

УДК 541.123.3

О. В. Чудінович¹, О. Р. Андрієвська^{1,2}¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна
e-mail: chudinovych_olga@ukr.net²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
проспект Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна**ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТРІЮ ТА ІТЕРБІЮ ПРИ
ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °С**

Вперше досліджено фазові рівноваги у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурах 1100 та 1500 °С. За допомогою рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та упорядкованих фаз типу перовскиту. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток фаз, що утворюються у системі.

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

Діаграми стану на основі оксидів рідкісноземельних елементів представляють як науковий, так і практичний інтерес для отримання нових матеріалів функціонального призначення. Легування оксиду лантану різними оксидами рідкісноземельних елементів (РЗЕ) дозволяє отримати речовини з особливими оптичними, люмінесцентними, діелектричними властивостями, що робить його привабливим у якості матеріалу для фотоперетворювачів [1–10]. Оксид лантану входить до складу високотехнологічних стекіл спеціального призначення, що пропускають інфрачервоні і поглинають ультрафіолетові промені. Оксид ітербію має сцинтиляційні властивості (флюоресценція) і знаходить застосування у технології оптичних волокон, а також таких матеріалів, як сонячні панелі, лазери, джерела радіації для портативних рентгенівських джерел. Отримання прозорої анізотропної кераміки можливе на основі складних оксидних фаз $\text{LnLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}, \text{Ln}' = \text{РЗЕ}$) із структурою типу перовскиту, легуваного люмінесцентними добавками (Yb^{3+}). Дані про термодинамічну стабільність твердих розчинів на основі упорядкованих фаз із структурою типу перовскиту R (LaYO_3 , LaYbO_3), кубічної модифікації оксиду ітрію ($\text{C-Y}_2\text{O}_3$) у літературі відсутні, що обумовлює необхідність дослідження фазових рівноваг у потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$.

Обмежуючі подвійні системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ вивчені у широкому інтервалі температур (1300–2400 °С) і концентрацій (0–100 мол %) достатньо добре, відомості про фазові рівноваги у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ обмежені.

Дані про фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ і її практичне використання наведені в [11, 12–22]. Дана система характеризується перитектичним перетворенням при 2310 °С, ~ 83 мол. % Y_2O_3 і мінімумом при 2215 °С, 30 мол. % Y_2O_3 [13–14, 17]. У системі утворюються широкі області твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Температури поліморфних перетворень La_2O_3 ($\text{X} \rightleftharpoons \text{H}, \text{H} \rightleftharpoons \text{A}$) при добавках оксиду ітрію і Y_2O_3 ($\text{H} \rightleftharpoons \text{C}$)

при добавках оксиду лантану знижуються. Протяжність областей твердих розчинів збільшується з підвищенням температури (рис. 1).

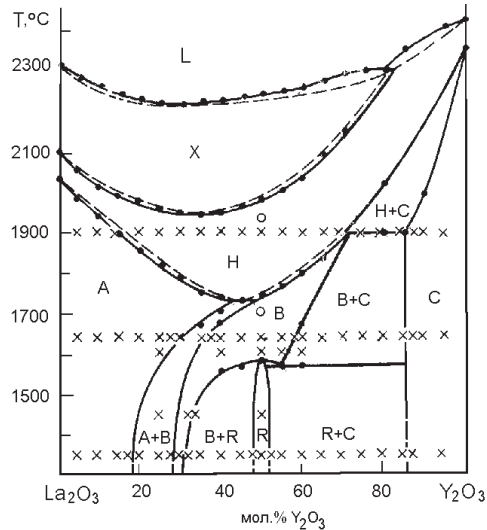
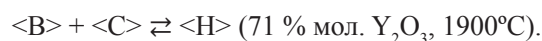
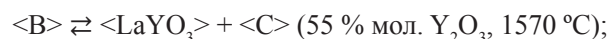


Рис. 1 Діаграма стану подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [17]: ●—дані ДТА в гелі; ○—високотемпературний РФА, ×—метод відпалу і загартування.

У Х-формі La_2O_3 розчиняється ~ 83 мол. % Y_2O_3 . Тверді розчини на основі Н-форми оксидів РЗЕ утворюють безперервний ряд. Крива, що розділяє фазові поля твердих розчинів на основі Х- і Н-форм оксидів РЗЕ, має мінімум при 1945 °С, 35 мол. % Y_2O_3 . У А-формі La_2O_3 розчиняється 30 мол. % Y_2O_3 при 1640 °С. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,3935$, $c = 0,6128$ нм, $c/a = 1,567$ для La_2O_3 до $a = 0,3865$, $c = 0,6072$ нм, $c/a = 1,571$ для зразка, що містить 30 мол. % Y_2O_3 . Показники заломлення у цих же концентраційних межах зменшуються від $n_g = 2,10$, $n_p = 2,08$ до $2,06 > n_g > 2,05$, $2,04 > n_p > 2,03$.

Розчинність La_2O_3 в С-модифікації оксиду ітрію в інтервалі температур 1350–1900 °С змінюється незначно і при 1900 °С становить 15 мол. % La_2O_3 . Показник заломлення змінюється від $n = 1,910$ до $n = 1,923$.

