



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online).

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>
editorial e-mail: chem.dnu@gmail.com



UDC 541.123.3

PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ SYSTEM AT 1500 °C

Oksana A. Kornienko¹, Serhii V. Yushkevych^{1*}, Serhii F. Korichev¹, Anatolii V. Sameljuk¹,
Larisa M. Spasonova², Irina S. Subota²

¹I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 O. Pritsak str., 03680 Kyiv, Ukraine

²National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", 37 Prosp. Peremohy, 03056, Kyiv, Ukraine

Received 22 July 2025; accepted 21 October 2025; available online 25 December 2025

Abstract

Phase equilibria within the $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ternary system (across the 0-100 mol% HfO_2 concentration range) were investigated using X-ray phase analysis and microstructural analysis. Based on the experimental results, an isothermal section of the phase diagram at 1500 °C was constructed. It was established that at this temperature, the $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system exhibits three continuous solid solution series: the hexagonal $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$ type ($P6_3/m$), the monoclinic M-HfO_2 type ($P2_1/c$), and an ordered pyrochlore-type phase ($Fd3m$), $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. The corresponding homogeneity regions border the biphasic fields ($\text{M} + \text{Py}$) and ($\text{Py} + \text{A}$), respectively. No new phases were found to form under the investigated conditions. The lattice parameter (a) of the ordered pyrochlore-type phase $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ varies linearly: from $a = 1.0572$ nm for a biphasic sample ($\text{A} + \text{Py}$) of composition 2 mol% HfO_2 – 49 mol% La_2O_3 – 49 mol% Nd_2O_3 , to $a = 1.0696$ nm for the solid solution boundary composition, and $a = 1.06657$ nm for a biphasic sample ($\text{Py} + \text{M}$) of composition 65 mol% HfO_2 – 17.5 mol% La_2O_3 – 17.5 mol% Nd_2O_3 .

Keywords: Phase diagram, isothermal section, hafnium dioxide, rare-earth oxides, $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system, solid solutions, pyrochlore.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1500 °C

Оксана А. Корнієнко¹, Сергій В. Юшкевич¹, Сергій Ф. Корічев¹, Анатолій В. Самелюк¹,
Лариса М. Спасьонова², Ірина С. Субота²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. О.Пріцака 3, Київ, 03680, Україна

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», просп. Перемоги, 03056, Київ, Україна

Анотація

Із застосуванням методів рентгенофазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в трикомпонентній діаграмі стану системи $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (концентраційний інтервал від 0 до 100 мол.% HfO_2). За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз зазначеної системи за температури 1500 °C. Встановлено, що за дослідженої температури в системі $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ утворюються три ряди неперервних твердих розчинів: гексагональний $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$ ($P6_3/m$), моноклінний M-HfO_2 ($P2_1/c$), а також упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($Fd3m$). Зазначені області гомогенності межують з гетерофазними областями ($\text{M} + \text{Py}$), ($\text{Py} + \text{A}$). Нових фаз за зазначених умов дослідження в системі не утворюється. Періоди кристалічної ґратки упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ змінюються лінійно від $a = 1.0572$ нм для двофазного зразка ($\text{A} + \text{Py}$) складу 2 мол.% HfO_2 – 49 мол.% La_2O_3 – 49 мол.% Nd_2O_3 до $a = 1.0696$ нм для граничного складу твердого розчину та до $a = 1.06657$ нм для гетерогенного зразка ($\text{Py} + \text{M}$) складу 65 мол.% HfO_2 – 17.5 мол.% La_2O_3 – 17.5 мол.% Nd_2O_3 .

Ключові слова: діаграма стану; ізотермічний переріз; діоксид гафнію; оксиди рідкісноземельних елементів.

*Corresponding author: e-mail: mars970909@gmail.com

© 2025 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v33i4.336018

Вступ

Дослідження матеріалів на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору, що характеризується загальною формулою $A_2B_2O_7$, проводиться науковою спільнотою досить тривалий час. Починаючи з 1960-х вказані матеріали застосовують як теплозахисні покриття [1–2], люмінесцентні порошки [3], провідники швидких іонів [4–5], фотокаталізатори, матриці для іммобілізації високоактивних радіонуклідів тощо. Починаючи з 2000-х років зазначені матеріали почали інтенсивно досліджуватись з метою використання впрозорих керамічних матрицях. Оскільки вирощування великого монокристала $La_2Hf_2O_7$ є дуже складним технологічним процесом через його високу температуру плавлення ($2280\text{ }^{\circ}\text{C}$), переваги в розробці зазначених матеріалів надаються керамічним технологіям. Автори [6] вперше успішно виготовили прозору кераміку на основі впорядкованої фази типу пірохлору $La_2Hf_2O_7$ та $Gd_2Hf_2O_7$ у 2005 році [7]. У 2011 році Zou та ін.. [8] одержали прозору кераміку $Y_2Hf_2O_7$ методом вакуумного спікання. Кераміка показала пропускну здатність 50 % (товщина 1 мм) у видимій області спектра. Встановлено, що матеріали на основі HfO_2 мають високий показник заломлення ($n \sim 2,1$ за 550 nm) [9–11] та широку заборонену зону ($5.3\text{--}5.9\text{ eV}$) [11], прозорість у ближній УФ (нижче 300 nm) та ІЧ (10 мкм) областях [9]. Крім того, завдяки нетоксичності та інертності для живих організмів, системи на

основі HfO_2 можна застосовувати для діагностики *in vivo* терапії [12–16].

Діаграми стану багатокомпонентних систем є теоретичним підґрунтям для створення нових матеріалів функціонального та конструкційного. Враховуючи значну різноманітність областей використання матеріалів на основі діоксиду гафнію, легованого оксидами рідкоземельних елементів (РЗЕ), дослідження фазових рівноваг у системі $HfO_2\text{--}La_2O_3\text{--}Nd_2O_3$ є необхідним як з наукової, так і з практичної точки зору.

