



КОРНІЄНКО

Оксана Анатоліївна —

доктор хімічних наук, завідувач
відділу функціональної кераміки
на основі рідкісних земель
Інституту проблем
матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН
України

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ НОВИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

**Стенограма доповіді на засіданні
Президії НАН України 4 червня 2025 року**

У доповіді наведено актуальні результати фундаментальних досліджень, проведених науковцями Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, з вивчення фазових рівноваг у багатокомпонентних оксидних системах рідкісноземельних елементів та створення нових матеріалів на їх основі. Актуальність цих робіт зумовлена перспективністю застосування таких матеріалів у фотоніці, оптоелектроніці, сонячній енергетиці, медицині тощо.

Шановний Анатолію Глібовичу!

Шановні члени Президії!

Сьогодні у світі зростає потреба в передових технологіях як головній рушійній силі економіки, а також в екологічно чистих джерелах енергії. Ці тенденції зумовлюють підвищений попит на рідкісноземельні елементи (РЗЕ) і сприяють швидкому розширенню цього ринку. Так, експерти оцінюють обсяг ринку РЗЕ в 2023 р. у \$18 млрд та очікують його збільшення до \$45 млрд до 2031 р.

На території України є родовища РЗЕ, але більшість із них розвідано не повністю. Це, наприклад, Новополтавське рідкіснометалево-апатитове родовище (Запорізька обл.), прогнозні ресурси якого становлять 0,5 тис. т РЗЕ; Петрово-Гнупівське родовище флюориту та РЗЕ (Донецька обл.); родовище ітрію, РЗЕ і цирконію поблизу с. Перга (Житомирська обл.), прогнозні ресурси якого до глибини 300 м оцінюють у 143 тис. т неодиму та 299 тис. т інших рідкісноземельних металів; родовище Балка Корабельна біля м. Первомайськ (Миколаївська обл.) та ін. До категорії дуже великих рідкісноземельних родовищ належить маловивчене Азовське родовище, перспективні запаси якого, за попередніми даними, становлять понад 500 тис. т оксидів цирконію, ітрію, лантану, церію, самарію, європію, тербію, ітербію, лютецію.

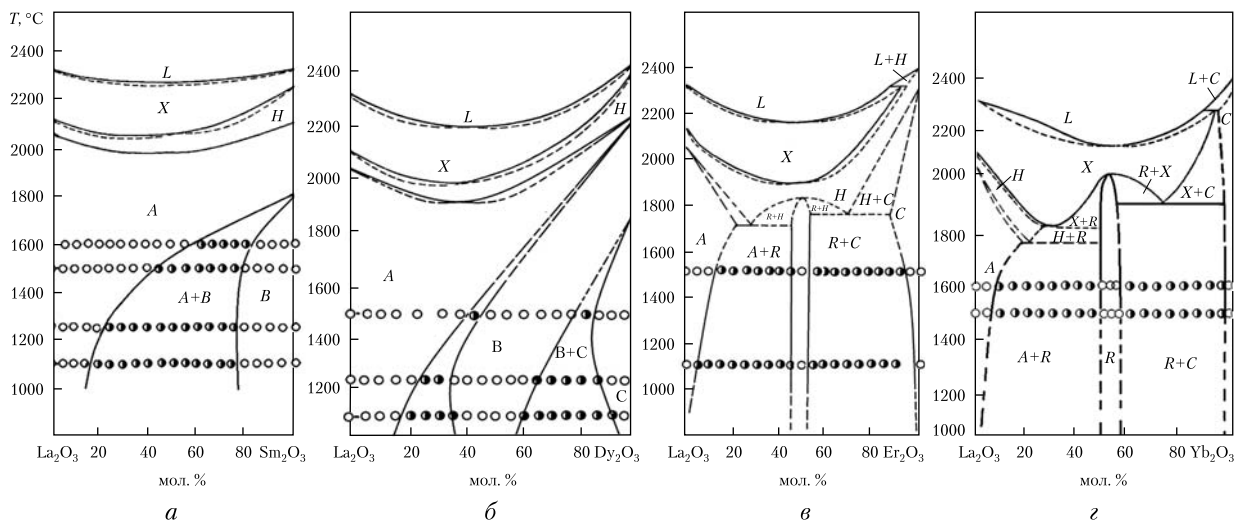


Рис. 1. Діаграми стану подвійних систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$: а — $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ [2]; б — $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ [3]; в — $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ [4]; з — $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ [5]

Отже, Україна потенційно може повністю забезпечити потреби власної промисловості, оборонно-промислового комплексу та розвитку нових технологій відновлюваної енергетики в рідкісних і рідкісноземельних металах, а також стати помітним гравцем на світовому ринку РЗЕ.

