

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2+544.344.015.032.1.032.4

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СЛОЖНЫХ АЛЮМИНАТОВ  
В СИСТЕМЕ  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$

© 2023 г. В. Ф. Попова<sup>a</sup>, Е. А. Тугова<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194071 Россия

\*e-mail: katugova@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 14.03.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 09.06.2023 г.

В системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  выше 1515°C установлена область формирования непрерывного ряда твердых растворов двухслойных алюминатов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , относящихся к фазам Руддлсдена—Поппера. Сложные алюминаты  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Представлена схема фазовых трансформаций системы  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  с неограниченной взаимной растворимостью компонентов при высоких температурах и с областью распада ниже критической температуры  $T_{\text{кр}} = 1515^\circ\text{C}$ .

**Ключевые слова:** фазы Руддлсдена—Поппера, сложные алюминаты  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , термическая устойчивость

DOI: 10.31857/S0044457X23600391, EDN: LSYUK

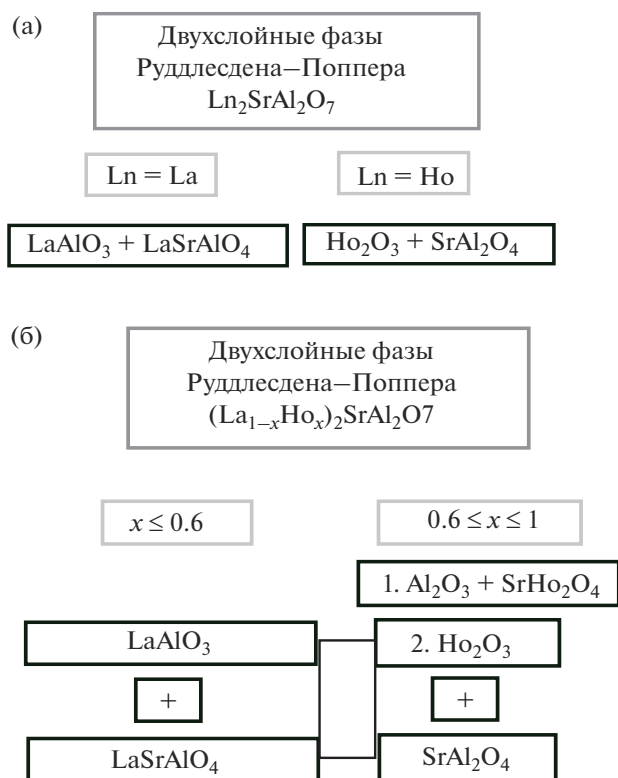
ВВЕДЕНИЕ

С развитием новых направлений в различных областях науки и техники значительно вырос интерес к материалам, устойчивым к действию высоких температур и агрессивных сред. К числу перспективных материалов для создания высокотемпературной керамики, обладающих ценными физическими свойствами (электрическими, магнитными и т.д.), относятся сложные алюминаты  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{PЗЭ}$ ) и твердые растворы на их основе [1–12]. Оксиды  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ), являющиеся крайними соединениями частного разреза  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , кристаллизуются в структурном типе  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (пр. гр.  $I4/mmm$ ) и относятся к слоистым перовскитоподобным фазам Руддлсдена—Поппера [13–15]. Сложности, возникающие при использовании указанных соединений в широкой области температур и при других внешних воздействиях, в первую очередь могут быть связаны с возможностью их распада, потерей структурной устойчивости. Анализ работ [7, 16–19], посвященных исследованию рассматриваемых сложных оксидов и твердых растворов на их основе, показал ограниченность данных о процессах их образования и устойчивости.