З аналізу літературних джерел встановлено, що граничні подвійні системи $HfO_2\text{--}La_2O_3$, $HfO_2\text{--}Nd_2O_3$ та $La_2O_3\text{--}Nd_2O_3$ досліджені авторами [17–22].

Система $HfO_2\text{--}La_2O_3$ досліджена в роботах [17–18]. Діаграма стану зазначеної системи характеризуються наявністю областей гомогенності на основі тетрагональної (Т) та моноклінної (М) модифікацій HfO_2 , високотемпературної кубічної (Х) та гексагональних (Н і А) модифікацій La_2O_3 , кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F)- HfO_2 , а також впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $La_2Hf_2O_7$ (Py), що характеризується кубічною симетрією. Діаграму стану систем $HfO_2\text{--}La_2O_3$ представлено на рис. 1. Встановлено, що гафнат лантану плавиться конгруентно за температури $2460 \pm 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18]. Ліквідус системи $HfO_2\text{--}La_2O_3$ характеризується наявністю двох евтектичних точок з координатами 23 мол.% La_2O_3 , $2330\text{ }^{\circ}\text{C}$ та 65 мол.% La_2O_3 , $2070\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18].

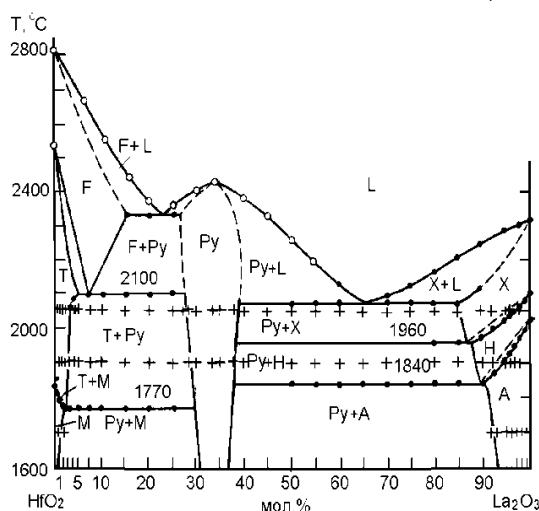


Рис 1. Діаграма стану системи $HfO_2\text{--}La_2O_3$ [18]
Fig 1. Phase diagram of the $HfO_2\text{--}La_2O_3$ system [18]

Область гомогенності впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $La_2Hf_2O_7$ розташована в концентраційному інтервалі 27–38 мол.% за температури $2100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Розчинність La_2O_3 в моноклінній модифікації становить менше 2 мол.%. Координати евтектоїдної точки, що відповідає за перетворення $\text{M-HfO}_2 \rightleftharpoons \text{T-HfO}_2$, наступні: $1770 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, 2 мол.% La_2O_3 [17].

Фазові рівноваги в граничній подвійній системі $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ досліджені в [18–20]. У роботі [18] встановлено, що в подвійній системі утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі вихідних компонентів різної протяжності, а також упорядкована структура типу пірохлору $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Як відомо, оксид гафнію характеризується наявністю трьох поліморфних модифікацій: високотемпературної кубічної зі структурою типу флюориту (F), що існує вище $2500 \text{ }^\circ\text{C}$, тетрагональної (T) ($2520\text{--}1830 \text{ }^\circ\text{C}$) та моноклінної (M), що існує до $1830 \text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Додавання до HfO_2 оксидів РЗЕ приводить до стабілізації структури типу флюориту за нижчих температур. У системі $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення двох областей гомогенності на основі кубічних твердих

розчинів типу флюориту [18–19]. Розрив розчинності фази типу флюориту спостерігається в області утворення упорядкованої структури типу пірохлору. За $2450 \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ плавиться інконгруентно. За $2100 \text{ }^\circ\text{C}$ область гомогенності упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору розташована в концентраційному інтервалі 27–38 мол.% Nd_2O_3 . Параметри елементарних комірок упорядкованої структури типу пірохлору змінюються від 1.055 до 1.066 нм ($2100 \text{ }^\circ\text{C}$). Ліквідус системи $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ характеризується наявністю однієї евтектичної точки. Розчинність Nd_2O_3 в моноклінній модифікації M-HfO_2 становить менше 2 мол.%. Координати евтектоїдної точки, що відповідає перетворенню $\text{M-HfO}_2 \rightleftharpoons \text{T-HfO}_2$, наступні: 2 мол.% Nd_2O_3 за температури $1750 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ [18]. Температури поліморфних перетворень Nd_2O_3 ($\text{X} \rightleftharpoons \text{H}$, $\text{H} \rightleftharpoons \text{A}$, $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$) після додавання HfO_2 знижуються [20]. Діаграма стану зазначеної системи представлена на рис. 2.

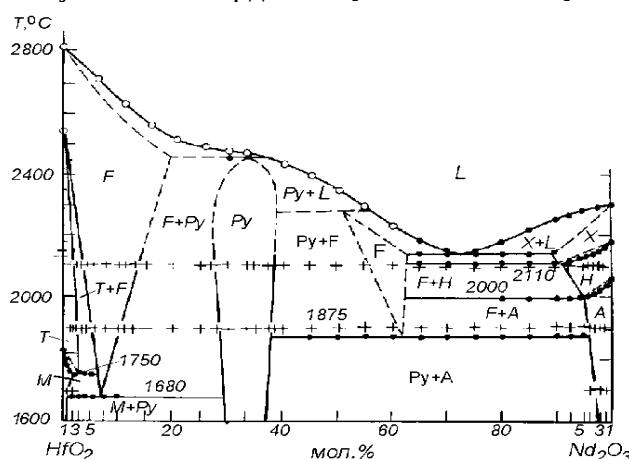


Рис 2. Діаграма стану системи $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [18]

Fig 2. Phase diagram of the $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system [18]

Фазові рівноваги в подвійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ (рис. 3) вивчені авторами [21–22]. В зв'язку з близькими значеннями іонних радіусів La^{3+} (0.114 нм) та Nd^{3+} (0.104 нм) у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ утворюються неперервні ряди твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної X-модифікації оксидів РЗЕ та гексагональних А- і Н-модифікацій $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Nd}_2\text{O}_3)$. В зазначеній системі утворюється мінімум за ~ 40 мол.% Nd_2O_3 [21–22].

