

УДК 541.123.3

*О.В. Чудінович, О.І. Биков***ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ІТРІЮ, ЛАНТАНУ ТА ЕРБІЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500°C****Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна**

Вперше досліджено фазові рівноваги у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ при 1500°C у всьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів одержано з розчинів нітратних солей випарюванням, сушінням і термообробленням при температурах 1100 та 1500°C. За допомогою рентгенофазового аналізу встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Рентгенофазовий аналіз зразків здійснювали методом порошку при кімнатній температурі (CuK_α -випромінювання). Визначено межі розчинності та концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток фаз, що утворюються у системі. Ізотермічний переріз діаграми стану $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ при 1500°C характеризується наявністю однієї трифазної (B+C+R), чотирьох двофазних (A+B, B+R, C+R, A+R) і чотирьох однофазних [A- La_2O_3 , B- La_2O_3 , R, C- $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Er}_2\text{O}_3)$] областей. Утворення твердих розчинів відбувається за механізмом ізовалентного заміщення, а стійкість упорядкованих фаз і твердих розчинів визначається розмірним фактором. Упорядкована R-фаза у потрійній системі існує в більш широкому діапазоні концентрацій, ніж у подвійних системах.

Ключові слова: фазова рівновага, оксид, лантан, ітрій, ербій, параметри елементарної ґратки.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-194-200

Вступ

Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) і композити на їх основі мають важливе значення як матеріали в оптиці та оптоелектроніці за рахунок їх хімічної стійкості та термічної стабільності. Керамічні порошки з регульованою морфологією і вузьким розподілом частинок незамінні як люмінофори в плоских дисплеях [1–5].

Складні оксидні фази $\text{LnLn}'\text{O}_3$ (Ln , $\text{Ln}'=\text{PЗЕ}$) зі структурою типу перовскиту володіють різноманітними електричними (високе значення константи діелектричної проникності), магнітними і оптичними властивостями (анізотропна оптика) [1,5]. Системи з оксидами лантану та ітербію дуже перспективні як альтернативні матеріали для розробки іонних провідників і оптично прозорою кераміки [1]. Тверді розчини заміщення і проміжні фази на основі оксидів РЗЕ вивчені недостатньо повно, а відомості про будову діаграм стану подвійних і потрійних систем обмежені.

Дані про фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}$

Y_2O_3 і її практичне використання наведено в роботах [6–15]. Ця система характеризується перитектичним перетворенням при 2310°C, ~83 мол.% Y_2O_3 і мінімумом при 2215°C, 30 мол.% Y_2O_3 [6,11]. В системі утворюються широкі області твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Температури поліморфних перетворень La_2O_3 ($\text{X}\leftrightarrow\text{H}$, $\text{H}\leftrightarrow\text{A}$) при добавках оксиду ітрію і Y_2O_3 ($\text{H}\leftrightarrow\text{C}$) при добавках оксиду лантану знижуються. Протяжність областей твердих розчинів збільшується з підвищенням температури (рис. 1). У X-модифікації La_2O_3 розчиняється ~83 мол.% Y_2O_3 . Тверді розчини на основі H-модифікації оксидів РЗЕ утворюють неперервний ряд. Крива, що розділяє фазові поля твердих розчинів на основі X- і H-модифікацій оксидів РЗЕ, має мінімум при 1945°C, 35 мол.% Y_2O_3 . У A-модифікації La_2O_3 розчиняється 30 мол.% Y_2O_3 при 1640°C.

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації A- La_2O_3 , кубічної модифікації

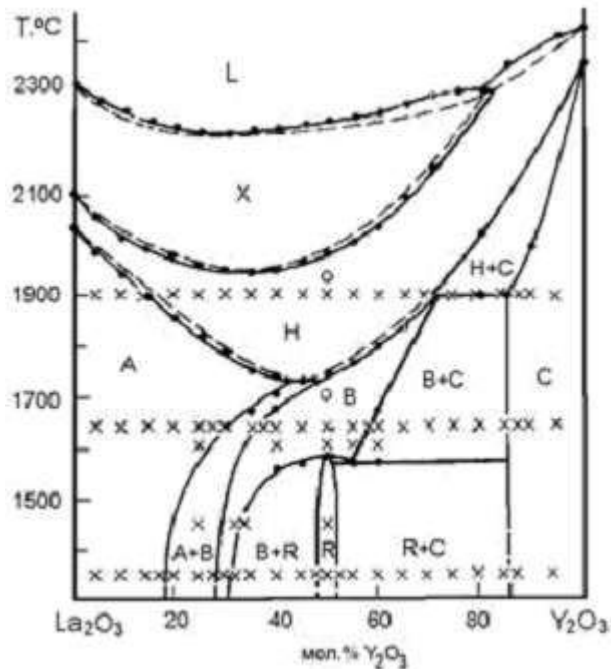


Рис. 1. Діаграма стану подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [11]:

- – дані ДТА в геліі; ○ – високотемпературний РФА,
- × – метод відпалу і загартування

$\text{C-Er}_2\text{O}_3$ та упорядкованої фази LaErO_3 (R), що кристалізується у структурі типу перовскиту з ромбічним викривленням, які розділені двофазними полями (A+R) і (R+C). Розчинність La_2O_3 у кубічній модифікації $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ складає ~11 мол.% при 1500°C та ~6 мол.% при 1100°C . Розчинність Er_2O_3 в гексагональній модифікації $\text{A-La}_2\text{O}_3$ складає ~13 мол.% при 1500°C та ~5 мол.% при 1100°C . Упорядкована фаза LaErO_3 (R) при 1500 та 1100°C існує в інтервалі концентрацій 45–51 мол.% Er_2O_3 [14].

Діаграми стану систем з Y_2O_3 та оксидами лантаноїдів кінця ряду (Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3) належать до систем з повною взаємною розчинністю компонентів [8]. Система $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ характеризується утворенням неперервних твердих розчинів на основі H- і C-модифікацій оксидів РЗЕ вихідних компонентів.

Фазові рівноваги у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ вивчено не достатньо. У роботі [15] наведено ізотермічний переріз при 1400°C , проте він побудований з порушенням правила фаз.

Методика експерименту

Як вихідні речовини використовували Y_2O_3 марки ІТ01, La_2O_3 та Er_2O_3 з вмістом основного компонента 99,99% і нітратну кислоту марки “ч.д.а.” Зразки готували з концентраційним кро-

ком 1–5 мол.% з розчинів нітратів випаровуванням з подальшим розкладанням нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800°C протягом 2 год. Порошок пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10 МПа. Зразки піддавали двоступеневій термообробці: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100°C і з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500°C (70 год) на повітрі. Швидкість нагрівання становила $3^\circ\text{C}/\text{хв}$. Відпал зразків був безперервним. Охолодження проводили разом з піччю. Фазовий склад зразків досліджували методами рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії.

Рентгенофазовий аналіз зразків здійснювали методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK_α -випромінювання). Крок сканування становив 0,05–0,1 град у діапазоні кутів $2\theta=15\text{--}90^\circ$. Періоди кристалічних решіток розраховували методом найменших квадратів, застосовуючи програму LATTEC, з похибкою не більше 0,0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних, 1999).

Результати та обговорення

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків після відпалу при 1500°C , параметри елементарних комірок фаз, які знаходяться у рівновазі при даній температурі, наведено у таблиці.

На основі отриманих результатів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ при 1500°C (рис. 2). Встановлено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (C) модифікації Y_2O_3 і Er_2O_3 , гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікацій La_2O_3 і впорядкованих фаз типу перовскиту LaYO_3 і LaErO_3 (R). Нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем.

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ утворюється неперервна низка 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 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ (45–51 мол.% Er_2O_3). Параметри елементарної комірки R-фази у зразках перерізу $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(50\text{ мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50\text{ мол.}\% \text{Er}_2\text{O}_3)$ змінюються від $a=0,6062\text{ нм}$, $b=0,5831\text{ нм}$, $c=0,8442\text{ нм}$ для зразка складу 50 мол.% $\text{La}_2\text{O}_3+0\text{ мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3+50\text{ мол.}\% \text{Er}_2\text{O}_3$ до $a=0,6084\text{ нм}$, $b=0,5857\text{ нм}$, $c=0,8453\text{ нм}$

