



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

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

на здобуття щорічної премії Президента України для
молодих вчених

ЧУДІНОВИЧ Ольга Василівна – кандидат
хімічних наук, науковий співробітник

Київ 2020

РЗЕ

Кольорове телебачення



Чорна та кольорова металургія

Атомна та лазерна техніка



Медицина

Виробництво кераміки та скла

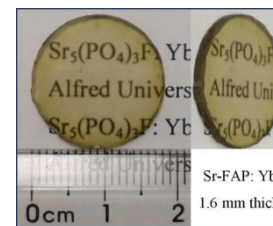
оптичні



Спеціальні стекла
(поглинання УФ)



Абразивні
матеріали для
поліровки скла



Анізотропна кераміка Yb:S-FAP



Ізотропна Nd:YAG кераміка

Метою роботи є побудова діаграм стану трикомпонентних систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Yb}$, при 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.

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

Предмет дослідження. Фазові рівноваги у подвійних $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$, $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ і потрійних $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Yb}$) системах після випалу при 1100, 1500, 1600 °С.

Методи дослідження

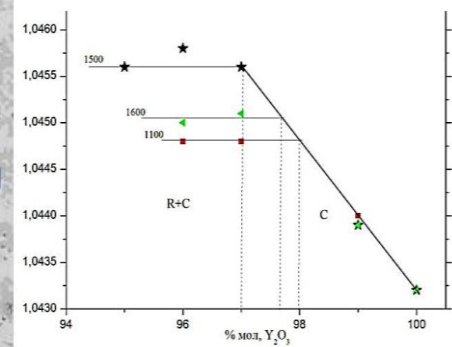
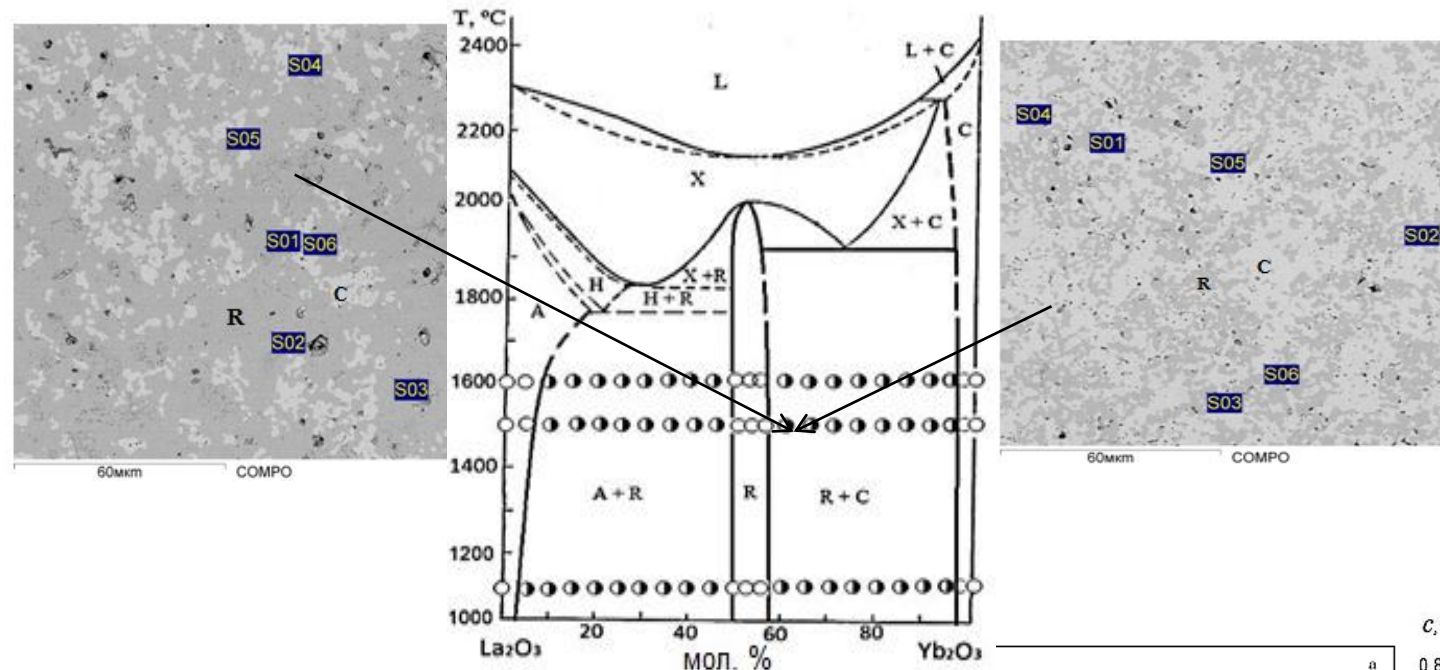
Рентгенофазовий аналіз

Растрова електронна мікроскопія

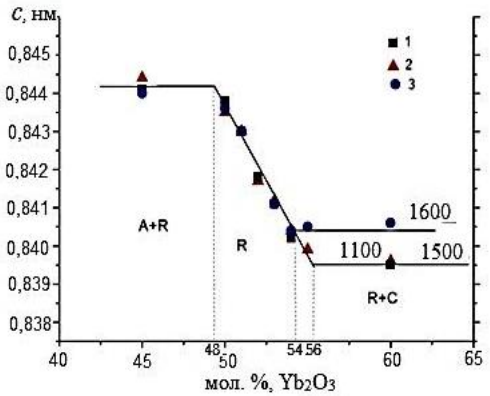
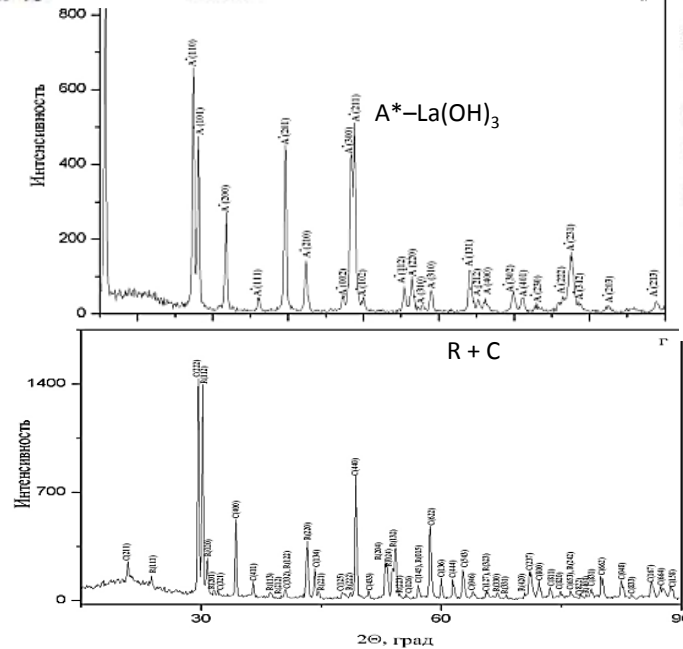
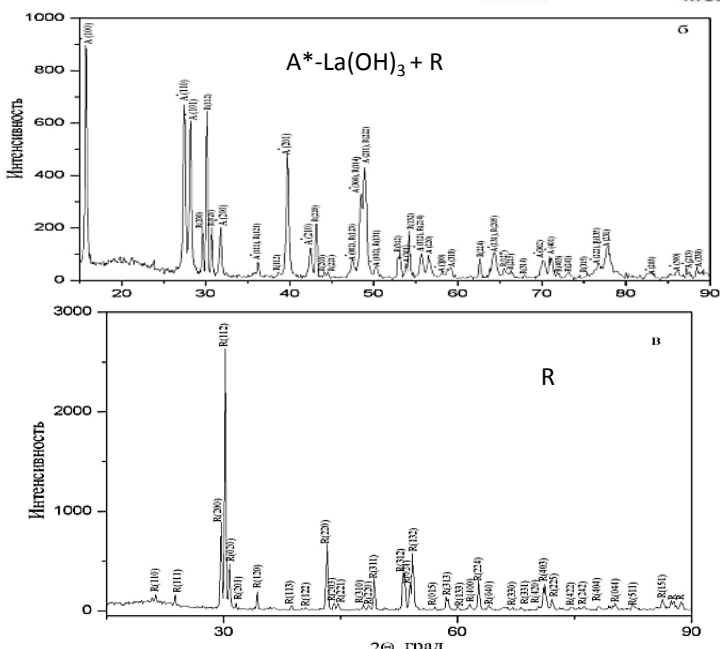
Локальний рентгеноспектральний аналіз
(ЛРСА)

Петрографія

Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$



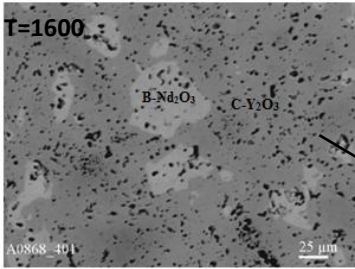
Концентраційні залежності параметра a елементарної комірки твердих розчинів на основі $\text{C-Yb}_2\text{O}_3$ в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1100, 1500, 1600 °C



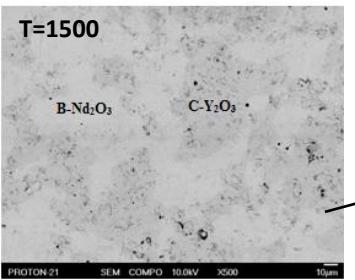
Концентраційні залежності параметра c елементарної комірки твердих розчинів на основі $\text{LaYbO}_3(\text{R})$ в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Діаграма стану системи $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 1500–1600 °C

