

УДК 536.63

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 350–1050 К

© 2020 г. Л. Т. Денисова^{1, *}, Ю. Ф. Каргин², Е. О. Голубева¹,
Г. М. Зеер³, А. К. Абкарян³, В. М. Денисов¹

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, 119334 Россия

³Политехнический институт Сибирского федерального университета, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

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

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

После доработки 28.05.2020 г.

Принята к публикации 04.06.2020 г.

Апатиты $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) синтезированы методом твердофазных реакций при последовательном обжиге на воздухе стехиометрических смесей исходных оксидов (PbO , Pr_2O_3 , GeO_2 и V_2O_5) в интервале температур 773–1073 К. Терморентгенографическим методом определены зависимости параметров элементарной ячейки от температуры и рассчитаны коэффициенты линейного и объемного термического расширения $Pb_7Pr_3(GeO_4)_5(VO_4)$. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 350–1050 К измерена теплоемкость синтезированных соединений со структурой апатита $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$). Установлено, что на зависимостях $c_p = f(T)$ образцов с $x = 1, 2$ и 3 имеются экстремумы (в частности, при $x = 3$ с максимумами при 701, 917 и 1018 К), обусловленные фазовыми переходами. По экспериментальным значениям теплоемкости полученных зависимостей $C_p = f(T)$ рассчитаны термодинамические функции синтезированных апатитов.

Ключевые слова: апатиты, ванадатогерманаты свинца-празеодима, рентгенография, параметры ячейки, термическое расширение, высокотемпературная теплоемкость

DOI: 10.31857/S0002337X20100036

ВВЕДЕНИЕ

Апатитоподобные соединения с общей формулой $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ ($M = Ca, Ba, Pb, PЗЭ$ и др.; $Z = V, Ge, Si$ и др.; $X = F, Cl, OH, O$, вакансия) привлекают внимание исследователей наличием свойств прикладного характера [1–7]. Важным свойством соединений со структурой апатита является возможность замещения одних структурных единиц другими [8–10]. Согласно [2], замещение свинца в $Pb_5(GeO_4)_4(VO_4)_2$ РЗЭ позволяет получить соединения $Pb_{10-x}R_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($R = PЗЭ, x = 0–3$). Свойства ванадатогерманатов свинца, особенно теплофизические, мало исследованы. Ранее получены данные по высокотемпературной теплоемкости $Pb_{10-x}La_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) [11] и $Pb_8Nd_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ [12].

Целью настоящей работы является синтез, терморентгенографическое исследование и измерение высокотемпературной теплоемкости соединений

со структурой апатита $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали PbO и V_2O_5 (“ос. ч.”), GeO_2 – 99.999%; Pr_2O_3 получен из Pr_6O_{11} (Alfa Aesar (99.996%)) подобно [13]. Образцы апатитов $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_2+x(VO_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) синтезировали твердофазным методом. Для этого стехиометрические смеси предварительно прокаленных исходных оксидов перетирали в агатовой ступке и прессовали в таблетки без добавления связующего. Обжиг таблеток проводили на воздухе при 773, 873 и 973 К (по 10 ч на каждой ступени) и 1073 К (100 ч). Для обеспечения полноты твердофазного взаимодействия компонентов через каждые 10 ч проводили измельчение спека и повторное прессование.

