

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.33+546.6

# ТЕРМОДИНАМИКА МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА ЦЕЗИЯ: СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, ЭНТАЛЬПИЯ РЕШЕТКИ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ

© 2023 г. Н. И. Мацкевич<sup>а, \*</sup>, А. Н. Семерикова<sup>а</sup>, В. А. Трифонов<sup>а</sup>, Д. А. Самошкин<sup>а, б</sup>, А. А. Чернов<sup>б</sup>, С. В. Станкус<sup>б</sup>, С. А. Лукьянова<sup>а</sup>, В. Н. Шлегель<sup>а</sup>, В. П. Зайцев<sup>а, с</sup>, В. А. Кузнецов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>б</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>с</sup>Сибирский государственный университет водного транспорта,  
ул. Щетинкина, 33, Новосибирск, 630099 Россия

\*e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 12.09.2022 г.

Принята к публикации 16.09.2022 г.

Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  были выращены низкоградиентным методом Чохральского из расплавов. Методом калориметрии растворения измерена стандартная энтальпия образования молибдата цезия ( $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 320–710 К измерена теплоемкость  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ . С использованием цикла Борна–Габера рассчитана энтальпия решетки  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Показано, что молибдат цезия является термодинамически устойчивым по отношению к распаду на простые оксиды ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ ), что делает его перспективным для использования. Установлено, что соединение  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  не имеет фазовых переходов в интервале температур 320–710 К.

**Ключевые слова:** молибдат цезия, стандартная энтальпия образования, энтальпия решетки, теплоемкость, калориметрия растворения, ДСК-калориметрия

**DOI:** 10.31857/S0044457X222601456, **EDN:** LPNEOT

## ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы на основе молибдатов и вольфраматов металлов первой группы, в частности на основе лития и цезия, находят широкое применение в различных областях [1–12]. Так, они используются в микроэлектронике, оптоэлектронике, оптической коммуникации, физике высоких энергий и др. Одним из преимуществ этих монокристаллов являются относительно низкие температуры плавления (до 1300 К), в связи с чем уменьшаются энергозатраты на производство.

Монокристаллы молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных элементов также хорошо зарекомендовали себя при исследовании редких событий, таких как двойной безнейтринный  $\beta$ -распад и упругое когерентное рассеяние нейтрино на ядрах. Ввиду того, что зависимость сечения упругого когерентного рассеяния нейтрино на ядрах пропорциональна квадрату количества нейтронов в ядре, привлекательным является применение мишеней с большим числом

нейтронов, таковыми являются ядра молибдена и вольфрама.

Для оптимизации условий процесса роста монокристаллов, для понимания процессов устойчивости и деградации, для выбора наиболее оптимальных областей применения необходимы всесторонние физико-химические, в частности термодинамические исследования монокристаллов.

В настоящей работе низкоградиентным методом Чохральского выращены кристаллы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ . Целью работы является определение стандартной энтальпии образования, энтальпии решетки и энергии стабилизации монокристалла  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , а также определение теплоемкости кристалла  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  был выращен из собственного расплава методом Чохральского в



Рис. 1. Монокристалл  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ .

условиях низких градиентов температуры [13, 14]. В качестве прекурсоров использовали глубоко очищенный  $\text{MoO}_3$  (ИНХ СО РАН) и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (ос. ч., ООО “Ланхит”). Реактивы смешивали в мольном соотношении  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 1$  согласно уравнению реакции:  $\text{Cs}_2\text{CO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{Cs}_2\text{MoO}_4 + \text{CO}_2\uparrow$ .

Твердотельный синтез проводили в тех же платиновых тиглях размером  $130\text{ (L)} \times 70\text{ (D)}\text{ мм}^3$ , из которых были выращены кристаллы. Реактивы перемешивали, засыпали в тигель. Закрытый платиновой крышкой, снабженной патрубком, тигель помещали в трехзонную печь сопротивления с верхней и нижней теплоизоляцией с низкой теплопроводностью и нагревали до  $1000\text{ К}$  со скоростью  $30\text{ град/ч}$  и выдерживали при этой температуре в течение  $5\text{ ч}$ . Полноту твердотельных синтезов контролировали, наблюдая изменения веса, вызванные выходом  $\text{CO}_2$ , и сравнивая их с расчетными изменениями веса. После этого температуру поднимали на  $5\text{ К}$  выше точки плавления со скоростью  $70\text{ град/ч}$  и выдерживали при этой температуре более  $5\text{ ч}$  для гомогенизации расплава.

