

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 536.631+544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ  
ОРТОНИОБАТА НЕОДИМА

© 2021 г. Г. Е. Никифорова<sup>а, \*</sup>, О. Н. Кондратьева<sup>а</sup>, А. В. Тюрин<sup>а</sup>,  
М. А. Рюмин<sup>а</sup>, А. В. Хорошилов<sup>а</sup>, К. С. Гавричев<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: gen@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 05.06.2019 г.

После доработки 09.06.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2020 г.

Теплоемкость поликристаллического ортониобата неодима  $\text{NdNbO}_4$  изучена методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале 2–1370 К. В низкотемпературной области подтверждено наличие магнитного превращения с температурой Нелля ниже 2 К. Показано, что обратимый фазовый переход при температуре 987 К относится к фазовым переходам второго рода. Оценена величина вклада аномалии Шоттки в теплоемкость ортониобата неодима. На основе полученных данных рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций в интервале от 0 до 1400 К. При температуре 298.15 К они имеют следующие значения:  $C_p^\circ(298.15 \text{ К}) = 121.4 \pm 0.4 \text{ Дж}/(\text{К моль})$ ,  $S^\circ(298.15 \text{ К}) = 134.7 \pm 0.5 \text{ Дж}/(\text{К моль})$ ,  $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0 \text{ К}) = 21.24 \pm 0.17 \text{ кДж}/\text{моль}$ ,  $\Phi^\circ(298.15 \text{ К}) = 63.43 \pm 0.21 \text{ Дж}/(\text{К моль})$ .

*Ключевые слова:*  $\text{NdNbO}_4$ , калориметрия, фазовый переход

**DOI:** 10.31857/S0044457X21020148

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие заметно выросло число публикаций, посвященных исследованиям структурных особенностей и физико-химических свойств ортониобатов редкоземельных элементов. Такой интерес обусловлен высокой химической и термической стабильностью этого класса соединений наряду с многофункциональностью и возможностью практического применения в качестве люминофоров, оптических материалов [1–3], сенсоров [4] и микроволновых устройств [5–7]. Изучение термофизических свойств  $\text{NdNbO}_4$  выявило, что по сравнению с диоксидом циркония, стабилизированным иттрием, ортониобат неодима имеет более низкую плотность и теплопроводность [8], а также более высокие значения коэффициента теплового расширения и большую вязкость разрушения [9], что позволит создавать на его основе долговечные термобарьерные покрытия. Другим направлением исследований является модификация микроволновых диэлектрических свойств керамики  $\text{NdNbO}_4$  путем катионного замещения [7, 10, 11] или создания композитных материалов [12]. Для практического использования получаемых материалов необходимо предварительное моделирование возможных процессов и

взаимодействий. Такие расчеты проводятся на основе термодинамических характеристик, которые в настоящее время для  $\text{NdNbO}_4$  практически отсутствуют.

Подобно другим ортониобатам РЗЭ,  $\text{NdNbO}_4$  при комнатной температуре имеет моноклинную структуру минерала фергюсонита (пр. гр.  $I2/a$ ,  $Z = 4$ ). Эту структуру можно рассматривать как искаженную структуру шеелита (пр. гр.  $I4_1/a$ ,  $Z = 4$ ), в которой изолированные тетраэдры  $\text{NbO}_4$  изменили свою ориентацию, образуя многогранники  $\text{NbO}_{4+2}$  и увеличивая тем самым координацию ниобия [13–15]. При повышении температуры происходит обратимый переход в тетрагональную фазу. Данный переход изучали методами возмущенных угловых корреляций [16], рентгеновской дифракции [5, 17], дилатометрии [8, 9, 18] и с помощью диэлектрических измерений [5, 17]. При этом разброс полученных значений температуры фазового перехода составляет от 953 до 1007 К. Какие-либо калориметрические исследования ортониобата неодима ранее не проводились.

