

CHAPTER «CHEMICAL SCIENCES»

ISOTHERMAL SECTION OF THE TERNARY PHASE DIAGRAM OF THE $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ SYSTEM AT 1100 °C*

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ПОТРІЙНОЇ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ ПРИ 1100 °C

Serhii Yushkevych¹

Serhii Korichev²

DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-602-7-13>

Abstract. Phase equilibria in the ternary oxide system $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ have been investigated at 1100 °C using X-ray phase analysis. The study was carried out across the full compositional range from 0 to 100 mol% HfO_2 . Based on the obtained experimental data, an isothermal section of the ternary phase diagram at the temperature was constructed. The results show the formation of three continuous solid solution fields at 1100 °C. These include a hexagonal A-type solid solution based on rare-earth oxides (Ln_2O_3), a monoclinic M-type solid solution derived from hafnium dioxide (HfO_2), and an ordered pyrochlore-type phase with the general formula $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. These solid solutions exhibit wide compositional ranges and demonstrate mutual solubility of La^{3+} and Nd^{3+} ions, reflecting the high structural tolerance of the host lattices. The single-phase fields are bordered by two-phase regions, specifically (M+Py) and (Py+A), without the appearance of any new ternary compounds. The stability of the pyrochlore-type phase is particularly notable, with its structure accommodating simultaneous incorporation of La and Nd cations

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

¹ PhD, Junior Researcher,

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science the NAS of Ukraine, Ukraine

² Researcher,

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science the NAS of Ukraine, Ukraine

over a broad range of compositions. The ordered phase displays a stable and well-defined crystal structure, characterized by excellent thermal and chemical stability, which makes it a promising candidate for use in high-temperature ceramic applications. The absence of any additional phases or phase transitions at the investigated temperature suggest that the ternary interactions are dominated by binary subsystems and that no peritectic or eutectic reactions occur under these conditions. The constructed isothermal section provides a clear understanding of the phase relationships and compositional boundaries within the system at 1100 °C. These results contribute to the broader thermodynamic modeling of rare-earth-hafnium oxide systems and can be used as a basis for the development of materials in applications such as thermal barrier coatings, inert matrices for nuclear waste immobilization, and components for advanced structural ceramics. The findings underscore the importance of phase compatibility and solid solution behavior in tailoring the functional properties of complex oxide materials.

1. Вступ

Дослідження фазових діаграм багатокомпонентних оксидних систем є критично важливим фундаментом для розробки нових функціональних керамічних матеріалів із заданими властивостями. У цьому контексті система $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ привертає значну наукову та прикладну увагу завдяки унікальному поєднанню характеристик її компонентів та сполук, що утворюються. Гафній (Hf) та його оксид (HfO_2) відомі високою температурою плавлення, хімічною інертністю, високою діелектричною проникністю та радіаційною стійкістю, що робить їх незамінними у мікроелектроніці, ядерній енергетиці та як термобар'єрні покриття [1; 2]. Оксиди лантану (La_2O_3) та неодиму (Nd_2O_3), як представники рідкісноземельних елементів (РЗЕ), надають матеріалам високої іонної провідності, каталітичної активності, унікальних оптичних властивостей та здатності стабілізувати високотемпературні поліморфні модифікації інших оксидів [3; 4]. Обґрунтування вивчення саме цієї потрійної системи полягає в її структурній складності (об'єднання оксидів з різними кристалічними структурами – моноклінною для HfO_2 , гексагональною/кубічною для $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ – та тенденціями до утворення численних бінарних і потрійних фаз), необхідності про-

гнозування стабільності фаз за різних температур і складів для синтезу цільових матеріалів [5], а особливо у ключовій ролі утворення пірохлорної фази $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ (та потенційно аналогічних сполук з неодимом), яка належить до сімейства функціонально важливих матеріалів типу $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ [6; 7]. Це відкриває шляхи до створення нових твердих розчинів на основі HfO_2 , стабілізованих РЗЕ, з покращеними комбінаціями властивостей [1; 8].

Функціональні властивості сполук, що утворюються в системі $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$, зокрема пірохлору $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$, а також матеріалів типу $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ загалом, визначають їх широкий спектр критичних застосувань. $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ та інші пірохлори (наприклад, лантанід-цирконати) розглядаються як перспективні матеріали нового покоління термобар'єрних покриттів (ТБП) для газотурбінних двигунів. Вони пропонують суттєво нижчу теплопровідність, вищу температурну стабільність (понад 1500 °C) порівняно з традиційним YSZ (стабілізований ітрієм циркон) [6; 9; 10]. Матеріали $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, особливо з вакансіями кисню, часто проявляють високу іонну (O^{2-}) провідність, що робить їх привабливими кандидатами для використання в твердооксидних паливних елементах (SOFC) як електролітів або компонентів електродів [7]. Тверді розчини на основі HfO_2 , стабілізовані La або Nd (наприклад, $(\text{Hf},\text{La})\text{O}_2$, $(\text{Hf},\text{Nd})\text{O}_2$), є інтенсивно досліджуваними діелектриками для заміни SiO_2 у транзисторах сучасних мікроелектронних пристроїв, оскільки поєднують високу діелектричну проникність з відносно широкою забороненою зоною та термічною стабільністю на межі з кремнієм [1; 2; 11].