Кристалл  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  (рис. 1) выращивали на воздухе на неориентированные затравки. Процесс роста кристаллов осуществлялся в автоматическом режиме.

Синтез кристалла  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  проводили непосредственно в ростовой установке из исходных компонентов:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  “ос. ч.” 20-2 (ТУ 6-09-4757-84, Новосибирский завод редких металлов),  $\text{MoO}_3$  (ИНХ СО РАН),  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  “ч.” (ТУ 6-09-04-80-82). В платиновый тигель с размерами  $130\text{ (L)} \times 70\text{ (D)}\text{ мм}^3$  помещали стехиометрическую смесь соответствующих компонентов. Тигель помещали в трех зонную печь с омическим нагревателем. Смесь нагревали до температуры, на  $10\text{--}15\text{ К}$  превышающей температуру плавления выращиваемого соединения, и выдерживали в течение  $10\text{ ч}$  для гомогенизации расплава. Затем температуру расплава снижали до температуры равновесия между расплавом и затравкой.

Кристалл  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  (рис. 2) был выращен на поликристаллическую затравку, на мороженную на платиновый держатель. Скорость вращения затравки составляла  $6\text{ об/мин}$ , продолжительность процесса выращивания —  $4\text{ сут}$  при скорости кристаллизации  $0.5\text{ мм/ч}$ .

Рентгенофазовый анализ кристаллов  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Для определения стандартной энтальпии образования монокристалла  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  был выбран метод калориметрии растворения. Метод калориметрии растворения широко используется для получения термодимических характеристик неорганических и органических соединений [15–18]. Растворный автоматизированный калориметр с изотермической оболочкой, в котором проводилось определение стандартной энтальпии образования  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , подробно описан в наших работах [19–21]. Перед проведением измерений энтальпии растворения молибдата цезия калориметр был проверен на правильность работы путем растворения хлорида калия. Полученная на данном калориметре энтальпия растворения  $\text{KCl}$  хорошо совпала с величиной, рекомендованной в литературе [22, 23].

Теплоемкость кристалла  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  определяли в температурном интервале  $320\text{--}710\text{ К}$ . Целью данного исследования было выяснение наличия фазовых переходов в этом интервале. Теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В настоящее время современные методы по определению теплоемкости методом ДСК являются одними из востребованных методов [24–28]. Для измерений теплоемкости кристалла  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  использовали калориметр фирмы NETZSCH, прибор марки DSC 404 F1. Измерения проводили в платино-

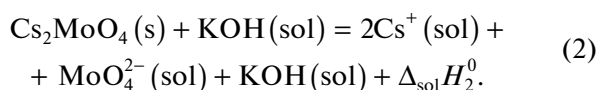
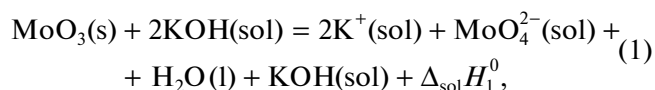
вых тиглях с корундовыми вкладышами и платиновыми крышками. Эксперименты осуществляли в потоке аргона (20 мл/мин). Скорость нагрева была подобрана таким образом, чтобы обеспечить прецизионность измерений, и составляла 6 град/мин. Методика и процесс проведения измерений описаны в работах [29–31].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

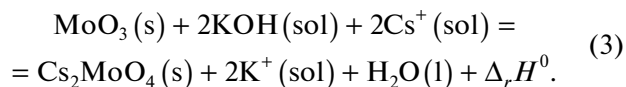
Полученные соединения  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Согласно результатам анализа, монокристалл  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  имеет орторомбическую структуру (пр. гр.  $Pmcn$ ). Параметры решетки:  $a = 6.575$ ,  $b = 11.598$ ,  $c = 8.513$  Å. Параметры хорошо совпадают с результатами, приведенными в литературе [32]. Кристалл  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  имеет структуру фенакита (пр. гр.  $R\bar{3}$ ). Параметры решетки:  $a = b = 14.194$ ,  $c = 9.482$  Å.

