

## Взаимодействие оксидов лантана, иттрия и неодима при температуре 1500 °С

О. В. Чудинович<sup>1</sup>, Е. Р. Андриевская<sup>1,2</sup>, Ж. Д. Богатырева<sup>3</sup>,  
А. В. Крючко<sup>1</sup>, Л. Н. Спасенова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: er.andrievskaya@gmail.com

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"

<sup>3</sup>Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

*Впервые исследованы фазовые равновесия в тройной системе  $La_2O_3$ — $Y_2O_3$ — $Nd_2O_3$  при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов готовили из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °С. Использованы рентгенофазовый и микроструктурный анализы. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов и упорядоченной фазы  $LaYO_3$ . Определены границы растворимости и концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток образующихся фаз.*

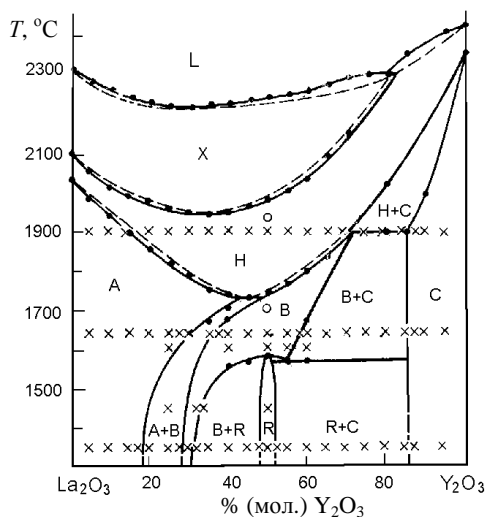
**Ключевые слова:** оксиды лантана, иттрия и неодима, фазовые равновесия, изотермическое сечение, твердые растворы, периоды кристаллических решеток, функциональная и конструкционная керамика.

Системы с оксидами иттрия, лантана и неодима перспективны для разработки материалов для ионных проводников, теплозащитных покрытий и оптически прозрачной керамики [1—20]. Это обусловлено уникальностью свойств оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ), как индивидуальных, так и в виде твердых растворов или в составе гетерогенных систем [4—9, 11, 12]. Легирование оксида иттрия оксидами лантана и РЗЭ позволяет получать материалы с особыми оптическими, люминесцентными и диэлектрическими свойствами [7—9, 14—20]. Наряду с изотропными кубическими поликристаллами интерес представляют анизотропные поликристаллические матрицы в качестве более эффективных лазерных сред, а также текстурированных ионных проводников с повышенной проводимостью [10]. Получение прозрачной анизотропной керамики возможно на основе фаз с тетрагональной или орторомбической структурой, например фазы типа перовскита  $LaYO_3$ , допированной люминесцирующими добавками ( $Nd^{3+}$ ). Данные о термодинамической стабильности квазитройных твердых растворов на основе  $LaYO_3$  (R),  $S$ - $Y_2O_3$  в литературе отсутствуют, что обуславливает необходимость исследований фазовых равновесий в тройной системе  $La_2O_3$ — $Y_2O_3$ — $Nd_2O_3$ .

Ограничивающие двойные системы  $La_2O_3$ — $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ — $Nd_2O_3$  изучены в широком интервале температур (1300—2400 °С) и концентраций

© О. В. Чудинович, Е. Р. Андриевская, Ж. Д. Богатырева, А. В. Крючко, Л. Н. Спасенова, 2015

Рис. 1. Диаграмма состояния двойной системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  [26]: ● — данные ДТА в гелии; ○ — высокотемпературный РФА; × — метод отжига и закалки.



достаточно надежно, сведения о фазовых равновесиях в системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  требуют уточнений [21—33].

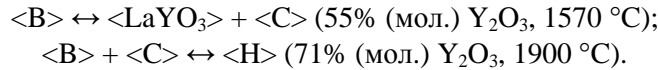
Данные о фазовых равновесиях в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  и ее практическом использовании приведены в работах [13, 21—31]. Указанная система характеризуется перитектическим превращением при 2310 °С, ~83% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и минимумом при 2215 °С, 30% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [22, 23, 26]. В системе образуются широкие области твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Температуры полиморфных превращений  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $X \leftrightarrow H$ ,  $H \leftrightarrow A$ ) с добавками оксида иттрия и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $H \leftrightarrow C$ ) при добавках оксида лантана понижаются. Протяженность областей твердых растворов увеличивается с повышением температуры (рис. 1).

В X-форме  $\text{La}_2\text{O}_3$  растворяется ~83% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Твердые растворы на основе H-формы оксидов РЗЭ образуют непрерывный ряд. Пограничная кривая, разделяющая фазовые поля твердых растворов на основе высокотемпературных X- и H-кристаллических модификаций оксидов РЗЭ, имеет минимум при 1945 °С, 35% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . В A-форме  $\text{La}_2\text{O}_3$  растворяется 30% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1640 °С. Периоды кристаллической решетки изменяются от  $a = 0,3935$ ,  $c = 0,6128$  нм,  $c/a = 1,567$  для  $\text{La}_2\text{O}_3$  до  $a = 0,3865$ ,  $c = 0,6072$  нм,  $c/a = 1,571$  для образца, содержащего 30% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Показатели преломления в этих же концентрационных пределах уменьшаются от  $n_g = 2,10$ ,  $n_p = 2,08$  до  $2,06 > n_g > 2,05$ ,  $2,04 > n_p > 2,03$ .

Растворимость  $\text{La}_2\text{O}_3$  в C-модификации оксида иттрия в интервале температур 1350—1900 °С изменяется незначительно и при 1900 °С составляет 15% (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Показатель преломления  $n$  изменяется от 1,910 до 1,923.

В системе образуется соединение  $\text{LaYO}_3$  (R), кристаллизующееся в структуре типа перовскита с ромбическими искажениями. Периоды кристаллической решетки упорядоченной фазы  $\text{LaYO}_3$  равны (нм):  $a = 0,5883$ ,  $b = 0,6093$ ,  $c = 0,8501$ . Кристаллооптические характеристики  $\text{LaYO}_3$ : бесцветные анизотропные кристаллы, двуосные, отрицательные,  $2v \approx 90^\circ$ ,  $n_p = 1,98$ ;  $n_g = 2,03$ . R-фаза характеризуется узкой областью гомогенности (48—53% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1350 °С). При этом периоды кристаллической решетки уменьшаются от  $a = 0,5895$ ,  $b = 0,6102$ ,  $c = 0,8510$  нм до  $a = 0,5878$ ,  $b = 0,6085$ ,  $c = 0,8497$  нм. Максимальная температура существования упорядоченной фазы  $\text{LaYO}_3$  в двойной системе — 1585 °С. Выше указанной температуры образуется фаза

переменного состава с моноклинной структурой В-типа оксидов РЗЭ. Фаза В претерпевает два превращения по эвтектоидной и перитектоидной реакциям:



На кривых, отделяющих поле твердых растворов на основе Н-формы оксидов РЗЭ от областей твердых растворов на основе А-, В- и С-модификаций оксидов РЗЭ, имеется эвтектоидная точка с координатами 45% (мол.)  $Y_2O_3$  и 1730  $^\circ\text{C}$  [22, 26].