Крім того, висока радіаційна стійкість HfO_2 та здатність пірохлорної структури $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ до включення радіоактивних елементів і опору аморфізації роблять сполуки цієї системи, включно з $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$, перспективними для іммобілізації радіоактивних відходів (наприклад, актинідів) та як матеріали захисних бар'єрів у ядерній енергетиці [8; 12]. Деякі пірохлори також виявляють помітну каталітичну активність у різних реакціях, зокрема окиснення [7], а присутність іонів РЗЕ (La^{3+} , Nd^{3+}) у матриці може надавати матеріалам цінні люмінесцентні властивості для застосувань в оптоелектроніці [3]. Таким чином, детальне вивчення фазових рівноваг у системі $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ має вирішальне значення для науково обґрунто-

ваного проектування та синтезу нових матеріалів, зокрема ключової пірохлорної сполуки $\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$ та її аналогів, для перспективних технологій у енергетиці, електроніці, аерокосмічній галузі та ядерній сфері.

Опираючись на літературні джерела встановлено, що подвійні системи досліджені досить ретельно [13-27].

Авторами робіт [14-16] проведено експериментальні дослідження системи $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ та встановлено, що діаграма стану містить області гомогенності на основі тетрагональної (Т) та моноклінної (М) модифікацій HfO_2 , високотемпературної кубічної (Х) та гексагональних (Н і А) модифікацій La_2O_3 , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту (F)- HfO_2 та упорядкованої фаза зі структурою типу пірохлору $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Py). В результаті проведених досліджень визначено, що гафнат лантану плавиться конгруентно $2460 \pm 25^\circ\text{C}$ [15]. Ліквідус систем $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ містить дві евтектичні точки, що мають наступні координати: 77 мол. % HfO_2 , 2330°C [15]. За температури 2100°C встановлено межі існування області гомогенності впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (73–62 мол. %). За температури $1770^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ відбувається евтектоїдне перетворення $\text{M-HfO}_2 \rightleftharpoons \text{T-HfO}_2$ (98 мол. % HfO_2) [14].

Діаграма стану системи $\text{HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ досліджувалась декількома групами авторів [17-20]. Для подвійної системи $\text{HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення твердих розчинів на основі вихідних компонентів та сполуки $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Відомості, що існують в літературних джерелах свідчать, що HfO_2 може кристалізуватися в трьох поліморфних модифікацій: кубічна зі структурою типу флюориту ($F > 2500^\circ\text{C}$), тетрагональна (Т за $2520\text{--}1830^\circ\text{C}$) та моноклінна (М до 1830°C). За температури $2450 \pm 25^\circ\text{C}$ $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ плавиться інкогруентно [17-21].

Подвійна система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ містить іони, які мають близькі радіуси La^{3+} (0.114 нм) та Nd^{3+} (0.104 нм) тому спостерігається утворення неперервних рядів твердих розчинів: Х-, А- і Н-модифікацій оксидів РЗЕ [19-20]. Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ відсутні.

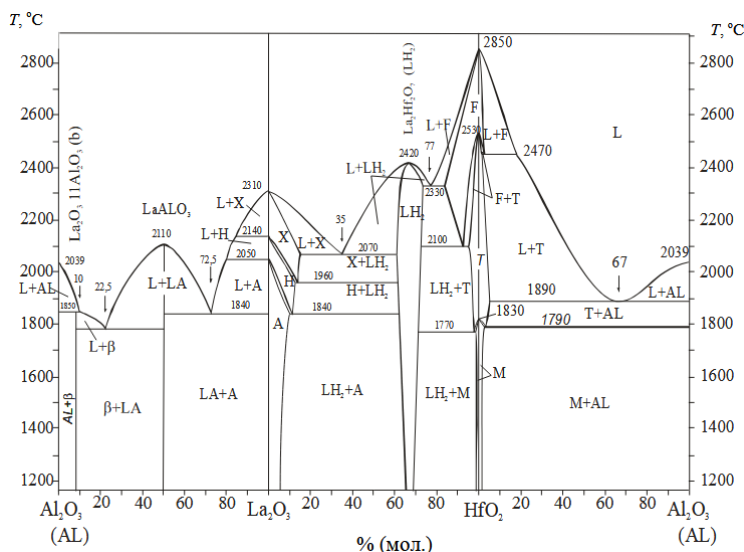


Рис. 1. Бінарні системи що обмежують систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ [16]

1. Підготовка зразків та експеримент

Для проведення експериментальних досліджень зразки було отримано шляхом хімічного синтезу. У процесі синтезу як вихідні речовини використовували $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 та Nd_2O_3 . Перед виготовленням наважок оксиди рідкісноземельних елементів попередньо піддавали термічному сушінню у муфельній печі за температури 400°C протягом 2 годин. Така обробка була необхідною для усунення вологи, оскільки окремі оксиди РЗЕ мають здатність до гідратації при контакті з атмосферною вологою. Відомо, що за температури $\sim 300^\circ\text{C}$ гідроксид неодиму $\text{Nd}(\text{OH})_3$ та гідроксид лантану $\text{La}(\text{OH})_3$ розкладаються з утворенням NdOOH та LaOOH , які при подальшому нагріванні до 360°C перетворюються на оксиди Nd_2O_3 та La_2O_3 , відповідно [15].

