НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 1, с. 102–109

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СТАННАТА ЛАНТАНА $La_2Sn_2O_7$

© 2020 г. М. А. Рюмин[1, *], Г. Е. Никифорова[1], А. В. Тюрин[1], А. В. Хорошилов[1], О. Н. Кондратьева[1], В. Н. Гуськов[1], К. С. Гавричев[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ryumin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 19.03.2019 г.
После доработки 28.06.2019 г.
Принята к публикации 02.07.2019 г.

Станнат лантана со структурой пирохлора и размерами кристаллитов 100–400 нм получен твердофазным синтезом. Определены оптимальные параметры синтеза керамического образца. Теплоемкость $La_2Sn_2O_7$ впервые измерена методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 19–1300 K – показано отсутствие структурных переходов. Рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций. Оценена величина стандартной энергии Гиббса образования $La_2Sn_2O_7$ из простых веществ при 298.15 K.

Ключевые слова: станнат лантана, теплоемкость, термодинамические функции, высокотемпературные материалы

DOI: 10.31857/S0002337X20010145

ВВЕДЕНИЕ

Станнаты редкоземельных элементов ($R_2Sn_2O_7$) являются аналогами цирконатов и гафнатов РЗЭ – двойных высокотемпературных оксидов, кристаллизующихся в структуре пирохлора (*Fd3m*) и не имеющих фазовых превращений во всей области существования [1–3]. Так же как цирконаты и гафнаты, станнаты перспективны в качестве ионных проводников, магнитных, сенсорных, фотокаталитических материалов и иммобилизаторов радиоактивных отходов [4–7]. Они изучаются как компоненты термобарьерных покрытий (ТВС). Например, характеристики образцов $(Yb_2Zr_2O_7)_{1-x}(Ln_2Sn_2O_7)_x$ (Ln = Nd, Sm) [8] и $(La_xYb_{1-x})_2Sn_2O_7$ лучше, чем хорошо известного и используемого для этих целей стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония [9].

Применение станнатов в качестве высокотемпературных материалов, например ТВС, подразумевает предварительные исследования термических свойств, которые должны показать фазовую устойчивость станнатов в широком температурном интервале. Важно знать термодинамические характеристики, позволяющие предварительно оценить пригодность этих материалов в условиях контакта с окружающими (в том числе агрессивными) средами, а также материалами подложки, используя математическое моделирование и не прибегая к высокотемпературным экспериментам. Термодинамические исследования включают определение энтальпий образования и температурных зависимостей энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса на основе измерения изобарной теплоемкости в широком интервале температур.

В отличие от дифракционных исследований [2, 3], которые показали, что все станнаты лантаноидов имеют структуру пирохлора (*Fd3m*), и энтальпий образования, известных для некоторых $R_2Sn_2O_7$ [10], теплоемкость станнатов в широком интервале температур практически не изучена. В работе [11] выполнены измерения теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) (>300 K) для некоторых станнатов. Кроме того, в литературе приведены результаты расчетов теплоемкости $La_2Sn_2O_7$ в области высоких температур с помощью квази-гармонического приближения [12]. Данные по теплоемкости станнатов РЗЭ в области ниже 12 K имеются только для $Gd_2Sn_2O_7$ [13, 14] и $Er_2Sn_2O_7$ [15, 16]. Они были получены при изучении магнитных фазовых превращений.

Целью настоящей работы явилось изучение термических и термодинамических свойств $La_2Sn_2O_7$ – первого представителя ряда станнатов лантаноидов, являющегося диамагнетиком.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $La_2Sn_2O_7$. Синтез поликристаллического станната лантана проводили твердофазным взаи-

модействием оксидов олова (SnO_2, 99.0%, ООО "Русхим") и лантана (La_2O_3, 99.9%, ООО "Химмед"). Оксиды предварительно прокаливали при 1273 K.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (**РФА**). Исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов $2\theta = 10°–60°$ и шагом сканирования 0.0133°. Расчет кристаллографических параметров синтезированного станната лантана выполняли с использованием программного обеспечения Bruker TOPAS 4.

Химическую чистоту и соотношение катионов определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Bruker M4 TORNADO.

Морфологию синтезированного образца изучали методом растровой электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision 40 (увеличение до 9×10^5, ускоряющее напряжение 1 кВ).