Настоящая работа посвящена изучению теплоемкости поликристаллического ортониобата неодима калориметрическими методами в широком температурном диапазоне, выявлению ано-

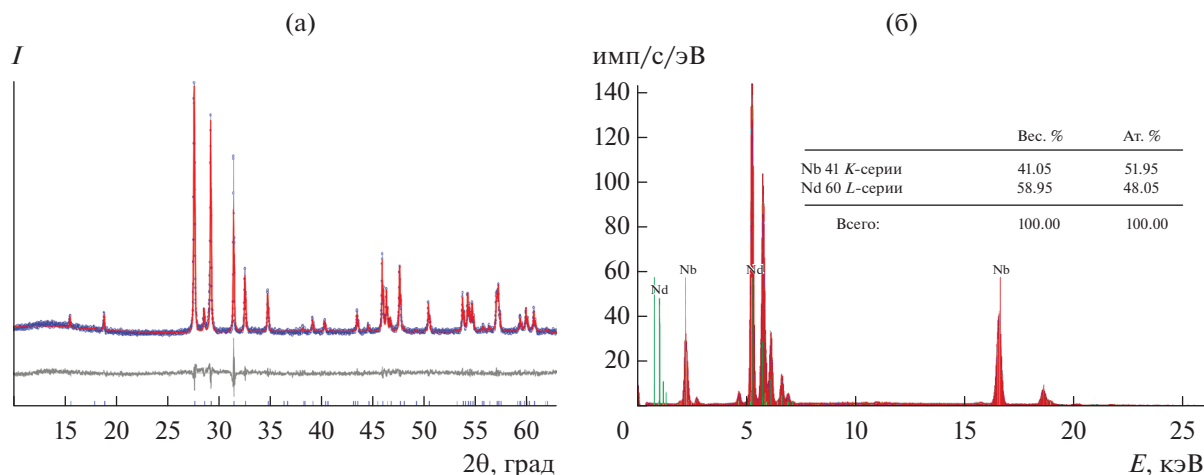


Рис. 1. Результаты рентгеновской дифракции (а) и рентгенофлуоресцентного анализа (б) синтезированного  $\text{NdNbO}_4$ .

мальных вкладов в теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$ , исследованию фазового перехода из моноклинной в тетрагональную фазу, а также расчету стандартных термодинамических функций в интервале 0–1400 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ортониобат неодима синтезировали твердофазным методом. В качестве исходных реагентов использовали предварительно прокаленный при температуре 1000°C оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (чистота 99.9%) и оксид ниобия  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (99.95%). Смесь оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, гомогенизировали и отжигали при температуре 1400°C в течение 15 ч с двумя промежуточными претераниями.

Фазовый состав синтезированного образца контролировали методом рентгенофазового анализа. Исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр, LYNXEYE-детектор, геометрия на отражение) в интервале углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}65^\circ$ . Индексирование рентгенограммы и расчет кристаллографических параметров осуществляли методом полнопрофильного анализа с помощью программы Bruker TOPAS 4. Полученные рентгенографические данные свидетельствуют о фазовой чистоте ортониобата неодима и кристаллизации его в моноклинной структуре фергюсонита (пр. гр.  $I2/a$ ,  $Z = 4$ ). Рассчитанные параметры элементарной ячейки при комнатной температуре ( $a = 5.466(5)$ ,  $b = 11.282(9)$ ,  $c = 5.147(3)$  Å,  $\beta = 94.50(5)^\circ$ ,  $V = 316.4(2)$  Å<sup>3</sup>) хорошо согласуются с литературными данными [15, 19].