На рис. 1а приведена обобщенная схема процессов образования сложных алюминатов  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , иллюстрирующая различный механизм формирования рассматриваемых оксидов [14,

19–21]. Анализ фазовых равновесий в частных разрезах  $\text{LaAlO}_3\text{—LaSrAlO}_4$  [20] и  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{—Ho}_2\text{O}_3$  [21] показал, что различие в механизмах образования тройных соединений  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ , определяется устойчивостью фазы  $\text{LnAlO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ho}$ ) со структурой перовскита. Ортоалюминат лантана  $\text{LaAlO}_3$  устойчив до температуры конгруэнтного плавления. Согласно [19, 21–23], алюминат гольмия  $\text{HoAlO}_3$  разлагается в твердой фазе начиная с 1200°C. Вследствие этого крайние члены системы  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  имеют различный характер формирования (рис. 1а). Согласно данным работы [19], при формировании твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  важным является близость состава твердого раствора к составу индивидуальных соединений  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  или  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , которые, в свою очередь, формируются многостадийно по разным механизмам с последующим изовалентным замещением ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Ho}^{3+}$  в этих соединениях (рис. 1б).

Целью настоящего исследования является определение термической устойчивости сложных алюминатов в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  в интервале температур 1100–1900°C. Выбор данной системы определяется особенностями механизма образования и плавления крайних соединений рассматриваемой системы.



**Рис. 1.** Общая схема лимитирующих реакций формирования алюмосодержащих двухслойных фаз Руддлсдена–Поппера (а) и твердых растворов на их основе (б) при твердофазном синтезе, построенная по данным работ [14, 19–21].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез сложных перовскитоподобных соединений  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  во всем концентрационном интервале составов проводили методом твердофазных химических реакций. Для приготовления исходных смесей системы  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  использовали следующие реактивы: оксиды  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  марки “сст” с содержанием основного компонента 99.99%,  $\text{SrCO}_3$  квалификации “ос. ч. 7-2” и

тонкодисперсный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Johnson Matthey, 99.99%, 1–15 мкм). Исходные компоненты, взятые из расчета на составы в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  через 10 мол. %, гомогенизировали путем механического перемешивания в дистиллированной воде, высушивали и прессовали в таблетки под давлением 500 МПа. Термообработку полученных образцов в интервале температур 1100–1900°C проводили на воздухе в печи с платинородиевым нагревателем и в атмосфере аргона в вакуумной микропечи Галахова [24].

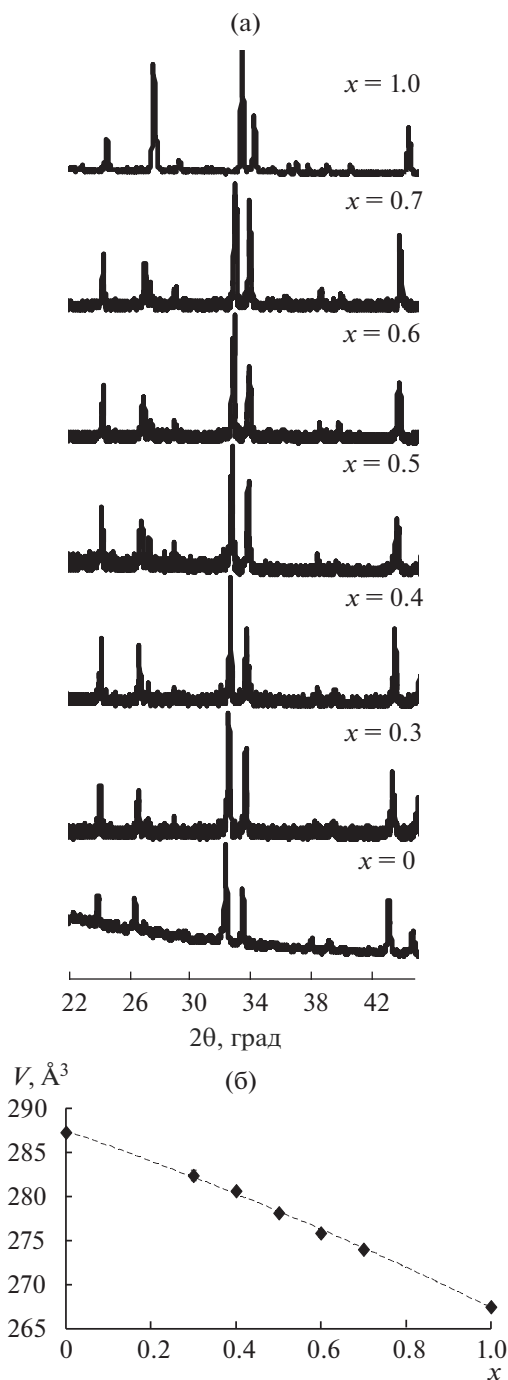
Фазовый состав и последовательность фазовых превращений образцов системы  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку рентгеновских дифрактограмм выполняли на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). Идентификацию фаз и расчет параметров элементарной ячейки проводили с использованием комплекса PDWin 4.0 и базы порошковых дифракционных данных PDF2. Равновесие в системе считали достигнутым, когда рентгеновские дифрактограммы последовательно нагретых образцов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  не показывали никаких изменений.

