

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

**ЧУДІНОВИЧ ОЛЬГА ВАСИЛІВНА**

УДК 541.1+546.65:669.017.4

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ,  
де Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України.

**Науковий керівник:**

доктор хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
**Андрієвська Олена Ростиславівна,**  
завідувач відділу функціональної кераміки на  
основі рідкісних земель  
Інституту проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор  
член-кореспондент НАН України  
**Туркевич Володимир Зіновійович,**  
Інститут надтвердих матеріалів  
ім. В. М. Бакуля НАН України,  
директор інституту

доктор хімічних наук, професор  
**Томашик Василь Миколайович,**  
Інститут фізики напівпровідників  
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
вчений секретар інституту

Захист відбудеться « 6 » грудня 2017 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 03680, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий « 2 » листопада 2017 року.

**Вчений секретар**

спеціалізованої вченої ради Д. 26.207.02  
доктор хімічних наук

**О. В. Дуднік**

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Необхідність у нових матеріалах збільшується внаслідок розвитку існуючих та появи нових галузей техніки. Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) є перспективними для створення матеріалів широкого спектру використання: у радіоелектроніці, оптоелектроніці, приладобудуванні, атомній та лазерній техніці, машинобудуванні, хімічній промисловості, металургії, медицині тощо.

Прозорі керамічні матеріали, отримані на основі чистих оксидів РЗЕ, за багатьма фізико-хімічними властивостями, такими як термостійкість, температура плавлення, механічна міцність, можливість контролю форми переважають скло, і в ряді випадків, монокристали твердих розчинів оксидів РЗЕ, а їх виробництво є енергетично і економічно більш вигідним, ніж отримання останніх.

Оксид лантану входить до складу матеріалів спеціального призначення, що пропускають інфрачервоні та поглинають ультрафіолетові промені. Оксид ітербію володіє сцинтиляційними властивостями (флюоресценція) і застосовується у технології оптичних волокон, сонячних панелей, лазерів, джерел радіації для портативних рентгенівських пристроїв. Системи на основі оксидів лантану, ітрію, ітербію є перспективними для розробки іонних провідників і оптично прозорої кераміки.

Великий практичний інтерес викликають складні оксидні фази  $\text{LnLn}'\text{O}_3$  ( $\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{РЗЕ}$ ) із структурою типу перовскиту, які володіють різноманітними електричними (високе значення константи діелектричної проникності), магнітними, магнітоелектричними та оптичними властивостями (анізотропна оптика). Сполуки РЗЕ застосовують для створення лазерних та інших оптично активних елементів в оптоелектроніці.

Властивості функціональної кераміки, зокрема оптично прозорої, є надто чутливими до впливу домішок. Частіше за все легування має бути прецизійним, в межах відхилення від середнього у декілька ppm (частин на мільйон). Тому знання про вплив добавок на стабільність твердих розчинів, проміжних фаз при температурах виготовлення та експлуатації керамічних виробів, є важливим, а вивчення фазових рівноваг — доцільним і актуальним. У представлених системах є дві групи потенційно цікавих твердих розчинів на основі кубічної модифікації оксидів РЗЕ та впорядкованої фази типу перовскиту, перспективних для створення лазерних (діодних) пристроїв.

Діаграми стану систем з оксидами:  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) є фізико-хімічною основою для створення як ізотропної, так і анізотропної кераміки. Ізотропну кераміку можна отримати на основі твердих розчинів кубічної форми оксидів РЗЕ, зокрема оксиду ітрію, який не є люмінофором, а на основі фази типу перовскиту (ромбічна ґратка)  $\text{LnYO}_3$  (R) — анізотропну. Обидва типи твердих розчинів потрібно прецизійно легувати іонами люмінофорів (Nd, Yb). Фазові рівноваги у потрійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) раніше не вивчено, що обумовлює необхідність систематичного їх дослідження та побудови діаграм стану вказаних систем.

**Зв'язок з науковими програмами, темами, планами.** Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України та виконана відповідно до тем відомчого замовлення

НАН України «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ,  $ZrO_2$  та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (№ 0114U002431, 2014–2016 рр.) та «Фазові рівноваги та діаграми стану систем на основі рідких земель як фізико-хімічна основа створення текстурованої кераміки багатофункціонального призначення (№0117U000254, 2017–2019 рр.) – (виконавець); молодіжного гранта НАН України № 416/426 «Фазові рівноваги в подвійних системах на основі оксидів рідкісноземельних елементів, як основа створення перспективних матеріалів» (№ 0115U005101, 2015–2016 рр.) – (керівник); проекту МОН України № М/207 «Нові керамічні матеріали для теплозахисних покриттів» (№0115U006618, №0116U005508, 2015–2017 рр.) – (виконавець); проекту ДФФД–Білорусь № Ф73/111 «Вивчення термобаричної і концентраційної стабільності фаз типу перовскиту в потрійних системах  $La_2O_3-Lu_2O_3(Y_2O_3)-Ln_2O_3$  (де  $Ln = Er_2O_3, Yb_2O_3$ ) для створення анізотропних текстурованих матриць (№0116U005508, №0117U003167, 2016-2017 рр.) – (виконавець).

**Мета та завдання дослідження.** *Метою роботи є побудова діаграм стану трикомпонентних систем  $La_2O_3-Y_2O_3-Ln_2O_3$ , де  $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb$ , у діапазоні температур 1500 і 1600 °С, де відбувається упорядкування/розупорядкування проміжної фази в усьому інтервалі концентрацій для створення фізико-хімічних основ розробки нових керамічних матеріалів функціонального призначення.*

*Для досягнення поставленої мети визначено наступні завдання:*

1. Вивчити фазові рівноваги у системі  $La_2O_3-Yb_2O_3$  при 1100, 1500 і 1600 °С та уточнити межі фазових полів у системі  $Nd_2O_3-Y_2O_3$  при 1500 і 1600 °С в усьому інтервалі концентрацій.
2. Вивчити фазові рівноваги у потрійних системах  $La_2O_3-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb$ ) при 1500 та 1600 °С і побудувати відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану.
3. Визначити закономірності взаємодії фаз у потрійних системах  $La_2O_3-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb$ ).

**Об'єкт дослідження.** Взаємодія фаз у подвійних і потрійних системах на основі оксидів лантану, ітрію та лантаноїдів.

**Предмет дослідження.** Фазові рівноваги у подвійних  $La_2O_3-Yb_2O_3, Nd_2O_3-Y_2O_3$  і потрійних  $La_2O_3-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb$ ) системах після випалу при 1100, 1500 і 1600 °С.

**Методи дослідження.** Рентгенофазовий аналіз, петрографія, растрова електронна мікроскопія, локальний рентгеноспектральний аналіз.

**Наукова новизна одержаних результатів.**

*Вперше* вивчено фазові рівноваги у подвійній системі  $La_2O_3-Yb_2O_3$  при 1100, 1500 і 1600 °С в усьому інтервалі концентрацій.

*Вперше* вивчено фазові рівноваги у потрійних системах  $La_2O_3-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb$ ) при 1500 і 1600 °С і побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану в усьому інтервалі концентрацій. Визначено температурно-концентраційну область стабільності упорядкованої фази із структурою типу перовскиту (R) у досліджених системах.

**Практичне значення одержаних результатів.** Представлені результати вивчення фазових рівноваг у подвійних  $La_2O_3-Yb_2O_3, Nd_2O_3-Y_2O_3$  і потрійних  $La_2O_3-Y_2O_3-Ln_2O_3$

(Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb) системах є довідниковим матеріалом та будуть використані для створення технологій отримання нових матеріалів функціонального призначення, зокрема лазерних матриць. Вибраний інтервал температур (1100-1600 °C) відповідає режимам спікання ізотропної та анізотропної прозорої кераміки, і тому важливо встановити чи є тверді розчини і проміжні фази стабільними в цих умовах.

**Особистий внесок здобувача.** Вибір напрямку досліджень, формулювання мети і задач досліджень проведено автором разом з науковим керівником – д.х.н. Андрієвською О. Р. Дисертантом самостійно виконано пошук і аналіз літературних даних, основну частину експериментальної роботи та обробку результатів. Рентгенофазовий аналіз виконано спільно з к.т.н. Биковим О. І. та провідним інженером Широковим О. В. (ІПМ НАН України); мікроструктурні дослідження – спільно із н.с. Ковиляєвим В. В. (Лабораторія електродинамічних досліджень "ПРОТОН-21") та н.с. Самельюком А. В. (ІПМ НАН України); петрографічні дослідження – спільно з н.с. Богатирьовою Ж. Д. (Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України).

Отриманні результати обговорено з науковим керівником д.х.н. Андрієвською О. Р.

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертаційної роботи представлено на 13 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: V і VI Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ (Україна), 2014, 2016; EMRS, Warsaw (Poland), 2014, 2017; VIII Міжнародній конференції молодих вчених та спеціалістів «Зварювання та споріднені технології», Київ (Україна), 2015; Международная научно-техническая конференция "Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности", Харьков (Украина), 2015, 2016; International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials". Nanocomposites and Nanomaterials, Lviv (Ukraine), 2015; The Eleventh Students Meeting, SM-2015 Processing and Application of Ceramics, Novi Sad (Serbia), 2015; 5th International Workshop Directionally Solidified Eutectic Ceramics (DSEC V), Warsaw (Poland), 2016; 14th International Ceramics Congress and 7th Forum on New Materials CIMTEC. Perugia (Italy), 2016; IX Международная конференция «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий», Киев (Украина), 2016.

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 19 наукових праць у вигляді 6 статей у міжнародних і вітчизняних фахових виданнях та 13 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, огляду літератури за темою дослідження, п'яти розділів, присвячених основним результатам роботи та методам дослідження, висновків та списку використаної літератури із 138 найменувань. Дисертацію викладено на 215 сторінках, містить 97 рисунків, 39 таблиць та додатки.