**Вихідний хімічний і фазовий склад, періоди кристалічних решіток фаз після відпалу зразків системи
La₂O₃-Y₂O₃-Er₂O₃ при 1500°C, 70 год (за даними РФА)**

| Хімічний склад, мол.% | | | Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм | Параметри елементарних комірок фаз, нм (a±0,0002) | | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--|--|--------|--------|--------|
| Y ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | | R | | | <C> |
| | | | | a | b | c | A |
| Переріз Y ₂ O ₃ -(50 мол.% La ₂ O ₃ -50 мол.% Er ₂ O ₃) | | | | | | | |
| 0 | 50 | 50 | R | 0,6062 | 0,5831 | 0,8442 | - |
| 1 | 49,5 | 49,5 | R | 0,608 | 0,585 | 0,8443 | - |
| 2 | 49 | 49 | R | 0,609 | 0,5851 | 0,8421 | - |
| 3 | 48,5 | 48,5 | R | 0,6091 | 0,5855 | 0,8422 | - |
| 4 | 48 | 48 | R+ <C> сл. | 0,6084 | 0,5857 | 0,8453 | - |
| 5 | 47,5 | 47,5 | R+ <C> сл. | 0,609 | 0,5819 | 0,8431 | - |
| 10 | 45 | 45 | R + <C> | 0,61 | 0,5829 | 0,845 | 1,0621 |
| 20 | 40 | 40 | R + <C> | 0,608 | 0,5847 | 0,8443 | 1,0608 |
| 25 | 37,5 | 37,5 | R + <C> | 0,6094 | 0,5814 | 0,8446 | 1,0624 |
| 30 | 35 | 35 | R + <C> | 0,6092 | 0,5849 | 0,8451 | 1,0637 |
| 35 | 32,5 | 32,5 | R + <C> | 0,6073 | 0,585 | 0,8504 | 1,0641 |
| 40 | 30 | 30 | R + <C> | 0,6068 | 0,5829 | 0,8549 | 1,0641 |
| 45 | 27,5 | 27,5 | R + <C> | 0,6059 | 0,5867 | 0,8431 | 1,0657 |
| 55 | 22,5 | 22,5 | R + <C> | 0,5731 | 0,5891 | 0,871 | 1,0666 |
| 65 | 17,5 | 17,5 | R + <C> | 0,6029 | 0,5857 | 0,8477 | 1,0680 |
| 70 | 15 | 15 | Rсл. + <C> | | | | 1,0676 |
| 75 | 12,5 | 12,5 | <C> | - | - | - | 1,0657 |
| 85 | 7,5 | 7,5 | <C> | - | - | - | 1,0618 |
| 100 | 0 | 0 | <C> | - | - | - | 1,0604 |
| Переріз Y ₂ O ₃ -(70 мол.% La ₂ O ₃ -30 мол.% Er ₂ O ₃) | | | | | | | |
| 5 | 66,5 | 28,5 | <A>* (a=0,6481, c=0,381)+R | 0,6064 | 0,5888 | 0,7813 | - |
| 10 | 63 | 27 | <A>* (a=0,6504, c=0,3808)+R | 0,6068 | 0,5899 | 0,741 | - |
| 15 | 59,5 | 25,5 | <A>* сл.+R | 0,6074 | 0,5867 | 0,7489 | - |
| 25 | 52,5 | 22,5 | R | 0,6067 | 0,5871 | 0,737 | - |
| 35 | 45,5 | 19,5 | R + <C> | 0,6073 | 0,5869 | 0,8488 | 1,0569 |
| 50 | 35 | 15 | R + <C> | 0,6021 | 0,5869 | 0,8527 | 1,0551 |
| 60 | 28 | 12 | R + <C> | 0,5979 | 0,5868 | 0,8545 | 1,0536 |
| 70 | 21 | 9 | R сл.+ <C> | | | | 1,0542 |
| 75 | 17,5 | 7,5 | R сл.+ <C> | | | | 1,0551 |
| Переріз La ₂ O ₃ -(50 мол.% Y ₂ O ₃ -50 мол.% Er ₂ O ₃) | | | | | | | |
| 47,5 | 5 | 47,5 | <C> | | | | 1,0538 |
| 45 | 10 | 45 | Rсл. + <C> | | | | 1,0627 |
| 42,5 | 15 | 42,5 | Rсл. + <C> | | | | 1,0641 |
| 40 | 20 | 40 | R + <C> | | | | 1,0648 |
| 37,5 | 25 | 37,5 | R + <C> | 0,6026 | 0,5852 | 0,8400 | 1,0650 |
| 35 | 30 | 35 | R + <C> | 0,6029 | 0,5851 | 0,8400 | 1,0660 |
| 32,5 | 35 | 32,5 | R + <C> | 0,6031 | 0,5850 | 0,8405 | 1,0652 |
| 30 | 40 | 30 | R + <C> | 0,6029 | 0,5844 | 0,8399 | 1,0649 |
| 27,5 | 45 | 27,5 | R + <C> | 0,6049 | 0,5831 | 0,8410 | 1,0653 |
| 25 | 50 | 25 | R + <C> сл. | 0,6061 | 0,5830 | 0,8411 | - |
| 22,5 | 55 | 22,5 | R | 0,6064 | 0,5837 | 0,8399 | - |
| 20 | 60 | 20 | <A>* сл.+R | 0,6063 | 0,5832 | 0,8396 | - |
| 17,5 | 65 | 17,5 | <A>* (a=0,6485, c=0,3774)+R | 0,6046 | 0,5846 | 0,8409 | - |
| 15 | 70 | 15 | <A>*+R | | | | - |
| 12,5 | 75 | 12,5 | <A>* (a=0,6487, c=0,3769)+R | 0,6036 | 0,5826 | 0,8400 | - |
| 10 | 80 | 10 | <A>* (a=0,6464, c=0,3803)+R | 0,6036 | 0,5843 | 0,8434 | - |
| 7,5 | 85 | 7,5 | <A>* (a=0,654, c=0,3779)+R | 0,6034 | 0,5826 | 0,8412 | - |
| 5 | 90 | 5 | <A>* (a=0,6511, c=0,3805) | - | - | - | - |
| 2,5 | 95 | 2,5 | <A>* (a=0,6503, c=0,383) | - | - | - | - |
| 100 | 0 | 0 | <A>* (a=0,6523, c=0,3855) | - | - | - | - |