Отримані після сушіння оксиди РЗЕ розчинили у розбавленій азотній кислоті (HNO_3 у співвідношенні 1:1), випаровували до сухого залишку та піддавали термообробці при температурі 800°C упродовж 2 годин. Після цього синтезовані порошки пресували у формі таблеток

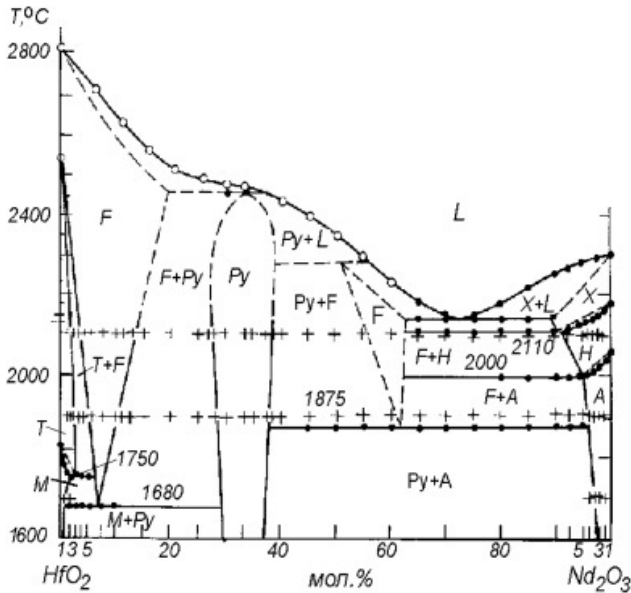


Рис. 2. Діаграма стану системи HfO_2 - Nd_2O_3 [15]

діаметром 5 мм і висотою 3 мм методом одностороннього пресування у сталевій матриці без використання зв'язуючих речовин під тиском 10–30 МПа. Оскільки зразки з високим вмістом La_2O_3 та Nd_2O_3 є особливо чутливими до вологи, як до, так і після термообробки їх зберігали в ексикаторі з силікагелем для запобігання деградації структури.

Подальшу термообробку проводили в лабораторних муфельних печах. З огляду на те, що досягнення рівноваги в оксидних системах вимагає значного часу, термічну обробку здійснювали у два етапи: спершу зразки витримували при 900 $^{\circ}\text{C}$ протягом 70 годин, а потім – при 1100 $^{\circ}\text{C}$ упродовж 6040 годин. Нагрівання проводили зі швидкістю ~ 4 $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ від кімнатної температури до заданої, аби уникнути механічних пошкоджень, що можуть виникнути у зразках із високим вмістом La_2O_3 та Nd_2O_3 . Час від часу оцінювали ступінь завершеності фазових перетворень. Охолодження зразків здійснювали разом із піччю в умовах її інерційного охолодження. Після термообробки зразки подрібнювали в агатовій ступці для подальшого рентгенофазового аналізу.

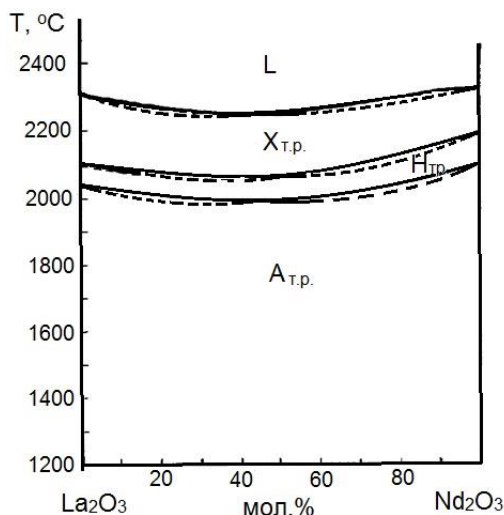


Рис. 3. Діаграма стану системи La_2O_3 - Nd_2O_3 [15]

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3 при кімнатній температурі з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання та нікелевого фільтра. Для визначення параметрів кристалічної ґратки синтезованих фаз використовували програмне забезпечення PowderCell.

2. Результати і обговорення

Провівши дослідження зразків після термообробки за температури 1100°C в атмосфері повітря було побудовано ізотермічний переріз дослідженої діаграми стану системи HfO_2 - La_2O_3 - Nd_2O_3 . Зразки для дослідження були взяті вздовж перерізу HfO_2 -(50 мол. % La_2O_3 -50 мол. % Nd_2O_3). Утворення нових фаз у дослідженій системі при зазначеній температурі не спостерігалось. На рисунку 4 наведено ізотермічний переріз дослідженої системи.

