

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 536.4+549.5

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0; 0.15$) ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$)

© 2020 г. Л. Б. Ведмидь^{a,b,*}, О. М. Федорова^a

^a *Российская академия наук, Институт металлургии, Екатеринбург, Россия*

^b *Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

*e-mail: elarisa100@mail.ru

Поступила в редакцию 14.11.2019 г.

После доработки 14.11.2019 г.

Принята к публикации 21.01.2020 г.

Рассмотрено влияние частичного замещения неодима барием или стронцием на термические свойства манганитов $\text{Nd}_{0.85}\text{A}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$). Изучены температурные особенности трансформации их кристаллической структуры под воздействием различного давления кислорода газовой атмосферы. Определена последовательность фазовых превращений при термической диссоциации соединений в условиях пониженного давления кислорода, их термодинамические характеристики и значения изменения стандартных энтальпии и энтропии образования соединений из элементов. Установлено, что замена части неодима на барий или стронций оказывает влияние на термодинамическое состояние системы Nd–Mn–O.

Ключевые слова: манганиты редкоземельных элементов, кислородная нестехиометрия, парциальное давление кислорода, структура, фазовые равновесия

DOI: 10.31857/S0044453720090307

Манганиты со структурой перовскита типа $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (Ln^{3+} = ион лантаноида, A^{2+} = щелочноземельный ион) обладают специфичной природой взаимосвязи магнитных и электрических состояний, обуславливающей комплекс их физико-химических свойств [1–4]. Представители базовых соединений семейства LnMnO_3 к настоящему времени исследованы достаточно детально. Также, обширный круг работ посвящен изучению влияния замещения в подрешетке лантаноида, поскольку свойства таких соединений зависят как от типа редкоземельного иона, так и от типа и концентрации замещающего его иона А [5–15]. Различие ионных радиусов лантаноида и допанта (Ba, Sr) оказывает влияние на формирование ян-теллеровского искажения в этих манганитах [16]. Замещение приводит к появлению ионов Mn^{4+} , согласно модели двойного обмена Зенера [17] происходит одновременный переход электрона по связи $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, изменяется электрон-фононное состояние, связанное с эффектом Яна-Теллера [18]. При замещении иона Ln на ион А образуются твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$, пределы замещения в которых определяются и типом допанта и изменением условий синтеза [19]. В твердых растворах $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (Ba, Sr) на воздухе при температуре 1100°C концентрационный интервал допанта ограничен пределами $0 \leq x \leq 0.3$ [19], но может

быть расширен до $x \leq 0.5$ при повышении температуры и понижении давления кислорода. Дальнейшее понижение давления кислорода приводит к образованию фаз гомологического семейства Руддлесдена–Поппера $\text{Ln}_n\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ для Sr-содержащих систем, либо двойных перовскитов $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{5+\delta}$ для Ba-содержащих систем [19]. Изучению фазовых равновесий отдельных составов $\text{Ln}_{1-x}\text{MnMnO}_{3\pm\delta}$ посвящен ряд работ [6–9, 19–21], но комплексного исследования эволюции фазовых равновесий при изменении температуры и давления кислорода для различных типов допанта не проводилось. Данная работа посвящена изучению особенностей фазовых превращений и окислительно-восстановительных процессов в соединениях $\text{Nd}_{0.85}\text{A}_{0.15}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) при изменении внешних условий – температуры и давления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.15$) ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) осуществлен по керамической технологии из оксидов Nd_2O_3 марки НдО-Е, Mn_2O_3 , BaCO_3 и SrCO_3 квалификации “ос.ч.”, при температуре 1400°C ($x = 0$) и 1250°C ($x = 0.15$) в течение 70 ч на воздухе с последующим охлаждением с печью. Фазовый состав исходных образцов и продуктов их диссоциации исследовали на дифрак-