У системі утворюється сполука LaYO_3 (R), яка кристалізується у структурі типу перовскиту з ромбічними викривленнями. Параметри елементарної комірки впорядкованої фази LaYO_3 рівні: $a = 0,5883$, $b = 0,6093$, $c = 0,8501$ нм. Кристалооптичні характеристики LaYO_3 : безбарвні анізотропні кристали, двоосні, негативні, $2v \approx 90^\circ$, $n_p = 1,98$; $n_g = 2,03$. Упорядкована R фаза характеризується вузькою областю гомогенності (48–53 мол. % Y_2O_3 при 1350 °С). При цьому параметри елементарної комірки зменшуються від $a = 0,5895$, $b = 0,6102$, $c = 0,8510$ нм до $a = 0,5878$, $b = 0,6085$, $c = 0,8497$ нм. Максимальна температура існування впорядкованої фази LaYO_3 у подвійній системі — 1585 °С. Вище зазначеної температури утворюється фаза змінного складу з моноклінною структурою В-типу оксидів РЗЕ. Фаза В зазнає два перетворення за евтектоїдною та перитектоїдною реакціями:



На кривих, що відокремлюють поля твердих розчинів на основі Н-форми оксидів РЗЕ від областей твердих розчинів на основі А-, В- і С-модифікацій оксидів РЗЕ, є евтектоїдна точка з координатами 45 мол. % Y_2O_3 і 1730 °С [13, 17].

У системі La_2O_3 - Y_2O_3 підтверджено утворення впорядкованої фази типу перовскиту $LaYO_3$ (R), яка характеризується вузькою областю гомогенності від 48 до 52 мол. % Y_2O_3 при 1500 °С. У системі також існують області гомогенності на основі гексагональної (А) в інтервалі концентрацій 0–21 мол. % Y_2O_3 , моноклінної (В) в інтервалі концентрацій 30–35 мол. % Y_2O_3 , кристалічних модифікацій La_2O_3 і кубічної (С) модифікації Y_2O_3 в інтервалі концентрацій 85–100 мол. % Y_2O_3 . Протяжність двофазних областей при 1500 °С складає 21–30 мол. % Y_2O_3 – (А + В), 35–48 мол. % Y_2O_3 – (В + R), 52–85 мол. % Y_2O_3 – (В + R).

Фазові співвідношення і структура фаз, що утворюються в системі La_2O_3 - Yb_2O_3 вивчені в [23–26]. За допомогою рентгенівських досліджень зразків в інтервалі температур 1650–2000 °С виявлено, що в системі утворюється впорядкована фаза типу перовскиту $LaYbO_3$ (R) з областю гомогенності, протяжність якої при температурі 1650 °С становить 38–55 мол. % Yb_2O_3 [23]. Параметри елементарної комірки впорядкованої фази $LaYbO_3$ рівні: $a = 0,601$, $b = 0,581$, $c = 0,839$ нм, $Z = 4$ [24]. Згідно з даними [26], $LaYbO_3$ кристалізується у двох поліморфних модифікаціях: ромбічній і гексагональній, температура переходу між якими – 1850 °С. Однак поліморфізм цієї впорядкованої фази не підтверджений [25, 26].

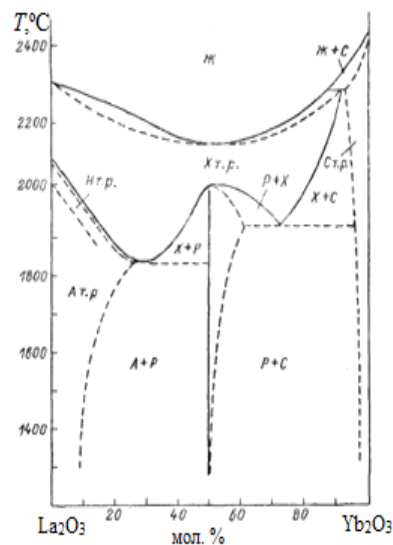


Рис. 2. Діаграма стану подвійної системи La_2O_3 - Yb_2O_3 [15]

Згідно з даними [26] область гомогенності R фази становить 47–62 мол. % Yb_2O_3 при 1400 °С і 45–63 мол. % Yb_2O_3 при 1800 °С, 48–56 мол. % Yb_2O_3 при 1500 °С [10]. Максимальна температура існування фази $LaYbO_3$ – 2040 °С. Вище зазначеної температури утворюються тверді розчини на основі кубічної модифікації X- Yb_2O_3 [25]. Область гомогенності твердих розчинів на основі X- Yb_2O_3 існує в концентра-

ційному інтервалі від 0 до 91–92 мол. % Yb_2O_3 . Ці тверді розчини характеризуються трьома фазовими переходами: перитектичним і двома евтектоїдними поблизу складів, що містять 28 мол. % Yb_2O_3 при 1820 °С і 72 мол. % Yb_2O_3 при 1930 °С.

Для системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С характерно утворення твердих розчинів на основі гексагональної (А) модифікації оксиду лантану в інтервалі концентрацій 0–9 мол. % Yb_2O_3 , кубічної (С) модифікації оксиду ітербію — 98–100 мол. % Yb_2O_3 , впорядкованої фази типу перовскиту LaYbO_3 (R) — 48–56 мол. % Yb_2O_3 . Протяжність двофазних областей складає 9–48 мол. % Yb_2O_3 — (А + R), 56–98 мол. % Yb_2O_3 — (R + С).

Розчинність La_2O_3 в С-модифікації Yb_2O_3 становить ~ 2 мол. % при 1500 °С (50 год) [10]. Параметр елементарної комірки збільшується від $a = 1,0432$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1,0453$ нм для граничного складу твердого розчину.

Розчинність Yb_2O_3 у гексагональній А-модифікації La_2O_3 становить ~ 9 мол. % Yb_2O_3 (1500 °С) [10].

Ліквідус системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ характеризується наявністю мінімуму поблизу складу, що містить 50 % мол. Yb_2O_3 і перитектичним перетворенням.