У межах граничної подвійної системи La_2O_3 - Nd_2O_3 в дослідженій потрійній системі, як і очікувалось, утворюється вузька область неперевного ряду твердих розчинів на основі гексагональної модифікації оксидів РЗЕ ($\text{A-Ln}_2\text{O}_3$). Результати рентгенофазового аналізу свід-

чать, що межа розчинності HfO_2 у гексагональній кристалічній структурі становить близько 2 мол. % по перерізу HfO_2 -(50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Nd_2O_3). Відповідна область гомогенності має увігнуту форму в напрямку кута діоксиду гафнію та простягається від складів, відповідних подвійних системам HfO_2 - Nd_2O_3 (100-97 мол. % Nd_2O_3) та HfO_2 - La_2O_3 (100-95 мол. % La_2O_3).

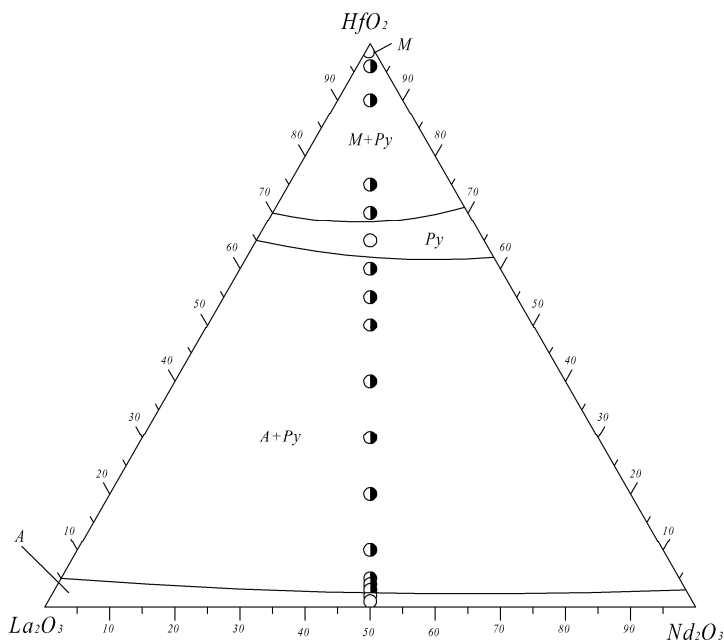


Рис. 4. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи HfO_2 - La_2O_3 - Nd_2O_3 при 1100 °C

В системі утворюється вузька область гомогенності на основі моноклінних твердих розчинів М-типу. Гранична розчинність $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$ в М-фазі становить 3 мол. % вздовж перерізу HfO_2 -(50 мол. % La_2O_3 – 50 мол. % Nd_2O_3).

Межі гомогенної області для твердих розчинів зі структурою типу пірохлору визначено в межах складів від 60 мол. % HfO_2 – 20 мол. %

La_2O_3 – 20 мол.% Nd_2O_3 до 70 мол.% HfO_2 – 15 мол.% La_2O_3 – 15 мол.% Nd_2O_3 за променем HfO_2 -(50 мол.% La_2O_3 – 50 мол.% Nd_2O_3) (табл. 1). Зазначений твердий розчин перебуває в рівновазі як з гексагональною структурою $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$ так і з моноклінною M-HfO_2 . В зв'язку з цим, найбільшу область ізотермічного перерізу займають гетерогенні області $(\text{A} + \text{Py})$ та $(\text{M} + \text{Py})$.

Таблиця 1

Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1100 °С , 6040 год.

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, Å							
HfO ₂	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃		Py	А			М			
					<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>β</i>
1	49.5	49.5	А		6.388	3.750	0.587				
2	49	49	А		6.373	3.721	0.584				
3	48.5	48.5	А+Py	10.661	6.454	3.787	0.587				
4	48	48	А+Py	10.662	6.448	3.782	0.587				
5	47.5	47.5	А+Py	10.669	6.461	3.786	0.586				
10	45	45	А+Py	10.676	6.451	3.784	0.587				
20	40	40	А+Py	10.695	6.450	3.783	0.587				
30	35	35	А+Py	10.732	6.480	3.799	0.586				
40	30	30	А+Py	10.711	6.457	3.797	0.588				
50	25	25	А+Py	10.726	6.477	3.894	0.601				
55	22.5	22.5	А+Py	10.724	6.486	3.787	0.584				
60	20	20	А+Py	10.717	6.538	3.753	0.574				
65	17.5	17.5	Py	10.708							
70	15	15	Py+М	10.714				5.134	5.199	5.271	99.509
75	12.5	12.5	Py+М	10.720				5.125	5.172	5.278	98.985
90	5	5	Py+М	10.707				5.127	5.180	5.285	99.265
96	2	2	Py+М	10.712				5.122	5.181	5.292	99.178
98	1	1	М					5.097	5.155	5.270	99.188
99	0.5	0.5	М					5.082	5.135	5.258	99.122
100	0	0	М					5.091	5.145	5.270	99.097