## **ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ**

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами і темами, сформульовано мета та основні завдання роботи, її наукова новизна, практичне значення отриманих результатів, наведено дані про особистий внесок здобувача, а також відомості про апробацію роботи та публікації.

У **першому розділі** наведено огляд літератури за темою дисертації. Наведено основні фізико-хімічні характеристики вихідних компонентів, літературні відомості про діаграми стану подвійних систем  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) та  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ). Відзначено, що системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  вивчено достатньо добре в широкому інтервалі температур (1600–2500 °С) і концентрацій (0–100 мол. %). Система  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  потребує додаткового дослідження для уточнення меж фазових полів нижче 1600 °С. Фазові рівноваги у системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  вивчено не достатньо при низьких температурах, зокрема взаємна розчинність компонентів у твердому стані і потребує ретельного дослідження для встановлення меж фазових полів. Інші системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) вивчено достатньо. Відомості про фазові рівноваги у потрійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) у літературі відсутні.

У **другому розділі** описано експериментальні методи синтезу порошків, отримання зразків і дослідження фазових рівноваг у подвійних і потрійних системах. Як вихідні речовини використовували оксиди РЗЕ з вмістом основного компонента 99,99% і азотну кислоту марки «ч.д.а.». Для вивчення фазових рівноваг у системах при 1100, 1500, 1600 °С зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. %. Наважки оксидів розчиняли у  $\text{HNO}_3$  (1:1), випарювали та прожарювали при 800 °С протягом 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 6 мм і висотою 3–4 мм одностороннім пресуванням у сталевій прес-формі без зв'язки під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у повітрі при 1600 °С у три стадії: 1100 °С (120–1080 год) у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль), 1500 °С (50 год) та 1600 °С (10 год) в печі з нагрівачами із дисиліциду молібдену ( $\text{MoSi}_2$ ); при 1500 °С — у дві стадії: 1100 °С (120 год) і 1500 °С (50 год); при 1100 °С — одна стадія (13316 год). Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3,5 °С·хв<sup>-1</sup>. Випал зразків був неперервним. Охолодження проводили разом з піччю.

Фазовий аналіз зразків проведено на основі даних рентгенівських, петрографічних та мікроструктурних досліджень.

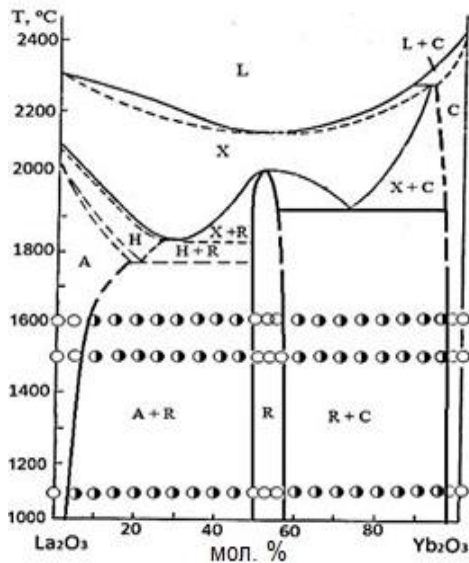
Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН–3 (ДРОН–3М) при кімнатній температурі (випромінювання  $\text{CuK}\alpha$ ). Напруга на рентгенівській трубці складала 30 кВ, сила струму — 20 мА, крок сканування — 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів  $2\theta = 15\text{--}90$  град. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC. Для ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних, 1999).

Мікроструктури вивчали за допомогою растрової електронної мікроскопії (SEM) у зворотню (BSE) і вторинно (SE) відбитих електронах на приладах SUPERPROBE-733 (JEOL-Japan) і JUMP-9500 F (JEOL-Japan). Рентгеноспектральний мікроаналіз проведено на JUMP-9500 F.

Петрографічні дослідження випалених зразків проводили у поляризованому світлі з використанням мікроскопів МІН-8 та Leica DM750M у високо заломлюючих імерсійних рідинах (стандартний набір ИЖ-1).

У **третьому розділі** представлено результати дослідження фазових рівноваг у подвійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  (1100–1600 °С) та  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  (1500–1600 °С).

Дослідження твердофазної взаємодії  $\text{La}_2\text{O}_3$  (гексагональна модифікація, А) і  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (кубічна модифікація С, структура типу  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ ) при 1100, 1500, 1600 °С підтвердило, що в системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації А- $\text{La}_2\text{O}_3$ , кубічної модифікації С- $\text{Yb}_2\text{O}_3$  і впорядкованої фази  $\text{LaYbO}_3$  (R), яка кристалізується у структурі типу перовскиту з ромбічними спотвореннями (рис. 1). Межа області гомогенності С-фази становить 98–100 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в усьому температурному інтервалі. Границі області гомогенності R-фази становлять 48–56 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1100, 1500 °С), 48–54 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1600 °С). Концентраційні залежності параметра  $c$  елементарної комірки твердих розчинів на основі R-фази представлено на рис. 2. Границя області гомогенності А-фази становить 4 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1100 °С) та 9 мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (1500 і 1600 °С).



○ – однофазні, ● – двофазні зразки

Рис. 1 – Діаграма стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  в інтервалі температур 1100–1600 °С за даними експерименту та при >1600 °С за даними літератури

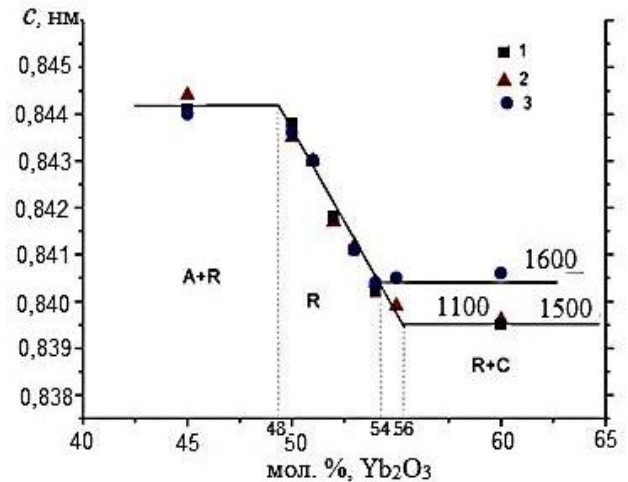
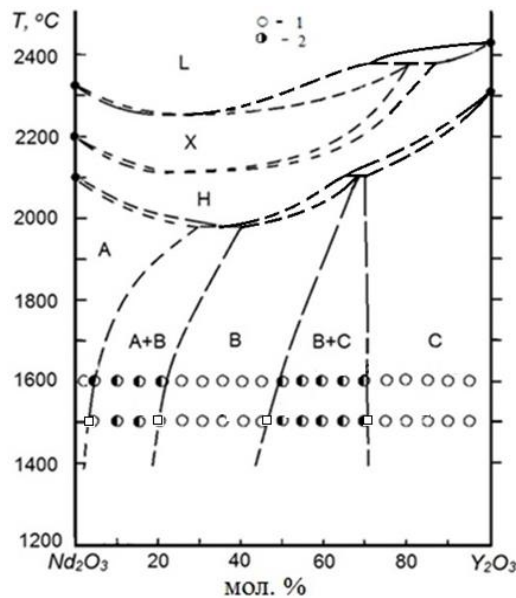


Рис. 2 – Концентраційні залежності параметра  $c$  елементарної комірки твердих розчинів на основі  $\text{LaYbO}_3$  (R) в системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при 1100 (1), 1500 (2) і 1600 (3) °С

Підтверджено, що в системі  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  при 1500 та 1600 °С утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної (А), моноклінної (В) модифікацій оксиду неодиму та кубічної (С) модифікації оксиду ітрію, які розділені двофазними полями (А + В) і (В + С), (рис. 3). Область гомогенності твердих розчинів на основі А- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  становить 0–4 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1500, 1600 °С, В- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 20–45 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1500 °С і 21–50 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1600 °С (рис. 4). Розчинність С- $\text{Y}_2\text{O}_3$  складає 28 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1500 °С) і 30 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (1600 °С), (рис. 5). Нових фаз не знайдено.

У четвертому розділі представлено результати досліджень фазових рівноваг у потрійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) у вигляді ізотермічних перерізів діаграм стану вказаних систем при 1500 та 1600 °С. Отримані результати показали, що характер фазових рівноваг у системах визначає будова обмежуючих подвійних систем. Нові фази не виявлено.



