

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^а, Е. А. Тугова^{б, *}

^аИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^бФизико-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: LSBYUK

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 высоко-температурной 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 $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Ho}$), 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 $\text{Ln} = \text{La, Ho}$, определяется устойчивостью фазы LnAlO_3 ($\text{Ln} = \text{La, Ho}$) со структурой перовскита. Ортоалюминат лантана LaAlO_3 устойчив до температуры конгруэнтного плавления. Согласно [19, 21–23], алюминат гольмия 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 La^{3+} и 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.

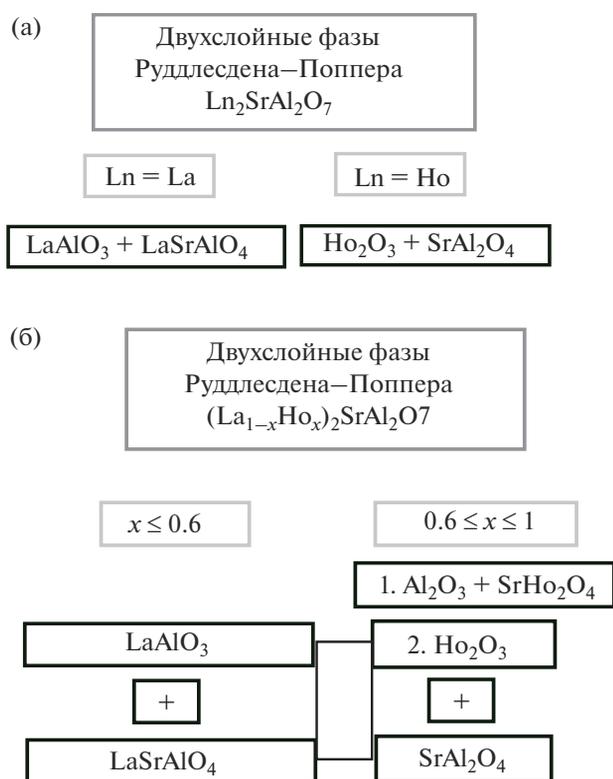


Рис. 1. Общая схема лимитирующих реакций формирования алюмосодержащих двухслойных фаз Руддлессена–Поппера (а) и твердых растворов на их основе (б) при твердофазном синтезе, построенная по данным работ [14, 19–21].

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 La_2O_3 и Ho_2O_3 марки “сст” с содержанием основного компонента 99.99%, SrCO_3 квалификации “ос. ч. 7-2” и

тонкодисперсный Al_2O_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 микрочасти 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 (CuK_α -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/см³. 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 ³	
	$a \pm 0.001$	$c \pm 0.01$	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