Система  $Nd_2O_3—Y_2O_3$  описана в работах [22, 32]. Строение диаграммы состояния системы с оксидом неодима во многом подобно диаграмме состояния системы с оксидом лантана (рис. 2, а). Ликвидус характеризуется перитектическим превращением  $L + H \leftrightarrow X$  при 2370  $^\circ\text{C}$  и 84% (мол.)  $Y_2O_3$ , минимумом — при  $\sim 2250 \text{ }^\circ\text{C}$  и 30% (мол.)  $Y_2O_3$ .

В системе  $Nd_2O_3—Y_2O_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе Н-типа и широкие области твердых растворов на основе Х-, А-, В- и С-кристаллических модификаций оксидов РЗЭ, имеют место два твердофазных превращения  $H + C \leftrightarrow B$  и, по-видимому,  $H \leftrightarrow A + B$ . Фазовые равновесия наиболее подробно исследованы при высоких температурах (2000—2400  $^\circ\text{C}$ ). Твердофазное взаимодействие оксидов не изучено. Границы фазовых полей не определены и на диаграмме состояния системы, представленной в работе [32], показаны гипотетически. Следовательно, изучение фазовых равновесий в двойной системе  $Nd_2O_3—Y_2O_3$  является актуальным и требует дополнительных исследований.

Фазовые равновесия в системе  $La_2O_3—Nd_2O_3$  (рис. 2, б) исследованы с помощью рентгеновского и термического анализов при высоких температурах [25]. Установлено, что в системе образуются три типа непрерывных твердых растворов на основе высокотемпературной кубической Х-модификации со структурой типа  $Tl_2O_3$  и двух гексагональных

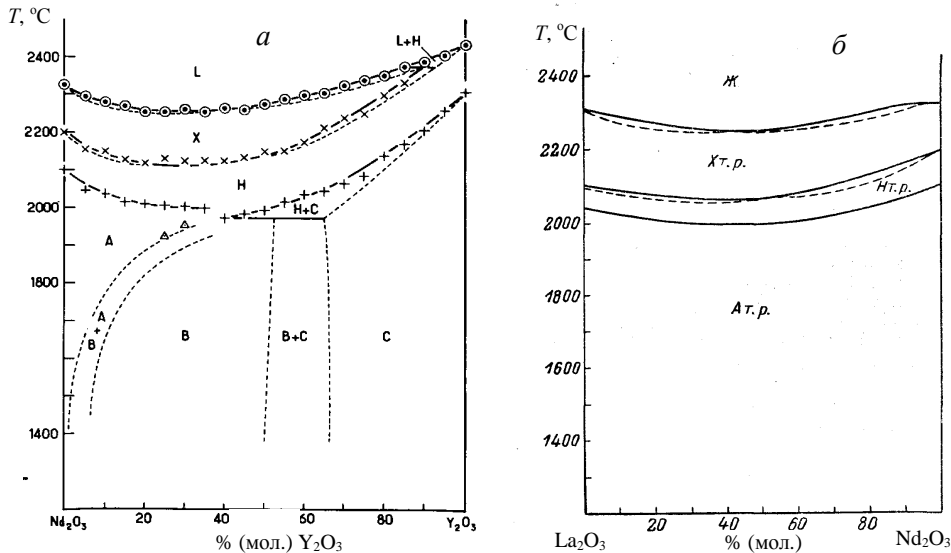


Рис. 2. Диаграммы состояния двойных систем  $Nd_2O_3—Y_2O_3$  [32] (а) и  $La_2O_3—Nd_2O_3$  [25] (б).

А- и Н-модификаций оксидов РЗЭ. Переход А ↔ Н в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зафиксирован только с помощью термического анализа (наблюдается экзотермический эффект на кривых охлаждения). Ликвидус системы характеризуется наличием минимума вблизи состава 60% (мол.) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [33].

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксидов иттрия, лантана и неодима при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций.

Для исследования приготовлены образцы, составы которых лежат на трех лучах: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—(50% (мол.) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—50% (мол.) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—(50% (мол.) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—50% (мол.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—(90% (мол.) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—10% (мол.) Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и двух изоконцентратах: 45 и 50% (мол.) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В качестве исходных веществ использовали La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки ЛаО-1, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> марки ИТо1, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием основного компонента 99,99% и азотную кислоту марки ЧДА. Образцы готовили с концентрационным шагом 1—5% (мол.) из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливания при 800 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Образцы подвергали двухступенчатой термообработке: в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (1080 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена (MoSi<sub>2</sub>) при 1500 °С (50 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3 град/мин. Обжиг образцов был непрерывным. Охлаждение проводили вместе с печью. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского анализа, петрографии и электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен методом порошка на установке ДРОН-3 при комнатной температуре (CuK<sub>α</sub>-излучение). Шаг сканирования составлял 0,05—0,1 град в диапазоне углов 2θ = 15—90°. Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATTEC, с погрешностью не ниже 0,0002 нм для кубической фазы. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999). Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Петрографические исследования обожженных образцов проведены в проходящем поляризованном свете. Кристаллооптические характеристики фаз определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с помощью высокопреломляющих иммерсионных жидкостей.

Микроструктуры изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии на нетравленных шлифах обожженных образцов, которые предварительно подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне и напыляли на них слой золота. Локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) проводили с использованием данных микроанализатора JUMP-9500 F (Oxford Instruments), который оснащен Оже-микроанализатором и рентгеновским спектрометром INCA с высоким латеральным разрешением в обратно отраженных электронах (COMPO) и во вторичных (SEI).

По полученным результатам построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1500 °С (рис. 3). Уточнены границы растворимости (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и опреде-

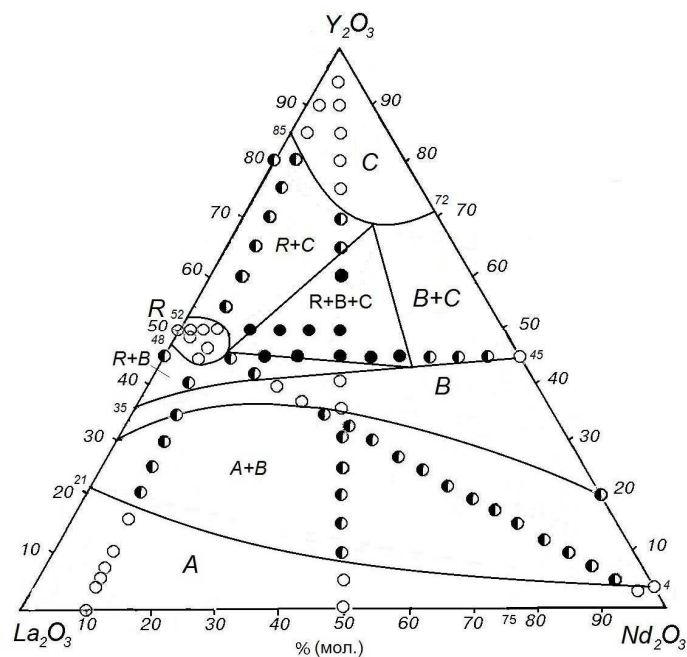


Рис. 3. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  при температуре  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ :  $\circ$  — однофазные;  $\circ$  — двухфазные;  $\bullet$  — трехфазные образцы.