1 – однофазні, 2 – двофазні зразки, 3 – дані ЛРСА

Рис. 3 – Діаграма стану системи  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ : в інтервалі температур 1500–1600 °С за даними експерименту та при >1600 °С за даними прогнозу

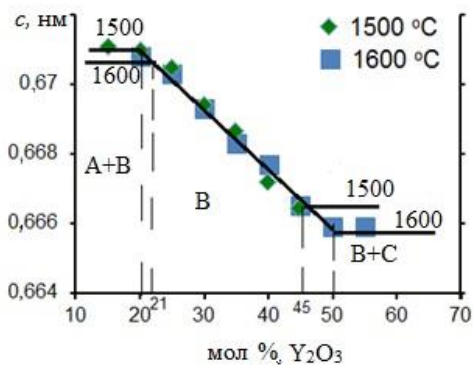


Рис. 4 – Концентраційні залежності параметра  $c$  елементарної комірки твердих розчинів на основі  $\text{B-Nd}_2\text{O}_3$  в системі  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  при 1500 (1) і 1600 (2) °С

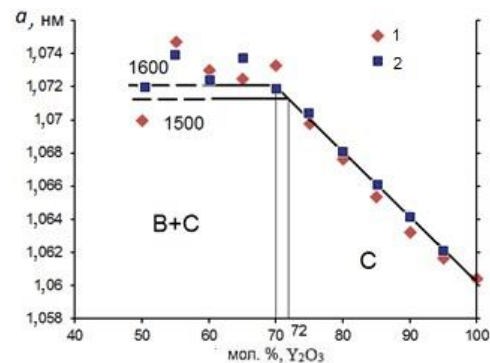


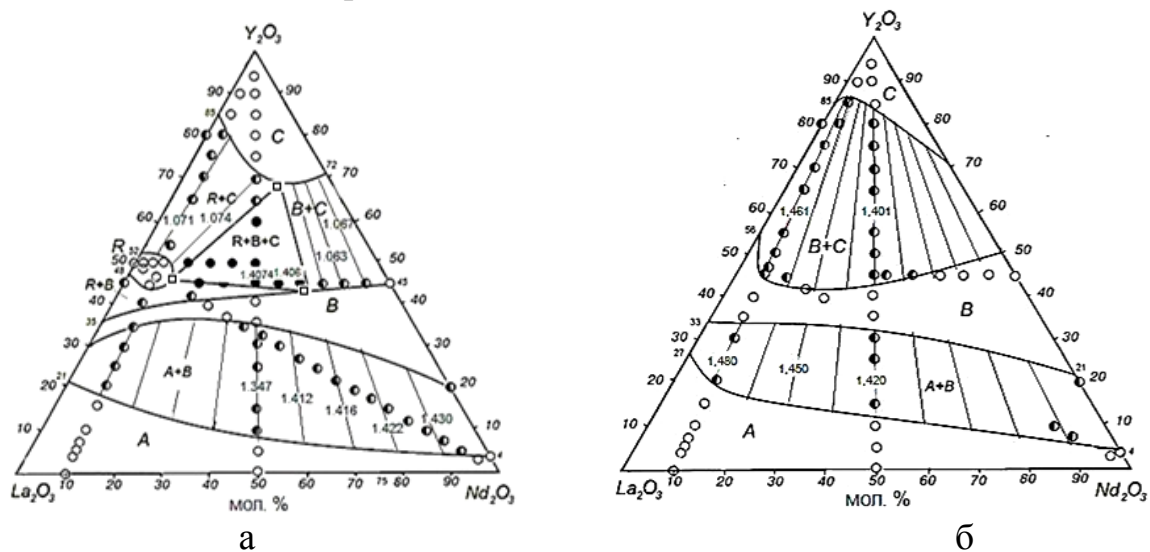
Рис. 5 – Концентраційні залежності параметра  $a$  елементарної комірки твердих розчинів на основі  $\text{C-Y}_2\text{O}_3$  в системі  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  при 1500 (1) і 1600 (2) °С

У системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$  утворюються тверді розчини на основі кубічної (С) модифікації  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , гексагональної (А) і моноклінної (В) модифікацій  $\text{La}_2\text{O}_3$  і  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Упорядкована фаза  $\text{LaYO}_3$  (R) у подвійній системі існує лише до 1585 °С, у даній потрійній системі при 1600 °С її не спостерігали. Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С характеризується присутністю однієї трифазної (B + C + R), чотирьох однофазних (A- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), B- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), R, C- $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) та двофазних (A + B, B + R, C + R, B + C) областей (рис. 6, а), а при 1600 °С — трьох однофазних (A- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), B- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), C- $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) та двофазних (A + B, B + C) областей (рис. 6, б).

В області з високим вмістом  $\text{Y}_2\text{O}_3$  існує досить протяжне поле твердих розчинів на основі C- $\text{Y}_2\text{O}_3$ , яке опукле у напрямку обмежуючої подвійної системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$  (1500 °С). Границя області гомогенності показує, що розчинність  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  у C- $\text{Y}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_3$  відбувається шляхом заміщення іонів  $\text{Y}^{3+}$  на  $\text{Nd}^{3+}$ , тобто у вузлі А, тоді як



розчинність  $\text{La}_2\text{O}_3$  у  $\text{C-Y}_{2x}\text{Nd}_x\text{O}_3$  відбувається шляхом заміщення іонів  $\text{Nd}^{3+}$  на  $\text{La}^{3+}$  при незмінній кількості  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , тобто у вузлі В. Розчинність  $\text{La}_2\text{O}_3$  у твердому розчині  $\text{C-Y}_2\text{O}_3$  у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –(50 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ –50 мол. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) становить ~14 мол. % при 1500 °С та ~9 мол. % при 1600 °С.



○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки, □ – дані ЛРСА

Рис. 6 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С (а), 1600 °С (б). На конодах вказані параметри елементарної комірки (нм): в області (A + B) – значення  $a_B$ , в областях (B + C) і (R + C) –  $a_C$

У системі  $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С присутня упорядкована фаза типу перовскиту з ромбічними спотвореннями. Поле твердих розчинів на основі фази типу перовскиту направлене в сторону кута  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  концентраційного трикутника. Розчинність  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  у R-фазі становить ~7 мол. % у перерізі  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ –(50 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ –50 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) та ~9 мол. % вздовж ізоконцентрати 50 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Це свідчить про рівномірне заміщення іонами  $\text{Nd}^{3+}$  іонів  $\text{La}^{3+}$  і  $\text{Y}^{3+}$  у вузлах А і В R-фази та зниження фактора толерантності ( $t$ ) за Гольдшмідтом, тобто стабільності R-фази.

Оксиди лантану та неодиму утворюють неперервний ряд твердих розчинів на основі А-форми оксидів РЗЕ. Концентраційна границя області гомогенності твердих розчинів на основі А- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) увігнута в напрямку зменшеного вмісту оксиду ітрію. Направленість області гомогенності А-фази обумовлена тим, що в А-фазі  $\text{Nd}^{3+}$  заміщає одночасно іони  $\text{La}^{3+}$  і  $\text{Y}^{3+}$ , тоді як,  $\text{La}^{3+}$  більш схильний заміщати  $\text{Nd}^{3+}$ , ніж  $\text{Y}^{3+}$ . Розчинність  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в А-фазі у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3$ –(50 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ –50 мол. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) становить ~8 мол. % при 1500 °С.

У системі  $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С утворюється одна трифазна область (B + C + R). Координати вершин конодного трикутника <B>-<C>-R наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Координати вершин конодного трикутника у системі  $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{Nd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С (за даними ЛРСА)

Фаза	Склад фаз, мол. %		
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$
<B>	44	18	38
<C>	68	11	21
<R>	46	45	9

Поле твердих розчинів на основі В-фази простягається від 33 до 44 мол. %  $Y_2O_3$  у перерізі  $Y_2O_3$ –(90 мол. %  $La_2O_3$ –10 мол. %  $Nd_2O_3$ ), (рис. 7, а) і від 33 до 43 мол. %  $Y_2O_3$  у перерізі  $Y_2O_3$ –(50 мол. %  $La_2O_3$ –50 мол. %  $Nd_2O_3$ ) при 1600 °С (рис. 7, б). Параметри елементарної комірки В-фази у перерізі  $Nd_2O_3$ –(50 мол. %  $La_2O_3$ –50 мол. %  $Y_2O_3$ ) змінюються адитивно від  $a = 1,4069$  нм,  $b = 0,3618$  нм,  $c = 0,8892$  нм для двофазного зразка (В + R) складу 42,5 мол. %  $Y_2O_3$ –42,5 мол. %  $La_2O_3$ –15 мол. %  $Nd_2O_3$  до  $a = 1,3144$  нм,  $b = 0,3648$  нм,  $c = 0,8098$  нм для однофазного зразка (В) складу 37,5 мол. %  $Y_2O_3$ –37,5 мол. %  $La_2O_3$ –25 мол. %  $Nd_2O_3$  (1500 °С).

