in Russian)
5. Prasad N.S., Trivedi S., Susan K., Wang Ch.-Ch., Kim J.-S., Hommerich U., Shukla V., Sadangi R. *Development of ceramic solid-state laser host materials*. Proceedings of the SPIE. 2009, vol. 7193, ID. 71931X <http://dx.doi.org/10.1117/12.813785>
6. Chen S., Wu Y. *New opportunities for transparent ceramics*. Am. Ceram. Soc. Bull., 2013, vol. 92, no 2, pp. 32–37.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. *Spectroscopic properties of Yb³⁺ ions in La₂(WO₄)₃ crystal*. Solid State Comm., 2004, vol. 132, no 8, pp. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.010>
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. *Crystal growth and spectral properties of Pr³⁺:La₂(WO₄)₃*. Mater. Res. Bull., 2007, vol. 42, no 3, pp. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. *Luminescent host lattices, LaInO₃ and LaGaO₃ reinvestigation of luminescence of d10 metal ions*. Mater. Res. Bull., 2006, vol. 41, no 4, pp. 724–731. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.010>
10. Chudinovych O.V., Andrievskaya E.R., Bohatureva G.D., Spasenova L.N. *Vzaimodeystvie oksidov lantana i itterbiya pri temperature 1500 °C*. Modern problems of physical material, 2014, no 23, pp. 12–23 (in Russian).
11. Andrievskaya E.R., Kornienko O. A., Chudinovych O.V., Urbunovych V.S. *Interaction oxides of lanthanum and ytterbium at a temperature of 1600 °C* Annotated compilation of projects of the joint competition DFFD-BRFFD, 2018, pp. 88-93 (in Ukrainian).
12. Hiroyuki A.I., T. Hyrosy, T. Katsumory, S. Syundzyu, S. Joses. *Material dlya uplotneniya meju keramicheskimi izdeliyami, keramikoy i metallom*. Application number 58–41766 (Yap). 1981.
13. Yoshimura M., Rong X.–Zh. *Various solid solutions in the systems Y₂O₃–R₂O₃ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature*. J. Mater. Sci. Lett., 1997, vol. 16, pp. 1961–1963. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>.
14. Andrievskaya E.R. *Fazovy'e ravnovesiya v sistemah oksidov gafniya, cirkoniya i ittriya s oksidami redkozemel'ny'h e'lementov* [Phase equilibria in systems hafnium oxide, zirconium and yttrium oxides of rare earth elements.] Kiev, Nuykova dymka, 2010, 470 p. (in Russian)
15. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides*. J. Eur. Ceram. Soc., 2008, vol. 28, no 12, pp. 2363–2388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
16. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. *Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide)*. J. Solid State Chem., 1976, vol. 17, no 1–2, pp. 172–182. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
17. Coutures J., Sibieude F., Foex M. *Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante*. J. Solid State Chem., 1976, vol. 17, no 4, pp. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
18. Lopato L.M., Nyhmanov B. S., Shevchenko A.V., Zaitseva Z.A. *Interaction with lanthanum oxide yttrium oxide*. Izv. USSR Academy of Sciences. Ino. materials., 1986, vol. 22, no 5, pp. 771-774(in Russian).
19. Berndt V. Maier D., Keller C. *New ABO₃ interlanthanide perovskite compounds*. J. Solid State Chem, 1975, vol. 13, no 1–2, pp. 131–135. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90090-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0)
20. Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T. *Phase diagram of the system La₂O₃–Y₂O₃ at high temperatures*. J. Ceram. Soc. Japan, 1976, vol. 84, no 7, pp. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342
21. Coutures J., Foex M. *Etude a haute temperature du diagrama d'equilibrie du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium*. J. Solid State Chem, 1974, vol. 11, no 4, pp. 294–300.

22. George Wei, Emma T., Rhodes William H. *Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 - La_2O_3 alloys*. J. Am. Ceram. Soc, 1988, vol. 71, no 10, pp. 820–825. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07529.x>
23. Rhodes W.H. *Controlled transient solid second phase sintering of yttria*. J. Am. Ceram. Soc, 1981, vol. 64, no 1, pp. 13–17. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x>
24. Muller-Buschbaum Hk., Teske Chr. L., *Zur Kenntnis Kristallstruktur von $LaYbO_3$* , Z. Anorg. Allg. Chem., 1969, vol. 369, no 3-6, pp. 255–264. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690316>
25. Muller-Buschbaum Hk. *Untersuchung am System La_2O_3 - Yb_2O_3* , Z. Anorg. Allg. Chem. 1969, Vol. 369, no 3-6, pp. 249–254. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690315>.
26. Foex M., Traverse J.P. *Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxides de terres rares*. Rev. Int. Hautes Temp. Refract., 1966, vol. 3, pp. 429-453.
27. Toropov S.A. *State diagrams of refractory oxides*. Leningrad, Nauka, 1987, pp. 822. (in Russian).
28. Coutures J., Sibieude F., Foex M. *Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante*. J. Solid State Chem., 1976, vol. 17, no 4, pp. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
29. Shannon R.D. *Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallogr. A., 1976, vol. 32, no 5, pp. 751-754.
30. Andryevskaya E.R., Zaitseva Z.A., Shevchenko A.V., Lopato L.M. *Interaction evropyya oxide with yttrium oxide*. Modern problems of physical material., 1995, no 23, pp. 126-132 (in Russian).