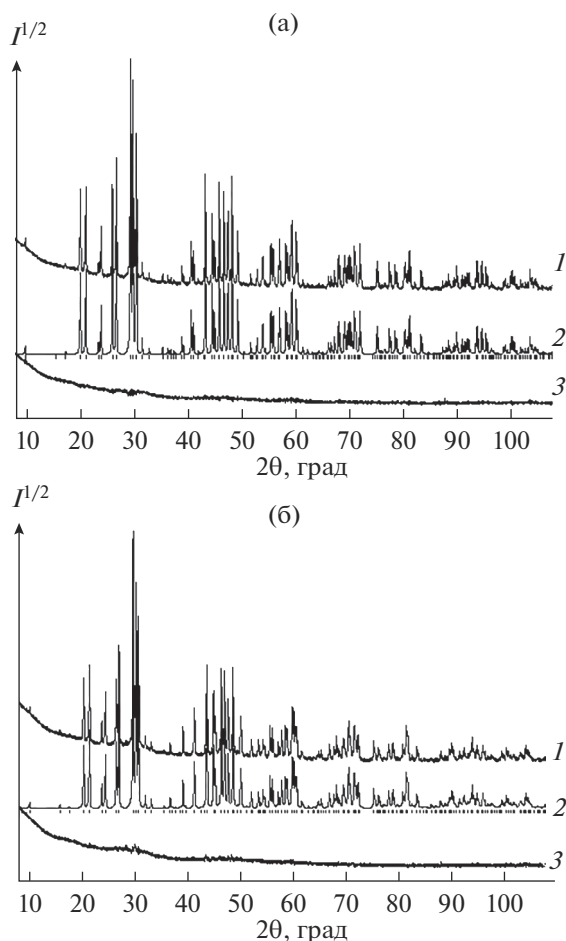


Рис. 1. Диффрактограммы $\text{Pb}_9\text{Pr}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ (а) и $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$ (б) при комнатной температуре: экспериментальный (1), расчетный (2) и разностный (3) профили рентгенограмм после уточнения методом минимизации производной разности (штрихи указывают расчетные положение рефлексов).

Фазовый состав полученных образцов контролировали с использованием дифрактометра X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды, $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Регистрацию диффрактограмм выполняли высокоскоростным детектором PIXcel в интервале $2\theta = 8^\circ - 108^\circ$ с шагом 0.013° . Параметры решетки определены путем полнопрофильного уточнения методом минимизации производной разности [14]. Эксперименты при высоких температурах проводили на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием высокотемпературной камеры НТК 16 (Anton Paar).

Элементный анализ выполнен на растровом электронном микроскопе JSM 7000F (JEOL, Япония) с применением рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия).

Теплоемкость апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) измеряли методом дифференциаль-

ной сканирующей калориметрии на приборе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Полученные экспериментальные результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus Thermal Analysis и Sigma Plot 12 (Systat Software Inc., США). Погрешность измерений теплоемкости не превышала 2%. Методика экспериментов описана ранее [15]. Кривые ДТА снимали на этом же приборе, только использовали разные специальные держатели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура апатита $\text{Pb}_{10}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_4)_4$ исследована разными авторами [2, 16–18], а подобные сведения для $\text{Pb}_8\text{Pr}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ приведены в работе [19]. Поэтому на рис. 1 показаны данные рентгенофазового анализа только для однофазных образцов $\text{Pb}_9\text{Pr}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$ и $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$, для которых сведения о структуре в литературе отсутствуют.

Параметры элементарных ячеек синтезированных апатитов (пр. гр. $P6_3/m$) в сравнении с данными других авторов приведены в табл. 1. Можно отметить, что наблюдается их удовлетворительное согласие.

На рис. 2 показано влияние состава апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ на параметры их элементарной ячейки. Из рис. 2 и данных табл. 1 видно, что значения a , c , V , d изменяются по мере замещения свинца празеодимом. Согласно [19], при замещении атома свинца на атом празеодима атомы последнего располагаются в основном в позиции Pb(1), хотя эффективный заряд Pr^{3+} больше, чем Pb^{2+} . В структуре гидроксипатита кальция при большем заряде у замещающего иона он преимущественно заселяет меньшую по размерам позицию Ca(2) [20].

На рис. 3 приведены зависимости теплоемкости фаз со структурой апатита $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) в интервале температур 300–1050 К. Для того, чтобы не учитывать различие молярных масс, приведены значения удельной теплоемкости. На рис. 3 видно, что замещение свинца празеодимом приводит к увеличению c_p . Кроме того, на зависимостях $c_p = f(T)$ соединений, отвечающих $x = 1, 2$ и 3 , имеются экстремумы (в частности, для фазы с $x = 3$ максимумы при 701, 917 и 1018 К). Подобные экстремумы на температурной зависимости теплоемкости могут наблюдаться при фазовых переходах, в области сегнетоэлектрических и ферромагнитных переходов и изменении атомной упорядоченности [21].