Адиабатическая калориметрия. Изобарную теплоемкость измеряли в калориметрической установке БКТ-3 (АОЗТ ТЕРМИС, г. Менделеево Московской обл.), которая представляет собой полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр с дискретным вводом энергии. Установка, предназначенная для измерения теплоемкости конденсированных веществ в температурном диапазоне 5–350 K, состоит из мини-криостата погружного типа с калориметрическим устройством, блока аналогового регулирования и компьютерно-измерительной системы "Аксамит АК-9".

Калориметрическая система представляет собой ампулу с нагревателем, размещенную внутри медного экрана, температура которого контролируется и регулируется с помощью медь–железо/хромелевой дифференциальной термопары "калориметр–ширма" и градиентной термопары на ширме. Адиабатические условия достигаются регулированием температуры ширмы. Нагреватель ширмы – манганиновая проволока, вклеенная в пазы внешней поверхности ширмы. Калориметр подвешен внутри ширмы на нейлоновых нитях. Нагреватель калориметра изготовлен из манганиновой проволоки диаметром 0.06 мм, намотанной на гильзу и покрытой одним слоем медной фольги (0.03 мм). Температуру вещества измеряют железо-родиевым термометром сопротивления $R \approx 100$ Ом, прокалиброванным во ВНИИФТРИ (шкала ITS-90) и размещенным на медном экране. Во время измерений теплоемкости температура ширмы поддерживается равной температуре калориметра с точностью до 10^{-3} K. Калориметрическая ампула представляет собой тонкостенный цилиндрический титановый контейнер с крышкой (объем ≈ 1.0 см^3, масса ≈ 1.6 г), который герметизируют с помощью гайки из бериллиевой бронзы и индиевой прокладки. Для улучшения теплообмена контейнер заполняют газообразным гелием (давление 10^4 Па). Охлаждение калориметрической системы проводят погружением мини-криостата в сосуды Дьюара с жидким гелием или азотом. Измерение теплоемкости вещества осуществляют путем последовательного ступенчатого нагревания ампулы, измерения вводимой энергии и изменения температуры.

Качество выполняемых исследований проверено измерением теплоемкости эталонного образца бензойной кислоты марки К-2 в области 5–350 K. В результате установлено, что аппаратура и методика измерений позволяют получать величины теплоемкости с погрешностью не более ±2% до 15 K, ±0.8% в области температур от 15 до 50 K, и ±0.2% в интервале 50–350 K.

ДСК. Термический анализ и измерение теплоемкости образца $La_2Sn_2O_7$ проводили на установке синхронного термического анализа Netzsch STA 449F1 Jupiter® (Германия) в атмосфере газообразного аргона марки "5.0" (99.999%). Калибровку по температуре и чувствительности выполняли измерением температуры и энтальпии плавления металлических стандартов (In, Bi, Zn, Al, Ag и Au) в Pt–Rh-тиглях с крышкой и вкладышем из Al_2O_3. Удельную теплоемкость измеряли по следующей программе: термостатирование при 317 K 15 мин → нагрев до 327 K со скоростью 5 K/мин → термостатирование 15 мин → нагрев до 1307 K со скоростью 20 K/мин → охлаждение до 327 K со скоростью 20 K/мин. Перед началом эксперимента проводили 2 цикла откачки–заполнения аргоном внутреннего объема весов и печи.

Величину удельной теплоемкости рассчитывали методом отношений по формуле:

$$C_p = \frac{m_{standard}}{m_{sample}} \frac{\mathrm{DSC}_{sample} - \mathrm{DSC}_{bas}}{\mathrm{DSC}_{standard} - \mathrm{DSC}_{bas}} C_{p,standard}, \quad (1)$$

где C_p – удельная теплоемкость образца, $C_{p,\,standard}$ – удельная теплоемкость эталона (табличное значение), $m_{standard}$ и m_{sample} – массы эталона и образца соответственно, $\mathrm{DSC}_{standard}$ и DSC_{sample} – изменения сигнала ДСК эталона и образца соответственно, DSC_{bas} – изменение сигнала ДСК базовой линии.

По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что температуры и энтальпии фазовых переходов могут быть определены с точностью до ±0.3 K и ±0.2% соответственно. Проверка точности измерения теплоемкости сапфира показала, что максимальное относительное отклонение от справочных данных [17] во всем температурном интервале измерений не превышает ~2.2%.