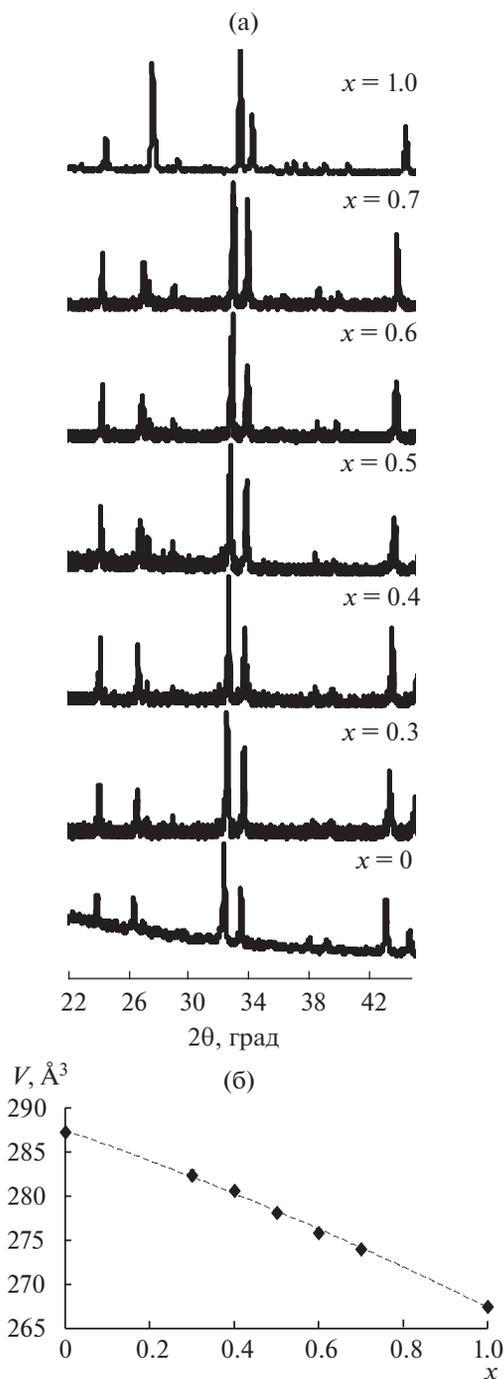


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы алюминатов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ (а), изменение объема элементарной ячейки V с увеличением содержания гольмия в твердом растворе $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ (б). Все приведенные на рис. 2а рентгеновские рефлексы соответствуют дифракционным максимумам однофазных продуктов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термообработка образцов системы $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$, состоящей из смеси оксидов и карбона-

та стронция в соотношениях, отвечающих стехиометрии фаз состава $(1-x)La_2SrAl_2O_7-xHo_2SrAl_2O_7$ ($0 < x < 1$), при температурах до $1500^\circ C$ даже в случае продолжительной изотермической выдержки, как показали результаты рентгенодифракционного исследования, не привела к получению целевого однофазного продукта. Формирование плотноспеченных однофазных образцов состава $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ фиксировали при термической обработке при $1530^\circ C$ 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 $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$. Все максимумы соответствуют рефлексам структурного типа $Sr_3Ti_2O_7$, в котором кристаллизуются сложные алюминаты $La_2SrAl_2O_7$ и $Ho_2SrAl_2O_7$. Аддитивный характер изменения параметров элементарной ячейки и значений плотности $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ с увеличением x подтверждает выполнение закона Ретгерса и формирование однофазных твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ (табл. 1, рис. 2б).

Для расчетного определения пределов смешимости в субсолидусной области системы $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ при температурах ниже $1530^\circ C$ была рассмотрена зависимость поведения энергии Гиббса G^M -фазы переменного состава от соотношения компонентов при температурах $1100-1530^\circ C$. На основании экспериментальных данных по пределам растворимости оксидов в системе $(1-x)La_2SrAl_2O_7-xHo_2SrAl_2O_7$ при $1300^\circ C$ ($x_1 = 0.23$, $x_2 = 0.8$ [19]) были определены параметры Q_1 и Q_2 субрегулярной модели:

$$G^M = x(1-x)^2Q_1 + x^2(1-x)Q_2 + RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x),$$

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

$$\left. \frac{\partial G^M}{\partial x} \right|_{x=x_1} = \frac{G^M(x_2) - G^M(x_1)}{x_2 - x_1}.$$

После этого решали прямую задачу термодинамики фазовых равновесий [27–30] для расчетного построения кривых бинадального и спинодального расслаивания твердых растворов субсолидусной области схемы фазовых превращений в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ (рис. 3).

Дальнейшее исследование термической устойчивости сложных алюминатов в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ состояло в определении температуры солидуса для твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$.

