НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 11, с. 1226–1234

УДК 536.63

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ АПАТИТОВ $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3)

© 2021 г. Л. Т. Денисова[1, *], М. С. Молокеев[1, 2], А. С. Александровский[1, 2], Ю. Ф. Каргин[3], Е. О. Голубева[1], В. М. Денисов[1]

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

[2]Институт физики им. А.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО Российской академии наук, Академгородок, 50, Красноярск, 660036 Россия

[3]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

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

Поступила в редакцию 10.06.2021 г.
После доработки 17.07.2021 г.
Принята к публикации 19.07.2021 г.

Твердофазным синтезом из исходных оксидов (PbO, Eu_2O_3, GeO_2 и V_2O_5) обжигом на воздухе в интервале температур 773–1073 K получены Eu-замещенные германатованадаты свинца $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3) со структурой апатита. Методом рентгеновской дифракции определены изменения параметров гексагональной элементарной ячейки (пр. гр. $P6_3/m$) и уточнена кристаллическая структура синтезированных фаз (приведены координаты атомов и их изотропные тепловые параметры, основные длины межатомных связей). Измерены спектры люминесценции полученных образцов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3) и показана незначительная зависимость формы спектров люминесценции от концентрации европия. На основании экспериментальных данных, полученных при измерении теплоемкости поликристаллических образцов в интервале температур 350–1050 K методом дифференциальной сканирующей калориметрии, рассчитаны основные термодинамические характеристики Eu-замещенных германатованадатов свинца.

Ключевые слова: апатиты, германатованадаты свинца-европия, рентгенография, структура, люминесценция, высокотемпературная теплоемкость

DOI: 10.31857/S0002337X21110038

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксидные соединения со структурой апатита (пр. гр. $P6_3/m$) в течение длительного времени вызывают интерес исследователей и практиков [1–7], что обусловлено наличием у них разнообразных физико-химических свойств, определяющих возможность их практического применения [1, 8–11]. Особенностью апатитов (общая формула $[A(1)]_4[A(2)]_6(RO_4)_6X_2$) является способность к замещению без существенного изменения структуры. Замещение позволяет целенаправленно изменять свойства известных соединений со структурой апатита, а также получать новые материалы [12, 13]. Так, например, замещением части свинца в апатите $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ на редкоземельные ионы получены образцы $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (R – РЗЭ, x = 0–3) [5, 10, 14, 15]. Исследование свинецсодержащих апатитов показало, что в их структуре имеются две структурно-неэквивалентные катионные позиции Pb1(4f) и Pb2(6h) [2, 11, 16, 17]. Следует отметить, что замещенные германатованадаты свинца $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ со структурой апатита являются наименее исследованными.

Целью настоящей работы являлись синтез и исследование кристаллической структуры, оптических и термодинамических свойств Eu-замещенных апатитов состава $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Апатиты $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ получали из исходных оксидов (PbO, V_2O_5 – “ос. ч.”; Eu_2O_3 – “х. ч.”; GeO_2 – 99.999%) методом твердофазных реакций. Предварительно прокаленные оксиды в стехиометрических количествах смешивали в агатовой ступке, прессовали в таблетки без связую-

Таблица 1. Интервал съемки, основные рентгенометрические параметры и результаты уточнения структуры $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3)

x	0.1	0.2	0.3
Пр. гр.	$P6_3/m$	$P6_3/m$	$P6_3/m$
a, Å	10.09108(4)	10.09120(4)	10.09127(4)
c, Å	7.39024(3)	7.38495(4)	7.38038(4)
V, Å^3	651.726(6)	651.274(6)	650.880(6)
Z	1	1	1
2θ, град	5–140	5–140	5–140
R_{wp}, %	5.24	4.91	4.82
R_p, %	4.15	3.87	3.80
R_B, %	2.15	2.04	1.96
R_{exp}, %	2.70	2.73	2.73
χ^2	1.94	1.80	1.77

Примечание. Факторы недостоверности: R_{wp} – весовой профильный, R_p – профильный, R_B – интегральный, R_{exp} – экспериментальный; χ^2 – качество подгонки.

щего и последовательно обжигали на воздухе при 773, 873, 973 K (по 10 ч) и 1073 K (100 ч). Для увеличения полноты протекания твердофазного синтеза, как и в работе [14], через каждые 10 ч обжига проводили перетирание образцов и прессование полученных порошков. Фазовый состав полученных образцов апатитов контролировали с использованием рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 ADVANCE, CuK_α-излучение, шаг сканирования 0.016°, время экспозиции на каждом шаге 2 с). Уточнение кристаллической структуры соединений проведено методом Ритвельда в программе TOPAS 4.2 [18].

Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрофотометра Horiba-Jobin-Yvon T6400 при комнатной температуре. Спектры поглощения сняты на спектрофотометре Shimadzu UV-3600.

Измерение теплоемкости синтезированных поликристаллических образцов апатитов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия)). Методика экспериментов описана ранее [19]. Ошибка экспериментов не превышала 2%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены данные рентгенофазового анализа полученных апатитов. Видно, что все синтезированные образцы являются однофазными (на разностных профилях рентгенограмм отклонения отсутствуют).

Все рефлексы на рентгенограммах полученных образцов проиндицированы в гексагональной ячейке (пр. гр. $P6_3/m$) с параметрами, близкими к $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ [2]. Поэтому структура этого соединения была взята в качестве стартовой модели уточнения. Согласно предполагаемой химической формуле, в обе независимые позиции (Pb1 и Pb2) были помещены ионы Pb/Eu с фиксированными значениями заселенностей позиций (рис. 2).

Для единственной позиции Ge/V было рассчитано соотношение Ge : V (также с учетом химической формулы), значения заселенности этих атомов были зафиксированы в ходе уточнения. Тепловые параметры всех атомов уточнены в изотропном приближении. Уточнение шло стабильно и дало низкие значения R-факторов (табл. 1, рис. 1). Координаты атомов и основные длины связей $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ для x = 0.1, 0.2, 0.3 приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

На рис. 3 показано влияние содержания европия в апатитах $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ на параметры a, c и объем V элементарной ячейки, а также плотность. Видно, что с ростом замещения свинца европием a незначительно увеличивается, в то время как c, d и V уменьшаются.

Замещение атомов свинца на атом редкоземельного элемента возможно в обеих независимых позициях свинца (Pb1 и Pb2). Согласно [5], при замещении свинца празеодимом атомы последнего располагаются в основном в позиции Pb1, хотя эффективный заряд Pr^{3+} больше чем Pb^{2+}. Отметим, что в структуре гидроксиапатита при большем заряде замещающего иона он преимущественно заселяет меньшую по размерам позицию Ca2 [20].

Уменьшение объема элементарной ячейки и плотности апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ с ростом концентрации европия, очевидно, можно связать с различием ионных радиусов Pb^{2+} (1.35 Å) и Eu^{3+} (1.09 Å) [21] и атомных масс (207.2 и 151.964 а. е. м.).

Заметим, что из-за малого содержания Eu (x = = 0.1–0.3) определить при помощи РФА степень замещения свинца в позициях Pb1 или Pb2 атомами Eu не удалось, поэтому были сняты спектры люминесценции анализируемых апатитов.

На рис. 4 представлены спектры люминесценции образцов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ для x = = 0.1, 0.2, 0.3 при возбуждении на длине волны 464 нм, соответствующей переходу $^7F_0$–$^5D_2$ иона Eu^{3+}.

Спектры содержат вклад различных люминесцентных полос Eu^{3+}, и в них преобладает полоса, соответствующая индуцированному кристаллическим полем электродипольному переходу $^5D_0$–$^7F_2$ с максимумом при 612 нм, что указывает на нарушение инверсионной симметрии в позиции, занятой ионом Eu^{3+}. Однако это нарушение достаточно умеренное, так как отношение максимумов

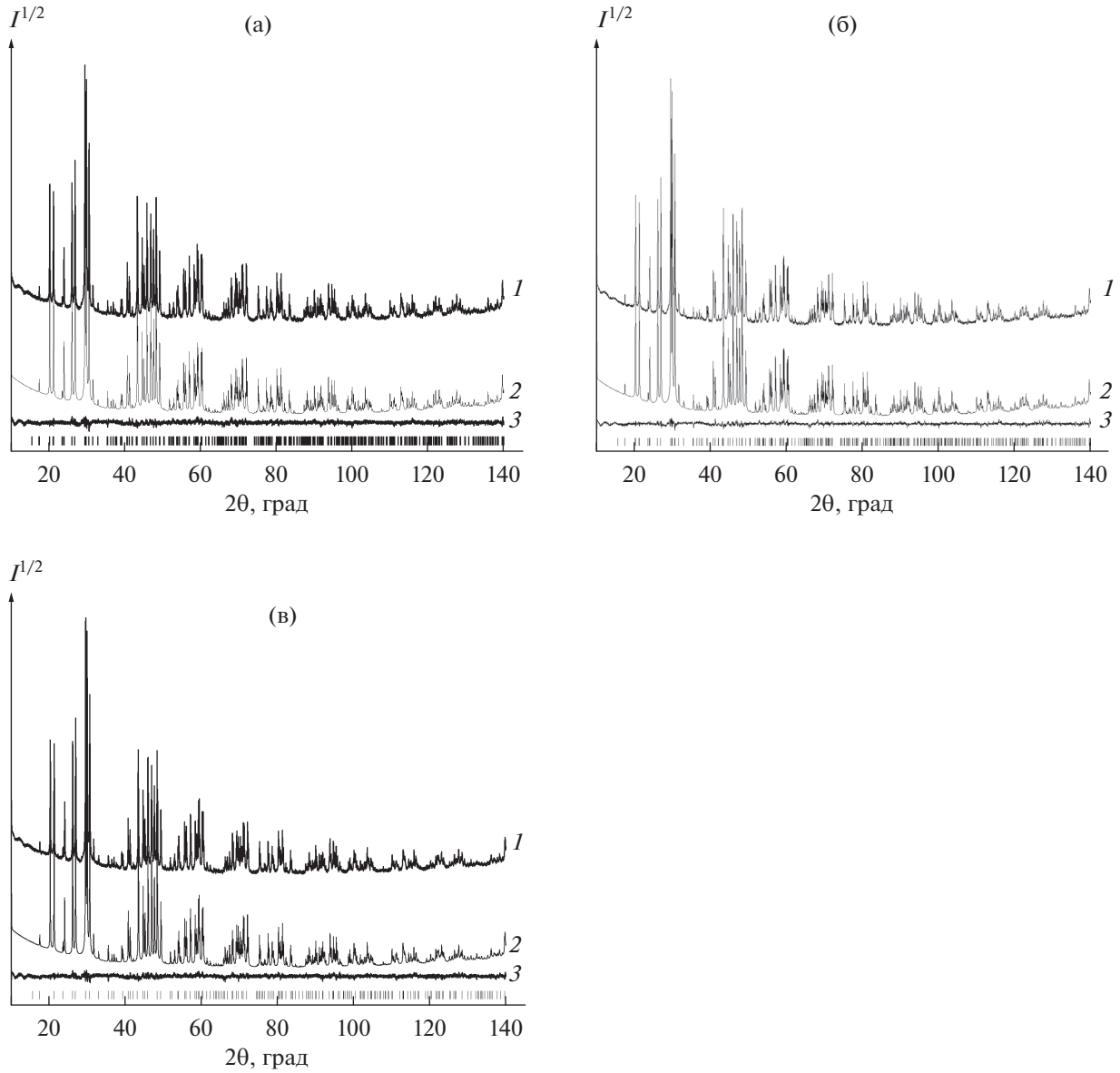

Рис. 1. Экспериментальный (*1*), расчетный (*2*) и разностный (*3*) профили рентгенограмм $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ после уточнения методом Ритвельда: $x = 0.1$ (а), 0.2 (б), 0.3 (в); штрихи указывают расчетные положения рефлексов.

полос электродипольного и магнитодипольного переходов составляет примерно 3.4.

Сравнительный анализ спектров люминесценции трех образцов с различным содержанием Eu показывает, что распределение интенсивностей отдельных полос и форма полос претерпевают незначительные изменения при увеличении содержания европия. Так, интенсивность полос $^5D_0$–$^7F_1$ и $^5D_0$–$^7F_4$ возрастает по сравнению с полосой $^5D_0$–$^7F_2$, в то время как интенсивности полос $^5D_0$–$^7F_0$ и $^5D_0$–$^7F_3$ остаются постоянными. Этот факт свидетельствует о том, что эффект реабсорбции люминесценции не влияет на спектры. Поэтому незначительные изменения формы спектров люминесценции следует приписать локальному изменению кристаллической структуры фаз, вызванному введением иона европия. Исследование формы полосы $^5D_0$–$^7F_0$ с максимумом при 578 нм не выявило признаков присутствия иона европия Eu^{3+} в двух неэквивалентных позициях. Сравнение ожидаемого локального окружения иона Eu^{3+} в этих позициях показывает, что позиция, соответствующая иону Pb2, с последовательностью Вайкофа 6*h* и локальной симметрией C_s, сильно асимметрична, в то время как позиция Pb1 с последовательностью Вайкофа 4*f* и локальной симметрией C_3 имеет умеренную асимметрию. Таким образом, люми-

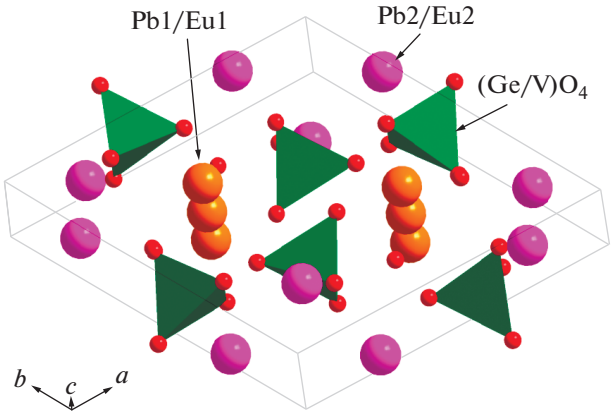

Рис. 2. Кристаллическая структура $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$.

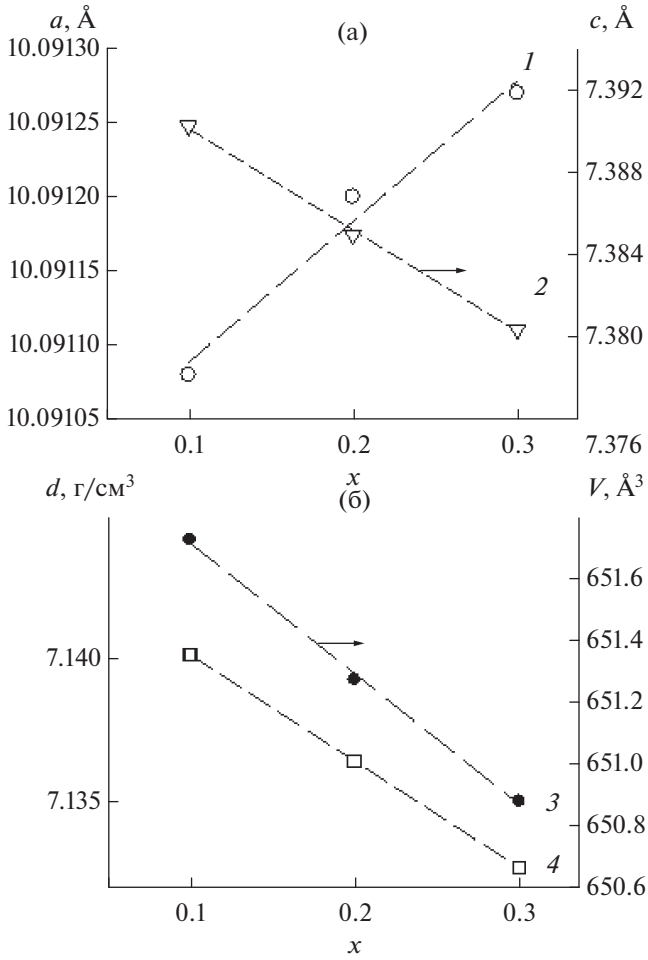

Рис. 3. Влияние состава апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ на параметры *a* (*1*), *c* (*2*), объем *V* (*3*) элементарной ячейки и плотность *d* (4).

несцентные спектры указывают на то, что ионы Eu^{3+} преимущественно занимают позицию Pb1.

На рис. 5 представлены спектры возбуждения ионов Eu^{3+} в исследованных образцах (заметим, что все они совпадают между собой) при длине волны люминесценции 612 нм.

Наиболее эффективно $^5D_0$ возбуждается на переходе $^7F_0$–$^5D_1$, хотя возбуждение в синей части диапазона генерации GaN-светодиодов (на переходе $^7D_0$–$^5D_2$) также достаточно эффективно. Напротив, возбуждение в фиолетовом и ближнем УФ-диапазонах малоэффективно. Повышение эффективности возбуждения в районе 300 нм, обычно наблюдаемое для ионов европия в ряде матриц и связанное с возбуждением полосы переноса заряда, в исследованных апатитах очень мало. Как видно на вставке к рис. 5, возбуждение через уровень $^5L_6$, которое также эффективно в ряде матриц, присутствует, однако оно намного слабее, чем возбуждение через *D*-состояния. Возможное объяснение последнего факта – безызлучательные потери в процессах релаксации из высоколежащих состояний в состояние $^5D_0$. Ширина на полувысоте (FWHM – параметр full-width-on-half-maximum) спектральной линии перехода $^7F_0$–$^5D_2$ в спектре возбуждения PLE составляет порядка 2 нм и не имеет никаких признаков уширения, ожидаемых для неупорядоченного состояния [22]. Напротив, пик возбуждения при 533 нм характеризуется большой шириной, составляющей примерно 7 нм.

Для выяснения причин неэффективности коротковолновой части спектра возбуждения Eu^{3+} дополнительно выполнено измерение спектра поглощения (рис. 6) монокристалла $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ (выращен методом Чохральского по методике, описанной в работе [23]).

Установлено, что кристалл $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$, не содержащий европия (матрица), прозрачен в диапазоне от 3.3 мкм приблизительно до 450 нм. Ширина запрещенной зоны, рассчитанная графически по методу Тауца [24, 25] для непрямого разрешенного перехода (рис. 6, вставка), составляет примерно 2.49 эВ, а основное поглощение в области 400 нм, скорее всего, обусловлено группами VO. В таком случае потеря эффективности возбуждения иона Eu^{3+} в области 400 нм и ниже объясняется передачей энергии от Eu^{3+} к группам VO с последующей безызлучательной релаксацией в зоне проводимости с ее непрямым переходом в валентную зону.

Влияние температуры на молярную теплоемкость исследованных Eu-замещенных германатованадатов свинца иллюстрирует рис. 7. Обращает на себя внимание близость значений теплоемкости во всем изученном температурном интервале (350–1000 K) для замещенных апатитов с $x = 0.1$ и 0.2.