Математическая обработка экспериментальных данных. Экспериментальная зависимость теплоемкости $La_2Sn_2O_7$ в интервале 19–1307 K была сглажена методом наименьших квадратов с помощью аппроксимирующего полинома, описанного в работе [18]:

$$C^\circ_{p,m}(T) = \sum_0^{j=10} A_j U^j, \quad \text{где} \quad U = \ln\left(\frac{T}{400}\right). \quad (2)$$

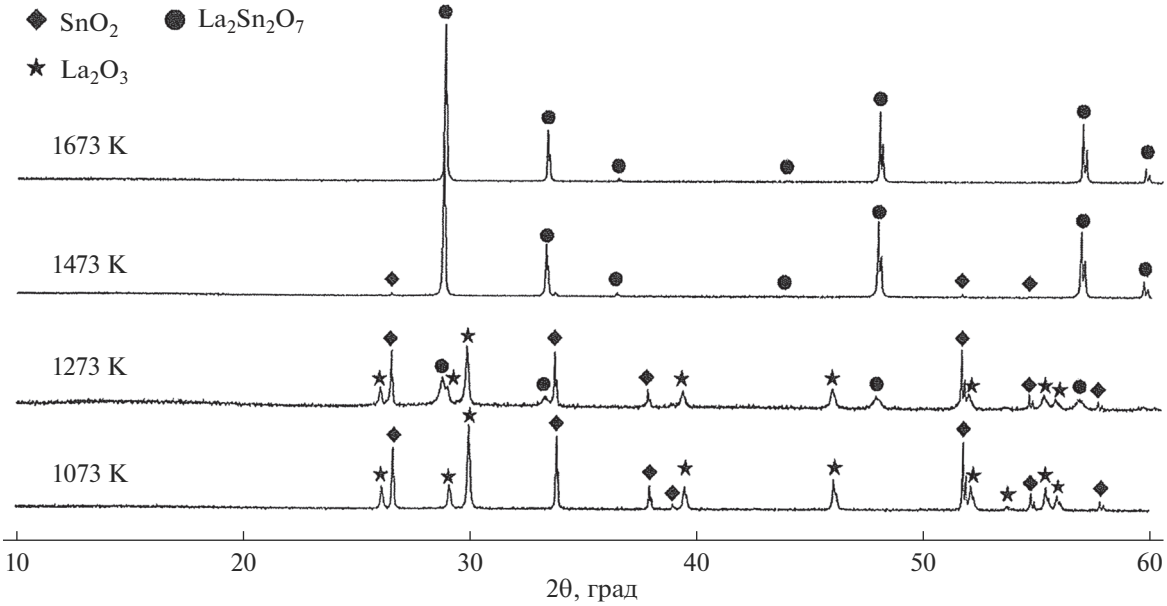

Рис. 1. Дифрактограммы стехиометрической смеси La_2O_3 и SnO_2 при постадийной термической обработке.

Экстраполяция кривой $C_p^\circ(T)$ к 0 K была выполнена из предположения, что низкотемпературная теплоемкость $La_2Sn_2O_7$ подчиняется закону кубов Дебая:

$$C_{p,m}^\circ(T) = AT^3. \quad (3)$$

Теплоемкость станната лантана в области высоких температур может быть представлена в виде общепринятого уравнения Майера–Келли [19]:

$$C_{p,m}^\circ(T) = a + bT + cT^{-2}. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что синтез станнатов РЗЭ требует длительного отжига при высоких температурах (1673–1773 K/48 ч [1] или 1473 K/200 ч [11]). Для того чтобы проанализировать полноту взаимодействия компонентов и определить оптимальную температуру синтеза однофазного препарата, проведен постадийный отжиг стехиометрической смеси оксидов при температурах 1073, 1273, 1473 K (по 48 ч на каждой стадии) и 1673 K (4 ч). После каждой стадии отжига образцы тщательно гомогенизировали и изучали с помощью РФА. Результаты РФА (рис. 1) показали, что взаимодействие между компонентами начинается уже при температуре 1273 K. Однако процесс фазообразования кинетически затруднен и однофазный продукт был получен только после отжига при температуре 1673 K. В результате синтезирован пористый керамический образец станната лантана с размерами кристаллитов ≈100–400 нм (рис. 2).