Попри нестабільність гексагональної структури $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Nd}_2\text{O}_3)$ на повітрі, гідроксиди $\text{La}(\text{OH})_3$ та $\text{Nd}(\text{OH})_3$ є функціональними матеріалами, що широко застосовуються. Наприклад, $\text{La}(\text{OH})_3$ використовується як надпровідник, матеріал для зберігання водню, каталізатор, сорбент, люмінофор тощо. Завдяки своїм властивостям, матеріали на основі $\text{La}(\text{OH})_3$ також розглядаються як ефективні агенти для дезакти-

вації фосфатів та екологічно безпечні рідкісноземельні сполуки. Тому становлення меж існування фаз, що гідратують до $\text{Ln}(\text{OH})_3$ за умов легування Hf^{4+} є важливим для проєктування нових матеріалів із заданими функціональними характеристиками.

На рисунку 5 представлено результати РФА. З представлених результатів можливо прослідкувати зміну дифракційних спектрів зі збільшенням вмісту HfO_2 в системі.

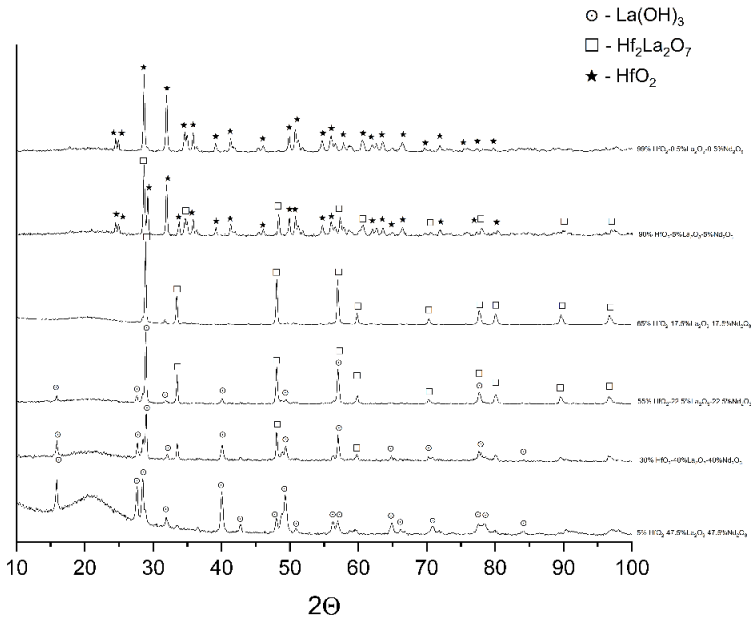


Рис. 5. Дифрактограми зразків після термообробки за температури 1100 °С потрійної системи $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$

Відомо, що діоксиди цирконію та гафнію є кристалографічними аналогами [22–24]. Виходячи з цього можна припустити, що їх системи будуть мати подібну будову. Отже, опираючись на відомості про фазові рівноваги в потрійних системах ряду $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ [25–30]. Ізотермічні перерізи зазначених систем представлено на рисунках 6–8. Загальною закономірністю для всіх представлених систем є утворення

неперервного ряду твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Як виключення є ізотермічний переріз потрійної системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ за температури 1600 °C. Отже, можна припустити, що для потрійних систем ряду $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ буде спостерігатися подібна тенденція до утворення неперервного ряду твердих розчинів зі структурою типу пірохлору.

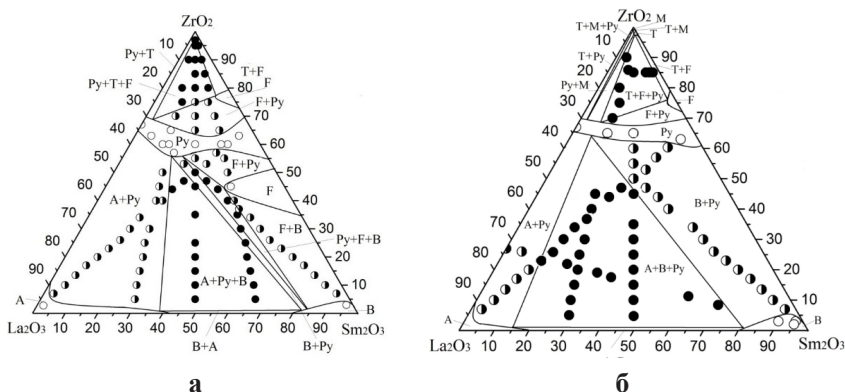


Рис. 6. Ізотермічні перерізи потрійної діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ а-1500 °C [27]

