

УДК 536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ГЕРМАНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ $R_2Ge_2O_7$ ($R = Pr-Lu, Y$)

© 2019 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, Ю. Ф. Каргин², Н. В. Белоусова¹,
Л. А. Иртыго¹, В. М. Денисов¹, В. В. Белецкий¹

¹Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета,
Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

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

*e-mail: antluba@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2019 г.

После доработки 06.03.2019 г.

Принята к публикации 12.04.2019 г.

Германаты редкоземельных элементов $R_2Ge_2O_7$ ($R = Pr-Lu, Y$) синтезированы методом твердофазных реакций обжигом на воздухе стехиометрических смесей $GeO_2 + R_2O_3$ в интервале температур 1273–1473 К. Установлена линейная зависимость параметров элементарной ячейки (a, c, V) соединений $R_2Ge_2O_7$ от ионного радиуса РЗЭ ($R = Tb-Lu$). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерена высокотемпературная теплоемкость поликристаллических образцов в области температур 350–1000 К. Показано, что имеется корреляция между характером изменения удельной теплоемкости $R_2Ge_2O_7$ и зависимостью теплоемкости оксидов РЗЭ от ионного радиуса РЗЭ в пределах соответствующих тетраэд.

Ключевые слова: твердофазный синтез, германаты редкоземельных элементов, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплоемкость

DOI: 10.1134/S0002337X19090021

ВВЕДЕНИЕ

Двойные системы $R_2O_3-GeO_2$ характеризуются наличием промежуточных соединений, соответствующих молярным отношениям компонентов $R_2O_3 : GeO_2 = 2 : 1, 1 : 1$ и $1 : 2$ (для La_2O_3 возможно образование соединения $7 : 9$) [1–3]. Наибольший интерес представляют соединения R_2GeO_5 [1, 2, 4–8] и $R_2Ge_2O_7$ [1, 2, 9–12]. По данным [1, 2], соединения $R_2Ge_2O_7$ по типу структур делятся на четыре структурные подгруппы: La–Pr, Nd–Gd, Tb–Lu, Sc. При описании атомного строения соединений с легкими РЗЭ можно выделить два островных германий-кислородных радикала – $[Ge_3O_{10}]$ и $[GeO_4]$, их химическую формулу представляют в виде $R_4[Ge_3O_{10}][GeO_4]$ [1, 2]. Следует отметить, что при повышенном давлении возможно получение соединений $R_2Ge_2O_7$ ($R = Gd, Ho, Er, Tm, Lu, Sc, Y$) со структурой типа пирохлора [3, 13, 14].

Известно, что измерение теплоемкости – один из путей определения теплофизических и термодинамических свойств сложных оксидных соединений [15]. Поэтому представляется целесообраз-

ным исследовать теплофизические свойства соединений $R_2Ge_2O_7$, принадлежащих к разным структурным подгруппам.

Цель настоящей работы – установление закономерностей изменения теплоемкости германатов редкоземельных элементов состава $R_2Ge_2O_7$ ($R = Pr-Lu, Y$) в области 350–1000 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез германатов редкоземельных элементов $R_2Ge_2O_7$ проводили методом твердофазных реакций обжигом стехиометрических смесей исходных компонентов на воздухе в интервале температур 1273–1473 К. В качестве исходных компонентов использовали оксиды R_2O_3 (все квалификации “х. ч.”) и GeO_2 (99.9999%). Продолжительность синтеза, количество добавляемого сверх стехиометрии GeO_2 (вследствие летучести при высоких температурах), подобно [16, 17], подбирали экспериментально. Контроль фазового состава образцов в процессе синтеза германатов $R_2Ge_2O_7$ проводили с использованием рентгенофазового

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки кристаллов $R_2Ge_2O_7$ ($R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$ – пр. гр. $P1$; Pr^* – пр. гр. \bar{P} ; $Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y$ – пр. гр. $P4_12_12$)