По результатам РФА, примесные кристаллические фазы в полученном образце станната лантана отсутствовали. Все наблюдаемые дифракционные рефлексы проиндицированы в кубической структуре пирохлора. Параметры кристаллической решетки рассчитаны методом полнопрофильного анализа на основе данных ICCD PDF2 № 01-087-1218. Полученные значения (пр. гр. *Fd3m*, $Z = 8$, $a = 10.705(2)$ Å, $V = 1226.8(6)$ Å^3) хорошо согласуются с данными [1, 3, 20–23].

Химический состав полученного станната лантана и отсутствие примесей подтвержден с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии (La = 48.87 ат. %, Sn = 51.13 ат. %).

Изучение теплового поведения станната лантана в области 317-1307 K при нагревании вещества показало отсутствие эффектов на кривой ДСК/ТГ.

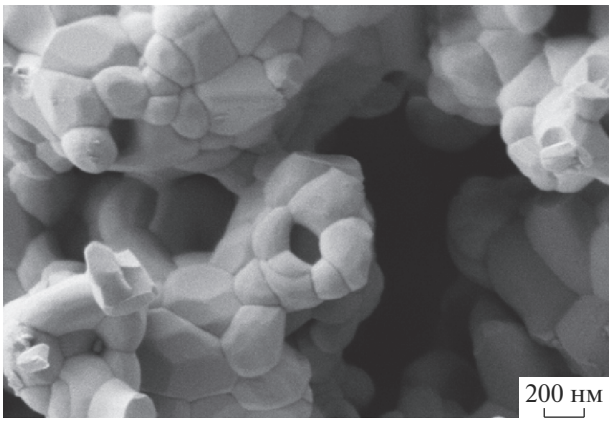

Рис. 2. Микрофотография станната лантана.

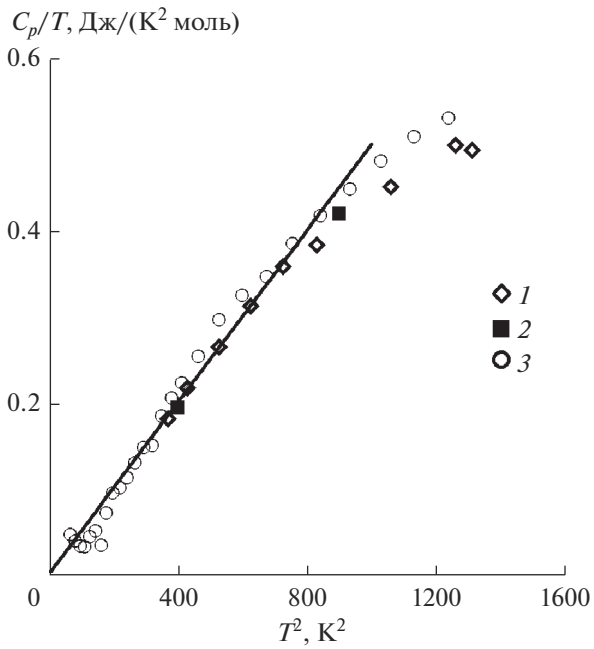

Рис. 3. Зависимости $C_p/T = f(T^2)$ для теплоемкостей $La_2Sn_2O_7$ (*1*) и $La_2Zr_2O_7$ (*2*, *3*) [21, 22] (сплошная линия соответствует уравнению $C_p/T = 5.05 \times 10^{-4}T^2$).

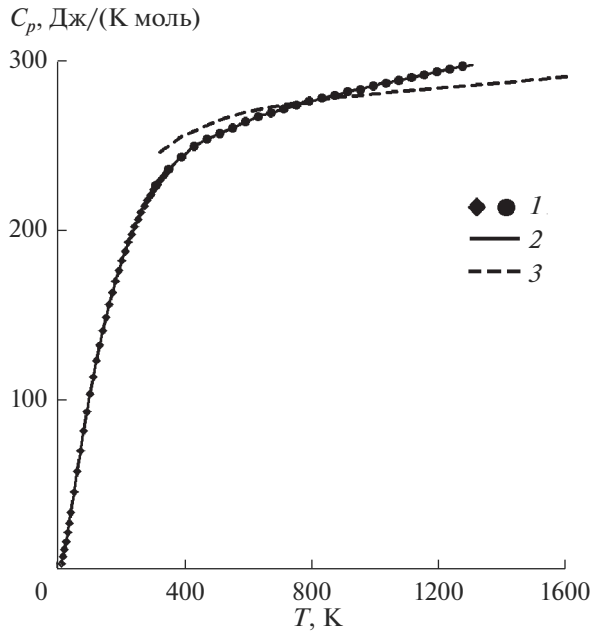

Рис. 4. Изобарная теплоемкость $La_2Sn_2O_7$: *1* – экспериментальные данные; *2* – сглаживающая кривая; *3* – зависимость $C_p(T)$, рассчитанная с помощью квазигармонического приближения в работе [12].