Для определения стандартной энтальпии образования монокристалла  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  в качестве растворителя был выбран водный раствор гидроксида калия (КОН) с концентрацией 0.40162 моль  $\text{кг}^{-1}$  КОН, молярная масса КОН 56.10564 г моль $^{-1}$ .

Термохимический цикл для определения стандартной энтальпии образования монокристалла  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  был построен таким образом, что энтальпия растворения оксида молибдена в КОН сравнивалась с энтальпией растворения  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Схема термохимического цикла представлена ниже.



Энтальпии растворения  $\text{MoO}_3$  и  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  измерены экспериментально. С использованием закона Гесса можно получить:



Измеренные нами энтальпии растворения для оксида молибдена, молибдата цезия при температуре 298.15 К составляют:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}}H_1^0(\text{MoO}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= -77.23 \pm 5.04 \text{ кДж моль}^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{sol}}H_2^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_4, \text{s}, 298.15 \text{ K}) &= \\ &= +3.08 \pm 1.61 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$



Рис. 2. Кристалл  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ .

Погрешности приведены для 95%-го доверительного интервала с использованием коэффициента Стьюдента.

Из схемы реакций (1)–(3), согласно закону Гесса, можно рассчитать энтальпию реакции (3):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_3^0 &= \Delta_{\text{sol}}H_1^0 - \Delta_{\text{sol}}H_2^0 = \\ &= -80.31 \pm 5.29 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Далее из уравнения (3) можно выразить стандартную энтальпию образования исследуемого соединения:

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0(\text{Cs}_2\text{MoO}_4) &= \Delta_r H_3^0 - 2\Delta_f H_{298}^0(\text{K}^+) - \\ &- \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{KOH}) + \\ &+ \Delta_f H_{298}^0(\text{MoO}_3) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{Cs}^+). \end{aligned}$$

Величины для стандартных энтальпий образования соединений и ионов, необходимых для расчета, представлены ниже [33]:  $\Delta_f H_{298}^0(\text{K}_{\text{sol}}^+) = -252.253 \pm 0.125$  кДж моль $^{-1}$ ;  $\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) = -285.829 \pm$

$\pm 0.040$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_f H_{298}^0 (\text{KOH}_{\text{sol}}) = -482.289 \pm 0.150$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_f H_{298}^0 (\text{MoO}_3) = -745.170 \pm 0.460$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_f H_{298}^0 (\text{Cs}_{\text{sol}}^+) = -258.069 \pm 0.125$  кДж моль<sup>-1</sup>.

С использованием измеренной нами энтальпии реакции (3) и вышеприведенных стандартных энтальпий образования мы рассчитали стандартную энтальпию образования молибдата цезия:

$$\Delta_f H_{298}^0 (\text{Cs}_2\text{MoO}_4) = -1515.86 \pm 5.32 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

Ранее в работе [34] была измерена стандартная энтальпия образования молибдата цезия путем растворения в водном растворе гидроксида цезия. Молибдат цезия был получен в работе [34] путем очистки коммерческого реактива фирмы Segas Pure. Полученная в работе [34] величина стандартной энтальпии образования молибдата цезия равна:

$\Delta_f H_{298}^0 (\text{Cs}_2\text{MoO}_4) = -1514.61 \pm 0.46$  кДж моль<sup>-1</sup>. Как можно видеть, в пределах погрешности измерений величины стандартных энтальпий образования монокристалла  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , выращенного в настоящей работе, и молибдата цезия, полученного в работе [34], согласуются между собой. Это говорит о надежности полученных величин.