Таблица 2. Координаты атомов и их изотропные тепловые параметры (Å^2) в структуре апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3)

Атом	x	y	z	B_{iso}	*Occ*
			$x = 0.1$		
Pb1	1/3	2/3	0.0049(4)	1.00(4)	0.99
Eu1	1/3	2/3	0.0049(4)	1.00(4)	0.01
Pb2	0.25243(13)	0.0022(2)	1/4	1.03(4)	0.99
Eu2	0.25243(13)	0.0022(2)	1/4	1.03(4)	0.01
Ge	0.3987(4)	0.3846(4)	1/4	0.30(7)	0.35
V	0.3987(4)	0.3846(4)	1/4	0.30(7)	0.65
O1	0.3080(14)	0.4786(15)	1/4	2.2(2)	1
O2	0.5912(13)	0.4987(13)	1/4	2.2(2)	1
O3	0.3538(9)	0.2583(9)	0.0668(11)	2.2(2)	1
			$x = 0.2$		
Pb1	1/3	2/3	0.0053(4)	1.14(4)	0.98
Eu1	1/3	2/3	0.0053(4)	1.14(4)	0.02
Pb2	0.25328(12)	0.0030(2)	1/4	1.14(4)	0.98
Eu2	0.25338(12)	0.0030(2)	1/4	1.14(4)	0.02
Ge	0.3994(3)	0.3838(4)	1/4	0.30(7)	11/30
V	0.3994(3)	0.3838(4)	1/4	0.30(7)	19/30
O1	0.2993(13)	0.4707(14)	1/4	2.22(19)	1
O2	0.5903(13)	0.4971(13)	1/4	2.22(19)	1
O3	0.3533(9)	0.2599(9)	0.0711(10)	2.22(19)	1
			$x = 0.3$		
Pb1	1/3	2/3	0.0051(4)	1.17(4)	0.97
Eu1	1/3	2/3	0.0051(4)	1.17(4)	0.03
Pb2	0.25377(12)	0.0036(2)	1/4	1.12(4)	0.97
Eu2	0.25377(12)	0.0036(2)	1/4	1.12(4)	0.03
Ge	0.3999(3)	0.3844(4)	1/4	0.30(7)	23/60
V	0.3999(3)	0.3844(4)	1/4	0.30(7)	37/60
O1	0.3019(13)	0.4753(14)	1/4	2.25(19)	1
O2	0.5898(12)	0.5001(12)	1/4	2.25(19)	1
O3	0.3564(9)	0.2610(9)	0.0697(10)	2.25(19)	1

Таблица 3. Основные длины межатомных связей (Å) в структуре апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0.1$, 0.2, 0.3)

	$x = 0.1$		
(Pb1/Eu1)–O1	2.542(9)	(Ge/V)–O1	1.615(9)
(Pb1/Eu1)–O2^{I}	2.861(9)	(Ge/V)–O2	1.692(9)
(Pb1/Eu1)–O3^{I}	2.904(8)	(Ge/V)–O3	1.756(8)
(Pb2/Eu2)–O1^{II}	2.810(13)		
(Pb2/Eu2)–O2^{III}	2.202(11)		
(Pb2/Eu2)–O3	2.630(8)		
(Pb2/Eu2)–O3^{IV}	2.553(8)		
	$x = 0.2$		
(Pb1/Eu1)–O1	2.572(9)	(Ge/V)–O1	1.635(8)
(Pb1/Eu1)–O2^{I}	2.855(9)	(Ge/V)–O2	1.678(9)
(Pb1/Eu1)–O3^{I}	2.919(8)	(Ge/V)–O3	1.716(8)
(Pb2/Eu2)–O1^{II}	2.733(12)		
(Pb2/Eu2)–O2^{III}	2.209(11)		
(Pb2/Eu2)–O3	2.621(8)		
(Pb2/Eu2)–O3^{IV}	2.577(7)		
	$x = 0.3$		
(Pb1/Eu1)–O1	2.546(8)	(Ge/V)–O1	1.652(8)
(Pb1/Eu1)–O2^{I}	2.878(8)	(Ge/V)–O2	1.673(8)
(Pb1/Eu1)–O3^{I}	2.890(8)	(Ge/V)–O3	1.723(8)
(Pb2/Eu2)–O1^{II}	2.768(12)		
(Pb2/Eu2)–O2^{III}	2.183(11)		
(Pb2/Eu2)–O3	2.627(8)		
(Pb2/Eu2)–O3^{IV}	2.578(7)		

Примечание. Элементы симметрии: (I) $-x+1, -y+1, -z$; (II) $-x+y, -x, -z+1/2$; (III) $-y+1, x-y, -z+1/2$; (IV) $-y, -x+y, -z$.

Для всех исследованных апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ молярные теплоемкости в зависимости от температуры хорошо описываются уравнением Праусница, Рида, Шервуда [26]

$x = 0.1$:

$$C_p = (717.6 \pm 7.7) + (682.7 \pm 37.2)\times10^{-3}T - (73.03 \pm 5.72)\times10^{-5}T^2 + (3.79 \pm 0.28)\times10^{-7}T^3, \quad (1)$$

$x = 0.2$:

$$C_p = (684.9 \pm 10.4) + (925.7 \pm 5.02)\times10^{-3}T - (121.4 \pm 7.68)\times10^{-5}T^2 + (6.72 \pm 0.37)\times10^{-7}T^3, \quad (2)$$

$x = 0.3$:

$$C_p = (778.8267 \pm 12.9) + (559.1 \pm 5.99)\times10^{-3}T - (44.86 \pm 5.9)\times10^{-5}T^2 + (2.98 \pm 0.43)\times10^{-7}T^3. \quad (3)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (1)–(3) равны соответственно 0.9992, 0.9988 и 0.9993. Используя эти выражения и уравнения

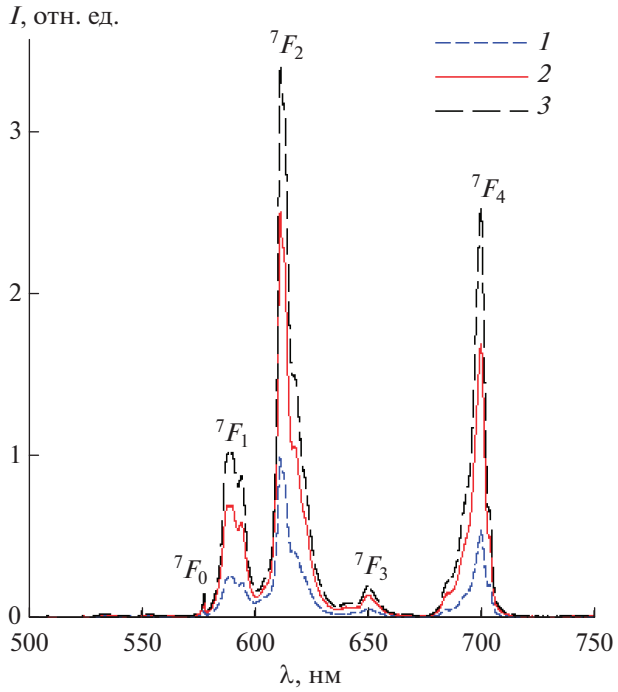

Рис. 4. Спектры люминесценции апатитов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$: $x = 0.1$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*).

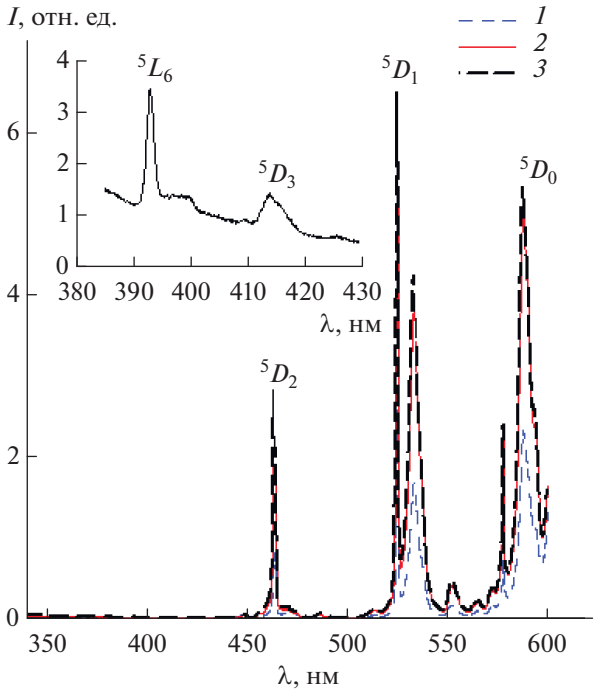

Рис. 5. Спектры возбуждения ионов Eu^{3+} в $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$: $x = 0.1$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.3 (*3*).

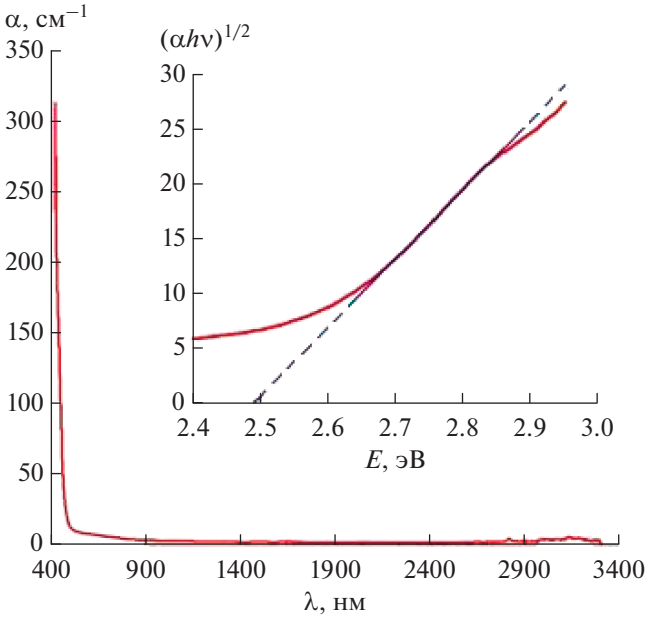

Рис. 6. Спектр поглощения монокристаллического $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$; на вставке – график Тауца для непрямого разрешенного перехода (α – коэффициент поглощения).

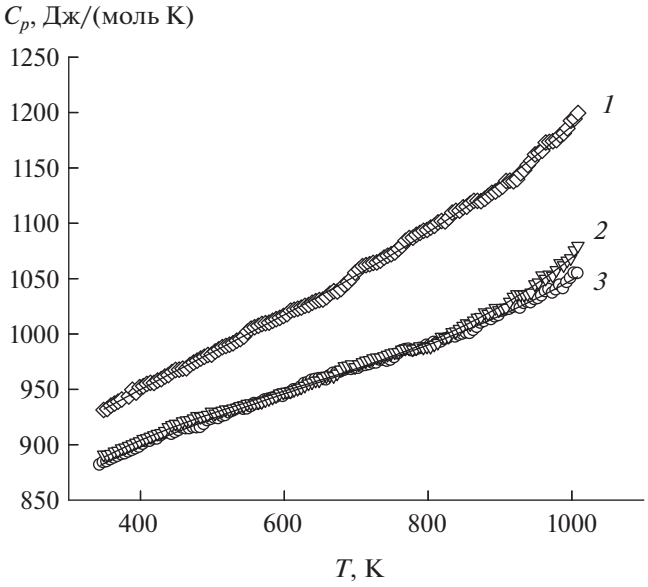

Рис. 7. Влияние температуры на молярную теплоемкость $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$: $x = 0.3$ (*1*), 0.2 (*2*), 0.1 (*3*).

для расчета термодинамических функций [26], рассчитали изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. В качестве примера в табл. 4 приведены значения C_P, $H°(T) - H°(350\ K)$, $S°(T) - S°(350\ K)$, $-\Delta G/T*$, полученные для образца состава $Pb_{9.7}Eu_{0.3}(GeO_4)_{2.3}(VO_4)_{3.7}$.

Таблица 4. Термодинамические свойства $Pb_{9.7}Eu_{0.3}(GeO_4)_{2.3}(VO_4)_{3.7}$

T, K	C_p, Дж/(моль K)	$H^o(T) - H^o(350\ K)$, кДж/моль	$S^o(T) - S^o(350\ K)$, Дж/(моль K)	$-\Delta G/T$*, Дж/(моль K)
350	932.4	–	–	–
400	949.8	47.06	125.6	8.00
450	966.8	94.97	238.5	27.45
500	983.6	143.7	341.2	53.77
550	1000	193.3	435.8	84.25
600	1017	243.8	523.5	117.2
650	1035	295.1	605.6	151.7
700	1053	347.2	683.0	186.9
750	1072	400.3	756.2	222.4
800	1092	454.4	826.0	258.2
850	1113	509.6	892.9	293.4
900	1136	565.8	957.1	328.5
950	1161	623.2	1019	363.2
1000	1188	681.9	1079	397.5

* $\Delta G/T = [H^o(T) - H^o(350\ K)]/T - [S^o(T) - S^o(350)]$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием в качестве исходных компонентов оксидов твердофазным синтезом получены Eu-замещенные германатованадаты свинца с различной концентрацией европия $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$, x = 0.1, 0.2, 0.3. Рентгенографическим методом определены координаты атомов и их изотропные тепловые параметры, основные длины межатомных связей, уточнена структура синтезированных апатитоподобных фаз с пр. гр. $P6_3/m$. Установлены зависимости параметров элементарной ячейки и плотности соединений от концентрации европия. Изучены спектры люминесценции полученных образцов $Pb_{10-x}Eu_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0.1, 0.2, 0.3) и показано, что ионы Eu^{3+} преимущественно занимают позицию Pb1. По данным измерения теплоемкости образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные соединения являются термически стабильными во всем изученном температурном интервале (350–1000 K). Приведены численные значения C_P, $H°(T) - H°(350\ K)$, $S°(T) - S°(350\ K)$, $-\Delta G/T$*, полученные для фазы состава $Pb_{9.7}Eu_{0.3}(GeO_4)_{2.3}(VO_4)_{3.7}$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Красноярский региональный центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках государственного задания на науку ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”, номер проекта FSRZ-2020-0013.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yano T., Nabeta Y., Watanabe A.* A New Crystal $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ for Acousto-Optice Applications // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. № 12. P. 570–571.
2. *Иванов С.А.* Уточнение кристаллической структуры $Pb_5(GeO_4)(VO_4)_2$ по профилю порошковых рентгенограмм // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 80–84.
3. *Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al.* Nomenclature of the Apatite Supergroup Minerals // J. Mineral. 2010. V. 22. P. 163–179. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022
4. *Baikie T., Pramana S.S., Ferraris C. et al.* Polysomatic Apatites // Acta Crystallog., Sect. B. 2010. V. 66. P. 1–16. https://doi.org/10.1107/S0108768109053981
5. *Яблочкова Н.В.* Синтез и уточнение кристаллической структуры $Pb_8Pr_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 871874. https://doi.org/10.7818/S0044457X1307026X
6. *Ptáček P., Opravil T., Soukal F. et al.* Formation of Atrontium-Yttrium Germanium Anionic Lacunar Apatite ($Sr_{2+\delta}Y_{6.67+(2\delta/3)}[GeO_4]_6O_{2\delta}$) as the Intermediate Phase of Oxygen-Rich Yttrium-Germanium Apatite ($Y_{9.333+\varepsilon}[GeO_4]_{2+3/2\varepsilon}$) // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 7827–7838. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.097
7. *Bulanov E.N., Korshak K.S., Lelet M.I. et al.* Bi-Apatite: Synthesis, Crystal Structure and Low-Temperature Heat Capacity // J. Chem. Thermodyn. 2018. V. 124. P. 74–78. https://doi.org/10.1016/j/jct.2018.04.021

8. *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. 298 с.
9. *Chakroun-Ouadhour E., Ternane R., Ben Hassen-Chekimi D. et al.* Synthesis, Characterization and Electrical Properties of a Lead Sodium Vanadate Apatite // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. P. 2451–2456. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.030
10. *Журавлев В.Д.*, *Великодный Ю.А.* Ванадатогерманаты свинца-лантана и стронция-лантана со структурой апатита и оксоапатита // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1626–1627.
11. *Savankova T.M., Akselrud L.G., Ardanova L.I. et al.* Synthesis, Crystal Structure Refinement, and Electrical Conductivity of $Pb_{(8-x)}Na_2Sm_x(VO_4)_6O_{(x/2)}$ // J. Chem. 2014. P. 1–7. https://doi.org/10.1155/2014/263548
12. *Benmoussa H., Mikou M., Bensaoud A. et al.* Electrical Properties of Lanthanum Containing Vanadocalcic Oxyapatite // Mater. Res. Bull. 2000. V. 35. P. 369–375.
13. *Nakayama S., Higuchi Y., Kondo Y. et al.* Effects of Cation- or Oxide Ion-defect on Conductivities of Apatite-Type La–Ge–O System Ceramics // Solid State Ionics. 2004. V. 170. P. 219–223. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.023
14. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Голубева Е.О. и др.* Синтез, структура и термодинамические свойства апатитов $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$ (x = 0, 1, 2, 3) в области 350–1000 K // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 10. С. 1081–1087. https://doi.org/10.31857/S0002337X20100036
15. *Denisova L.T., Golubeva E.O., Denisov V.M. et al.* High-Temperature Heat Capacity of $Pb_9R(GeO_4)_3(VO_4)_3$ (R = La, Pr, Nd, Sm) Apatites // J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 13. P. 46–50. https://doi.org/10.1134/S0036024420130099
16. *Иванов С.А., Заводник В.Е.* Особенности кристаллической структуры $Pb_5GeV_2O_{12}$ // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 824–828.
17. *Саванкова Т.М., Игнатов А.В., Уточкин Д.М. и др.* Синтез и исследование твердых растворов $Pb_{(8-x)}Eu_xNa_2(VO_4)_6O_{(x/2)}$ // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хім. хім. техн. 2014. Вип. 2(23). С. 78–82.
18. Bruker AXS TOPAS V4: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. - User's Manual. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
19. *Денисова Л.Т., Иртюго 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. https://doi.org/10.doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.003
20. *Geĭman E.I., Yablochkova N.V., Loboda S.N. et al.* Isomorphous Substitution of Europium for Strontium in the Structure of Synthetic Hudroxovanadate // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 2386–2392. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.003
21. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Inter-atomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. A32. P. 751–767.
22. *Крутько В.А., Комова М.Г., Попов А.В.* Синтез ИК-люминофоров на основе германатобората $Gd_{14}Ge_2B_6O_{34}$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 153–159. https://doi.org/10.7868/S00044457X16020112
23. *Gospodinov M., Sveshtarov P.* Growth of Large $Pb_5GeO_4(VO_4)_2$ // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. № 3. P. K58–K61.
24. *Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // Phys. Status Solidi. 1966. V. 15. P. 627–637. https://doi.org/10.1002/ pssb.19660150224
25. *Домашевская Э.П., Ивков С.А., Аль Хайлани Хасан Исмаил Дамбос, Рябцев С.В.* Особенности структуры и оптических свойств MoO_3, полученного в разных технологических условиях газотранспортного осаждения // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 52–61.
26. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения. Новосибирск: Гео, 2010. 287 с.