тометре XRD-7000 (Shimadzu), в $\text{CuK}\alpha$ -излучении в диапазоне углов 20° – 70° по 2θ с шагом 0.03° и выдержкой в точке 2 с. Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены с помощью приставки HA-1001 (Shimadzu) при нагреве в интервале температур 20 – 1150°C (скорость нагрева 10 К/мин), выдержке при каждой температуре 10 мин и последующей съемке в диапазоне углов 20 – 60° по 2θ с шагом 0.02° и выдержкой 1.5 с. Изучение особенностей термических свойств соединений выполнено на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 (NETZSCH), с одновременной регистрацией тепловых эффектов и изменения массы образцов. Прибор дополнен приставкой для создания газовых атмосфер с варьированием в них давления кислорода [22]. Эксперимент проведен в условии линейного нагрева со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ от комнатной температуры до 1200°C . Для исследования использовали тигли из сплава Pt-Rh с крышками, средняя навеска образцов не превышала 50 мг, погрешность измерения температуры составляет не более $\pm 1.5^\circ\text{C}$. Последовательность фазовых равновесий при удалении из $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.15$) ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) фиксированных порций кислорода изучена статическим методом с использованием вакуумной циркуляционной установки [23]. Использованная экспериментальная установка обеспечивала поддержание температуры с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$, определение парциального давления кислорода – $\lg(P_{\text{O}_2}, \text{Па}^{-1}) \pm 0.1$, количества кислорода, удаляемого из исходного образца, $m = \pm 1.0$ ат. %. Также с помощью вакуумной циркуляционной установки установлена абсолютная кислородная нестехиометрия исходных соединений путем их восстановления до простых оксидов. В качестве восстановителя использовали водород. Определение кислородной нестехиометрии проведено гравиметрическим методом, при этом принято допущение об отсутствии в условиях нашего эксперимента значимой кислородной нестехиометрии продуктов диссоциации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтезированные гомогенные соединения по данным рентгенофазового анализа обладают орбитально упорядоченной O' -орторомбической структурой (Pbnm), для которой соотношение параметров элементарной ячейки отвечает условию $c/\sqrt{2} < a < b$ (табл. 1). Термическая стабильность соединений на воздухе изучена методами высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВРФА) и синхронного термического анализа (ТА). При исследовании методами ВРФА установлено, что недопированный манганит неодима $\text{NdMnO}_{3\pm\delta}$ сохраняет исходную структуру до температуры 680°C , затем интенсивность пиков упо-

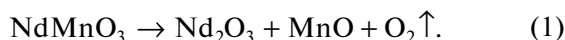
рядоченной фазы понижается, появляются пики, соответствующие орбитально разупорядоченной O -фазе. В интервале температур 740 – 790°C наблюдается сосуществование двух фаз O' и O с орторомбической структурой. Эти данные подтверждаются методом ТА (рис. 1). На кривой ДСК (№ 1) в этом температурном диапазоне фиксируется эндоэффект. При последующем нагреве идентифицируется орбитально разупорядоченная фаза $\text{NdMnO}_{3\pm\delta}$, соотношение параметров элементарной ячейки (Å) соответствует условию $a < c/\sqrt{2} < b$. Объем элементарной ячейки при этом изменяется скачкообразно (рис. 2). Особенностью термического поведения допированных манганитов $\text{Nd}_{0.85}\text{A}_{0.15}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) является то, что изменение соотношения параметров элементарной ячейки и объема V решетки начинается при более низкой температуре, около 250°C (рис. 2), это свидетельствует о ян-теллеровском переходе в них, проявляющемся на кривых ДСК № 2 и ДСК № 3 (рис. 1) эндоэффектами в интервале 250 – 310°C . В допированных манганитах неодима переход $\text{O}' \rightarrow \text{O}$ менее выражен, поскольку в них меньше количество ян-теллеровских ионов марганца Mn^{3+} , соответственно, меньше искажения решетки [24]. Вследствие этого, резкого изменения объема элементарной ячейки при переходе $\text{O}' \rightarrow \text{O}$ не наблюдается. Дальнейшее повышение температуры свыше 950°C приводит к переходу O -фазы в квазикубическую с соотношением параметров $b \approx c/\sqrt{2} \approx a$. На рис. 1 температурные интервалы переходов $\text{O} \rightarrow \text{O}$ и $\text{O}' \rightarrow \text{O}$ отмечены штриховыми линиями. На первом этапе нагрева (до 200°C) образцы демонстрируют незначительную потерю массы, обусловленную удалением адсорбированных газов (физическая десорбция). Потеря массы недопированного манганита неодима наблюдается до температуры 550°C , затем начинается стадия его доокисления, связанная с поглощением кислорода из газовой среды, что вызывает прирост массы. У допированных манганитов потеря массы при низких температурах менее значительна, прирост массы, связанный с их окислением заканчивается для всех образцов при температуре перехода в квазикубическую структуру. Возможность большего окисления допированных манганитов неодима по сравнению с недопированным обусловлена химической природой допантов.

Использование статического метода с применением вакуумной циркуляционной установки позволяет проследить последовательность фазовых равновесий при удалении из оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.15$) ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) фиксированных порций кислорода [25, 26]. Поэтапное понижение давления кислорода в газовой фазе при постоянстве температуры ($T = 830^\circ\text{C}$) приводит

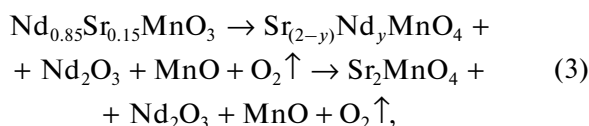
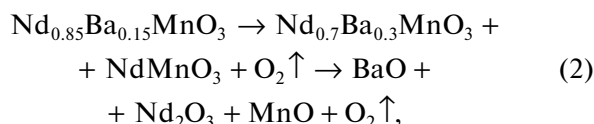
Таблица 1. Кислородная нестехиометрия и кристаллографические параметры соединений $Nd_{1-x}A_xMnO_3$ ($x = 0, 0.15$) ($A = Ba, Sr$)

Соединение	Кислородная нестехиометрия δ при $T = 20^\circ C$	Параметры ячейки			
		$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$NdMnO_{3\pm\delta}$	0.02	5.4091(2)	5.8173(3)	7.5482(3)	237.25(3)
$Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3\pm\delta}$	0.04	5.4373(3)	5.5701(6)	7.6282(6)	231.03(6)
$Nd_{0.85}Ba_{0.15}MnO_{3\pm\delta}$	0.01	5.4627(4)	5.5012(5)	7.7616(6)	233.25(6)

на первом этапе к изменению кислородной нестехиометрии оксидов, затем – к диссоциации. Исходный манганит неодима диссоциирует при давлении $P_{O_2} = 10^{-14}$ атм одностадийно по схеме:



Для допированных манганитов при этом давлении фиксируется разложение на продукты по первой стадии согласно схемам:



диссоциация по второй стадии наступает при понижении давления до $P_{O_2} \leq 10^{-21}$ атм. Последовательность фазовых превращений, установленная динамическим методом [22, 27] при линейном нагреве в изобарических условиях представлена на рис. 3. Понижение давления кислорода в газо-

вой атмосфере до значений $P_{O_2} = 10^{-22.5}$ атм при термической обработке манганитов неодима приводит к их диссоциации. На начальном этапе фиксируется потеря массы, связанная с удалением сверхстехиометрического кислорода. Под воздействием температуры образцы приходят в стехиометрическое состояние (для $NdMnO_3 - \Delta m = -0.67\%$; $Nd_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3 - \Delta m = -0.33\%$; $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3 - \Delta m = -1.34\%$). Изменение массы образцов при последующем нагреве приводит к формированию отрицательной нестехиометрии, затем обуславливается степенью диссоциации оксидов. Снятия ян-теллеровских искажений и образованию O-орторомбической структуры проявляется эндоэффектами на кривых ДСК (№ 2, № 3) допированных образцов при пониженном давлении кислорода в диапазоне температур 250–320°C (отмечены штриховыми линиями). Проявление трансформации O' → O в замещенных манганитах как на воздухе, так в газовой среде с пониженным содержанием кислорода фиксируется в одном и том же температурном диапазоне. Этот диапазон значительно ниже, чем для незамещенного манганита неодима, что объясняется концентрационным влиянием допан-

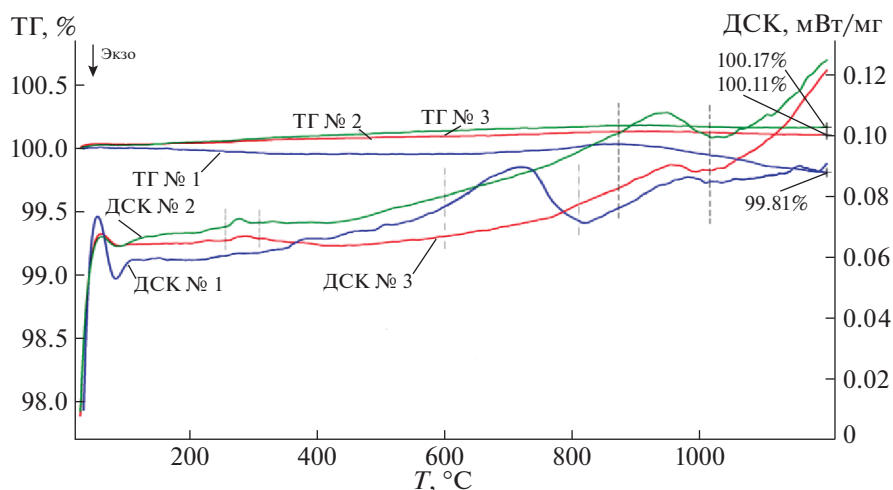


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК образцов $Nd_{1-x}A_xMnO_3$ ($x = 0, 0.15$) ($A = Ba, Sr$) при нагреве в атмосфере воздуха: № 1 – $NdMnO_3$, № 2 – $Nd_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3$, № 3 – $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$.

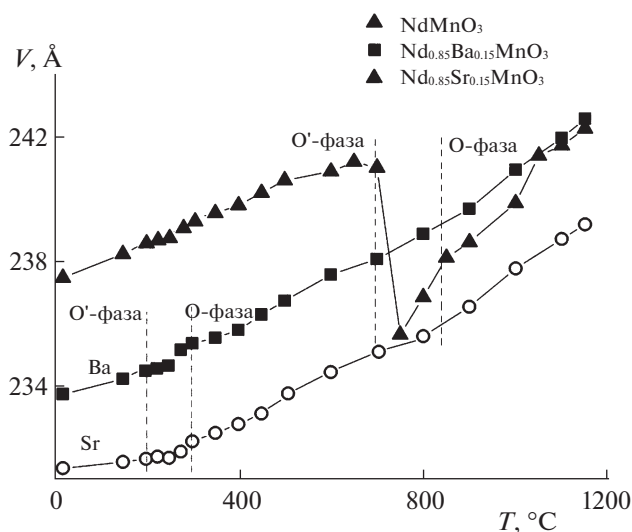


Рис. 2. Температурные зависимости объема элементарной ячейки образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.15$) ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$).

тов, снижающих количество трехвалентных ионов марганца и увеличивающих количество четырехвалентных, которые не вызывают ян-теллеровского искажения. Ян-теллеровское превращение в недопированном манганите неодима предшествует началу диссоциации оксида и проявляется размытым эндоэффектом в температурном диапазоне 570–690°C. Температура начала разложения $\text{NdMnO}_{3 \pm \delta}$ фиксируется на отметке 701°C (кривая ДСК № 1), процесс происходит одностадийно, согласно схеме (1). Заканчивается

диссоциация $\text{NdMnO}_{3 \pm \delta}$ при температуре 928°C (ТГ № 1) полным разложением до простых оксидов неодима и марганца, при этом отмечается стабилизация массы, не зависящая от изменения внешних условий – повышения температуры. Это свидетельствует о том, что в условиях нашего эксперимента нестехиометрия продуктов диссоциации Nd_2O_3 и MnO заметно не изменяется. Нагрев замещенных манганитов неодима выше температуры 800°C приводит к процессу образования сложных метастабильных оксидов по схемам (2) и (3) (первая стадия диссоциации), что проявляется экзоэффектами на кривых ДСК (№ 2 и 3). Начало этой стадии отмечено при температурах 890 и 814°C соответственно. При температурах 1061 и 1083°C, отмеченных на кривых ТГ (№ 2, 3) завершается разложение допированных образцов с образованием фаз Nd_2O_3 , MnO и BaO или Sr_2MnO_4 , в соответствии со схемами (2) и (3) (вторая стадия диссоциации). Это подтверждается РФА продуктов диссоциации образцов (рис. 4). Потеря массы замещенных манганитов неодима при дальнейшем нагреве обусловлена изменением нестехиометрии продуктов их диссоциации – оксидов BaO и Sr_2MnO_4 .

Равновесной термической диссоциации кристаллических веществ при конкретной температуре соответствует определенная величина равновесного давления диссоциации [28]. В настоящей работе статическим методом экспериментально получены температурные зависимости равновесного парциального давления кислорода при диссоциации NdMnO_3 и $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) в

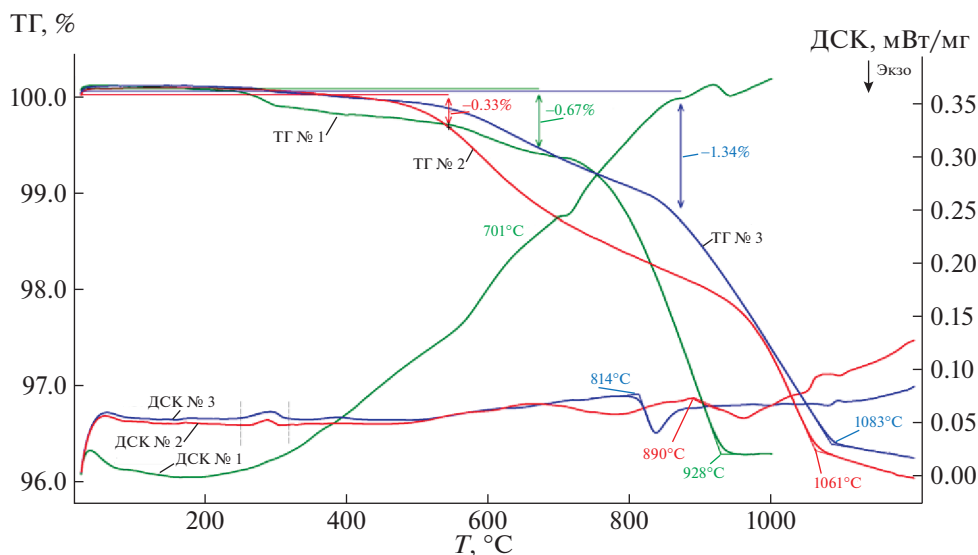


Рис. 3. Кривые ТГ и ДСК образцов $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0, 0.15$) ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$) при нагреве в газовой атмосфере с пониженным давлением кислорода $P_{\text{O}_2} = 10^{-22.5}$ атм: № 1 – NdMnO_3 , № 2 – $\text{Nd}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{MnO}_3$, № 3 – $\text{Nd}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$.

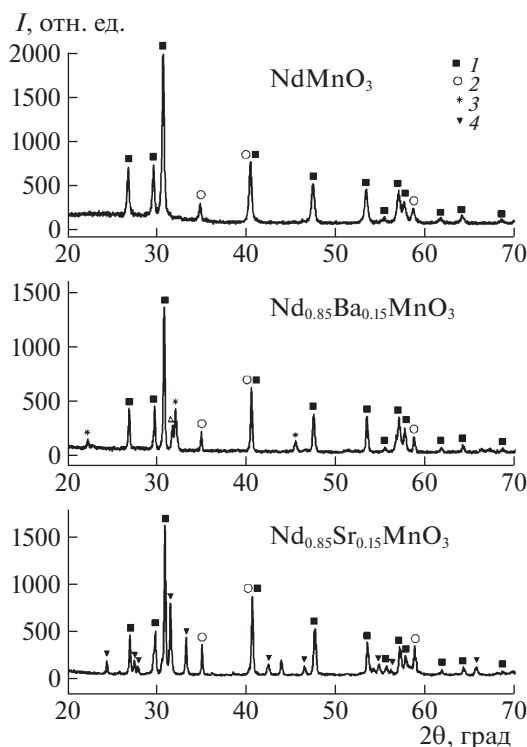
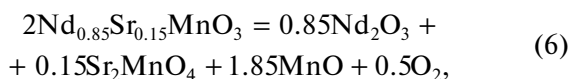
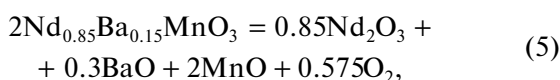
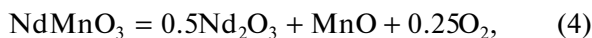


Рис. 4. Дифрактограммы образцов $Nd_{1-x}A_xMnO_3$ ($x = 0, 0.15$) ($A = Ba, Sr$) после термической обработки в атмосфере с пониженным давлением кислорода $P_{O_2} = 10^{-22.5}$ атм. Обозначения фаз: 1 – Nd_2O_3 , 2 – MnO , 3 – BaO , 4 – Sr_2MnO_4 .

температурном интервале 700–900°C, по уравнениям реакций соответственно:



которые показаны на рис. 5 линиями а, б, с. Изменения свободной энергии Гиббса для реакции (4), (5) и (6), представлены уравнениями соответственно:

$$\Delta G_T^\circ = 316.02 - 0.2192T \pm 1.66 \text{ кДж/моль}, \quad (7)$$

$$\Delta G_T^\circ = 357.42 - 0.2363T \pm 3.37 \text{ кДж/моль}, \quad (8)$$

$$\Delta G_T^\circ = 359.15 - 0.2715T \pm 2.6 \text{ кДж/моль}. \quad (9)$$

Используя полученные данные и значения изменений термодинамических функций для реакций образования простых оксидов [29], вычислены

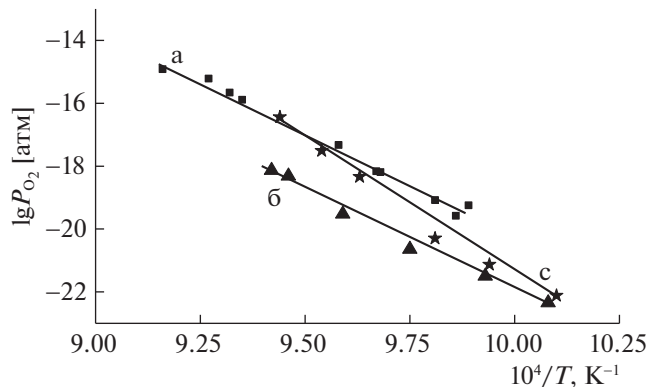


Рис. 5. Температурные зависимости равновесного парциального давления кислорода реакций диссоциации: а – $NdMnO_3$, б – $Nd_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3$, с – $Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$.

изменения стандартных энтальпии и энтропии образования соединений из элементов:

$$NdMnO_3: \Delta H_T^\circ = -1605.81 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_T^\circ = 370.97 \text{ Дж/(моль К)}.$$

$$Nd_{0.85}Ba_{0.15}MnO_3: \Delta H_T^\circ = -1595.04 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_T^\circ = 387.77 \text{ Дж/(моль К)}.$$

$$Nd_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3: \Delta H_T^\circ = -1649.98 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_T^\circ = 439.76 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Замена части неодима на барий или стронций несколько увеличивает изменения значений стандартных энтальпии и энтропии реакций диссоциации соединений $Nd_{0.85}A_{0.15}MnO_{3 \pm \delta}$ ($A = Ba, Sr$) и существенно влияет на значения энтропии реакций образования их из элементов.

Таким образом, замещение части неодима барием или стронцием оказывает влияние на термические свойства этих оксидов. Термическая обработка полученных оксидов $Nd_{1-x}A_xMnO_{3 \pm \delta}$ ($x = 0, 0.15$) ($A = Ba, Sr$) на воздухе приводит к изменению их структуры в последовательности: $O' \rightarrow O \rightarrow$ квазикубическая. Понижение парциального давления кислорода в газовой среде при термической обработке оксидов определяет последовательность фазовых превращений в них. Исходный оксид $NdMnO_3$ диссоциирует в одну стадию, замещенные манганиты претерпевают двухстадийный процесс разложения. Получены значения термодинамических характеристик реакций диссоциации оксидов и их образования из элементов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фун-

даментальных исследований государственных академий на оборудовании ЦКП “Урал-М”.