Температуры плавления образцов системы  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  определяли методом визуально-термического анализа на высокотемпературном микроскопе с иридиевым держателем образца [25]. Исследования проводили на воздухе ( $p_{\text{O}_2} = 0.21$  атм). Температуру появления жидкой фазы определяли по началу взаимного смещения частиц порошкообразного образца в соответствии с методикой, описанной в работах [25, 26].

Плотность  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  определяли пикнометрическим методом при температуре 25°C с точностью 0.02 г/см<sup>3</sup>. Рентгеновскую плотность  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  рассчитывали из полученных параметров элементарных ячеек синтезированных фаз (табл. 1).

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек и данные рентгеновской ( $d_x$ ) и пикнометрической ( $d_n$ ) плотности фаз системы  $(1-x)\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $x\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$

| Фаза                                                        | Параметры элементарной ячейки, Å |              | Плотность, г/см <sup>3</sup> |                   |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------|------------------------------|-------------------|
|                                                             | $a \pm 0.001$                    | $c \pm 0.01$ | $d_x$                        | $d_n$             |
| $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$                        | 3.771                            | 20.20        | 6.14                         | 6.10 (6.127 [20]) |
| $(\text{La}_{0.7}\text{Ho}_{0.3})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.755                            | 20.03        | 6.44                         | —                 |
| $(\text{La}_{0.6}\text{Ho}_{0.4})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.746                            | 19.99        | 6.53                         | —                 |
| $(\text{La}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.736                            | 19.92        | 6.66                         | —                 |
| $(\text{La}_{0.4}\text{Ho}_{0.6})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.725                            | 19.82        | 6.79                         | —                 |
| $(\text{La}_{0.3}\text{Ho}_{0.7})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ | 3.725                            | 19.75        | 6.89                         | —                 |
| $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$                        | 3.709                            | 19.45        | 7.24                         | 7.04              |



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы алюминатов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (а), изменение объема элементарной ячейки  $V$  с увеличением содержания гольмия в твердом растворе  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (б). Все приведенные на рис. 2а рентгеновские рефлексы соответствуют дифракционным максимумам однофазных продуктов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термообработка образцов системы  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ — $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , состоящей из смеси оксидов и карбона-