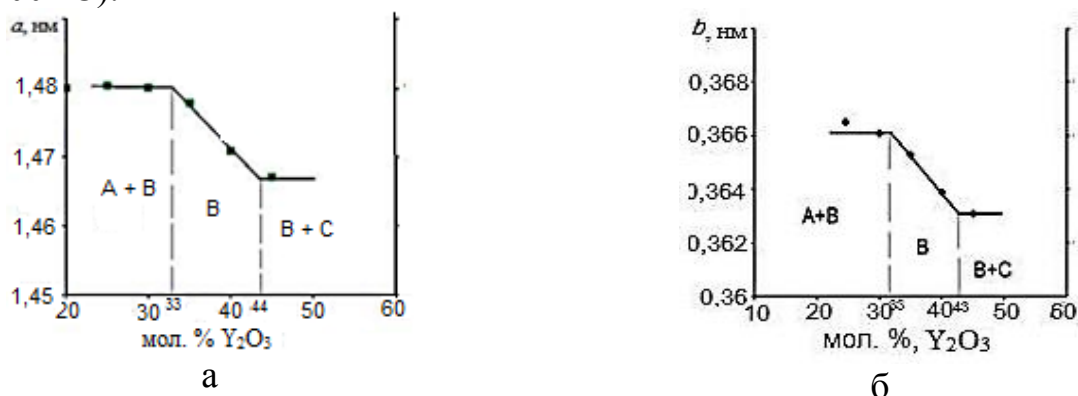


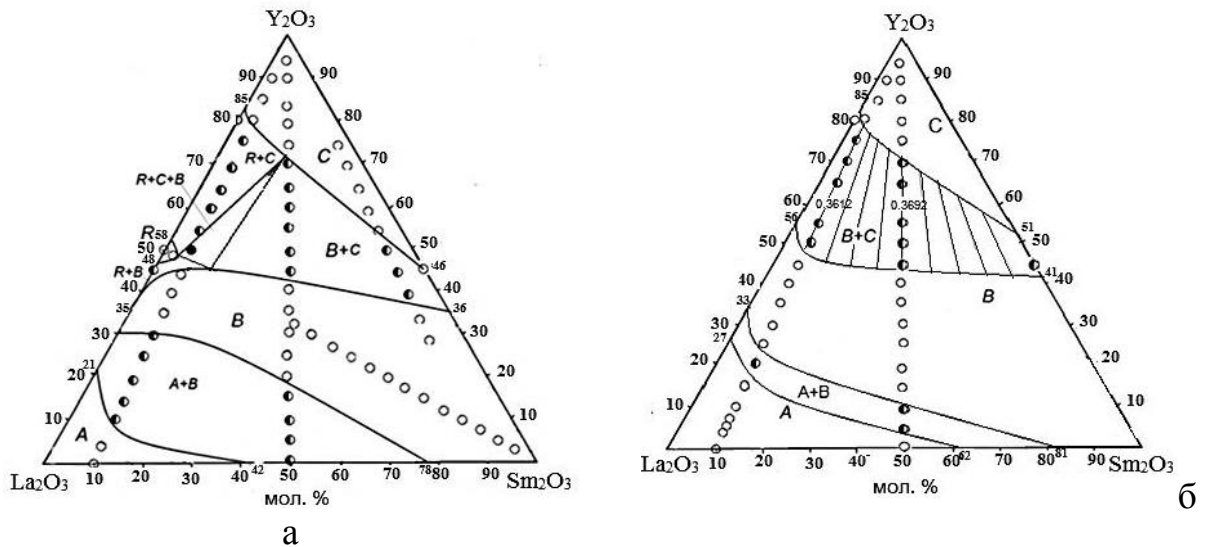
Рис. 7 – Концентраційні залежності параметрів  $a$  і  $b$  елементарної комірки твердих розчинів на основі В-фази у перерізах:  $Y_2O_3$ –(90 мол. %  $La_2O_3$ –10 мол. %  $Nd_2O_3$ ) (а) та  $Y_2O_3$ –(50 мол. %  $La_2O_3$ –50 мол. %  $Nd_2O_3$ ) (б) у зразках системи  $La_2O_3$ – $Y_2O_3$ – $Nd_2O_3$  після випалу при 1600 °С

Таким чином, фазові рівноваги в системі  $La_2O_3$ – $Y_2O_3$ – $Nd_2O_3$  при 1500 та 1600 °С суттєво відрізняються між собою, що обумовлено будовою обмежуючих подвійних систем і особливостями ізоморфного заміщення різнорозмірних іонів у вузлах ґраток різних трикомпонентних твердих розчинів. На відміну від ізотермічного перерізу при 1600 °С (рис. 6, б), при 1500 °С утворюються тверді розчини на основі впорядкованої фази типу перовскиту із-за її існування у подвійній системі  $La_2O_3$ – $Y_2O_3$  та трифазну область (В + С + R). Додавки оксиду неодиму не стабілізують R-фазу при 1600 °С.

У системі  $La_2O_3$ – $Y_2O_3$ – $Sm_2O_3$  утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) модифікації  $Y_2O_3$ , гексагональної (А) і моноклінної (В) модифікацій  $La_2O_3$  і  $Sm_2O_3$ , а також впорядкованої фази типу перовскиту  $LaYO_3$  (R). Ізотермічний переріз цієї системи при 1500 °С характеризується присутністю однієї трифазної (В + С + R), чотирьох однофазних (А– $La_2O_3$  ( $Sm_2O_3$ ), В– $La_2O_3$  ( $Sm_2O_3$ ), R, С– $Y_2O_3$ ) та двофазних (А + В, В + R, С + R, В + С) областей (рис. 8, а). При підвищенні температури до 1600 °С кількість фазових полів зменшується, що обумовлено відсутністю R-фази (рис. 8, б).

У вказаній системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі В– $La_2O_3$  ( $Sm_2O_3$ ), які займають найбільшу площу ізотермічних перерізів, що свідчить про їх стабільність у даних умовах (повна взаємна розчинність оксидів лантану і самарію ( $r(La_2O_3) = 0,114$  нм,  $r(Sm_2O_3) = 0,100$  нм,  $r(Y_2O_3) = 0,092$  нм).

Зі збільшенням концентрації оксиду ітрію параметри елементарної комірки В-фази зменшуються і ґратка твердих розчинів на основі В-форми оксидів РЗЕ стає більш щільно упакованою.



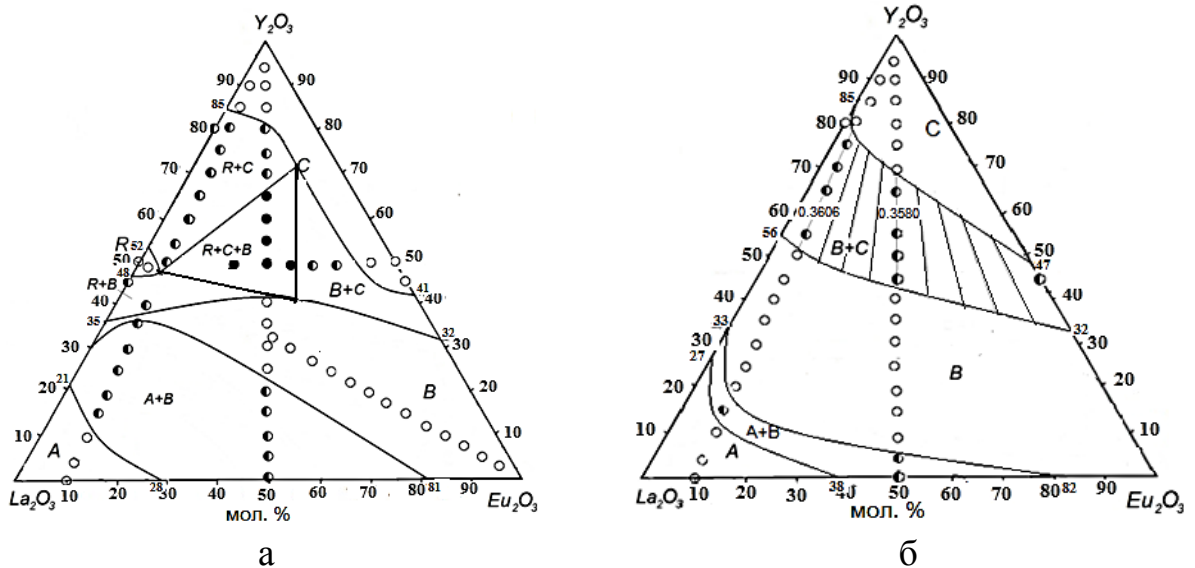
○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рис. 8 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  при 1500 (а) та 1600 °С (б). На конодах вказані параметри елементарної  $b_B$  комірки (нм) в області (B + C)

Область гомогенності неперервних твердих розчинів на основі B-фази простягається від 18 до 40 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1500 °С та від 14 до 44 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1600 °С у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол. \% } \text{Sm}_2\text{O}_3)$ . Параметри елементарної комірки B-фази у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол. \% } \text{Sm}_2\text{O}_3)$  змінюються від  $a = 1,3988 \text{ нм}$ ,  $b = 0,3774 \text{ нм}$ ,  $c = 0,8427 \text{ нм}$  для однофазного зразка (B) складу 15 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}42,5 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}42,5 \text{ мол. \% } \text{Sm}_2\text{O}_3$  до  $a = 1,3806 \text{ нм}$ ,  $b = 0,3709 \text{ нм}$ ,  $c = 0,8312 \text{ нм}$  для граничного складу твердого розчину 45 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}27,5 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}27,5 \text{ мол. \% } \text{Sm}_2\text{O}_3$  (1600 °С), відповідно до закону Вегарда. Таким чином, добавки оксиду самарію не стабілізують R-фазу при 1600 °С. Порівняно з подібною системою, що містить  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , у системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  тверді розчини А-типу існують тільки в лантановому куті, отже поступаються за стабільністю твердим розчинам В-типу. Преференція заміщення іонами самарію іонів ітрію стає виразною, порівняно з поведінкою іонів неодиму.

У системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$  утворюються поля твердих розчинів на основі С модифікації  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , А і В модифікацій  $\text{La}_2\text{O}_3$  і  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , а також впорядкованої фази типу перовскиту  $\text{LaYO}_3$  (R). Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$  при 1500 °С характеризується наявністю однієї трифазної (B + C + R), чотирьох однофазних (A- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), B- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), R, C- $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) та двофазних (A + B, B + R, C + R, B + C) областей (рис. 9, а).

Однак фазові рівноваги в системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$  при 1500 та 1600 °С суттєво відрізняються між собою, що обумовлено особливостями фазоутворення у системі. На відміну від ізотермічного перерізу при 1600 °С (рис. 9, б), при 1500 °С спостерігали область гомогенності впорядкованої фази типу перовскиту. Розчинність  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  у R-фазі становить  $\sim 4 \text{ мол. \%}$  у перерізі  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3)$ .



