

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$

© 2023 г. А. В. Гуськов^a, *, П. Г. Гагарин^a, В. Н. Гуськов^a, А. В. Хорошилов^a, К. С. Гавричев^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.gus@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 21.06.2023 г.

Принята к публикации 29.06.2023 г.

Методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии на образце твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, синтезированном и охарактеризованном при помощи РФА, электронной микроскопии и химического анализа, выполнены измерения изобарной теплоемкости в интервале температур 2.4–1807 К и рассчитаны термодинамические функции. Определен вклад аномалии Шоттки в области 2.4–300 К.

Ключевые слова: двойной оксид гольмия-гафния, калориметрия, аномалия Шоттки

DOI: 10.31857/S0044457X23601128, **EDN:** EPJMLZ

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный ряд твердых растворов $x\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{HfO}_2$ ($x = 0-0.6$) образуется при взаимодействии сесквиоксида гольмия и диоксида гафния замещением иона Hf^{4+} в кубической флюоритоподобной ($Fm3m$) решетке $c\text{-HfO}_2$ ионом Ho^{3+} [1, 2]. Разница в зарядах ионов металлов компенсируется появлением вакансий кислорода с сохранением структурного типа. Центром этого твердого раствора на основе $c\text{-HfO}_2$ следует считать состав $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, где соотношение металлов составляет 1 : 1. Стехиометрическое соотношение металлов способствует упорядочению структуры, что подтверждается образованием соединений $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пироклора в случае “легких” лантаноидов ($\text{Ln}=\text{La} \dots \text{Tb}$) при соблюдении необходимого для образования пироклоров условия: $\text{Ln}^{3+}/\text{Hf}^{4+} > 1.45-1.46$ [3]. Для “тяжелых” лантаноидов ($\text{Dy} \dots \text{Lu}$) это соотношение не соблюдается в результате лантаноидного сжатия и превращения твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в соединения $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пироклора не происходит [1, 2]. Диаграмма состояния системы $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ ниже температур 2200 К практически не исследована из-за низкой скорости диффузии компонентов, однако существует предположение о возможном распаде твердого раствора на диоксид гафния и так называемую δ -фазу — соединение $\text{Ho}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ — по аналогии с данными, полученными в результате длительных отжига (~700 К в течение 4500–5000 ч) твердых растворов в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ [4] и $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{--}$

HfO_2 [5]. Вопросы распада твердых растворов, а также высокотемпературной коррозионной стойкости в агрессивных средах [6, 7] имеют важное значение, так как наиболее перспективным направлением практического применения двойных оксидов лантаноидов и гафния является разработка термобарьерных покрытий для газовых турбин [8–11] благодаря низкой теплопроводности и предполагаемому отсутствию структурных превращений вплоть до температуры плавления. Экспериментальное решение этих вопросов достаточно затратно и трудоемко, ограничить объем исследований можно применением математического моделирования [12, 13], однако в этом случае необходимо располагать надежными данными о термодинамических свойствах участвующих в фазовых процессах веществ: энтальпиях образования, температурных зависимостях теплоемкостей, энтропиях и приращениях энтальпий в широком интервале температур.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в интервале температур 320–1300 К описана в работе [14] наряду с температурной зависимостью параметра кубической решетки, где также показано отсутствие структурных превращений при этих температурах, однако полного представления о термодинамических функциях двойного оксида гольмия-гафния на настоящий момент в литературе не найдено.

Цель настоящей работы — экспериментальное изучение теплоемкости твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в интервале температур 2–1800 К и расчет его термодинамических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения поставленной задачи методом обратного осаждения [15, 16] с обезвоживанием и окончательным отжигом в течение 4 ч при 1550°C синтезирован твердый раствор $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$. Подробное описание идентификации полученного образца методами РФА, электронной микроскопии и химического анализа содержится в работе [15]. Для измерений теплоемкости использовали методы релаксационной (2–35 К), адиабатической (6–340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (320–1800 К).