Для выяснения возможных причин появления максимумов на зависимостях $c_p = f(T)$ проведен дифференциальный термический анализ (ДТА) апатита состава $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$. Полученные результаты показаны на рис. 4: видно, что темпе-

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_2+(VO_4)_{4-x}$

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$d, \text{г/см}^3$	Источник
$Pb_{10}(GeO_4)_2(VO_4)_4$				
10.099(3)	7.4000(20)			[2]
10.0876(2)	7.3927(1)	651.49(2)	7.15	[11]
10.089	7.393		7.15	[15]
10.097(3)	7.396(2)			[16]
10.099(3)	7.400(2)			[17]
$Pb_9Pr(GeO_4)_3(VO_4)_3$				
10.0917(1)	7.3653(2)	649.60	7.05	Настоящая работа
$Pb_8Pr_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$				
10.0970(3)	7.3351(2)	647.63(4)	6.96	Настоящая работа
10.0947(8)	7.371(7)	645.72	6.98	[18]
$Pb_7Pr_3(GeO_4)_5(VO_4)$				
10.0948(3)	7.2837(3)	642.80(4)	6.90	Настоящая работа

ратуры экстремумов на кривой ДТА практически совпадают с таковыми на кривой $c_p = f(T)$ этого соединения. Отметим, что на кривой нагревания $Pb_7Pr_3(GeO_4)_5(VO_4)$ имеются два эндотермических и один экзотермический эффект (рис. 4). При этом на кривой охлаждения образца обратные эффекты не наблюдаются (изменение массы образцов также не регистрируется). Ранее аналогичное поведение было отмечено для апатита $Pb_{4.8}Bi_{1.6}Na_{3.6}(PO_4)_6$, у которого на кривой ДТА при нагревании фиксируются два эндотермических эффекта – при 865 и 955 К, а при охлаждении наблюдается только один очень слабый эффект при 950 К [22]. В то же время изменение параметров элементарной ячейки (a и c) в зависимости от температуры происходит скачком (имеется разрыв) в области 838 К (при 865 и 955 К изменений нет – значения a и c с ростом температуры от 845 до 950 К закономерно увеличиваются по линейному закону).

Известно, что некоторые соединения семейства апатитов характеризуются наличием полиморфизма [3, 22–24], в частности свинецсодержащие [3, 22]. Исследование электропроводности апатитов $Pb_{8-x}Gd_xNa_2(VO_4)_6O_{x/2}$ [8] и $Pb_{8-x}Sm_xNa_2(VO_4)_6O_{x/2}$ [9] показало, что на зависимостях $\lg\sigma = f(1/T)$ имеется ряд изломов (в изученном интервале температур полученные данные не описываются одним уравнением). По-видимому, это может быть связано с полиморфными превращениями. В [24] замечено, что имеется тип полиморфизма, характеризующийся скачкообразным изменением некоторых физико-химических свойств, сопровождающимся тепловым эффектом, однако структура при этом не меняется. Можно предположить, что аналогичное поведение наблюдается и в нашем случае. Заметим, что имеется