лены границы фазовых полей ( $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ ) в ограничивающих двойных системах при температуре  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ .

В системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  подтверждено образование упорядоченной фазы типа перовскита  $\text{LaYO}_3$  (R), которая характеризуется узкой областью гомогенности от 48 до 52% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . В системе также существуют области гомогенности на основе гексагональной (A) в интервале концентраций 0—21% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , моноклинной (B) в интервале концентраций 30—35% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , кристаллических модификаций  $\text{La}_2\text{O}_3$  и кубической (C) модификации  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в интервале концентраций 85—100% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Протяженность двухфазных областей при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  составляет 21—30% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — (A + B), 35—48% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — (B + R), 52—85% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — (C + R).

Для системы  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  характерно образование твердых растворов на основе A- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в интервале концентраций 0—4% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , B- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — в интервале концентраций 20—45% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , C- $\text{Y}_2\text{O}_3$  — в интервале концентраций 72—100% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Протяженность двухфазных областей составляет 4—20% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — (A + B), 45—72% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  — (B + C).

Диаграмма состояния системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  характеризуется неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом состоянии [33]. При  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе гексагональной (A) модификации оксидов РЗЭ. Соединения в системе не найдены.

В тройной системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  новые фазы не обнаружены. Характер фазовых равновесий определяет строение ограничивающих двойных систем. Установлено, что при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  в

системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  образуются поля твердых растворов на основе кубической (С) модификации  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , гексагональной (А) и моноклинной (В) модификаций  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , а также упорядоченной фазы типа перовскита  $\text{LaYO}_3$  (R).

Исходный химический и фазовый составы образцов, обожженных при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в табл. 1.

**Т а б л и ц а 1.** Исходные химический и фазовый составы, периоды кристаллических решеток фаз после обжига образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , 50 ч (по данным РФА и петрографии)

Химический состав, % (мол.)			Фазовый состав и периоды кристаллических решеток, нм	Периоды кристаллических решеток фаз, $\pm 0,0002$ нм				
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$		<C>	<B>			
1	2	3	4	a	a	b	c	$\beta$
Разрез $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}(50\% \text{ (мол.) } \text{La}_2\text{O}_3\text{—}50\% \text{ (мол.) } \text{Nd}_2\text{O}_3)$								
0	50	50	<A>* ( $a = 0,6473$ ; $c = 0,3739$ )	—	—	—	—	—
5	47,5	47,5	<A>* ( $a = 0,6472$ ; $c = 0,3775$ )	—	—	—	—	—
10	45	45	<A>* осн. ( $a = 0,6458$ ; $c = 0,3745$ ) + <B>	—	—	—	—	—
15	42,5	42,5	<A>* ( $a = 0,6436$ ; $c = 0,3758$ ) + <B> осн.	—	1,4338	0,3637	0,8846	82,5
20	40	40	<A> ( $a = 0,6433$ ; $c = 0,3746$ ) + <B>	—	1,3466	0,3888	0,8657	67,9
25	37,5	37,5	<A> + <B> осн.	—	1,3210	0,3875	0,8698	70,4
30	35	35	<A> + <B> осн.	—	1,4104	0,3655	0,8915	90,6
35	32,5	32,5	<B>	—	1,4633	0,3639	0,8955	91,6
40	30	30	<B>	—	1,4228	0,3558	0,8933	81,04
45	27,5	27,5	<B> осн. + <C> сл. + R	—	1,4051	0,3616	0,8872	85,7
50	25	25	<B> осн. + <C> сл. + R	1,0653	1,4052	0,3606	0,8860	85,58
55	22,5	22,5	<B> + <C> + R осн. ( $a = 0,5848$ ; $b = 0,6059$ ; $c = 0,8498$ )	1,0634	1,3996	0,3596	0,9137	89,94
60	20	20	<B> + <C>↑ + R осн. ( $a = 0,5844$ ; $b = 0,6096$ ; $c = 0,8585$ )	1,0741	1,2718	0,3685	0,8771	77,21
65	17,5	17,5	<C> + R ( $a = 0,5842$ ; $b = 0,6047$ ; $c = 0,8526$ )	1,0732	—	—	—	—

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	15	15	$\langle C \rangle + R$ ( $a = 0,5845$ ; $b = 0,6046$ ; $c = 0,8530$ )	1,0744	—	—	—	—
75	12,5	12,5	$\langle C \rangle$	1,0652	—	—	—	—
80	10	10	$\langle C \rangle$	1,0619	—	—	—	—
85	7,5	7,5	$\langle C \rangle$	1,0623	—	—	—	—
90	5	5	$\langle C \rangle$	1,0655	—	—	—	—
95	2,5	2,5	$\langle C \rangle$	1,0636	—	—	—	—
100	0	0	$\langle C \rangle$	1,0604	—	—	—	—
Разрез $Nd_2O_3$ —(50% (мол.) $La_2O_3$ —50% (мол.) $Y_2O_3$ )								
50	50	0	$R$ ( $a = 0,5868$ ; $b = 0,6098$ ; $c = 0,8498$ )	—	—	—	—	—
49,5	49,5	1	$R$ ( $a = 0,5876$ ; $b = 0,6069$ ; $c = 0,8483$ )	—	—	—	—	—
49	49	2	$R$ ( $a = 0,5833$ ; $b = 0,6083$ ; $c = 0,8489$ )	—	—	—	—	—
48,5	48,5	3	$R$ ( $a = 0,5834$ ; $b = 0,6076$ ; $c = 0,8457$ )	—	—	—	—	—
48	48	4	$R$ ( $a = 0,5832$ ; $b = 0,6074$ ; $c = 0,8453$ )	—	—	—	—	—
47,5	47,5	5	$R$ ( $a = 0,5827$ ; $b = 0,6197$ ; $c = 0,8491$ )	—	—	—	—	—
45	45	10	$\langle B \rangle + R$ ( $a = 0,5844$ ; $b = 0,6116$ ; $c = 0,8508$ )	—	1,4169	0,3630	0,8660	85,65
42,5	42,5	15	$\langle B \rangle + R$ осн.	—	1,4069	0,3618	0,8929	85,49
40	40	20	$\langle B \rangle$	—	1,4131	0,3653	0,8805	85,21
37,5	37,5	25	$\langle B \rangle$	—	1,3144	0,3648	0,8098	86,60
35	35	30	$\langle B \rangle$ осн. + $\langle A \rangle^*$ сл.	—	1,2818	0,3706	0,8743	77,28
32,5	32,5	35	$\langle B \rangle + \langle A \rangle^* \uparrow$	—	1,4145	0,3647	0,8819	85,60
30	30	40	$\langle B \rangle + \langle A \rangle^*$	—	1,4115	0,3652	0,8910	85,67
27,5	27,5	45	$\langle B \rangle + \langle A \rangle^*$	—	1,4135	0,3654	0,8923	85,64
25	25	50	$\langle B \rangle + \langle A \rangle^*$	—	1,4148	0,3664	0,8867	85,63
22,5	22,5	55	$\langle B \rangle + \langle A \rangle^*$	—	1,4152	0,3666	0,8751	85,62
20	20	60	$\langle A \rangle^*$ ( $a = 0,6425$ ; $c = 0,3769$ ) + $\langle B \rangle$	—	1,3718	0,3712	0,8704	73,92
17,5	17,5	65	$\langle A \rangle^*$ ( $a = 0,6424$ ; $c = 0,3755$ ) + $\langle B \rangle$ осн.	—	1,3881	0,3675	0,8758	75,76
15	15	70	$\langle A \rangle^*$ ( $a = 0,6423$ ; $c = 0,3734$ ) + $\langle B \rangle$	—	1,4167	0,3561	0,8781	84,27
12,5	12,5	75	$\langle A \rangle^*$ ( $a = 0,6410$ ; $c = 0,3774$ ) + $\langle B \rangle$	—	1,4234	0,3772	0,8805	81,82