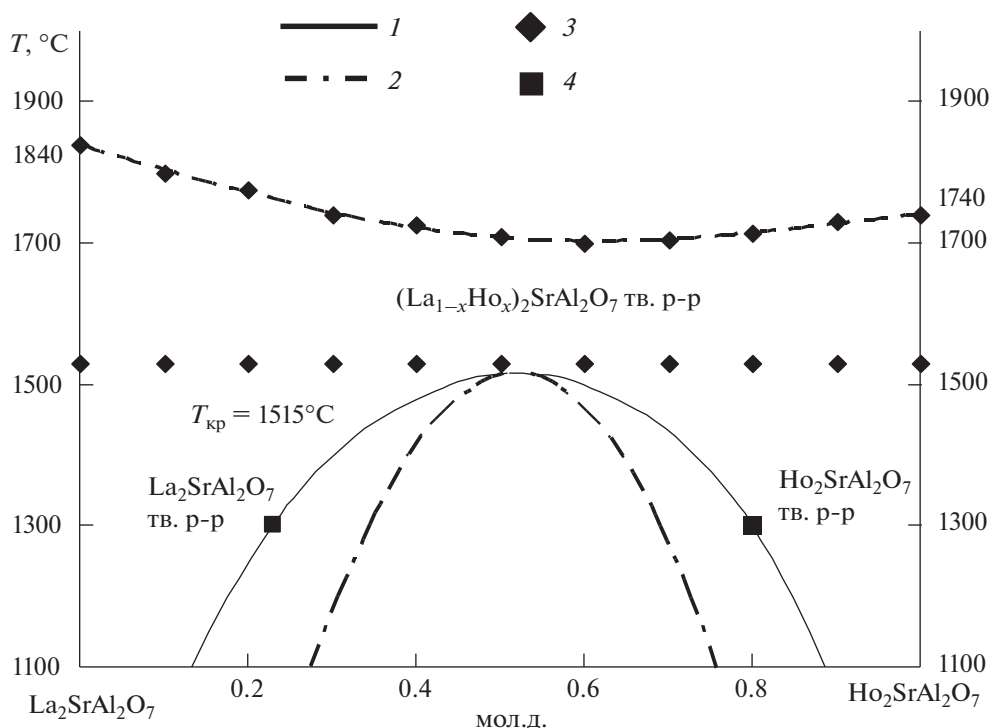
та стронция в соотношениях, отвечающих стехиометрии фаз состава  $(1-x)\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ — $x\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  ( $0 < x < 1$ ), при температурах до  $1500^\circ\text{C}$  даже в случае продолжительной изотермической выдержки, как показали результаты рентгенодифракционного исследования, не привела к получению целевого однофазного продукта. Формирование плотноспеченных однофазных образцов состава  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  фиксировали при термической обработке при  $1530^\circ\text{C}$  в течение 30 ч (рис. 2а). Идентичность рассматриваемых рентгеновских дифрактограмм и сдвиг рефлексов в сторону больших углов при увеличении концентрации алюмината гольмия указывают на образование непрерывного ряда твердых растворов в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ — $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . Все максимумы соответствуют рефлексам структурного типа  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ , в котором кристаллизуются сложные алюминаты  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . Аддитивный характер изменения параметров элементарной ячейки и значений плотности  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  с увеличением  $x$  подтверждает выполнение закона Ретгерса и формирование однофазных твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (табл. 1, рис. 2б).

Для расчетного определения пределов смешимости в субсолидусной области системы  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ — $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  при температурах ниже  $1530^\circ\text{C}$  была рассмотрена зависимость поведения энергии Гиббса  $G^M$ -фазы переменного состава от соотношения компонентов при температурах  $1100$ — $1530^\circ\text{C}$ . На основании экспериментальных данных по пределам растворимости оксидов в системе  $(1-x)\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ — $x\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  при  $1300^\circ\text{C}$  ( $x_1 = 0.23$ ,  $x_2 = 0.8$  [19]) были определены параметры  $Q_1$  и  $Q_2$  субрегулярной модели:

$$\begin{aligned}
 G^M &= x(1-x)^2Q_1 + x^2(1-x)Q_2 + \\
 &+ RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x), \\
 \frac{\partial G^M}{\partial x} &= (1-4x+3x^2)Q_1 + (2x-3x^2)Q_2 + \\
 &+ RT(\ln x - \ln(1-x)), \quad \left. \frac{\partial G^M}{\partial x} \right|_{x=x_1} = \left. \frac{\partial G^M}{\partial x} \right|_{x=x_2}, \\
 \left. \frac{\partial G^M}{\partial x} \right|_{x=x_1} &= \frac{G^M(x_2) - G^M(x_1)}{x_2 - x_1}.
 \end{aligned}$$

После этого решали прямую задачу термодинамики фазовых равновесий [27–30] для расчетного построения кривых бинодального и спинодального расслаивания твердых растворов субсолидусной области схемы фазовых превращений в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ — $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (рис. 3).