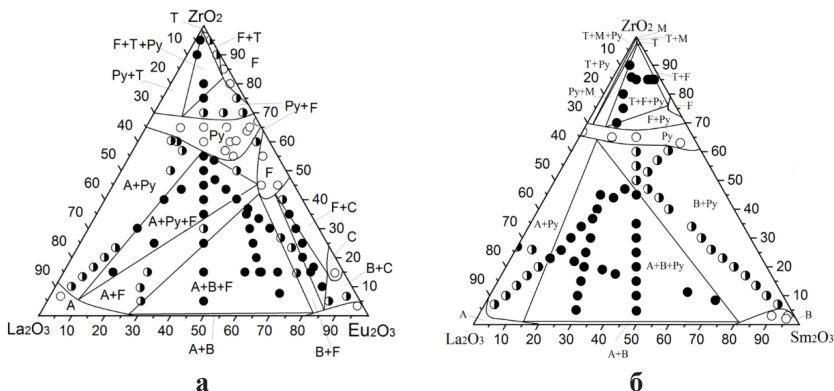


Рис. 7. Ізотермічні перерізи потрійної діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ а-1500 °C [25]

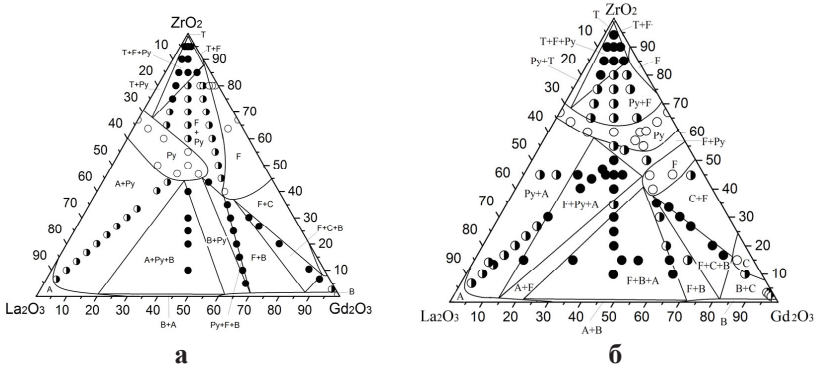


Рис. 8. Ізотермічні перерізи потрійної діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ а-1600 °С [30]

Також слід зазначити, що більшість поверхні всіх ізотермічних перерізів займають кубічні тверді розчини, а саме: тверді розчини зі структурою типу флюориту, тверді розчини С-типу, а також упорядкованої структури типу пірохлору.

Висновки

У ході проведеного дослідження фазових рівноваг у потрійній оксидній системі $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1100 °С детально охарактеризовано структурно-фазовий стан зразків у всьому діапазоні концентрацій компонентів. Встановлено, що рівноважний стан систему визначається існуванням трьох областей гомогенності: моноклінної модифікації діоксиду гафнію (M-HfO_2), гексагональної фази Ln_2O_3 та впорядкованої фази типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Межі між зазначеними областями утворюють широкі двофазні проміжки типу (A + Py) та (Py + M), які характеризуються поступовими змінами ґраток.

Показано, що за дослідженої температури новоутворення принципово нових фаз не відбувається, а розчинність HfO_2 у структурах La_2O_3 та Nd_2O_3 обмежена. У фазі пірохлору зафіксовано доволі широкі межі гомогенності, що зумовлюють можливість варіювання співвідношення катіонів у кристалічній ґратці без втрати впорядкованої структури. Це відкриває перспективи для керованого легування з метою зміни хіміко-фізичних властивостей.

Рентгенофазовий аналіз дозволив встановити, що зміна складу системи призводить до монотонної трансформації параметрів елементарних комірок як у фазі пірохлору, так і у твердих розчинах на основі HfO_2 та Ln_2O_3 . Це підтверджує утворення ізоморфних рядів твердих розчинів, обмежених стабільністю відповідних структурних типів.

Отримані результати створюють наукову основу для прогнозування фазових рівноваг у складних багатокомпонентних системах, що містять оксиди рідкісноземельних елементів та HfO_2 . Це відкриває шлях до розробки нових композиційних матеріалів з наперед визначеними властивостями, оптимізованих для роботи в умовах екстремальних температури, тиску та агресивного середовища.

Список літератури:

1. Robertson J. High dielectric constant oxides. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2004, vol. 28, no. 3, pp. 265–291.
2. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 89, no. 10, pp. 5243–5275.
3. Bünzli J.C.G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chemical Society Reviews*, 2005, vol. 34, no. 12, pp. 1048–1077.
4. Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. Binary Rare Earth Oxides. *Springer*, 2004, 246 p.
5. McHale A.E., Roth R.S., Parker H.S. Phase Equilibria Diagrams. *American Ceramic Society*, 1987, 328 p.
6. Clarke D.R., Phillpot S.R. Thermal barrier coating materials. *Materials Today*, 2005, vol. 8, no. 6, pp. 22–29.
7. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. Oxide pyrochlores – A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 1983, vol. 15, no. 2, pp. 55–143.
8. Sickafus K.E., Minervini L., Grimes R.W., et al. Radiation tolerance of complex oxides. *Science*, 2000, vol. 289, no. 5480, pp. 748–751.
9. Vassen R., Cao X., Tietz F., et al. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, vol. 83, no. 8, pp. 2023–2028.
10. Wang L., Zhong X., Zhao Y., et al. Thermal properties and thermal cycling behavior of plasma-sprayed $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ thermal barrier coating. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, vol. 21, no. 3, pp. 580–587.
11. Zhou Y., Ramanathan S. Stabilization of the cubic phase of HfO_2 by Y, Gd, and Nd: A combined experimental and theoretical study. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, no. 8, 084107.
12. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. Nuclear waste disposal – pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 95, no. 11, pp. 5949–5971.