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	10	80	$\langle A \rangle^* (a = 0,6429;$ $c = 0,3709) + \langle B \rangle$	—	1,4298	0,3603	0,8791	80,52
7,5	7,5	85	$\langle A \rangle^* (a = 0,6425;$ $c = 0,3709) + \langle B \rangle$	—	1,4284	0,3597	0,8786	80,52
5	5	90	$\langle A \rangle^* (a = 0,6423;$ $c = 0,3715) + \langle B \rangle$	—	1,4611	0,3425	0,9291	83,59
2,5	2,5	95	$\langle A \rangle^* (a = 0,6425;$ $c = 0,3727)$	—	—	—	—	—
0	0	100	$\langle A \rangle^* (a = 0,6424;$ $c = 0,3734)$	—	—	—	—	—
Разрез $Y_2O_3$ —(90% (мол.) $La_2O_3$ —10% (мол.) $Nd_2O_3$ )								
0	90	10	$\langle A \rangle^* (a = 0,6427;$ $c = 0,3745)$	—	—	—	—	—
5	85,5	9,5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6424;$ $c = 0,3745)$	—	—	—	—	—
10	81	9	$\langle A \rangle^* (a = 0,6458;$ $c = 0,3745)$	—	—	—	—	—
15	76,5	8,5	$\langle A \rangle^* (a = 0,6442;$ $c = 0,3742)$	—	—	—	—	—
20	72	8	$\langle A \rangle^* (a = 0,6455;$ $c = 0,3743) + \langle B \rangle$	—	—	—	—	—
25	67,5	7,5	$\langle A \rangle^* \downarrow (a = 0,6417;$ $c = 0,3755) + \langle B \rangle$ осн.	—	—	—	—	—
30	63	7	$\langle A \rangle^* \downarrow (a = 0,6457;$ $c = 0,3731) + \langle B \rangle$ осн.	—	—	—	—	—
35	58,5	6,5	$\langle B \rangle$ осн + $\langle A \rangle^*$ сл.	—	—	—	—	—
40	54	6	$\langle B \rangle + R (a = 0,5873;$ $b = 0,6114; c = 0,8684)$	—	—	—	—	—
45	49,5	5,5	$R (a = 0,5835;$ $b = 0,6089; c = 0,8458)$	—	—	—	—	—
55	40,5	4,5	$\langle C \rangle + R (a = 0,5882;$ $b = 0,6125; c = 0,8457)$	1,0711	—	—	—	—
60	36	4	$\langle C \rangle \uparrow + R (a = 0,5823;$ $b = 0,6181; c = 0,8437)$	1,0699	—	—	—	—
65	31,5	3,5	$\langle C \rangle + R (a = 0,5844;$ $b = 0,6136; c = 0,8699)$	1,0714	—	—	—	—
70	27	3	$\langle C \rangle + R (a = 0,5828;$ $b = 0,6177; c = 0,8650)$	1,0712	—	—	—	—
75	22,5	2,5	$\langle C \rangle + R (a = 0,5885;$ $b = 0,6091; c = 0,8470)$	1,0712	—	—	—	—
80	18	2	$\langle C \rangle$ осн + R	1,0412	—	—	—	—
85	13,5	1,5	$\langle C \rangle$	1,0663	—	—	—	—
90	9	1	$\langle C \rangle$	1,0654	—	—	—	—



Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
95	4,5	0,5	<C>	1,0642	—	—	—	—
Изоконцентра 45% (мол.) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
45	55	0	<B> + R ( <i>a</i> = 0,5870; <i>b</i> = 0,6185; <i>c</i> = 0,8459)	—	1,2445	0,3341	0,8971	75,98
45	50	5	R ( <i>a</i> = 0,5876; <i>b</i> = 0,6103; <i>c</i> = 0,8509)	—	—	—	—	—
45	45	10	<B> + R ( <i>a</i> = 0,5843; <i>b</i> = 0,6080; <i>c</i> = 0,8487)	—	1,2623	0,3650	0,8792	82,33
45	35	20	<B> + <C> + R ( <i>a</i> = 0,5842; <i>b</i> = 0,6158; <i>c</i> = 0,8447)	1,0638	1,3272	0,3678	0,8851	80,27
45	30	25	<B> + <C> + R	1,0645	1,4074	0,3644	0,8895	85,41
45	25	30	<B> + <C> + R осн.	1,0609	1,4067	0,3618	0,8888	85,42
45	20	35	<B> + <C> + R сл.	1,0600	1,4589	0,3609	0,8850	85,21
45	15	40	<B> + <C>	1,0625	1,4063	0,3607	0,7805	84,95
45	10	45	<B> + <C>	1,0633	1,3245	0,3591	0,8861	87,27
45	5	50	<B> + <C>	1,0603	1,3236	0,3587	0,8856	87,25
45	0	55	<B>	—	1,4995	0,3398	0,8925	76,10
Изоконцентра 50% (мол.) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
50	49	1	R ( <i>a</i> = 0,5879; <i>b</i> = 0,6077; <i>c</i> = 0,8489)	—	—	—	—	—
50	48	2	R ( <i>a</i> = 0,5828; <i>b</i> = 0,6086; <i>c</i> = 0,8502)	—	—	—	—	—
50	47	3	R ( <i>a</i> = 0,5831; <i>b</i> = 0,6152; <i>c</i> = 0,8499)	—	—	—	—	—
50	46	4	R ( <i>a</i> = 0,5831; <i>b</i> = 0,6158; <i>c</i> = 0,8448)	—	—	—	—	—
50	45	5	R ( <i>a</i> = 0,5829; <i>b</i> = 0,6157; <i>c</i> = 0,8486)	—	—	—	—	—
50	40	10	<B> + <C> + R ( <i>a</i> = 0,5907; <i>b</i> = 0,6147; <i>c</i> = 0,8453)	1,0586	—	—	—	—
50	35	15	<B> + <C> + R ( <i>a</i> = 0,5892; <i>b</i> = 0,6123; <i>c</i> = 0,8431)	1,0624	—	—	—	—
50	30	20	<B> + <C> + R ( <i>a</i> = 0,5882; <i>b</i> = 0,6125; <i>c</i> = 0,8457)	1,0642	—	—	—	—

\*При заданных условиях (*T* = 1500 °С, 50 ч, на воздухе) гексагональная модификация А-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в указанных составах не закаливается, вместо нее наблюдали образование гексагональной модификации А-La(OH)<sub>3</sub> и Nd(OH)<sub>3</sub>. Обозначения фаз: <А> — твердые растворы на основе гексагональной модификации La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <С> — твердые растворы на основе кубической модификации Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; R — упорядоченная фаза LaYO<sub>3</sub> типа перовскита; осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы; ↑, ↓ — содержание фазы, соответственно, увеличивается и уменьшается.