Измерение теплоемкости $La_2Sn_2O_7$ в области низких температур выполнено в интервале 19–347 К в 122 экспериментальных точках. Масса измеренного образца составила 1.42835 ± 0.00005 г. Молекулярная масса $La_2Sn_2O_7$ рассчитана с использованием атомных масс [24] и составила 627.22674 г/моль.

В области самых низких температур теплоемкость $La_2Sn_2O_7$ удовлетворительно согласуется с теплоемкостью изоструктурного цирконата лантана $La_2Zr_2O_7$, приведенной в работах [25, 26]. Зависимость $C_p/T = f(T^2)$, представленная на рис. 3, для этих веществ при температурах ниже 27 К имеет линейный характер. Это позволило определить коэффициент A = 0.000505 Дж/(К$^{-4}$ моль) в уравнении Дебая (3) и рассчитать термодинамические функции в области ниже 20 К, для которой отсутствуют экспериментальные данные.

Теплоемкость образца $La_2Sn_2O_7$ массой 0.05344 ± ± 0.00005 г измерена методом ДСК в температурном интервале 317–1307 К. Полученные экспериментальные значения теплоемкости были сглажены с помощью уравнения (4) со следующими коэффициентами:

$$C_p^\circ(T) = 252.95 + 35.4108 \times 10^{-3}T - $$
$$- 3.840728 \times 10^6 T^{-2}, \quad R^2 = 0.999835.$$

Сравнение теплоемкости $La_2Sn_2O_7$ в области высоких температур, экспериментально полученной в настоящем исследовании, с рассчитанной в работе [12] показало (рис. 4), что зависимости $C_p^\circ(T)$ имеют различный угол наклона. Этот факт может существенно повлиять на результаты термодинамических расчетов в области температур выше 1300 К.

Оценка теплоемкости по правилу Неймана–Коппа [27, 28] как суммы теплоемкостей простых оксидов $C_p^\circ(T)(La_2Sn_2O_7) = C_p^\circ(T)(La_2O_3) + 2 \times \times C_p^\circ(T)(SnO_2)$ [29–31] показала, что кривая $C_p^\circ(T)$, рассчитанная этим способом, в области ниже комнатных температур удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, а при повышении температуры наблюдается постепенное расхождение расчетных и экспериментальных величин вплоть до ≈10 Дж/(К моль). Это яв-

Таблица 1. Коэффициенты уравнения (2) для расчета температурной зависимости теплоемкости $La_2Sn_2O_7$ в интервале 20–1300 К

j	A_j, Дж/(К моль)	j	A_j, Дж/(К моль)
0	0.2432685×10^3	6	-0.120504457×10^2
1	0.6446128×10^2	7	0.27279902×10^0
2	-0.45867403×10^2	8	0.299810583×10^1
3	0.19496462×10^2	9	0.103407442×10^1
4	0.24735091×10^2	10	0.11005944×10^0
5	-0.101036233×10^2		