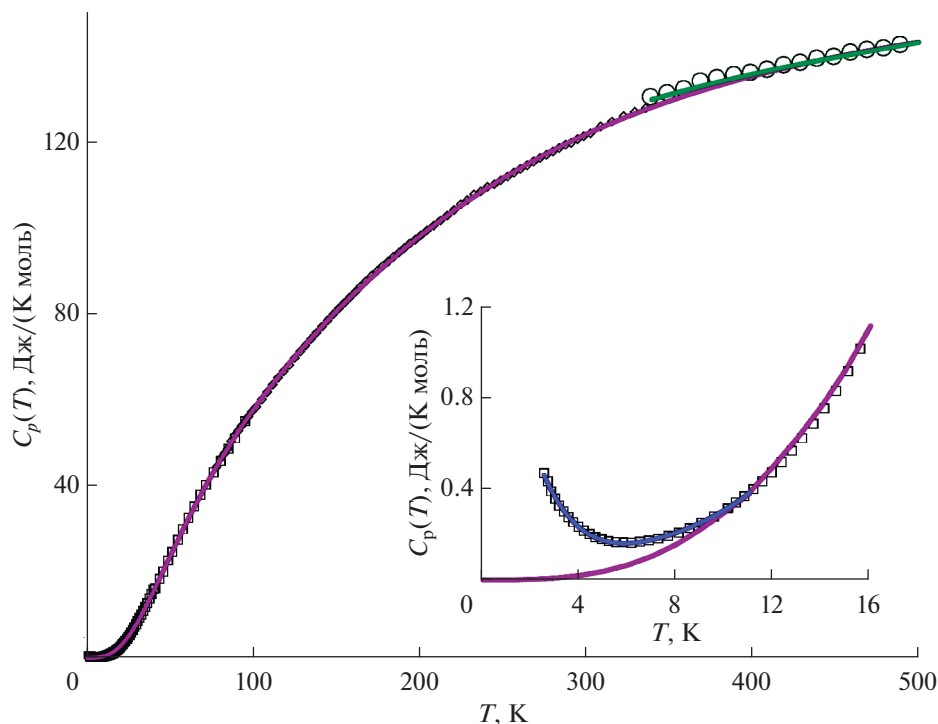
Контроль химического состава проводили методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с помощью спектрометра Bruker M4 TORNADO.

Результаты рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа представлены на рис. 1.

Теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  в интервале температур 2–95 К измеряли методом релаксационной калориметрии с помощью многофункциональной установки PPMS-9 (Quantum Design). Для проведения эксперимента предварительно спрессованный в таблетку образец закрепляли на датчике с помощью криогенной высоковакуумной смазки Arizeon N. По данным предварительной калибровки, погрешность измерений теплоемкости в изучаемом диапазоне составляла  $\pm 2\%$ .

Измерение теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в температурном интервале 78–336 К проводили с помощью низкотемпературного адиабатического калориметра БКТ-3 с использованием азота в качестве криогенной жидкости. Методика измерений подробно описана в работе [20]. Погрешность измерений теплоемкости в изучаемом температурном интервале не превышала  $\pm 0.2\%$ .

Для изучения фазового перехода и измерения теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в области высоких температур (340–1370 К) использовали синхронный термический анализатор Netzsch STA 449 F1 Jupiter®. Измерения проводили в платиновых тиглях с крышкой в режиме нагрева и охлаждения со скоростью 20 град/мин в атмосфере газообразного аргона (чистотой 99.9995%). В качестве стандартного образца сравнения использовали синтетический сапфир ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Особое внимание было уделено максимальному повышению чувствительности сигналов при измерении теплового потока. Для этого перед каждым экспериментом проводили несколько циклов откачка–заполнение инертным газом и строго контролировали положение тигля на держателе образца.



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в интервале 0–500 К: символами показаны экспериментальные значения, полученные методами релаксационной (квадраты) и адиабатической (ромбы) калориметрии, ДСК (круги); линиями — сглаженные значения  $C_p^o(T)$ , рассчитанные по уравнениям (1) и (2). На вставке выделена область низкотемпературной аномалии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