$R_2Ge_2O_7$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \text{град}$	$\beta, \text{град}$	$\gamma, \text{град}$	Источник
$Pr_2Ge_2O_7$	18.9618(8)	6.9575(3)	6.9462(4)	88.735(4)	90.824(3)	95.832(2)	[16]
$Pr_2Ge_2O_7^*$	18.935×2	6.948(1)	6.931(1)	88.75(2)	90.78(2)	95.83(2)	[9]
$Nd_2Ge_2O_7$	18.8549(8)	6.9207(3)	6.9254(3)	88.565(2)	90.972(2)	95.491(2)	[16]
$Sm_2Ge_2O_7$	18.6673(5)	6.8547(2)	6.8826(2)	88.333(1)	91.225(1)	95.143(1)	[20]
	18.660(2)	6.853(1)	6.882(1)	88.34(1)	91.23(1)	95.06(1)	[9]
$Eu_2Ge_2O_7$	18.5804(5)	6.8232(2)	6.8655(2)	88.163(2)	91.359(1)	94.943(2)	[20]
	18.559(5)	6.815(1)	6.867(2)	88.20(2)	91.72(2)	94.58(2)	[9]
$Gd_2Ge_2O_7$	18.4793(2)	6.7859(2)	6.8573(7)	87.959(6)	91.519(5)	94.381(6)	НР
	18.499(3)	6.795(1)	6.865(1)	87.95(2)	91.51(2)	94.35(2)	[9]
$Tb_2Ge_2O_7$	6.8554(1)		12.4634(2)				НР
	6.856(5)		12.47(1)				[9]
$Dy_2Ge_2O_7$	6.8269(1)		12.4289(2)				[21]
	6.828(5)		12.43(1)				[9]
$Ho_2Ge_2O_7$	6.8068(1)		12.3812(2)				[21]
	6.806(5)		12.38(1)				[9]
$Er_2Ge_2O_7$	6.7849(3)		12.3380(8)				[22]
	6.778(5)		12.34(1)				[9]
$Tm_2Ge_2O_7$	6.7645(1)		12.2930(2)				[23]
	6.755(1)		12.272(2)				[9]
	6.7426(3)		12.2604(3)				НР
$Yb_2Ge_2O_7$	6.745(5)		12.26(1)				[9]
	6.7278(4)		12.2246(8)				НР
$Lu_2Ge_2O_7$	6.720(1)		12.205(2)				[9]
	6.8029(2)		12.3740(4)				[17]
$Y_2Ge_2O_7$	6.8022(4)		12.3759(7)				[12]

Примечание. НР – настоящая работа.

анализа (дифрактометр X'Pert Pro MPD PANalytical, Нидерланды).

Методика измерения теплоемкости методом дифференциальной сканирующей калориметрии описана в [18, 19]. Полученные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis и лицензионного программного инструмента Systat Sigma Plot 12 (Systat Software Inc., США). Погрешность измерений не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Параметры элементарных ячеек синтезированных германатов РЗЭ представлены в табл. 1, где для сравнения приведены также данные других авторов. Можно видеть, что наблюдается удовлетворительное согласие между полученными нами значениями параметров ячеек и литературными данными.

Ранее показано влияние ионного радиуса РЗЭ на параметры элементарной ячейки соединений

$R_2Ge_2O_7$, имеющих пр. гр. $P1$ [16]. Установлено, что с увеличением ионного радиуса r^{3+} РЗЭ практически все параметры элементарной ячейки увеличиваются и могут быть описаны линейными уравнениями. Линейный характер зависимостей на рис. 1 показывает, что и для соединений $R_2Ge_2O_7$, характеризующихся пр. гр. $P4_12_12$, соблюдается подобная закономерность. Значения a , c и V с ростом r^{3+} закономерно увеличиваются и могут быть описаны линейными уравнениями

$$a = (5.0266 \pm 0.0388) + (1.9767 \pm 0.0435)r^{3+}, \quad (1)$$

$$c = (8.8990 \pm 0.0827) + (3.8647 \pm 0.9280)r^{3+}, \quad (2)$$

$$V = (111.31 \pm 8.22) + (513.2048 \pm 9.2233)r^{3+}. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1)–(3) равны 0.9988, 0.9986 и 0.9992 соответственно. Значения параметров элементарной ячейки для $R_2Ge_2O_7$ ($R = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$) получены нами, а ионные радиусы РЗЭ r^{3+} взяты из работы [24].