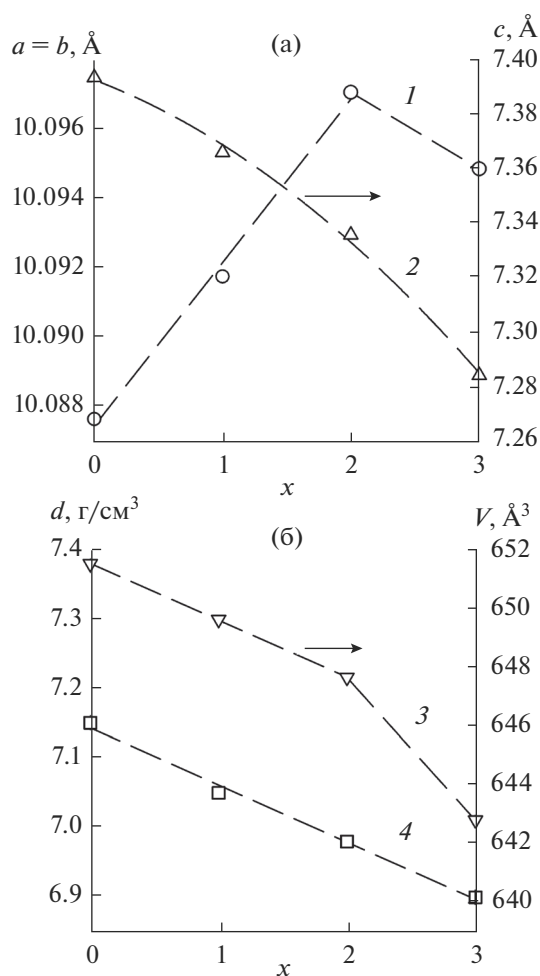


Рис. 2. Влияние состава апатитов $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_2+(VO_4)_{4-x}$ на параметры их элементарной ячейки и плотность: $a = b$ (1), c (2), V (3), d (4).

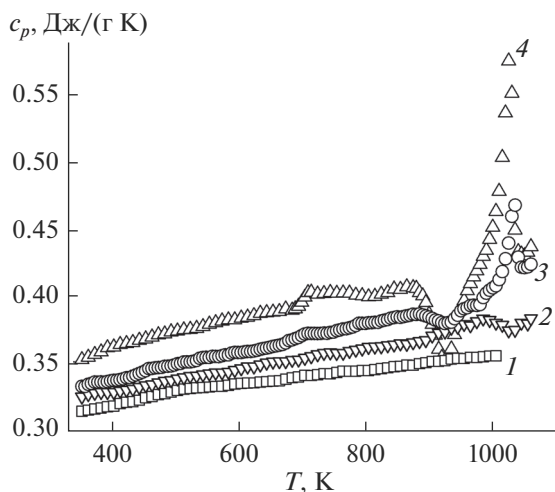


Рис. 3. Влияние температуры на удельную теплоемкость $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ с $x = 0$ (1), 1 (2), 2 (3), 3 (4) (значения c_p для $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$ смещены на $+0.02$ Дж/(г К) относительно $\text{Pb}_8\text{Pr}_2(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_2$).

еще один тип полиморфного превращения, когда координационное число и тип упаковки сохраняются, но меняется мотив расположения атомов одного из элементов [24]. В [22] показано, что при нагревании $\text{Pb}_{4.8}\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{3.6}(\text{PO}_4)_6$ наблюдаются два изменения, отнесенные к переходам порядок–беспорядок. При этом один был приписан переходу катионов с позиции М(2) в центр туннеля.

Учитывая сказанное выше, провели исследование апатита $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$ методом высокотемпературной рентгенографии при температурах 688, 870 и 1000 К. Линейный характер изменения параметров элементарной ячейки с ростом температуры свидетельствует об отсутствии фазовых переходов в данном апатите (рис. 5). Полученные данные могут быть описаны линейными уравнениями

$$a = (10.0650 \pm 0.0008) + (10.07 \pm 0.10) \times 10^{-5} T, \quad (1)$$

$$c = (7.2494 \pm 0.0074) + (11.83 \pm 0.97) \times 10^{-5} T, \quad (2)$$

$$V = (636.00 \pm 0.59) + (2.35 \pm 0.08) \times 10^{-2} T. \quad (3)$$

Таблица 2. Результаты элементного анализа $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 1, 3$): числитель – расчет, знаменатель – эксперимент

x	Pb	Pr	Ge	V	O
1	$\frac{22.5}{21.8 \pm 2.1}$	$\frac{2.5}{2.2 \pm 0.3}$	$\frac{7.5}{8.6 \pm 0.4}$	$\frac{7.5}{7.0 \pm 0.6}$	$\frac{60}{60.2 \pm 3.3}$
3	$\frac{17.5}{16.1 \pm 1.6}$	$\frac{7.5}{6.8 \pm 0.7}$	$\frac{12.5}{12.9 \pm 0.5}$	$\frac{2.5}{2.3 \pm 0.2}$	$\frac{60}{61.8 \pm 2.9}$

