

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.31

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

© 2022 г. А. В. Гуськов^а, *, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^а, А. В. Тюрин^а, К. С. Гавричев^а

^аИнститут 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 17.08.2021 г.

После доработки 14.09.2021 г.

Принята к публикации 21.09.2021 г.

Методами релаксационной и адиабатической калориметрии измерена молярная теплоемкость гафната празеодима со структурой пирохлора в интервале температур 2.4–345.6 К. Рассчитаны термодинамические функции $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, оценена величина аномальной энтропии в области 0–20 К. Определен общий вид аномальной теплоемкости при температурах 20–300 К.

Ключевые слова: гафнат празеодима, пирохлоры, теплоемкость, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044457X22020052

ВВЕДЕНИЕ

Двойной высокотемпературный оксид $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора (*Fd3m*) – единственное соединение в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{–HfO}_2$ [1]. Из приведенной в работе [2] диаграммы системы $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{–HfO}_2$ следует, что $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при температурах порядка 1873 К характеризуется областью гомогенности ~10 мол. %, а выше 2473 К претерпевает разупорядочение и превращается в твердый раствор структурного типа дефектного флюорита (*Fm3m*). По мнению авторов [3, 4], гафнат празеодима конгруэнтно плавится при температуре 2613 ± 30 К. Других превращений во всей температурной области существования гафната празеодима не обнаружено, кроме магнитных превращений в области самых низких температур (<10 К), характерных для соединений лантаноидов, за исключением лантана и лютеция [5]. Физические свойства гафната празеодима в низкотемпературной области изучали с точки зрения образования квантовой системы спинового льда [6, 7]. Для этих же целей в работах [8, 9] были выращены образцы монокристаллического $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ с параметром кубической решетки типа пирохлора 10.68411(2) и 10.6727(1) Å соответственно. При температурах 0.5–20 К были проведены исследования магнитной восприимчивости и изотермической намагниченности, а также молярной теплоемкости при 1.8–300 [6, 9] и 0.35–10.0 К [7] методом релаксационной калориметрии. Магнитные превращения приводят к возрастанию теплоемкости при понижении температуры от 10 К. К сожалению, в численном виде, необходимом для расчета

термодинамических функций гафната празеодима, данные по температурной зависимости теплоемкости в этих работах не представлены. Помимо магнитных превращений в низкотемпературной области (<10 К) кристаллические соединения лантаноидов, за исключением лантана и лютеция, характеризуются избыточной теплоемкостью (C_{exc}), обусловленной взаимодействием 4f-электронов с кристаллическим полем (аномалия Шоттки, C_{Sch}) [10–13]. Авторами [6] проанализирована температурная зависимость избыточной теплоемкости гафната празеодима ($C_{Sch}(T)$) в области 1.8–300 К вычитанием решеточной теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, оцененной из теплоемкости $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Показано наличие плавного максимума при 50 К на кривой избыточной теплоемкости $C_{exc}(T)$ и ее дальнейшее возрастание при повышении температуры.

Цель настоящего исследования – измерение молярной теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора методами релаксационной и адиабатической калориметрии в области низких температур, расчет термодинамических функций (приращения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса), а также определение температурной зависимости вклада аномальной теплоемкости и величины избыточной энтропии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гафнат празеодима получали методом обратного осаждения. Исходными веществами служили оксид празеодима Pr_6O_{11} (99.99 мас. %), диок-

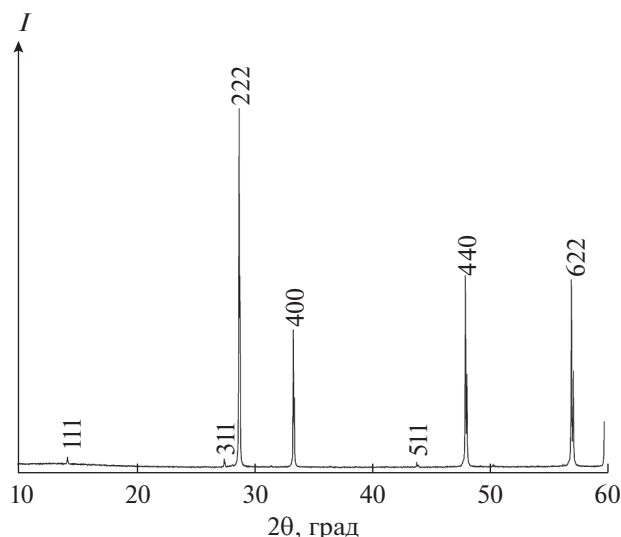


Рис. 1. Дифрактограмма гафната празеодима (пирохлор), $a = 10.671(9) \text{ \AA}$, $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418 \text{ \AA}$.

сид гафния (99.99 мас. %) производства ООО “Ланхит”, соляная кислота (35–38 мас. %, ос. ч. 20-4) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH₄OH, ос.ч.) производства ООО “Химмед”. Синтез, методы измерения термического расширения, теплоемкости и обработки результатов подробно описаны в работах [14, 15]. Полученный в результате окончательного прокаливания при 1550 К (4 ч) образец, по данным химического анализа, имел состав Pr_{1.94}Hf₂O_{6.91} (величина индекса при кислороде рассчитана исходя из соотношения оксидов металлов). Такое отклонение от стехиометрии по соотношению оксидов, по нашей оценке, не может внести существенной погрешности в величину теплоемкости [16]. Проведенные дифракционные (рис. 1) исследования показали, что полученный однофазный образец имеет кубическую структуру типа пирохлора с параметром решетки $a = 10.671(9) \text{ \AA}$, удовлетворительно соот-

ветствующим данным [9]. Расчет по методу Дебая–Шеррера и растровая электронная микроскопия показали (рис. 2), что образец не является наноразмерным и поправок на размерный фактор вводить не требуется. Молекулярную массу рассчитывали из атомных масс [17], она составила 750.79112 г/моль. Измерения молярной теплоемкости методом релаксационной калориметрии (2.9–35.0 К) проводили с помощью автоматизированного комплекса измерения физических свойств Quantum Design PPMS-9 (США). Измерения адиабатическим методом (4.6–346 К) осуществляли в автоматическом низкотемпературном калориметре БКТ-3 АОЗТ “Термис” (Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Молярная теплоемкость гафната празеодима структурного типа пирохлора измерена методом релаксационной калориметрии в 24 точках в интервале температур 2.9–35.0 К и методом адиабатической калориметрии в 136 точках в диапазоне 4.6–345.6 К (табл. 1, рис. 3).

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости гафната празеодима в интервале 3.0–345 К сглажены с использованием линейной комбинации ортонормированных полиномов [18]:

$$C_p = \sum A_i [1 - \exp(-0.001T)]^i, \quad (1)$$

коэффициенты которых приведены в табл. 2.

Оценка теплоемкости в интервале температур 0–3 К проведена с дополнительным использованием графических данных работы [7] в предположении отсутствия аномалий в области 0–0.5 К. По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны термодинамические функции гафната празеодима в интервале 0–345 К (табл. 3).

Температурная зависимость теплоемкости гафната празеодима имеет гладкий S-образный вид и при температурах выше ~20 К не содержит

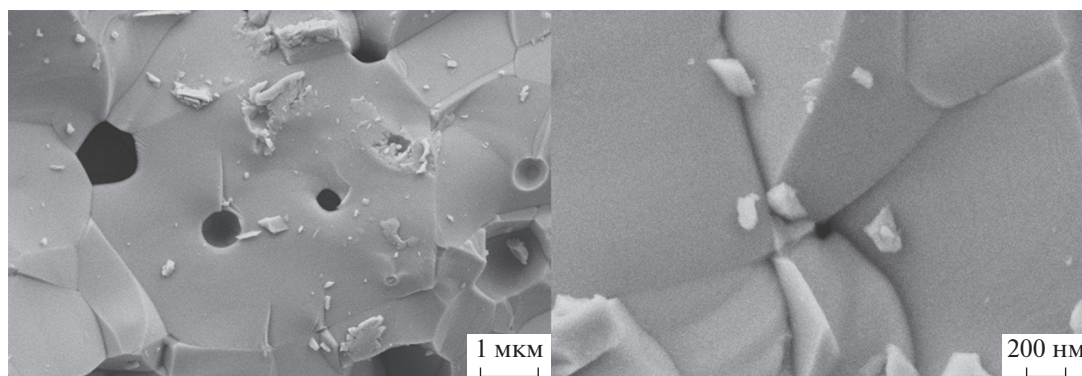


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образца гафната празеодима (пирохлор).

Таблица 1. Экспериментальная теплоемкость гафната празеодима по результатам адиабатической и релаксационной калориметрии, $M.м. = 750.79112$ г/моль, $p = 101.3$ кПа

T, K	$C_p, Дж моль^{-1} K^{-1}$	T, K	$C_p, Дж моль^{-1} K^{-1}$	T, K	$C_p, Дж моль^{-1} K^{-1}$
Релаксационная калориметрия (RC)					
34.97	26.15	13.80	3.013	5.36	2.249
31.17	20.30	12.29	2.450	4.77	2.359
27.69	15.89	10.94	2.131	4.23	2.487
24.63	12.85	9.71	1.961	3.77	2.597
21.92	9.639	8.63	1.920	3.36	2.710
19.50	7.095	7.63	1.947	2.99	2.776
17.37	5.249	6.79	2.025	2.67	2.850
15.47	3.915	6.03	2.128	2.39	2.894
Адиабатическая калориметрия (AC)					
4.56	2.29	53.85	51.84	157.8	162.5
4.63	2.41	55.5	53.97	161.3	165.2
4.74	2.4	57.16	56.07	164.8	167.9
4.85	2.35	58.82	58.20	168.3	170.4
4.97	2.34	60.48	60.39	171.8	172.9
5.17	2.28	62.13	62.61	175.3	175.4
5.45	2.23	63.80	64.75	178.7	177.8
5.74	2.18	65.46	66.73	182.3	180.2
6.03	2.12	67.12	68.79	185.8	182.5
6.44	2.03	68.78	70.91	189.3	184.7
7.05	1.99	70.44	72.82	192.8	186.9
7.84	1.93	72.30	75.09	196.3	189.1
8.78	1.88	74.36	77.50	199.8	191.2
9.71	1.91	76.43	80.19	203.9	193.6
10.62	2.00	78.49	82.78	208.3	196.1
11.51	2.16	80.56	85.17	212.6	198.5
12.46	2.43	82.63	87.46	217.0	200.9
13.33	2.71	84.71	89.46	221.3	202.8
14.20	3.07	86.78	92.02	225.6	205.0
15.05	3.49	88.85	94.89	229.8	207.3
15.90	3.99	90.93	97.03	234.2	209.3
16.75	4.56	86.20	92.37	238.5	211.5
17.58	5.17	88.41	94.92	242.8	213.6
18.41	5.86	90.63	97.46	247.1	215.8
19.25	6.64	92.85	99.99	251.3	217.7
20.07	7.40	95.08	102.5	255.6	219.5
21.38	8.73	97.32	105.0	259.8	221.3
22.95	10.50	99.57	107.5	263.9	223.1
24.53	12.35	102.5	110.6	268.1	224.8
26.11	14.31	105.9	114.4	272.3	226.4
27.70	16.32	109.4	118.1	276.4	228.0
29.30	18.41	112.9	121.7	280.5	229.6
30.91	20.67	106.7	115.2	284.6	231.0
32.52	22.91	110.6	119.3	288.7	232.6
34.14	25.04	114.2	123.1	292.7	234.1
35.76	27.22	117.8	126.7	296.8	235.4
37.39	29.63	121.3	130.3	300.7	236.8
39.02	31.90	124.9	133.7	304.6	238.2
40.66	34.10	128.4	137.2	311.0	240.3
42.3	36.31	132.0	140.5	318.4	242.7
43.94	38.51	135.6	143.8	324.8	244.6
45.58	40.75	139.2	147.0	331.8	246.7
47.24	43.01	142.8	150.2	338.4	248.6
48.89	45.25	146.5	153.3	345.6	250.6
50.54	47.47	150.9	157.0		
52.19	49.66	154.4	159.8		

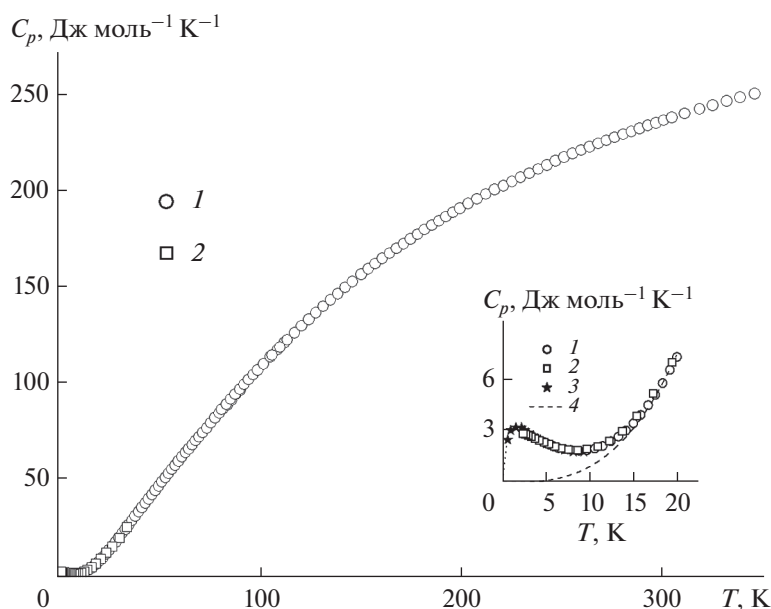


Рис. 3. Температурная зависимость молярной теплоемкости Pr₂Hf₂O₇: 1 – адиабатическая калориметрия, 2 – релаксационная калориметрия; на вставке область температуры 0–20 К: 1 – адиабатическая калориметрия, 2 – релаксационная калориметрия, 3 – данные [7], 4 – теплоемкость La₂Hf₂O₇ [18].

признаков структурных переходов. Низкотемпературная область (0–20 К, вставка на рис. 3), напротив, характеризуется вполне ожидаемым аномальным поведением теплоемкости Pr₂Hf₂O₇, которое впервые было экспериментально зафиксировано в работах [6–9]. На рис. 3 (вставка) представлены экспериментальные значения теплоемкости, полученные нами методами адиабатической

Таблица 2. Коэффициенты аппроксимирующего полинома C_p (Дж моль⁻¹ К⁻¹) = $\sum A_i [1 - \exp(-0.001 T)]^i$ (уравнение (1)) для интервала температур 3.0–345 К

i	A_i
0	0.381986
1	-0.69561
2	-2.04339
3	4.640465
4	-2.38401
5	5.74687
6	-8.67931
7	8.740106
8	-6.02801
9	2.860411
10	-8.57257
11	1.787394
12	-2.03701
13	9.631161

(кривая 1) и релаксационной (кривая 2) калориметрии, и данные (кривая 3), приведенные в работе [7] в графическом виде. Из рисунка видно, что все три типа данных хорошо согласуются между собой. Кривая теплоемкости характеризуется максимумом при ~2 К и минимумом при ~8.6–8.8 К. Для сравнения на рис. 3 (вставка) приведена полученная нами [19] температурная зависимость теплоемкости гафната лантана, которая определяется практически только решеточной составляющей C_{lat} , так как аномальные явления у La₂Hf₂O₇ отсутствуют [10]. В области температур около 20 К и выше теплоемкости La₂Hf₂O₇ и Pr₂Hf₂O₇ (вставка на рис. 3) достаточно близки. Это может быть вызвано разнонаправленностью действия на теплоемкость факторов увеличения массы лантаноида и лантаноидного сжатия. По нашей оценке, влияние магнитных аномальных явлений на теплоемкость гафната празеодима заканчивается около 20 К, что позволяет оценить избыточную энтропию как

$$S_{exc} \approx \Delta S(20 \text{ К}) = S(\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7, 20 \text{ К}) - S(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7, 20 \text{ К}).$$

Используя результаты настоящей работы и данные [18], получим

$$S_{exc} \approx \Delta S(20 \text{ К}) = 12.60 - 2.51 = 10.09 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}.$$

В соединениях празеодима различного состава и структуры в области самых низких температур

Таблица 3. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции гафната празеодима (пирохлор)

T, K	$C_p^\circ, \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$	$S^\circ(T), \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ К}), \text{Дж моль}^{-1}$	$\Phi^\circ(T), \text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$
0.1	0.42	0.21	0.021	0.000
0.2	0.84	0.63	0.084	0.210
0.3	1.26	1.05	0.19	0.420
0.4	1.70	1.47	0.34	0.628
0.5	2.10	1.90	0.53	0.846
0.6	2.50	2.32	0.76	1.057
0.7	2.80	2.73	1.02	1.267
0.8	2.95	3.11	1.31	1.470
0.9	3.04	3.46	1.61	1.670
1.0	3.16	3.79	1.92	1.869
1.2	3.24	4.37	2.56	2.236
1.4	3.27	4.88	3.21	2.586
1.6	3.26	5.31	3.87	2.894
1.8	3.27	5.7	4.52	3.189
2.0	3.26	6.04	5.17	3.454
2.5	3.10	6.76	6.76	4.058
3	2.917	7.31	8.28	4.551
4	2.603	8.121	11.04	5.361
5	2.322	8.679	13.50	5.979
6	2.091	9.085	15.70	6.468
7	1.923	9.397	17.71	6.867
8	1.829	9.649	19.59	7.200
9	1.817	9.864	21.41	7.485
10	1.891	10.06	23.27	7.733
15	3.624	11.08	36.15	8.670
20	7.458	12.60	63.10	9.445
25	12.88	14.83	113.4	10.29
30	19.28	17.73	193.5	11.28
35	26.16	21.21	307.0	12.44
40	33.16	25.16	455.3	13.78
45	40.08	29.47	638.4	15.28
50	46.83	34.04	855.8	16.92
60	59.80	43.74	1389	20.59
70	72.29	53.9	2050	24.61
80	84.5	64.35	2834	28.93
90	96.42	74.99	3739	33.45
100	107.9	85.75	4761	38.14
110	118.8	96.55	5895	42.96
120	129.0	107.3	7135	47.84
130	138.6	118.0	8474	52.82
140	147.6	128.6	9906	57.84
150	156.1	139.1	11430	62.93
160	164.2	149.5	13030	68.08
170	171.7	159.6	14710	73.09

Таблица 3. Окончание

<i>T</i> , К	<i>C_p</i> ^о , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>S</i> ^о (<i>T</i>), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	<i>H</i> ^о (<i>T</i>) – <i>H</i> ^о (0 К), Дж моль ⁻¹	<i>Φ</i> ^о (<i>T</i>), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
180	178.7	169.7	16460	78.26
190	185.3	179.5	18280	83.29
200	191.3	189.2	20160	88.39
210	196.9	198.6	22100	93.34
220	202.3	207.9	24100	98.35
230	207.4	217	26150	103.3
240	212.3	225.9	28250	108.20
250	217.0	234.7	30390	113.13
260	221.4	243.3	32590	118.0
270	225.6	251.7	34820	122.7
280	229.4	260.0	37100	127.5
290	233.0	268.1	39410	132.2
298.15	235.9 ± 1.2	274.6 ± 2.9	41320 ± 230	136.0 ± 21.5
300	236.5	276.1	41760	136.9
310	240.0	283.9	44140	141.5
320	243.3	291.6	46560	146.1
330	246.2	299.1	49000	150.6
340	248.9	306.5	51480	155.1
345	250.4	310.1	52730	157.3

Примечание. Курсивом выделены модельные значения при температурах ниже экспериментально изученных; $\Phi^{\circ}(T) = S^{\circ}(T) - [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(0 \text{ К})]/T$.

могут наблюдаться различные явления: переход из одного магнитного состояния в другое с завершённой переориентацией спинов (например, антиферропарамагнетик у фосфата гадолиния [20]), переход в состояние спинового льда (Pr₂Sn₂O₇ [21]), аномалия Шоттки (например, в Pr(OH)₃ [12]), которые характеризуются различной избыточной энтропией. В отличие от перехода парамагнетик–антиферромагнетик, являющегося кооперативным явлением, что определяет относительно узкий температурный интервал протекания такого перехода, при превращении в спиновый лёд происходит специфическое упорядочение спинов, аналогичное структуре льда. Аномалия Шоттки имеет иную природу, так как для нее отмечается некооперативный характер. При увеличении температуры происходит постепенное заполнение вышележащих электронных уровней, что приводит к появлению аномальной теплоемкости в виде плавного максимума (bell-like shape). Поскольку энергетические уровни в электронном спектре различных соединений магнитных лантаноидов могут существенно различаться, вид аномальной теплоемкости и температура ее максимумов различны. В отличие от магнитных переходов, имеющих кооперативный характер, который определяет относительно узкий температурный интервал их протекания, аномальная

теплоемкость Шоттки присутствует во всей температурной области существования вещества, поэтому ее термодинамические характеристики могут оказывать существенное влияние на расчет энергии Гиббса в широком температурном диапазоне.

Полученное значение избыточной энтропии не позволяет однозначно определить природу аномалии: авторы [6–9] говорят о ее магнитном происхождении, тогда как авторы [12], обнаружившие аналогичную аномалию для Pr(OH)₃, считают ее суперпозицией антиферромагнитной аномалии и аномалии Шоттки – взаимодействия 4*f*-электронной оболочки с кристаллическим полем Pr(OH)₃. Кроме того, в работах [6–9] обсуждается возможность образования спинового льда у Pr₂Hf₂O₇, при этом ожидаемое значение избыточной энтропии для состояния спинового льда составляет [22]:

$$S = 2S_{Ln} = 2R[\ln 2 - (1/2)\ln(3/2)] = 8.155 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}.$$

Таким образом, основываясь на том, что полученная величина избыточной энтропии у Pr₂Hf₂O₇ меньше расчетного значения ($2R\ln 2 = 11.52 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$), можно предположить переход в состояние спинового льда. Однако пря-

мых доказательств существования спинового льда у гафната празеодима, так же как и у $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [23], пока не найдено.

С другой стороны, аномалия теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в области >20 К достаточно хорошо может быть описана как аномалия Шоттки. Вклад аномалии Шоттки в теплоемкость однозначно обнаруживается при более высоких температурах. Определить общий вид температурной зависимости избыточной теплоемкости C_{exc} можно двумя способами [10, 24]. Первый способ – расчет избыточной теплоемкости по частотам электронных уровней из спектроскопических данных [5, 10], второй – предварительная оценка решеточной теплоемкости C_{lat} и вычитание ее из измеренной теплоемкости [25]:

$$C_{exc} \approx \Delta C_p = C_p - C_{lat}.$$

Как было отмечено выше, решеточная теплоемкость гафната празеодима приблизительно совпадает с теплоемкостью гафната лантана $C_{lat} \approx C_p(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)$, и определить общий вид аномального вклада в теплоемкость можно по разности:

$$C_{exc} \approx \Delta C_p = C_p(\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7) - C_p(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7).$$

Температурная зависимость аномальной теплоемкости в области 0–300 К, на которой виден ряд пологих максимумов, показана на рис. 4. Нами дано описание полученной зависимости аномальной теплоемкости с помощью предложенной ранее зависимости для описания теплоемкости в модели Шоттки [25] как суммы вкладов (кривая 5) от уровней с частотами 90 (кривая 2), 350 (кривая 3) и 700 см^{-1} (кривая 4):

$$C_{Sch} = R(\Delta/T)^2 e^{\Delta/T} / (1 + e^{\Delta/T})^2, \quad (2)$$

где Δ – разность энергий между уровнями.

Можно видеть, что избыточная теплоемкость, рассчитанная как разность теплоемкостей гафнатов празеодима и лантана, описывается суммой от трех вкладов с неопределенностью, не превышающей погрешности экспериментального измерения теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, хотя вид постоянно увеличивающейся кривой в области температур около 300 К позволяет предположить наличие в спектре уровней с большими энергиями. Полученные при описании избыточной теплоемкости оценочные значения частот удовлетворительно коррелируют с величинами для Pr_2O_3 [26] и PrPO_4 [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и охарактеризован гафнат празеодима со структурой пирохлора ($Fd3m$). Методами релаксационной и адиабатической калориметрии измерена его молярная теплоемкость в температурном интервале 2.4–345.6 К. С учетом

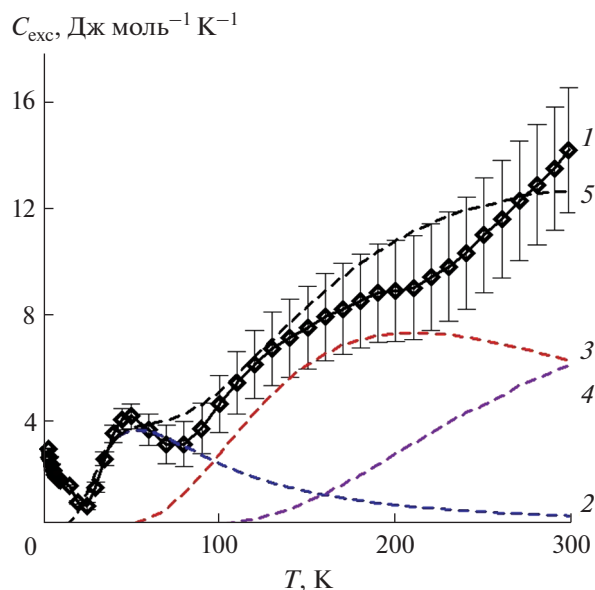


Рис. 4. Вид температурной зависимости избыточной теплоемкости: 1 – избыточная теплоемкость, рассчитанная как разность экспериментальной и решеточной теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (вертикальные штрихи – неопределенность расчета избыточной теплоемкости гафната празеодима). Вычисленный по уравнению (2) вклад теплоемкости для частот: 2 – 90, 3 – 350, 4 – 700 см^{-1} , 5 – сумма рассчитанных вкладов.

литературных данных по теплоемкости в интервале 0.5–10 К и сглаженных значений температурной зависимости теплоемкости $\text{Pr}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ выполнен расчет энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса, которые при 298 К составляют: C_p° (Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$) = 235.9 ± 1.2 , S° (Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$) = 274.6 ± 2.9 , $H^\circ(T) - H^\circ(0 \text{ К})$ (Дж моль $^{-1}$) = 41320 ± 230 , Φ° (Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$) = 136.0 ± 21.5 . Оценена избыточная энтропия $S_{exc} \approx 10.09$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ при 0–20 К. Определен общий вид аномалии теплоемкости при температурах >20 К.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

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. *Шевченко А.В., Лопато Л.М., Зайцева З.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. С. 1530.
4. *Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е., Романович И.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. С. 91.
5. *Tari A.* The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. Imperial College Press, 2003. 211 p.
https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
6. *Anand V.K., Opherden L., Xu J. et al.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 144415.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.144415>
7. *Sibile R., Lhotel E., Hatnean M.C. et al.* // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. P. 024436.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.024436>
8. *Hatnean M.C., Sibile R., Lees M.R. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2017. V. 29. P. 075902.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/29/7/075902>
9. *Anand V.K., Islam A.T.M.N., Samartzis A. et al.* // J. Cryst. Growth. 2018. V. 498. P. 124.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2018.06.011>
10. *Westrum E.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. P. 305.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90060-5](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90060-5)
11. *Sommers J.A., Westrum E.F.* // J. Chem. Thermodyn. 1976. V. 8. P. 1115.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90119-1](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90119-1)
12. *Chirico R.D., Westrum E.F., Gruber J.B., Warmkessel J.* // J. Chem. Thermodyn. 1979. V. 11. P. 835.
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(79\)90064-8](https://doi.org/10.1016/0021-9614(79)90064-8)
13. *Gruber J.B., Burriel R., Westrum E.F.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 1964.
<https://doi.org/10.1063/1.460993>
14. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // Inorg. Mater. 2020. V. 56. P. 97. [*Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>
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. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072>
17. *Wieser M.E.* // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051.
<https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
18. *Гуревич В.М., Хлюстов В.Г.* // Геохимия. 1979. Т. 6. С. 829.
19. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 64. P. 1436.
<https://doi.org/1134/S0036023619110068> [*Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1210.]
20. *Popa K., Jutier F., Wastin F., Konings R.J.M.* // J. Chem. Thermodyn. 2006. V. 38. P. 1306.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.02.006>
21. *Matsuhira K., Hinatsu Y., Tenya K. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. V. 71. P. 1576.
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.71.1576>
22. *Lau G.C., Freitas R.S., Ueland B.G. et al.* // Nature Physics. 2006. V. 2. P. 249.
<https://doi.org/10.1038/nphys270>
23. *Hallas A.* // Ho₂Ge₂O₇ and Pr₂Zr₂O₇: A tale of two spin ices. University of Manitoba (Canada), 2013. 101 p.
24. *Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Ryumin M.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1891.
<https://doi.org/1034/S0036023620120207> [*Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Рюмин М.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. С. 1668.]
25. *Westrum E.F. Jr.* // J. Therm. Anal. 1985. V. 30. P. 1209.
<https://doi.org/10.1007/BF01914288>
26. *Gruber J.B., Justice B.H., Westrum E.F. Jr., Zandi B.* // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 457.
<https://doi.org/10.1006/jcht.2001.0860>
27. *Thiriet C., Konings R.J.M., Javorsky P. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2005. V. 37. P. 131.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2004.07.031>