Методологія досліджень

В якості вихідних речовин використовували нітрат гафнію

$\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та оксиди La_2O_3 , Nd_2O_3 , що містять не менше 99.99 % основного компоненту. Попередньо проводили просушування La_2O_3 , Nd_2O_3 в муфелі за $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 год). Хімічні склади розраховували з концентраційним кроком 5 мол.% HfO_2 по перерізу $\text{HfO}_2\text{-(50 мол.% } \text{La}_2\text{O}_3/50 \text{ мол.% } \text{Nd}_2\text{O}_3)$. Суміші вихідних компонентів розчиняли в HNO_3 (1:1), випарювали та проводили їх термообробку за $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 год). Синтезовані порошки піддавали одноосному пресуванню з метою отримання «сирих» зразків діаметром 5 і висотою 4 мм. Для гомогенізації шихти використовували двохстадійний режим термообробки

отриманих «сирих» зразків. На початковій стадії застосували піч *Snol 1300*, в якій за 1100 °C їх витримували протягом 500 год; зазначений етап дозволяє позбутися залишків нітратів. Наступну стадію термообробки проводили в високотем-

пературній печі *Z18-40 Furnace with Control Panel and Transformer* за 1500 °C протягом 80 год; зазначений етап сприяє дифузійно-контрольованому вирівнюванню складу відповідно з діаграмою стану системи.

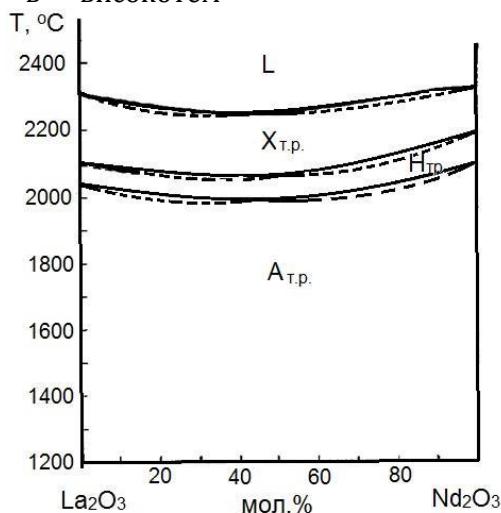


Рис 3. Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ [18]
Fig 3. Phase diagram of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system [18]

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконаний порошковим методом на установці ДРОН-3 за кімнатної температури ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Параметри елементарних комірок розраховані за методом найменших квадратів з використанням програми LATTIC з похибкою не більше 0.0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

У представленій роботі підготовку зразків для мікроструктурних досліджень проводили на шліфувально-полірувальному станку Buehler. Мікроструктури вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) у зворотньо відбитих електронах (BSE) на нетравлених шліфах відпалених зразків з напиленим шаром золота.

Обговорення результатів

Дослідження фазових рівноваг у потрійній системі $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ вивчали після проведення термообробки зразків за температури 1500 °C (в атмосфері повітря). Для цього готували зразки, що розташовані вздовж перерізу $\text{HfO}_2\text{--}(50 \text{ мол.}\% \text{ La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол.}\% \text{ Nd}_2\text{O}_3)$. Утворення нових фаз у

дослідженій системі за зазначеної температури не спостерігалось.

Побудований ізотермічний переріз дослідженої діаграми стану системи $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °C представлений на рис. 4. За вказаної температури спостерігається утворення твердих розчинів на основі: гексагональної А-модифікації $\text{Nd}_2\text{O}_3(\text{La}_2\text{O}_3)$, моноклінної (М) модифікації HfO_2 , а також упорядкована фаза типу пірохлору $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$).

Вздовж граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ в дослідженій потрійній системі повинен утворюватися непервний ряд твердих розчинів $\text{A--La}_2\text{O}_3(\text{Nd}_2\text{O}_3)$, однак оксиди лантану та неодиму на повітрі гідратуються, і на дифрактограмах досліджених зразків спостерігали утворення піків, що відповідають $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Nd}(\text{OH})_3$ (рис. 5 а). Встановлено, що розчинність діоксиду гафнію в кристалічній ґратці гексагональної структури становить ~ 1 мол.%, вздовж перерізу $\text{HfO}_2\text{--}(50 \text{ мол.}\% \text{ La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол.}\% \text{ Nd}_2\text{O}_3)$. Область гомогенності вищезазначених твердих розчинів увігнута в напрямку кута діоксиду гафнію та проходить від відповідних координат у граничних подвійних системах $\text{HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ (100–98 мол.%, Nd_2O_3) та $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ (100–94 мол.%, La_2O_3). З використанням результатів рентгенофазового аналізу визначено, що межі області гомогенності зі структурою типу пірохлору відповідають

складам 1 мол.% HfO_2 – 49.5 мол.% La_2O_3 – 49.5 мол.% Nd_2O_3 (однофазний) та 2 мол.% HfO_2 – 49 мол.% La_2O_3 – 49 мол.% Nd_2O_3 (двофазний A+Py). Параметри елементарних комірок гексагональної структури A- $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Nd}_2\text{O}_3)$ змінюються від $a = 0.6473$ нм, $c = 0.3797$ нм, $c = 0.5865$ нм для граничного складу твердого розчину, що містить 1 мол.% HfO_2 –

49.5 мол.% La_2O_3 – 49.5 мол.% Nd_2O_3 до $a = 0.6460$ нм, $c = 0.3780$ нм, $c = 0.5851$ нм для гетерогенного зразка складу 55 мол.% HfO_2 – 22.5 мол.% La_2O_3 – 22.5 мол.% Nd_2O_3 . На рис. 5 представлені дифрактограми зразків дослідженої трикомпонентної системи з різним елементним складом вихідних компонентів.