Рідкісноземельні елементи стали незамінними в сучасних технологіях. Вони є ключовими компонентами пристроїв, які ми використовуємо щодня, — від смартфонів і світлодіодних ліхтарів до вітрових турбін та електромобілів. На сьогодні немає ефективних замінників РЗЕ, що зумовлює їхню критичну важливість для технологічного прогресу та розвитку відновлюваної енергетики. Наприклад, неодим необхідний для виробництва магнітів, які використовують в електромоторах, жорстких дисках, мікрофонах, навушниках, МРТ-апаратах тощо, а європій і тербій є важливими компонентами люмінофорів, без яких неможливе виробництво світлодіодів та дисплеїв. Лантан входить до складу каталітичних нейтралізаторів, які зменшують шкідливі викиди різних видів транспортних засобів.

Свого часу Іван Микитович Францевич сформулював концепцію матеріалознавства як «створення матеріалів із наперед заданими

властивостями». І ми, керуючись у своїх дослідженнях цією парадигмою, об'єднали у відділі функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України кілька фундаментальних наукових напрямів, які, на нашу думку, є ключовими для розроблення нових матеріалів. Дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних оксидних системах дає нам змогу встановлювати концентраційні й температурні інтервали існування впорядкованих фаз, визначати оптимальні склади для створення оптично прозорої кераміки, матеріалів біомедичного призначення, фотокаталізаторів тощо.

За час існування нашого відділу було досліджено діаграми стану 21 подвійної та 35 потрійних систем на основі оксидів цирконію, гафнію, церію та рідкісноземельних металів [1—9]. За результатами дослідження фазових рівноваг у подвійних системах на основі оксидів лантану та лантанодів встановлено, що в таких системах утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів, а саме: гексагональної А-модифікації оксиду лантану, кубічної С-модифікації оксидів РЗЕ, високотемпературної гексагональної Н-модифікації, високотемпературної Х-модифікації оксидів РЗЕ.

Для систем, які належать до ітрієвої підгрупи, характерним є утворення впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту LaLnO_3 . З отриманих діаграм стану встановлено, що область гомогенності кубічних твердих розчинів С-типу, а також упорядкованої фази зі структурою типу перовскіту LaLnO_3 існує в досить широкому температурному інтервалі, що свідчить про стабільність цих матеріалів у процесі їх виготовлення та експлуатації (рис. 1) [2–5].

Системи на основі зазначених структур вважають перспективними для створення ізо-тропних та анізотропних оптично прозорих матеріалів. При цьому матеріали на основі кубічних твердих розчинів С-типу досліджують уже досить давно, тоді як відомостей про анізотропні лазерні матриці поки що дуже мало.

Сфера застосування матеріалів, отриманих на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту LaLuO_3 , визначається їхньою високою оптичною прозорістю у широкому діапазоні довжин хвиль, радіаційною стійкістю, високою теплопровідністю, а також хорошими термомеханічними властивостями, хімічною стійкістю й термічною стабільністю. Відомо, що впорядкована фаза зі структурою типу перовскіту LaLuO_3 стабільна до температури 2120°C , а досить широкий температурний інтервал її існування зумовлює перспективність таких матеріалів з технологічної точки зору.

Оскільки матриця зазначеного матеріалу зі структурою типу перовскіту LaLnO_3 містить іони лантану та лютецію, які не характеризуються люмінесцентними властивостями, для досягнення бажаних характеристик необхідне додаткове легування іонами РЗЕ. Загальна формула впорядкованої структури типу перовскіту має вигляд ABO_3 . При легуванні впорядкованої фази структури LaLuO_3 оксидами РЗЕ заміщення може відбуватися в позиції А або в позиції В. З літературних даних [10] відомо, що іони Ln^{3+} можуть займати як позицію А, так і В, на відміну від Pm^{3+} та Gd^{3+} , які розташовуються лише в позиції В.

Для визначення доцільності допущення в позиції А або В ми дослідили діаграми стану потрійних систем на основі оксидів лантану,

лютецію та оксидів РЗЕ. Встановлено, що в зазначених системах утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту LaLnO_3 , що існують до температури 1820°C для системи, яка містить оксид ербію, і вище 2000°C — для системи з оксидом ітербію. Отже, з використанням даних щодо фазових рівноваг у потрійних системах на основі оксидів лантану, лютецію, ербію та ітербію встановлено, що допущення зазначеної матриці доцільно проводити в позиції В.