Релаксационная калориметрия. Измерения мольной теплоемкости образцов двойных гафнатов RE проводили на установке PPMS-9 (Physical Property Measurement System 9, Quantum Design Inc.) в интервале температур 2–35 К. Относительная неопределенность измерения теплоемкости в этом диапазоне температур составляет около 2–5% по данным [17, 18]. Для измерений удельной теплоемкости в основе системы PPMS применяется усовершенствованный релаксационный метод. Между тепловым резервуаром и образцом существует связь, посредством которой в данной системе устанавливается тепловое равновесие. При повышении температуры образца на величину ΔT по сравнению с температурой резервуара, а затем прекращения нагревания, внести запятую процесс изменения температуры образца с течением времени в системе “образец–резервуар” при реализации определенных условий, накладываемых на связь между элементами, может быть описан уравнением [18]:

$$\Delta T(\tau) = A_{\text{exp}}(-t/\tau_1) + B_{\text{exp}}(-t/\tau_2),$$

где A и B – свободные параметры, t – время, $\tau_1 = C/k$ – время релаксации в подсистеме образец–связь, определяемое теплопроводностью k и теплоемкостью образца C в этой подсистеме, τ_2 – время релаксации в подсистеме связь–резервуар.

При плохом термическом контакте между образцом и измерительной ячейкой, приводящем к разнице температур между ними, необходимо использовать модель с двумя τ , имитирующую эффект теплового потока между ячейкой и образцом, а также между шайбой и ячейкой, которая выражается уравнениями:

$$\begin{aligned} C_{\text{platform}} dT_p/dt &= P(t) - k_w(T_p(t) - T_b) + \\ &+ k_g(T_s(t) - T_p(t)), \\ C_{\text{sample}} dT_s/dt &= -k_g(T_s(t) - T_p(t)), \end{aligned}$$

где C_{platform} – теплоемкость измерительной платформы, C_{sample} – теплоемкость образца, k_g – теплопроводность между ними с учетом смазки.

Анализ экспериментальных данных на основе приведенного уравнения называется моделью “два-тау”, эта модель положена в основу автоматиче-

ской обработки результатов системой PPMS [17]. Для определения погрешностей измерения методом релаксационной калориметрии выполнены измерения теплоемкости меди особой чистоты и показано, что в интервале температур 2–35 К отклонение от стандартной величины теплоемкости меди не превышает 1.5%. Для проведения измерений порошки исследуемых оксидов прессовали в таблетки диаметром 3.0 мм и массой 10–20 мг, отжигали при 1500°C для снятия напряжений и спекания, охлаждали в режиме выключенной печи. Предварительно проводили калибровку датчика измерительной платформы установки PPMS-9 по определению температуры, затем измерение теплоемкости платформы с нанесенной вакуумной смазкой ApiezonH для последующего приклеивания таблетки с целью обеспечения теплового контакта и ее неподвижности. После подготовительных манипуляций таблетку образца плотно приклеивали к платформе, помещали в установку и проводили измерения теплоемкости в автоматическом режиме с понижением температуры от 40 К в заданном количестве точек (обычно 30).

Адиабатическая калориметрия. Измерения теплоемкости проводили в автоматическом адиабатическом калориметре БКТ-3 с использованием жидкого гелия и азота в качестве криогенных жидкостей. Измеряемое вещество помещали в тонкостенную цилиндрическую титановую ампулу ($V_{\text{внутр}} \sim 1 \text{ см}^3$). Герметизацию контейнера выполняли в атмосфере гелия при давлении $\sim 50 \text{ кПа}$ с использованием индиевой прокладки. Температуру калориметра измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ($R \sim 100 \text{ Ом}$), калиброванным во ВНИИФТРИ (шкала ITS-90). Чувствительность термометрической схемы составляла $1 \times 10^{-3} \text{ К}$, абсолютная погрешность измерений температуры – $\pm 5 \times 10^{-3} \text{ К}$. Конструкция и принцип работы калориметра описаны в работе [19]. Качество выполняемых измерений было проверено измерениями теплоемкости меди особой чистоты, синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах ($< 15 \text{ К}$) составляет $\pm 2\%$, уменьшается до $\pm 0.4\%$ при повышении температуры до 40 К и равна 0.2% в области 40–350 К.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Термический анализ и измерение теплоемкости образцов в интервале 310–1800 К осуществляли на установке термического анализа DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch [20]. Калибровку по температуре и чувствительности проводили измерением плавления стандартных образцов металлов в тиглях из платины-родия с крышкой и вкладышем из Al_2O_3 . По результатам калибровки, погрешность составила $\pm 0.3 \text{ К}$ по температуре и $\pm 0.2\%$ по