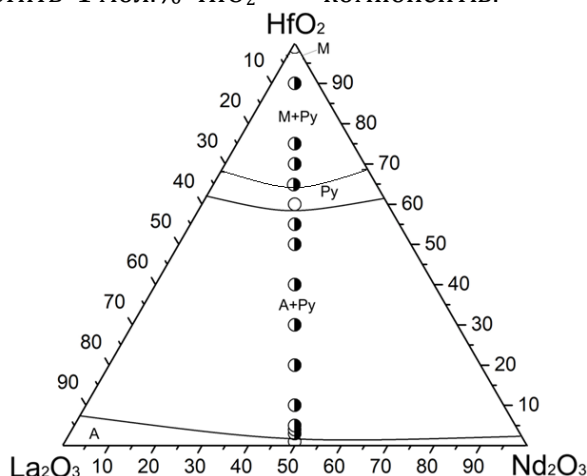


Рис 4. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи HfO_2 - La_2O_3 - Nd_2O_3 при 1500 °C
Fig 4. Isothermal section at 1500 °C for the HfO_2 - La_2O_3 - Nd_2O_3 system

Незважаючи на те, що гексагональна структура оксидів лантану та неодиму досить нестабільна в атмосфері повітря, матеріали на основі $\text{Ln}(\text{OH})_3$ знайшли широке застосування. Наприклад, гідроксид лантану ($\text{La}(\text{OH})_3$) є однією зі сполук, що використовується як надпровідні матеріали, матеріали для зберігання водню, каталізatori та сорбенти, люмінофори тощо [23–29]. Завдяки своїм властивостям матеріали на основі $\text{La}(\text{OH})_3$ мають великі перспективи для дезактивації фосфатів та вважаються екологічно чистим матеріалом за участю рідкісноземельних елементів [28–29]. Отже, знання меж існування $\text{Ln}(\text{OH})_3$ за умов легування іонами Hf^{4+} є необхідним під час створення нових матеріалів з наперед заданими властивостями.

Межі області гомогенності на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору визначено складами: однофазний: 60 мол.% HfO_2 – 20 мол.% La_2O_3 – 20 мол.% Nd_2O_3 , двофазні: 55 мол.% HfO_2 – 22.5 мол.% La_2O_3 – 22.5 мол.% Nd_2O_3 (Py+A) та 65 мол.% HfO_2 – 17.5 мол.% La_2O_3 – 17.5 мол.% Nd_2O_3 (Py+M). Періоди кристалічної ґратки даної фази змінюються від $a = 1.0572$ нм для двофазного зразка (A+Py) складу 2 мол.% HfO_2 – 49 мол.% La_2O_3 – 49 мол.% Nd_2O_3 до $a = 1.0696$ нм для граничного складу твердого

розчину та до $a = 1.06657$ нм для гетерогенного зразка (Py+M) складу 65 мол.% HfO_2 – 17.5 мол.% La_2O_3 – 17.5 мол.% Nd_2O_3 . На рисунку 6 д наведена мікроструктура, що є характерною для твердих розчинів зі структурою типу пірохлору. Зазначена мікроструктура містить значну кількість пор, що рівномірно розміщені по поверхні зразка. Мікроструктури зразків, які розташовані в гетерогенній області (Py+A*) характеризуються утворенням двох структурних складових, що відрізняються за контрастом та морфологією (рис. 6 а-г). Стрижнеподібна темна фаза належить гексагональній структурі $\text{Ln}(\text{OH})_3$, інша структурна одиниця була ідентифікована як упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору. З представлених мікроструктур чітко видно, як зі збільшенням кількості діоксиду гафнію збільшується кількість упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору.

Як вже зазначалося вище [1–4], матеріали на основі фази зі структурою типу пірохлору є перспективними для створення широкого класу матеріалів, у тому числі оптично прозорої кераміки. Тому утворення досить широкої області гомогенності на основі даної фази є перспективним з технологічної точки зору, оскільки методологія розробки зазначених матеріалів виключає необхідність

дотримання прецизійних співвідношень вихідних компонентів під час процесу синтезу. Слід зазначити, що під час створення матеріалів на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $A_2B_2O_7$ ($Ln_2Hf_2O_7$),

заміщення іонами Ln^{3+} може відбуватися як у позиції A , так і в позиції B , а також комбіноване заміщення (одночасно в позиціях A і B).