Далее из измеренной стандартной энтальпии образования монокристаллического  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  мы рассчитаем энергию стабилизации. Энергия стабилизации — это энтальпия образования из простых оксидов, в данном случае из  $\text{Cs}_2\text{O}$  и  $\text{MoO}_3$ . Для  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  энергия стабилизации рассчитывается по следующему уравнению:  $\Delta_{\text{ox}} H_{298}^0 (\text{Cs}_2\text{MoO}_4, \text{s}) = \Delta_f H_{298}^0 (\text{Cs}_2\text{MoO}_4, \text{s}) - \Delta_f H_{298}^0 (\text{Cs}_2\text{O}, \text{s}) - \Delta_f H_{298}^0 (\text{MoO}_3, \text{s})$ . Энергия стабилизации была рассчитана на основании измеренной нами стандартной энтальпии образования  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  и стандартных энтальпий образования простых оксидов, взятых из справочника [33]:  $\Delta_f H_{298}^0 (\text{Cs}_2\text{O}, \text{s}) = -345.974 \pm 1.171$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_f H_{298}^0 (\text{MoO}_3, \text{s}) = -745.170 \pm 0.460$  кДж моль<sup>-1</sup>.

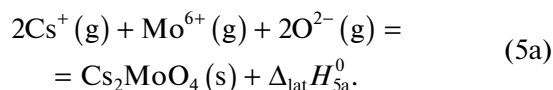
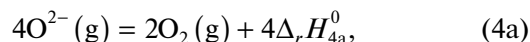
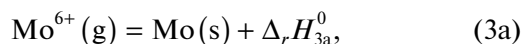
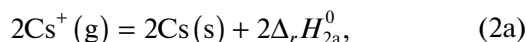
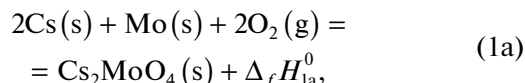
Рассчитанная энергия стабилизации равна:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ox}} H_{298}^0 (\text{Cs}_2\text{MoO}_4, \text{s}) &= \\ &= -424.72 \pm 5.47 \text{ кДж моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Поскольку энергия стабилизации  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  является отрицательной величиной, можно заключить, что монокристалл  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  является термодинамически стабильным по отношению к распаду на простые оксиды, что делает его перспективным для использования.

Далее, используя значение стандартной энтальпии образования, мы рассчитали энтальпию

решетки ( $\Delta_{\text{lat}} H^0$ ) для монокристалла  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ . Для расчета использовали цикл Борна–Габера:



Энтальпии образования ионов  $\text{Cs}^+(\text{g})$ ,  $\text{Mo}^{6+}(\text{g})$ ,  $\text{O}^{2-}(\text{g})$  были взяты из справочника [33]:  $\Delta_r H_{2a}^0 = -452.6$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_r H_{3a}^0 = -22463.9$  кДж моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_r H_{4a}^0 = -905.8$  кДж моль<sup>-1</sup>.

С использованием цикла (1a)–(4a) мы рассчитали энтальпию решетки для  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ :  $\Delta_{\text{lat}} H_{5a}^0 = -28510$  кДж моль<sup>-1</sup>.

В следующей части статьи перейдем к измерению теплоемкости соединения  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ . Теплоемкость определяли методом ДСК в интервале температур 320–710 К. Масса образца  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  для измерения высокотемпературной теплоемкости составляла 73.32 мг. В качестве калибровочного образца использовали сапфир массой 85.28 мг.

Проводили три термических цикла измерений в интервале температур 320–710 К. Данные второго и третьего нагрева хорошо согласуются между собой. Данные первого нагрева отличаются, это связано с отжигом образца и удалением абсорбированных примесей с поверхности образца. Данные третьего нагрева теплоемкости представлены на рис. 3.

Из рис. 3 видно, что кривая теплоемкости для соединения  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  изменяется монотонно. Следовательно, в исследуемом интервале температур отсутствуют фазовые переходы, что очень важно для использования.

Для сглаживания теплоемкости мы использовали программное обеспечение Origin.

Теплоемкость соединения  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  была описана нами полиномом третьей степени:

$$\begin{aligned} C_p &= 35.33138 + 0.51074T - 6.21588 \times 10^{-4}T^2 + \\ &+ 2.91805 \times 10^{-7}T^3 \text{ (Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Отклонение экспериментально измеренной теплоемкости от сглаженного значения не превышало 0.3%.



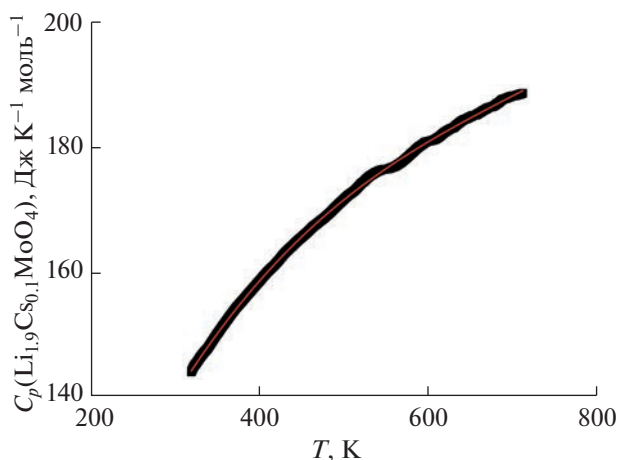


Рис. 3. Теплоемкость  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  в интервале температур 320–710 К.

Согласно представленной выше зависимости, теплоемкость соединения  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  при стандартной температуре составляет:  $C_p(\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4, 298.15 \text{ K}) = 140.1 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ .

Мы также оценили теплоемкость  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  как аддитивную величину из теплоемкости  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , измеренной методом низкотемпературной калориметрии [35, 36]. Оцененная величина составляет:  $C_p(\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4, 298.15 \text{ K}) = 133.2 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ . Данная величина в пределах 5% согласуется с величиной, полученной путем расчета по кубическому полиному. Разница между экспериментальной теплоемкостью  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  при стандартных условиях и теплоемкостью, оцененной аддитивным методом из теплоемкости  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , может быть связана как с ошибкой эксперимента ДСК, так и с неизоструктурностью молибдатов лития и цезия.

Таким образом, в настоящей работе были выращены кристаллы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  низкоградиентным методом Чохральского с весовым контролем. Методом калориметрии растворения определена стандартная энтальпия образования  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ , рассчитана энтальпия стабилизации и энтальпия решетки. Показано, что данное соединение является термодинамически устойчивым по отношению к распаду на простые оксиды, что делает его перспективным для применения. Теплоемкость кристалла  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  измерена методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 320–710 К. Показано, что в данном интервале отсутствуют фазовые переходы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкоградиентным методом Чохральского выращены кристаллы  $\text{Cs}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$ . Стандартная энтальпия образования молибдата цезия определена методом калориметрии растворения; рассчитана энтальпия решетки и энергия стабилизации. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена теплоемкость соединения  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  в интервале температур 320–710 К. Показано, что зависимость теплоемкости соединения  $\text{Li}_{1.9}\text{Cs}_{0.1}\text{MoO}_4$  от температуры является плавной, т.е. в интервале температур 320–710 К отсутствуют фазовые переходы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Российским научным фондом (проект 19-19-00095-П). Н.И. Мацкевич, А.Н. Семерикова, В.А. Трифонов, В.Н. Шлегель, С.А. Лукьянова, В.А. Кузнецов благодарят Министерство науки и высшего образования РФ (проект 121031700314-5) за использование калориметра и установок для роста кристаллов.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko T.L., Bocharova V.A., Simonenko N.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1779. <https://doi.org/10.1134/S0036023621120160>
2. *Bekker T.B., Coron N., Danevich F.A. et al. // Astroparticle Phys.* 2016. V. 72. P. 38. <https://doi.org/10.1016/j.astropartphys.2015.06.002>
3. *Barinova O., Sadovskiy A., Ermochenko I. // J. Cryst. Growth.* 2017. V. 468. P. 365. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.009>
4. *Fattakhova Z.A., Vovkotrub E.G., Zhkharova G.S. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 35. <https://doi.org/10.1134/S0036023621010022>
5. *Teng T., Xiao L., Shen L. et al. // Appl. Surf. Sci.* 2022. V. 601. P. 154101. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154101>
6. *Isaenko L.I., Korzhneva K.E., Khyzhin O.Y. et al. // J. Solid State Chem.* 2019. V. 277. P. 786. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.07.047>
7. *Steblevskaya N.I., Belobeletskaya M.V., Yarovaya T.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 245. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020164>
8. *Kim H., Pandey I.R., Khan A. et al. // Cryst. Res. Technol.* 2019. V. 54. P. 1900079. <https://doi.org/10.1002/crat.201900079>
9. *Son J.K., Pandey I.R., Kim H.J. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci.* 2018. V. 65. P. 2120. <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2818330>

10. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Belov A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1434.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621090114>
11. *Smith A.L., Kauric G., van Eijck L. et al.* // J. Solid State Chem. 2017. V. 253. P. 89.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.032>
12. *Matskevich N.I., Semerikova A.N., Shlegel V.N. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 850. P. 156683.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156683>
13. *Kasimkin P.V., Moskovskih V.A., Vasiliev Y.V.* // J. Cryst. Growth. 2014. V. 390. P. 67.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2013.12.027>
14. *Volokitina A., Loiko P., Pavlyuk A. et al.* // Opt. Mater. Express. 2020. V. 10. P. 2356.  
<https://doi.org/10.1364/OME.400894>
15. *Matutin A.S., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.* // J. Chem. Eng. Data. 2022. V. 67. P. 984.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00849>
16. *Druzhinina A.I., Tiflova L.A., Monayenkova A.S. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. P. 2101.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024419110098>
17. *Matskevich N.I., Kellerman D.G., Gelfond N.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 720.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050150>
18. *Tsvetkov D.S., Sereda V.V., Malyskin D.A. et al.* // Chim. Techno Acta. 2021. V. 7. P. 42.  
<https://doi.org/10.15826/CHIMTECH.2020.7.2.01>
19. *Matskevich N.I., Wolf Th., Vyazovkin I.V. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 628. P. 126.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.220>
20. *Matskevich N.I., Chuprova M.V., Punni R. et al.* // Thermochim. Acta. 2007. V. 459. P. 125.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.03.015>
21. *Matskevich N.I., Krabbes G., Berasteguie P.* // Thermochim. Acta. 2003. V. 397. P. 97.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00330-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00330-1)
22. *Kilday M.V.* // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1980. V. 85. P. 467.
23. *Gunther C., Pfestorf R., Rother M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 1988. V. 33. P. 359.  
<https://doi.org/10.1007/BF01914624>
24. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. P. 1195.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024422060103>
25. *Zvereva I.A., Shelyapina M.G., Chislov M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2022. V. 147. P. 6147.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-021-10947-4>
26. *Kosova D.A., Provotorov D.I., Kuzovchikov S.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 752.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050125>
27. *Samoshkin D.A., Agazhanov A.Sh., Stankus S.V.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 2119. P. 012135.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/2119/1/012135>
28. *Smirnova N.N., Markin A.V., Abarbanel N.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. P. 2387.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024421120219>
29. *Matskevich N.I., Wolf Th., Le Tacon M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6493-z>
30. *Drebushchak V.A., Isaenko L.I., Lobanov S.I. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 129. P. 103.  
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6176-9>
31. *Tkachev E.N., Matskevich N.I., Samoshkin D.A. et al.* // Phys. B: Cond. Matter. 2021. V. 612. P. 412880.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.412880>
32. *Khan A., Khan S., Kim H.J. et al.* // Optik. 2021. V. 242. P. 167035.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167035>
33. *Glushko V.P.* Termicheskie Konstanty Veshchestv (Thermal Constants of Substances), Moscow: VINITI, 1965–1982. № 1–10.
34. *O'Hare P.A.G., Hoekstra H.R.* // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 851.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(73\)80047-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(73)80047-3)
35. *Musikhin A.E., Naumov V.N., Bespyatov M.A. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 145.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.159>
36. *Orborne D.W., Flotov H.E., Hoekstra H.R.* // J. Chem. Thermodyn. 1974. V. 6. P. 179.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90260-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90260-2)