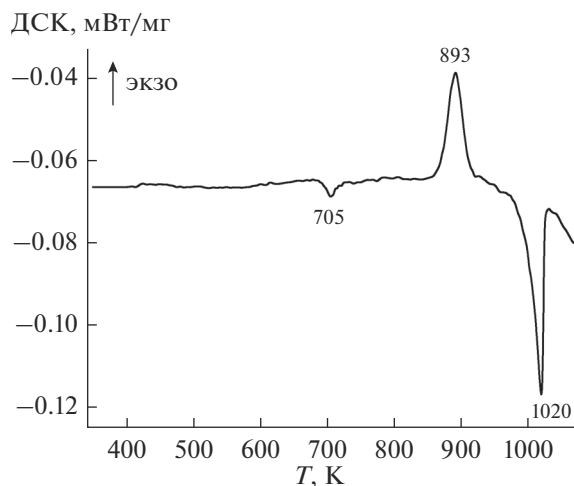


Рис. 4. Кривая ДТА $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$.

Коэффициенты корреляции для уравнений (1)–(3) равны соответственно 0.9999, 0.9934 и 0.9989. С использованием этих результатов определены коэффициенты термического расширения по соотношению [18]

$$\alpha_L = \frac{1}{L} (dL/dT), \quad (4)$$

где L – параметр или объем элементарной ячейки, Å или Å³. Установлено, что значения α_a , α_c и α_V равны соответственно 10.0×10^{-6} , 16.6×10^{-6} и $36.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Таким образом, $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$ характеризуется анизотропией теплового расширения в направлении, совпадающем с кристаллографической осью c : $\alpha_c > \alpha_a$. Отметим, что аналогичные результаты получены при изучении теплового расширения других соединений со структурой апатита [3]. Более подробно анизотропия теплового расширения твердых тел рассмотрена в монографии [25]. На основании предложенной в [26] классификации все апатиты по величинам коэффициентов термического расширения относятся к высокорасширяющимся соединениям [3].

Проведенное методом локального рентгеноспектрального анализа определение содержания химических элементов в $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_2+x(\text{VO}_4)_{4-x}$ для $x = 1, 3$ показало их равномерное распределение

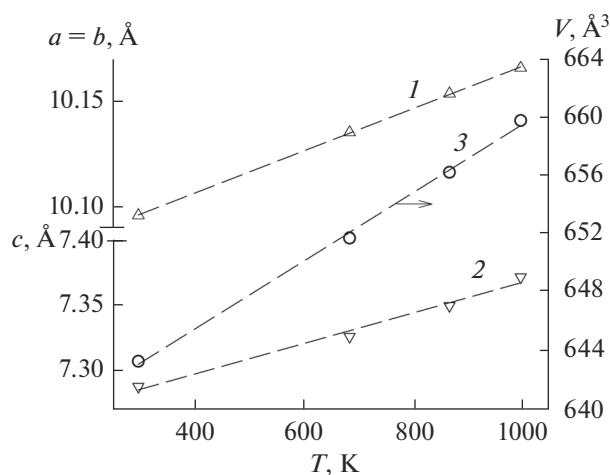


Рис. 5. Влияние температуры на параметры элементарной ячейки $Pb_7Pr_3(GeO_4)_5(VO_4)$: $a = b$ (1), c (2), V (3).

по поверхности исследованных образцов. Результаты элементного анализа (использовано по три разных образца, в каждом из них измерения проведены в пяти различных точках) свидетельствуют об удовлетворительном согласии экспериментальных и теоретических значений (табл. 2). Некоторое различие в этих данных может быть связано с неоднородностью рельефа поверхности поликристаллических образцов.