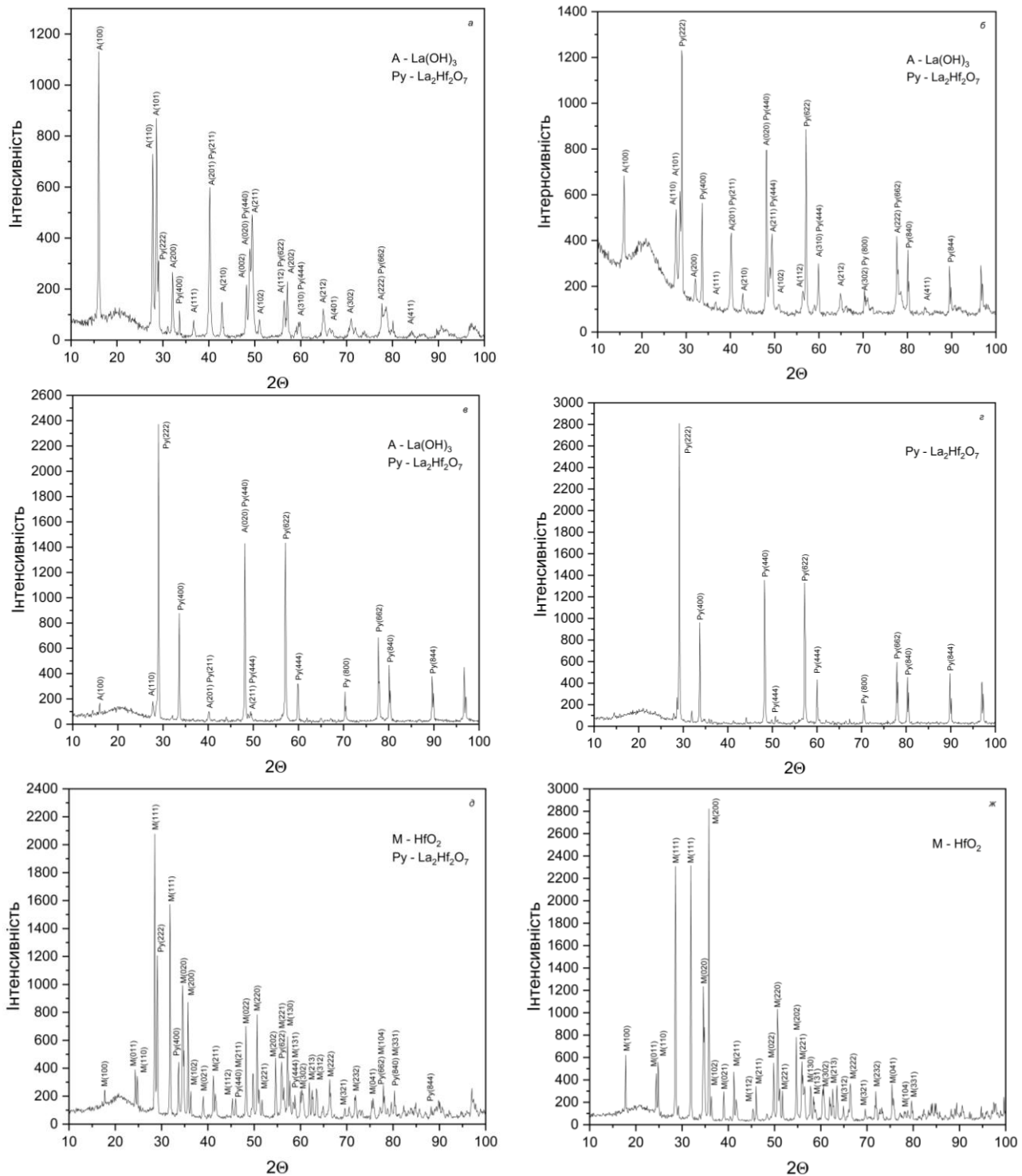


Рис 5. Дифрактограми зразків: а – 5 мол.% HfO_2 –47.5 мол.% La_2O_3 –47.5 мол.% Nd_2O_3 , б – 30 мол.% HfO_2 –40 мол.% La_2O_3 –40 мол.% Nd_2O_3 , в – 55 мол.% HfO_2 –22.5 мол.% La_2O_3 –22.5 мол.% Nd_2O_3 , г – 65 мол.% HfO_2 –17.5 мол.% La_2O_3 –17.5 мол.% Nd_2O_3 , д – 90 мол.% HfO_2 –5 мол.% La_2O_3 –5 мол.% Nd_2O_3 , ж – 99 мол.% HfO_2 –0.5 мол.% La_2O_3 –0.5 мол.% Nd_2O_3 .

Fig 5. Diffraction patterns of samples: а – 5 mol.% HfO_2 –47.5 mol.% La_2O_3 –47.5 mol.% Nd_2O_3 , б – 30 mol.% HfO_2 –40 mol.% La_2O_3 –40 mol.% Nd_2O_3 , в – 55 mol.% HfO_2 –22.5 mol.% La_2O_3 –22.5 mol.% Nd_2O_3 , г – 65 mol.% HfO_2 –17.5 mol.% La_2O_3 –17.5 mol.% Nd_2O_3 , д – 90 mol.% HfO_2 –5 mol.% La_2O_3 –5 mol.% Nd_2O_3 , ж – 99 mol.% HfO_2 –0.5 mol.% La_2O_3 –0.5 mol.% Nd_2O_3 .

Водночас будуть спостерігатися різні механізми заміщення. Враховуючи будову ізотермічного перерізу, можна стверджувати, що під час легування упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору іонами Ln^{3+} у позиції *B* максимальна кількість легуючої домішки може становити ~ 3 мол.% (за 1500°C). Одночасно в ході легування зазначеної структури іонами Ln^{3+} в позиції *A*, кількість легуючої домішки може бути максимальною, оскільки утворюється неперервний ряд твердого розчину між $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ та $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

Встановлено, що за умов проведення даного дослідження розчинність оксидів лантану та неодиму незначна та не перевищує ~ 0.5 мол.%. Мікроструктури зразків, що розташовані в гетерогенній області ($\text{Pu}+\text{M}$), представлені на рис. 5 *e-z*. Зазначені мікроструктури містять дві структурні складові, що чітко розрізняються за контрастом. Світла фаза була ідентифікована як $\text{M}-\text{HfO}_2$, сіра належить упорядкованій фазі зі структурою типу

пірохлору. Незважаючи на те, що за даними рентгенофазового аналізу зразок складу 99 мол.% HfO_2 –0.5 мол.% La_2O_3 –0.5 мол.% Nd_2O_3 містить лише піки, що належать моноклінній структурі діоксиду гафнію. Дані щодо мікроструктурних досліджень свідчать про наявність другої фази в незначній кількості (рис. 5 *з*). Це може свідчити про те, що в указаному складі друга фаза присутня і кількості менше 5 %. Мікроструктура зразка, що характеризує тверді розчини на основі $\text{M}-\text{HfO}_2$ представлена на рис. 5 *і*, отже, розчинність оксидів лантану та неодиму в кристалічній ґратці діоксиду гафнію становить менше 0.5 %.