Продовження таблиці

| Хімічний склад, мол.% | | | Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм | Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0,0002$) | | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------|--|--|--------|--------|-----|
| Y ₂ O ₃ | La ₂ O ₃ | Er ₂ O ₃ | | R | | | <C> |
| | | | | a | b | c | A |
| Ізоконцентрація 35% Y ₂ O ₃ | | | | | | | |
| 35 | 64 | 1 | (a=1,4272, b=0,3578, c=0,7916, β=83,29) | | | | – |
| 35 | 63 | 2 | (a=1,3728, b=0,3644, c=0,877, β=82,5914) | | | | – |
| 35 | 62 | 3 | (a=1,3744, b=0,3646, c=0,8798, β=83,2087) | | | | – |
| 35 | 61 | 4 | <A>*+R+ | | | | – |
| 35 | 60 | 5 | <A>*+R+ | | | | – |
| 35 | 55 | 10 | R | 0,6119 | 0,5858 | 0,8443 | – |
| 35 | 50 | 15 | R+<C>сл. | 0,6045 | 0,5866 | 0,8485 | |
| 35 | 45 | 20 | R+<C> | 0,6085 | 0,5857 | 0,8447 | |
| 35 | 40 | 25 | R+<C> | 0,6053 | 0,5861 | 0,8471 | |
| 35 | 35 | 30 | R+<C> | 0,6028 | 0,5867 | 0,8494 | |
| Ізоконцентрація 50% La ₂ O ₃ | | | | | | | |
| 45 | 50 | 5 | R | 0,5860 | 0,6070 | 0,8468 | |
| 35 | 50 | 15 | R+<C>сл. | 0,5864 | 0,6078 | 0,8487 | |
| 30 | 50 | 20 | R+<C> | 0,5862 | 0,6066 | 0,8452 | |
| 15 | 50 | 35 | R | 0,5853 | 0,6075 | 0,8489 | |
| 10 | 50 | 40 | R | 0,5853 | 0,6056 | 0,8530 | |

Примітка: * – При заданих умовах (1500°C, 70 год, на повітрі) гексагональна модифікація A-La₂O₃ в зазначених складах не гартується; замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації A-La(OH)₃. Позначення фаз: <A> – тверді розчини на основі гексагональної модифікації La₂O₃; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Y₂O₃(Er₂O₃); – тверді розчини на основі моноклінної модифікації La₂O₃, R – упорядкована фаза типу перовскиту LaYO₃(LaErO₃); сл. – сліди фази.

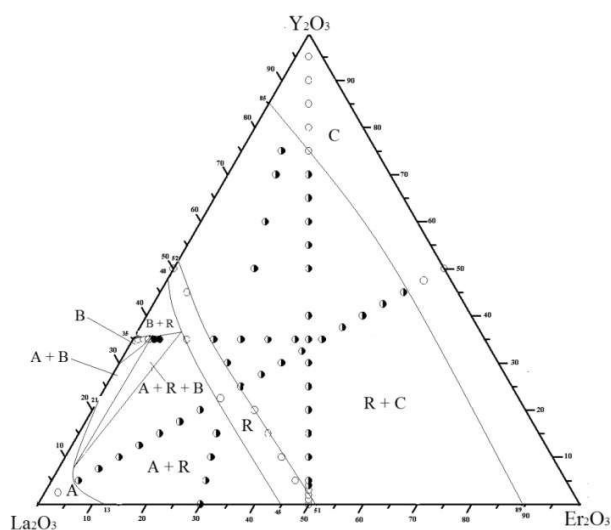


Рис. 2. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La₂O₃-Y₂O₃-Er₂O₃ при температурі 1500°C:

○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

для зразка складу 48 мол.% La₂O₃+4 мол.% Y₂O₃+48 мол.% Er₂O₃. Гранична розчинність оксиду ітрію в R-фазі становить ~3 мол.% у перерізі Y₂O₃-(50 мол.% La₂O₃-50 мол.% Er₂O₃) (таблиця). Додавання іона ербію Er³⁺ приводить до заміщення ним іона ітрію Y³⁺ у вузлі B та підвищення стабільності R-фази (збільшення температури перетворення).

Внаслідок термодинамічної стабільності впорядкованої R-фази в системі La₂O₃-Y₂O₃-Er₂O₃ утворюється одна трифазна область (B+C+R).

Оксиди ітрію та ербію утворюють неперервний ряд твердих розчинів на основі C-форми оксидів РЗЕ. Область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації оксидів ітрію та ербію простягається вздовж сторони концентраційного трикутника Y₂O₃-Er₂O₃. Межі області гомогенності C-фази проходять відповідно до координат у обмежуючих подвійних системах La₂O₃-Y₂O₃ (85–100 мол.% Y₂O₃), La₂O₃-

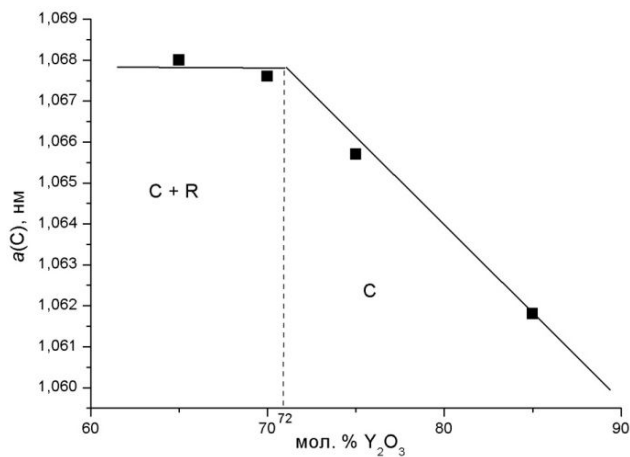


Рис. 3. Концентраційна залежність параметра с елементарної комірки твердих розчинів на основі С-фази у перерізі Y_2O_3 –(50 мол.% La_2O_3 –50 мол.% Er_2O_3) системи La_2O_3 – Y_2O_3 – Er_2O_3 після відпалу зразків при $1500^\circ C$

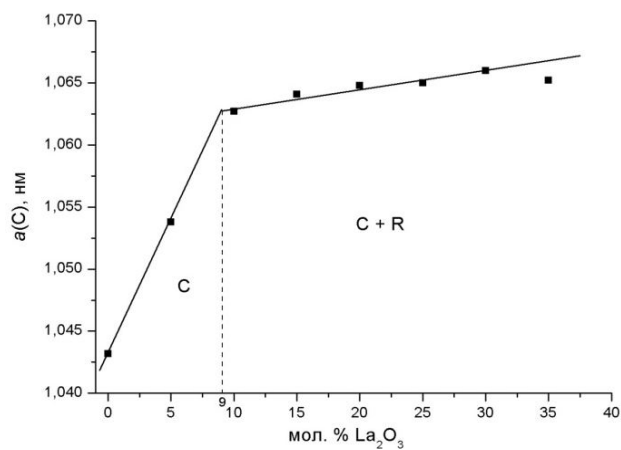


Рис. 4. Концентраційна залежність параметра с елементарної комірки твердих розчинів на основі С-фази у перерізі La_2O_3 –(50 мол.% Y_2O_3 –50 мол.% Er_2O_3) системи La_2O_3 – Y_2O_3 – Er_2O_3 після відпалу зразків при $1500^\circ C$