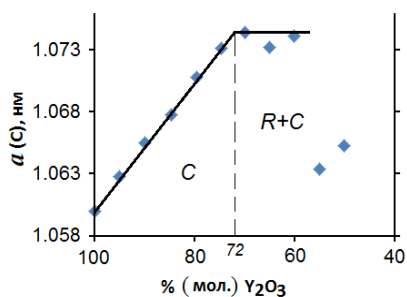


Рис. 4. Концентрационные зависимости периодов  $a$  кристаллических решеток твердых растворов на основе С-типа оксидов РЗЭ ( $C-Y_2O_3$ ,  $\blacklozenge$ ) по разрезу  $Y_2O_3$ —(50% (мол.)  $La_2O_3$ —50% (мол.)  $Nd_2O_3$ ) в системе  $La_2O_3$ — $Y_2O_3$ — $Nd_2O_3$  после обжига образцов при 1500 °С.

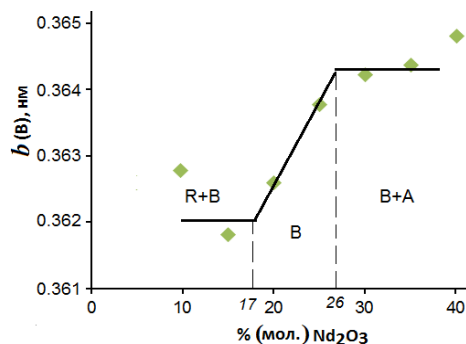


Рис. 5. Концентрационные зависимости периодов  $b$  кристаллических решеток твердых растворов на основе В-фазы ( $B-La_2O_3$  ( $Nd_2O_3$ ),  $\blacklozenge$ ) по разрезу  $Nd_2O_3$ —(50% (мол.)  $La_2O_3$ —50% (мол.)  $Y_2O_3$ ) в системе  $La_2O_3$ — $Y_2O_3$ — $Nd_2O_3$  после обжига образцов при 1500 °С.

Для определения положения границ фазовых полей наряду с данными о фазовом составе образцов использовали концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток образующихся фаз (табл. 1, рис. 4, 5). Координаты фигуративных точек R-фазы в вершинах конодного треугольника трехфазной области ( $B + R + C$ ) (табл. 2) установлены по значениям периодов решетки упорядоченной фазы  $LaYO_3$  в трехфазной области, а также данным РФА и электронной микроскопии.

Систему триангулировали по разрезу  $LaYO_3$ — $Nd_2O_3$ . Составы сосуществующих в равновесии фаз на основе перовскита и двух полиморфных форм (А и В)  $Nd_2O_3$  находятся в плоскости сечения, что подтверждено экспериментально (рис. 3, табл. 1).

При 1500 °С найдены четыре области твердых растворов на основе А- и В-модификаций  $La_2O_3$  и  $Nd_2O_3$ ,  $C-Y_2O_3$ , а также промежуточной фазы  $LaYO_3$  (R). Показано, что в системе при температуре исследования протекают твердофазные процессы. Дифрактограммы образцов, характеризующие фазовые области, которые присутствуют в системе  $La_2O_3$ — $Y_2O_3$ — $Nd_2O_3$  при 1500 °С, представлены на рис. 6.

В области с высоким содержанием  $Y_2O_3$  образуются твердые растворы на основе кубической модификации оксида иттрия. Достаточно протяженное поле указанных твердых растворов на основе  $C-Y_2O_3$  выгнуто в направлении противоположной стороны концентрационного треугольника, соответствующей двойной системе  $La_2O_3$ — $Nd_2O_3$ , и проходит от соответствующих значений в ограничивающих двойных системах  $Nd_2O_3$ — $Y_2O_3$  (0—28% (мол.)  $Nd_2O_3$ ) и  $La_2O_3$ — $Y_2O_3$  (0—15% (мол.)  $La_2O_3$ ).

Растворимость  $La_2O_3$  в  $C-Y_2O_3$  по разрезу  $Y_2O_3$ —(50% (мол.)  $La_2O_3$ —

**Т а б л и ц а 2.** Координаты вершин конодного треугольника в системе  $La_2O_3$ — $Y_2O_3$ — $Nd_2O_3$  после обжига образцов при 1500 °С (по данным РФА)

Фаза	Состав фаз, % (мол.)		
	$Y_2O_3$	$La_2O_3$	$Nd_2O_3$
<B>	44	38	18
<C>	68	21	11
R	46	45	9

