

УДК 536.36

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$

© 2020 г. Л. Т. Денисова<sup>1, \*</sup>, М. С. Молокеев<sup>1, 2</sup>, Л. Г. Чумилина<sup>1</sup>,  
Ю. Ф. Каргин<sup>3</sup>, В. М. Денисов<sup>1</sup>, В. В. Рябов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>2</sup>Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук,  
Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,  
Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

<sup>4</sup>Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амурдсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

\*e-mail: ldenisova@sfu-kras.ru

Поступила в редакцию 14.06.2020 г.

После доработки 06.08.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Методом твердофазного синтеза из исходных оксидов  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  последовательным обжигом на воздухе при температурах 1273 и 1573 К получены однофазные образцы  $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$ . Методом полнопрофильного анализа рентгеновских дифрактограмм поликристаллических порошков (метод Ритвельда) определена кристаллическая структура дититаната лютеция-галлия (пр. гр.  $Pcnb$ ;  $a = 9.75033(13) \text{ \AA}$ ,  $b = 13.41425(17) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.29215(9) \text{ \AA}$ ,  $V = 957.32(2) \text{ \AA}^3$ ,  $d = 6.28 \text{ г/см}^3$ ). Температурная зависимость теплоемкости  $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$  измерена в интервале 320–1000 К с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании полученной зависимости  $C_p = f(T)$  рассчитаны основные термодинамические функции оксидного соединения.

**Ключевые слова:** титанат лютеция-галлия, сложные оксидные соединения, высокотемпературная теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X20120052

### ВВЕДЕНИЕ

Неослабевающий интерес исследователей и практиков к титанатам редкоземельных элементов обусловлен возможностями их практического применения [1–5]. Наиболее исследованными являются дититанаты редкоземельных элементов  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{PЗЭ}$ ), сведения о кристаллической структуре которых приведены в [1, 6–10]. Установлено, что кубическую гранецентрированную структуру типа пироклора (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) имеют соединения  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{Sm-Lu, Y}$ ) [6–10], а кристаллы  $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  характеризуются моноклинной структурой (пр. гр.  $P2_1$ ) [1, 11, 12]. В литературе имеются также данные о магнитных [1, 12, 13], электрических [1, 14] и диэлектрических свойствах [15], в то же время многие свойства  $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (в первую очередь теплофизические) исследованы недостаточно. Кроме того, практически не изучены замещенные титанаты  $\text{RMTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Ga, Fe}$ ). Такие соединения впервые были получены Е.А. Генкиной с соавторами

[16], показано, что они образуются в системах с  $\text{R} = \text{Sm-Lu, Y}$  и  $\text{M} = \text{Ga, Fe}$ , а при замещении  $\text{Ti}$  на  $\text{Sn}$  и  $\text{Zr}$  и с  $\text{M} = \text{Cr, Al}$  не реализуются. В [16] также сообщалось, что для синтезированного ряда замещенных титанатов РЗЭ кристаллическая структура определена только для  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$ . Заметим, что для замещенных германатов  $\text{RMGe}_2\text{O}_7$  ( $\text{M} = \text{Al, Ga, In, Fe}$ ) подобные сведения имеются [17–19].

Целью настоящей работы являлось исследование кристаллической структуры титаната  $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$ , изучение температурной зависимости теплоемкости синтезированных образцов в области 350–1000 К и определение по этим данным его основных термодинамических функций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принимая во внимание высокие температуры плавления исходных оксидов, замещенный титанат  $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$  получали твердофазным методом. Для этого предварительно прокаленные

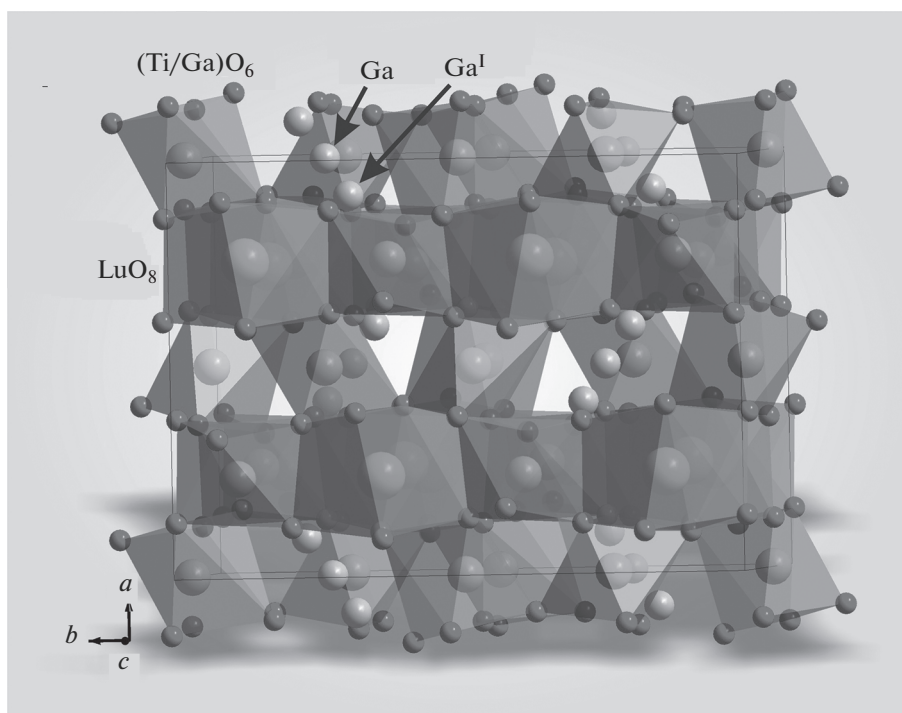


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$ .

при 1173 К исходные оксиды ( $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  “ос. ч.”,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  “х. ч.”) смешивали в стехиометрическом соотношении. После гомогенизации в агатовой ступке смеси прессовали в форме таблеток, которые последовательно обжигали на воздухе при 1273 К (10 ч) и три раза по 5 ч при температуре 1573 К. Для достижения полноты протекания твердофазной реакции таблетки после каждого отжига перетирали и снова прессовали. Фазовый состав полученных образцов контролировали методом рентгенографического анализа. Порошковые рентгенограммы  $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$  регистрировали при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием линейного детектора VANTEC и  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. В ходе эксперимента использовалась щель первичного пучка 0.6 мм в диапазоне углов  $2\theta = 11^\circ\text{--}100^\circ$ . Шаг сканирования  $0.016^\circ$  оставался постоянным во всем интервале углов, время экспозиции на каждом шаге 2 с.

Высокотемпературную теплоемкость  $C_p$  титаната  $\text{LuGaTi}_2\text{O}_7$  измеряли при помощи термоанализатора STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Методика экспериментов подобна описанной в работе [20]. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета про-

грамм NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot (Systat Software Inc., США). Ошибка экспериментов не превышала 2%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Все рефлексы на рентгенограммах были проиндексированы в ромбической ячейке  $Pcnb$  с параметрами, близкими к  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  [16]. Поэтому структура этого соединения была взята в качестве исходной модели для уточнения методом Ритвелда в программе TOPAS 4.2 [21]. Ион Gd был заменен на ион Lu (рис. 1). В структуре  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  один ион Ga разупорядочен по двум позициям —  $4c(\text{Ga})$  и  $8d(\text{Ga}^I)$  с заселенностями 0.78 и 0.11 соответственно [16]. Эти данные уточнялись на монокристаллических образцах, в нашем исследовании проведено уточнение структуры по порошку, которое является менее точным, поэтому указанные заселенности позиций были зафиксированы. Из исходной модели  $\text{GdGaTi}_2\text{O}_7$  также известно, что три позиции в независимой части ячейки заселены Ti/Ga. Такое разупорядочение не включает в себя несколько позиций, как в случае с Ga/Ga<sup>I</sup>. Поэтому мы попытались уточнить заселенности позиций Ti/Ga. Для повышения стабильности

уточнения на сумму количества ионов Ti и Ga в ячейке наложено ограничение в виде линейных уравнений. В итоге уточнения прошли стабильно и дали низкие параметры достоверности (табл. 1, рис. 2). Координаты атомов и тепловые параметры представлены в табл. 2, а основные длины связей – в табл. 3.

На рис. 3 (и в табл. 4) приведены экспериментальные данные по влиянию температуры на теплоемкость LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Видно, что с повышением температуры от 320 до 1000 К значения C<sub>p</sub> закономерно увеличиваются, а на зависимости C<sub>p</sub> = f(T) нет экстремумов. Это может свидетельствовать о том, что в данном интервале температур фаза LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> не испытывает полиморфных превращений. Полученные результаты хорошо описываются классическим уравнением Майера–Келли [22]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}, \quad (1)$$

которое для LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> имеет следующий вид:

$$C_p = (252.43 \pm 0.61) + (25.7 \pm 0.7) \times 10^{-3}T - (39.56 \pm 0.59) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9989, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 0.65%.

Поскольку сведения по теплоемкости замещенного титаната LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в литературе отсутствуют, для сравнения на рис. 3 приведены значения теплоемкости титаната Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [23]. Видно, что замена части Lu на Ga приводит к уменьше-

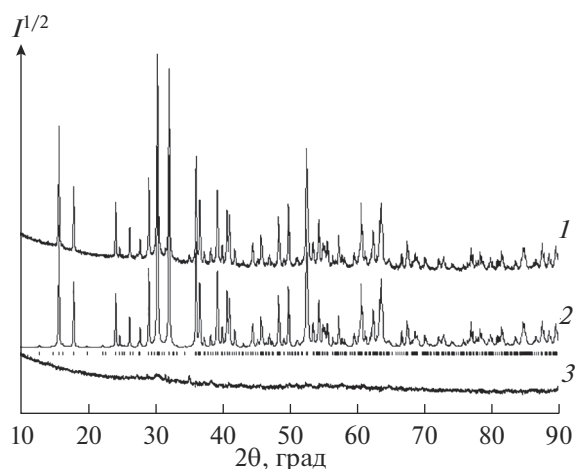
**Таблица 1.** Основные параметры съемки и уточнения структуры кристалла LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (пр. гр. *Pcnb*)

<i>a</i> , Å	9.75033(13)
<i>b</i> , Å	13.46425(17)
<i>c</i> , Å	7.29215(9)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	957.32(2)
<i>d</i> , г/см <sup>3</sup>	6.28
Интервал углов 2θ, град	11–100
<i>R</i> <sub>wp</sub> , %	4.78
<i>R</i> <sub>p</sub> , %	3.60
<i>R</i> <sub>B</sub> , %	0.86
χ <sup>2</sup>	2.3

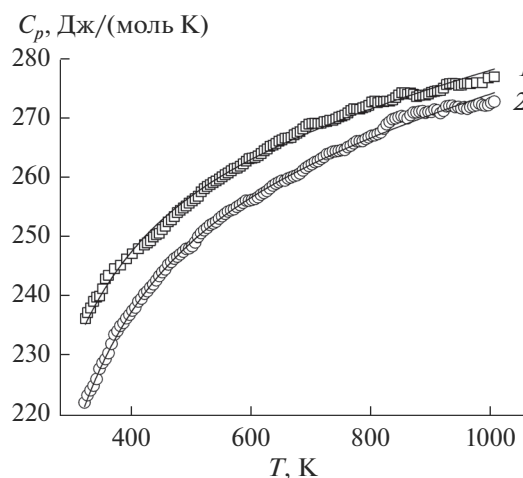
Примечание. *a*, *b*, *c*, β – параметры ячейки, *V* – объем ячейки; *d* – рассчитанная плотность; факторы достоверности: *R*<sub>wp</sub> – весовой профильный, *R*<sub>p</sub> – профильный, *R*<sub>B</sub> – интегральный; χ<sup>2</sup> – качество подгонки.

нию теплоемкости, но вид кривых C<sub>p</sub> = f(T) остается симбатным во всем интервале исследованных температур.

Расчет теплоемкости при 298 К по аддитивному правилу Неймана–Коппа [24, 25] для LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> дает значение C<sub>p</sub> = 208 Дж/(моль К), что на 3.5% отличается от величины, рассчитанной по уравнению (2). Необходимые данные по теплоемкости



**Рис. 2.** Дифрактограммы LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при комнатной температуре: экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм после уточнения методом Ритвельда; штрихи указывают расчетные положение рефлексов.



**Рис. 3.** Температурные зависимости молярной теплоемкости Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1) и LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (2).

**Таблица 2.** Координаты атомов и изотропные тепловые параметры структуры LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>iso</sub>	Заселенность
Lu	0.2474(6)	0.13403(10)	-0.0007(8)	0.56(10)	1
Ti1	0.2542(18)	0.3855(3)	0.505(3)	1.00(15)	0.859(13)
Ga1	0.2542(18)	0.3855(3)	0.505(3)	1.00(15)	0.141(13)
Ti2	0.5	0.25	0.251(2)	1.0(3)	0.808(47)
Ga2	0.5	0.25	0.251(2)	1.0(3)	0.192(47)
Ti3	0.0038(8)	0.4869(4)	0.2505(13)	1.0(2)	0.737(27)
Ga3	0.0038(8)	0.4869(4)	0.2505(13)	1.0(2)	0.263(27)
Ga	0	0.25	0.3305(14)	2.2(3)	0.78
Gai	0.044(5)	0.287(3)	0.171(6)	2.2(3)	0.11
O1	0.1649(10)	0.3936(10)	0.242(5)	0.35(16)	1
O2	0.3951(17)	0.1078(13)	0.252(6)	0.35(16)	1
O3	0.103(2)	0.1537(9)	0.224(3)	0.35(16)	1
O4	0.371(3)	0.286(2)	0.432(3)	0.35(16)	1
O5	0.375(3)	0.277(2)	0.057(4)	0.35(16)	1
O6	0.366(3)	0.497(2)	0.436(4)	0.35(16)	1
O7	0.380(3)	0.487(2)	0.054(4)	0.35(16)	1

**Таблица 3.** Основные длины связей (Å) в структуре LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Lu–O2	2.37(4)	Ga–O3	1.811(17)
Lu–O2 <sup>I</sup>	2.30(4)	Ga–O5 <sup>IV</sup>	2.08(3)
Lu–O3	2.18(2)	Gai–O1	1.93(5)
Lu–O3 <sup>I</sup>	2.50(2)	Gai–O3	1.93(5)
Lu–O4 <sup>I</sup>	2.40(3)	Gai–O3 <sup>VI</sup>	1.68(5)
Lu–O5	2.33(3)	Gai–O4 <sup>I</sup>	1.93(5)
Lu–O6 <sup>II</sup>	2.21(3)	(Ti2/Ga2)–O4	1.88(3)
Lu–O7 <sup>III</sup>	2.40(3)	(Ti2/Ga2)–O5	1.90(3)
(Ti1/Ga1)–O1	2.11(4)	(Ti3/Ga3)–O1	2.012(13)
(Ti1/Ga1)–O1 <sup>IV</sup>	1.91(4)	(Ti3/Ga3)–O2 <sup>V</sup>	1.903(18)
(Ti1/Ga1)–O4	1.84(3)	(Ti3/Ga3)–O3 <sup>VI</sup>	2.167(15)
(Ti1/Ga1)–O5 <sup>IV</sup>	1.97(3)	(Ti3/Ga3)–O6 <sup>VII</sup>	1.93(3)
(Ti1/Ga1)–O6	1.91(3)	(Ti3/Ga3)–O7 <sup>IV</sup>	2.49(3)
(Ti1/Ga1)–O7 <sup>IV</sup>	1.92(3)	(Ti3/Ga3)–O7 <sup>VII</sup>	1.90(3)
(Ti2/Ga2)–O2	2.171(17)		

Примечание. Элементы симметрии: (I)  $-x + 1/2, y, z - 1/2$ ; (II)  $-x + 1/2, y - 1/2, -z + 1/2$ ; (III)  $x, y - 1/2, -z$ ; (IV)  $-x + 1/2, y, z + 1/2$ ; (V)  $-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$ ; (VI)  $-x, -y + 1/2, z$ ; (VII)  $x - 1/2, -y + 1, -z + 1/2$ ; (VIII)  $x - 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$ .

**Таблица 4.** Термодинамические свойства LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

<i>T</i> , К	<i>C<sub>p</sub></i> Дж/(моль К)	<i>H°(T) – H°(320 К)</i> , кДж/моль	<i>S°(T) – S°(320 К)</i> , Дж/(моль К)	$-(\Delta G^\circ/T)$ , * Дж/(моль К)
320	222.0	—	—	—
350	229.1	6.77	20.22	0.87
400	238.0	18.46	51.43	5.27
450	244.4	30.53	79.85	12.01
500	249.5	42.88	105.9	20.11
550	253.5	55.46	129.8	29.01
600	256.9	68.22	152.0	38.35
650	259.8	81.14	172.7	47.90
700	262.3	94.19	192.1	57.52
750	264.7	107.4	210.3	67.10
800	266.8	120.7	227.4	76.59
850	268.8	134.0	243.6	85.94
900	270.7	147.5	259.1	95.14
950	272.5	161.1	273.7	104.1
1000	274.2	174.8	287.7	113.0

\*  $-(\Delta G^\circ/T) = (H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К}))/T - (S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})).$

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> для расчета по этому уравнению взяты из работы [24].

С использованием полученных нами данных по теплоемкости в виде уравнения (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны основные термодинамические функции LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Эти результаты приведены в табл. 4.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным методом синтезирован замещенный титанат LuGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и определена его кристаллическая структура. Исследована температурная зависимость теплоемкости оксидного соединения. Установлено, что в области 320–1000 К экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Майера–Келли. На основании этих данных рассчитаны основные термодинамические функции титаната лютетия-галлия.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комиссарова Л.И., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты М.: Наука, 1984. 235 с.
2. Сулов Д.Н. Теплоемкость и теплопроводность титаната диспрозия // Перспективные материалы. 2004. № 3. С. 28–30.
3. Васильева М.Ф., Герасюк А.К., Гоев А.И., Потелов В.В., Сенник Б.Н., Сухачев А.Б., Жигарновский Б.М., Кириленко В.В. Высококачественные оптические покрытия для видимой и ближней ИК-областей спектра, созданные на базе новых пленкообразующих материалов – дититаната гадолия и дититаната лютетия // Прикл. физика. 2007. № 5. С. 91–98.
4. Li C., Xiang H., Chen J., Fang L. Phase Transition, Dielectric Relaxation and Piezoelectric Properties of Bismuth Doped La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramics // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 1153–1158.

5. Gao Z., Liu L., Han X., Meng X., Cao L., Ma G., Liu Y., Yang J., Xie Q., He H. A Ferroelectric Ceramic with Perovskite-Like Layered Structure (PLS) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2015. V. 98. № 12. P. 3930–3934.
6. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
7. Farmer J.M., Boatner L.A., Chakoumakos B.C., Du M.-H., Lance M.J., Rawn C.J., Bruan J.C. Structural and Crystal Chemical Properties of Rare-Earth Titanate Pyrochlores // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 605. P. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.153>
8. Liu C.G., Chen L.G., Yang D.Y., Wen J., Dong L.Y., Li Y.H. The “Bimodal Effect” of the Bulk Modulus of Rare-Earth Titanate Pyrochlore // *Comp. Mater. Sci.* 2016. V. 114. P. 233–235. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.12.024>
9. Zhang W., Zhang L., Zong H., Li L., Yang X., Wang X. Synthesis and Characterization of Ultrafine Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = Sm, Gd, Dy, Er) Pyrochlore Oxides by Stearic Method // *Mater. Character.* 2010. V. 61. P. 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.materchar.2009.11.005>
10. Baraudi K., Gaulin B.D., Lapidus S.H., Gaudet J., Cava R.J. Symmetry and Light Stuffing of Ho<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, and Yb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Characterized by Synchrotron X-Ray Diffraction // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 024110-1–024110-7. <https://doi.org/10.1073/pnas.141100792>
11. Hwang D.W., Lee J.S., Li W., Oh S.H. Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Pr, Nd) // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 4963–4970. <https://doi.org/10.1021/jp034229n>
12. Xing H., Long G., Guo H., Zou Y., Feng C., Cao G., Zeng H., Xu Z.-A. Anisotropic Paramagnetism of Monoclinic Nd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Single Crystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2011. V. 23. P. 216005-1–216005-6. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/21/216005>
13. Ben Amor N., Bejar M., Hussein M., Dhahri E., Valente M.A., Hlil E.K. Synthesis, Magnetic Properties, Magnetic Entropy and Arrot Plot of Antiferromagnetic Frustrated Er<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Compound // *Supercond. Nov. Magn.* 2012. V. 25. P. 1035–1042. <https://doi.org/10.1007/s10948-011-1344-9>
14. Gao Z., Wu L., Gu W., Zhang T., Liu G., Xie Q., Li M. The Anisotropic Conductivity of Ferroelectric La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 1. P. 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.08.020>
15. Gao Z., Shi B., Ye H., Yan H., Reece M. Ferroelectric and Dielectric Properties of Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics // *Adv. Appl. Ceram.* 2014. V. 144. № 4. P. 191–197. <https://doi.org/10.1179/1743676114Y.0000000221>
16. Генкина Е.А., Адрианов И.И., Белоконева Е.А., Милль Б.В., Максимов Б.А., Тамазян Р.А. Синтетический GdGaTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – новая полиморфная модификация полимигнита // *Кристаллография.* 1991. Т. 36. № 9. С. 1408–1414.
17. Jarchow O., Klaska K.-H., Schenk-Strauß H. Die Kristallstrukturen von NdAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und NdGaGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // *Z. Kristallogr.* 1985. B. 172. S. 159–166.
18. Kaminskii A.A., Mill B.V., Butashin A.V., Belokoneva E.L., Kurbanov K. Germanates with NdAlGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – Type Structure // *Phys. Status Solidi A.* 1987. V. 103. P. 575–582.
19. Juarez-Arellano E.A., Campa-Molina J., Ulloa-Godinez S., Bucio L., Orozco E. Crystallochemistry of Thortveitite-Like and Thortveitite-Type Compounds // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2005. V. 848. P. FF6.15.1–FF6.15.8.
20. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф., Белецкий В.В., Денисов В.М. Высокотемпературная теплоемкость Tb<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
21. Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. – User’s Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
22. 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>
23. Денисова Л.Т., Чумилина Л.Г., Рябов В.В., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В., Денисов В.М. Теплоемкость Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и Lu<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> со структурой пирохлора в области 350–1000 К // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 5. С. 516–520. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19050026>
24. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D., Strejc A., Abrman P. Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // *Thermochim. Acta.* 2003. V. 395. P. 27–46. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00176-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00176-6)
25. 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>