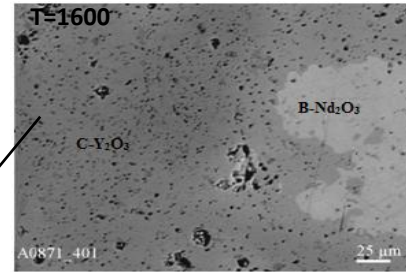
60 мол. % Y_2O_3 – 40 мол. % Nd_2O_3



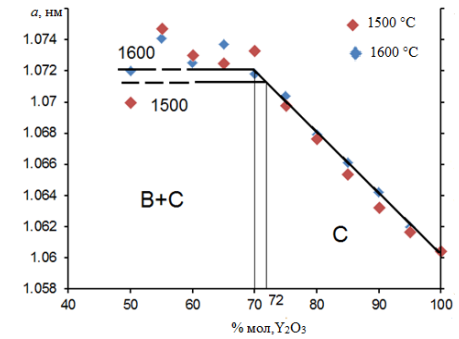
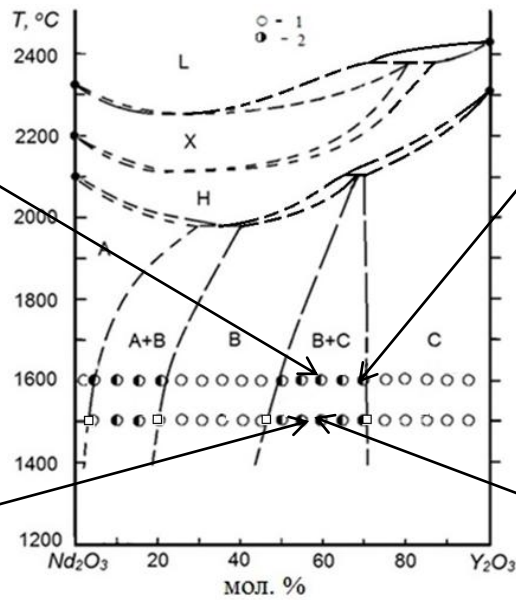
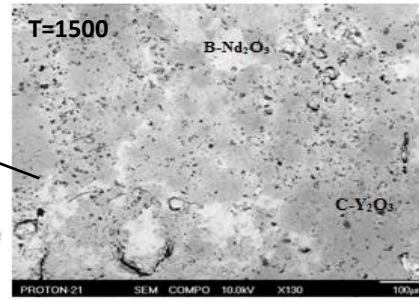
55 мол. % Y_2O_3 – 45 мол. % Nd_2O_3



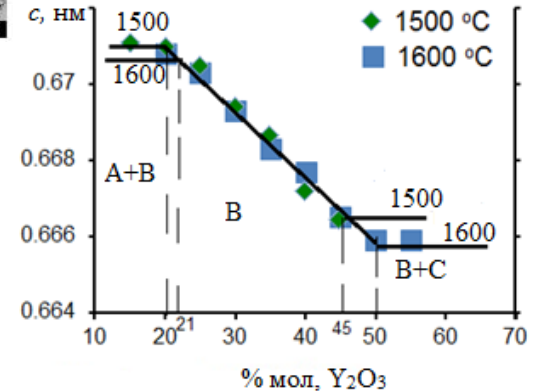
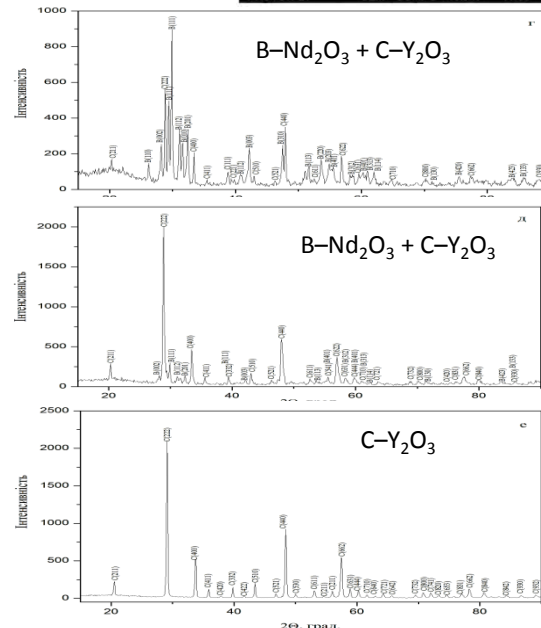
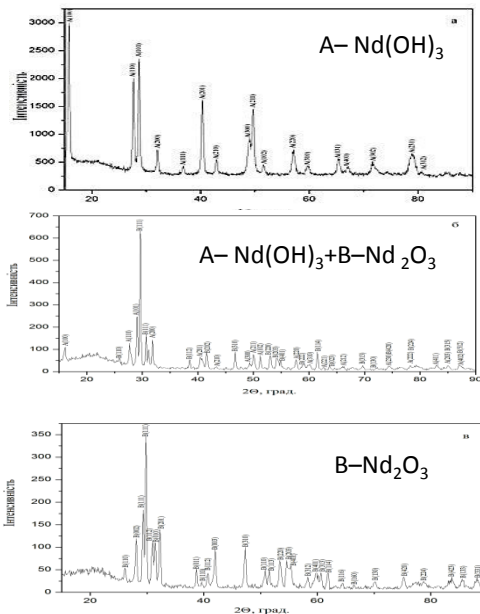
70 мол. % Y_2O_3 – 30 мол. % Nd_2O_3



60 мол. % Y_2O_3 – 40 мол. % Nd_2O_3



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 і 1600 °C

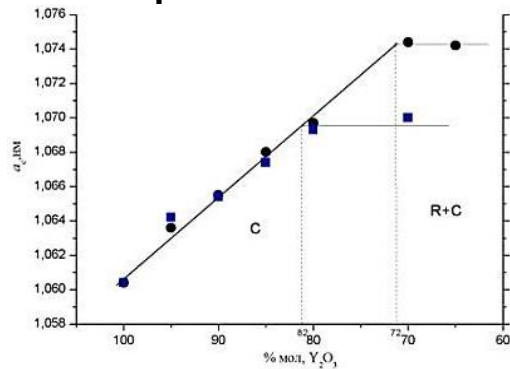
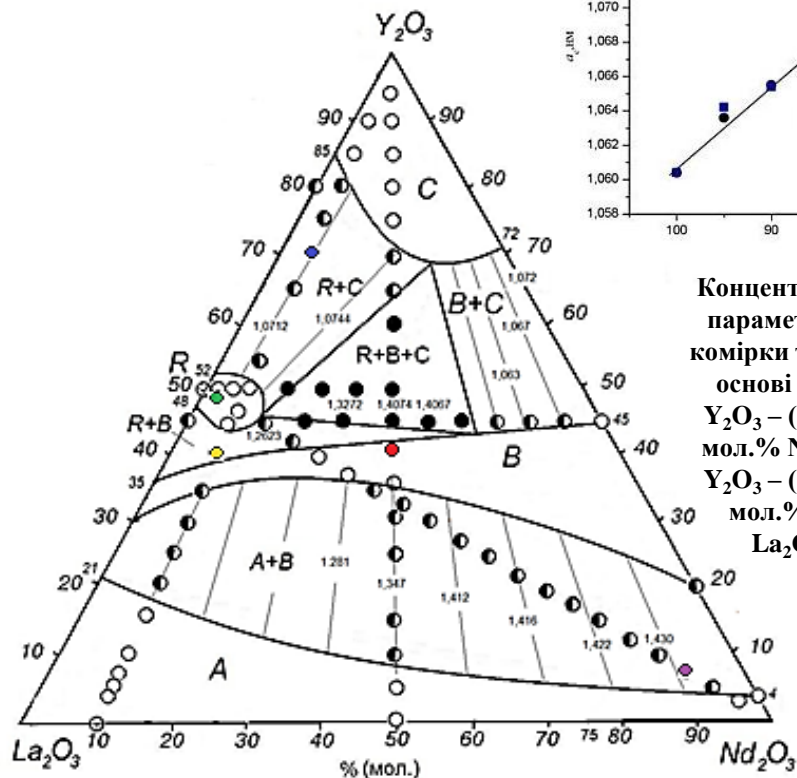


Концентраційні залежності параметра c елементарної комірки твердих розчинів на основі $\text{B-Nd}_2\text{O}_3$ в системі $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ при 1500 і 1600 °C

Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$

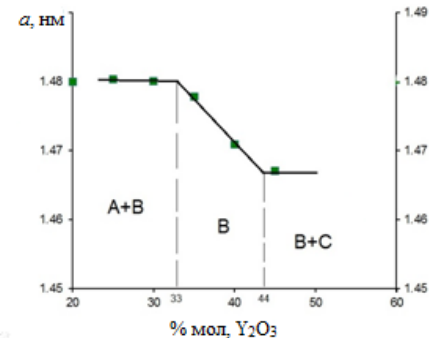
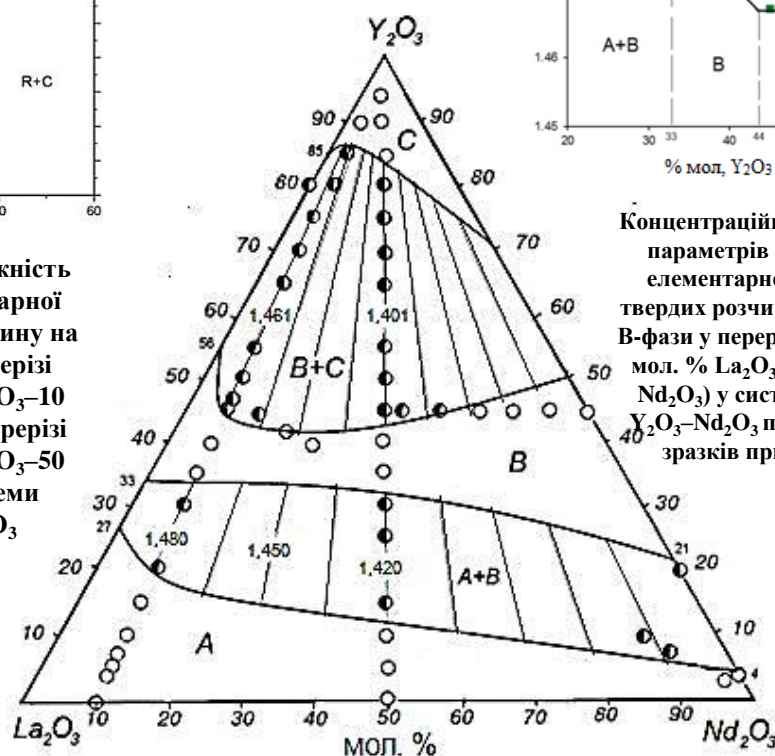
при 1500 та 1600 °C