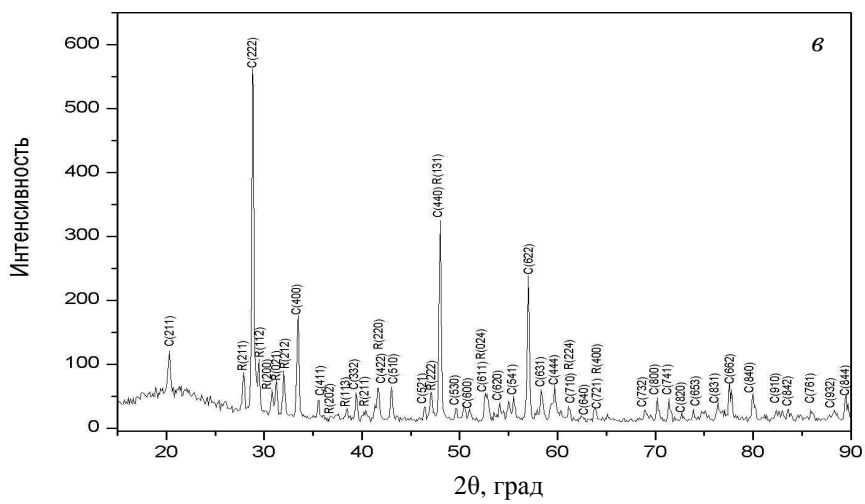
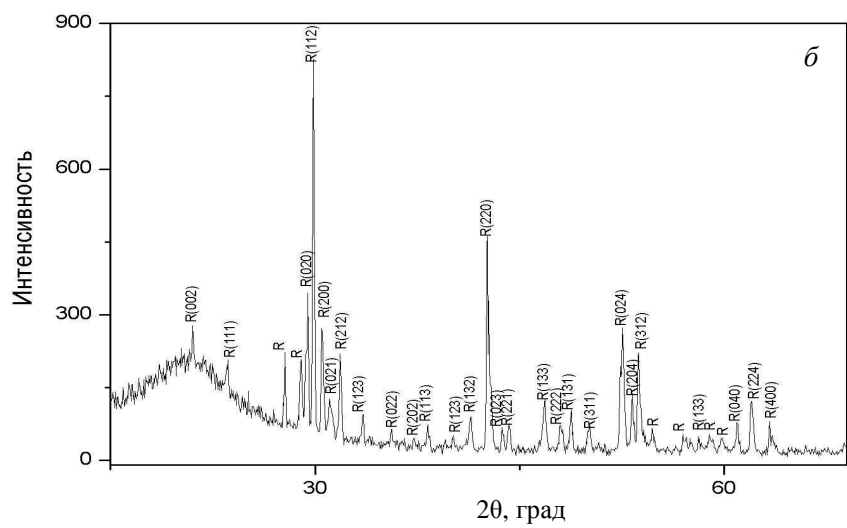
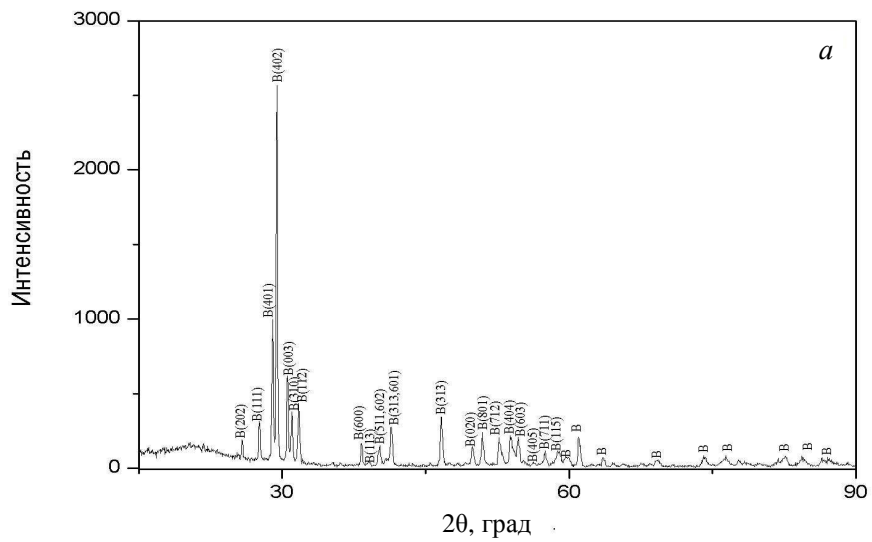


Рис. 6, а—в.

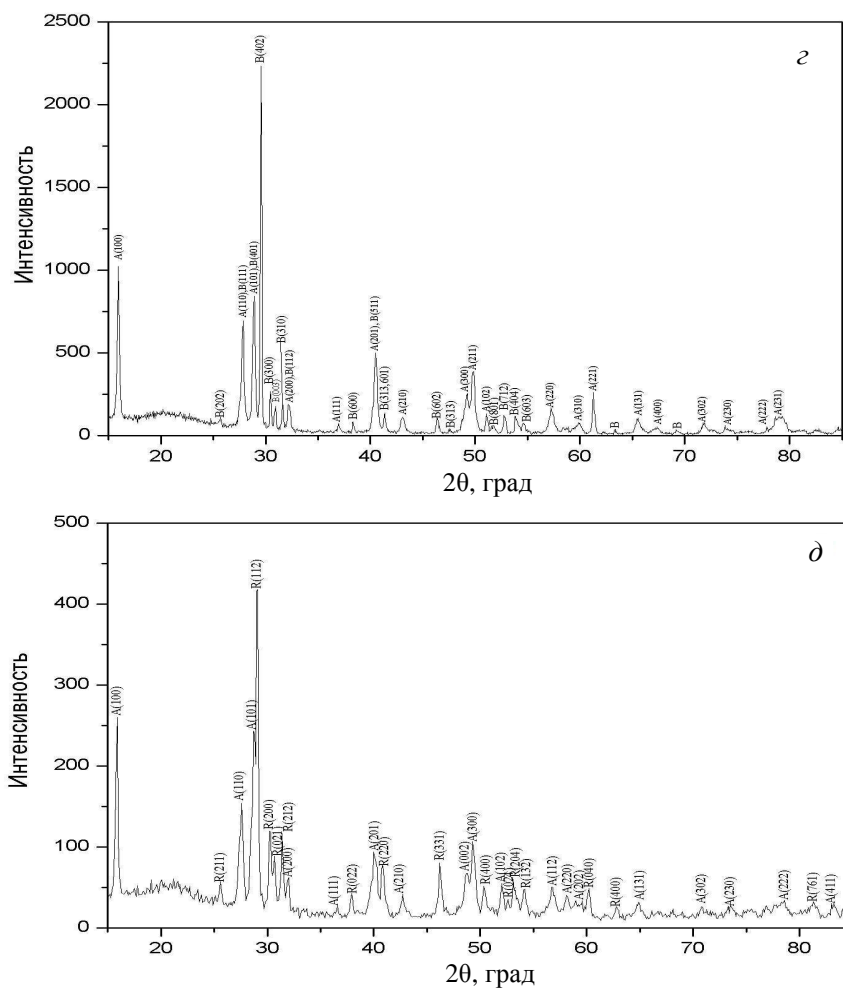


Рис. 6. Дифрактограммы образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  после обжига образцов при  $1500^\circ\text{C}$ : *a* — 22,5% (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}22,5\%$  (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}55\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , (B- $\text{La}_2\text{O}_3$ ); *б* — 49,5% (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}49,5\%$  (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}1\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , (R,  $\text{LaYO}_3$ ); *в* — 27% (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}70\%$  (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}3\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , (R + C); *г* — 7,5% (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}7,5\%$  (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}85\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , ( $\text{A}^*\text{-Nd(OH)}_3$  + B- $\text{La}_2\text{O}_3$ ); *д* — 67,5% (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}25\%$  (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}7,5\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , ( $\text{A}^*\text{-Nd(OH)}_3$  + R).

50% (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  составляет  $\sim 13\%$  (мол.). Граница области гомогенности твердого раствора на основе C- $\text{Y}_2\text{O}_3$  при  $1500^\circ\text{C}$  проходит вблизи следующих составов: 70% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}15\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}15\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 80% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}18\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}2\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — двухфазные (C + R), 75% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}12,5\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}12,5\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 85% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}13,5\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}1,5\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — однофазные (C). Концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток C-фазы представлены на рис. 4. Установлено, что область гомогенности твердых растворов на основе C- $\text{Y}_2\text{O}_3$  простирается от 72 до 100% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  по разрезу  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}(50\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}50\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) (рис. 4). Кубическую модификацию C- $\text{Y}_2\text{O}_3$  наблюдали в двухфазных (B + C, C + R) и трехфазной (B + C + R) областях.

В подсистеме  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—LaYO}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе моноклинной (В) модификации оксидов неодима и лантана. Границы области гомогенности В-фазы проходят от соответствующих координат в ограничивающих двойных системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  (30—35% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  (20—45% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Фазы В- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) состоят в равновесии со всеми фазами, существующими в системе. Концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток твердых растворов на основе моноклинной (В) модификации оксидов РЗЭ приведены на рис. 5.