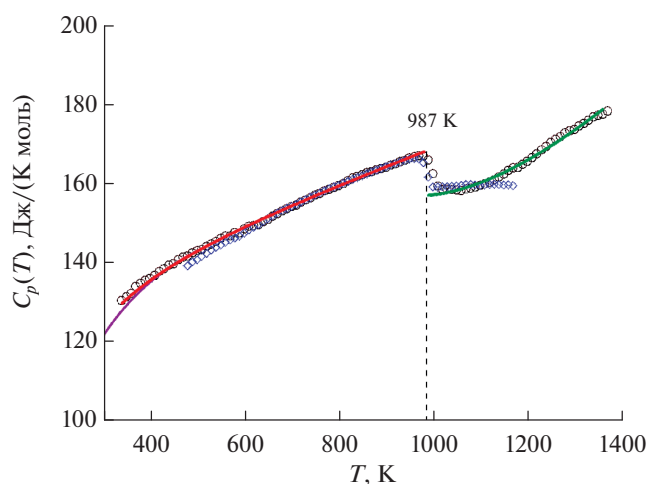
Температурная зависимость теплоемкости ортониобата неодима в области 0–500 К представлена на рис. 2. Размер символов визуализирует величину погрешности измерения теплоемкости каждым из трех методов. Совпадение экспериментальных значений теплоемкости  $C_p(T)$ , полученных двумя различными методами в температурном интервале 78–95 К, свидетельствует о высокой надежности полученных данных.

Ниже  $\sim 10$  К наблюдается аномальное увеличение теплоемкости при понижении температуры (вставка на рис. 2), что говорит о наличии фазового перехода в низкотемпературной области. Данный переход имеет магнитную природу и связан с изменением энергетического состояния иона  $\text{Nd}^{3+}$ . Сведения о магнитном поведении ортониобата неодима в низкотемпературной области весьма противоречивы. Авторы [21] сообщили о существовании антиферромагнитного упорядочения у поликристаллического  $\text{NdNbO}_4$  при температуре  $\sim 25$  К. В то же время в работе [22] при изучении магнитной восприимчивости небольших кристаллов ортониобата неодима отмечено, что в интервале 1–4.2 К они остаются парамагнитными. Позднее в [23] обнаружена аномальная анизотропия парамагнитного поведения  $\text{NdNbO}_4$

ниже 100 К и отмечено отсутствие какого-либо магнитного превращения выше 4.2 К. Полученные нами данные о теплоемкости ортониобата неодима подтверждают выводы, сделанные в работах [22, 23]. Нисходящая ветвь низкотемпературной магнитной аномалии, наблюдаемая на зависимости  $C_p(T)$ , свидетельствует о наличии температуры Нееля, которая находится за пределами наших измерений. Все это указывает на то, что для ортониобата неодима  $T_N < 2$  К.

Выше 10 К теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  плавно увеличивается с ростом температуры и не имеет каких-либо особенностей вплоть до структурного перехода в шеелитную фазу. В области фазового перехода на температурной зависимости теплоемкости видна четко выраженная ступенька, которая проявляется как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения (рис. 3).

Как правило, в реальных системах наблюдается увеличение теплоемкости перед температурой фазового перехода, и зависимость  $C_p(T)$  напоминает греческую букву  $\lambda$ . Однако для ортониобатов РЗЭ поведение теплоемкости в области фазового превращения соответствует феноменологической теории Ландау, т.е. при переходе из упорядоченной в неупорядоченную фазу происходит скачкообразное понижение теплоемкости [24–27]. Следует также отметить, что значения теплоемкости, полу-



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в интервале 300–1400 К: символами показаны экспериментальные значения, полученные методом ДСК в режиме нагревания (круги) и охлаждения (ромбы); линиями обозначены сглаженные значения  $C_p^\circ(T)$ , рассчитанные по уравнению (2), и зависимость  $C_p^\circ(T)$ , полученная экстраполяцией уравнения (1).

ченные в режиме нагрева и охлаждения, отличаются менее чем на 1%, что значительно ниже погрешности эксперимента. Вид температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  и отсутствие гистерезиса в момент фазового перехода говорят в пользу того, что при температуре 987 К в ортониобате неодима происходит фазовый переход второго рода. Данный вывод вступает в противоречие с результатами структурных исследований перехода фергусонит–шеелит некоторых ниобатов  $\text{LnNbO}_4$ . В ряде публикаций сообщается об обнаружении небольшой двухфазной области [13,

**Таблица 1.** Параметры уравнения (1) для расчета теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в температурном интервале 10–400 К