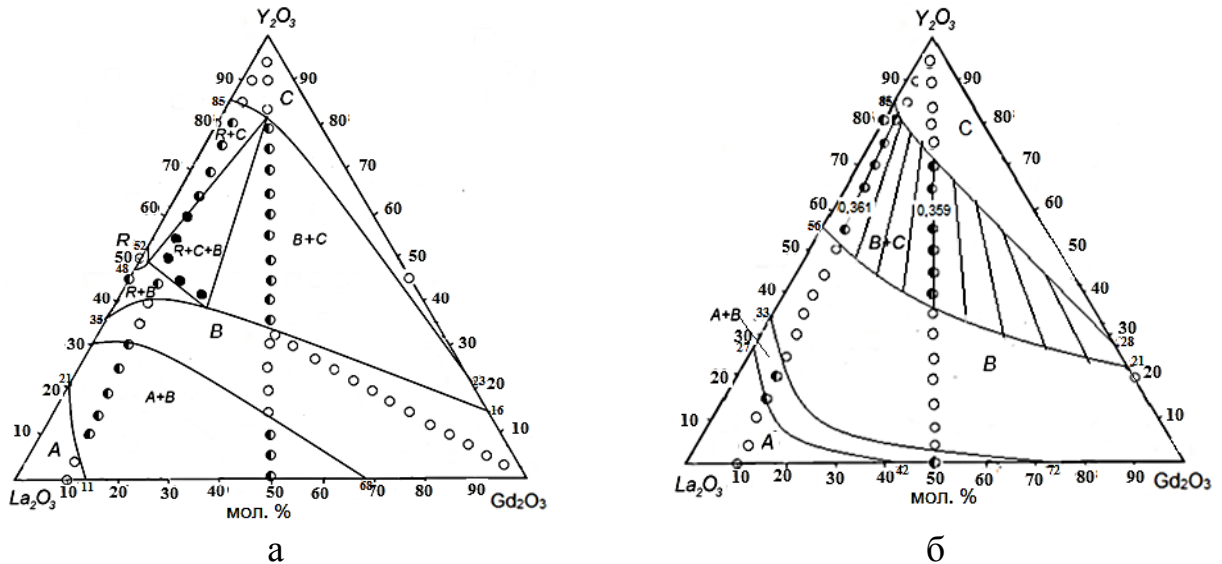
○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рис. 9 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$  при 1500 (а) та 1600 °С (б). На конодах вказані параметри елементарної комірки  $b_B$  (нм) в області (B + C)

Параметри елементарної комірки змінюються від  $a = 0,5830$ ,  $b = 0,6174$ ,  $c = 0,8388$  нм для однофазного зразка (R) складу 2 мол. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}49$  мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}49$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до  $a = 0,5829$ ,  $b = 0,6054$ ,  $c = 0,8755$  нм для двофазного зразка (R + B) складу 5 мол. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}47,5$  мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}47,5$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , згідно правила адитивності.

В області з високим вмістом  $\text{Y}_2\text{O}_3$  утворюються тверді розчини на основі кубічної модифікації оксиду ітрію. Поле твердих розчинів C- $\text{Y}_2\text{O}_3$  у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(50$  мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}50$  мол. %  $\text{Eu}_2\text{O}_3)$  простягається від 83 до 100 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1500 °С та від 69 до 100 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1600 °С. Таким чином, добавки оксиду європію не стабілізують R-фазу при температурі 1600 °С.

У системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$  утворюються тверді розчини на основі кубічної C модифікації  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , A і B модифікацій  $\text{La}_2\text{O}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , а також впорядкованої R-фази. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$  при 1500 та 1600 °С (рис. 10) за своєю будовою подібні до вище описаних систем, проте відрізняються протяжністю фазових полів, зокрема із зменшенням іонного радіуса  $\text{Ln}^{3+}$  від  $\text{Sm}^{3+}$  до  $\text{Gd}^{3+}$  помітно зменшується ширина областей гомогенності A та R-фаз. При 1600 °С значно розширюються поля твердих розчинів на основі A, B та C-фаз за рахунок ізоморфного заміщення катіонів РЗЕ в усіх модифікаціях. Область гомогенності B-фази простягається від 12 до 31 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(50$  мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}50$  мол. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3)$  (1500 °С) та від 24 до 51 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(90$  мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}10$  мол. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3)$ , (1600 °С). Область гомогенності C-фази простягається від 73 до 100 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(50$  мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}50$  мол. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3)$ , (1600 °С). Параметри елементарної комірки змінюються від  $a = 1,0650$  нм для однофазного зразка (C) складу 1,5 мол. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}13,5$  мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}85$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до  $a = 1,0705$  нм для двофазного зразка (C + B) складу 2 мол. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{--}18$  мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}80$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .



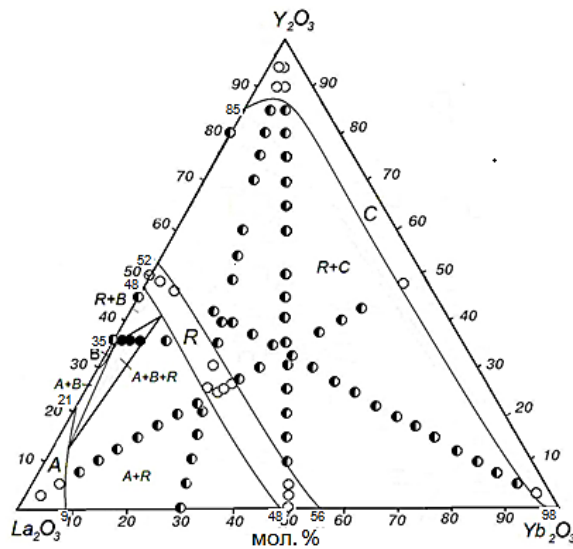
○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рис. 10 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$  при 1500 (а) та 1600 °С (б). На конодах вказані параметри елементарної комірки В-фази  $b_B$  (нм) в області (В + С)

Оцінка термодинамічної стабільності оксидів  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  досліджених систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) показав, що відносна різниця між значеннями  $\Delta G_f^\circ$  для них невелика, якщо не враховувати В- і С- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ( $\Delta G_f^\circ = -1653,5$  кДж/моль і  $\Delta G_f^\circ = -1699,37$ , відповідно). Найбільша різниця спостерігається між  $\Delta G_f^\circ$  А- $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $-1829,71$  кДж/моль) і В- $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ( $-1868$  кДж/моль), що становить  $\sim 2\%$ . Можна зробити висновок про те, що у досліджених системах із  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  і  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  коноди у двофазних областях А + В і В + С проходять близько до променів через вершину  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

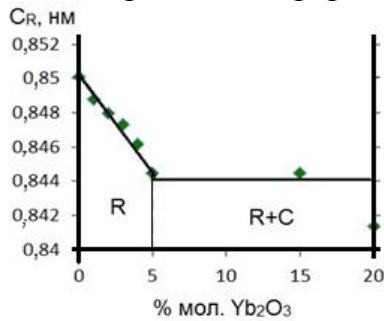
Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при 1500 °С суттєво відрізняється від представлених вище систем (рис. 11). Встановлено, що у вказаній системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази типу перовскиту. Додавання іона ітербію  $\text{Yb}^{3+}$  (0,086 нм) приводить до заміщення ним іона ітрію  $\text{Y}^{3+}$  (0,092 нм) у вузлі В та підвищення стабільності R-фази у більш широкій області концентрацій. Параметри елементарної комірки R-фази у зразках вздовж перерізу  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--YbYO}_3$  змінюються від  $a = 0,6029$  нм,  $b = 0,5844$  нм,  $c = 0,8399$  нм для двофазного зразка (R + С) складу 40 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}30$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}30$  мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 0,6061$ ,  $b = 0,5830$ ,  $c = 0,8411$  нм для граничного складу 50 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}25$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}25$  мол. %  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Розчинність оксиду ітербію у R-фазі становить  $\sim 5$  мол. % у перерізі  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--LaYO}_3$  (рис. 12, а), змінюється від 44 до 51 мол. % у перерізі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--YbYO}_3$  (рис. 12, б) та від 23 до 33 мол. % у перерізі  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(\text{Yb}_{0,3}\text{Y}_{0,7})_2\text{O}_3$  (рис. 12, в).

У п'ятому розділі проаналізовано результати експериментальних досліджень і літературні дані щодо будови діаграм стану вивчених систем. Встановлено, що в системах  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ітрій ізоморфно заміщає катіони РЗЕ в усіх низькотемпературних (А, В, С) модифікаціях оксидів лантаноїдів. Область твердих розчинів С-типу оксидів РЗЕ тим ширше, чим ближчі розміри іонних радіусів  $\text{Y}^{3+}$  і  $\text{Ln}^{3+}$ . Встановлено, що значення ефективного іонного радіуса для всіх розчинених оксидів лантаноїдів відповідає  $R_{\text{ef}} \sim 0,0958 \pm 0,0004$  нм ( $R_{\text{ef}} = x \cdot R_{\text{Ln}^{3+}} + (1-x) \cdot R_{\text{Y}^{3+}}$ ) (табл. 2).