Для соединений $Pb_9Pr(GeO_4)_3(VO_4)_3$ (348–953 К), $Pb_8Pr_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ (348–868 К) и $Pb_7Pr_3(GeO_4)_5(VO_4)$ (348–873 К, без учета фазового перехода в интервале 678–798 К) молярные теплоемкости в зависимости от температуры могут быть описаны уравнением Майера–Келли, т.е.

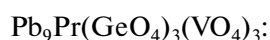


Таблица 3. Термодинамические свойства $Pb_{10-x}Pr_x(GeO_4)_{2+x}(VO_4)_{4-x}$

T, K	C_p Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(350 K)$, кДж/моль	$S^\circ(T) - S^\circ(350 K)$, Дж/(моль)	$-(\Delta G^\circ/T)^*$, Дж/(моль К)
$Pb_9Pr(GeO_4)_3(VO_4)_3$				
350	896.9	—	—	—
400	908.1	45.13	120.5	7.68
450	919.4	90.81	228.1	26.30
500	930.6	137.1	325.6	51.43
550	941.8	183.8	414.8	80.46
600	953.1	231.2	497.2	111.8
650	964.3	279.2	573.9	144.4
700	975.5	327.7	645.8	177.7
750	986.8	376.7	713.5	211.2
800	998.0	426.4	777.5	244.6
850	1009	476.5	838.4	277.8
900	1020	527.3	896.4	310.5
$Pb_8Pr_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$				
350	902.5	—	—	—
400	916.5	45.48	121.4	7.74
450	930.6	91.65	230.2	26.52
500	944.6	138.5	328.9	51.90
550	958.6	186.1	419.7	81.26
600	972.6	243.4	503.7	113.0
650	986.6	283.4	581.0	146.1
700	1000	333.1	655.7	179.9
750	1015	383.4	725.2	213.9
800	1028	434.5	791.1	248.0
850	1043	486.3	853.9	281.8
$Pb_7Pr_3(GeO_4)_5(VO_4)$				
350	889.4	—	—	—
400	910.6	45.02	120.2	7.65
450	928.2	91.00	228.5	26.27
500	943.4	137.8	327.1	51.50
550	957.0	185.3	417.7	80.72
600	969.7	233.5	501.5	112.3
650	981.6	282.9	579.6	145.3
800	1015	432.0	786.8	246.7
850	1025	483.0	848.6	280.3

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

$$C_p = (818.4 \pm 5.12) + (224.6 \pm 5.28) \times 10^{-3} T - (1.54 \pm 0.50) \times 10^5 T^{-2}, \quad (5)$$



$$C_p = (805.2 \pm 5.12) + (279.3 \pm 5.80) \times 10^{-3} T - (0.59 \pm 0.05) \times 10^5 T^{-2}, \quad (6)$$



$$C_p = (874.4 \pm 4.53) + (187.6 \pm 5.30) \times 10^{-3} T - (62.0 \pm 4.22) \times 10^5 T^{-2}. \quad (7)$$