Влияние температуры на молярную теплоемкость $R_2Ge_2O_7$ (литературные источники для каждого германата РЗЭ указаны в табл. 1) представлено в виде соответствующих экспериментальных зависимостей на рис. 2. Поскольку значения C_p для $Pr_2Ge_2O_7$ и $Nd_2Ge_2O_7$ практически совпадают, значения теплоемкости для $Pr_2Ge_2O_7$ на рис. 2а смещены в сторону увеличения на 20 Дж/(моль К). На рис. 2 видно, что для всех германатов РЗЭ значения C_p с ростом температуры увеличиваются, при этом на зависимостях $C_p = f(T)$ не наблюдается каких-либо экстремумов и аномалий. Характер полученных зависимостей теплоемкости позволяет допустить, что соединения $R_2Ge_2O_7$ в области температур 350–1000 К не испытывают полиморфных превращений. Таким образом, полученные экспериментальные данные $C_p = f(T)$ могут быть описаны классическим уравнением Майера–Келли [25]

$$C_p = a + bT - cT^{-2}. \quad (4)$$

Параметры уравнения (4) для германатов $R_2Ge_2O_7$ приведены в табл. 2. Исключением является соединение $Y_2Ge_2O_7$, для которого уравнение [26]

$$C_p = a + bT + dT^2 + fT^3 \quad (5)$$

лучше, чем уравнение (4), описывает экспериментальные значения C_p в интервале температур

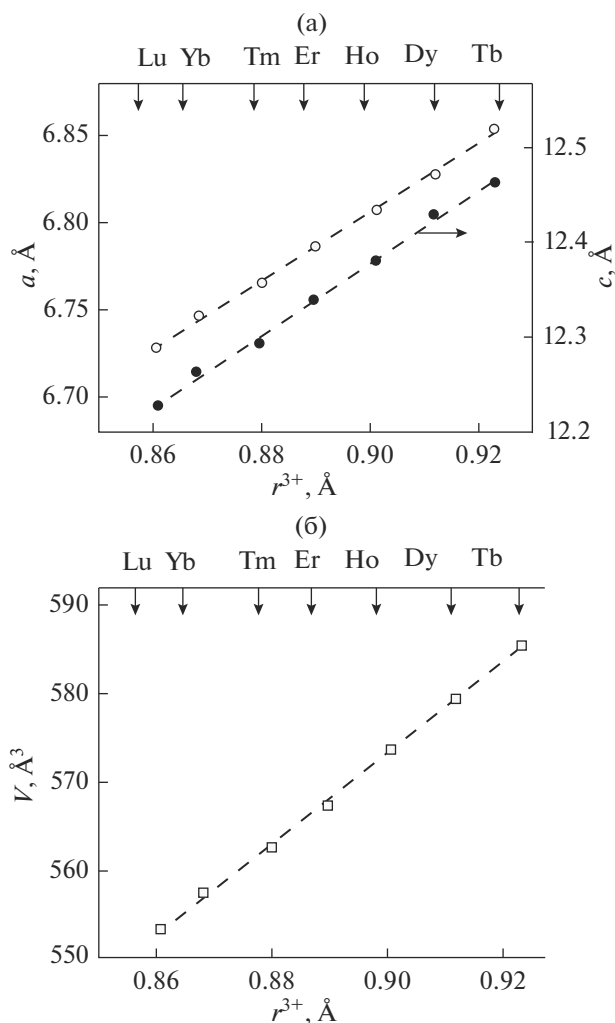


Рис. 1. Влияние ионного радиуса редкоземельных элементов r^{3+} на параметры элементарной ячейки соединений $R_2Ge_2O_7$ ($R = Tb-Lu$).

320–1000 К. Для $Y_2Ge_2O_7$ уравнение (5) имеет следующий вид

$$C_p = (143.64 \pm 1.56) + (256.0 \pm 8.0) \times 10^{-3}T - (217.21 \pm 12.94) \times 10^{-6}T^2 + (56.83 \pm 6.64) \times 10^{-9}T^3. \quad (6)$$

Коэффициент корреляции для уравнения (6) равен 0.9993.

Сравнить полученные нами значения по высокотемпературной теплоемкости $R_2Ge_2O_7$ с данными других авторов не представлялось возможным вследствие их отсутствия. Имеющиеся в литературе сведения относятся к области низких температур, например, $Gd_2Ge_2O_7$ [14], $Tb_2Ge_2O_7$ [27], $Dy_2Ge_2O_7$ [28], $Ho_2Ge_2O_7$ [29–31]. В то же время можно оценить значения теплоемкости фаз различными методами (как аналитическими,