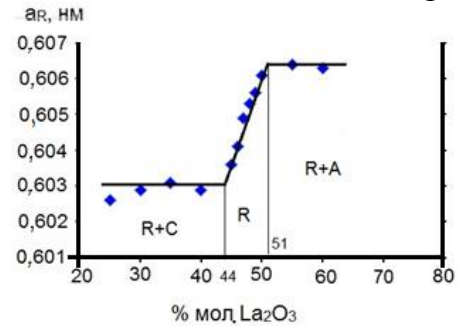


○ — однофазні, ◐ — двофазні, ● — трифазні зразки

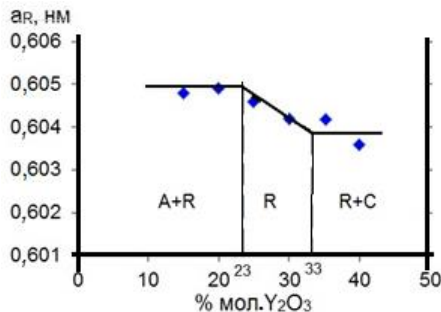
Рис. 11 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$



а



б



в

Рис. 12 – Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки твердих розчинів на основі R-фази у перерізі  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--}(50\text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50\text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3)$  (а),  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--YbYO}_3$  (б),  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(\text{Yb}_{0,3}\text{Y}_{0,7})_2\text{O}_3$  (в) системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  після випалу зразків при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Таблиця 2 – Розрахунок  $R_{\text{ef}}$  твердих розчинів на основі C- $\text{Y}_2\text{O}_3$  для ізотермічних перерізів діаграм стану систем  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  при  $1500$  і  $1600\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{Ln}_2\text{O}_3$	Радіус іону лантаноїду, нм	$R_{\text{ef}}$ при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , нм	Розчинність при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , мол. %	$R_{\text{ef}}$ при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , нм	Розчинність при $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , мол. %
$\text{La}_2\text{O}_3$	0,114	0,0955	15	0,0953	15
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	0,104	0,0955	28	0,0956	30
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	0,100	0,0962	53	0,0960	50
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,098	0,0958	58	0,0955	54
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0,097	0,0959	75	0,0958	74

Залежність розчинності  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  у  $\text{C-Y}_2\text{O}_3$  від іонного радіуса  $\text{Ln}^{3+}$  при 1500 та 1600 °C показано на рис. 13. Найбільшу розчинність має оксид гадолінію ( $r = 0,097$  нм). За гіпотезою, що для потрійних твердих розчинів  $\text{C-Y}_2\text{O}_3$  у системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) розчинність оксидів лантаноїдів також відповідає значенню ефективного іонного радіуса  $R_{\text{ef}} \sim 0,0958$ , показано, що розрахункові і експериментальні дані задовільно збігаються (рис. 14), і цю методику можливо використовувати для прогнозування розчинності у невивчених системах.

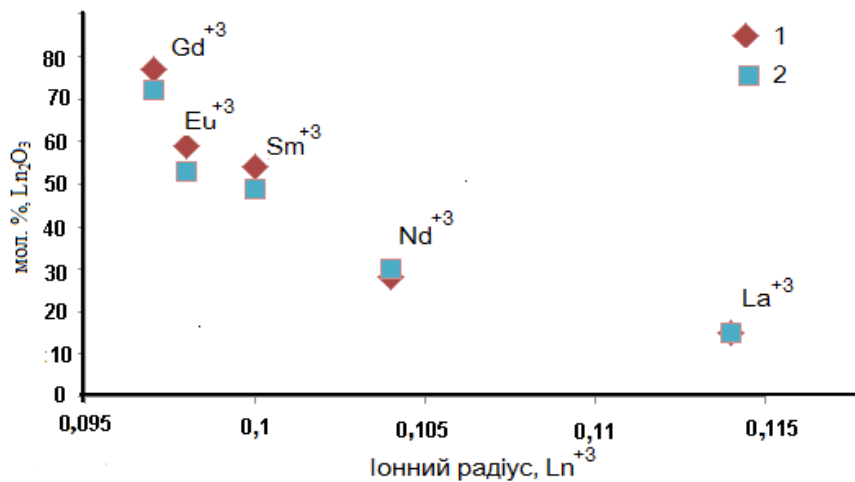


Рис. 13 – Залежність розчинності  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  у  $\text{C-Y}_2\text{O}_3$  від іонного радіуса  $\text{Ln}^{3+}$  при 1500 (1) та 1600 (2) °C у подвійних системах  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$

Особливістю систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) при 1500 °C є утворення твердих розчинів на основі впорядкованої R-фази з структурою типу перовскиту. Стійкість цієї фази можна оцінити за допомогою фактора толерантності за Гольдшмідтом. На рис. 15 показано збільшення температури перетворення ( $T_{\text{пр}}$ ) R-фази залежно від зміни іонного радіуса у вузлі В і відповідної зміни фактора толерантності ( $t$ ). Температуру перетворення ( $T_{\text{пр}}$ ) можна розглядати як верхню границю термодинамічної стабільності твердих розчинів на основі впорядкованої R-фази.

При легуванні іонних кристалів ізовалентними добавками зарядова компенсація не потрібна, тому розмірний фактор є головним за оцінкою стабільності кристалічної ґратки. У залежності від розміру іона добавки і вузла заміщення у ґратці перовскиту температурну стійкість впорядкованої фази  $\text{LaYO}_3$  можна збільшити або зменшити шляхом легування оксидами РЗЕ. На рис. 16, а–е представлено результати розрахунків зміни  $T_{\text{пр}}$  із збільшенням концентрації оксидів лантаноїдів, коли у впорядкованій фазі  $\text{LaYO}_3$  заміщення іонів  $\text{La}^{3+}$  і  $\text{Y}^{3+}$  відбувається іонами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  у вузлах А і В окремо та одночасно. Розрахунки показали, що заміщення будь якого іона у R-фазі іонами лантаноїдів церієвого ряду зменшує її стійкість. Заміщення іонами ітрієвого ряду лантаноїдів іона ітрію у вузлі В R-фази збільшує температуру її перетворення, що підтверджено для потрійної системи  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  експериментально.

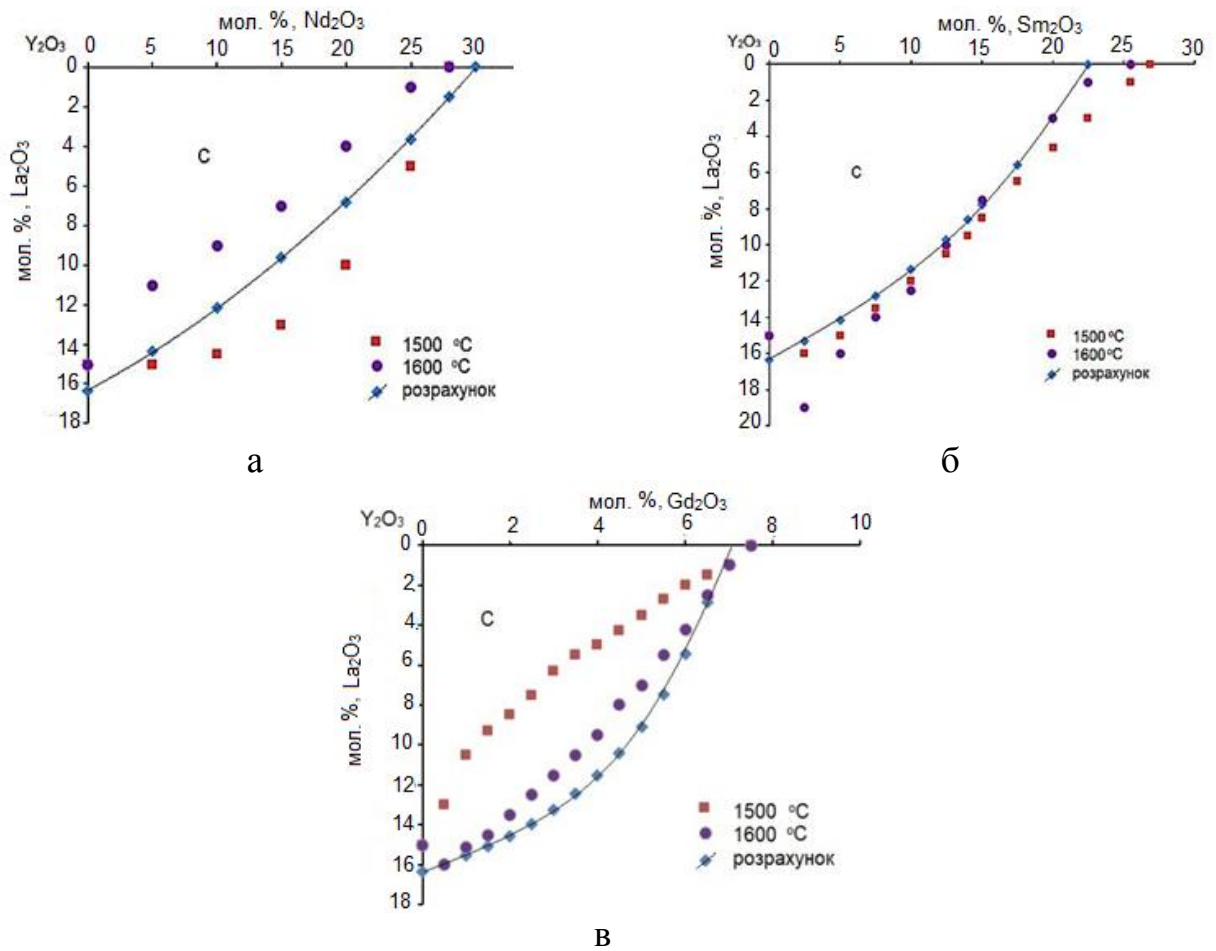


Рис. 14 – Розчинність оксидів лантаноїдів ( $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (а),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (б),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (в)) у С-формі оксиду ітрію у потрійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) за даними експерименту та розрахунку

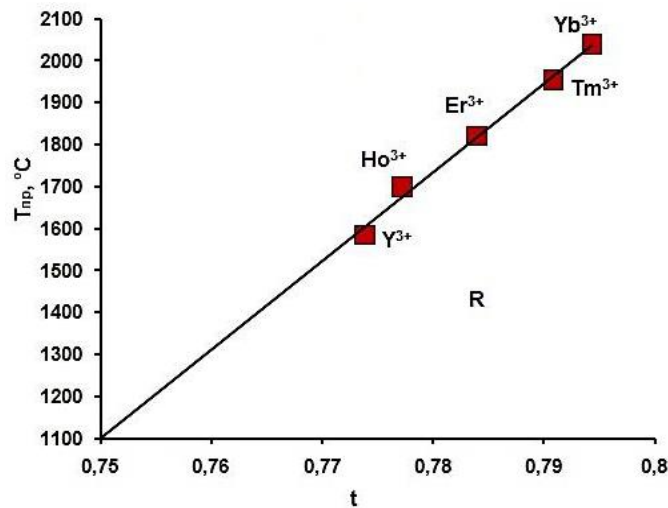


Рис. 15 – Залежність температури перетворення ( $T_{\text{пр}}$ ) фази зі структурою типу перовскиту  $\text{LaLnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$ ) від фактора толерантності  $t$  за Гольдшмідтом за даними літератури,  $t = (\text{R}_{\text{La}} + \text{R}_{\text{O}}) / \sqrt{2} (\text{R}_{\text{Ln}} + \text{R}_{\text{O}})$



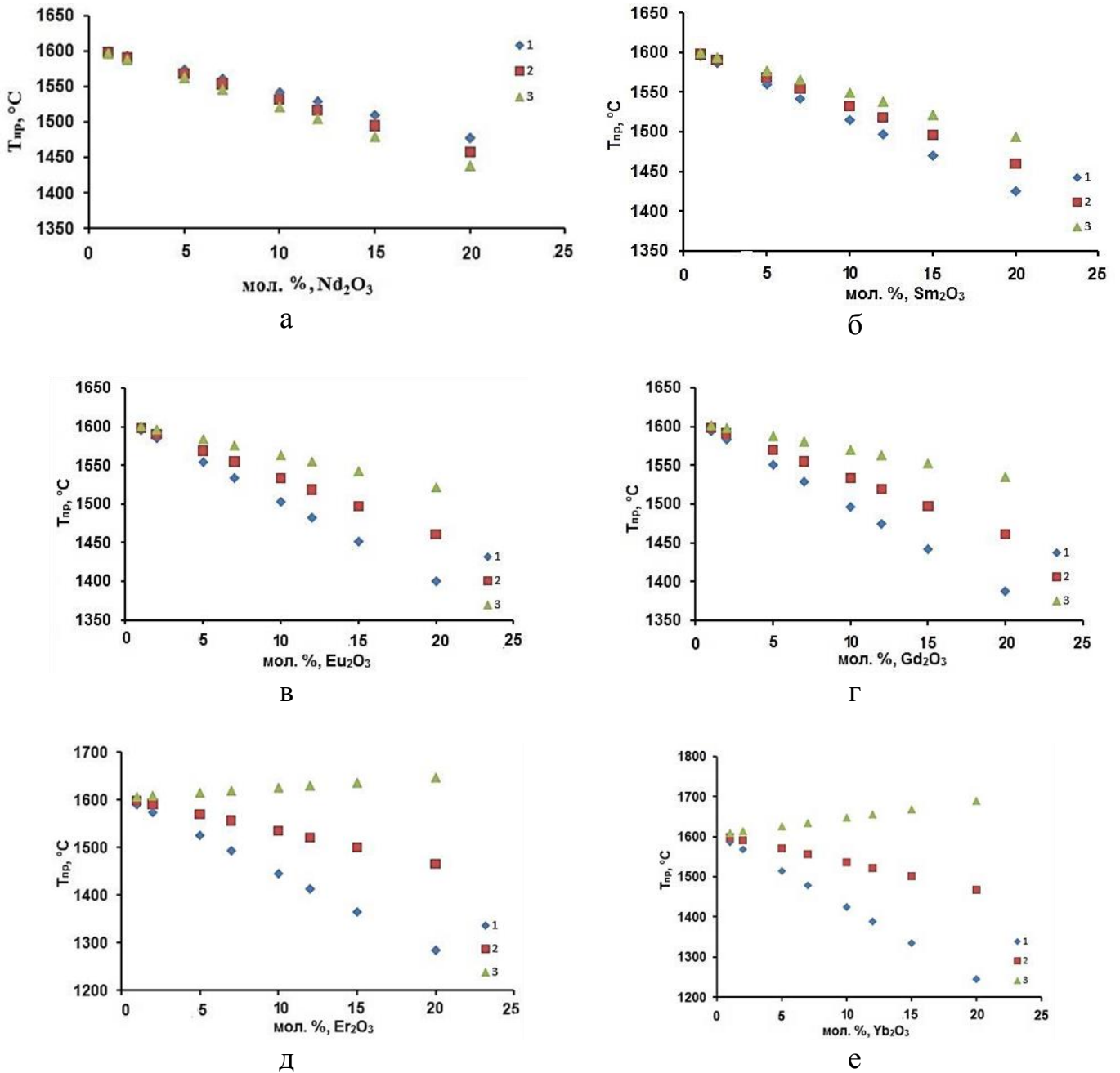


Рис. 16 – Залежність температури перетворення фази  $LaLnO_3$  від концентрації добавки РЗЕ у вузлі А (1), у вузлах А і В (2), у вузлі В (3) у потрійних системах  $La_2O_3-Y_2O_3-Ln_2O_3$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb$ )

## ВИСНОВКИ

1. Вивчено фазові рівноваги у подвійній системі  $La_2O_3-Yb_2O_3$  при 1100, 1500 та 1600 °C у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що для даної системи характерно утворення твердих розчинів на основі А і С кристалічних модифікацій вихідних компонентів та впорядкованої фази із структурою типу перовскиту ( $LaYbO_3$ , R). Визначено границі областей гомогенності: для С-фази — 98–100 мол. %  $Yb_2O_3$  (1100–1600 °C), R-фази — 48–56 мол. %  $Yb_2O_3$  (1100, 1500 °C), 48–54 мол. %  $Yb_2O_3$  (1600 °C) А-фази — 4 мол. %  $Yb_2O_3$  (1100 °C) та 9 мол. %  $Yb_2O_3$  (1500, 1600 °C).

2. Уточнено границі фазових полів у подвійній системі  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  при 1500 та 1600 °С для твердих розчинів на основі гексагональної (А), моноклінної (В) модифікацій оксиду неодиму та кубічної (С) модифікації оксиду ітрію, що становлять: для А- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 0–4 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1500 і 1600 °С, для В- $\text{Nd}_2\text{O}_3$  — 20–45 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1500 °С і 21–50 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1600 °С та для С- $\text{Y}_2\text{O}_3$  — 28 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1500 °С і 30 мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при 1600 °С.

3. Вперше вивчені фазові рівноваги у потрійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$ ) при 1500 та 1600 °С у всьому інтервалі концентрацій і побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану. Встановлено, що у вказаних системах утворюються тверді розчини на основі кубічної, гексагональної та моноклінної кристалічних модифікацій вихідних компонентів та впорядкованих фаз із структурою типу перовскиту ( $\text{LaYO}_3, \text{LaYbO}_3$ ).

4. Встановлено закономірності утворення твердих розчинів С-типу оксидів РЗЕ у потрійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ ) при 1500 та 1600 °С: розчинність  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  у твердих розчинах на основі С- $\text{Y}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$  зі зменшенням іонного радіуса  $\text{Ln}^{3+}$  збільшується.

5. Вперше встановлено закономірності утворення твердих розчинів на основі упорядкованих фаз типу перовскиту (R). Показано, що область гомогенності R-фази у потрійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  по ряду від  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  до  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  зменшується від 7 до 2 мол. %  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  тоді, як у системі з  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази типу перовскиту, що обумовлено температурою перетворення фази  $\text{LaYbO}_3$  у подвійній системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  (2040 °С). З використанням фактора толерантності за Гольдшмідтом проведено оцінку термічної стійкості твердих розчинів на основі фази  $\text{LaLnO}_3$  у широкому інтервалі температур і концентрацій для іонів різного розміру. Показано, що утворення твердих розчинів відбувається за механізмом ізовалентного заміщення, а стійкість упорядкованих фаз і твердих розчинів визначається геометричним фактором: великі іони  $\text{Nd}^{3+}$  заміщують  $\text{La}^{3+}$ , менші іони РЗЕ церієвого ряду  $\text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$  заміщують  $\text{Y}^{3+}$  та  $\text{La}^{3+}$ , тоді як іони РЗЕ ітрієвого ряду заміщують виключно  $\text{Y}^{3+}$ , що відповідає експериментальним даним.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті

1. **Чудінович О. В.** Взаимодействие оксидов лантана и иттербия при температуре 1500 °С / О. В. Чудінович, Е. Р. Андриевская, Ж. Д. Богатырева, Л. Н. Спасенова // Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины. – 2014. – № 23. – С. 12–23 (*персональний внесок дисертанта: синтез зразків, ізотермічний випал зразків при 1500 °С, обробка даних РФА, обговорення отриманих результатів*).
2. **Чудінович О. В.** Взаємодія оксидів ітрію та неодиму при температурі 1500 °С / О. В. Чудінович // Український хімічний журнал. – 2016. – Т. 82, № 8. – С. 92–97.
- Чудінович О. В.** Взаємодія оксидів лантану, ітрію та ітербію при температурі 1500 °С / О. В. Чудінович, О. Р. Андрієвська // Вісник ОНУ. Серія: Хімія. – 2016. – Том 21, вип. 2 (58). – С. 53–66 (*персональний внесок дисертанта: синтез зразків, ізотермічний випал зразків при 1500 °С, проведення та обробка даних РФА, обговорення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).

4. **Chudinovych O. V.** Phase relations in the yttria–neodymia system at 1500 °C / O. V. Chudinovych, E. R. Andrievskaya, J. D. Bogatyryova, A. V. Shirokov // Processing and Application of Ceramics. – 2017. – Vol. 11, no 1. – P. 1–6 (*персональний внесок дисертанта: синтез зразків, ізотермічний випал зразків при 1500 °C, обробка даних РФА, обговорення отриманих результатів, підготовка рукопису статті*).
5. **Чудінович О. В.** Взаємодія оксидів лантану, ітрію та неодиму при температурі 1600 °C / О. В. Чудінович, О. Р. Андрієвська, Ж. Д. Багатирьова [та ін.] // Вісник ОНУ. Серія: Хімія. – 2017. – Т. 22, вип. 2 (62). – С. 82–94 (*персональний внесок дисертанта: провела синтез зразків, ізотермічний випал зразків при 1600 °C, обробку даних РФА, брала участь в обговоренні отриманих результатів та підготовці рукопису статті*).
6. Андрієвская Е. Р. Взаимодействие оксидов иттрия и неодима при температуре 1600 °C / Е. Р. Андрієвская, **О. В. Чудінович**, Ж. Д. Богатырева [и др.] // Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины. – 2016. – № 25. – С. 3–14 (*персональний внесок дисертанта: провела синтез зразків, ізотермічний випал зразків при 1600 °C, експериментальні вимірювання та обробку даних РФА, брала участь в обговоренні отриманих результатів*).

*Тези доповідей*

7. **Чудінович О. В.** Оптично прозора кераміка на основі оксидів рідкоземельних елементів / О. В. Чудінович, Б. О. Криштоп, Т. В. Козодой [та ін.] // V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: тези доповідей. – К., 2014. – С. 146.
8. Andrievskaya E. R. Phase relations and perspective materials in the ternary system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$  / E. R. Andrievskaya, **O. V. Chudinovich**, O. A. Kornienko [et al.] // European Materials Research Society E-MRS 2014 Fall Meeting, Functional and Structural Ceramic and Ceramic Matrix Composites (CCMC) Symposium S: Composite materials and structures: from research and practical demands to application, (September 15–19, Warsaw, Poland). – Warsaw University of Technology, 2014. – P. 02.
9. **Chudinovych O. V.** Interaction yttrium oxide with lanthana and neodima at 1500 °C / O. V. Chudinovych, E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko [et al.] // Materials and Coatings for Extreme Environments Performance: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for their Production and Utilization: VII International Conference, (20–24 September, Big Yalta, Zhukovka, Crimea, Ukraine), 2014. – P. 01.
10. **Чудінович О. В.** Фазові співвідношення та перспективні матеріали в системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  / О. В. Чудінович // Зварювання та споріднені технології доповідей: VIII міжнарод. конференція молодих вчених та спеціалістів, тези доповідей (20–22 травня, 2015 р.). – К., 2015. – С. 297.
11. Андрієвская Е. Р. Взаимодействие и свойства фаз в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  при 1500 °C / Е. Р. Андрієвская, О. В. Чудінович, В. В. Ткач // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: междунар. научно-техническая конференция, тезисы докладов (28–29 апреля 2015 г.). – Харьков, изд-во “Каравелла”, 2015. – С. 29–30.
12. **Chudinovich O.V.** Optically transparent ceramics based on rare–earth oxides / O. V. Chudinovich, E. R. Andrievskaya, A. V. Kryuchko [et al.] // Nanotechnology and

Nanomaterials. Nanocomposites and Nanomaterials: International research and practice conference (26–29 August 2015, Lviv). – P. 45.

13. **Chudinovich O. V.** Advanced materials and phase relations in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  system / O. V. Chudinovych, E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, Yu. V. Yurchenko // European Materials Research Society E-MRS 2015 Fall Meeting, Materials and Devices for Energy and Environment Applications Symposium F: Materials and coatings for extreme environments (September 15-18, Warsaw, Poland). – Warsaw University of Technology. – 2015. – P. 05.

14. **Chudinovich O. V.** Phase equilibria and properties of solid solutions in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  systems at 1500 °C / O. V. Chudinovych, E. R. Andrievskaya // The Eleventh Students Meeting, SM–2015 Processing and Application of Ceramics, (21–24 October, 2015, Novi Sad, Serbia.). – P. 111-112.

15. Andrievskaya E. R. Phase equilibria and optically transparent ceramics in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  systems / E. R. Andrievskaya, **O. V. Chudinovich**, A. V. Ragulya, A. Sayir // 5th International Workshop Directionally Solidified Eutectic Ceramics (DSEC V), (3–7 April, 2016). – Warsaw, Poland. – P. 81.

16. **Чудінович О. В.** Фазові рівноваги у системі  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  при 1500 °C / О. В. Чудінович, О. Р. Андрієвська, А. О. Шендрік [та ін.] // VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, ХТФ КПІ (20–22 квітня 2016, Київ, Україна). – Київ. – С. 149.

17. Андрієвская Е. Р. Взаимодействие и свойства фаз в системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  при 1500 °C / Е. Р. Андрієвская, **О. В. Чудінович**, В. В. Ткач // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности, международная научно-техническая конференция, тезисы докладов (11–12 мая, 2016 г.). – Харьков, изд-во “Каравелла”, 2016. – С. 42–43.

18. Андрієвская Е. Р. Взаимодействие оксида иттрия с оксидами лантана и иттербия при 1500 °C / Е. Р. Андрієвская, **О. В. Чудінович**, Ю. В. Юрченко, В. В. Ткач // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: IX Международная конференция, (15–19 августа, 2016 г.). – К. – С. 100.

19. **Чудінович О. В.** Взаємодія оксиду ітрію з оксидами лантану та неодиму при температурі 1600 °C / О. В. Чудінович, О. Р. Андрієвська, Ж. Д. Багатирьова, Л. М. Спасьонова // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2017): збірник тез доповідей Десятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю (27–29 березня, Вінниця). – 2017. – С. 183.

## АНОТАЦІЯ

**Чудінович О. В. Фазові рівноваги у системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ , де Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb.** – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2017 р.

За допомогою методів фізико-хімічного аналізу (РФА, петрографії, растрової електронної мікроскопії та ЛРСА) вперше досліджено фазові рівноваги у потрійних системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ , де Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb. Побудовано ізотермічні

перерізи цих систем при 1500 та 1600 °С. Вивчено фазові рівноваги в обмежуючій подвійній системі  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  в інтервалі температур 1100–1600 °С. Уточнено межі фазових полів у подвійній системі  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  при 1500 і 1600 °С.

Показано закономірності взаємодії фаз у твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаноїду. На підставі встановлених закономірностей будови діаграм стану потрійних систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса лантаноїду область гомогенності R-фази зменшується. Отримані дані є науковою основою для створення нових керамічних матеріалів конструкційного та функціонального призначення для енергетики, медицини, виробництва кераміки і скла та ін.

**Ключові слова:** оксиди лантану, ітрію, лантаноїди, фазові рівноваги, тверді розчини, упорядкована фаза типу перовскиту, діаграми стану, ізотермічні перерізи.

## АННОТАЦІЯ

**Чудинович О. В. Фазовые равновесия в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ , где Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2017 г.

С помощью методов физико-химического анализа (РФА, петрографии, растровой электронной микроскопии и ЛРСА) впервые исследованы фазовые равновесия в тройных системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ , где Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb. Построены изотермические сечения этих систем при 1500 и 1600 °С. Изучены фазовые равновесия в ограничивающей двойной системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  в интервале температур 1100–1600 °С. Уточнены границы фазовых полей в двойной системе  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  при 1500–1600 °С.

Построены диаграммы состояния тройных систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb) в виде изотермических сечений при 1500 и 1600 °С. На основе изученных фазовых равновесий установлено, что в указанных системах образуются твердые растворы на основе различных (А, В, С) кристаллических модификаций исходных компонентов и упорядоченных фаз со структурой типа перовскита ( $\text{LaYO}_3$ ,  $\text{LaYbO}_3$ ). Показаны основные закономерности строения диаграмм состояния тройных систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd) при указанных температурах.

Установлены закономерности образования твердых растворов на основе упорядоченной фазы типа перовскита (R) и С-типа оксидов РЗЭ при 1500 и 1600 °С. Показано, что область гомогенности R-фазы в тройных системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  по ряду от  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  к  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  уменьшается, в то время как в системе с  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе упорядоченной фазы типа перовскита. Определено, что границы растворимости  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в твердых растворах на основе С- $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) с уменьшением ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  расширяются. Для диаграмм состояния  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  установлено, что предельное значение эффективного ионного радиуса для всех растворенных оксидов лантаноидов на уровне  $R_{\text{ef}} \sim 0,0958 \pm 0,0004$  нм.

Проведены расчеты устойчивости твердых растворов на основе фазы  $\text{LaLnO}_3$  в широком интервале температур и концентраций для ионов разного размера с использованием фактора толерантности за Гольдшмидтом.

Полученные данные являются научной основой для создания новых керамических материалов конструкционного и функционального назначения для энергетики, медицины, производства керамики, стекла и др.

**Ключевые слова:** оксиды лантана, иттрия, лантаноиды, фазовые равновесия, твердые растворы, упорядоченная фаза типа перовскита, диаграммы состояния, изотермические сечения.

## SUMMARY

**Chudinovych O. V. Phase equilibria in the systems  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ , where Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb. – Manuscript.**

The PhD thesis for a scientific degree of the candidate of science on chemistry, speciality 02.00.04 – physical chemistry. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Kyiv, 2017.

Using the methods of physicochemical analysis (XRD, petrography, SEM, X-ray microprobe analysis) phase equilibria were firstly investigated in the ternary systems  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ , where Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Yb. The isothermal sections for these systems at 1500 and 1600 °C were developed. Phase equilibria in the boundary binary system  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$  were studied for the first time in the temperature range 1100–1600 °C. Phase boundaries were refined fields in the binary system  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  at 1500–1600 °C.

The main regularities of the phase reactions in the solid state have been revealed depending on lanthanide ionic radius. Basing on the established feature of phase diagram constitution of the ternary systems  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$  it was found that with decreasing ionic radius of lanthanide the homogeneity range of R-phase decreases. The obtained data are of scientific basis for the development of new materials for structural and functional applications in energy, medicine, ceramics, glass production and others

**Key words:** oxides of lanthana, yttria, lanthanides, phase equilibria, solid solutions, perovskite-type ordered phase, phase diagrams, isothermal sections.