Діаграма стану системи $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ характеризується утворенням неперервних рядів твердих розчинів на основі Н- та С-модифікацій оксидів РЗЕ [27–28]. При температурі 1500 °С утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі кубічної С-модифікації оксидів РЗЕ. Утворення нових фаз у системі не виявлено.

У даній роботі вперше досліджено взаємодію оксидів ітрію, лантану та ітербію при температурі 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій.

Для дослідження приготовлені зразки, складі яких лежать на чотирьох променах: Y_2O_3 — (50 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}50$ мол. % Yb_2O_3), Yb_2O_3 — (50 мол. % La_2O_3 — 50 мол. % Y_2O_3), La_2O_3 — (50 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}50$ мол. % Yb_2O_3), Y_2O_3 — (70 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}30$ мол. % Yb_2O_3) та ізоконцентраті 35 мол. % Y_2O_3 .

Для вивчення взаємодії фаз у досліджуваній системі в якості вихідних речовин використовували La_2O_3 марки ЛаО-1, Y_2O_3 марки ИТо1, Yb_2O_3 з вмістом основного компоненту 99,99 % та азотну кислоту марки «чда». Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °С протягом 2 годин. Порошки пресували у таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у дві стадії: у печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С протягом 246 год і у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi_2) при 1500 °С протягом 50 год на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3 град/хв. Випал зразків був неперервним. Охолодження проводили разом з піччю. Фазовий склад зразків досліджували методами рентгенофазового аналізу (РФА) та петрографії.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK_α — випромінювання). Крок сканування складав 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Періоди кристалічних ґраток розраховано за методом найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1999). Склад зразків контролювали за допомогою спектрального та хімічного аналізів вибірково.

На основі отриманих результатів побудовано 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 °С (рис. 3).

У потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем. Встановлено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) модифікації Y_2O_3 і Yb_2O_3 , гексагональної (А) та моноклінної (В) модифікацій La_2O_3 та впорядкованих фаз типу перовскиту LaYbO_3 і LaYbO_3 (R).

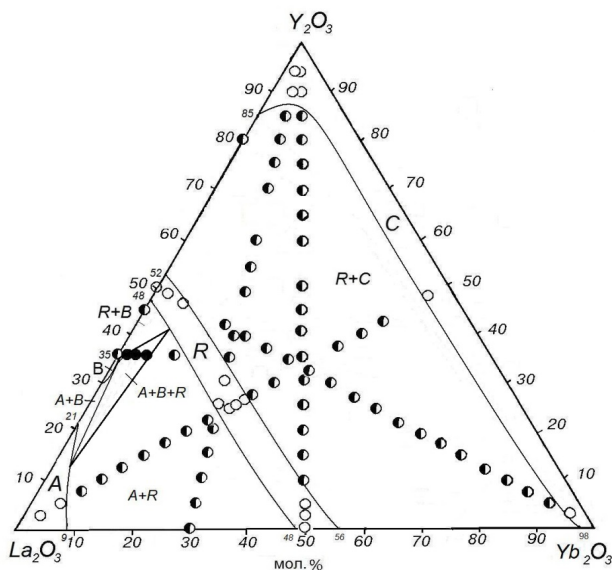


Рис. 3. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С:
 ○ — однофазні, ● — двофазні, ● — трифазні зразки.

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків після випалу при 1500 °С, параметри елементарних комірок фаз, які знаходяться у рівновазі при даній температурі, приведено у табл.

Показано, що при температурі дослідження у системі протікають твердо фазні процеси. У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази типу перовскиту. Границі області гомогенності R фази проходять відповідно до координат у обмежуючих подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (48–52 мол. % Y_2O_3) і $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (48–56 мол. % Yb_2O_3). Упорядкована R фаза знаходиться у рівновазі з всіма фазами, які існують у системі. Дифрактограми зразків, які характеризують фазові поля присутні в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, представлені на рис. 4. З рисунка видно, що зі зменшенням вмісту оксиду ітербію кількість фази перовскиту явно зростає.

Параметри елементарної комірки R фази за перерізом $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}(50 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}50 \text{ мол. \% } \text{Yb}_2\text{O}_3)$ змінюються від $a = 0,6029$, $b = 0,5844$, $c = 0,8399$ нм для двофазного зразка (R + C), який містить 40 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}30 \text{ мол. \% } \text{Yb}_2\text{O}_3$ до $a = 0,6061$, $b = 0,5830$, $c = 0,8411$ нм для граничного складу, який містить 50% мол. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\% \text{ мол. } \text{Y}_2\text{O}_3\text{-}25\% \text{ мол. } \text{Yb}_2\text{O}_3$.