Таблица 2. Термодинамические функции $La_2Sn_2O_7$ в интервале 0–1300 K

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$S^\circ(T)$, Дж/(K моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(K моль)
5	*0.06313*	*0.021463*	0.08207	0.00505
10	*0.50501*	*0.1793*	1.500	0.02903
15	*1.7044*	*0.5896*	7.026	0.1212
20	3.829	1.276	19.15	0.3191
25	7.873	2.528	47.60	0.6242
30	12.32	4.358	98.13	1.087
35	16.92	6.597	171.1	1.709
40	22.01	9.183	268.2	2.478
45	27.60	12.09	392.1	3.382
50	33.54	15.31	544.8	4.411
60	45.90	22.51	941.7	6.814
70	58.28	30.52	1463	9.619
80	70.32	39.09	2106	12.76
90	81.88	48.04	2868	16.18
100	92.91	57.25	3742	19.83
110	103.4	66.60	4724	23.65
120	113.4	76.03	5809	27.63
130	122.9	85.49	6991	31.71
140	131.9	94.93	8265	35.89
150	140.4	104.3	9627	40.14
160	148.4	113.6	11070	44.44
170	156.0	122.9	12590	48.79
180	163.2	132.0	14190	53.15
190	169.9	141.0	15860	57.54
200	176.2	149.9	17590	61.94
210	182.1	158.6	19380	66.33
220	187.6	167.2	21230	70.72
230	192.8	175.7	23130	75.10
240	197.6	184.0	25080	79.47
250	202.1	192.1	27080	83.81
260	206.4	200.1	29120	88.13
270	210.3	208.0	31210	92.43
280	214.0	215.7	33330	96.69
290	217.4	223.3	35480	100.9
300	220.7	230.7	37680	105.1
310	223.7	238.0	39900	109.3
320	226.5	245.1	42150	113.4
330	229.1	252.2	44430	117.5
340	231.5	259.0	46730	121.6
350	233.8	265.8	49060	125.6
400	243.3	297.6	60990	145.2
450	250.3	326.7	73340	163.7
500	255.6	353.4	85990	181.4
550	260.0	378.0	98890	198.2

Таблица 2. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$S^\circ(T)$, Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, Дж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(К моль)
600	263.7	400.7	112000	214.1
650	266.9	422.0	125300	229.3
700	269.9	441.9	138700	243.8
750	272.7	460.6	152200	257.6
800	275.4	478.3	165900	270.8
850	277.9	495.0	179800	283.5
900	280.3	511.0	193700	295.7
950	282.6	526.2	207800	307.5
1000	284.8	540.8	222000	318.8
1100	288.9	568.1	250700	340.2
1200	292.8	593.4	279800	360.3
1300	297.0	617.0	309200	379.1

Примечание. *Курсивом указаны значения, рассчитанные по модели Дебая.*

ление часто наблюдается в том случае, если кристаллические структуры сложного оксида и исходных простых оксидов не совпадают, что было отмечено в работе [28].

На рис. 4 также видно, что температурная зависимость теплоемкости $La_2Sn_2O_7$ во всем температурном диапазоне имеет обычный вид S-образной кривой без аномалий. Это свидетельствует об отсутствии фазовых превращений во всем измеренном температурном интервале. По этой причине экспериментальные данные по низко- и высокотемпературной теплоемкости могут быть сглажены единым уравнением (2), коэффициенты которого приведены в табл. 1.

На основе сглаженных значений теплоемкости $La_2Sn_2O_7$ в интервале 0–1300 K были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций: энтропии $S^\circ(T)$, приращения энтальпии $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ (табл. 2).

Основываясь на полученном в настоящей работе значении энтропии (S°(298.15 K) = 229.40 Дж/(К моль)) и величине энтальпии образования из простых веществ (–3091.0 кДж/моль) [10] для $La_2Sn_2O_7$, а также значений энтропии для La (56.902 Дж/(К моль)) [32], Sn (44.141 Дж/(К моль)) [33] и O_2 (205.036 Дж/(К моль)) [33], рассчитана стандартная энергия Гиббса образования станната лантана:

$$\Delta_f G^\circ(La_2Sn_2O_7,\ 298.15\ K) = \Delta_f H^\circ(La_2Sn_2O_7,\ 298.15\ K) - 298.15 \times [S^\circ(La_2Sn_2O_7,\ 298.15\ K) - (2 \times S^\circ(La,\ 298.15\ K) + 2 \times S^\circ(Sn,\ 298.15\ K) + 3.5 \times S^\circ(O_2,\ 298.15\ K)] = -2885.183\ \text{кДж/моль}.$$

Значения стандартных термодинамических функций станната лантана при $T = 298.15$ K приведены в табл. 3.