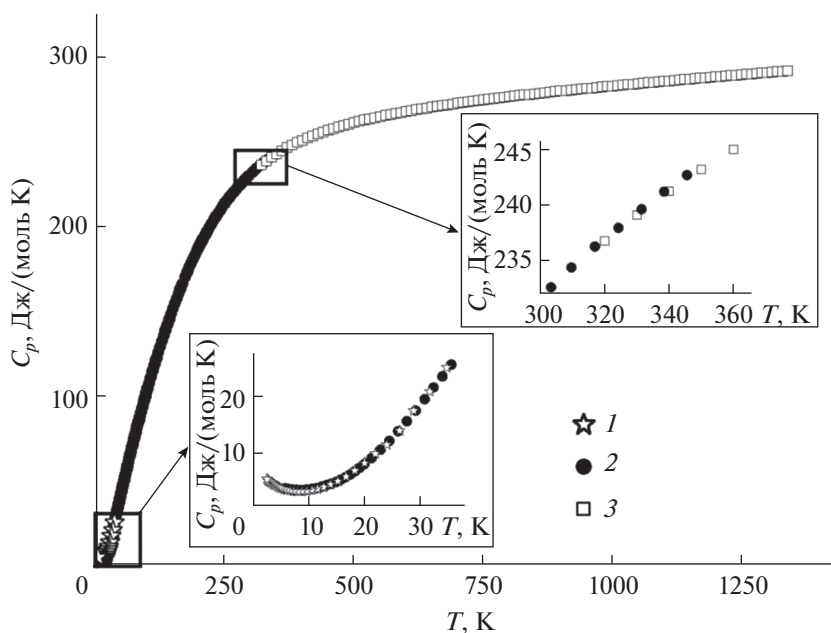


Рис. 1. Экспериментальная теплоемкость твердого раствора $\text{No}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит) по данным: 1 – релаксационной, 2 – адиабатической, 3 – дифференциальной сканирующей калориметрии. На врезках показана область самых низких температур (0–35 K) и интервал стыковки данных адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии (310–360 K).

энтальпии. Удельную теплоемкость определяли методом отношений по формуле:

$$C_p^* = \frac{m_{\text{ref}}}{m_{\text{sample}}} \frac{\text{DSC}_{\text{sample}} - \text{DSC}_{\text{bas}}}{\text{DSC}_{\text{ref}} - \text{DSC}_{\text{bas}}} C_{p,\text{ref}}^*,$$

где m_{ref} и m_{sample} – массы вещества сравнения (стандарта) и исследуемого образца; $\text{DSC}_{\text{sample}}$, DSC_{ref} и DSC_{bas} – сигнал ДСК при измерении исследуемого образца, образца сравнения и тигля без образца соответственно; $C_{p,\text{ref}}^*$ – удельная теплоемкость вещества сравнения. Расчет теплоемкости проводили с помощью программного обеспечения установки термического анализа. По результатам проверки прибора по теплоемкости сапфира, использованного в качестве вещества сравнения, погрешность измерений в основном не превышала 2.5% от справочных данных. Максимальную погрешность от 1.4 до 3.0% наблюдали в интервале измерений от 1300 (начало светимости образца) до 1800 K.