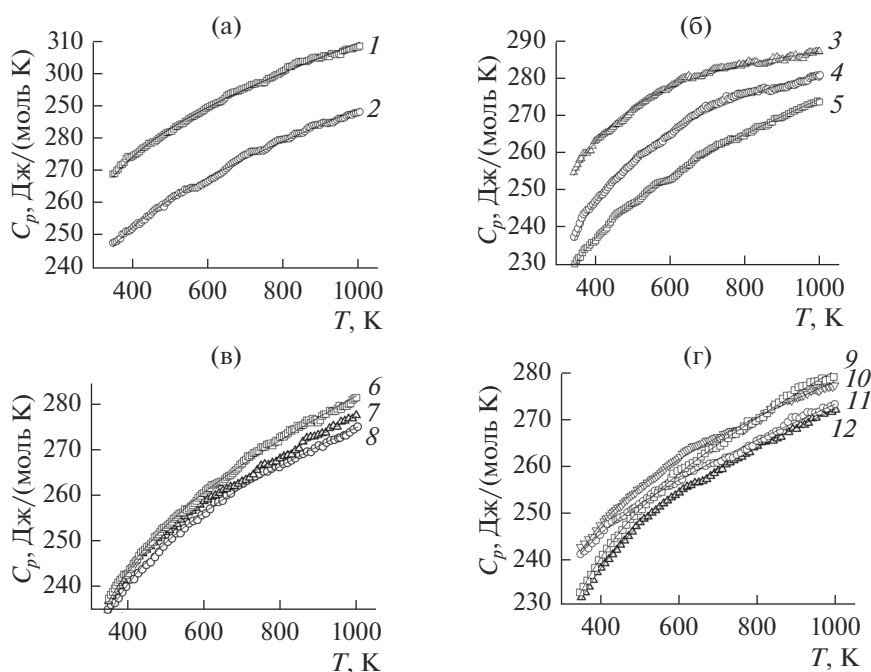


Рис. 2. Температурные зависимости молярной теплоемкости германатов $R_2Ge_2O_7$: R = Pr (1), Nd (2), Sm (3), Eu (4), Gd (5), Tb (6), Dy (7), Ho (8), Er (9), Tm (10), Yb (11), Lu (12) (значения C_p ($Pr_2Ge_2O_7$) смещены на +20 кДж/(моль К) относительно значений C_p ($Nd_2Ge_2O_7$)).

так и графическими) [32, 33]. Нами проведен расчет значения C_p (298 К) германатов $R_2Ge_2O_7$ методами Неймана–Коппа (НК) [34], Келлога (К) [32] и инкрементным методом Кумока (ИМК) [35]. Полученные результаты приведены в табл. 3. Можно отметить, что лучшее согласие с экспериментальными значениями C_p дает инкрементный метод Кумока.

Известен метод сравнительного расчета термодинамических величин, заключающийся в установлении линейных зависимостей свойств для одноформульных соединений, переменные члены которых принадлежат к одной группе (подгруппе) Периодической системы элементов. Этим методом в [36] проведен расчет термодинамических свойств апатитов, формула которых была

Таблица 2. Параметры уравнения (4) для германатов $R_2Ge_2O_7$ (Дж/(моль К); $\Delta T = 350\text{--}1000$ К)

$R_2Ge_2O_7$	a	$b \times 10^3$	$-c \times 10^{-5}$	r
$Pr_2Ge_2O_7$	250.84 ± 0.58	10.76 ± 0.60	21.18 ± 0.66	0.9981
$Nd_2Ge_2O_7$	244.01 ± 0.90	46.29 ± 0.90	13.06 ± 0.98	0.9974
$Sm_2Ge_2O_7$	265.21 ± 1.26	20.27 ± 1.30	43.98 ± 1.35	0.9955
$Eu_2Ge_2O_7$	283.59 ± 0.77	7.20 ± 0.80	39.37 ± 0.82	0.9968
$Gd_2Ge_2O_7$	236.46 ± 0.52	40.10 ± 0.60	25.98 ± 0.55	0.9988
$Tb_2Ge_2O_7$	243.40 ± 0.46	41.48 ± 0.50	25.50 ± 5.03	0.9989
$Dy_2Ge_2O_7$	241.80 ± 0.36	38.31 ± 0.40	21.62 ± 4.20	0.9992
$Ho_2Ge_2O_7$	243.90 ± 0.61	34.15 ± 0.60	26.74 ± 6.50	0.9989
$Er_2Ge_2O_7$	240.04 ± 0.89	43.20 ± 0.90	28.15 ± 0.95	0.9979
$Tm_2Ge_2O_7$	239.20 ± 0.61	35.29 ± 0.60	12.98 ± 0.66	0.9983
$Yb_2Ge_2O_7$	249.42 ± 0.48	30.40 ± 0.50	23.14 ± 5.20	0.9982
$Lu_2Ge_2O_7$	242.27 ± 0.48	32.40 ± 0.60	28.38 ± 5.45	0.9996