Периоды кристаллических решеток по разрезу  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—}(50\% \text{ (мол.) } \text{La}_2\text{O}_3\text{—}50\% \text{ (мол.) } \text{Y}_2\text{O}_3)$  В-фазы изменяются от  $a = 1,4069$ ,  $b = 0,3618$ ,  $c = 0,88929$  нм для двухфазного образца (В + R), содержащего 42,5% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}42,5\% \text{ (мол.) } \text{La}_2\text{O}_3\text{—}15 \text{ мол. } \% \text{ Nd}_2\text{O}_3$ , до  $a = 1,3144$ ,  $b = 0,3648$ ,  $c = 0,8098$  нм для предельного состава твердого раствора, содержащего 37,5% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}37,5\% \text{ (мол.) } \text{La}_2\text{O}_3\text{—}25\% \text{ (мол.) } \text{Nd}_2\text{O}_3$  (табл. 1, рис. 5).

С использованием концентрационной зависимости периодов кристаллической решетки В-фазы установлено, что область гомогенности твердых растворов на основе В- $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Nd}_2\text{O}_3)$  простирается от 17 до 26% (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  по разрезу  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—}(50\% \text{ (мол.) } \text{La}_2\text{O}_3\text{—}50\% \text{ (мол.) } \text{Y}_2\text{O}_3)$  (рис. 5).

Моноклинная (В) модификация  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) присутствует в двухфазных (А + В, В + R, В + С) и трехфазной (В + С + R) областях.

В тройной системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  при температуре 1500 °С присутствует упорядоченная фаза типа перовскита с ромбическими искажениями. Границы области гомогенности упорядоченной фазы  $\text{LaYO}_3$  (R) в равновесии с В- $\text{La}_2\text{O}_3$  и С- $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1500 °С имеют заметную протяженность (48—52% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) вдоль стороны  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  концентрационного треугольника. Стабильность R-фазы при добавке третьего компонента ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) существенно возрастает по сравнению с двойной системой  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ . Поле твердых растворов на основе фазы типа перовскита направлено в сторону противоположной стороны концентрационного треугольника, соответствующей двойной системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ . Предельная растворимость оксида неодима в R-фазе составляет ~7% (мол.) по разрезу  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—}(50\% \text{ (мол.) } \text{La}_2\text{O}_3\text{—}50\% \text{ (мол.) } \text{Y}_2\text{O}_3)$ .

Фаза типа перовскита существует в двухфазных (В + R, С + R) и трехфазной (В + С + R) областях.

Вследствие термодинамической стабильности упорядоченной R-фазы в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  образуется одна трехфазная область (В + С + R). Координаты вершин конодного треугольника <В><С>R, приведены в табл. 2.

В подсистеме с низким содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  обнаружены области гомогенности твердых растворов на основе А- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), В- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) и R-фазы.

Область гомогенности твердого раствора на основе гексагональной (А) модификации оксидов лантана и неодима, также как твердых растворов на основе моноклинной (В) модификации оксидов РЗЭ, имеет достаточно большую протяженность. Фазы А- $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  образуют непрерывный ряд твердых растворов на основе А-формы оксидов РЗЭ. Нижняя концентрационная граница области гомогенности твердых растворов на основе А- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) вогнута в направлении уменьшения содержания

оксида иттрия и проходит от соответствующих координат в ограничивающих двойных системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  (0—21% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$  (0—4% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Протяженность А-фазы определяют по рентгенограммам образцов следующих составов: 2,5% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}2,5\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}95\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 5% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}47,5\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}47,5\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 15% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}76,5\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}8,5\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — однофазные (А), 5% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}5\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}90\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 10% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}45\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}45\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 20% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}72\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}8\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — двухфазные (А + В) (табл. 1, рис. 6).

Следует отметить, что оксиды лантана и неодима на воздухе гидратируют и вместо гексагональной фазы  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) в образцах, содержащих 100—45% (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), при 1500 °С наблюдали образование гексагональной модификации гидроксида неодима (лантана). С увеличением содержания оксида иттрия на дифрактограммах фиксируется появление линий А-модификации  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Периоды кристаллической решетки изменяются от  $a = 0,6473$ ,  $c = 0,3739$  нм для твердого раствора  $\text{Nd}(\text{OH})_3$ , содержащего 50% (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}50\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , до  $a = 0,6458$ ,  $c = 0,3745$  нм (1500 °С) для двухфазного образца (А + В) состава 10% (мол.)  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—}45\%$  (мол.)  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—}45\%$  (мол.)  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, изучены фазовые равновесия в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С. Установлено, что в исследованной системе образуются области гомогенности твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов разной протяженности, а также упорядоченной фазы типа перовскита  $\text{LaYO}_3$  (R). Наибольшую протяженность имеют области гомогенности непрерывных твердых растворов на основе моноклинной (В) и гексагональной (А) модификаций оксидов РЗЭ. Упорядоченная R-фаза в тройной системе существует в более широком интервале концентраций, чем в двойной. Изотермическое сечение системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—Nd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С характеризуется наличием одной трехфазной (В + С + R), четырех однофазных (А- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), В- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), R, С- $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и двухфазных (А + В, В + R, С + R, В + С) областей.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ (грант AFOSR-STCU, P 513, 2012-2014).

1. Wang S. F. Transparent ceramics: Processing, materials and applications / [S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo et al.] // Progress in Solid State Chem. — 2013. — **41**. — P. 20—54.
2. Sanghera Jas. Transparent ceramics for high-energy laser systems / [Jas Sanghera, Shyam Bayya, Guillermo Villalobos et al.] // Optical Mater. — 2011. — **33**. — P. 511—518.
3. Boniecki Marek. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature / [Marek Boniecki, Zdzisław Librant, Anna Wajler et al.] // Ceram. Internat. — 2012. — **38**. — P. 4517—4524.
4. Выдрик Г. А. Прозрачная керамика / Г. А. Выдрик, Т. В. Соловьева, Ф. Я. Харитонов. — М. : Энергия, 1980. — 96 с.
5. Narasimha S. Prasad. Development of ceramic solid-state laser host materials / [Narasimha S. Prasad, Sudhir Trivedi, Susan Kutcher et al.] // Narasimha.s. prasad@nasa.gov.
6. By Shi Chen. New opportunities for transparent ceramics / By Shi Chen and Yiqun Wu // Amer. Ceram. Soc. Bull. — 2013. — No. 2. — P. 32—37.