Таблиця

Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз після випалу зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, 50 год (за даними РФА та петрографії)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)			
Y_2O_3	La_2O_3	Yb_2O_3		R			<C>
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
Переріз Y_2O_3 — (50% (мол.) La_2O_3—50% (мол.) Yb_2O_3)							
0	50	50	R	0,6018	0,5821	0,8404	—
1	49,5	49,5	R	0,6026	0,5822	0,8412	—
2	49	49	R	0,6027	0,5820	0,8365	—
3	48,5	48,5	R	0,6026	0,5825	0,8391	—
4	48	48	R	0,6018	0,5823	0,8396	—
5	47,5	47,5	R	0,6003	0,5819	0,8431	—
10	45	45	R + <C> сл.	0,6020	0,5822	0,8403	—
15	42,5	42,5	R + <C>	0,6031	0,5825	0,8477	1,0607
20	40	40	R + <C>	0,6039	0,5834	0,8411	1,0601
25	37,5	37,5	R + <C>	0,6037	0,5861	0,8494	1,0591
30	35	35	R + <C>	0,6039	0,5839	0,8429	1,0559
35	32,5	32,5	R + <C>	0,6040	0,5838	0,8448	1,0604
40	30	30	R + <C>	0,6039	0,5837	0,8482	1,0549
50	25	25	R + <C>				1,0598
55	22,5	22,5	R + <C>	0,5997	0,5862	0,8423	1,0616
60	20	20	R + <C>	0,6012	0,5850	0,8443	1,0628
65	17,5	17,5	R + <C>	0,6012	0,5860	0,8433	1,0632
70	15	15	R + <C>	0,6042	0,5774	0,8415	1,0638
75	12,5	12,5	R сл. + <C>	—	—	—	1,0655
80	10	10	R сл. + <C>	—	—	—	1,0653
85	7,5	7,5	R сл. + <C>	—	—	—	1,0620
90	5	5	<C>	—	—	—	1,0592
95	2,5	2,5	<C>	—	—	—	1,0601

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
Переріз Yb_2O_3— (50% (мол.) La_2O_3—50% (мол.) Y_2O_3)							
50	50	0	R	0,5880	0,6093	0,8501	—
49,5	49,5	1	R	0,5863	0,6075	0,8488	—
49	49	2	R	0,5856	0,6055	0,8427	—
48,5	48,5	3	R	0,5868	0,6070	0,8483	—
48	48	4	R	0,5877	0,6058	0,8462	—
47,5	47,5	5	R	0,5860	0,6074	0,8445	—
42,5	42,5	15	R + <C>	0,6021	0,5831	0,8423	1,0628
40	40	20	R + <C>	0,6040	0,5833	0,8414	1,0613
37,5	37,5	25	R + <C>	0,6039	0,5819	0,8389	1,0589
35	35	30	R + <C>	0,6030	0,5799	0,8391	1,0570
32,5	32,5	35	R + <C>	0,6017	0,5831	0,8585	1,0581
30	30	40	R + <C>	0,6064	0,5815	0,8172	1,0555
27,5	27,5	45	R + <C>	0,6015	0,5847	0,8386	1,0511
25	25	50	R + <C>	0,6000	0,5824	0,8442	1,0398
22,5	22,5	55	R + <C>	0,5942	0,5821	0,8428	1,0478
20	20	60	R + <C>	0,5977	0,5823	0,8350	1,0509
17,5	17,5	65	R + <C>	0,5762	0,5827	0,8428	1,0478
12,5	12,5	75	R + <C>	0,5901	0,5767	0,8440	1,0494
10	10	80	R + <C>	0,5824	0,5766	0,8359	1,0449
7,5	7,5	85	R + <C>	0,5855	0,5768	0,8367	1,0469
5	5	90	R + <C>	0,5866	0,5758	0,8354	1,0448
2,5	2,5	95	<C>				1,0449
0	0	100	<C>				1,0405
Переріз Y_2O_3 — (70% (мол.) La_2O_3—30% (мол.) Yb_2O_3)							
0	70	30	<A>* ($a = 0,6514$, $c = 0,3828$) + R	0,6019	0,5830	0,8409	—
5	66,5	28,5	<A>* ($a = 0,6519$, $c = 0,3864$) + R	0,6040	0,5821	0,8412	—
10	63	27	<A>* ($a = 0,6519$, $c = 0,3806$) + R	0,6042	0,5834	0,8408	—
15	59,5	25,5	<A>* ($a = 0,6732$, $c = 0,3766$) + R	0,6048	0,5800	0,8438	—

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
20	56	24	$\langle A \rangle^* (a = 0,6560, c = 0,3819) + R$	0,6049	0,5835	0,8415	—
25	52,5	22,5	R	0,6046	0,5834	0,8410	—
30	49	21	R	0,6042	0,5830	0,8410	—
35	45,5	19,5	R + $\langle C \rangle$	0,6060	0,5842	0,8451	1,0585
40	42	18	R + $\langle C \rangle$	0,6046	0,5845	0,8438	1,0603
45	38,5	16,5	R + $\langle C \rangle$	0,6063	0,5861	0,8452	1,0637
50	35	15	R + $\langle C \rangle$	0,6056	0,5830	0,8445	1,0608
55	31,5	13,5	R + $\langle C \rangle$	0,6071	0,5862	0,8455	1,0650
60	28	12	R + $\langle C \rangle$	0,6054	0,5863	0,8481	1,0663
65	24,5	10,5	R + $\langle C \rangle$	0,6055	0,5850	0,8473	1,0659
70	21	9	R + $\langle C \rangle$	0,6036	0,5811	0,8401	1,0675
75	17,5	7,5	R + $\langle C \rangle$	0,6043	0,5812	0,8365	1,0680
85	10,5	4,5	R сл. + $\langle C \rangle$	—	—	—	1,0597
90	7	3	$\langle C \rangle$	—	—	—	1,0633
95	3,5	1,5	$\langle C \rangle$	—	—	—	1,0616
Переріз La₂O₃ — (50% (мол.) Y₂O₃ — 50% (мол.) Yb₂O₃)							
47,5	5	47,5	$\langle C \rangle$				1,0538
42,5	15	42,5	R + $\langle C \rangle$	0,6027	0,5841	0,8400	1,0563
40	20	40	R + $\langle C \rangle$	0,6022	0,5842	0,8391	1,0545
37,5	25	37,5	R + $\langle C \rangle$	0,6026	0,5852	0,8400	1,0573
35	30	35	R + $\langle C \rangle$	0,6029	0,5851	0,8400	1,0571
32,5	35	32,5	R + $\langle C \rangle$	0,6031	0,5850	0,8405	1,0574
30	40	30	R + $\langle C \rangle$	0,6029	0,5844	0,8399	1,0571
27,5	45	27,5	R + $\langle C \rangle$ сл.	0,6049	0,5831	0,8410	—
27	46	27	R	0,6047	0,5832	0,8400	—
26,5	47	26,5	R	0,6049	0,5831	0,8410	—
26	48	26	R	0,6053	0,5839	0,8410	—
25,5	49	25,5	R	0,6061	0,5899	0,8416	—
25	50	25	R	0,6061	0,5830	0,8411	—