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений C_p (298 К) (Дж/(моль К)) с рассчитанными по различным модельным уравнениям значениями

$R_2Ge_2O_7$	C_p	C_p (НК)	$-\Delta C_p, \%$	C_p (ИМК)	$\Delta C_p, \%$	C_p (К)	$\Delta C_p, \%$
$Pr_2Ge_2O_7$	239.2	220.6	7.8	225.9	-5.6	217.1	-9.2
$Nd_2Ge_2O_7$	243.1	215.3	11.4	219.5	-9.7	217.1	-10.7
$Sm_2Ge_2O_7$	221.7	219.8	0.85	231.7	+4.5	219.3	-1.1
$Eu_2Ge_2O_7$	241.4	231.1	4.3	229.5	-4.9		
$Gd_2Ge_2O_7$	219.2	210.6	3.9	218.5	-0.3	215.7	-1.6
$Tb_2Ge_2O_7$	227.1	222.5	2.0	228.9	+0.8		
$Dy_2Ge_2O_7$	228.9	220.3	3.8	224.9	-1.7		
$Ho_2Ge_2O_7$	223.9	219.0	2.2	222.1	-0.8	215.1	-3.9
$Er_2Ge_2O_7$	221.2	212.5	3.9	221.1	-0.05		
$Tm_2Ge_2O_7$	235.1	220.7	6.1	229.5	-2.4		
$Yb_2Ge_2O_7$	232.4	219.4	5.6	228.1	-1.8		
$Lu_2Ge_2O_7$	220.0	205.8	6.5	220.3	+0.1		
$Y_2Ge_2O_7$	218.6	206.5	5.5	210.9	-3.5	219.3	+0.3

представлена в виде $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot X$, где $X = CaF_2, CaCl_2, Ca(OH)_2$. Было показано, что зависимости стандартных энтальпий образования, энергий Гиббса и энтропий апатитов $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot X$ от аналогичных термодинамических функций для структурных частей X имеют линейный характер. Отмечено, что при этом строение твердой фазы в расчетах не принималось во внимание. Следуя авторам работы [36], представим германаты $R_2M_2O_7$ в виде $R_2O_3 \cdot 2MO_2$ (M – элементы IV группы Периодической системы). Установлено, что зависимости $C_{p,298}(Sm_2M_2O_7) = f(C_{p,298}(2MO_2))$ и $C_{p,298}(Lu_2M_2O_7) =$

$= f(C_{p,298}(2MO_2))$ имеют линейный вид (рис. 3) и могут быть описаны уравнениями

$$C_{p,298}(Sm_2M_2O_7) = 115.82 + C_{p,298}(2MO_2), \quad (7)$$

$$C_{p,298}(Lu_2M_2O_7) = (101.91 \pm 0.04) + (0.9986 \pm 0.0004)C_{p,298}(2MO_2). \quad (8)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (7) и (8) равны соответственно 0.9999 и 0.9998. Заметим, что на рис. 3 данные для $Sm_2M_2O_7$ и $Lu_2M_2O_7$ приведены в качестве примера. Подобные закономерности наблюдаются и для других германатов РЗЭ. Необходимые сведения о теплоемкости исходных оксидов брали из литературы: R_2O_3 [34, 37, 38], GeO_2, ZrO_2, HfO_2 [34], SnO_2 [39], TiO_2 [40]. Данные по теплоемкости соединений $R_2M_2O_7$ ($R = Sm, Lu; M = Si, Ge, Ti, Sn, Zr, Hf$) (в виду отсутствия экспериментальных значений практически для большинства из них) получены методом НК. Экстраполяция по уравнениям (7) и (8) на Sm_2O_3 и Lu_2O_3 дает для них значения $C_{p,298}$, равные 115.82 и 101.91 Дж/(моль К), что совпадает с экспериментальными величинами [34].

При анализе свойств РЗЭ и их соединений принимают во внимание наличие тетрад-эффекта, выделяя при этом четыре подгруппы: La–Nd, Pm–Gd, Gd–Ho, Er–Lu [41]. Ранее показано, что значения удельной теплоемкости различных оксидных соединений на основе РЗЭ (купратов, ортованадатов, гранатов) закономерно изменяются в пределах соответствующих тетрад [42]. Характер зависимостей удельной теплоемкости C_p^0 германатов (1) и оксидов (2) РЗМ при 298 К от величины

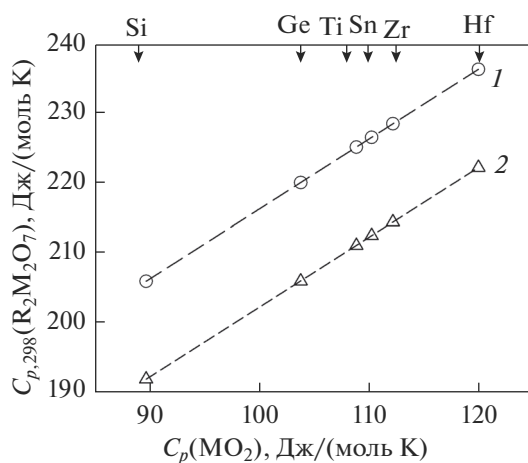


Рис. 3. Корреляционные зависимости между значениями $C_{p,298}(R_2M_2O_7)$ и $C_{p,298}(2MO_2)$; $R = Sm$ (1), Lu (2).

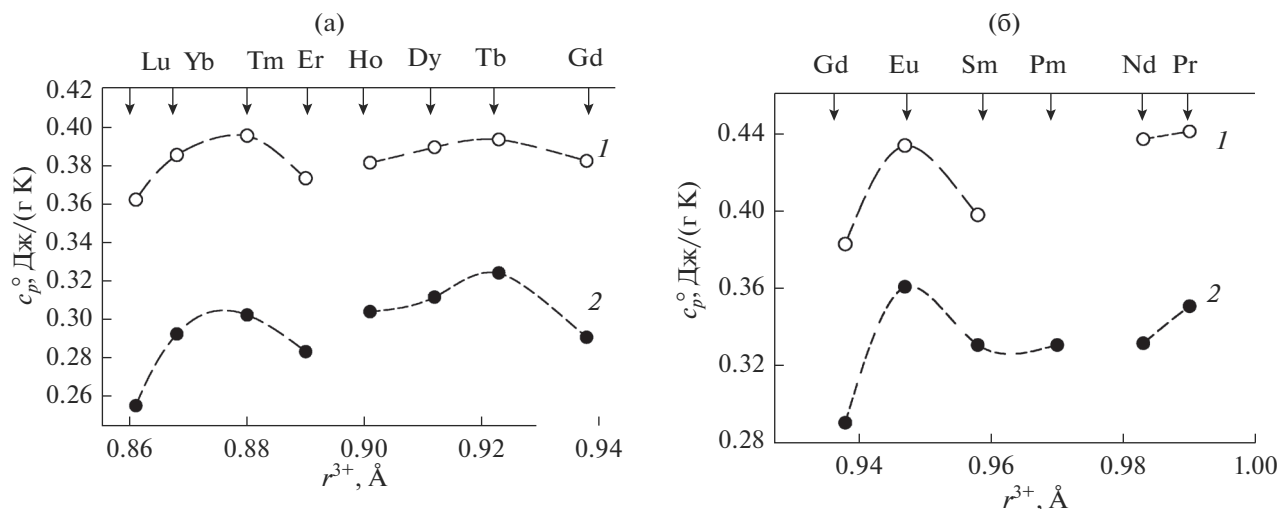


Рис. 4. Зависимости удельной теплоемкости c_p° германатов (1) и оксидов (2) РЗЭ при 298 К от величины ионного радиуса r^{3+} РЗЭ.