В ході проведеного дослідження встановлено, що ізотермічний переріз потрійної системи HfO_2 – La_2O_3 – Nd_2O_3 за температури 1500°C містить три області гомогенності: $\text{M}-\text{HfO}_2$, $\text{A}-\text{Ln}(\text{OH})_3$ та упорядковану фазу зі структурою типу пірохлору (Pu), а також дві широкі гетерофазні області ($\text{A}+\text{Pu}$, $\text{Pu}+\text{M}$) (табл., рис. 6).

Таблиця

Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи HfO_2 – La_2O_3 – Nd_2O_3 після випалу зразків при 1500°C , 80 год.

Table

Chemical composition, phase assemblage, and unit cell parameters of phases in the HfO_2 – La_2O_3 – Nd_2O_3 system after annealing at 1500°C for 80 h.

Хімічний склад, мол.%			Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм							
HfO_2	La_2O_3	Nd_2O_3		Pu		A		M			
				<i>a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
1	49.5	49.5	A	–	6.4735	3.7972	0.5865	–	–	–	–
2	49	49	A+Pu	10.5729	6.4740	3.7963	0.5863	–	–	–	–
3	48.5	48.5	A+Pu	10.5756	6.4756	3.7945	0.5859	–	–	–	–
4	48	48	A+Pu	10.6193	6.4714	3.7923	0.5860	–	–	–	–
5	47.5	47.5	A+Pu	10.7197	6.4700	3.7911	0.5859	–	–	–	–
10	45	45	A+Pu	10.7353	6.4834	3.7948	0.5853	–	–	–	–
20	40	40	A+Pu	10.7143	6.4677	3.7894	0.5858	–	–	–	–
30	35	35	A+Pu	10.7147	6.4737	3.7895	0.5853	–	–	–	–
40	30	30	A+Pu	10.7057	6.4640	3.7916	0.5865	–	–	–	–
50	25	25	A+Pu	10.7048	6.4574	3.7835	0.5859	–	–	–	–
55	22.5	22.5	A+Pu	10.7025	6.4601	3.7802	0.5851	–	–	–	–
60	20	20	Pu	10.6961	–	–	–	–	–	–	–
65	17.5	17.5	Pu+ M	10.6657	–	–	–	–	–	–	–
70	15	15	Pu+M	10.6776	–	–	–	5.2095	5.1084	5.3205	100.254
75	12.5	12.5	Pu+M	10.6711	–	–	–	5.0933	5.1608	5.2643	99.2567
90	5	5	Pu+M	10.6945	–	–	–	5.1143	5.1809	5.2849	99.2364
96	2	2	Pu+M	10.7096	–	–	–	5.1226	5.1882	5.2953	99.2135

98	1	1	Py+M	–	–	–	–	5.1185	5.1842	5.2865	99.2219
99	0.5	0.5	Py+M	–	–	–	–	5.1044	5.1718	5.2741	99.2410
100	0	0	M	–	–	–	–	5.1055	5.1714	5.2805	99.2594