13. Kaszewski J., Olszewski J., Rosowska J., et al. HfO₂:Eu nanoparticles excited by X-rays and UV-visible radiation used in biological imaging. *Journal of Rare Earths*, 2019, vol. 37, no. 11, pp. 1176–1182.
14. Шевченко А.В., Лопато Л.М., Зайцева З.А. Взаимодействие HfO₂ с оксидами лантана, празеодима и неодима при высоких температурах. *Неорганические материалы*, 1984, т. 20, № 9, с. 1530–1534.
15. Andrievskaya E.R. Phase Equilibriums in Systems of Hafnia, Zirconia, and Ytria with REE Oxides. Kyiv: Naukova Dumka, 2010, 470 p.
16. Тищенко Я.С. Диаграмма stanu системи Al₂O₃–HfO₂–La₂O₃. Изотермічний переріз при 1250 °C. *Ceramurgia International*, 1975, vol. 1, pp. 10–13.
17. Duran P. Phase relationships in the systems HfO₂–La₂O₃ and HfO₂–Nd₂O₃. *Ceramurgia International*, 1975, vol. 1, pp. 10–13.
18. Глушкова В.Б., Созонова Л.В., Ганиц Ф. Исследование системы Nd₂O₃–HfO₂. *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, 1978, т. 14, № 1, с. 10.
19. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude à haute température des systèmes formés par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues à la température ambiante. *Journal of Solid State Chemistry*, 1976, vol. 17, no. 4, pp. 377–384.
20. Coutures J., Rouanet A., Verges R., et al. Etude à haute température des systèmes formés par le sesquioxide de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T liquide). *Journal of Solid State Chemistry*, 1976, vol. 17, no. 1–2, pp. 172–182.
21. Kornienko O.A., Yurchenko Y.V., Olifan O.I., Samelyuk A.V., Zamula M.V. Isothermal section of the ZrO₂–HfO₂–Nd₂O₃ ternary phase diagram at 1100 °C. *Hybrid Advances*, 2023, vol. 4, p. 100085.
22. Andrievskaya E.R., Gerasimyuk G.I., Kornienko O.A., Samelyuk A.V., Lopato L.M., Red'ko V.P. Phase equilibria in the HfO₂–ZrO₂–CeO₂ system at 1500 °C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2006, vol. 45, no. 9–10, pp. 448–456.
23. Kornienko O., Yurchenko Y., Olifan O., Samelyuk A., Zamula M.V., Pavlenko O. Phase relation studies in the ZrO₂–HfO₂–La₂O₃ system at 1500 and 1250 °C. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 2024, p. 100144.
24. Frolov A.A., Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., et al. Specifics of crystallization of highly refractory alloys based on zirconium, yttrium, and erbium oxides. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2007, vol. 48, pp. 185–188.
25. Kornienko O.A., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Y.M. Structure of isothermal sections of the state of the system ZrO₂–La₂O₃–Eu₂O₃ at temperatures 1500 and 1250 °C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, no. 3, pp. 2145–2156.
26. Kornienko O.A., Andrievskaya E.R., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Y.M. Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41, no. 6, pp. 3603–3613.

27. Kornienko O.A., Bykov A.I., Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2020, vol. 59, no. 3–4, pp. 224–231.

28. Stopyra M., Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. Phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system: Experimental studies and phase modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, vol. 102, no. 12, pp. 7628–7644.

29. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov A.I., Sameliuk A.V. Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1600 °C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2020, vol. 58, no. 11–12, pp. 714–724.

30. Kornienko O., Bykov O., Sameliuk A., Andrievskaya O. Isothermal section structure of the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *Ukrainian Chemistry Journal*, 2021, vol. 87, no. 1, pp. 23–40.

References:

1. Robertson J. (2004). High dielectric constant oxides. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 28, no. 3, pp. 265–291.

2. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. (2001). High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties considerations. *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 10, pp. 5243–5275.

3. Bünzli J.C.G., Piguet C. (2005). Taking advantage of luminescent lanthanide ions. *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 12, pp. 1048–1077.

4. Adachi G., Imanaka N., Kang Z.C. (2004). Binary Rare Earth Oxides. *Springer*, 246 p.

5. McHale A.E., Roth R.S., Parker H.S. (1987). Phase Equilibria Diagrams. *Am. Ceram. Soc.*, 328 p.

6. Clarke D.R., Phillpot S.R. (2005). Thermal barrier coating materials. *Mater. Today*, vol. 8, no. 6, pp. 22–29.

7. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. (1983). Oxide pyrochlores – A review. *Prog. Solid State Chem.*, vol. 15, no. 2, pp. 55–143.