Математическая обработка результатов измерений теплоемкости заключалась в согласовании данных, полученных разными методами, и сглаживании экспериментальных точек. Сглаживание экспериментальных результатов проводили с помощью имеющегося программного обеспечения: в области самых низких температур (2–35 K) использовали полином $C_p = \sum_{i=1}^5 A_i T^i$, сглаживание результатов измерений при более высоких

температурах (15–1800 K) осуществляли с помощью программы CpFit [21, 22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированный для измерений порошкообразный $\text{No}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$, по результатам рентгенофазового анализа, имел структурный тип дефектного флюорита ($Fm\bar{3}m$), не содержал посторонних фаз и был хорошо закристаллизован, что подтверждается оценкой размеров областей когерентного рассеяния по Дебаю–Шереру и растровой электронной микроскопией. Образец не является наноразмерным и не требует внесения поправок в полученные результаты на размерный фактор. Параметр $a = 5.198(7)$ Å твердого раствора $\text{No}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ удовлетворительно совпадает с литературными данными. По результатам химического анализа образец содержит 50.20 ± 0.02 мол. % 2HfO_2 . Измерения теплоемкости твердого раствора $\text{No}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ проводили методами релаксационной (в области температур 2.4–35.0 K, 30 точек), адиабатической (в интервале 5.6–345.7 K, 139 точек) и дифференциальной сканирующей калориметрии (при 317–1807 K, 150 точек), рис. 1 и табл. S1. Аномалий теплоемкости, свидетельствующих о протекании структурных превращений в температурном интервале 2.4–1807 K, не обнаружено.

Как видно из рис. 1, результаты, полученные релаксационной (1), адиабатической (2) и диффе-

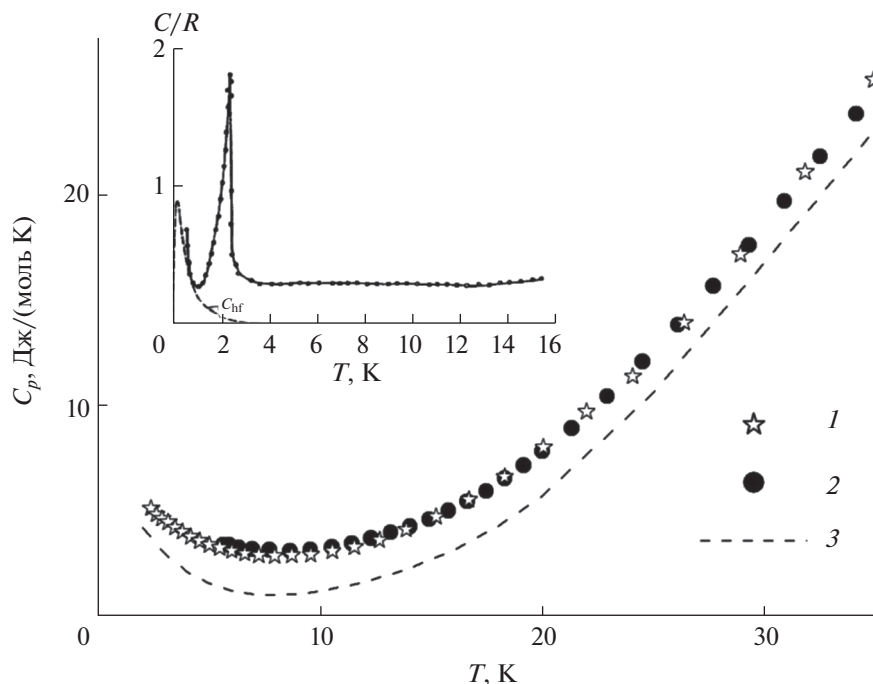


Рис. 2. Теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области самых низких температур по данным: 1 — релаксационной, 2 — адиабатической калориметрии; 3 — теплоемкость твердого раствора $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [25]. На врезке представлена теплоемкость $\text{Ho}(\text{OH})_3$ с магнитной аномалией теплоемкости около 2 К из работы [24].

рентгеновской сканирующей калориметрией (3), удовлетворительно согласуются между собой.

В области гелиевых температур (рис. 2) наблюдается минимум на кривой теплоемкости при ~ 8 К. Дальнейшее понижение температуры приводит к росту теплоемкости в результате магнитного упорядочения, максимум которого находится при температуре ниже возможностей нашего эксперимента. И, как можно предполагать по аналогии с другими соединениями гольмия, максимальных значений теплоемкость $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ достигает при $\sim 1\text{--}2$ К [23, 24]. Сравнение теплоемкостей $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и ближайшего более легкого соседа $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [25] показано на рис. 2. Несмотря на то, что ионный радиус гольмия меньше, чем у диспрозия, теплоемкость $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ в области гелиевых температур оказывается выше. Это следует объяснить наличием аномального вклада Шоттки. Действительно, в электронном спектре соединений Ho^{3+} присутствует энергетический уровень $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ [26], соответствующий пологому максимуму аномалии Шоттки при ~ 8 К.