ионных радиусов РЗЭ на рис. 4 показывает, что в целом аналогичная корреляция наблюдается и для соединений $R_2Ge_2O_7$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обжигом стехиометрических смесей $R_2O_3 + GeO_2$ на воздухе в интервале температур 1273–1473 К синтезированы однофазные образцы $R_2Ge_2O_7$ ($R = Pr-Lu, Y$). Установлена линейная зависимость параметров элементарной ячейки (a, c, V) от ионного радиуса РЗЭ соединений $R_2Ge_2O_7$ ($R = Tb-Lu$). Измерена высокотемпературная теплоемкость германатов $R_2M_2O_7$ в области 350–1000 К и показано, что зависимости $C_p = f(T)$ описываются уравнением Майера–Келли (за исключением $Y_2Ge_2O_7$). Показано, что взаимосвязь между $C_{p,298}(R_2M_2O_7)$ и $C_{p,298}(2MO_2)$ имеет линейный характер. Выявлена корреляция между характером изменения удельной теплоемкости $R_2Ge_2O_7$ и зависимостью теплоемкости оксидов РЗЭ от ионного радиуса РЗЭ в пределах соответствующих тетраэд.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017–2019 годы (проект 4.8083.2017/8.9 “Формирование банка данных термодинамических характеристик сложноокисных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н., Емельченко Г.А. Германаты редкоземельных элементов. М.: Наука, 1980. 152 с.
2. Бондарь И.А., Виноградова В.Н., Демьянец Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов. Силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. М.: Наука, 1983. 288 с.
3. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия, 1986. 480 с.
4. Козлов В.Д., Магунов Р.Л., Ковалевская И.П. и др. Получение германатов неодима, самария и европия // Укр. хим. журн. 1973. Т. 39. С. 658–662.
5. Ding L., Zhang Q., Liu W. et al. Preparation and Luminescence Properties of Yb^{3+} Activated Gd_2GeO_5 // J. Alloys Compd. 2013. V. 557. P. 261–264.
6. Brixner L., Galabrese J., Chen H.Y. Structure and Luminescence of Gd_2GeO_5 and Dy_2GeO_5 // J. Less-Common Met. 1985. V. 110. P. 397–410.
7. Chattopadhyay K.N., Mondal S., Chakrabarti P.K. Measurements of Magnetic Susceptibilities, their Anisotropies and Crystal Field Investigations of Monoclinic Single Crystals of Ho_2GeO_5 // J. Magn. Mater. 2008. V. 320. P. 3288–3292.
8. Tyagi A., Shah A., Sudarsan V. et al. Difference in the Luminescence Properties of Orthorhombic and Monoclinic forms of Y_2GeO_5 : Ln ($Ln = Tb^{3+}$ and Dy^{3+}) // Mater. Res. Bull. 2015. V. 64. P. 182–186.
9. Becker U.W., Felsche J. Phases and Structural Relations of the Rare Earth Germinates $RE_2Ge_2O_7$, $RE \equiv La-Lu$ // J. Less-Common Met. // 1987. V. 128. P. 269–280.
10. Moran D.M., Richardson F.S., Koralewski M. et al. Chiroptical Activity of Holmium Pyrogermanate: Tetragonal $Ho_2Ge_2O_7$ // J. Alloys Compd. 1992. V. 180. P. 171–175.
11. Stadnicka K., Glazer A.M., Koralewski M. et al. Structure and Absolute Optical Chirality of Thulium Pyro-