Авторы благодарят Димитрова В.М. за помощь в проведении эксперимента и обсуждение результатов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kundu A.K., Selkh M.M., Ramesha K., Rao C.N.R.* // *J. Phys. Condens Matter.* 2005. V. 17. P. 4171.
2. *Dagotto E., Hotta T., Moreo A.* // *Physica Report.* 2001. V. 344. P. 1–153.
3. *Tokura Y.* // *Rep. Prog. Phys.* 2006. V. 69. P. 797.
4. *Belozorov D.P., Girich A.A., Tarapov S.I. et al.* // *AIP Advances.* 2014. V. 4. 037116.
5. *Дунаевский С.М.* // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46. Вып. 2. С. 193.
6. *Cherepanov V.A., Filonova E.A., Voronin V.I. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 153. № 2. P. 205.
7. *Radaelli P.G., Marezio M., Hwang H.Y. et al.* // *Ibid.* 1996. V. 122. № 2. P. 444.
8. *Woodward P.M., Vogt T., Cox D.E. et al.* // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 3652.
9. *Atsumi T., Kamegashira N.* // *J. Alloys and Comp.* 1997. V. 257. P. 161.
10. *Филонова Е.А., Петров А.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 11. С. 2020.
11. *Germov A.Y., Mikhalev K.N., Verkhovskii S.V. et al.* // *JETP Letters.* 2015. V. 102. Is. 11. P. 727.
12. *Kostogloudis G.Ch., Ftikos Ch.* // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. P. 2169.
13. *Trukhanov S.V., Khomchenko V.A., Lobanovski L.S. et al.* // *J. Exp. and Theor. Phys.* 2006. V. 103. № 3. P. 398.
14. *Frozandeh-Mehr E., Malekzadeh A., Ghiasi M. et al.* // *Catalysis Communication.* 2012. V. 28. P. 32.
15. *Abdel-Latif I.A., Hassen A., Zybill C. et al.* // *J. Alloys and Comp.* 2008. V. 452. P. 245.
16. *Kamegashira N., Miyazaki Y.* // *Mat. Res. Bull.* 1984. V. 19. P. 1201.
17. *Zener C.* // *Phys. Rev.* 1951. V. 82. P. 403.
18. *Kalmykova T., Vakula A., Nedukh S. et al.* // *Functional Materials.* 2018. V. 25. Is. 2. P. 241.
19. *Черепанов В.А., Гаврилова Л.Я., Волкова Н.Е. и др.* // *Chimica Techno Acta.* 2015. № 4. С. 289.
20. *Филонова Е.А., Кузьмина Е.А., Петров А.Н.* // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 2. С. 199.
21. *Barnabe A., Millange F., Maignan A. et al.* // *Chem. Mater.* 1998. V. 10. P. 252.
22. *Янкин А.М., Ведмидь Л.Б.* Изобарическая приставка к синхронному термоанализатору. Пат. РФ. № 88452. Оpubл. 10.11.2009.
23. *Янкин А.М., Балакирев В.Ф., Ведмидь Л.Б. и др.* Статический метод исследования гетерогенных равновесий // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 11. С. 2108.
24. *Alonso J.A., Martínez-Lope M.J., Casais M.T. et al.* // *Inorg. Chem.* 2000. V. 39. № 5. P. 917.
25. *Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Димитров В.М.* // *Неорган. материалы.* 2019. Т. 55. № 10. С. 1087.
26. *Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Федорова О.М. и др.* // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 3. С. 338.
27. *Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Козин В.М. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 8. С. 1273.
28. *Витвицкий А.И.* // *Журн. прикл. химии.* 2016. Т. 89. Вып. 2. С. 185.
29. *Портной К.И., Тимофеева Н.И.* Кислородные соединения редкоземельных элементов. М.: Металлургия. 1986. 480 с.