Это означает, что в области низких температур ($< 15\text{--}20$ К) величина теплоемкости $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ представляет собой сумму трех составляющих: решеточной, магнитной и заметного вклада аномалии Шоттки, также как и для $\text{Ho}(\text{OH})_3$ [23, 24], выделить индивидуальный вклад которых довольно проблематично. По этой причине требуются допол-

нительные измерения теплоемкости в области 0–2.5 К. Поскольку удовлетворительно оценить суммарный вклад магнитного превращения и аномалии Шоттки в энтропию ниже 2.4 К не представляется возможным, расчеты термодинамических функций проводили от 2.0 К (табл. 1).

Энергетический уровень $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ не является единственным, подлежащим заселению по мере повышения температуры, и теплоемкость $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ при более высоких температурах (> 20 К) должна содержать значимый вклад аномалии Шоттки. Ее существование и общий вид можно определить элиминированием решеточной составляющей теплоемкости. Приблизительно это можно сделать, используя теплоемкость структурного соединения $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ [27], не содержащего неспаренных $4f$ -электронов и, соответственно, вклада аномалии Шоттки [23]. (Разность теплоемкостей при высоких температурах рассматривать не имеет смысла из-за более высоких погрешностей в экспериментальных значениях, полученных методом ДСК). Разность теплоемкостей твердых растворов $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ приведена на рис. 3. Помимо предполагаемой аномалии Шоттки с максимумом при ~ 8 К, в области более высоких температур наблюдается существование максимумов при ~ 60 и 200 К величиной 11.6 и 17.2 Дж/(моль К) соответственно.

Таблица 1. Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ (флюорит) без учета вклада накопленной до 2 К энтропии

T, K	$C_p(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$S(T) - S(2 \text{ К}), \text{Дж}/(\text{моль К})$	$H(T) - H(2 \text{ К}), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi(T), \text{Дж}/(\text{моль К})$
2	5.322	0	0	0
3	4.562	2.008	4.927	0.3658
4	3.973	3.236	9.182	0.9408
5	3.535	4.073	12.92	1.488
6	3.231	4.689	16.30	1.973
7	3.046	5.172	19.43	2.397
8	2.967	5.572	22.43	2.769
9	2.984	5.922	25.39	3.100
10	3.087	6.241	28.42	3.399
12	3.523	6.838	34.98	3.922
14	4.235	7.431	42.70	4.381
16	5.081	8.062	52.17	4.801
18	5.508	8.682	62.71	5.198
20	6.263	9.298	74.42	5.577
25	9.945	11.04	113.8	6.489
30	16.04	13.36	177.9	7.431
35	23.64	16.39	276.7	8.487
40	31.79	20.08	415.3	9.699
45	39.79	24.29	594.4	11.08
50	47.31	28.88	812.4	12.63
60	60.64	38.71	1354	16.15
70	72.20	48.95	2019	20.10
80	82.89	59.29	2795	24.35
90	93.32	69.66	3676	28.81
100	103.7	80.03	4661	33.41
110	114.1	90.40	5751	38.12
120	124.4	100.8	6943	42.91
130	134.4	111.1	8237	47.76
140	144.0	121.4	9629	52.66
150	153.1	131.7	11120	57.58
160	161.6	141.8	12690	62.53
170	169.7	151.9	14350	67.49
180	177.1	161.8	16080	72.46
190	184.0	171.6	17890	77.42
200	190.3	181.2	19760	82.36
210	196.2	190.6	21690	87.29
220	201.5	199.8	23680	92.20
230	206.5	208.9	25720	97.08
240	211.0	217.8	27810	101.9
250	215.2	226.5	29940	106.7
260	219.0	235.0	32110	111.5
270	222.6	243.3	34320	116.2
280	225.9	251.5	36561	120.9