- germanate Crystals // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1990. V. 2. P. 4795–4805.
12. *Redhammer G.J., Royh G., Amthauer G.* Yttrium Pyrogermanate, $Y_2Ge_2O_7$ // *Acta Crystallogr., Sect. C*. 2007. V. 63. P. i93–i95.
 13. *Subramanian M.A., Sleight A.W.* Rare Earth Pyrochlores // *Handbook Phys. Chem. Rare Earths*. 1993. V. 16. P. 225–248.
 14. *Li X., Cai Y.Q., Cui Q. et al.* Long-Range Magnetic Order in the Heisenberg Pyrochlore Antiferromagnets $Gd_2Ge_2O_7$ and $Gd_3Pt_2O_7$ Synthesized under High Pressure // *Phys. Rev. B*. 2016. V. 94. P. 214429-1–214429-9.
 15. *Гавричев К.С., Рюмин М.А., Никифорова Г.Е. и др.* Фазовые переходы и термодинамические свойства соединений лантаноидов $LnAO_4$ ($A = P, V, Nb$) // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2005. Т. LIX. № 1–2. С. 11–18.
 16. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Белецкий В.В. и др.* Высокотемпературная теплоемкость германатов $Pr_2Ge_2O_7$ и $Nd_2Ge_2O_7$ в области 350–1000 К // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60. № 3. С. 618–622.
 17. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $Y_2Ge_2O_7$ // *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 3. С. 361–363.
 18. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртыго Л.А. и др.* Теплофизические свойства монокристаллов $Bi_4Ge_3O_{12}$ // *Физика твердого тела*. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
 19. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства $Tb_2Sn_2O_7$ // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 1. С. 71–73.
 20. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Каргин Ю.Ф. и др.* Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $Sm_2Ge_2O_7$ и $Eu_2Ge_2O_7$ // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 2. С. 193–196.
 21. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др.* Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $Dy_2Ge_2O_7$ и $Ho_2Ge_2O_7$ // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 4. С. 382–386.
 22. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Денисов В.М.* Теплоемкость твердых растворов системы $Er_2Ge_2O_7$ – $Er_2Sn_2O_7$ в области 350–1000 К // *Физика твердого тела*. 2019. Т. 61. № 4. С. 660–663.
 23. *Денисова Л.Т., Иртыго Л.А., Белоусова Н.В. и др.* Высокотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства германатов $Tm_2Ge_2O_7$ и $TmInGe_2O_7$ в области 350–1000 К // *Журн. физ. химии*. 2019. Т. 93. № 3. С. 476–479.
 24. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 1976. V. 32. P. 751–767.
 25. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for the Representation of High Temperature Heat Content Data // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. № 8. P. 3243–3246.
 26. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
 27. *Jana Y.M., Ghosh M., Ghosh D. et al.* Measurements of the Magnetic Susceptibility and Anisotropy of $Tb_2Ge_2O_7$ Single Crystal // *J. Magn. Magn. Mater.* 2000. V. 210. P. 93–103.
 28. *Ke X., Dahlberg M.L., Morosan E. et al.* Magnetothermodynamic of the Ising Antiferromagnet $Dy_2Ge_2O_7$ // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. P. 104411-1–104411-6.
 29. *Jana Y.M., Ghosh D., Manklyn B.M.* Magnetic Susceptibilities and Anisotropy Studies of Holmium Pyrogermanate ($Ho_2Ge_2O_7$) Crystal // *J. Magn. Magn. Mater.* 1998. V. 183. P. 135–142.
 30. *Jana Y.M., Ghosh D.* Crystal-Field of Magnetic Susceptibility, Hyperfine, and Specific Heat Properties of a $Ho_2Ge_2O_7$ Single Crystal // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. № 14. P. 9657–9664.
 31. *Morosan E., Fleitman J.A., Huang Q. et al.* Structure and Magnetic Properties of the $Ho_2Ge_2O_7$ Pyrogermanate // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 224423-1–224423-7.
 32. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б., Фирсова Е.Г.* Термодинамические расчеты в химии и металлургии. СПб.: Лань, 2018. 208 с.
 33. *Кубашевский О., Олкокк С.Б.* Металлургическая термохимия. М.: Металлургия, 1982. 390 с.
 34. *Leitner J., Chuchvalec P., Sedmidyský D. et al.* Estimation of Heat Capacities of Solid Mixed Oxides // *Thermochim. Acta*. 2003. V. 295. P. 27–46.
 35. *Кумок В.Н.* Проблема согласования методик оценки термодинамических характеристик // *Прямые и обратные задачи химической термодинамики*. Новосибирск: Наука, 1987. С. 108–123.
 36. *Богач В.В., Добрыднев С.В., Бесков В.С.* Расчет термодинамических свойств апатитов // *Журн. неорган. химии*. 2001. Т. 46. № 7. С. 1127–1131.
 37. *Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Вискман Г.Ш.* Термодинамика соединений лантаноидов. Киев: Наук. думка, 1979. 376 с.
 38. *Leitner J., Sedmidubský D., Chuchvalec P.* Prediction of Heat Capacities of Solid Binary Oxides from Group Contribution Method // *Ceramics-Silikaty*. 2002. V. 46. № 1. P. 29–32.
 39. *Гуревич В.М., Гавричев К.С., Горбунов В.Е. и др.* Термодинамические свойства касситерита $SnO_2(k)$ в области 0–1500 К // *Геохимия*. 2004. № 10. С. 1096–1105.
 40. *De Ligny D., Richet P., Vestrum E.F., Jr. et al.* Heat Capacity and Entropy of Rutile (TiO_2) and Nepheline ($NaAlSi_3O_8$) // *Phys. Chem. Miner.* 2002. V. 29. P. 267–272.
 41. *Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н. и др.* Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Химия, 2001. Т. 1. 472 с.
 42. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Денисов В.М.* Теплоемкость редкоземельных купратов, ортованадатов и алюмо-, гало- и феррогранатов // *Физика твердого тела*. 2015. Т. 57. № 8. С. 1658–1662.