Закінчення таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8
22,5	55	22,5	<A>* ($a = 0,6486$, $c = 0,3783$) + R	0,6064	0,5837	0,8399	—
20	60	20	<A>* ($a = 0,6486$, $c = 0,3784$) + R	0,6063	0,5832	0,8396	—
17,5	65	17,5	<A>* ($a = 0,6485$, $c = 0,3774$) + R	0,6046	0,5846	0,8409	—
12,5	75	12,5	<A>* ($a = 0,6487$, $c = 0,3769$) + R	0,6036	0,5826	0,8400	—
10	80	10	<A>* ($a = 0,6486$, $c = 0,3805$) + R	0,6036	0,5843	0,8434	—
7,5	85	7,5	<A>* ($a = 0,6485$, $c = 0,3799$) + R	0,6034	0,5826	0,8412	—
5	90	5	<A>* ($a = 0,6500$, $c = 0,3820$)	—	—	—	—
2,5	95	2,5	<A>* ($a = 0,6502$, $c = 0,3829$)	—	—	—	—
100	0	0	<A>* ($a = 0,6523$, $c = 0,3855$)	—	—	—	—
Ізоконцентрата 35% Y ₂ O ₃							
35	64	1	<A>* ($a = 0,6593$, $c = 0,3925$) + R + ($a =$ $1,3683$, $b = 0,3633$, $c = 0,876$, $\beta = 83,1191$)	0,5870	0,6056	0,8468	—
35	63	2	<A>* ($a = 0,6594$, $c = 0,3905$) + R + ($a =$ $1,3728$, $b = 0,3644$, $c = 0,877$, $\beta = 82,5914$)	0,5871	0,6066	0,8475	—
35	62	3	<A>* ($a = 0,6598$, $c = 0,3919$) + R + ($a =$ $1,3744$, $b = 0,3646$, $c = 0,8798$, $\beta = 83,2087$)	0,5876	0,6068	0,8492	—
35	60	5	<A>* ($a = 0,6582$, $c = 0,3942$) + R + 	0,5869	0,6070	0,8488	—
35	55	10	<A>* ($a = 0,6578$, $c = 0,3942$) + R	0,5867	0,6070	0,8468	—

* При заданих умовах (T = 1500 °С, 50 год, на повітрі) гексагональна модифікація А-La₂O₃ в зазначених складах не гартується, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації А-La(OH)₃. Позначення фаз: <A> – тверді розчини на основі гексагональної модифікації La₂O₃; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Y₂O₃ і Yb₂O₃; – тверді розчини на основі моноклінної модифікації La₂O₃, R – упорядкована фаза типу перовскиту LaYO₃ і LaYbO₃; сл. – сліди фази.