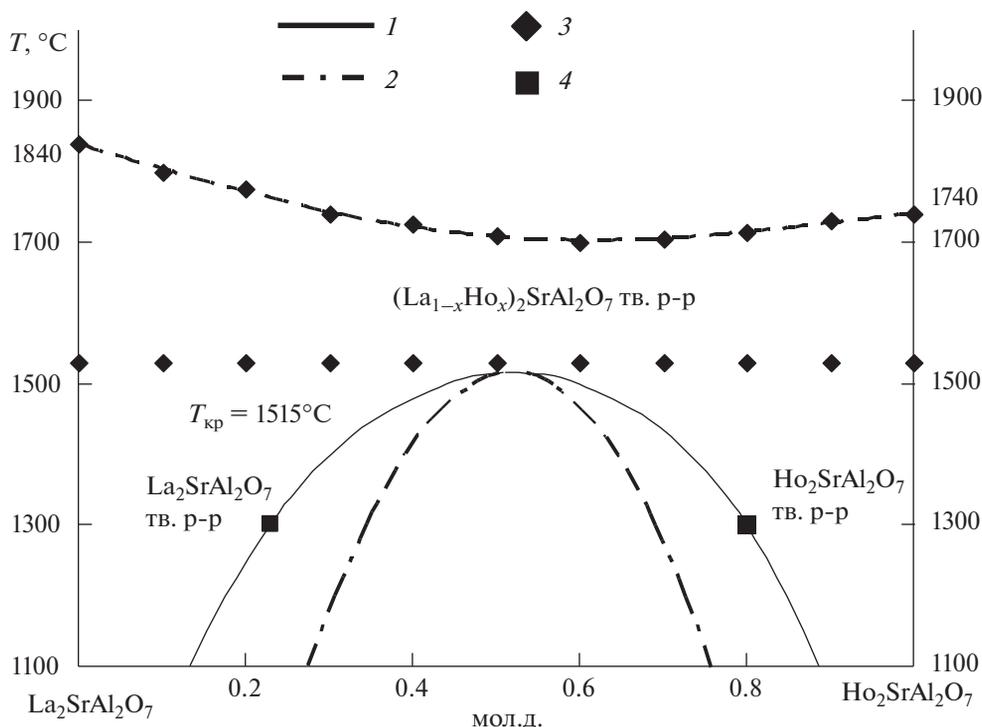
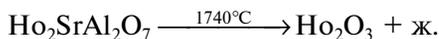


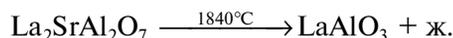
Рис. 3. Схема фазовых трансформаций в системе $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7\text{--Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. Рассчитанные кривые бинодального (1) и спиноподального (2) распада твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, 3 – экспериментальные данные, 4 – данные, 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 $\text{LaO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}\text{--HoO}_{1.5}$ 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 спиноподального

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

Соединение	Характер и температура плавления, °C		Соединение	Характер и температура плавления, °C	
	$\text{LaO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}$			$\text{HoO}_{1.5}\text{--SrO--AlO}_{1.5}$	
LaSrAlO_4	Конгруэнтный	1720 [20]	HoSrAlO_4 [31]	—	
$\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$	Инконгруэнтный	1840 [20]	$\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$	Инконгруэнтный	1740 [21]
LaAlO_3	Конгруэнтный	2100 [20]	HoAlO_3	Конгруэнтный	1980 [23]
			SrAl_2O_4	1790, 2015 [21]	
			Ho_2O_3	2382 [21]	

распада твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ методами отжига и закалки с последующими рентгенофазовым и визуально-политермическим анализами определения температур плавления полученных алюминатов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$ была построена схема фазовых трансформаций в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$, представленная на рис. 3. Вид схемы фазовых трансформаций в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ определяется характером фазовых превращений и устойчивостью фаз, образующихся в системах $HoO_{1.5}-SrO-AlO_{1.5}$ и $LaO_{1.5}-SrO-AlO_{1.5}$ в широком интервале температур. В подсолидусной части системы $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ расположено поле непрерывного ряда твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$, подтвержденное рентгенодифракционным исследованием. Ниже рассчитанной критической температуры $T_{кр}$ находится область распада твердых растворов $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$. Нижняя кривая высокотемпературной части схемы фазовых трансформаций в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ соответствует линии солидуса, определенной с помощью высокотемпературного микроскопа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия твердофазного синтеза однофазного твердого раствора $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$. На основании экспериментальных данных по пределам растворимости оксидов в системе $La_2SrAl_2O_7-Ho_2SrAl_2O_7$ 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 $(La_{1-x}Ho_x)_2SrAl_2O_7$. 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., Choisset 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/isaeva_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 смешимости. 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.