Параметр	Значение
$a_1$ , 1/моль	0.84833
$a_2$ , 1/моль	0.77833
$a_3$ , 1/моль	0.84833
$a_4$ , 1/моль	0.250
$\theta_1$ , К	396
$\theta_2$ , К	230
$\theta_3$ , К	824
$\theta_E$ , К	1026
$\sigma^2$ , Дж <sup>2</sup> /(К <sup>2</sup> моль <sup>2</sup> )	0.0457

14, 28], которой не должно быть при непрерывных переходах второго рода. Возможной причиной такого несоответствия является доменная структура ортониобатов РЗЭ. Исследования методом рентгеновской дифракции фиксируют структурные изменения ближнего порядка, которые могут различаться для отдельных доменов, в то время как теплоемкость вещества является макросвойством и отражает изменения, происходящие по всему объему вещества.

#### Математическая обработка экспериментальных данных

Теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  в области низкотемпературной аномалии удовлетворительно описывается полиномиальной функцией:

$$C_p(T) = 1.5385471 - 0.693570T + 0.1315062T^2 - 0.0120076T^3 + 5.5216 \times 10^{-4}T^4 - 9.537 \times 10^{-6}T^5.$$

Экспериментальные значения теплоемкости в интервале 10–336 К, полученные двумя разными методами, были сглажены совместно. В качестве аппроксимирующей функции использовали уравнение, которое учитывает вклад акустических и оптических мод в теплоемкость вещества и не дает осцилляций при экстраполяции:

$$C_p^\circ(T) = n \left[ \left( \frac{1}{3} \right) \sum_{j=1}^3 a_j D_j \left( \frac{\theta_j}{T} \right) + a_4 E \left( \frac{\theta_E}{T} \right) \right], \quad (1)$$

где  $D$  и  $E$  – функции Дебая и Энштейна соответственно;  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_E$  – характеристические температуры;  $a_1, a_2, a_3, a_4$  – линейные коэффициенты;  $n$  – число атомов в молекуле (для  $\text{NdNbO}_4$   $n = 6$ ). В качестве начального приближения при расчете линейных коэффициентов задавалось условие  $(a_1 + a_2 + a_3)/3 + a_4 = 1$ . Процедура расчета подробно описана в работе [29]. Вычисленные значения параметров приведены в табл. 1.

Экспериментальные значения теплоемкости, полученные методом ДСК, были разделены на два температурных интервала (до фазового перехода и после), и каждый участок был сглажен отдельно с помощью уравнения Майера–Келли:

$$C_p^\circ(T) = a + bT + cT^{-2}. \quad (2)$$

Ввиду отсутствия температурного интервала перекрытия экспериментальных значений теплоемкости, полученных методами адиабатической калориметрии и ДСК, для получения корректных термодинамических данных необходимо провести дополнительное согласование двух ветвей теплоемкости. Поэтому до фазового перехода сглаживание проводили на участке 300–970 К, частично включив в него низкотемпературные данные. Поскольку точность определения теплоемкости методом адиабатической калориметрии значительно превышает точность ДСК, также

**Таблица 2.** Параметры уравнения (2) для расчета теплоемкости  $\text{NdNbO}_4$  в интервале 400–1400 К

Параметр	400–987 К	987–1400 К
$a$ , Дж/(К моль)	126.49753	–48.77156
$b$ , Дж/(К <sup>2</sup> моль)	0.04401	0.141994
$c$ , Дж К/моль	–1341137	64128825
$R^2$	0.9976	0.9915

была проведена экстраполяция низкотемпературной зависимости  $C_p(T)$  в область высоких температур с помощью уравнения (1). Обе полученные зависимости показаны на рис. 2 и 3. Расхождение между ними, составляющее 2.6% при 340 К, уменьшается до нуля при 400 К.

Коэффициенты уравнения (2) представлены в табл. 2 для обоих температурных интервалов.

На основе сглаженных значений теплоемкости были рассчитаны температурные зависимости стандартных термодинамических функций  $\text{NdNbO}_4$ : энтропии  $S^\circ(T)$ , изменения энтальпии  $H^\circ(T) - H^\circ(0)$  и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^\circ(T)$  (табл. 3). Вклад низкотемпературного магнитного превращения в теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  не учитывался в расчете стандартных термодинамических функций. В интервале 0–11 К значения  $C_p(T)$  рассчитывали путем экстраполяции уравнения (1) к 0 К. Расчет термодинамических функций после фазового перехода проводили с учетом того, что данный переход является непрерывным и изменение энтальпии и энтропии происходит в точке.

### Аномалия Шоттки

Парамагнитный ортониобат неодима имеет дополнительный вклад в теплоемкость, вызванный расщеплением штарковских электронных уровней иона  $\text{Nd}^{3+}$  под действием кристаллического поля. Данный вклад (аномалия Шоттки) можно оценить вычитанием теплоемкости кристаллической решетки из суммарной теплоемкости вещества [30]. Решеточная теплоемкость была рассчитана на основе теплоемкостей диамагнитного ортониобата лантана [24], не имеющего аномалии Шоттки, и изоструктурного ортониобата гадолиния [25], у которого расщепление электронных уровней происходит при очень низких частотах и вклад аномалии Шоттки реализуется при температурах ниже 20 К. Вклад аномалии Шоттки в теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$  представлен на рис. 4. Для сравнения там же приведены температурные зависимости избыточного вклада в теплоемкость, рассчитанные из спектральных характеристик монокристаллов ниобата [31] и танталата [1] гадолиния, допированных неодимом. Из графиков видно, что при расчете энергии штарковских уровней иона  $\text{Nd}^{3+}$  из спектральных данных большую роль играет материал матрицы. Несмотря на изоструктурность  $\text{GdNbO}_4$  и  $\text{GdTao}_4$ , воздействие кристаллического поля на заселение  $f$ -электронных уровней иона  $\text{Nd}^{3+}$  оказывается различным. Поскольку любые низкотемпературные вклады в теплоемкость оказывают существенное влияние на абсолютную энтропию вещества, была оценена величина избыточной энтропии, связанной с аномальным вкладом Шоттки в теплоемкость ортониобата неодима, которая при 298.15 К составила 9.4 Дж/(К моль).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована теплоемкость поликристаллического ортониобата неодима  $\text{NdNbO}_4$  в температурном интервале от 2 до 1370 К. Ниже 10 К зафиксирована нисходящая ветвь магнитного перехода с  $T_N < 2$  К. Структурный фазовый переход фергюсонит–шеелит в ортониобате неодима изучен методом ДСК в режиме нагрева и охлаждения. Скачкообразное изменение теплоемкости и отсутствие гистерезиса зависимости  $C_p^\circ(T)$  позволяют отнести данное превращение к фазовым переходам второго рода. Проведена оценка вклада аномалии Шоттки в общую теплоемкость ортониобата неодима. По температурной зависимости теплоемкости  $C_p^\circ(T)$  рассчитаны стандартные термодинамические функции  $\text{NdNbO}_4$  во всем изучаемом диапазоне. Полученные значения могут быть использованы при моделировании новых материалов на основе ортониобата неодима.

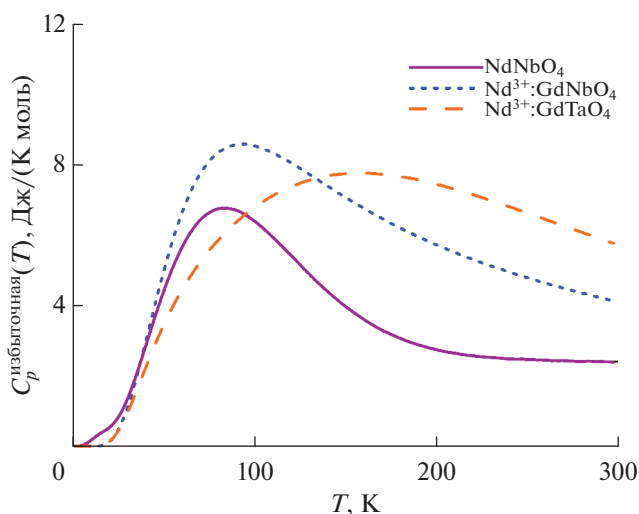
**Рис. 4.** Вклад аномалии Шоттки в теплоемкость  $\text{NdNbO}_4$ .

Таблица 3. Температурные зависимости термодинамических функций NdNbO<sub>4</sub>

$T, K$	$C_p^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$S^\circ(T),$ Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ Дж/моль	$\Phi^\circ(T)^*,$ Дж/(К моль)
2	0.002462**	0.000872	0.001462	0.000141
4	0.01969	0.00672	0.02085	0.00151
6	0.06646	0.02241	0.10238	0.00535
8	0.1575	0.0529	0.3199	0.0129
10	0.3078	0.1031	0.7771	0.0253
12	0.5022	0.1779	1.607	0.0440
14	0.7676	0.2826	2.976	0.0700
16	1.118	0.421	5.068	0.105
18	1.593	0.599	8.101	0.149
20	2.218	0.821	12.32	0.205
25	4.449	1.587	29.70	0.399
30	7.498	2.680	59.91	0.683
35	11.04	4.10	106.2	1.07
40	14.89	5.82	170.9	1.55
45	18.91	7.81	255.4	2.13
50	23.00	10.01	360.1	2.81
55	27.05	12.39	485.3	3.57
60	31.00	14.92	630.4	4.41
65	34.83	17.55	795.1	5.32
70	38.50	20.27	978.5	6.29
75	42.01	23.04	1180	7.31
80	45.37	25.86	1398	8.38
85	48.57	28.71	1633	9.50
90	51.62	31.57	1884	10.64
95	54.54	34.44	2149	11.82
100	57.33	37.31	2429	13.02
110	62.58	43.03	3029	15.49
120	67.46	48.68	3679	18.02
130	72.02	54.26	4377	20.60
140	76.31	59.76	5119	23.20
150	80.38	65.17	5902	25.82
160	84.23	70.48	6726	28.44
170	87.90	75.69	7587	31.07
180	91.40	80.82	8483	33.69
190	94.72	85.85	9414	36.30
200	97.88	90.79	10377	38.90
210	100.9	95.64	11371	41.49
220	103.7	100.4	12394	44.06
230	106.4	105.1	13445	46.61
240	109.0	109.7	14523	49.14
250	111.4	114.2	15625	51.65
260	113.7	118.6	16750	54.14
270	115.9	122.9	17898	56.61
280	117.9	127.1	19068	59.05

Таблица 3. 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)
290	119.9	131.3	20257	61.47
298.15	121.4	134.7	21240	63.43
300	121.7	135.4	21465	63.87
350	129.4	154.8	27753	75.50
400	135.3	172.5	34378	86.53
450	139.7	188.7	41259	96.99
500	143.2	203.6	48336	106.9
550	146.3	217.4	55572	116.3
600	149.2	230.2	62959	125.3
650	151.9	242.3	70487	133.8
700	154.6	253.6	78150	142.0
750	157.1	264.4	85942	149.8
800	159.6	274.6	93861	157.3
850	162.0	284.4	101903	164.5
900	164.5	293.7	110065	171.4
950	166.8	302.6	118347	178.1
987	168.6	309.1	124552	182.9
987	157.2	309.1	124552	182.9
1000	157.4	311.1	126596	184.5
1050	158.5	318.8	134489	190.7
1100	160.4	326.2	142458	196.7
1150	163.0	333.4	150542	202.5
1200	166.2	340.4	158769	208.1
1250	169.8	347.3	167165	213.5
1300	173.8	354.0	175752	218.8
1350	178.1	360.6	184547	223.9
1400	182.7	367.2	193567	228.9

\*  $\Phi^\circ(T) = S^\circ(T) - \{[H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T\}$ .

\*\* Курсивом представлены значения термодинамических функций в области низкотемпературной аномалии, рассчитанные по уравнению (1).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00343) с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dou R., Zhang Q., Gao J. et al. // Crystals. 2018. V. 8. P. 55. <https://doi.org/10.3390/cryst8020055>*
- Hirano M., Dozono H. // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 3389. <https://doi.org/10.1111/jace.12595>*
- Dymshits O.S., Alekseeva I.P., Zhilin A.A. et al. // J. Lumin. 2015. V. 160. P. 337. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.12.040>*
- Haugrud R., Norby T. et al. // Nat. Mater. 2006. V. 5. P. 193. <https://doi.org/10.1038/nmat1591>*
- Kim D.-W., Kwon D.-K., Yoon S.H. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89. P. 3861. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01302.x>*
- Yang H., Zhang S., Yang H. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 3620. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.022>*

7. Pang L.-X., Zhou D. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 2278.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16290>
8. Wu F., Wu P., Zhou Y. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 4. P. jace.16926.  
<https://doi.org/10.1111/jace.16926>
9. Zhang P., Feng Y., Li Y. et al. // Scripta Materialia. 2020. V. 180. P. 51.  
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.01.026>
10. Song Z., Zhang P., Wang Y. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 583. P. 546.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.023>
11. Zhao Y., Zhang P. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 1935.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.136>
12. Peng Y., Xia W.S., Yi C.J. et al. // J. Mater. Sci.: Materials in Electronics. 2020. V. 31. P. 785.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-02586-1>
13. Arulnesan S.W., Kayser P., Kimpton J.A. et al. // J. Solid State Chem. 2019. V. 277. P. 229.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.06>
14. Sarin P., Hughes R.W., Lowry D.R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 3307.  
<https://doi.org/10.1111/jace.13095>
15. Tsunekawa S., Kamiyama T., Sasaki K. et al. // Acta Crystallogr., Sect. A (Foundations of Crystallography). 1993. V. 49. P. 595.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767392013035>
16. Catchen G.L., Williams I.D., Spaar D.M. et al. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. P. 1138.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.1138>
17. Kukueva L.L., Ivanova L.A., Venevtsev Yu.N. // Ferroelectrics. 1984. V. 55. P. 129.  
<https://doi.org/10.1080/00150198408015351>
18. Omori M., Kobayashi Y., Hirai T. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 719.  
<https://doi.org/10.1023/A:1004761418633>
19. Database ICDD PDF-2 # 01-085-1110
20. Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102. [Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20010145>
21. Wang F.F.Y., Gravel R.L. // Phys. Status Solidi. 1965. V. 609. P. 609.
22. Cashion J.D., Cooke A.H.H., Leask M.J.M. et al. // J. Mater. Sci. 1968. V. 3. P. 402.  
<https://doi.org/10.1007/BF00550984>
23. Yamauchi H., Tsunekawa S., Tomiyoshi S. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 1990. V. 59. P. 2602.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.59.2602>
24. Nikiforova G., Khoroshilov A., Tyurin A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2019. V. 132. P. 44.  
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.041>
25. Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 779. P. 660.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.272>
26. Никифорова Г.Е., Тюрин А.В., Рюмин М.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 643. [Nikiforova G.E., Tyurin A.V., Ryumin M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 688.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050186>  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20050189>
27. Никифорова Г.Е., Хорoshiлов А.В., Гавричев К.С. и др. // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 9. С. 1019. [Nikiforova G.E., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. P. 964.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168519090085>  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19090082>
28. Huse M., Skilbred A.W.B., Karlsson M. et al. // J. Solid State Chem. 2012. V. 187. P. 27.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.12.025>
29. Гуревич В.М., Горбунов В.Е., Гавричев К.С. и др. // Геохимия. 1999. № 4. С. 423. [Gurevich V.M., Gorbunov V.E., Gavrichev K.S. et al. // Geochem. Int. 1999. V. 37. P. 367.]
30. Westrum E.F. // J. Therm. Analys. 1985. V. 30. P. 1209.  
<https://doi.org/10.1007/BF01914288>
31. Ding S., Zhang Q., Gao J. et al. // Opt. Mater. 2017. V. 64. P. 474.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.021>