T= 1500 °C

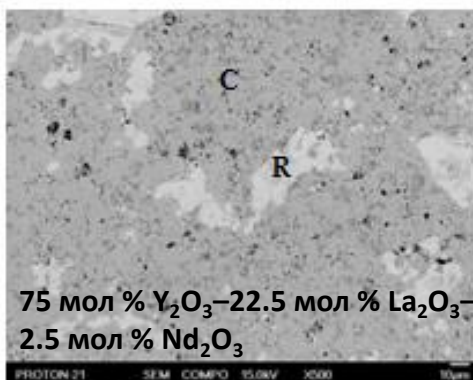


Концентраційна залежність параметра *a* елементарної комірки твердого розчину на основі C-Y₂O₃; у перерізі Y₂O₃ – (90 мол.% La₂O₃–10 мол.% Nd₂O₃) та у перерізі Y₂O₃ – (50 мол.% La₂O₃–50 мол.% Nd₂O₃) системи La₂O₃–Y₂O₃–Nd₂O₃

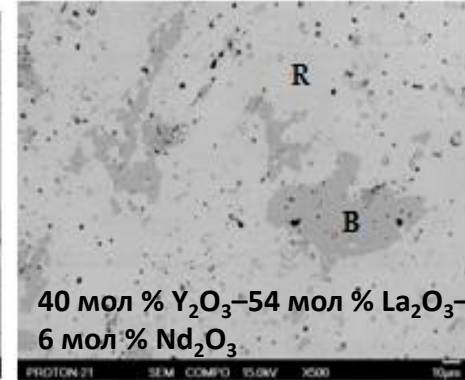
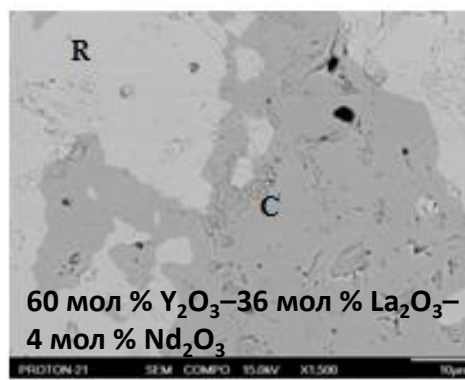
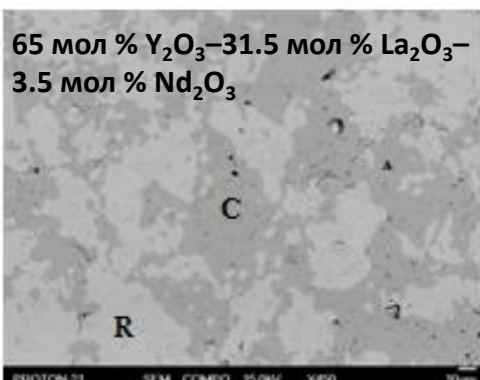
T= 1600 °C



Концентраційні залежності параметрів *a* (а) і *b* (б) елементарної комірки твердих розчинів на основі В-фази у перерізі Y₂O₃ – (90 мол.% La₂O₃ – 10 мол.% Nd₂O₃) у системі La₂O₃–Y₂O₃–Nd₂O₃ після випалу зразків при 1600 °C

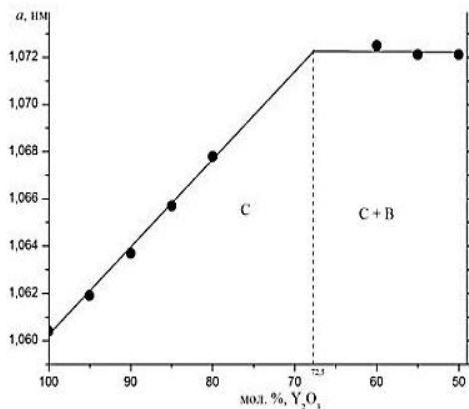
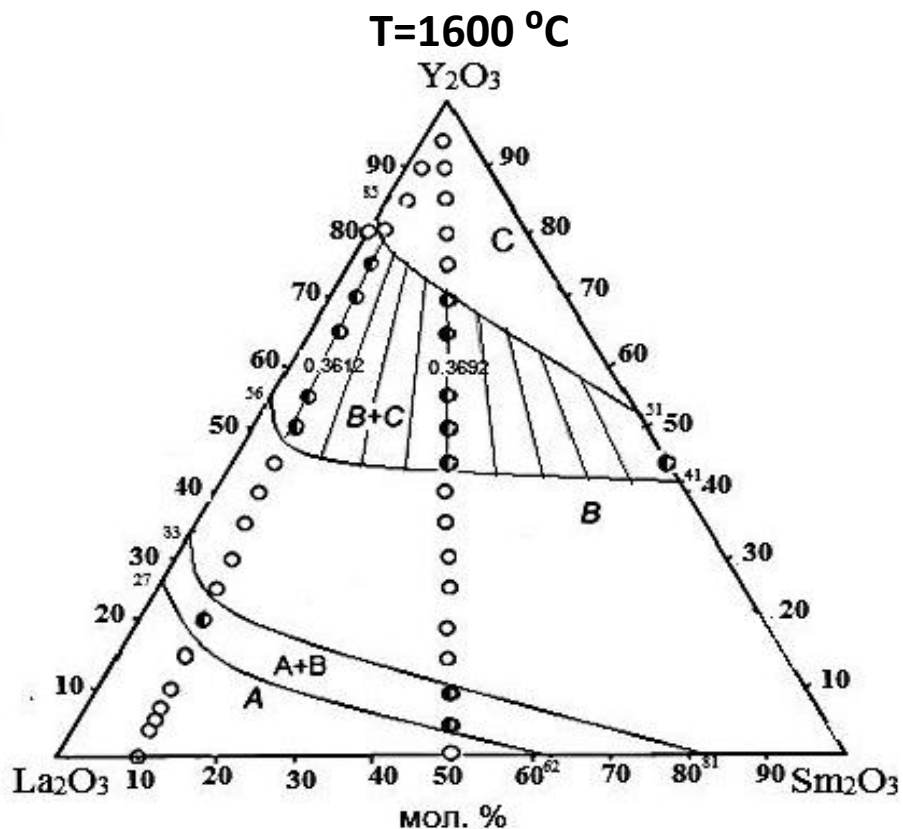
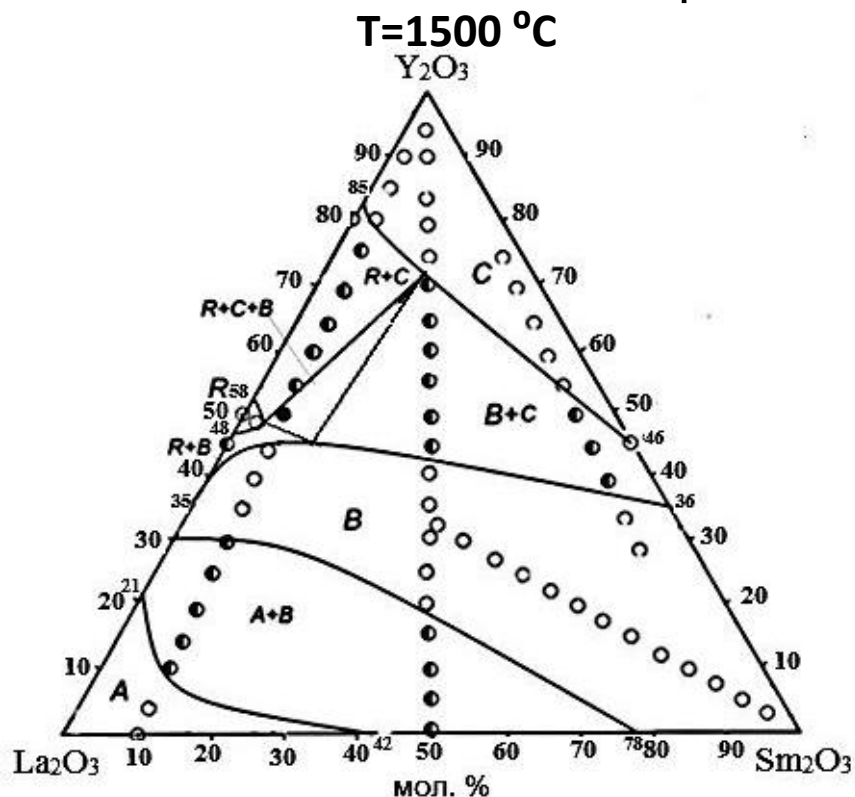


65 мол % Y₂O₃–31.5 мол % La₂O₃–3.5 мол % Nd₂O₃

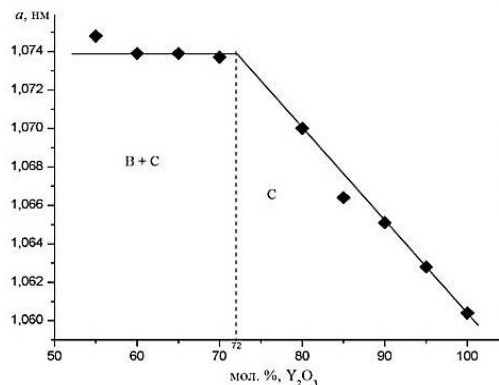


40 мол % Y₂O₃–54 мол % La₂O₃–6 мол % Nd₂O₃

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 та 1600 °C



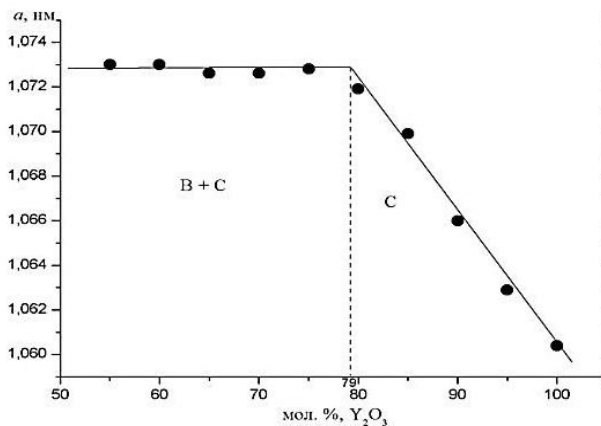
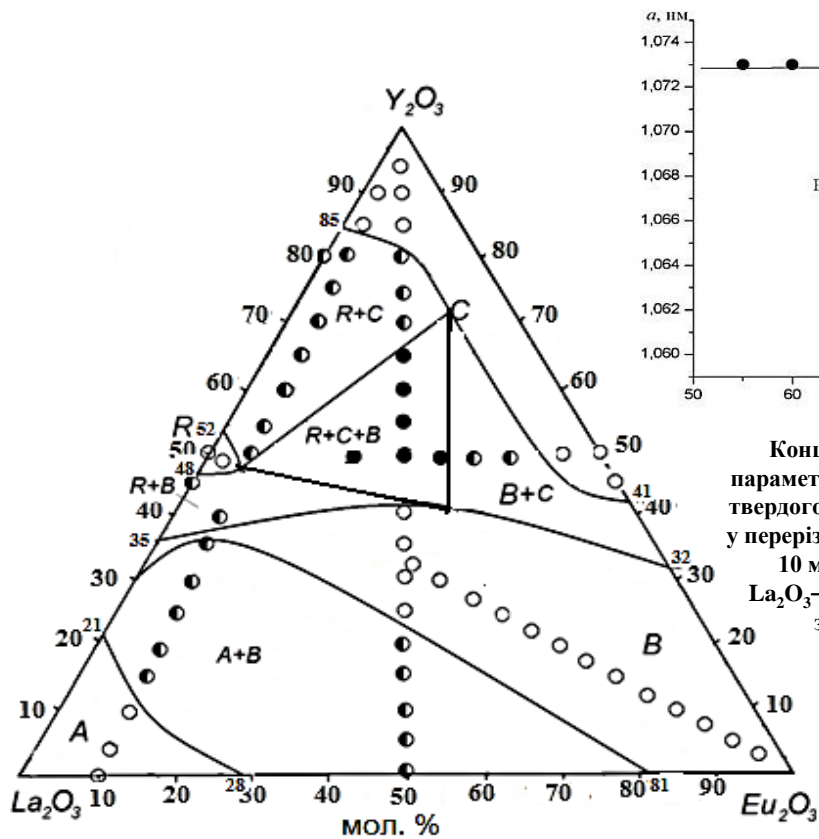
Концентраційні залежності параметра a елементарної комірки твердих розчинів на основі $\text{C-Y}_2\text{O}_3$ у перерізі Y_2O_3 – (50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Sm_2O_3) у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1500 °C



Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердих розчинів на основі $\text{C-Y}_2\text{O}_3$ у перерізі Y_2O_3 – (50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Sm_2O_3) у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1600 °C

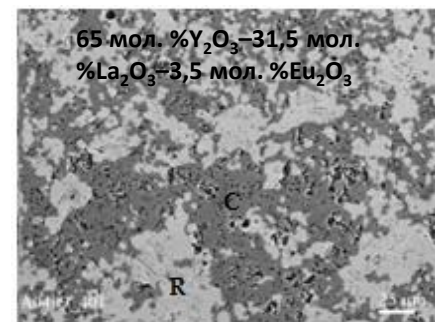
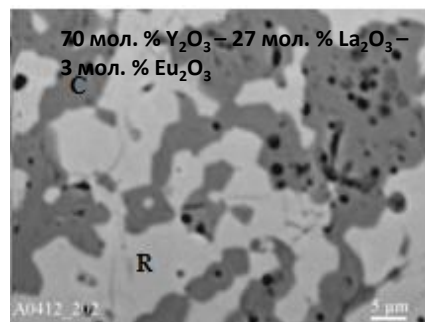
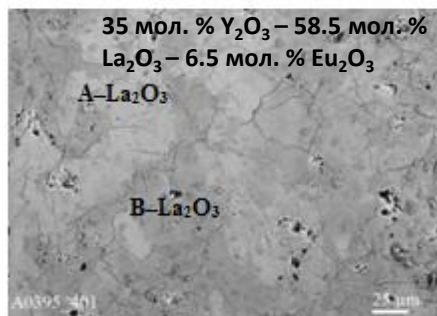
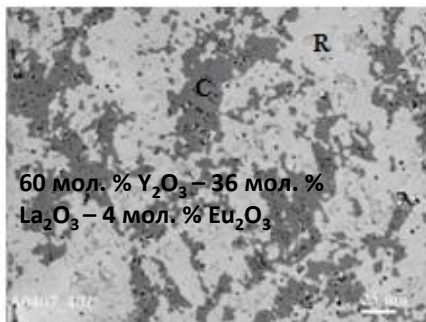
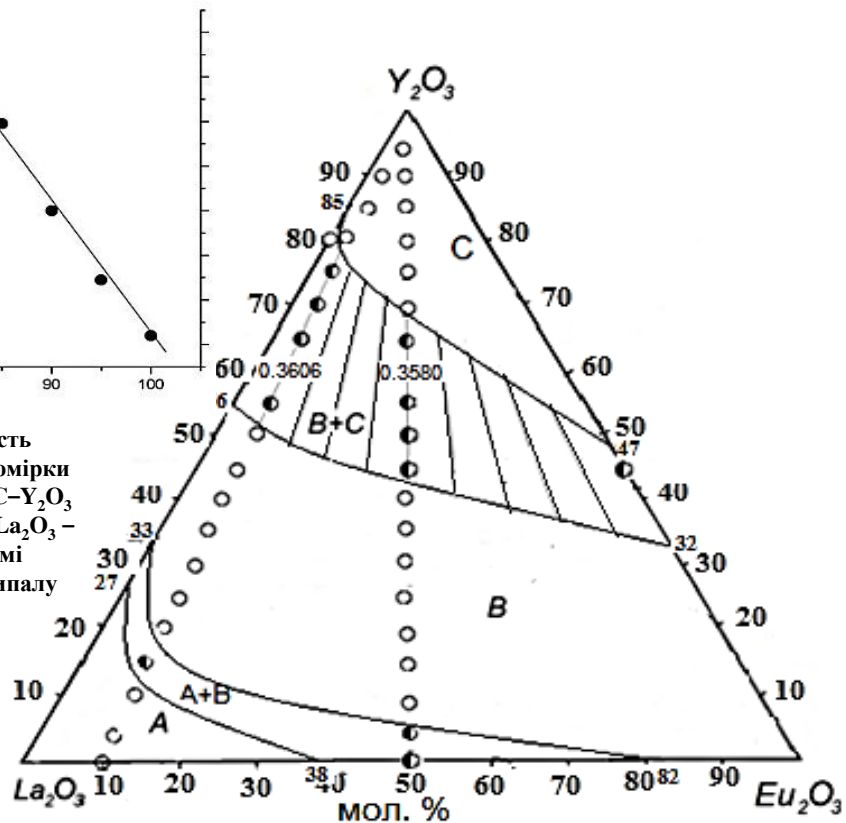
Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1600 °C

T= 1500 °C



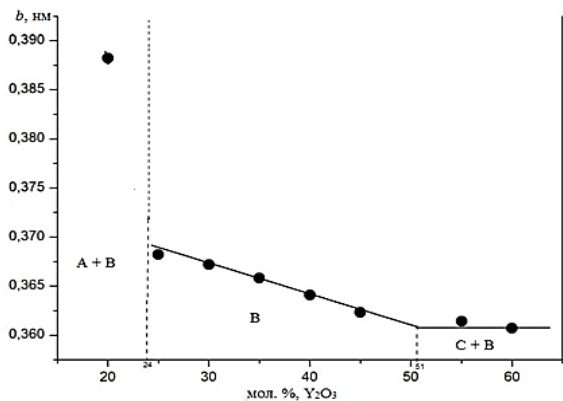
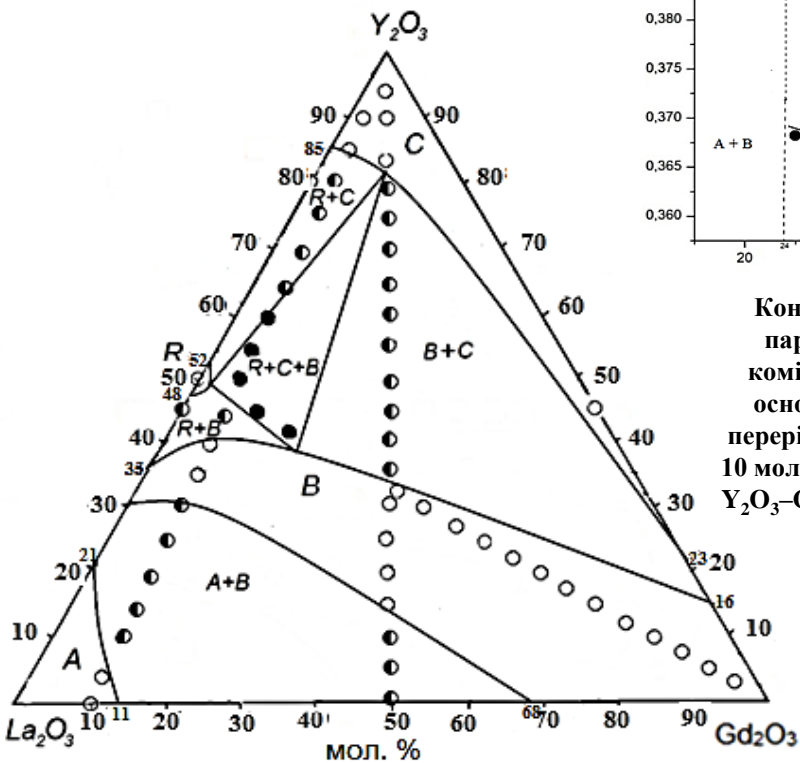
Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі $\text{C-Y}_2\text{O}_3$ у перерізі Y_2O_3 – (90 мол. % La_2O_3 – 10 мол. % Eu_2O_3) у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1600 °C