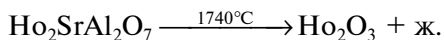
Дальнейшее исследование термической устойчивости сложных алюминатов в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ — $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  состояло в определении температуры солидуса для твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ .



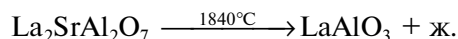
**Рис. 3.** Схема фазовых трансформаций в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . Рассчитанные кривые бинодального (1) и спинодального (2) распада твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , 3 – экспериментальные данные, 4 – данные, по которым осуществлялась настройка модели [19].

В результате термического анализа определена линия солидуса (рис. 3).

Вид высокотемпературной части схемы фазовых трансформаций в разрезе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  системы  $\text{LaO}_{1.5}$ – $\text{SrO}$ – $\text{AlO}_{1.5}$ – $\text{HoO}_{1.5}$  определяется инконгруэнтным характером плавления оксидов  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . Согласно [21], соединение  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  плавится инконгруэнтно:



Сложный оксид  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , по данным работы [20], плавится по перитектической реакции:



Описанные выше особенности плавления определяют вид высокотемпературной части схемы фазовых трансформаций в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ – $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ : переход в политермическое сечение четырехкомпонентной системы  $\text{LaAlO}_3$ – $\text{LaSrAlO}_4$ – $\text{Ho}_2\text{O}_3$ – $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и усложнение состава продуктов кристаллизации из области сосуществования жидких и твердых фаз (табл. 2).

Таким образом, по данным термодинамического моделирования бинодального и спинодального

**Таблица 2.** Температуры и характер плавления образующихся при разложении фаз в системах  $\text{HoO}_{1.5}$ – $\text{SrO}$ – $\text{AlO}_{1.5}$  и  $\text{LaO}_{1.5}$ – $\text{SrO}$ – $\text{AlO}_{1.5}$

| Соединение                                       | Характер и температура плавления, °C |           | Соединение                                       | Характер и температура плавления, °C |                 |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|
| LaO <sub>1.5</sub> —SrO—AlO <sub>1.5</sub>       |                                      |           | HoO <sub>1.5</sub> —SrO—AlO <sub>1.5</sub>       |                                      |                 |
| LaSrAlO <sub>4</sub>                             | Конгруэнтный                         | 1720 [20] | HoSrAlO <sub>4</sub> [31]                        | —                                    |                 |
| La <sub>2</sub> SrAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Инконгруэнтный                       | 1840 [20] | Ho <sub>2</sub> SrAl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | Инконгруэнтный                       | 1740 [21]       |
| LaAlO <sub>3</sub>                               | Конгруэнтный                         | 2100 [20] | HoAlO <sub>3</sub>                               | Конгруэнтный                         | 1980 [23]       |
|                                                  |                                      |           | SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                 |                                      | 1790, 2015 [21] |
|                                                  |                                      |           | Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   |                                      | 2382 [21]       |