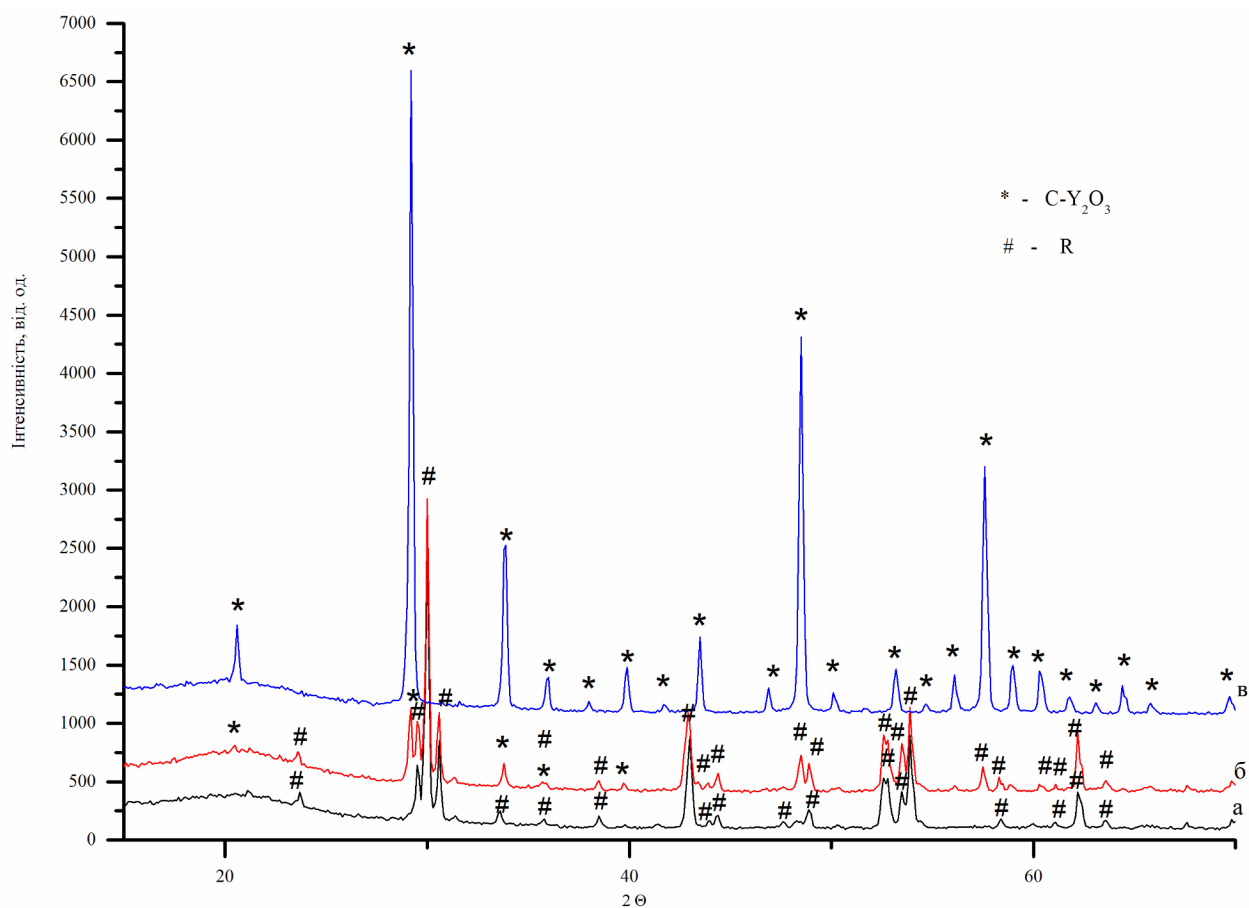


Рис. 5. Дифрактограми зразків La_2O_3 – Y_2O_3 – Er_2O_3 після відпалу зразків при $1500^\circ C$:
 а – 48,5 мол.% La_2O_3 –48,5 мол.% Er_2O_3 –3 мол.% Y_2O_3 (R);
 б – 47,5 мол.% La_2O_3 –47,5 мол.% Er_2O_3 –5 мол.% Y_2O_3 (R+C);
 в – 12,5 мол.% La_2O_3 –12,5 мол.% Er_2O_3 –75 мол.% Y_2O_3 (C)

Er_2O_3 (89–100 мол.% Er_2O_3) і Y_2O_3 – Er_2O_3 (0–100 мол.% Er_2O_3). Такий напрямок області гомогенності С-фази свідчить проте, що переважає заміщення іонів Y^{3+} на Er^{3+} , і навпаки. Використовуючи концентраційну залежність параметрів елементарної комірки встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі кубічної модифікації оксидів РЗЕ простягається від 72 до 100 мол.% Y_2O_3 у перерізі Y_2O_3 –(50 мол.% La_2O_3 –50 мол.% Er_2O_3) (рис. 3) і від 0 до 9 мол.% La_2O_3 у перерізі La_2O_3 –(50 мол.% Y_2O_3 –50 мол.% Er_2O_3) (рис. 4).