Таблица 3. Термодинамические функции $La_2Sn_2O_7$ при $T = 298.15$ K

Функция	Величина
C_p°(298.15 K), Дж/(К моль)	220.1 ± 0.1
S°(298.15 K), Дж/(К моль)	229.4 ± 0.3
H°(298.15 K) – H°(0), Дж/моль	37270 ± 22
Φ°(298.15 K), Дж/(К моль)	104.4 ± 0.2
$\Delta_f H^\circ$(298.15 K), кДж/моль	–3091.0 [10]
$\Delta_f G^\circ$(298.15 K), кДж/моль	–2885.1
$\Delta_f S^\circ$(298.15 K), Дж/(К моль)	–690.3 ± 2.5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии определена температурная зависимость теплоемкости $La_2Sn_2O_7$. В изученном интервале температур (19–1307 K) фазовые превращения не обнаружены. По сглаженным значениям изобарной теплоемкости рассчитаны термодинамические функции в интервале 0–1300 K. С использованием значения абсолютной энтропии при 298.15 K, полученного в настоящей работе, оценена величина стандартной энергии Гиббса образования $La_2Sn_2O_7$ из простых веществ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках госзадания ИОНХ РАН на проведение фундаментальных иссле-

дований с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kennedy B.J., Hunter B.A., Howard C.J.* Structural and Bonding Trends in Tin Pyrochlore Oxides // J. Solid State Chem. 1997. V. 130. P. 58–65. https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7277
2. *Brisse F., Knop O.* Pyrochlores. III. X-Ray, Neutron, Infrared, and Dielectric Studies of $A_2Sn_2O_7$ Stannates // Can. J. Chem. 1968. V. 46. № 6. P. 859–873. https://doi.org/10.1139/v68-148
3. *Vandenborre M.T., Husson E., Chatry J.P., Michel D.* Rare-Earth Titanates and Stannates of Pyrochlore Structure; Vibrational Spectra and Force Fields // J. Raman Spectrosc. 1983. V. 14. № 2. P. 63–71. https://doi.org/10.1002/jrs.1250140202
4. *Coles G.S.V., Bond S.E., Williams G.* Metal Stannates and Their Role as Potential Gas-Sensing Elements // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. № 1. P. 23–27. https://doi.org/10.1039/jm9940400023
5. *Wang W., Liang S., Bi J., Yu J.C., Wong P.K., Wua L.* Lanthanide Stannate Pyrochlores $Ln_2Sn_2O_7$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties // Mater. Res. Bull. 2014. V. 56. P. 86–91. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.01.048
6. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* Nuclear Waste Disposal-Pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and 'Minor' Actinides // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. №11. P. 5949–5971. https://doi.org/10.1063/1.1707213
7. *Lang M., Zhang F., Zhang J., Wang J., Lian J., Weber W.J., Schuster B., Trautmann C., Neumann R., Ewing R.C.* Review of $A_2B_2O_7$ Pyrochlore Response to Irradiation and Pressure // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2010. V. 268. P. 2951–2959. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.016
8. *Zhao M., Ren X., Yang J., Pan W.* Low Thermal Conductivity of Rare-Earth Zirconate-Stannate Solid Solutions $(Yb_2Zr_2O_7)_{1-x}(Ln_2Sn_2O_7)_x$(Ln = Nd, Sm) // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. P. 293–299. https://doi.org/10.1111/jace.13979
9. *Wang J., Xu F., Wheatley R. J., Choy K.-L., Neate N., Hou X.* Investigation of La^{3+} doped $Yb_2Sn_2O_7$ as New Thermal Barrier Materials // Mater. Des. 2015. V. 85. P. 423–430. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.022
10. *Lian J., Helean K.B., Kennedy B.J., Wang L.M., Navrotsky A., Ewing R.C.* Effect of Structure and Thermodynamic Stability on the Response of Lanthanide Stannate Pyrochlores to Ion Beam Irradiation // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 2343–2350. https://doi.org/10.1021/jp055266c
11. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М.* Теплоемкость станнатов редкоземельных элементов в области 350–1000 K // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 975–981. https://doi.org/10.7868/S0002337X17090111
12. *Feng J., Xiao B., Zhou R., Pan W.* Thermal Expansion and Conductivity of $RE_2Sn_2O_7$ (RE = La, Nd, Sm, Gd, Er and Yb) Pyrochlores // Scripta Mater. 2013. V. 69. № 5. P. 401–404. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.05.030
13. *Bonville P., Hodges J.A., Ocio M., Sanchez J.P., Vulliet P., Sosin S., Braithwaite D.* Low Temperature Magnetic Properties of Geometrically Frustrated $Gd_2Sn_2O_7$ and $Gd_2Ti_2O_7$ // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 7777–7787. https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/45/016
14. *Quilliam J.A., Ross K.A., Del Maestro A.G., Gingras M.J.P., Corruccini L.R., Kycia J.B.* Evidence for Gapped Spin-Wave Excitation in the Frustrated $Gd_2Sn_2O_7$ Pyrochlore Antiferromagnet from Low-Temperature Specific Heat Measurements // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. P. 097201-1–097201-4. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.097201
15. *Alam J., Jana Y.M., Biswas A. Ali.* Magnetic Groubd-State of Strongly Frustrated Pyrochlore Anti-Ferromagnet $Er_2Sn_2O_7$ // J. Magn. Magn. Mater. 2014. V. 361. P. 175–181. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.02.086
16. *Ghamdi N.Al., Orendačova A., Pavlik V., Orendač M.* Thermodynamic Properties of Geometrically Frustrated S = 1/2 XY Antiferromagnet $Er_2Sn_2O_7$ // Acta Phys. Pol., A. 2014. V. 126. № 1. P. 264–265. https://doi.org/10.12693/APhysPolA.126.264
17. *Ditmars D.A., Ishihara S., Chang S.S., Bernstein G., West E.D.* Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Material: Synthetic Sapphire (Alpha-Al_2O_3) from 10 to 2250 K // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1982. V. 87. № 2. P. 159–163. https://doi.org/10.6028/jres.087.012
18. *Гуревич В.М., Хлюстов В.Г.* Калориметр для определения низкотемпературной теплоемкости минералов. Теплоемкость кварца в интервале 9–300 K // Геохимия. 1979. № 6. С. 829–839.
19. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High-Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243–3246. https://doi.org/10.1021/ja01347a029
20. *Chen Z.J., Xiao H.Y., Zu X.T., Wang L.M., Gao F., Lian J., Ewing R.C.* Structural and Bonding Properties of Stannate Pyrochlores: A Density Functional Theory Investigation // Comput. Mater. Sci. 2008. V. 42 P. 653–658. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.09.01
21. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V.* Oxide Pyrochlores – a Review // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55–143. https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8
22. *Kong L., Karatchevtseva I., Blackford M.G., Scales N., Triani G.* Aqueous Chemical Synthesis of $Ln_2Sn_2O_7$ Pyrochlore-Structured Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 9. P. 2994–3000. https://doi.org/10.1111/jace.12409
23. *Whinfreyd C., Eckar O., Tauber A.* Preparation and X-Ray Diffraction Data for Some Rare Earth Stannates // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 11. P. 2695–2697. https://doi.org/10.1021/ja01496a010
24. *Wieser M.E.* Atomic Weights of the Elements 2005 (IUPAC Technical report) // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. № 11. P. 2051–2066. https://doi.org/10.1351/pac2006781112051