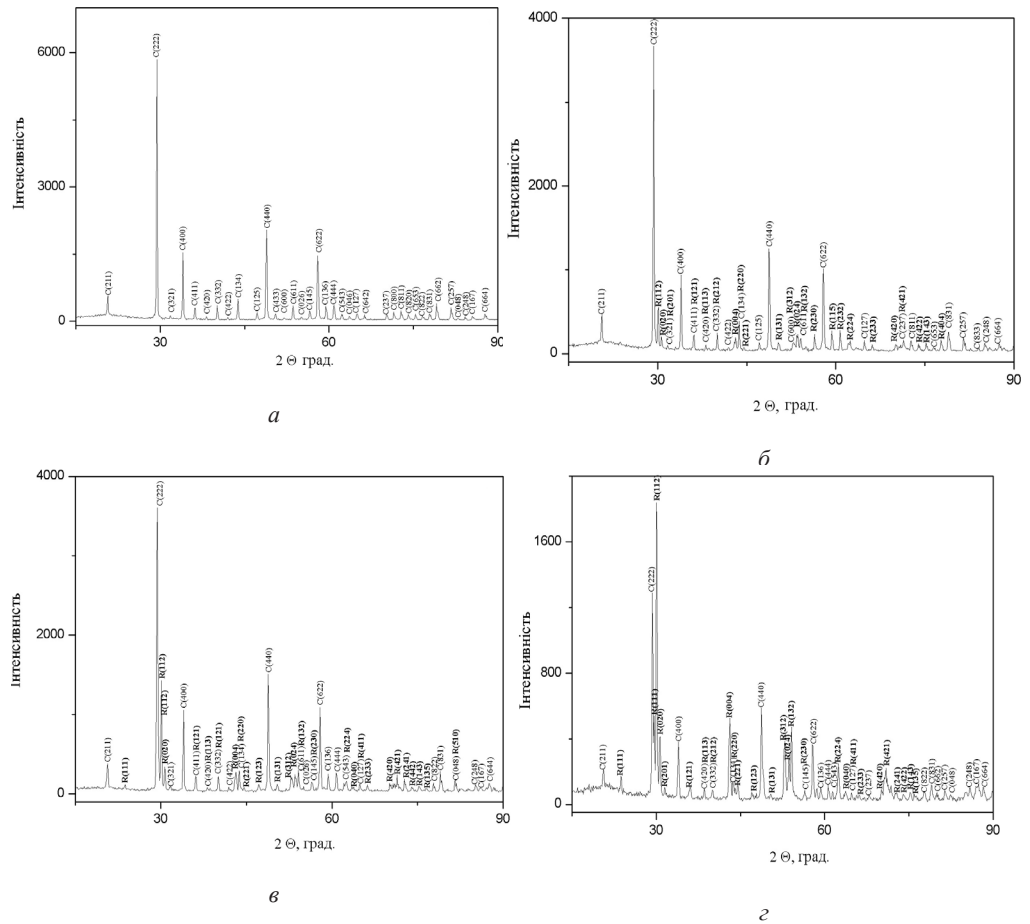


Рис. 4 Дифрактограми зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ після випалу при 1500°C :
 а – 5 мол. % La_2O_3 –47,5 мол. % Y_2O_3 –47,5 мол. % Yb_2O_3 (C); б – 15 мол. % La_2O_3 –42,5 мол. % Y_2O_3 –42,5 мол. % Yb_2O_3 (C + R); в – 20 мол. % La_2O_3 –40 мол. % Y_2O_3 –40 мол. % Yb_2O_3 (C + R↑); г – 25 мол. % La_2O_3 –37,5 мол. % Y_2O_3 –37,5 мол. % Yb_2O_3 (C + R↑).

Упорядкована R фаза присутня у двофазних (R + C, R + A, R + B) і трифазній (R + A + B) областях.

Оксиди ітрію та ітербію утворюють неперервний ряд твердих розчинів на основі C– форми оксидів РЗЕ. Область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації оксидів ітрію та ітербію має достатньо велику протяжність вздовж сторони концентраційного трикутника, що відповідає подвійній системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$. Границі області гомогенності C– фази проходять відповідно до координат у обмежуючих подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (98–100 мол. % Yb_2O_3) і $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (0–100 мол. % Yb_2O_3).

Область гомогенності твердого розчину на основі гексагональної (A) модифікації оксиду лантану має невелику протяжність. Границя області гомогенності

твердих розчинів на основі $A-La_2O_3$ увігнута в напрямку зменшення вмісту оксиду ітербію і проходить відповідно до координат обмежуючих подвійних систем $La_2O_3-Y_2O_3$ (0–21 мол. % Y_2O_3) і $La_2O_3-Yb_2O_3$ (0–9 мол. % Yb_2O_3).

Варто відзначити, що оксид лантану на повітрі гідратується і замість гексагональної фази La_2O_3 у зразках, які містять 100–55 мол. % La_2O_3 при 1500 °С спостерігали утворення гексагональної модифікації гідроксиду лантану. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,6523$ нм, $c = 0,3855$ нм для чистого $La(OH)_3$ до $a = 0,6486$ нм, $c = 0,3783$ нм для двофазного зразка (A + R) 55 мол. % La_2O_3 –22,5 мол. % Y_2O_3 –22,5 мол. % Yb_2O_3 .

Вивчено фазові рівноваги в системі $La_2O_3-Y_2O_3-Yb_2O_3$ при температурі 1500 °С. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів різної протяжності, а також впорядкованої фази типу перовскиту $LaYO_3$ і $LaYbO_3$ (R). Найбільшу протяжність мають області гомогенності неперервних твердих розчинів на основі кубічної (C) модифікації оксидів РЗЕ та R фази. Упорядкована R фаза у потрійній системі існує у більш широкому інтервалі концентрацій, ніж у подвійній системі. Ізотермічний переріз системи $La_2O_3-Y_2O_3-Yb_2O_3$ при 1500 °С характеризується наявністю однієї трифазної (A + B + R), чотирьох однофазних ($A-La_2O_3$, $B-La_2O_3$, R, $C-Y_2O_3$ (Yb_2O_3)) і двофазних (A + B, B + R, C + R, A + R) областей.

ЛІТЕРАТУРА

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Progress Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 41. – P. 20–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>.
2. Sanghera J., Bayya S., Villalobos G., Kim W., Frantz J., Shaw B., Sadowski B., Miklos R., Baker C., Hunt M., Aggarwal I., Kung F. Transparent ceramics for high-energy laser systems // Optical Materials. – 2011. – Vol. 33. – P. 511–518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.038>.
3. Boniecki M., Librant Z., Wajler A., Wesolowski W., Weglarz H. Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38. – P. 4517–4524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.028>.
4. Выорик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. Прозрачная керамика. – М: Энергия, 1980. – 96 с.
5. Prasad N.S., Trivedi S., Kutcher S., Chen-Chia W., Joo-Soo K., Uwe H., Vijay S., Rajendra S. Development of ceramic solid-state laser host materials // Режим доступу: Narasimha.s.prasad@nasa.gov.
6. Chen S., Wu Y. New opportunities for transparent ceramics // Amer.Ceram. Soc. Bull. – 2013. – Vol. 2. – P. 32–37.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in $La_2(WO_4)_3$ crystal // Solid State Comm. – 2004. – Vol. 132. – P. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.010>.
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. Crystal growth and spectral properties of $Pr^{3+}:La_2(WO_4)_3$ // Mater. Res. Bull. – 2007. – Vol. 42. – P. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>.
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. Luminescent host lattices, $LaInO_3$ and $LaGaO_3$ reinvestigation of luminescence of d10 metal ions // Mater. Res. Bull. – 2006. – Vol. 41. – P. 724–731. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.010>.
10. Чудинович О.В., Андриевская Е.Р., Богатырева Ж.Д., Спасенова Л.Н. Взаимодействие оксидов лантана и иттербия при температуре 1500 °С // Современные проблемы физического материаловедения. – Киев, ИПМ НАН Украины. – 2014. № 23. С. 12–23.
11. Хироюки И., Набору И., Хиросу Т., Кацумори Т., Сюндзю С., Йосио С. Материал для уплотнения между керамическими изделиями, керамикой и металлом // Заявка № 58–41766 (Яп.). 1981.
12. Yoshimura M., Rong X.-Z. Various solid solutions in the systems $Y_2O_3-R_2O_3$ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature // J. Mater. Sci. Lett. – 1997. – Vol. 16. – P. 1961–1963. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>.
13. Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов: Монография. – К.: Наук. думка, 2010. – 470 с.