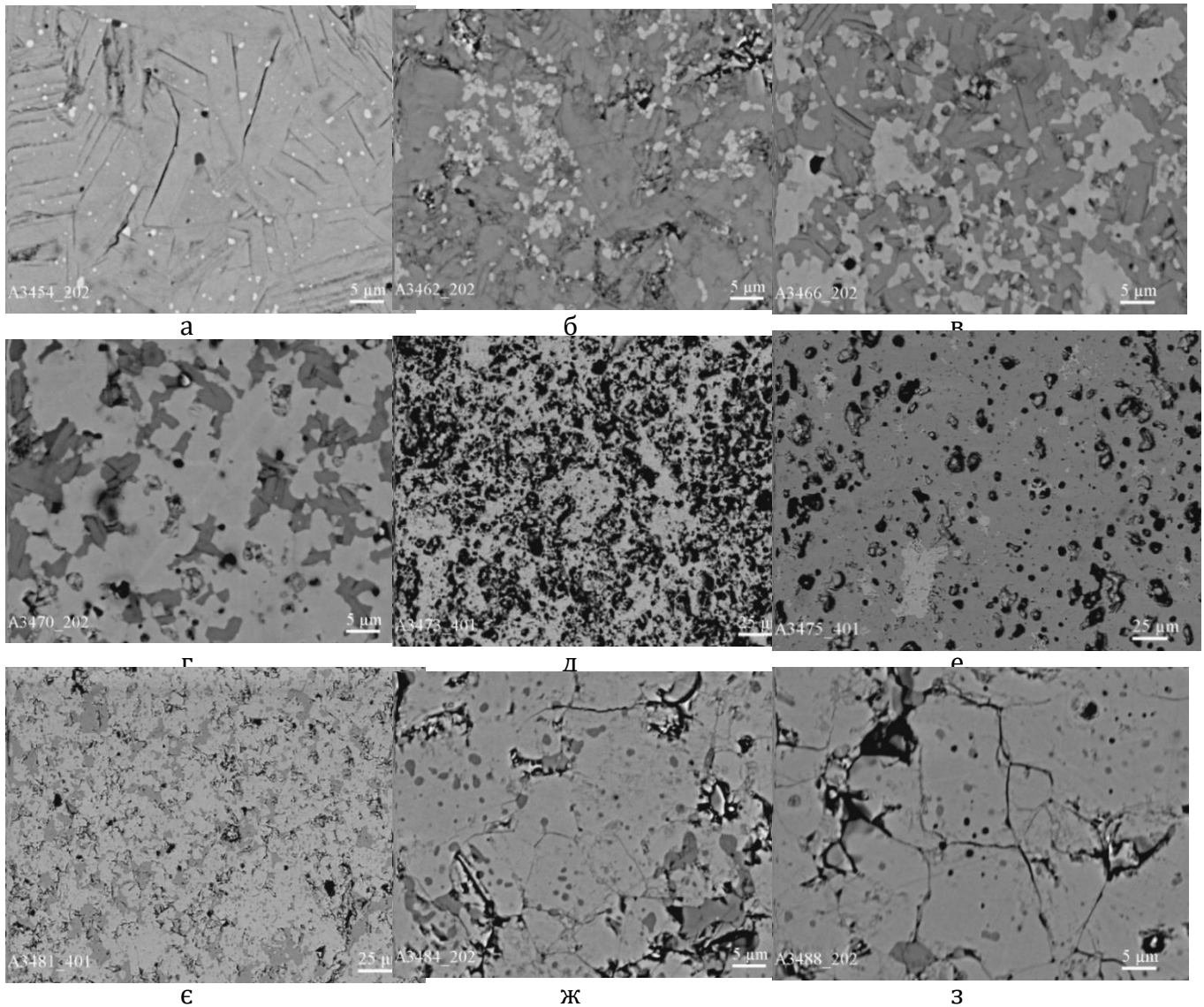


Рис. 6. Мікроструктури зразків системи $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, після термообробки при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, BSE: а – 1 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}49.5$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}49.5$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 2000, (A+Py); б – 10 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}45$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}45$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (A+Py); в – 30 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}35$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}35$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 2000, (A+Py); г – 55 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}22.5$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}22.5$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (A+Py); світла фаза – Py, темна – A*, чорне – пори; д – 60 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}20$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 2000, (Py); е – 65 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}17.5$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}17.5$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (M+Py); є – 90 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}5$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}5$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (M+Py); ж – 96 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}2$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (M+Py); з – 99 мол.% $\text{HfO}_2\text{-}0.5$ мол.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.5$ мол.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (M+Py); світла фаза – M- HfO_2 , темна – Py, чорне – пори

Fig. 6. Microstructures of $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ system samples after annealing at $1500\text{ }^\circ\text{C}$, BSE images: а – 1 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}49.5$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}49.5$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 2000, (A+Py); б – 10 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}45$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}45$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (A+Py); в – 30 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}35$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}35$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 2000, (A+Py); г – 55 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}22.5$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}22.5$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (A+Py); light phase – Py, dark phase – A*, black – pores; д – 60 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}20$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 2000, (Py); е – 65 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}17.5$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}17.5$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (M+Py); є – 90 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}5$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}5$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (M+Py); ж – 96 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}2$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}2$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (M+Py); з – 99 mol.% $\text{HfO}_2\text{-}0.5$ mol.% $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.5$ mol.% Nd_2O_3 , BSEx 400 (M+Py); light phase – M- HfO_2 , dark phase – Py, black – pores

Висновки

У результаті дослідження фазових рівноваг у потрійній системі $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ за

температури $1500\text{ }^\circ\text{C}$ встановлено існування трьох областей гомогенності: моноклінної модифікації HfO_2 (M- HfO_2), гексагональної

$\text{Ln}(\text{OH})_3$ та впорядкованої фази типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, що розділяються широкими гетерофазними областями – $\text{A}+\text{Pu}$ та $\text{Pu}+\text{M}$. Показано, що новоутворення фаз за досліджуваної температури не відбувається, а діоксид гафнію має обмежену розчинність у кристалічних ґратках оксидів лантану і неодиму. Параметри елементарних комірок фаз змінюються залежно від складу, що підтверджено методом РФА та мікроструктурним аналізом.

Окрему увагу приділено фазі типу пірохлору, яка демонструє широкі межі гомогенності, що робить її перспективною для створення нових функціональних матеріалів, зокрема оптично прозорої

кераміки. Дослідження показало, що, після легування цієї фази іонами Ln^{3+} , заміщення може відбуватися як в A -, так і в B -позиціях, що відкриває можливості керування властивостями матеріалів. Мікроструктурний аналіз вказав на наявність різних фаз навіть у зразках із незначним вмістом легуючих компонентів. Отримані результати є важливою основою для подальшого синтезу складних оксидних матеріалів з наперед заданими властивостями.

Роботу виконано за відомчою тематикою НАН України «Фазові рівноваги в системах на основі HfO_2 , ZrO_2 та Ln_2O_3 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі». (держ. № 0123U100970)