Монокристали на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту LaLuO_3 вперше було запропоновано як сцинтиляційний матеріал ще на початку 2000-х років. Однак ці монокристали, вирощені за методом Чохральського, мали низку недоліків, таких як тріщини, нерівномірність розподілу легувальної домішки по довжині кристала, обмежена кількість легувальної домішки при утворенні кристала, що гальмувало подальший розвиток цих матеріалів. Тому останніми роками науковці спрямували свої зусилля на отримання полікристалічного керамічного матеріалу на основі зазначеної матриці, що уможливило рівномірний розподіл допущальної домішки.

Як уже зазначалося вище, при легуванні рідкісноземельними елементами впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту заміщення можливе в позиціях А або В. Наукова група дослідників з Японії, яку очолював Казушиге Уеда (Kazushige Ueda), встановила, що при легуванні LaLuO_3 іонами Eu^{3+} та Tb^{3+} матеріали проявляють різні люмінесцентні властивості залежно від того, в якій саме позиції (А чи В) розміщуються іони допantu [11]. Це дає змогу отримувати матеріали з потрібними характеристиками.

Створення оптично прозорої кераміки є доволі складним технологічним процесом. Для отримання бажаних характеристик необхідно відпрацювати різні його етапи та контролювати фактори впливу: методологію синтезу, способи спікання, морфологію порошку, розміщення іонів допantu, утворення дефектів кристалічної ґратки тощо.

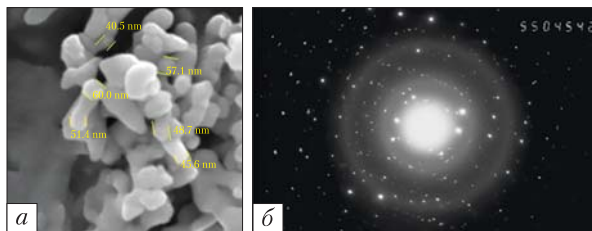


Рис. 2. Мікроструктура (а) та дифракція частинок нанопорошку (б) упорядкованої фази зі структурою типу перовскіту $\text{LaLuO}_3:\text{Yb}^{3+}$

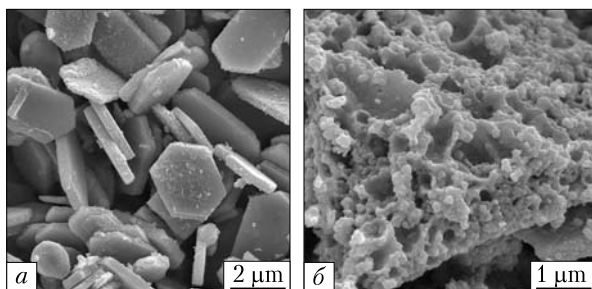


Рис. 3. Мікроструктури нанопорошків: а — $\text{La}_2\text{O}_3\&\text{Ag}$ (4 мас. %); б — $\text{CeO}_2\&\text{Ag}$ (4 мас. %)

Важливим етапом є відпрацювання технології створення нанопорошків на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту. Як свідчать літературні дані [12], для впорядкування структури LaLuO_3 за температур 700 і 800 °С потрібно 4 доби. Ми розробили методологію синтезу таких нанопорошків і показали, що утворення фази зі структурою типу перовскіту починається за температури 750 °С (як для легovanого, так і для нелегованого матеріалу) без використання ізотермічної витримки. А підвищення температури до 770 °С приводить до повної кристалізації цієї фази. Водночас застосування ізотермічної витримки дозволяє знизити температуру кристалізації впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту до 675 °С. У результаті було отримано монокристалічний нанопорошок з розмірами частинок від 40 до 60 нм (рис. 2).

У співпраці з колегами з Естонії ми дослідили люмінесцентні властивості матеріалів на основі впорядкованої фази зі структурою

типу перовскіту і встановили, що вони мають два піки люмінесценції. Крім добре відомого спектра випромінювання в ІЧ-ділянці (920—1100 нм) від іонів Yb^{3+} , було виявлено широке випромінювання за довжини хвилі 404 нм, що відповідає блакитному спектру. Зважаючи на те, що спостерігається пряма залежність між концентрацією легувальної домішки та інтенсивністю люмінесценції, ми зараз продовжуємо ці дослідження, намагаючись встановити максимально ефективну кількість домішки Yb^{3+} [13].