14. *Andrievskaya E.R.* Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // *J. European Ceram. Soc.* – 2008. – Vol. 28, N 12. – P. 2363–2388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>.
15. *Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M.* Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide) // *J. Solid State Chem.* – 1976. – Vol. 17, N 1–2. – P. 172–182. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8).
16. *Coutures J., Sibieude F., Foex M.* Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante // *J. Solid State Chem.* – 1976. – Vol. 17 – P. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0).
17. *Лопато Л.М., Нигманов Б.С., Шевченко А.В., Зайцева З.А.* Взаимодействие оксида лантана с оксидом иттрия // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1986. – 22, № 5. – С. 771–774.
18. *Berndt V., Maier D., Keller C.* New ABO₃ interlanthanide perovskite compounds // *J. Solid State Chem.* – 1975. – Vol. 13, N 1–2. – P. 131–135. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90090-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0).
19. *Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T.* Phase diagram of the system La₂O₃–Y₂O₃ at high temperatures // *J. Ceram. Soc. Japan.* – 1976. – Vol. 84, N 7. – P. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342.
20. *Coutures J., Foex M.* Etude a haute temperature du diagrama d'equilibre du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium // *J. Solid State Chem.* – 1974. – Vol. 11, N 4. – P. 294–300. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(74\)80034-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(74)80034-4).
21. *Wei G.C., Emma T., Rhodes W.H., Horvath S., Harmer M.* Analytical microscopy study of phases and fracture in Y₂O₃–La₂O₃ alloys // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – Vol. 71, N 10. – P. 820–825. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07529.x>.
22. *Rhodes W.H.* Controlled transient solid second phase sintering of yttria // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1981. – Vol. 64, N 1. – P. 13–17. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x>.
23. *Müller-Buschbaum Hk., Teske Chr.* Zur Kenntnis Kristallstruktur von LaYbO₃. // *Z. Anorg. Allg. Chem., Bd.* – 1969. – P. 255–264. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690316>
24. *Müller-Buschbaum Hk.* Untersuchung des System La₂O₃–Yb₂O₃ // *Z. Anorg. Allg. Chem., Bd.* – 1969. – P. 249–254. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690315>.
25. *Торопов С.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Л.: Наука, 1969. – 822с.
26. *Coutures J., Sibieude F., Foex M.* Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante // *J. Solid State Chem.* – 1976. – Vol. 17, N 4. – P. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0).
27. *Shannon R.D.* Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr. A.* – 1976. – Vol. 32, N 5. – P. 751–754. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
28. *Андриевская Е.Р., Зайцева З.А., Шевченко А.В., Лопато Л.М.* Взаимодействие оксида европия с оксидом иттрия // *Современные достижения в области физического материаловедения.* – Киев: ИПМ НАН Украины. – 1995. – С. 126–132.

Стаття надійшла до редакції 06.05.2016

О. В. Чудинович¹, Е. Р. Андриевская^{1,2}

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина
e-mail: chudinovich_olia@ukr.net

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», проспект Победы 37, г. Киев, 03056, Украина

ВЗАМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ И ИТТЕРБИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500 °С

Впервые исследованы фазовые равновесия в тройной системе La₂O₃–Y₂O₃–Yb₂O₃ 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 °C. С помощью рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов и упорядоченной фазы перовскита. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток образующихся фаз.

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

O. V. Chudinovych¹, E. R. Andrievskaya^{1,2}

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU,

Krzhizhanovskiy St. 3, Kiev, 03680, Ukraine

e-mail: chudinovych_olia@ukr.net

²National Technical University of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute», 37 Peremogi Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine

INTERACTION OF THE LANTHANA, YTTRIA WITH YTTERBIA AT TEMPERATURE 1500 °C

Phase equilibria in the ternary $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 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 components and ordered phases of LaYO_3 (LaYbO_3) were revealed in the system. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined.

Key words: phase equilibria, lanthana, yttria, ytterbia.