T= 1600 °C



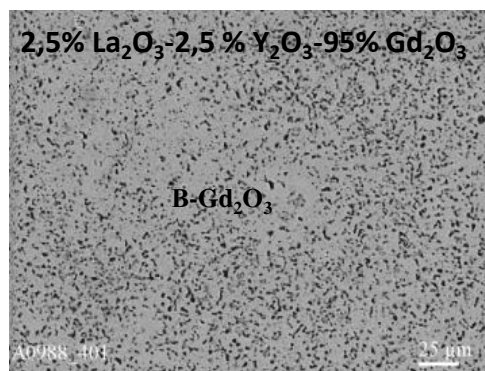
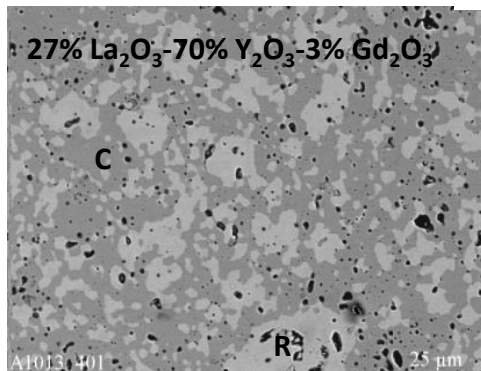
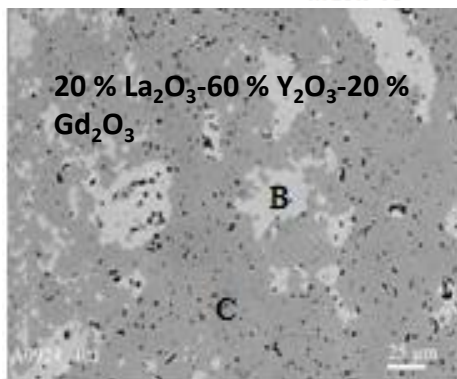
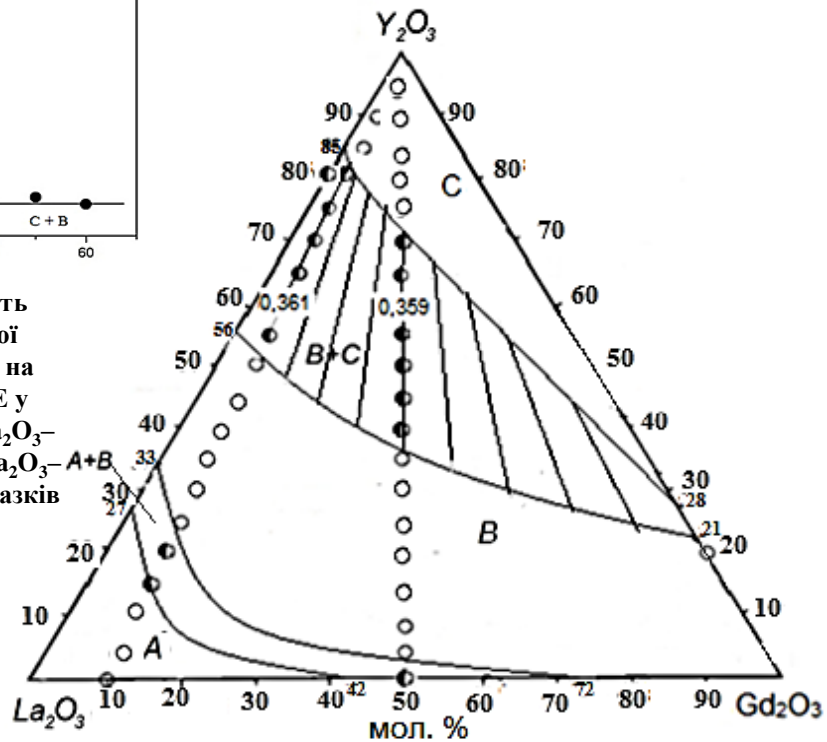
Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1600 °С

T=1500 °C

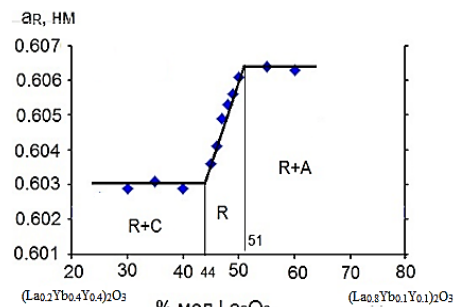
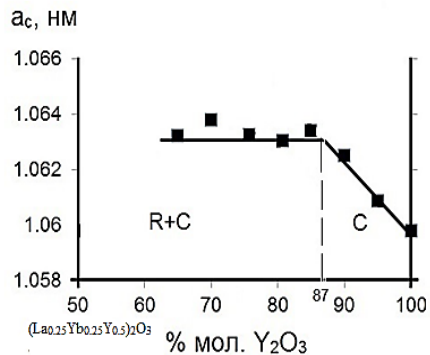
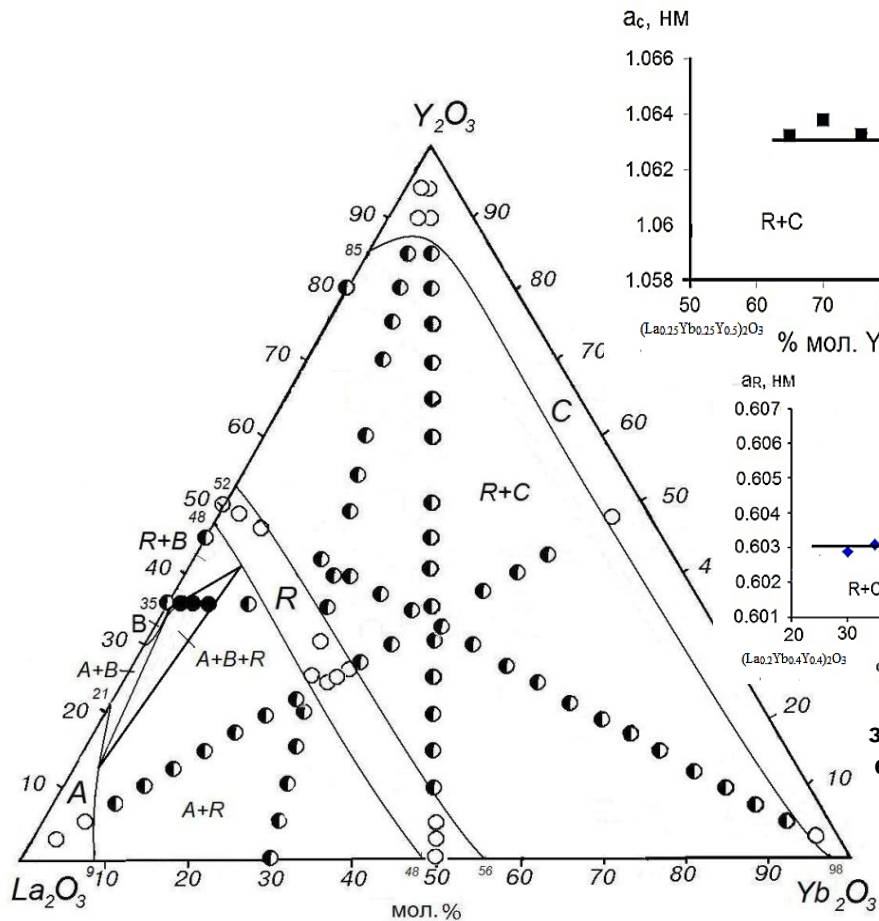


Концентраційна залежність параметра b елементарної комірки твердих розчинів на основі В-типу оксидів РЗЕ у перерізі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}(90 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}10 \text{ мол. \% } \text{Gd}_2\text{O}_3)$ системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1600 °С

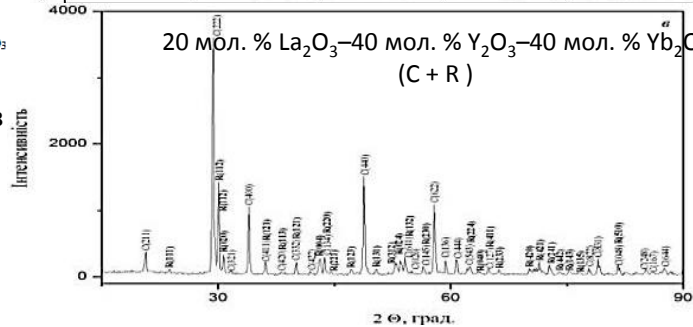
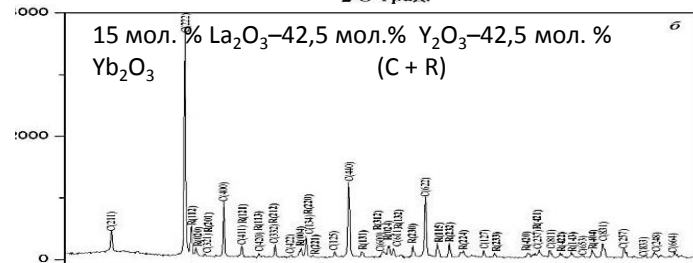
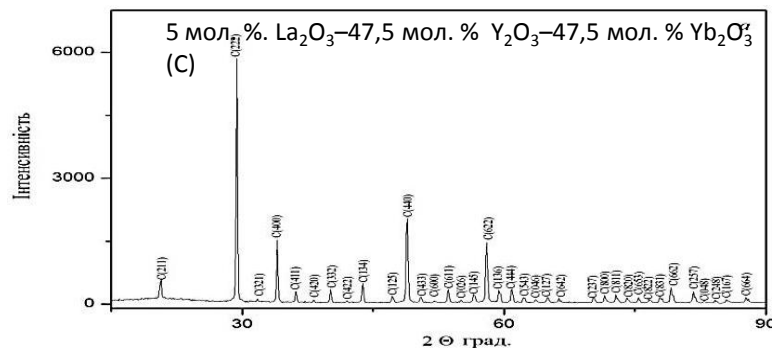
T=1600 °C