7. *Chen Y.* Spectroscopic properties of  $\text{Yb}^{3+}$  ions in  $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$  crystal / [Y. Chen, X. Lin, Y. Lin, Z. Luo] // *Solid State Comm.* — 2004. — **132**. — P. 533—538.
8. *Gong X.* Crystal growth and spectral properties of  $\text{Pr}^{3+} : \text{La}_2(\text{WO}_4)_3$  / X. Gong, F. Xiong, Y. Lin // *Mater. Res. Bull.* — 2007. — **42**. — P. 413—419.
9. *Lakshminarasimhan N.* Luminescent host lattices,  $\text{LaInO}_3$  and  $\text{LaGaO}_3$ -A reinvestigation of luminescence of d10 metal ions / N. Lakshminarasimhan, U. V. Varadaraju // *Ibid.* — 2006. — **41**. — P. 724—731.
10. *McNaught S. J.* 100 kW coherently combined slab MOPAs / [S. J. McNaught, H. Kominé, S. B. Weiss et al.] // *Proc. conf. on Lasers and Electro-Optics and Quantum Electronics and Laser Science conf. (CLEO/QELS 2009) (IEEE, 2009) paper CThA1.*
11. *Akiyama Jun.* Laser ceramics with rare-earth-doped anisotropic materials / Jun Akiyama, Yoichi Sato, and Takunori Taira // *Optics Lett.* — 2010. — **35**, No. 21. — P. 3598—3600.
12. *Taira T.* Domain-controlled laser ceramics toward giant micro-photonics // *Optical Mater. Express.* — 2011. — **1**, is. 5. — P. 1040—1050.
13. *Хироюки И.* Материал для уплотнения между керамическими изделиями, керамикой и металлом / [И. Хироюки, И. Набору, Т. Хироси и др.] // *Заявка № 58-41766 (Япония).* 1981.
14. *Qing Lu.* Spectroscopic properties and structure refinement of  $\text{Nd}^{3+}(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$  transparent ceramics / [Lu Qing, Yang Qihong, Jiang Cen et al.] // *Optical Mater. Express.* — 2014. — **5**, is. 2. — P. 1035—1040.
15. *Kumar G. A.* Spectroscopic and stimulated emission characteristics of  $\text{Nd}^{3+}$  in transparent  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics / [G. A. Kumar, Jianren Lu, Alexander A. Kaminskii, Ken-Ichi Ueda et al.] // *J. of Quantum Electronics.* — 2006. — **42**, No. 7, July. — P. 643—650.
16. *Wang Nengli.* Synthesis of  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  co-doped yttria nanopowder for transparent ceramics by oxalate precipitation method / [Nengli Wang, Xiyang Zhang, Guanming Qiu et al.] // *J. of Rare Earths.* — 2010. — **28**, No. 2, Apr. — P. 232—236.
17. *Qihong Yang.* Preparation and laser performance of Nd-doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramic / [Yang Qihong, Lu Shenzhou, Zhang Bin et al.] // *Optical Mater.* — 2011. — **33**. — P. 692—694.
18. *Xiaoman Hu.* Fabrication and spectral properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped yttrium lanthanum oxide transparent ceramics / [Hu Xiaoman, Yang Qihong, Dou Chuanguo et al.] // *Ibid.* — 2008. — **30**. — P. 1583—1586.
19. *Hongxu Zhou.* Preparation and spectroscopic properties of 2% Nd:  $(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$  transparent ceramics / [Zhou Hongxu, Yang Qihong, Xu Jun, Zhang Haojia] // *J. of Alloys and Comp.* — 2009. — **471**. — P. 474—476.
20. *Kruk A.* Synthesis and physicochemical properties of yttrium oxide doped with neodymium and lanthanum / [A. Kruk, M. Mrózek, J. Domagała et al.] // *J. of Electronic Mater.* — 2014. — DOI: 10.1007/s11664—014—3250—y.
21. *Masahiro Yoshimura.* 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 / Masahiro Yoshimura, Xiao-Zheng Rong // *J. of Mater. Sci. Lett.* — 1997. — **16**. — P. 1961—1963.
22. *Андреевская Е. Р.* Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов (Монография). — К. : Наук. думка, 2010. — 470 с.
23. *Andrievskaya E. R.* Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // *J. of the European Ceram. Soc.* — 2008. — **28**, No. 12. — P. 2363—2388.
24. *Coutures J.* Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases ( $1400\text{ }^\circ\text{C} < T < T_{\text{Liquide}}$ ) / [J. Coutures, A. Rouanet, R. Verges, M. Foex] // *J. Solid State Chem.* — 1976. — **17**, No. 1—2. — P. 172—182.

25. *Coutures J.* Etude a haute température des systèmes formés par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues à la température ambiante / J. Coutures, F. Sibieude, M. Foex // J. Solid State Chem. — 1976. — **17**, No. 4. — P. 377—384.
26. *Лопато Л. М.* Взаимодействие оксида лантана с оксидом иттрия / [Л. М. Лопато, Б. С. Нигманов, А. В. Шевченко, З. А. Зайцева] // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1986. — **22**, № 5. — С. 771—774.
27. *Berndt V.* New A<sup>III</sup>B<sup>III</sup>O<sub>3</sub> interlanthanide perovskite compounds / V. Berndt, D. Maier, C. Keller // J. Solid State Chem. — 1975. — **13**, No. 1—2. — P. 131—135.
28. *Mizuno M.* Phase diagram of the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperatures / [M. Mizuno, A. Rouanet, T. Yamada, T. Noguchi] // J. Ceram. Soc. Japan. — 1976. — **84**, No. 7. — P. 342—347.
29. *Coutures J.* Etude a haute temperature du diagrama d'equilibrie du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium / J. Coutures, M. Foex // J. Solid State Chem. — 1974. — **11**, No. 4. — P. 294—300.
30. *Wei George C.* Analytical microscopy study of phases and fracture in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys / George C. Wei, T. Emma, William H. Rhodes // J. Amer. Ceram. Soc. — 1988. — **71**, No. 10. — P. 820—825.
31. *Rhodes W. H.* Controlled transient solid second phase sintering of yttria // Ibid. — 1981. — **64**, No. 1. — P. 13—17.
32. *Coutures J.* Etude a haute temperature des systemes formes par le sesquioxyde de neodyme avec les sesquioxides d' yttrium et d' ytterbium / J. Coutures, R. Verges, M. Foex // Mater. Res. Bull. — 1974. — **9**, No. 12. — P. 1603—1612.
33. *Торопов С. А.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. — Л. : Наука, 1987.

### **Взаємодія оксидів лантану, ітрію та неодиму при температурі 1500 °С**

О. В. Чудінович, О. Р. Андрієвська, Ж. Д. Богатирьова, О. В. Крючко,  
Л. М. Спасьонова

*Вперше досліджено фазові рівноваги в потрійній системі La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурі 1500 °С в усьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурах 1100 та 1500 °С. Використано рентгенофазовий та мікроструктурний аналізи. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та упорядкованої фази LaYO<sub>3</sub>. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток фаз, що утворюються в системі.*

**Ключові слова:** оксиди лантану, ітрію та неодиму, фазові рівноваги, ізотермічний переріз, тверді розчини, періоди кристалічних ґраток, функціональна та конструкційна кераміки.

### **Interaction of the lanthana, yttria with neodimia at temperature 1500 °C**

O. V. Chudinovych, E. R. Andrievskaya, J. D. Bogatyryova, A. V. Kryuchko,  
L. N. Spasyonova

*Phase equilibria in the ternary La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1500 °C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 and 1500 °C. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases and ordered phase of LaYO<sub>3</sub> were revealed in the system. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined.*

**Keywords:** lanthana, yttria, neodimia, phase equilibria, isothermal section, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, functional and structural ceramics.