REFERENCES

1. Wang S.F., Zhang J., Luo D.W., Gu F., Tang D.Y., Dong Z.L., Tan G.E., Que W.X., Zhang T.S., Li S., Kong L.B. *Transparent ceramics: Processing, materials and applications*. Progress in Solid State Chemistry, 2013, vol. 41, pp. 20–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.002>
2. Sanghera J., Bayya S., Villalobos G., Kim W., Frantz J., Shaw B., Sadowski B., Miklos R., Baker C., Hunt M., Aggarwal I., Kung F. *Transparent ceramics for high-energy laser systems*. Optical Materials, 2011, vol. 33, pp. 511–518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.038>
3. Boniecki M., Librant Z., Wajler A., Wesolowski W., Weglarz H. *Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature*. Ceramics International, 2012, vol. 38, pp. 4517–4524. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.028>
4. Vydryk G.A., Solovyov T.V., Kharitonov F.YA. *Prozrachnaya keramika* [Transparent ceramics] Moscow: Energy, 1980, 96 p. (in Russian).
5. Prasad N.S., Trivedi S., Kutcher S., Chen-Chia W., Joo-Soo K., Uwe H., Vijay S., Rajendra S. *Development of ceramic solid-state laser host materials*. Narasimha.s.prasad@nasa.gov
6. Chen S., Wu Y. *New opportunities for transparent ceramics*. Amer. Ceram. Soc. Bull., 2013, vol. 2, pp. 32–37.
7. Chen Y., Lin X., Lin Y., Luo Z. *Spectroscopic properties of Yb^{3+} ions in $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ crystal*. Solid State Comm., 2004, vol. 132, pp. 533–538. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2004.09.010>
8. Gong X., Xiong F., Lin Y. *Crystal growth and spectral properties of $\text{Pr}^{3+}:\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$* . Mater. Res. Bull., 2007, vol. 42, pp. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.07.013>
9. Lakshminarasimhan N., Varadaraju U.V. *Luminescent host lattices, LaInO_3 and LaGaO_3 reinvestigation of luminescence of d10 metal ions* Mater. Res. Bull., 2006, vol. 41, pp. 724–731. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2005.10.010>
10. Chudinovych O.V., Andrievskaya E.R., Bohatureva G.D., Spasenova L.N. *Vzaimodeystvie oksidov lantana i itterbiya pri temperature 1500 °C. Modern problems of physical material*. Kiev, IPM National Academy of Sciences of Ukraine, 2014, no 23, pp. 12–23 (in Russian).

11. Hiroyuki A.I., Nabory I., Hyrosy T., Katsumory T., Syundzyu S., Joses S. *Material dlya uplotneniya mejdu keramicheskimi izdeliyami, keramikoy i metallom*. Patent Yap No 58–41766, 1981.
12. Yoshimura M., Rong X.–Z. Various solid solutions in the systems Y_2O_3 – R_2O_3 (R – La, Nd, and Sm) at high temperature. *J. of Mater. Sci. Lett*, 1997, vol. 16, pp. 1961–1963. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304>.
13. Andrievskaya E.R. *Fazovy'e ravnovesiya v sistemah oksidov gafniya, cirkoniya i ittriya s oksidami redkozemel'ny'h e'lementov* [Phase equilibria in systems hafnium oxide, zirconium and yttrium oxides of rare earth elements.] Kiev, Nuykova dymka, 2010, 470 p. (in Russian)
14. 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, vol. 28, no 12, pp. 2363–2388. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
15. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. *Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide)*. *J. Solid State Chem*, 1976, vol. 17, no 1–2, pp. 172–182. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
16. Coutures J., Sibieude F., Foex M. *Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante*. *J. Solid State Chem*, 1976, vol. 17, pp. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
17. Lopato L.M., Nyhmanov B.S., Shevchenko A.V., Zaitseva Z.A. *Vzaimodeystvie oksida lantana s oksidom ittriya*. *Izv. USSR Academy of Sciences. Ino. Materials*, 1986, 22, no 5, pp.771–774 (in Russian).
18. Berndt V., Maier D., Keller C. *New ABO_3 interlanthanide perovskite compounds*. *J. Solid State Chem*, 1975, vol. 13, no 1–2, pp. 131–135. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(75\)90090-0](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0)
19. Mizuno M., Rouanet A., Yamada T., Noguchi T. *Phase diagram of the system La_2O_3 – Y_2O_3 at high temperatures*. *J. Ceram. Soc. Japan*, 1976, vol. 84, no 7, pp. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971_342
20. Coutures J., Foex M. *Etude a haute temperature du diagrama d'equilibrie du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium*. *J. Solid State Chem*, 1974, vol. 11, no 4, pp. 294–300. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(74\)80034-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(74)80034-4)
21. Wei G.C., Emma T., Rhodes W.H., Horvath S., Harmer M. *Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 – La_2O_3 alloys*. *J. Am. Ceram. Soc*, 1988, vol. 71, no 10, pp. 820–825. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07529.x>
22. Rhodes W.H. *Controlled transient solid second phase sintering of yttria*. *J. Am. Ceram. Soc*, 1981, vol. 64, no 1, pp. 13–17. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x>
23. Müller-Buschbaum Hk., Teske Chr. *Zur Kenntnis Kristallstruktur von $LaYbO_3$* . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Bd, 1969, pp. 255–264. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690316>
24. Muller–Buschbaum Hk. *Untersuchung am System La_2O_3 – Yb_2O_3* . *Z. Anorg. Allg. Chem. Bd*, 1969, pp. 249–254. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19693690315>
25. Toropov S.A., Borzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy' sostoyaniya sistem tugoplavkih oksidov* [State diagrams of refractory oxides] Leningrad, Nauka, 1987, 822 p. (in Russian)
26. Coutures J., Sibieude F., Foex M. *Etude a haute temperature des systemes formes par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues a la temperature ambiante*. *J.Solid State Chem*, 1976, vol. 14, pp. 377–384. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
27. Shannon R.D. *Revised effective ionic radii systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. *Acta Crystallogr. A*, 1976, vol. 32, no 5, pp. 751–754. <http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>
28. Andrievskaya E.R., Zaitseva Z.A., Shevchenko A.V., Lopato L.M. *Vzaimodeystvie oksida evropiya s oksidom ittriya*. Kiev, IPM National Academy of Sciences of Ukraine, 1995, no 23, pp.126–132 (in Russian).