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p(T), \text{Дж}/(\text{моль } K)$	$S(T) - S(2 K), \text{Дж}/(\text{моль } K)$	$H(T) - H(2 K), \text{Дж}/\text{моль}$	$\Phi(T), \text{Дж}/(\text{моль } K)$
290	228.9	259.5	38840	125.6
298.15	231.2	265.8	40710	129.3
300	231.7	267.3	41140	130.2
310	234.2	274.9	43470	134.7
320	236.6	282.4	45820	139.2
330	238.8	289.7	48200	143.6
340	240.9	296.9	50600	148.1
350	242.8	303.9	53020	152.4
400	250.6	336.8	65360	173.4
500	260.5	393.9	90970	212.0
600	266.6	442.0	117300	246.4
700	271.0	483.5	144200	277.4
800	274.7	519.9	171500	305.5
900	278.2	552.5	199200	331.1
1000	281.4	581.9	227200	354.8
1100	284.5	608.9	255500	376.7
1200	287.5	633.8	284100	397.1
1300	290.2	656.9	312900	416.2
1400	292.8	678.5	342100	434.2
1500	295.2	698.8	371500	451.1
1600	297.3	717.9	401100	467.2
1700	299.3	736.0	431000	482.5
1800	301.1	753.2	461000	497.1

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ может быть также описана уравнением Майера–Келли [28]:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль } K)) = 264.03 + 0.02953623 T - 3349819.2/T^2, \quad R^2 = 0.9961.$$

В работе [14] для измерений высокотемпературной теплоемкости в интервале температур 320–1300 К использовали установку синхронного термического анализа DSC 404 F1 Jupiter® фирмы Netzsch и получили результат:

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль } K)) = 266.06 + 0.02142541T - 3636182.6/T^2, \quad R^2 = 0.9999.$$

Сравнение полученных зависимостей показывает, что разность в результатах расчетов по этим уравнениям не превышает 2%, что ниже погрешностей калориметрических установок.

На рис. 4 приведено сравнение экспериментально измеренной теплоемкости твердого раствора (1) и рассчитанной (2) из теплоемкостей простых оксидов Ho_2O_3 [29] и HfO_2 [30]. Видно, что расчетные значения теплоемкости увеличиваются с ростом температуры намного сильнее экспериментальных значений и уже при температурах >900 К находятся за пределами погрешно-

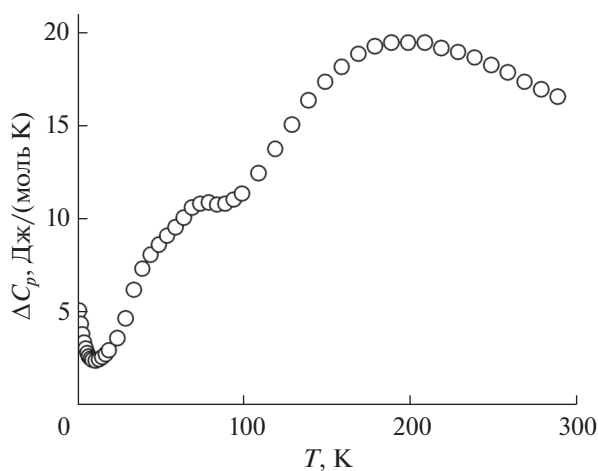


Рис. 3. Разность значений теплоемкости твердых растворов $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ и $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$.

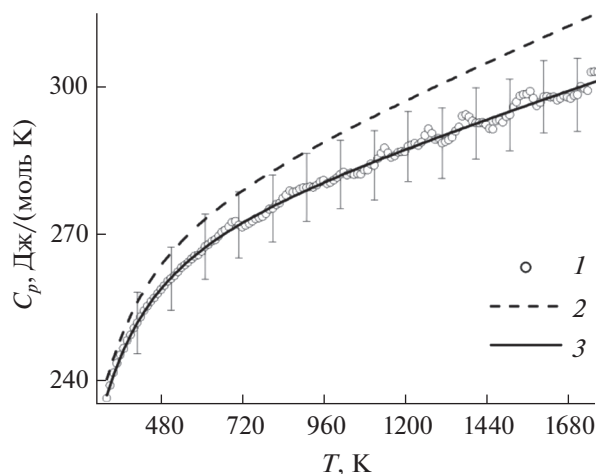


Рис. 4. Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ по данным: 1 – настоящей работы, 2 – модельный расчет по Нейману–Коппу из теплоемкостей простых оксидов Ho_2O_3 [29] и HfO_2 [30], 3 – сглаженные значения теплоемкости.