З отриманого нанопорошку методом шлікерного лиття було виготовлено зразок і проведено його термообробку. В результаті спікання ми одержали однофазний зразок. Проведені мікроструктурні дослідження засвідчили, що за вибраного режиму термообробки істотного збільшення розміру зерна не відбувається. З використанням методу ІЧ-спектроскопії було показано, що максимальне значення пропускання зразка $\text{LaLuO}_3:\text{Yb}^{3+}$ становить ~66 % в інтервалі довжин хвиль 6,5—7,5 мкм. Недостатня прозорість отриманого зразка пов'язана зі зростанням розмірів зерна під час спікання, а також з утворенням незначної кількості пор.

Для усунення цього недоліку в подальших дослідженнях з метою отримання анізотропної прозорої кераміки ми плануємо застосувати новітні методики спікання, які дають змогу отримувати дрібнозернистий матеріал. До таких методик належать іскро-плазмове спікання, орієнтація в магнітному полі, а також холодне спікання (cold sintering).

Іншим цікавим напрямом застосування зазначених матеріалів є створення матеріалів для сонячних елементів з підвищеним ККД. Останнім часом у всьому світі активно впроваджують новітні технології відновлюваної енергетики. На нашу думку, матеріали на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскіту LaLuO_3 , легovanі оксидами РЗЕ, можуть значно підвищити здатність фотоелектричних елементів накопичувати енергію, оскільки вони розширюють корисний діапазон сонячного спектра до фотонів ближнього ІЧ-випромінювання в одноперехідних сонячних елементах [14]. Іон

ітербію, який відіграє роль сенсibilізатора, сприяє збудженню іонів ербію й тулію, внаслідок чого відбувається розширення корисного діапазону сонячного спектра.

Крім того, ми розробили методологію синтезу нанопорошків на основі діоксидів титану і церію, легованих благородними металами й оксидами РЗЕ, і встановили, що при допуванні діоксиду титану паладієм та оксидом самарію відбувається значне збільшення швидкості утворення водню порівняно з матеріалами на основі діоксиду титану, допованого паладієм та церієм. Це пов'язано з тим, що додавання оксиду самарію приводить до зменшення ширини забороненої зони і, як наслідок, до розширення спектра поглинання сонячного випромінювання.

Ще один цікавий напрям досліджень у нашому відділі — це матеріали біомедичного призначення на основі РЗЕ.

Наявність великої кількості вірусних інфекцій, які завдають значної шкоди здоров'ю населення, зумовлює необхідність створення ефективних фотокаталізаторів очищення повітря в місцях великого скупчення людей. Ми розробили методологію синтезу нанопорошків на основі діоксиду церію та оксиду лантану, легованих сріблом, які можуть стати ефективними замінниками діоксиду титану і підвищити ефективність пристроїв для очищення повітря (рис. 3). Ці дослідження ми проводимо в тісній співпраці з Інститутом мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України.

Усі отримані нами результати проходять апробацію на міжнародних наукових конфе-

ренціях і публікуються у високорейтингових журналах [1—9, 13, 15]. Останнім часом середня кількість публікацій на одного співробітника нашого відділу становить близько 4.

Отже, в процесі розроблення нових матеріалів важливим аспектом є тісна співпраця вчених з різних галузей науки: фізики, фізичної хімії, матеріалознавства, функціональної кераміки, нанотехнологій тощо. Крім того, розвиток розглянутих у цій доповіді наукових напрямів та наукомістких технологій, таких як синтез наночастинок, їх осадження в магнітному полі, холодне та іскро-плазмове спікання, дасть змогу залучати до науково-дослідної роботи молодих науковців.

З огляду на зростаючу потребу в передових технологіях, які залежать від рідкісноземельних елементів, а також зважаючи на наявність родовищ РЗЕ на території України, дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах на основі рідкісноземельних оксидів та створення нових матеріалів на їх основі є актуальним і доцільним. Розроблення і впровадження нових матеріалів дасть змогу створювати додаткові робочі місця й залучати інвестиції партнерів, зацікавлених у розвитку матеріалів на основі РЗЕ. Створення в Україні нових матеріалів на основі оксидів РЗЕ сприятиме розвитку інноваційних технологій та підвищенню конкурентоспроможності нашої країни на світовому ринку.

Дякую за увагу!