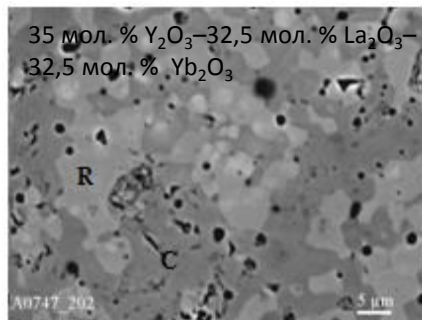
Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при температурі $1500\text{ }^\circ\text{C}$



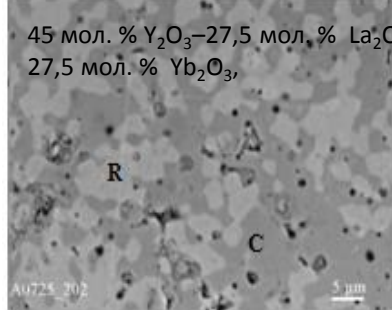
Концентраційні залежності параметрів елементарної комірки твердих розчинів системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$



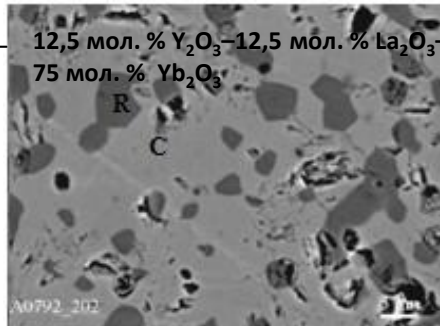
35 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-32,5 мол. \% La}_2\text{O}_3\text{-32,5 мол. \% Yb}_2\text{O}_3$



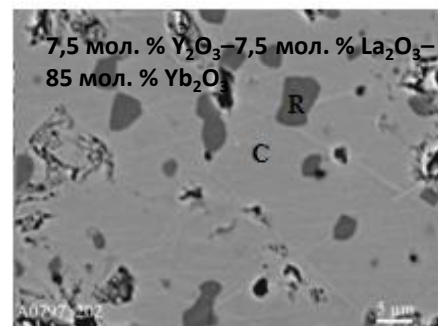
45 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-27,5 мол. \% La}_2\text{O}_3\text{-27,5 мол. \% Yb}_2\text{O}_3$



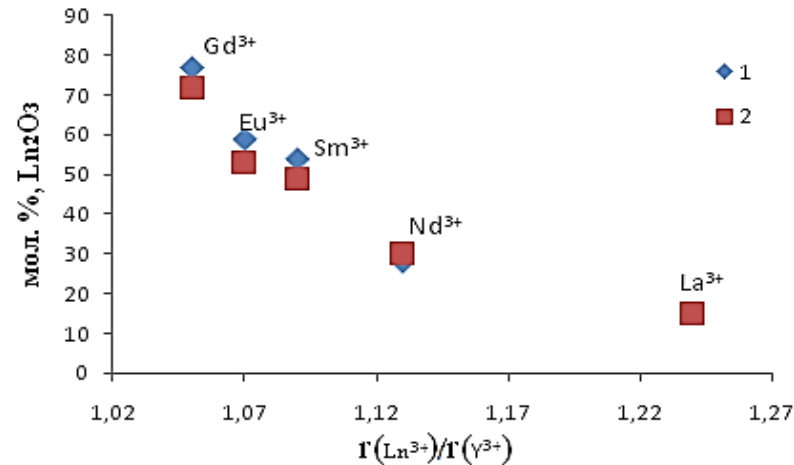
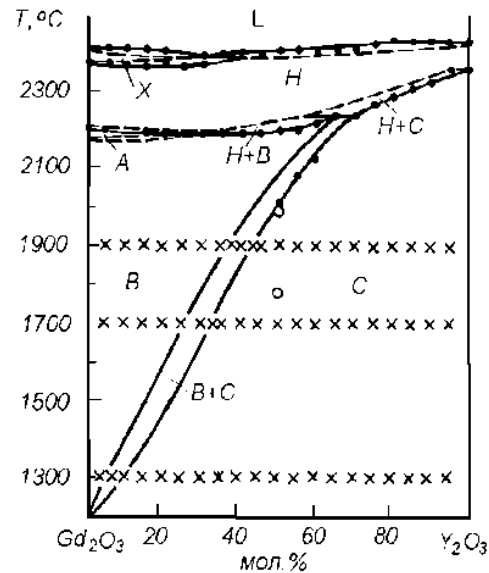
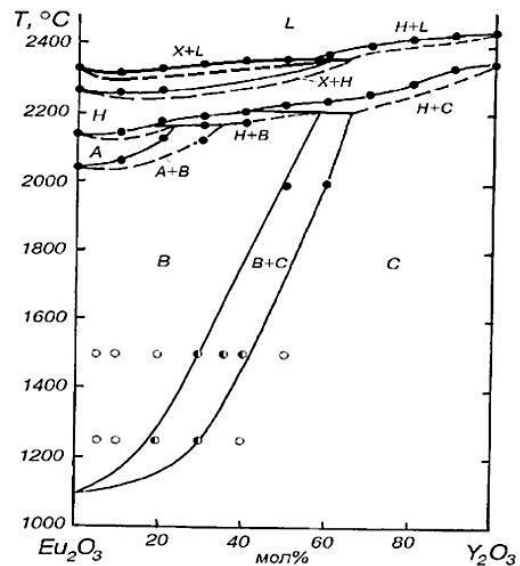
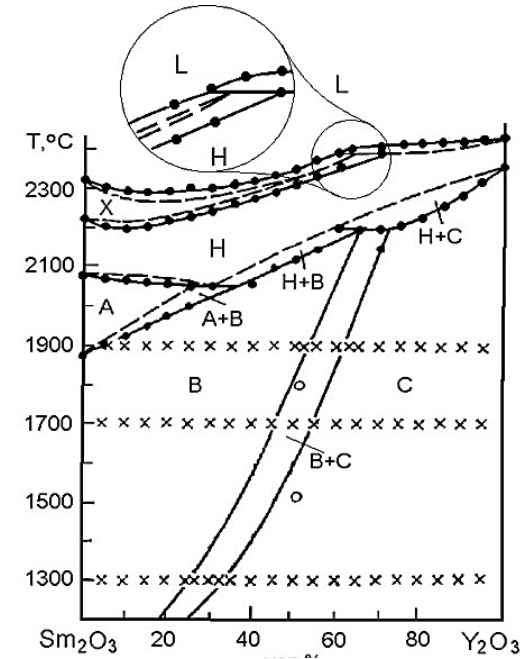
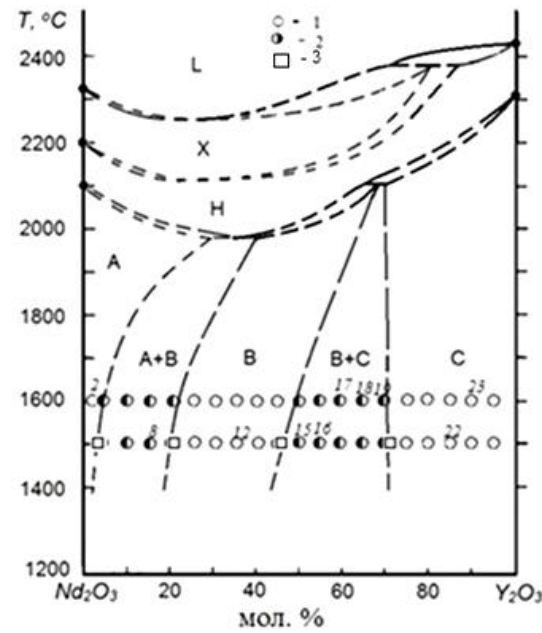
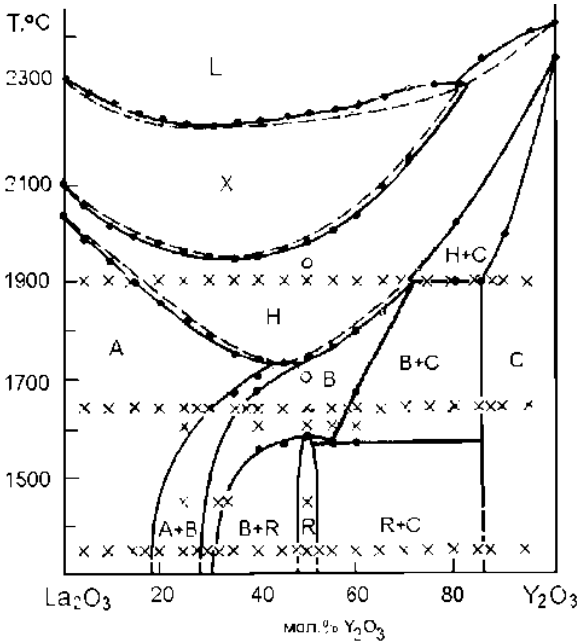
12,5 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-12,5 мол. \% La}_2\text{O}_3\text{-75 мол. \% Yb}_2\text{O}_3$



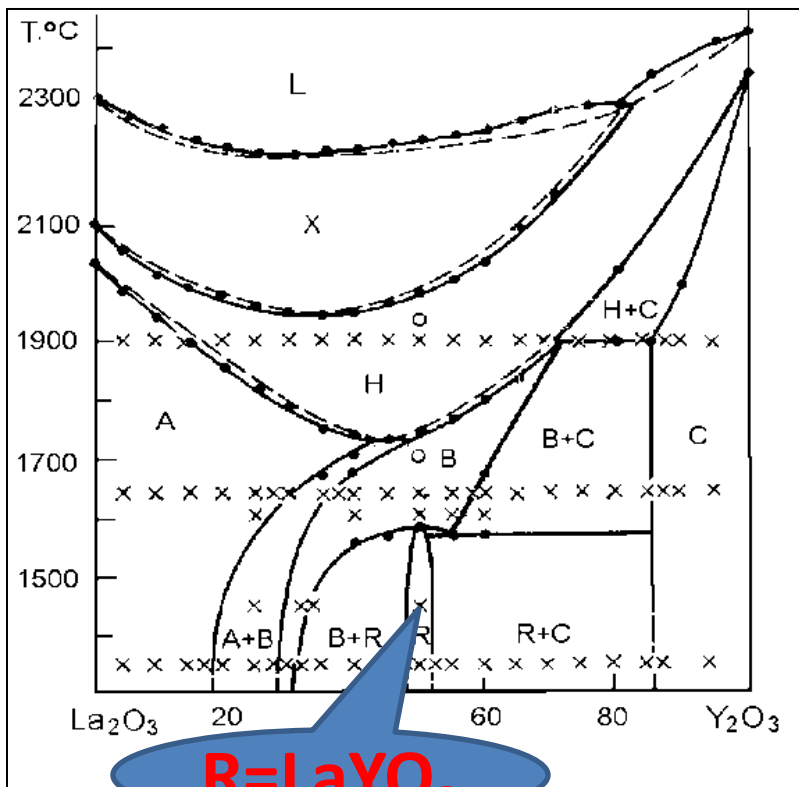
7,5 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-7,5 мол. \% La}_2\text{O}_3\text{-85 мол. \% Yb}_2\text{O}_3$



Діаграми стану систем $Y_2O_3-Ln_2O_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd)



Залежність розчинності Ln_2O_3 у $C-Y_2O_3$ від відношення іонних радіусів Ln^{3+}/Y^{3+} при 1500 (1) та 1600 (2) °C у подвійних системах $Ln_2O_3-Y_2O_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd)

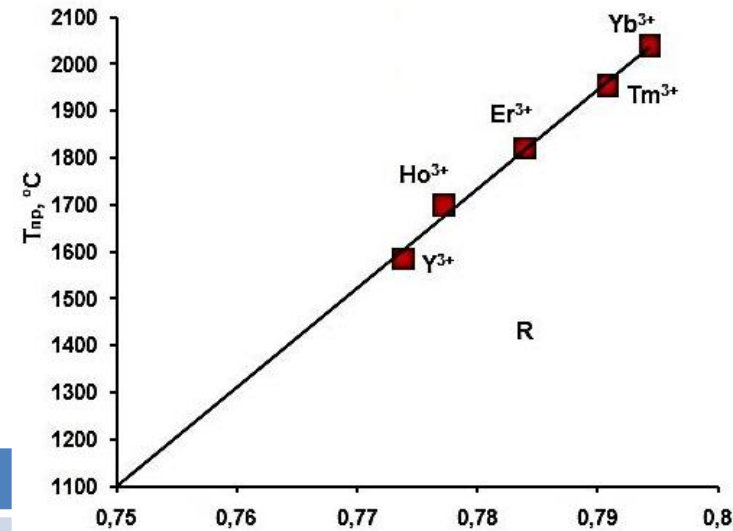


Умова стабільності R-фази по
Гольдшміту
 $0,75 < t < 1,00$

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2}(R_B + R_O)$$

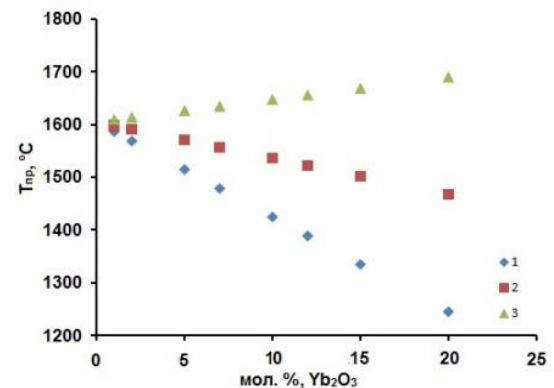
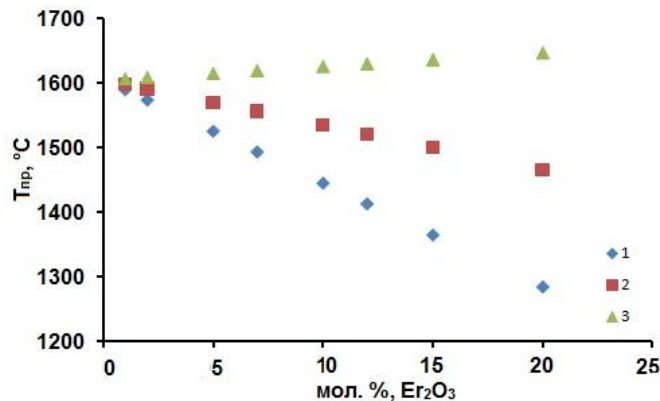
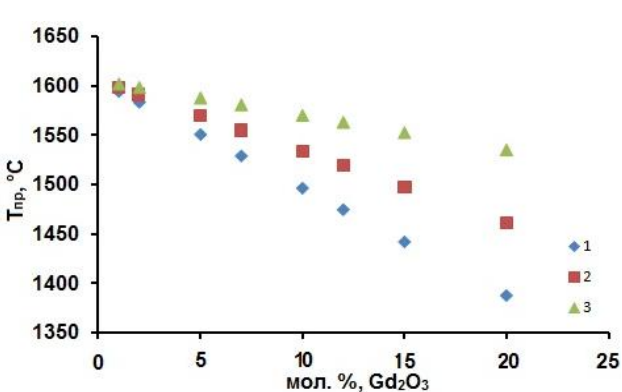
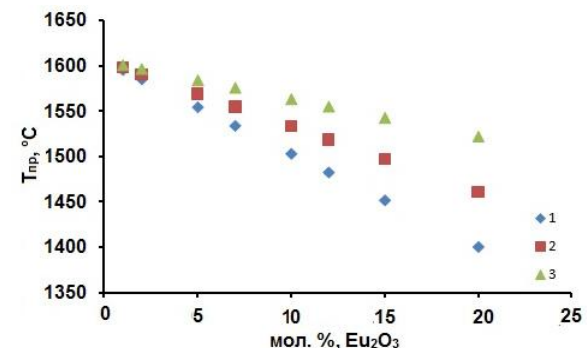
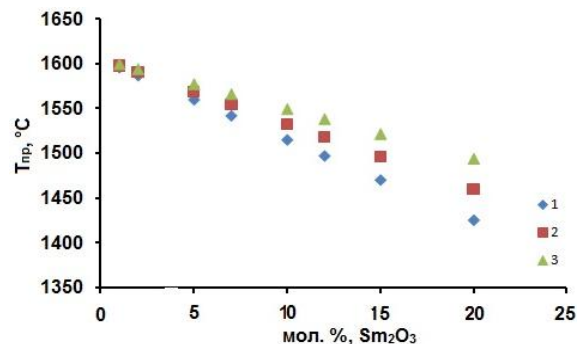
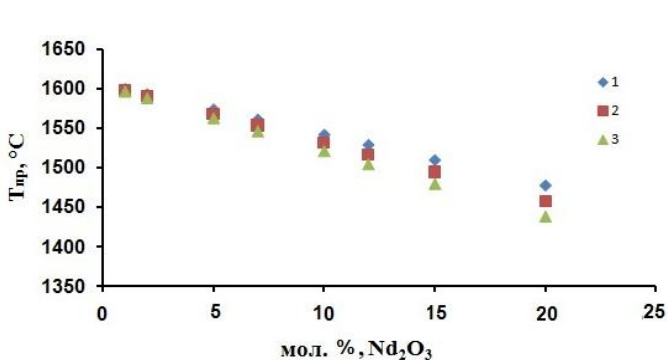
Температури перетворення
фази типу перовскиту AVO₃ для різних РЗЕ

A	B					
	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	1600	1700	1820	1955	2040	-
Ce				1700	1900	2050
Pr					1500	1950
Nd						1300