8. Sickafus K.E., Minervini L., Grimes R.W., et al. (2000). Radiation tolerance of complex oxides. *Science*, vol. 289, no. 5480, pp. 748–751.

9. Vassen R., Cao X., Tietz F., et al. (2000). Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 2023–2028.

10. Wang L., Zhong X., Zhao Y., et al. (2012). Thermal properties and thermal cycling behavior of plasma-sprayed $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ thermal barrier coating. *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 21, no. 3, pp. 580–587.

11. Zhou Y., Ramanathan S. (2012). Stabilization of the cubic phase of HfO_2 by Y, Gd, and Nd: A combined experimental and theoretical study. *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 8, 084107 p.

12. Ewing R.C., Weber W.J., Lian J. (2004). Nuclear waste disposal – pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides. *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11, pp. 5949–5971.

13. Kaszewski J., Olszewski J., Rosowska J., et al. (2019). HfO₂:Eu nanoparticles excited by X-rays and UV-visible radiation used in biological imaging. *J. Rare Earths*, vol. 37, no. 11, pp. 1176–1182.
14. Shevchenko A.V., Lopato L.M., Zaitseva Z.A. (1984). Interaction of HfO₂ with oxides of lanthanum, praseodymium and neodymium at high temperatures. *Neorganicheskie Materialy*, vol. 20, no. 9, pp. 1530–1534.
15. Andrievskaya E.R. (2010). Phase Equilibriums in Systems of Hafnia, Zirconia, and Ytria with REE Oxides. *Kyiv: Naukova Dumka*, 470 p.
16. Tishchenko Ya.S. (2008). Phase diagram of the Al₂O₃–HfO₂–La₂O₃ system. Isothermal section at 1250 °C. *Sovremennyye Problemy Fizicheskogo Materialovedeniya*, vol. 17, pp. 30–39.
17. Duran P. (1975). Phase relationships in the systems HfO₂–La₂O₃ and HfO₂–Nd₂O₃. *Ceram. Int.*, vol. 1, pp. 10–13.
18. Glushkova V.B., Sozonova L.V., Ganits F. (1978). Investigation of the Nd₂O₃–HfO₂ system. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorganicheskie Materialy*, vol. 14, no. 1, pp. 10.
19. Coutures J., Sibieude F., Foex M. (1976). High-temperature study of systems formed by lanthanum sesquioxide with lanthanide sesquioxides. II. Influence of quenching on the nature of phases obtained at room temperature. *J. Solid State Chem.*, vol. 17, no. 4, pp. 377–384.
20. Coutures J., Rouanet A., Verges R., et al. (1976). High-temperature study of systems formed by lanthanum sesquioxide and lanthanide sesquioxides. I. Phase diagrams (1400 °C < T < T liquid). *J. Solid State Chem.*, vol. 17, no. 1–2, pp. 172–182.
21. Korniienko O.A., Yurchenko Y.V., Olifan O.I., Samelyuk A.V., Zamula M.V. (2023). Isothermal section of the ZrO₂–HfO₂–Nd₂O₃ ternary phase diagram at 1100 °C. *Hybrid Adv.*, vol. 4, 100085 p.
22. Andrievskaya E.R., Gerasimiyuk G.I., Kornienko O.A., Samelyuk A.V., Lopato L.M., Red'ko V.P. (2006). Phase equilibria in the HfO₂–ZrO₂–CeO₂ system at 1500 °C. *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 45, no. 9–10, pp. 448–456.
23. Korniienko O., Yurchenko Y., Olifan O., Sameliyk A., Zamula M.V., Pavlenko O. (2024). Phase relation studies in the ZrO₂–HfO₂–La₂O₃ system at 1500 and 1250 °C. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.*, 100144.
24. Frolov A.A., Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., et al. (2007). Specifics of crystallization of highly refractory alloys based on zirconium, yttrium, and erbium oxides. *Refract. Ind. Ceram.*, vol. 48, pp. 185–188.
25. Kornienko O.A., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Y.M. (2021). Structure of isothermal sections of the state of the system ZrO₂–La₂O₃–Eu₂O₃ at temperatures 1500 and 1250 °C. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 3, pp. 2145–2156.
26. Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Y.M. (2021). Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium. *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 41, no. 6, pp. 3603–3613.
27. Kornienko O.A., Bykov A.I., Andrievskaya E.R. (2020). Phase equilibria in the ZrO₂–La₂O₃–Sm₂O₃ system at 1100 °C. *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 59, no. 3–4, pp. 224–231.

28. Stopyra M., Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O. (2019). Phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system: Experimental studies and phase modeling. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 102, no. 12, pp. 7628–7644.

29. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov A.I., Sameliuk A.V. (2020). Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1600 °C. *Powder Metall. Met. Ceram.*, vol. 58, no. 11–12, pp. 714–724.

30. Kornienko O., Bykov O., Sameliuk A., Andrievskaya O. (2021). Isothermal section structure of the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *Ukr. Chem. J.*, vol. 87, no. 1, pp. 23–40.