распада твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  методами отжига и закалки с последующими рентгенофазовым и визуально-политермическим анализами определения температур плавления полученных алюминатов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  была построена схема фазовых трансформаций в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , представленная на рис. 3. Вид схемы фазовых трансформаций в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  определяется характером фазовых превращений и устойчивостью фаз, образующихся в системах  $\text{HoO}_{1.5}\text{—SrO—AlO}_{1.5}$  и  $\text{LaO}_{1.5}\text{—SrO—AlO}_{1.5}$  в широком интервале температур. В подсолидусной части системы  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  расположено поле непрерывного ряда твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , подтвержденное рентгенодифракционным исследованием. Ниже рассчитанной критической температуры  $T_{\text{кр}}$  находится область распада твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . Нижняя кривая высокотемпературной части схемы фазовых трансформаций в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  соответствует линии солидуса, определенной с помощью высокотемпературного микроскопа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия твердофазного синтеза однофазного твердого раствора  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . На основании экспериментальных данных по пределам растворимости оксидов в системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{—Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  по субрегулярной модели определены кривые бинодального и спинодального расслаивания твердых растворов субсолидусной области. Показано, что критическая точка расположена ниже экспериментально определенной области существования однофазного твердого раствора  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ . Экспериментально определена линия солидуса.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем В.В. Гусарову. Авторы благодарны О.Н. Карпову за участие в обсуждении полученных результатов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0008).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Luan X., Zhou H., Zhang H. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 5494. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.067>
2. Liu B., Liu X.Q., Chen X.M. // J. Alloys Compd. 2018. V. 758. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.117>
3. Yuan J., Dong Sh., Jiang J. et al. // Corros. Sci. 2022. V. 197. P. 110032. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.110032>
4. Yuan F., Liao W., Huang Y. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. № 12. P. 125307. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaafc3>
5. Feng J., Xiao B., Zhou R. et al. // Acta Mater. 2012. V. 60. P. 3380. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.004>
6. Chahar S., Devi R., Dalal M. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 1. P. 606. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.215>
7. Tugova E.A., Gusarov V.V. // Rare Metals. 2014. V. 33. № 1. P. 47. <https://doi.org/10.1007/s12598-013-0096-z>
8. Kovalenko A.N. // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2016. V. 7. № 6. P. 941. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-6-941-970>
9. Yi L., Li L., Liu X.Q. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 3531. <https://doi.org/10.1111/jace.13145>
10. Devi S., Taxak V.B., Sangwan D. et al. // J. Mater. Sci. — Mater. Electron. 2022. V. 33. P. 5983. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07778-w>
11. Dias A., Viegas J.I., Moreira R.L. // J. Alloys Compd. 2017. V. 725. P. 77. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.07.155>
12. Yi L., Liu X.Q., Li L. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Tech. 2013. V. 10. P. 177. <https://doi.org/10.1111/ijac.12106>
13. Fava J., Le Flem G. // Mater. Res. Bull. 1975. V. 10. № 1. P. 75. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90123-3](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90123-3)
14. Zvereva I., Smirnov Yu., Gusarov V.V. et al. // J. Solid State Sci. 2003. V. 5. № 2. P. 343. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00021-3](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00021-3)
15. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Crystallogr. 1958. V. 11. № 1. P. 54. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58000128>
16. Zvereva I., Smirnov Yr., Choisnet J. // Int. J. Inorg. Mater. 2001. V. 3. № 1. P. 95. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(00\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00099-4)
17. Zvereva I.A., Tugova E.A., Popova V.F. et al. // Chim. Techno Acta. 2018. V. 5. № 1. P. 80. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2018.5.1.05>
18. Зверева И.А., Исаева А.С., Шуане Ж. // Журн. общей химии. 2006. Т. 76. № 6. С. 915.
19. Исаева А.С., Кожина И.И., Тойка А.М. и др. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 31. № 1. С. 147. [http://www.isc.nw.ru/Rus/GPCJ/Content/2006/isae-va\\_32\\_1.pdf](http://www.isc.nw.ru/Rus/GPCJ/Content/2006/isae-va_32_1.pdf)
20. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Зверева И.А. и др. // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 6. С. 766.

21. Попова В.Ф., Тугова Е.А., Исаева А.С. и др. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 5. С. 686. <https://doi.org/10.1134/S1087659607050124>
22. Бондарь И.А., Ширвинская А.К., Попова В.Ф. и др. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246. № 5. С. 1132.
23. Арсеньев П.А., Ковба Л.М., Багдасаров Х.С. и др. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп. М.: Наука, 1983. 280 с.
24. Галахов Ф.Я. Закалочная печь на температуру до 2500°C // Экспериментальная техника и методы исследований при высоких температурах. М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 184.
25. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И. и др. // Вестн. АН СССР. 1962. № 3. С. 46.
26. Тугова Е.А. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22060241>
27. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 252 с.
28. Суворов С.А., Семин Е.Г., Гусаров В.В. Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1986. 140 с.
29. Гусаров В.В., Семин Е.Г., Суворов С.А. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. №8. С. 1911.
30. Гусаров В.В., Семин Е.Г. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 65. № 9. С. 2092.
31. Тугова Е.А. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 11. С. 1766.