

УДК 536.63

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТА $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ В ОБЛАСТИ 320–1000 К

© 2023 г. Л. Т. Денисова¹*, Н. А. Галиахметова¹, Ю. Ф. Каргин²,
Е. О. Голубева¹, В. В. Белецкий¹, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041 Россия

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию 31.05.2022 г.

После доработки 12.08.2022 г.

Принята к публикации 14.08.2022 г.

Обжигом на воздухе стехиометрических смесей CaCO_3 , Sm_2O_3 и GeO_2 в интервале температур 1423–1473 К получен германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. С использованием рентгеновской дифракции порошка методом минимизации производной разности установлено, что кристаллическая структура $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (пр. гр. $P2_1/c$, 293 К) является моноклинной с параметрами элементарной ячейки $a = 6.9779(8) \text{ \AA}$, $b = 6.92859(7) \text{ \AA}$, $c = 18.8907(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$. Высокотемпературная теплоемкость образцов германата кальция-самария измерена в интервале температур 320–1000 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Рассчитаны термодинамические свойства $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ на основании полученной экспериментальной зависимости $C_p = f(T)$.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты редкоземельных элементов, теплоемкость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X23010062, EDN: OPLLTW

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксидные соединения с общей формулой $\text{M}^{\text{I}}\text{R}_2\text{M}^{\text{II}}\text{O}_{10}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{R} = \text{PЗЭ}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ge}, \text{Si}$) привлекают внимание исследователей возможностями их практического применения в качестве оптических преобразователей, кристаллофосфоров, материалов для твердотельных лазеров и бесконтактного измерения температуры [1–8]. При этом основные исследования направлены на изучение их кристаллической структуры и оптических свойств. Тем не менее, многие физико-химические свойства таких материалов не изучены. Практически отсутствуют сведения о теплофизических свойствах. К настоящему времени имеется единственная работа [1], в которой приведены данные о термической стабильности $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ (первое имеет конгруэнтный, а второе – инконгруэнтный характер плавления). Диаграммы состояния систем $\text{CaO}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ полностью не построены. Для их компьютерного моделирования требуются надежные сведения о термодинамических свойствах образующихся соединений, которых в литературе нет. К таким материалам относятся и $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, для которого какие-либо сведения о структуре и свойствах отсутствуют.

Принимая это во внимание, представлялось необходимым провести синтез германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и исследовать его структуру и термодинамические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ синтезировали твердофазным методом с использованием в качестве исходных компонентов CaCO_3 (99.9%), Sm_2O_3 (99.99%) и GeO_2 (99.99%). Исходные смеси компонентов, соответствующие стехиометрии $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, перетирали в агатовой ступке (60 мин), а затем помещали в полиэтиленовые контейнеры, вакуумировали и запаивали. После этого заготовки прессовали на изостатическом прессе YLJ-CIP-20B ($P = 200 \text{ МПа}$, $\tau = 5 \text{ мин}$). Полученные образцы обжигали на воздухе в тиглях с крышкой при температурах: 1423 К (10 ч), 1443 К (10 ч) и 1473 К (10 + 10 + 5 ч). Скорость повышения температуры до заданной составляла 250 К/ч. После этого образцы перетирали и снова прессовали.

Порошковые рентгенограммы при комнатной температуре сняты в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов $2\theta = 9^\circ - 110^\circ$ с шагом 0.013° на дифрактомет-

Таблица 1. Кристаллографические данные $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

Симметрия, пр. гр.	Моноклинная, $P2_1/c$
Температура, К	298
$a, b, c, \text{Å}$	6.9779(8), 6.92859(7), 18.8907(2)
β , град	108.3280(8)
$V, \text{Å}^3$	866.98(2)
Z	4
$d, \text{г/см}^3$	5.506
R -факторы	$R_{DDM} = 0.067, R_{exp} = 0.048, R_{Bragg} = 0.027$

ре PANalytical X'Pert PRO с детектором PIXcel с графитовым монохроматором. Параметры решетки определены с помощью программы ИТО [9]. Кристаллическая структура определена методом минимизации производной разности (МПР) [10]. При этом учтены эффекты преимущественной ориентации, анизотропного уширения пиков, шероховатости и смещения поверхности образца.

Теплоемкость полученного германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ измеряли с использованием термoанализатора STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия). Методика экспериментов описана нами ранее [11, 12]. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 2%. Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета программ NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кристаллографические данные, структурные параметры и основные межатомные расстояния $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ представлены в табл. 1–3. Экспери-

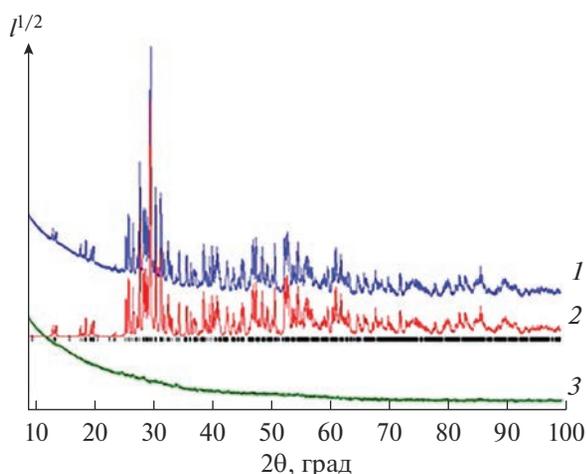


Рис. 1. Экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограммы $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ после уточнения методом минимизации производной разности.

ментальные и расчетные рентгенограммы после уточнения МПР приведены на рис. 1. Все наблюдаемые пики на рентгенограмме порошка германата кальция-самария индицируются с высокой точностью на основе моноклинной элементарной ячейки с $a = 6.9779(8) \text{Å}$, $b = 6.92859(7) \text{Å}$, $c = 18.8907(2) \text{Å}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$ (в хорошем согласии с результатами наших рентгеноструктурных исследований), что указывает на его однофазную природу.

Влияние температуры на молярную теплоемкость $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ показано на рис. 2. Видно, что при увеличении температуры от 320 до 1000 К значения C_p закономерно возрастают, а на зависимости $C_p = f(T)$ отсутствуют различного рода экстремумы. Это может свидетельствовать о том, что у $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в этом интервале температур полиморфные превращения отсутствуют. Полученные экспериментальные результаты с достаточной хорошей точностью описываются уравнением Майера–Келли [13]

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

Для исследованного германата оно имеет следующий вид (Дж/(К моль)):

$$C_p = (383.3 \pm 0.4) + (31.33 \pm 1.50) \times 10^{-3}T - (68.48 \pm 1.42) \times 10^5 T^{-2}. \quad (2)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (2) равен 0.9975, а максимальное отклонение экспериментальных точек от сглаживающей кривой – 1.4%.

Для сравнения на рис. 2 приведены также результаты по теплоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14]. Из этих данных следует, что более сложное оксидное соединение $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ имеет большие значения молярной теплоемкости по сравнению с $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Из-за отсутствия опубликованных данных по теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ сравнение полученных результатов проводили с величинами, рассчитанными по различным модельным представлениям: аддитивным методом Неймана–Коппа (НК) [15, 16] использовали данные для оксидов CaO , Sm_2O_3 и GeO_2 [15] (НК₁) и проводили расчет на основании сведений о теплоемкости CaO , GeO_2

Таблица 2. Координаты атомов, тепловые параметры и заполняемость позиций $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

Атом	x	y	z	$U_{iso}, \text{Å}^2$	Заполнение
Sm1	0.03182(19)	0.90342(17)	0.41392(7)	0.0173(7)	0.633(3)
Ca1	0.03182(19)	0.90342(17)	0.41392(7)	0.0173(7)	0.367(3)
Sm2	0.58293(19)	0.23758(16)	0.41484(8)	0.0160(6)	0.542(3)
Ca2	0.58293(19)	0.23758(16)	0.41484(8)	0.0160(6)	0.458(3)
Sm3	0.13378(13)	0.13138(14)	0.25244(6)	0.0143(5)	0/825(3)
Ca3	0.13378(13)	0.13138(14)	0.25244(6)	0.0143(5)	0.175(3)
Ge1	0.0986(3)	0.3715(2)	0.42659(9)	0.0185(7)	1
Ge2	0.4495(3)	0.2291(2)	0.07236(9)	0.0151(7)	1
Ge3	0.6572(2)	0.1227(2)	0.23935(10)	0.0157(7)	1
O1	0.0126(10)	0.0740(10)	0.1258(5)	0.0126(9)	1
O2	0.0610(11)	0.7163(10)	0.0435(4)	0.0126(9)	1
O3	0.1514(11)	0.4587(9)	0.2175(5)	0.0126(9)	1
O4	0.1897(10)	0.8127(9)	0.2746(4)	0.0126(9)	1
O5	0.2198(12)	0.2054(11)	0.3811(4)	0.0126(9)	1
O6	0.3037(10)	0.0587(10)	0.0058(4)	0.0126(9)	1
O7	0.3028(11)	0.4195(10)	0.0864(4)	0.0126(9)	1
O8	0.4832(12)	0.1779(9)	0.2849(5)	0.0126(9)	1
O9	0.5227(10)	0.0584(9)	0.1455(5)	0.0126(9)	1
O10	0.6322(11)	0.3184(10)	0.0394(5)	0.0126(9)	1

[15], $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14] (HK_2)); инкрементным методом Кумока (ИМК) [17]; методом Келлога (К) [18]; групповых вкладов (ГВ) [19]. Полученные результаты приведены в табл. 4. Сравнение данных, представленных в табл. 4, показывает, что лучшее согласие с экспериментом дает метод НК.

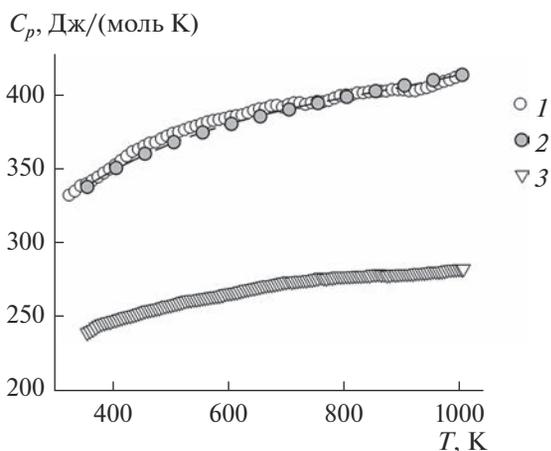


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (экспериментальные данные (1), расчет методом Неймана-Коппа HK_2 (2)) и $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3).

Рассчитать температурную зависимость теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ можно методами НК и ГВ. Кривые на рис. 2 показывают, что расчет $C_p = f(T)$ методом HK_2 дает хорошее совпадение с экспериментальными данными (практически такой же результат получен и для HK_1). Для метода ГВ (на рис. 2 не показано) совпадение наблюдается только для низких температур ($T < 400$ К). Затем, по мере роста температуры, наблюдается превышение рассчитанных величин над экспериментальными (чем выше температура, тем больше различие). Подобное поведение изменения теплоемкости отмечено как самими авторами метода ГВ [19], так и в работе [20], в которой этот метод использован для прогнозирования зависимости $C_p = f(T)$ в случае сложных оксидных соединений. Необходимые данные для расчета методом НК температурной зависимости теплоемкости $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ взяты из литературы: CaO [21], Sm_2O_3 [22], GeO_2 [23], $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ [14].

С использованием уравнения (2) по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 3. Межатомные расстояния в $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ (Å)

Sm1–O1 ⁱ	3.392(7)	Sm3–O4 ^{viii}	2.258(6)
Sm1–O2 ⁱ	2.469(7)	Sm3–O4 ^{vii}	2.492(7)
Sm1–O2 ⁱⁱ	2.531(8)	Sm3–O5	2.370(8)
Sm1–O3 ⁱ	2.439(8)	Sm3–O8	2.342(8)
Sm1–O5 ⁱⁱⁱ	2.644(8)	Ge1–O1 ⁱ	1.751(7)
Sm1–O7 ⁱ	2.336(8)	Ge1–O2 ^{vii}	1.764(8)
Sm1–O10 ^{iv}	2.307(7)	Ge1–O5	1.798(9)
Sm2–O2 ^v	2.363(8)	Ge1–O6 ^{vi}	1.782(6)
Sm2–O5	2.421(8)	Ge2–O6	1.791(7)
Sm2–O6 ^{iv}	2.660(7)	Ge2–O7	1.740(8)
Sm2–O7 ^v	2.346(7)	Ge2–O9	1.768(8)
Sm2–O8	2.367(8)	Ge2–O10	1.701(9)
Sm2–O9 ^{iv}	2.501(7)	Ge3–O3 ^v	1.748(7)
Sm2–O10 ^{vi}	2.302(9)	Ge3–O4 ^v	1.767(7)
Sm3–O1	2.308(9)	Ge3–O8	1.738(9)
Sm3–O3	2.376(7)	Ge3–O9	1.782(8)
Sm3–O3 ^{vii}	2.535(8)		

Примечание. Элементы симметрии: (i) $-x, y + 1/2, -z + 1/2$; (ii) $x, -y + 3/2, z + 1/2$; (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1/2$; (v) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1/2$; (vi) $x, -y + 1/2, z + 1/2$; (vii) $-x, y - 1/2, -z + 1/2$; (viii) $x, y - 1, z$.

Таблица 4. Сравнение экспериментальных значений теплоемкости для германата $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ при 298 К с рассчитанными разными методами

C_p , Дж/(К моль)										
Эксп.	НК ₁	Δ , %	НК ₂	Δ , %	ИМК	Δ , %	К	Δ , %	ГВ	Δ , %
315.6	314.1	-0.5	318.5	+0.9	326.1	+3.3	318.9	+1.0	319.7	+1.3

Таблица 5. Термодинамические свойства $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$

T , К	C_p , Дж/(К моль)	$H^\circ(T) - H^\circ(320 \text{ К})$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(320 \text{ К})$, Дж/(К моль)	$-\Delta G/T^*$, Дж/(К моль)
320	326.5	—	—	—
350	338.4	9.98	29.81	1.29
400	353.1	27.29	76.01	7.78
450	363.6	45.22	118.2	17.75
500	371.6	63.61	157.0	29.6
550	377.9	82.35	192.7	42.97
600	383.1	101.4	225.8	56.84
650	387.5	120.6	256.7	71.04
700	391.3	140.1	285.5	85.34
750	394.7	159.8	312.6	99.60
800	397.7	179.6	338.2	113.7
850	400.5	199.5	362.4	127.6
900	403.1	219.6	385.4	141.3
950	405.5	239.8	407.2	154.7
1000	407.8	260.2	428.1	167.9

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получен германат $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ об- жигом на воздухе в интервале 1423–1473 К сте- хиометрических смесей CaCO_3 , Sm_2O_3 и GeO_2 . Рентгенографически, методом МПР, для синте- зированных однофазных поликристаллических порошков $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ установлено, что его кри- сталлическая структура (пр. гр. $P2_1/c$, 293 К) явля- ется моноклинной с параметрами элементарной ячейки $a = 6.9779(8) \text{ \AA}$, $b = 6.92859(7) \text{ \AA}$, $c = 18.8907(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.3280(8)^\circ$. В области темпе- ратур 320–1000 К измерена теплоемкость образ- цов германата кальция-самария. На основе экс- периментальной зависимости $C_p = f(T)$ рассчита- ны термодинамические функции $\text{CaSm}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamane H., Tanimura R., Yamada T. et al. Synthesis and Crystal Structure of $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ and $\text{CaY}_2\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.10.023>
2. Lipina O.A., Surat L.L., Melkozerova M.A. et al. Synthesis, Crystal Structure and Luminescence Properties of $\text{CaY}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0-2$) // J. Solid State Chem. 2013. V. 206. P. 117–121. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2013.08.002>
3. Липина О.А., Сурач Л.Л., Мелкозерова М.А. и др. Синтез, кристаллическая структура и люминесцент- ные свойства $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ln}^{3+}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Tb}$ // Опти- ка и спектроскопия. 2014. Т. 116. № 5. С. 751–756. <https://doi.org/10.7868/S0030403414050134>
4. Lipina O.A., Surat L.L., Tyutyunnik A.P. et al. Synthesis and Structural Study of a New Group of Trigermanates, $\text{CaRE}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($\text{RE} = \text{La}-\text{Yb}$) // Cryst. Eng. Commun. 2015. P. 1–12. <https://doi.org/10.1039/c5ce00063g>
5. Липина О.А., Сурач Л.Л., Тютюник А.П. и др. Инфра- красная люминесценция $\text{CaLa}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Ho}^{3+}$, Er^{3+} // Оптика и спектроскопия. 2016. Т. 121. № 4. С. 562–568. <https://doi.org/10.7868/S0030403416100147>
6. Липина О.А., Сурач Л.Л., Бакланова Я.В. и др. Терми- ческое расширение и люминесцентные свойства три- ортогерманатов $\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.0-0.6$) // ФТТ. 2018. Т. 60. № 2. С. 363–368. <https://doi.org/10.1134/S1063783418020154>
7. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Y. et al. Upconver- sion Luminescence and Ratiometric Temperature Sensing Behavior of $\text{ER}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -Codoped $\text{CaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ Germanate // Mendeleev Commun. 2021. Т. 31. № 1. С. 113–115. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.01.035>
8. Липина О.А., Сурач Л.Л., Меленцова А.А. и др. $\text{BaYb}_{2-x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ и $\text{BaYb}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$: люми- несцентные свойства, перспективы использова- ния для бесконтактного определения температуры // ФТТ. 2021. Т. 63. № 7. С. 944–949. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.07.51046.050>
9. Visser J.W. A Fully Automatic Program for Finding the Unit Cell from Powder Data // J. Appl. Crystallogr. 1969. V. 2. P. 89–95.
10. Solovyov L.A. Full-Profile Refinement by Derivative Difference Minimization // J. Appl. Crystallogr. 2004. V. 37. P. 743–749. <https://doi.org/10.1107/S0021889804015638>
11. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Вы- сокотемпературная теплоемкость и термодинами- ческие свойства $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010043>
12. Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М. Тепло- емкость станнатов редкоземельных элементов в области 350–1000 К // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 9. С. 975–981. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17090111>
13. Maier C.G., Kelley K.K. An Equation for the Representa- tion of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
14. Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др. Синтез и исследование высокотемпературной теп- лоемкости $\text{Sm}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ и $\text{Eu}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ // Неорган. мате- риалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 181–184. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020100>
15. Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidubský D. et al. Estima- tion of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // Thermo- chim. 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)
16. Leitner J., Voňka P., Sedmidubský D., Svoboda P. Appli- cation of Neumann-Kopp Rule for Estimation of Heat Capacity of Mixed Oxides // Thermochem. Acta. 2010. V. 497. P. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>
17. Кумок В.Н. Проблема согласования методов оцен- ки термодинамических характеристик // Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
18. Кубашевский О., Олкокк С.Б. Металлургическая термохимия. М.: Metallurgia, 1982. 392 с.
19. Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M., Montoya M.M., Yar- bra S.L. Prediction of Heat Capacities of Solid Inor- ganic Salts from Group Contributions // Ind. Eng. Chem. Tes. 1996. V. 35. P. 343–348.
20. Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P. Prediction of Heat Capacities of Solid Binary Oxides from Group Contribution Method // Ceram.-Silic. 2002. V. 46. № 1. P. 29–32.
21. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Хи- мия, 1978. 360 с.
22. Zhang Y., Jung I.-H. Critical Evaluation of Thermo- dynamic Properties of Rare Earth Sesquioxides ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Pm}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Sc}$ and Y) // CALPHAD: Comp. Coupling Phase Diag. Thermochem. 2017. V. 58. P. 169–203. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001>
23. Тананаев И.В., Шпурт М.Я. Химия германия. М.: Химия, 1967. 451 с.