References

- [1] Du, J., Liu, R.-J., Wan, F., Duan, L., Li, J., Wang, Y. (2022) Study on $\text{La}_2(\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_7$ ($x \leq 0.20$) pyrochlores for potential thermal/environmental barrier coating applications. *Ceramics International*, 48, 671–681. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.300>
- [2] Matović, B., Belozerova, N., Kozlenko, D., Zel, Yu., Maletaškić, J., Zagorac, D., Butulija, S., Cvijović-Alagić, I. (2024) High-pressure behaviour of high-entropy $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore. *Ceramics International*, 50(24), 52649–52654. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.116>
- [3] Wang, Z., Zhu, Ch., Wang, H., Wang, M., Liu, Ch., Yang, D., Li, Yu. (2025) Preparation and irradiation stability of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ pyrochlore high-entropy ceramic for immobilization of high-level nuclear waste. *Journal of Nuclear Materials*, 574, 154212. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.154212>
- [4] Eberman, K.W., Wuensch, B.J., Jorgensen, J.D. (2002). Order–disorder transformations induced by composition and temperature change in $(\text{Sc}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pyrochlores, prospective fuel cell materials. *Solid State Ionics*, 148, 521–526. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00099-1)
- [5] Vayer, F., Decorse, C., Bérardan, D., Dragoe, D., Dragoe, N., (2023) Investigation of the chemical versatility in high-entropy pyrochlores. *Journal of the American Ceramic Society*, 106(4), 2601–2621. <https://doi.org/10.1111/jace.18922>
- [6] Ji, Y., Jiang, D., Fen, T., Shi J., (2005). Fabrication of transparent $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramics from combustion synthesized powders. *Materials Research Bulletin*, 40, 553–559. <https://www.jim.org.cn/EN/10.3724/SP.J.1077.2011.00929>
- [7] Wang, Z., Zhou, G., Jiang, D., Wang, S. (2018). Recent development of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ system transparent ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 7(4), 289–306. <https://doi.org/10.1007/s40145-018-0287-z>
- [8] Zou, X.Q., Zhou, G.H., Yi, H.L., Wang Sh., (2011). Fabrication of transparent $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ceramic from combustion synthesized powders. *Journal of Inorganic Materials*, 26, 929–932. <https://www.jim.org.cn/EN/10.3724/SP.J.1077.2011.00929>
- [9] Lehan, J.P., Mao, Y., Bovard, B.G., Macleod, H.A. (1991). Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films. *Thin Solid Films*, 203(2), 227–250. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90131-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90131-G)
- [10] Nishide, T., Honda, S., Matsuura, M., Ide, M. (2000). Surface, structural and optical properties of sol-gel derived HfO_2 films. *Thin Solid Films*, 371(1), 61–65. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01010-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01010-5)
- [11] Cheynet, M.C., Pokrant, S., Tichelaar, F.D., Rouvère, J.L. (2007). Crystal structure and band gap determination of HfO_2 thin films. *Journal of Applied Physics*, 101(5), 054101. <https://doi.org/10.1063/1.2697551>
- [12] Lakiza, S., Hrechaniuk, M., Redko, V., Ruban, O., Tyshchenko, Ya., Makudera, O., Dudnik, O. (2021). [The role of hafnium in modern thermal barrier coatings]. *Poroshkova metalurhiia* 1/2, 99–109. (in Ukrainian). <http://www.materials.kiev.ua/article/3195>
- [13] McGinnity, T.L., Sokolova, V., Prymak, O., Roeder, R.K. (2021) Colloidal stability, cytotoxicity, and cellular uptake of HfO_2 nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 109(10), 1407–1417. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34800>
- [14] Siboro, P.Y., Kumar, A., Lai, P., Jayakumar, J., Mi, F., Chen, H., Chang, Y., Sung, H., (2024). Harnessing HfO_2 nanoparticles for wearable tumor therapy and biomedical imaging. *ACS Nano*, 18(3), 2485–2499. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c11346>
- [15] Wang, X., Wang, D., Liao, Y., Guo, X., Song, Q., Liu, W., Gu, Ch., Du, Sh., Sun, B., Gu, Z. (2025) Hafnium oxide-based sensitizer with radiation-triggered cuproptosis for radiotherapy. *Nanotoday*, 61, 102626. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2024.102626>
- [16] Wang, J., Pan, J., Tang, Y., Chen, J., Fei, X., Xue, W., Liu, X. (2023) Advances of hafnium based nanomaterials for cancer theranostics. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1283924. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1283924>
- [17] Shevchenko A., Lopato L., Zaitseva Z., (1984) Vzaimodeistvie HfO_2 s oksidami lantana, prazcodima i

- neodima pri vysokikh temperaturakh. *Neorganicheskie Materialy*, 20(9), 1530–1534.
- [18] Andrievskaya E. (2010). *Phase equilibriums in systems of hafnia, zirconia, and yttria with REE oxides. Monograph*, Kyiv: Naukova Dumka.
- [19] Duran, P. (1975). Phase relationships in the systems $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$. *Ceramurgia International*, 1, 10–13. [https://doi.org/10.1016/0390-5519\(75\)90032-0](https://doi.org/10.1016/0390-5519(75)90032-0)
- [20] Glushkova, V., Sozonova, L., Ganits, F. (1978). [System research $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$]. *Izvestiya AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 14(1), 10. (in Russian).
- [21] Coutures, J., Sibieude, F., Foex, M. (1976). Etude a haute temperature des systems 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. *Journal of Solid State Chemistry*, 17(4), 377–384. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80006-0](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0)
- [22] Coutures, J., Rouanet, A., Verges, R., Foex, M., (1976). Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400^\circ\text{C} < T < T_{\text{liquide}}$). *Journal of Solid State Chemistry*, 17(1–2), 172–182. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
- [23] Zhu, L., Xie, Y., Wang, S., Xiao, Y. (2025). Lanthanum hydroxide showed best application potential in La-based materials based on its stable phosphate adsorption properties in complex water environments. *Journal of Environmental Sciences*, 152, 465–476. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2024.05.014>
- [24] Gao, H., Zhang, D., Li, J., Liu, Q. (2023). Cyanometallate framework templated synthesis of hierarchically porous $\text{La}(\text{OH})_3$ for high-efficient and stable phosphorus removal from tailwater. *Chemical Engineering Journal*, 465, 142789. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142789>
- [25] Ismail W. et al., (2024) Investigating the physical and electrical properties of La_2O_3 via annealing of $\text{La}(\text{OH})_3$. *Scientific Reports*, 14(1), 7716. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-57848-8>
- [26] Xi, W., Jian, P., Mao, X., Ning D., Xia X., Liu G., Shi D., Lan, Yu. (2021). Luminescent property of $\text{La}(\text{OH})_3\text{:Eu}^{3+}$ nanorod and its decomposed compounds of LaOOH and La_2O_3 . *Materials Research Express*, 105002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ac0eb6>
- [27] Tian, H., Guo, J., Pei, Y., Hou, S., Wang, Y., Xi, Y. (2024). A synthetic method for lanthanum hydroxychloride suitable for industrialization and its thermal decomposition properties. *RSC Advances*, 14, 29282–29292. <https://doi.org/10.1039/D4RA03987D>
- [28] Zhao, Z., Li, Z., Wu, L., Song Ya., Razanajatovo M., Sun Q., Jiao T., Peng Q., Zhang Q., (2023). Rational design of the nanocomposite by in-situ sub-10 nm $\text{La}(\text{OH})_3$ formation for selective phosphorus removal in waters. *Separation and Purification Technology*, 123306. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123306>
- [29] Zhang, Y., Qian, Y., Li, W., Gao, X., Pan, B. (2019). Fluoride uptake by three lanthanum based nanomaterials: Behavior and mechanism dependent upon lanthanum species. *Science of the Total Environment*, 683, 609–616. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.185>