Область гомогенності твердого розчину на основі гексагональної (А) модифікації оксиду лантану має невелику протяжність. Межа цієї області гомогенності увігнута в напрямку зменшення вмісту оксиду ербію і проходить відповідно до границь в обмежуючих подвійних системах La_2O_3 – Y_2O_3 (0–9 мол.% Y_2O_3) і La_2O_3 – Er_2O_3 (0–13 мол.% Er_2O_3).

Область гомогенності твердого розчину на основі моноклінної (В) модифікації оксиду лантану має невелику протяжність і витягнута вздовж сторони концентраційного трикутника Y_2O_3 – La_2O_3 .

Дифрактограми зразків, які характеризують фазові області твердих розчинів у системі La_2O_3 – Y_2O_3 – Er_2O_3 при 1500°C, надано на рис. 5.

Висновки

Охарактеризовано фазові рівноваги в системі La_2O_3 – Y_2O_3 – Er_2O_3 при температурі 1500°C. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів різної протяжності. Ізотермічний переріз системи La_2O_3 – Y_2O_3 – Er_2O_3 при 1500°C характеризується наявністю чотирьох однофазних (А, В, С, R), чотирьох двофазних (А+В, В+С, R+С, А+R) і однієї трифазної (А+В+R) областей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Transparent ceramics: processing, materials and applications* / 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. // *Prog. Solid State Chem.* – 2013. – Vol.41. – P.20-54.
2. *Transparent ceramics for high-energy laser systems* / Sanghera J., Bayya S., Villalobos G., Kim W., Frantz J., Shaw B., Sadowski B., Miklos R., Baker C., Hunt M., Aggarwal I., Kung F., Reicher D., Peplinski S., Ogloza A., Langston P., Lamar C., Varmette P., Dubinskiy M., DeSandre L. // *Opt. Mater.* – 2011. – Vol.33. – P.511-518.
3. *Chen S., Wu Y.* New opportunities for transparent ceramics // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2013. – Vol.92. – P.32-37.
4. *Akiyama J., Sato Y., Taira T.* Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials // *Opt. Lett.* – 2010. – Vol.35. – No. 21. – P.3598-3600.
5. *Taira T.* Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics // *Opt. Mater. Express.* – 2011. – Vol.1. – No. 5. – P.1040-1050.
6. *Zinkevich M.* Thermodynamics of rare earth sesquioxides // *Prog. Mater. Sci.* – 2007. – Vol.52. – P.597-647.
7. *Yoshimura M., Rong X.-Z.* Various solid solutions in the systems Y_2O_3 – R_2O_3 (R = La, Nd, and Sm) at high temperature // *J. Mater. Sci. Lett.* – 1997. – Vol.16. – P.1961-1963.
8. *Андрієвська Е.Р.* Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов. – К.: Наук. думка, 2010. – 470 с.
9. *Андрієвська Е.Р.* 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. – P.2363-2388.
10. *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)* / Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. // *J. Solid State Chem.* – 1976. – Vol.17. – No. 1-2. – P.171-182.
11. *Взаємодія оксиду лантана з оксидом иттрия* / Лопато Л.М., Нигманов Б.С., Шевченко А.В., Зайцева З.А. // *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.* – 1986. – Т.22. – № 5. – С.771-774.
12. *Phase diagram of the system La_2O_3 – Y_2O_3 at high temperatures* / Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T. // *J. Ceram. Soc. Jap.* – 1976. – Vol.84. – No. 7. – P.342-347.
13. *Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 – La_2O_3 alloys* / Wei G.C., Emma T., Rhodes W.H., Horvath S., Harmer M. // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – Vol.71. – No. 10. – P.820-825.
14. *Фазові рівноваги в системі La_2O_3 – Er_2O_3 в інтервалі температур 1100–1500°C* / Корнієнко О.А., Чудінович О.В., Биков О.І., Самелюк А.В., Андрієвська О.Р. // *Порошкова металургія.* – 2019. – № 1/2. – С.113-123.
15. *Berndt U., Maier D., Keller C.* Phasengleichgewichte in Interlanthanidenoxid-Systemen // *J. Solid State Chem.* – 1976. – Vol.16. – P.189-195.