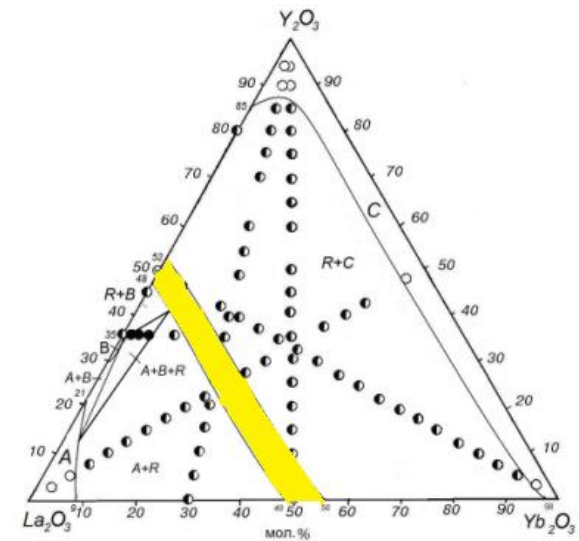
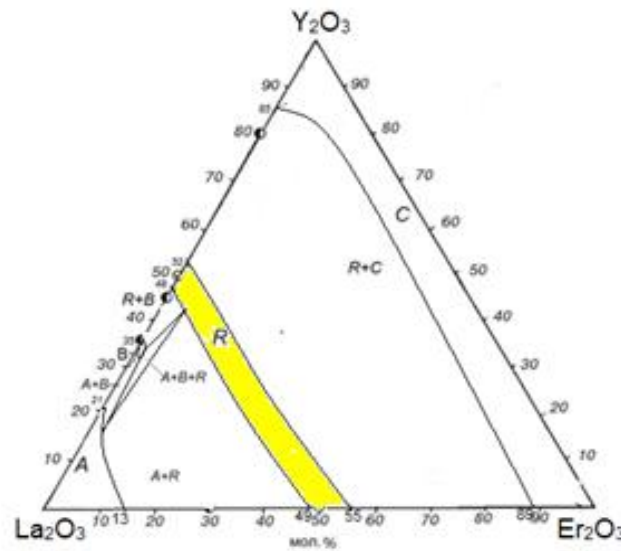
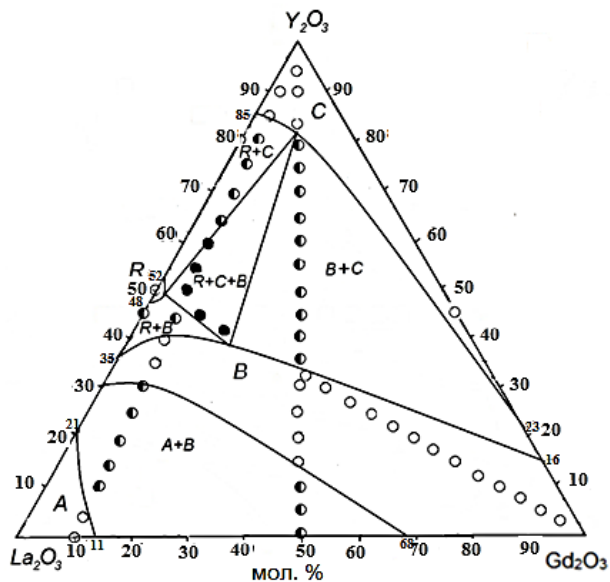
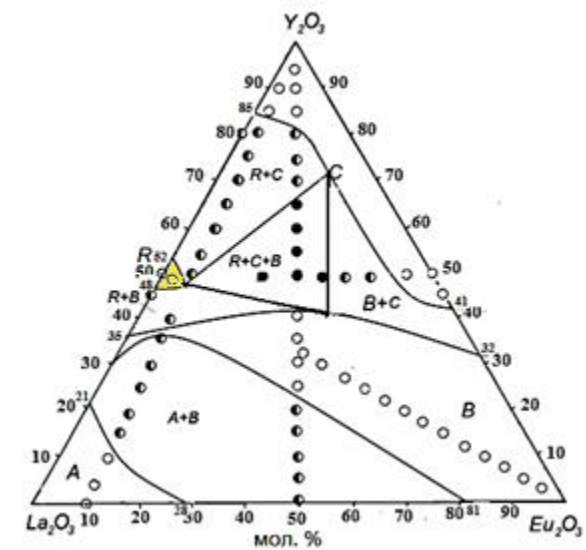
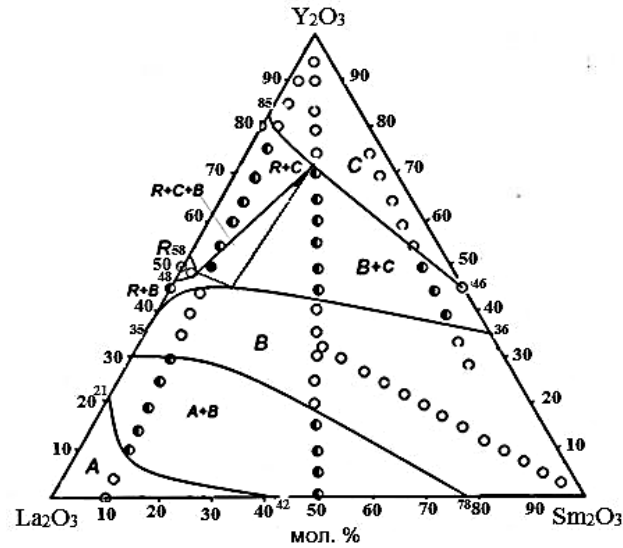
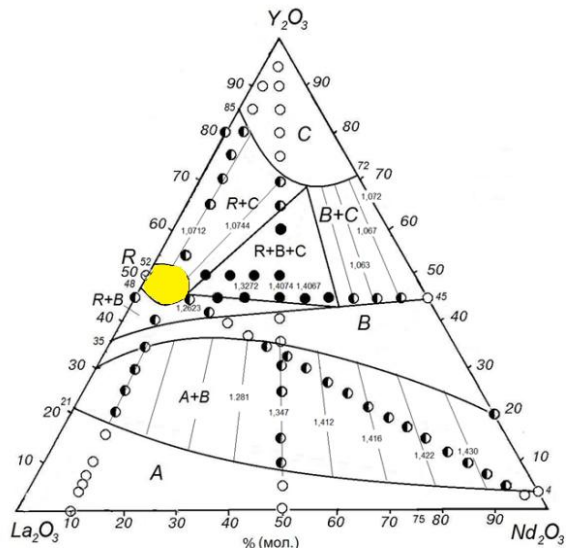


Температура перетворення ($T_{пр}$) фази типу перовскиту LaLnO₃ (Ln = Y, Ho, Er, Tm, Yb) від фактора толерантності t за Гольдшмідом

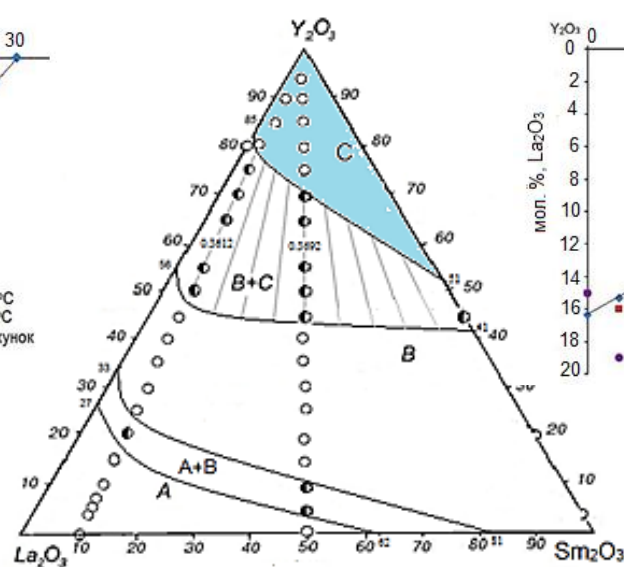
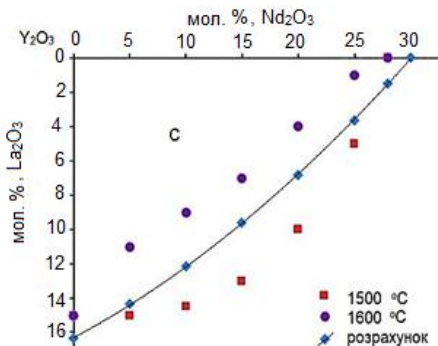
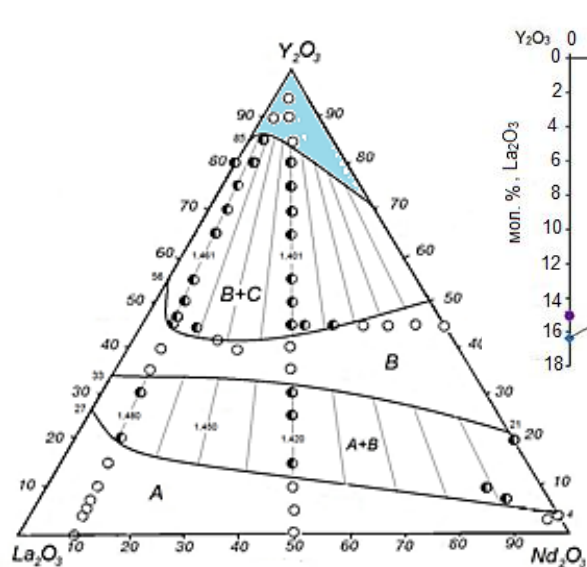
Залежність температури перетворення фази LaLnO_3 від концентрації добавки РЗЕ у вузлі А (1), у вузлах А і В (2), у вузлі В (3) у потрійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb}$)



Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) при 1500°C



Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd}$) при $1600\text{ }^\circ\text{C}$



ВИСНОВКИ

1. Вивчено фазові рівноваги у подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100, 1500 та 1600 °С 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, що становлять: для С-фази – 98–100 мол. % Yb_2O_3 (1100–1600 °С), R-фази – 48–56 мол. % Yb_2O_3 (1100, 1500 °С), 48–54 мол. % Yb_2O_3 (1600 °С), А-фази – 4 мол. % Yb_2O_3 (1100 °С) та 9 мол. % Yb_2O_3 (1500, 1600 °С).

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- Nd_2O_3 0–4 мол. % Y_2O_3 при 1500 і 1600 °С, В- Nd_2O_3 — 20–45 мол. % Y_2O_3 при 1500 °С і 21–50 мол. % Y_2O_3 при 1600 °С та С- Y_2O_3 — 28 мол. % Y_2O_3 при 1500 °С і 30 мол. % Y_2O_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. 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 (LaYO_3 , 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 Ln_2O_3 у твердих розчинах на основі С- Y_2O_3 (Yb_2O_3) зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} збільшується.

5. Вперше встановлено закономірності утворення твердих розчинів на основі упорядкованої фази 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 Nd_2O_3 до Gd_2O_3 зменшується від 7 до 2 мол. % Ln_2O_3 тоді, як у системі з Yb_2O_3 утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази типу перовскиту, що обумовлено термодинамічною стабільністю фази LaYbO_3 у подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ (2040 °C). З використанням фактора толерантності за Гольдшмідтом проведено оцінку термічної стійкості твердих розчинів на основі фази LaLnO_3 в 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 Nd^{3+} заміщують La^{3+} , менші іони РЗЕ церієвого ряду Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} заміщують Y^{3+} і La^{3+} , тоді як іони РЗЕ ітрієвого ряду заміщують виключно Y^{3+} , що відповідає експериментальним даним.

Дякую за увагу