За матеріалами засідання
підготувала О.О. Мележик

REFERENCES

[СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ]

1. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov O.I., Sameliuk A.V., Bohatyriova Z.D. Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500—600 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. **39**(9): 2930—2935. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.021>
2. Kornienko O.A. Interaction of lanthanum and samarium oxides at temperature 1250 °C. *Ukrainian Chemistry Journal*. 2018. **84**(3): 28—33 [in Ukrainian].
[Корнієнко О.А. Взаємодія оксидів лантану та самарію при температурі 1250 °C. *Український хімічний журнал*. 2018. Т. 84, № 3. С. 28—33.]
3. Kornienko O.A., Yushkevych S.V., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Yu.M., Zamula M.V. Phase equilibrium in binary $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ and ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. **42**(13): 5820—5830. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.045>

4. Kornienko O.A., Chudinovych O.V., Bykov A.I., Samelyuk A.V., Andrievskaya E.R. Phase equilibria in the La_2O_3 – Er_2O_3 system in the temperature range 1100–1500 °C. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2019. **58**(1-2): 89–98. <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00051-6>
5. Kornienko O., Yushkevych S., Bykov O., Samelyuk A., Bataiev Y. Phase equilibrium in the ternary CeO_2 – La_2O_3 – Yb_2O_3 system at 1500 °C. *Solid State Phenomena*. 2022. **331**: 159–172. <https://doi.org/10.4028/p-4000g3>
6. Yurchenko Yu.V., Kornienko O.A., Olifan O.I., Sameliuk A.V., Yushkevych S.V., Zamula M.V. Experimental study of isothermal sections of the ZrO_2 – HfO_2 – Eu_2O_3 ternary diagram at 1500 °C and 1700 °C. *Calphad*. 2024. **86**: 102721. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2024.102721>
7. Yurchenko Yu.V., Kornienko O.A., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Yushkevych S.V., Zamula M.V. Phase equilibria in the ZrO_2 – HfO_2 – Nd_2O_3 system at 1500 °C and 1700 °C. *Open Ceramics*. 2023. **15**: 100421. <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2023.100421>
8. Kornienko O.A., Yushkevych S.V., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Yu.M., Zamula M.V. Phase relation studies in the CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 system at temperature of 1500 °C. *Materials Today Communications*. 2023. **35**: 105789. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105789>
9. Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Samelyuk A.V., Bataiev Yu.M. Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium. *Journal of the European Ceramic Society*. 2021. **41**(6): 3603–3613. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.004>
10. Liu H., Cheng J., Dong H., Feng J., Pang B., Tian Z., Ma S., Xia F., Zhang C., Dong L. Screening stable and metastable ABO_3 perovskites using machine learning and the materials project. *Computational Materials Science*. 2020. **177**: 109614. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109614>
11. Ueda K., Tanaka S., Yoshino T., Shimizu Yu., Honma T. Site-Selective Doping and Site-Sensitive Photoluminescence of Eu^{3+} and Tb^{3+} in Perovskite-Type LaLuO_3 . *Inorganic Chemistry*. 2019. **58**(16): 10890–10897. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01273>
12. Artini C., Costa G.A., Carnasciali M.M., Masini R. Stability field and structural properties of intra-rare earth perovskites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. **494**(1-2): 336–339. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.030>
13. Yurchenko Yu., Shyrovkov O., Kornienko O., Laguta V., Remes Z., Zazubovich S., Ragulya A., Lobunets T. X-ray diffraction, luminescence and electron paramagnetic resonance study of $\text{LaLuO}_3\text{:Yb}^{3+}$ nanopowders. *Ceramics International*. 2024. **50**(24): 55008–55016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.347>
14. Ghazy A., Safdar M., Lastusaari M., Savin H., Karppinen M. Advances in upconversion enhanced solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2021. **230**: 111234. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111234>
15. Lavrynenko O.M., Zahoranyi M.M., Vember V.V., Pavlenko O.Y., Lobunets T.F., Kolomys O.F., Povnitsa O.Y., Artiukh L.O., Naumenko K.S., Zahorodnia S.D., Garmasheva I.L. Nanocomposites based on cerium, lanthanum, and titanium oxides doped with silver for biomedical application. *Condens. Matter*. 2022. **7**(3): 45. <https://doi.org/10.3390/condmat7030045>

Oksana A. Kornienko

I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9195-9062>

PHYSICOCHEMICAL FOUNDATIONS OF THE CREATION OF NEW FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON RARE EARTH OXIDES

Transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, June 4, 2025

The report presents the current results of fundamental research conducted by scientists of the I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine on the study of phase equilibria in multicomponent oxide systems of rare-earth elements and the creation of new materials based on them. The relevance of these works is due to the promising application of such materials in photonics, optoelectronics, solar energy, medicine, etc.

Cite this article: Kornienko O.A. Physicochemical foundations of the creation of new functional materials based on rare earth oxides (transcript of scientific report at the meeting of the Presidium of NAS of Ukraine, June 4, 2025). *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2025. (8): 53–58. <https://doi.org/10.15407/visn2025.08.053>