сти метода ДСК. Таким образом, использование расчетных значений теплоемкости может привести к ошибочным результатам, особенно в области высоких температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На синтезированном и идентифицированном методами РФА, химического анализа и электронной микроскопии образце твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ измерена изобарная теплоемкость в интервале температур 2.4–1807 К, выполнено сглаживание и рассчитаны термодинамические функции в указанной области температур. Проведена оценка вклада аномалии Шоттки в области 2–300 К и показано наличие трех максимумов. Установлено, что использование модельного расчета теплоемкости $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{HfO}_2$ из простых оксидов по Нейману–Коппу дает завышенные значения. Структурных превращений во всем изученном интервале температур не найдено.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00025) <https://rscf.ru/project/18-13-00025/> с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу: <https://doi.org/10.31857/S0044457X23601128>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
2. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
3. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(83\)90001-8](https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8)
4. Trubelja M.F., Stubican V.S. // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 662. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb06385.x>
5. Duran P., Pascual C. // J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1178. <https://doi.org/10.1007/bf01120027>
6. Poerschke D.L., Barth T.L., Levi C.G. // Acta Mater. 2016. V. 120. P. 302. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.077>
7. Poerschke D.L., Jackson R.W., Levi C.G. // Annu. Rev. Mater. Res. 2017. V. 47. P. 297. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-010917-105000>
8. Cao X.Q., Vassen R., Stoeber D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1. [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(03)00129-8)
9. Mehboob G., Liu M.-J., Xu T., Hussain S. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 46. P. 8497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.20>
10. Padture N.P. // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
11. Wu Z., Hong D., Zhong X., Niu Y. et al. // Ceram. Int. 2023. V. 49. P. 21133. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.280>
12. Summers W.D., Poerschke D.L., Begley M.R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. P. 5196. <https://doi.org/10.1111/jace.17187>
13. Fabrichnaya O., Seifert H.J. // J. Phase Equilib. Diffus. 2010. V. 32. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4>
14. Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 28004. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.125>
15. Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
16. Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Гуськов В.Н. и др. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. С. 1583. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18120218>
17. PPMS Physical Property Measurement System. Quantum Design. 2004.
18. Lashley J.C., Hundley M.F., Migliori A. et al. // Cryogenics. 2003. V. 43. P. 369. [https://doi.org/10.1016/s0011-2275\(03\)00092-4](https://doi.org/10.1016/s0011-2275(03)00092-4)

19. Малышев В.В., Мильнер Г.А., Соркин Е.Л., Шибакин В.Ф. // Приборы и техн. эксперим. 1985. Т. 28. С. 195.
20. <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/pribory-resheniya/differenczialnaya-skaniruyushhaya-kalorimetriya-dsk-differenczialnyj-termicheskij-analiz-dta/dsc-404-f1-pegasus>
21. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
22. Voronin G.F., Kutsenok I.B. // J. Chem. Eng. Data. 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
23. Westrum E.F., Jr. // J. Therm. Anal. 1985. V 30. P. 1209.
24. Catanese C.A., Meissner H.E. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. P. 2060. <https://doi.org/10.1103/Phys.Rev.B.8.2060>
25. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1230. <https://doi.org/10.31857/S004445372209014X>
26. Chirico R.D., Boerio-Goates J., Westrum E.F., Jr. // J. Chem. Thermodyn. 1981. V. 13. P. 1087. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(81\)90007-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(81)90007-0)
27. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. // Докл. РАН. Химия. Науки о материалах. 2021. Т. 498. С. 83. <https://doi.org/31857.S2686953521050083>
28. Maier C.G., Kelley K.K. // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
29. Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. P. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
30. Pankratz L.B. // U.S. Bureau of Mines Bulletin. 1982. V. 672. 509 p.