Надійшла до редакції 01.04.2020

INTERACTION OF YTTRIUM, LANTHANUM AND ERBIUM OXIDES AT THE TEMPERATURE OF 1500°C

O.V. Chudinovych*, O.I. Bykov

Frantsevich Institute for Problems of Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

* e-mail: chudinovych_olia@ukr.net

Phase equilibria in the La_2O_3 - Y_2O_3 - Er_2O_3 ternary system at the temperature of 1500°C have been investigated for the first time by means of XRD and X-ray microprobe analysis. The samples of different compositions were prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying and calcinations at the temperatures of 1100 and 1500°C. The XRD analysis of the powders ($CuK\alpha$ irradiation) was performed at ambient temperature. It was stated that the solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases and one-ordered phase with a structure of the perovskite-type of $LaYO_3$ and $LaErO_3$ were formed in the system under consideration. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences of the lattice parameters for all phases have been determined. The isothermal section of the La_2O_3 - Y_2O_3 - Er_2O_3 phase diagrams at 1500°C is characterized by the existence of one three-phase (B+C+R), four two-phase (A+B, B+R, C+R, and A+R) and four single-phase [A- La_2O_3 , B- La_2O_3 , R, and C- Y_2O_3 (Er_2O_3)] regions. The solid solutions are formed via isovalent substitution. The stability of ordered phases and solid solutions are determined by a dimensional factor. An ordered R-phase in the ternary system exists in the wider range of concentrations than in the binary systems.

Keywords: phase equilibrium; oxide; lanthanum; yttrium; erbium; elemental lattice parameters.

REFERENCES

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. *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, vol. 41, pp. 20-54.
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., Reicher D., Peplinski S., Ogloza A., Langston P., Lamar C., Varnette P., Dubinskiy M., DeSandre L. Transparent ceramics for high-energy laser systems. *Optical Materials*, 2011, vol. 33, pp. 511-518.
3. Chen S., Wu Y. New opportunities for transparent ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 2013, vol. 92, no. 2, pp. 32-37.
4. Akiyama J., Sato Y., Taira T. Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials. *Optics Letters*, 2010, vol. 35, pp. 3598-3600.
5. Taira T. Domain-controlled laser ceramics toward Giant Micro-photonics. *Optical Materials Express*, 2011, vol. 1, no. 5, pp. 1040-1050.
6. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*, 2007, vol. 52, pp. 597-647.
7. Yoshimura M., Rong X.Z. Various solid solutions in the systems Y_2O_3 - R_2O_3 (R = La, Nd, and Sm) at high temperature. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, vol. 16, pp. 1961-1963.
8. Andrievskaya E.R., *Fazovi rivnovagy v systemi oksydiv gafniyu, tsyrkoniyu ta itriyu z oksydami ridkozemel'nykh elementiv* [Phase equilibria in systems of hafnium, zirconium and yttrium oxides with oxides of rare earth elements]. Naukova Dumka Publishers, Kyiv, 2010. 470 p. (in Ukrainian).
9. Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of European Ceramic Society*, 2008, vol. 28, pp. 2363-2388.
10. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400^\circ C < T < T_{Liquide}$). *Journal of Solid State Chemistry*, 1976, vol. 17, pp. 171-182. (in French).
11. Lopato L.M., Nigmanov B.S., Shevchenko O.V., Zaitseva Z.A. Vzaimodeistvie oksida lantana s oksidom itriiya [Interaction of lanthanum oxide with yttrium oxide]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR*, 1986, vol. 22, no. 5, pp. 771-774. (in Russian).
12. Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T. Phase diagram of the system La_2O_3 - Y_2O_3 at high temperatures. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1976, vol. 84, no. 7, pp. 342-347.
13. Wei G.C., Emma T., Rhodes W.H., Horvath S., Harmer M. Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 - La_2O_3 alloys. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, vol. 71, pp. 820-825.
14. Kornienko O.A., Chudinovich O.V., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Andrievskaya O.R. Fazovi rivnovagy v systemi La_2O_3 - Er_2O_3 v intervali temperatur 1100-1500°C [Phase equilibria in the La_2O_3 - Er_2O_3 system in the temperature range of 1100-1500°C]. *Powder Metallurgy*, 2019, no. 1/2, pp. 113-123. (in Ukrainian).
15. Berndt U., Maier D., Keller C. Phasengleichgewichte in Interlanthanidenoxid-Systemen. *Journal of Solid State Chemistry*, 1976, vol. 16, pp. 189-195. (in German).