25. *Bolech M., Cordfunke E.H.P., van Genderen A.C.G.* The Heat Capacity and Derived Thermodynamic Functions of $La_2Zr_2O_7$ and $Ce_2Zr_2O_7$ from 4 to 1000 K // J. Phys. Chem. Solids. 1997. V. 58. № 3. P. 433–439. https://doi.org/10.1016/S0022-3697(06)00137-5

26. *Гагарин П.Г.* Термодинамические функции соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04; М.: ИОНХ РАН, 2018. 156 с.

27. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejc A., Abrman P.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermochim. Acta. 2002. V. 395. P. 27–46. https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00177-6

28. *Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P.* Application of Neumann–Kopp Rule for the Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // Thermochim. Acta. 2010. V. 497. P. 7–13. https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002

29. *Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Поляков В.Б., Минеев С.Д., Голушина Л.Н.* Термодинамические свойства касситериата SnO_2(к) в области 0–1500 K // Геохимия. 2004. № 10. С. 1096–1105.

30. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L., Iorish V.S., Yungman V., Shenyavskaya E., Osina E.* The Thermodynamic Properties of the f-Elements and Their Compounds. Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101-1–013101-95. https://doi.org/10.1063/1.4825256

31. *Justice B.H., Westrum, E.F., Jr.* Thermophysical Properties of Lanthanide Oxides. I. Heat Capacities, Thermodynamic Properties and Some Energy Levels of Lanthanum (III) and Neodymium Oxides from 5 to 350 K // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 339–345. https://doi.org/10.1021/j100796a031

32. *Hultgren R., Desai P.R., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., Wagman D.D.* Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements and of the Binary alloys. Metals Park: American Society for metals, 1973. 636 p.

33. Термические константы веществ / Справочник под ред. Глушко В.П. М., 1965–1982. http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl