

ФИЗИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ЦИРКОНАТОГАФНАТОВ ЛАНТАНА И САМАРИЯ

© 2023 г. П. Г. Гагарин<sup>а</sup>\*, А. В. Гуськов<sup>а</sup>, В. Н. Гуськов<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: gagarin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 19.06.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 16.08.2023 г.

Выполнены синтез и идентификация цирконатогафнатов лантана и самария структурного типа пироклора. В интервале температур 310–1380 К измерена теплоемкость полученных образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. С помощью высокотемпературной дифрактометрии определены температурные зависимости параметров кубических решеток и оценены коэффициенты термического расширения в интервале 298–1273 К. Методом лазерной вспышки измерена температуропроводность образцов и проведен расчет температурных зависимостей теплопроводности с учетом пористости образцов.

*Ключевые слова:* цирконатогафнаты, теплоемкость, термическое расширение, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0044457X23601293, EDN: RNATDF

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении последних десятилетий ведется активный поиск новых высокотемпературных коррозионно-стойких теплозащитных материалов для газотурбинных установок и двигателей внутреннего сгорания [1–4]. Одними из наиболее перспективных материалов признаны цирконаты и гафнаты лантаноидов структурного типа пироклора [5–7]. В отличие от стабилизированного иттрием диоксида циркония YSZ, температурный предел применения которого составляет ~1200°C [1], пироклоры общей формулы  $Ln_2M_2O_7$  ( $M = Zr, Hf$ ) не имеют структурных переходов в области существования вплоть до температур ~1800–2400°C [8, 9], а также характеризуются высокой коррозионной стойкостью в первую очередь по отношению к оксидам группы CMAS (оксиды кальция, магния, алюминия и кремния), которые представляют наибольшую опасность для высокотемпературных защитных покрытий [10–13]. Цирконаты имеют более низкую теплопроводность (~1.0–1.6 Вт/(м К)), чем стабилизированный иттрием диоксид циркония YSZ (~2.5 Вт/(м К)) [5, 14–16]. Гафнаты менее изучены, однако для гафната лантана приводится значение теплопроводности 1.3 Вт/(м К) при 1000°C [7], что также меньше, чем для YSZ. Теплопроводность и коэффициенты теплового расширения (КТР) цирконата лантана со структурой пироклора, в котором лантан был частично или полностью замещен неодимом, евро-

пием или гадолинием, изучены методом лазерной вспышки в работе [17]. Замена лантана в  $La_2Zr_2O_7$  на эти лантаноиды приводит к понижению теплопроводности как при полном, так и при частичном замещении. Коэффициенты термического расширения при полной замене лантана на неодим, европий и гадолиний, по данным дилатометрии, оказались несколько выше (до  $\sim 11 \times 10^{-6} K^{-1}$ ), чем у цирконата лантана, но при частичной замене лантана на другие лантаноиды (15 и 30 ат. %) значительных изменений КТР не обнаружено. Термическое расширение цирконатов и гафнатов лантаноидов структурного типа пироклора исследовали методом высокотемпературной дифракции в [18, 19]. Установлено, что в области температур 298–1500 К относительные коэффициенты термического расширения возрастают, за исключением гафната самария, однако авторы оценивают достоверность метода в  $\pm 5\%$ . При этом наименьшие КТР наблюдали для соединений лантана, а максимальные – для соединений гадолиния. Нами исследовано термическое расширение гафнатов лантана, неодима, самария, европия, гадолиния и тербия методом высокотемпературной дифракции в интервале 298–1273 К и измерена молярная теплоемкость методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 300–1350 К [20–25]. Показано, что относительные коэффициенты линейного термического расширения увеличиваются в ряду  $La_2Zr_2O_7$ ,

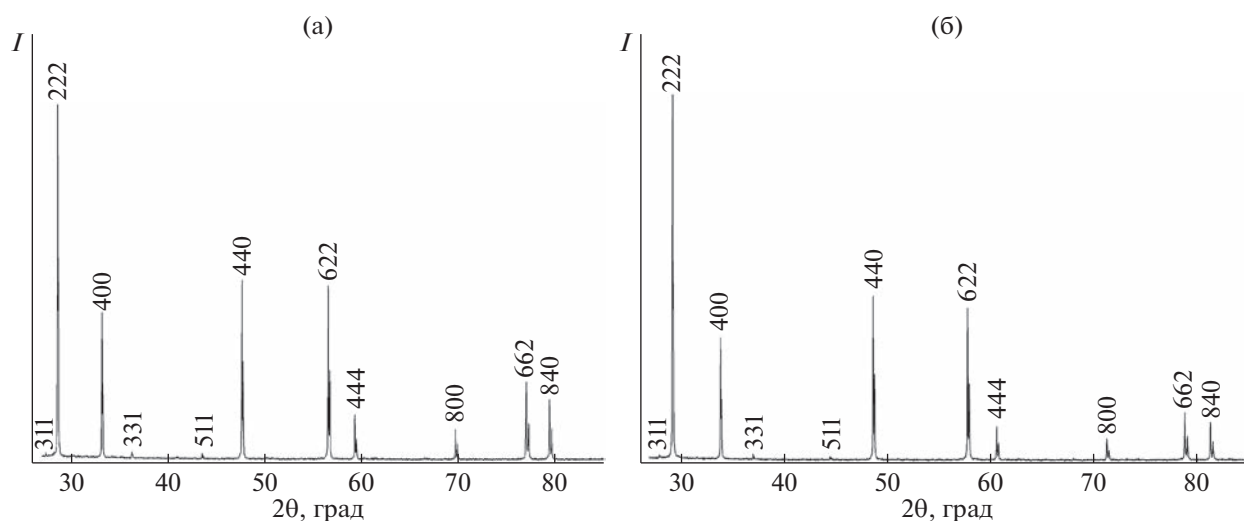


Рис. 1. Дифрактограммы: а –  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ ,  $a = 10.787 \text{ \AA}$ ; б –  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ ,  $a = 10.579 \text{ \AA}$ , структурный тип пирохлора  $Fd\bar{3}m$ .

$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Tb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  от  $10$  до  $14 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при  $1273 \text{ K}$ . Термодинамические функции цирконатов приведены в работе [26]. В рядах цирконатов и гафнатов лантаноидов основные физико-химические свойства (теплоемкость, КТР, теплопроводность и др.) изменяются дискретно. Изучение взаимных твердых растворов открывает путь к созданию материалов с заданными свойствами с плавным регулированием целевых параметров. Ранее нами были исследованы термодинамические свойства твердых растворов  $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$  и  $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$  и показано, что параметры структуры и их термодинамические свойства подчиняются правилу аддитивности [27]. Свойства твердых растворов типа  $\text{Ln}_2\text{ZrHfO}_7$  в литературе не описаны, имеется лишь информация о синтезе  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ ,  $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$  [28–30] и изучении фи-

зико-химических свойств керамик в системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  [31].

Цель настоящей работы – изучение термического расширения, теплоемкости и теплопроводности цирконатогафнатов лантана и самария структурного типа пирохлора.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цирконатогафнаты лантана и самария получали методом обратного осаждения. Исходными веществами служили сесквиоксиды лантана и самария (99.99 мас. %), оксихлорид циркония  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (99.99 мас. %) и диоксид гафния (99.99 мас. %) производства ООО “Ланхит”, соляная кислота (35–38 мас. %  $\text{HCl}$ , ос. ч.) и раствор аммиака (25–28 мас. %  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) производства ООО “Химмед”. Синтез, идентификация образцов, измерения теплоемкости методом дифференциальной сканиру-

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры синтезированных цирконатогафнатов лантана и самария и данные [34] для пирохлоров  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}$ ;  $\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$

Соединение	$a$ , Å	Источник
$\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$	10.787(1)	Наши данные
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.7997(3) 10.801(9)	PDF 01-070-5602, наши данные [26]
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	10.7728(3) 10.774	PDF 01-078-5592, наши данные [20]
$\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$	10.579(1)	Наши данные
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10.5789(3) 10577(3)	PDF 01-075-8266, наши данные [26]
$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	10.5663(3) 10.580	PDF 01-075-8273, наши данные [22]

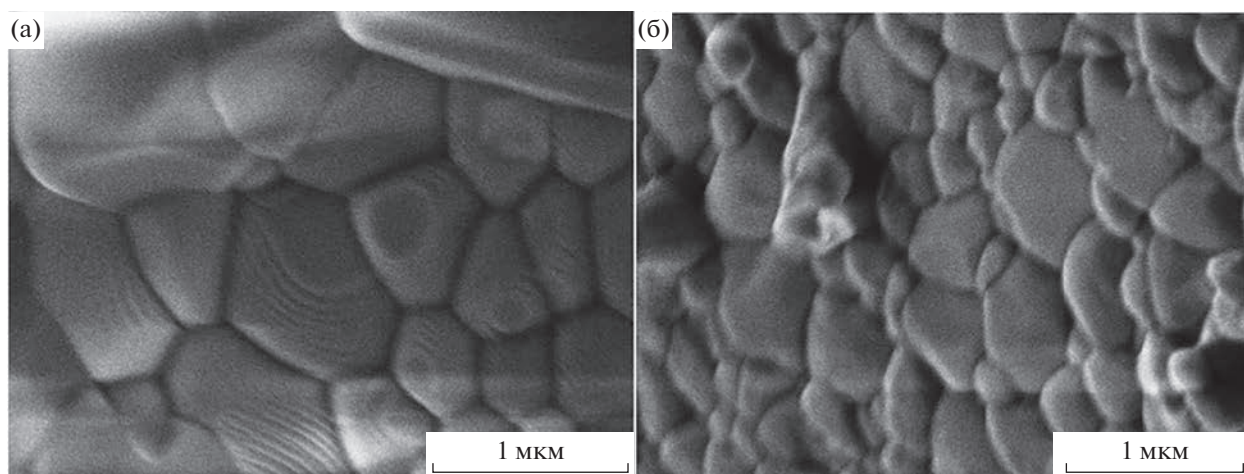


Рис. 2. Морфология образцов цирконатогафнатов лантана (а) и самария (б).

ющей калориметрии и термического расширения методом высокотемпературной рентгеновской дифракции описаны в работах [24, 32]. Окончательное прокалывание образцов для улучшения кристаллической структуры проводили при 1550°C в течение 4 ч. По данным химического анализа (вскрытие керамик и анализ методом ICP, оптический спектрометр с индуктивно связанной плазмой Thermo Scientifici CAPXP, США), синтезированные образцы имели состав  $\text{La}_{1.990}\text{Zr}_{1.006}\text{Hf}_{1.003}\text{O}_{7.003}$  и  $\text{Sm}_{1.994}\text{Zr}_{0.998}\text{Hf}_{1.008}\text{O}_{7.003}$  (индекс при кислороде рассчитан из сумм оксидов). Наблюдаемые отклонения от стехиометрии не могут внести существенных искажений в величину теплоемкости [33] и тем более в теплопроводность и термическое расширение.

Молекулярную массу синтезированных соединений рассчитывали из рекомендованных атомных масс элементов в [35].

Для измерения температуропроводности порошки цирконатогафнатов прессовали в таблетки диаметром 12.5 мм и толщиной 1–2 мм с добавкой

**Таблица 2.** Температурная зависимость параметра  $a$ , текущего коэффициента термического расширения ( $\alpha_T$ ) и относительного термического расширения ( $TE$ ) для  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$

$T$ , К	$a$ , Å	$\alpha_T \times 10^{-6}$ , $\text{K}^{-1}$	$TE$ , %
298	10.787	8.90	0
423	10.799	8.89	0.12
573	10.813	8.88	0.25
723	10.828	8.86	0.38
873	10.842	8.85	0.51
1023	10.857	8.84	0.65
1173	10.871	8.83	0.78
1273	10.880	8.82	0.87

поливинилового спирта. Таблетки сушили и отжигали при 1500°C. Плотность образцов определяли гидростатически, предварительно покрыв тонким слоем парафина, и сравнивали с расчетной рентгеновской плотностью для определения пористости. Таблетки зачерняли графитом и измеряли температуропроводность на приборе NetzchLfa 457 MicroFlashc интервалом 100 К от комнатной температуры до 1273 К в токе высококачественного аргона. Неопределенность метода лазерной вспышки, по данным изготовителя, составляет ~5%. Для измерений температуро- и теплопроводности  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  использовали образцы, приготовленные и описанные в работах [20, 22].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Приготовленные для исследований образцы цирконатогафнатов лантана и самария, по данным рентгеновских дифрактометрических исследований (рис. 1), имели кубическую структуру типа пирохлора ( $Fd\bar{3}m$ ) и параметры решеток, приведенные в табл. 1. Исследования морфологии образцов методом растровой электронной микроскопии показали, что они не являются наноразмерными (рис. 2). Это было подтверждено оценками размеров областей когерентного рассеяния. Таким образом, вносить поправки на размерный фактор при измерениях термофизических величин не требуется.

Температурные зависимости параметров кристаллических решеток цирконатогафнатов лантана и самария изучали методом высокотемпературной дифракции в интервале 298–1273 К с шагом 150 град. Результаты измерений представлены в табл. 2, 3 и на рис. 3. Температурные зависимости параметров решеток  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$  удовлетворительно описываются линейными уравнениями:

$$a(\text{Å}) = (10.7584 \pm 0.0003) + (9.597 \pm 0.003) \times 10^{-5} T, \quad R^2 = 0.9999; \quad (1)$$

$$a(\text{Å}) = (10.5440 \pm 0.0011) + (11.794 \pm 0.001) \times 10^{-5} T, \quad R^2 = 0.9992. \quad (2)$$

Линейные относительные коэффициенты термического расширения рассчитывали из соотношения:

$$\alpha_{298} (\text{K}^{-1}) = (1/a_{298})(da/dT), \quad (3)$$

получены следующие значения:  $\alpha_{298} = 8.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$  и  $\alpha_{298} = 11.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ . Эти величины не зависят от температуры в исследованном интервале, так как уравнения (1) и (2) имеют линейный вид и не содержат членов второй и более высоких степеней, в то время как наклоны температурных зависимостей параметров, определяющих линейные коэффициенты термического расширения (уравнение (3)), разные.

Значения текущего коэффициента термического расширения ( $\alpha_T$ )

$$\alpha_T (\text{K}^{-1}) = (1/a_T)(da/dT) \quad (4)$$

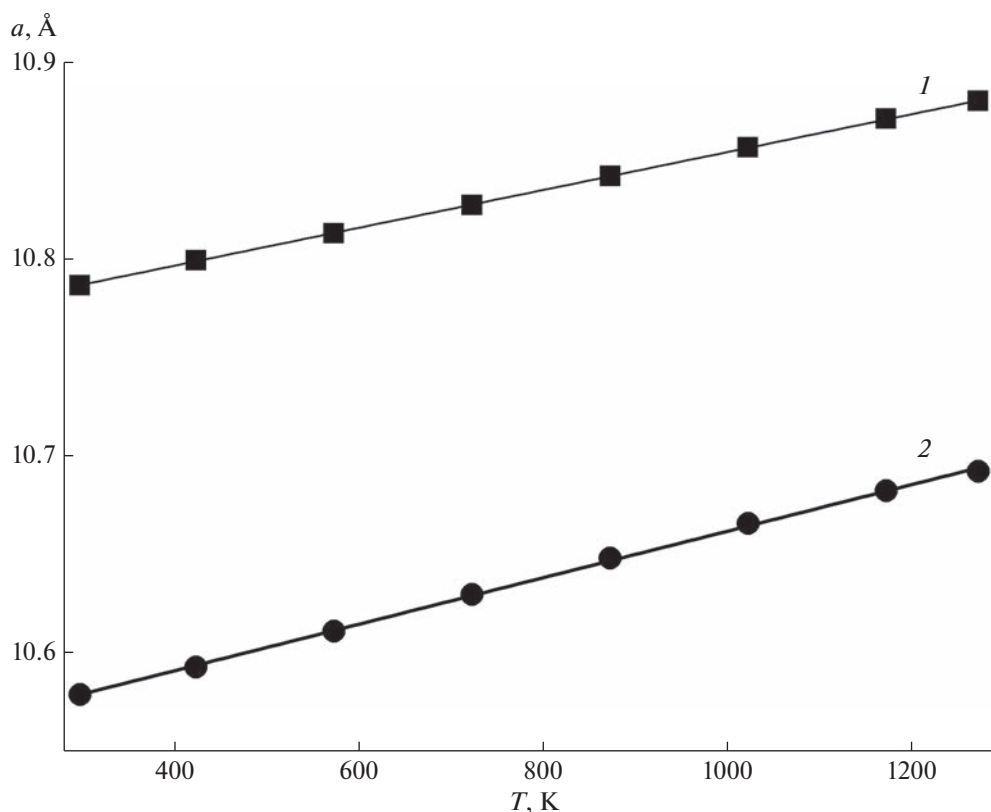
**Таблица 3.** Температурная зависимость параметра  $a$ , текущего коэффициента термического расширения ( $\alpha_T$ ) и относительного термического расширения ( $TE$ ) для  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$

$T, \text{K}$	$a, \text{Å}$	$\alpha_T \times 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$TE, \%$
298	10.579	11.15	0
423	10.593	11.13	0.13
573	10.611	11.12	0.30
723	10.629	11.10	0.48
873	10.648	11.08	0.65
1023	10.666	11.06	0.81
1173	10.682	11.04	0.97
1273	10.692	11.03	1.06

приведены в табл. 2 и 3. Величины  $\alpha_T$  уменьшаются с ростом температуры. Там же приведено и относительное линейное термическое расширение ( $TE$ ), рассчитанное по уравнению:

$$TE (\%) = 100(a_T - a_{298})/a_{298} \quad (5)$$

для цирконатогафнатов лантана и самария. Полученные коэффициенты линейного термического расширения близки к соответствующим полусум-



**Рис. 3.** Температурные зависимости параметра решетки цирконатогафнатов лантана и самария: 1 –  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ , 2 –  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ .

**Таблица 4.** Коэффициенты уравнения Майера–Келли  $C_p$  (Дж/(моль К)) =  $A + B \times T - C/T^2$  для цирконатогафнатов, цирконатов и гафнатов лантана и самария

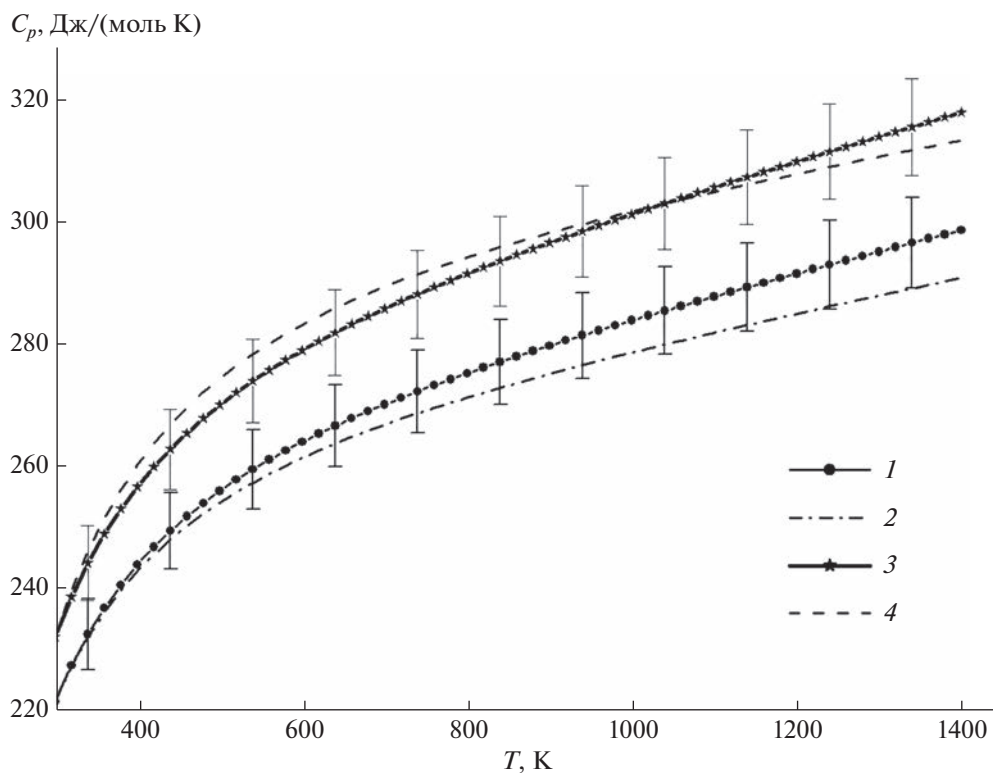
Соединение	A	B	C	T, К	Ссылка
$\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$	260.03	0.032149	3942938	310–1380	Настоящая работа
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	254.04	0.039840	3893980	300–1400	[26]
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	258.94	0.018850	3820436	310–1380	[20]
$\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$	270.41	0.036479	4312543	310–1380	Настоящая работа
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	310.98	0.002660	7765115	300–1400	[26]
$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	257.57	0.042597	2871249	320–1350	[22]

мам КТР пироксидов  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , где Ln = La, Sm; B = Zr, Hf, приведенным в работе [8] по результатам дилатометрических измерений.

Измерения молярной теплоемкости цирконатогафнатов лантана и самария проводили с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 310–1350 К. Результаты представлены в виде уравнений Майера–Келли [36] в табл. 4.

На рис. 4 приведены температурные зависимости молярных теплоемкостей цирконатогафнатов лантана (кривая 1) и самария (кривая 3). Из рисунка видно, что в пределах погрешности метода ДСК, определяемой как  $\pm 2.5\%$ , эксперименталь-

ные кривые совпадают с аддитивно рассчитанными из теплоемкостей двойных оксидов зависимостями:  $1/2 [C_p(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$  (кривая 2) и  $1/2 [C_p(\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$  (кривая 4). Отметим, что температурная зависимость теплоемкости  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$  расположена выше, чем для  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ , хотя, как неоднократно отмечалось, например в [37], лантаноидное сжатие должно привести к понижению теплоемкости. Наблюдаемое увеличение теплоемкости вызвано вкладом аномалии Шоттки [38], возникающим из-за взаимодействия  $4f$ -электронов с кристаллическим полем. В отличие от магнитных или структурных превращений, аномалия Шоттки является неко-



**Рис. 4.** Молярная теплоемкость цирконатогафнатов лантана и самария: 1 –  $C_p(\text{La}_2\text{ZrHfO}_7)$ , 2 –  $1/2[C_p(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ , 3 –  $C_p(\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7)$ , 4 –  $1/2[C_p(\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ .

**Таблица 5.** Температуро- и теплопроводность образцов  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ ,  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  плотностью  $\rho$  и пористостью  $\phi$ 

$\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ , $\rho = 5.54 \text{ г/см}^3$ , $\phi = 0.206$			$\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ , $\rho = 5.69 \text{ г/см}^3$ , $\phi = 0.257$		
$T$ , К	$\alpha$ , $\text{мм}^2/\text{с}$	$k_T$ , Вт/(м К)	$T$ , К	$\alpha$ , $\text{мм}^2/\text{с}$	$k_T$ , Вт/(м К)
298.5	0.625	1.70	298.5	0.379	1.15
372.8	0.555	1.64	372.8	0.339	1.11
473.2	0.499	1.56	473.2	0.304	1.05
573.9	0.461	1.49	573.9	0.283	1.02
674.1	0.433	1.43	674.1	0.266	0.98
774.1	0.409	1.38	774.1	0.261	0.98
874.3	0.395	1.35	874.3	0.256	0.97
974.3	0.385	1.34	974.3	0.251	0.97
1074.0	0.38	1.34	1074.0	0.251	0.98
1173.8	0.385	1.37	1173.8	0.262	1.04
1273.7	0.402	1.45	1273.7	0.269	1.08
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , $\rho = 6.55 \text{ г/см}^3$ , $\phi = 0.174$			$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , $\rho = 6.95 \text{ г/см}^3$ , $\phi = 0.196$		
299.9	1.07	2.72	300.3	0.542	1.50
373.0	0.908	2.49	373.3	0.485	1.46
473.8	0.769	2.22	473.5	0.432	1.38
573.9	0.686	2.05	573.5	0.397	1.32
673.9	0.625	1.91	673.6	0.369	1.26
774.0	0.579	1.80	773.6	0.35	1.22
874.1	0.545	1.72	873.5	0.335	1.19
974.1	0.523	1.67	973.6	0.324	1.17
1074.0	0.505	1.63	1073.6	0.317	1.17
1173.8	0.492	1.61	1173.5	0.313	1.17
1273.7	0.482	1.59	1273.5	0.31	1.17

оперативным процессом и существует в широкой области температур. В теплоемкости соединений лантана вклад аномалии Шоттки отсутствует.

Теплопроводность цирконатогафнатов лантана и самария измерена методом лазерной вспышки в интервале температур 298–1273 К и вместе с рассчитанной теплопроводностью приведена в табл. 5 и рис. 5. Расчеты теплопроводности проводили по формуле:

$$k' = C_p \rho \alpha, \quad (6)$$

где  $k'$  — теплопроводность образца с плотностью  $\rho$ ,  $\alpha$  — его температуропроводность.

Переход к теплопроводности беспористых образцов осуществляли в соответствии с рекомендациями [39]:

$$\begin{aligned} k'/k &= 1 - 4/3\phi, \\ \phi &= 1 - \rho/\rho_T, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $k$  — теплопроводность беспористого образца,  $\phi$  — пористость,  $\rho_T$  — теоретическая (рентгеновская) плотность образца.

Как видно из рис. 5, тепло- и температуропроводность всех изученных веществ понижаются с ростом температуры до ~1000 К в результате доминирующего влияния фононной проводимости, характерной для большинства поликристаллических материалов, тогда как при более высоких температурах преобладает термическое излучение [40]. Максимальные значения температуро- и теплопроводности наблюдаются для гафната лантана (рис. 5, кривая 1). Минимальные значения демонстрируют гафнат и цирконатогафнат самария (рис. 4, кривые 3 и 4 соответственно). Значения теплопроводности гафната самария (кривая 3) и цирконатогафнатов лантана (кривая 2) и самария (кривая 4) ниже, чем стабилизированного иттрием диоксида циркония 8YSZ (1.8–2.7 Вт/(м К) [3, 5]). Как и ожидалось, температуро- и теплопроводность  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$  меньше, чем двойных оксидов  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ , что объясняется уменьшением пробега фононов в результате искажения кристаллической структуры из-за различий в размерах ионных радиусов  $\text{Zr}^{4+}$  и  $\text{Hf}^{4+}$ ,

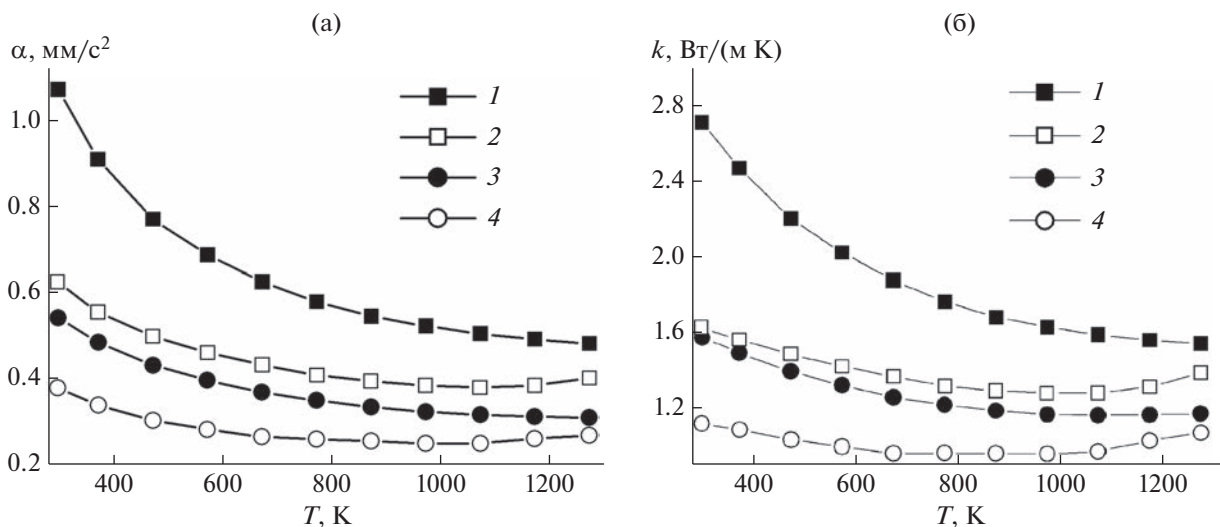


Рис. 5. Температурно- (а) и теплопроводность (б) гафнатов лантана (1) и самария (3); цирконатогафнатов лантана (2) и самария (4).

что особенно отчетливо наблюдается для высоко-энтропийных керамик [41].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и идентифицированы цирконатогафнаты лантана и самария. Установлено, что они имеют кубическую структуру пирохлора  $Fd\bar{3}m$ . Выполнены измерения молярной теплоемкости в интервале температур 310–1380 К и установлено отсутствие структурных превращений. Температурные зависимости представлены в аналитическом виде. Определены температурные зависимости параметров кубических решеток и показано, что относительные линейные коэффициенты термического расширения в области 298–1273 К остаются практически постоянными и составляют:  $\alpha_{298} = 8.90 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$  и  $\alpha_{298} = 11.15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для  $\text{Sm}_2\text{ZrHfO}_7$ . Для интервала 298–1273 К измерена температуропроводность гафнатов и цирконато-гафнатов лантана и самария и рассчитаны величины теплопроводности этих керамик. Полученные данные могут быть использованы при разработке термобарьерных и коррозионно-защитных покрытий высоко-температурных энергетических установок.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук, МК-2479.2022.1.3.

Измерения теплоемкости  $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  выполнены при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для А.В. Гуськова.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Padture N.P., Gell M., Jordan E.H.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
2. *Clarke D.R.* // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 163. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00593-5](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00593-5)
3. *Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al.* // MRS Bull. 2012. V. 37. P. 917. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
4. *Tejero-Martin D., Bennet C., Hussain T.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 1747. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.057>
5. *Vassen R., Cao X., Tietz F. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2023. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
6. *Mikusiewicz M., Migas D., Moskal G.* // J. Surf. Coat. Technol. 2018. V. 354. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.096>
7. *Liang P., Dong S., Zeng J. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 22432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.235>
8. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
9. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов: Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
10. *Wang Y., Ma Z., Liu L., Liu Y.* // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. P. 1389. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0514-x>

11. *Chen H-F, Zhang C., Song P. et al.* // Rare Metals. 2020. V. 39. P. 498.  
<https://doi.org/10.1007/s12598-019-01307-1>
12. *Cong L., Li W., Song Q. et al.* // Corros. Sci. 2022. V. 209. P. 110714.  
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110714>
13. *Poerschke D.L., Levi C.G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 681.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.006>
14. *Wu J., Wei X., Padture N.P. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. V. 85. P. 3031.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
15. *Suresh G., Seenivasan G., Krishnaniah M.V. et al.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 249. P. 259.  
[https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(97\)00235-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(97)00235-3)
16. *Suresh G., Seenivasan G., Krishnaniah M.V. et al.* // J. Alloys Compd. 1998. V. 269. P. L9.  
[https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00629-4](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00629-4)
17. *Lehmann H., Pitzer D., Pracht G. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. P. 1338.  
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>
18. *Govindan Kutti K.V.G., Rajagopalan S., Mathews C.K.* // Mater. Res. Bull. 1994. V. 29. P. 759.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)
19. *Kutti K.V.G., Rajagopalan S., Auvathraman R.* // Thermochim. Acta. 1990. V. 168. P. 205.  
[https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80639-G](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80639-G)
20. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 907.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21070059>
21. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 20733.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.057>
22. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. С. 1073.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21100043>
23. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 1593.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21100088>
24. *Guskov V.N., Tyurtin A.V., Guskov A.V. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
25. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н. и др.* // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. Р. 745.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21070071>
26. *Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. С. 1072.  
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19100040>
27. *Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Тюрин А.В. и др.* // ЖФХ. 2020. Т. 94. С. 163.  
<https://doi.org/10.31857/S0044453720020120>
28. *Сухаревский Б.Я., Зоз Е.И., Гавриш А.М. и др.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 237. С. 589.
29. *Зоз Е.И., Гавриш А.М., Гулько Н.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. С. 109.
30. *Зоз Е.И., Яковенко Н.Г., Николаенко А.А.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. С. 310.
31. *Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. С. 695.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21050032>
32. *Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В. и др.* // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102.
33. *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.2020.09.072>
34. Powder diffraction files (Inorganic Phases) Joint Committee on Powder diffraction Data (JCPDS).
35. *Meija J., Coplen T.B., Berlund M. et al.* // Pure Appl. Chem. V. 88. P. 265.  
<https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
36. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243.  
<https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
37. *Johnson D.A., Westrum E.F. Jr.* // Thermochim. Acta. 1994. V. 245. P. 173.
38. *Tari A.* The Specific Heat of Matter at Low Temperatures. Imperial College Press, 2003. P. 211.  
[https://doi.org/10.1142/9781860949395\\_0006](https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006)
39. *Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G.* // J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3003.  
<https://doi.org/10.1023/a:1017970924312>
40. *Chen H., Gao Y., Liu Y. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 480. P. 843.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.081>
41. *Guo X., Yu Y., Ma W. et al.* // Ceram. Int. 2022. V. 48. P. 36084.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.122>