Коэффициенты корреляции для уравнений (5)–(7) равны соответственно 0.9960, 0.9975 и 0.9989. С использованием значений C_p , полученных по уравнениям (5)–(7), рассчитаны термодинамические свойства соответствующих соединений со структурой апатита (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердофазным синтезом получены апатиты $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$). При помощи высокотемпературной рентгенографии установлен линейный характер зависимости параметров элементарной ячейки от температуры и рассчитаны коэффициенты линейного и объемного термического расширения $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 350–1050 К исследована теплоемкость синтезированных ванадатогерманатов свинца-празеодима. Установлено, что на кривых $c_p = f(T)$ образцов $\text{Pb}_{10-x}\text{Pr}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ при $x = 1, 2, 3$ имеются экстремумы. Для апатитов $\text{Pb}_9\text{Pr}(\text{GeO}_4)_3(\text{VO}_4)_3$, $\text{Pb}_8\text{Pr}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_7\text{Pr}_3(\text{GeO}_4)_5(\text{VO}_4)$ рассчитаны термодинамические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Каназав Т.* Неорганические фосфатные материалы. Киев: Наук. думка, 1998. 298 с.
2. *Журавлев В.Д., Великодный Ю.А.* Ванадатогерманаты свинца-лантана и стронция-лантана со структурой апатита и оксоapatита // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1626–1627.
3. *Черноруков Н.Г., Князев А.В., Буланов Е.Н.* Фазовые переходы и тепловое расширение некоторых соединений со структурой апатита // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 2. С. 215–220.
4. *Каржавин В.К.* Термодинамические величины химических элементов и соединений. Примеры их практического применения. Апатиты: Изд-во Кольск. научн. центра РАН, 2011. 160 с.
5. *Grossin D., Rollin-Martinet S., Estournis C. et al.* Biometric Apatite Sintered at very Low Temperature by Spark Plasma Sintering: Physic-Chemistry and Microstructure Aspects // Acta Biomater. 2010. V. 6. № 2. P. 577–585.
6. *Chakroun-Ouadhour E., Ternane R., Ben Hassen-Chelimi 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>
7. *Zhang J., Liang H., Yu R. et al.* Luminescence of Ce^{3+} - activated Chalcogenide Apatites $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}$ ($\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) // Mater. Chem. Phys. 2009. V. 114. № 1. P. 242–246.
8. *Игнатов А.В., Саванкова Т.М., Дидоренко Е.Г. и др.* Изоморфное замещение в системе $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Gd}_x\text{Na}_2(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ // Вестн. Дон. нац. ун-та. Сер. А. Естеств. науки. 2014. № 1. С. 152–154.
9. *Savankova T.M., Akselrud L.G., Ardanova L.I. et al.* Synthesis, Crystal Structure Refinement, and Electrical Conductivity of $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_2\text{Sm}_x(\text{VO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$ // J. Chem. 2014. P. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/263548>
10. *Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C. et al.* Nomenclature of the Apatite Supergroup Minerals // Eur. J. Mineral. 2010. V. 22. P. 163–179. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2010/0022-2022>
11. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Голубева Е.О. и др.* Теплоемкость апатитов $\text{Pb}_{10-x}\text{La}_x(\text{GeO}_4)_{2+x}(\text{VO}_4)_{4-x}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) в области 320–1000 К // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 2. С. 182–186. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19020027>
12. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Белоусова Н.В. и др.* Синтез и исследование высокотемпературной теплоемкости $\text{Pb}_8\text{La}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Pb}_8\text{Nd}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ со структурой апатита // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 177–180. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18020094>
13. *Денисова Л.Т., Каргин Ю.Ф., Чумилиная Л.Г. и др.* Синтез и теплоемкость Pr_2CuO_4 в области 364–1064 К // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 12. С. 1324–1327. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14120057>
14. *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>
15. *Денисов В.М., Денисова Л.Т., Иртого Л.А., Биронт В.С.* Теплофизические свойства монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // ФТТ. 2010. Т. 52. № 7. С. 1274–1277.
16. *Yano T., Nabeta Y., Watanabe A.* A New Crystal $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ for Acousto-optic Device Applications // Appl. Phys. Lett. 1971. V. 18. № 12. P. 570–571. <https://doi.org/10.1063/1.1653544>
17. *Иванов С.А., Заводник В.Е.* Особенности кристаллической структуры $\text{Pb}_5\text{GeV}_2\text{O}_{12}$ // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 824–828.
18. *Иванов А.* Уточнение кристаллической структуры $\text{Pb}_5(\text{GeO}_4)(\text{VO}_4)_2$ по профилю порошковых рентгенограмм // Журн. структур. химии. 1990. Т. 31. № 4. С. 80–84.
19. *Яблочкова Н.В.* Синтез и уточнение кристаллической структуры $\text{Pb}_8\text{Pr}_2(\text{GeO}_4)_4(\text{VO}_4)_2$ // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 7. С. 871–874. <https://doi.org/10.7868/S0044457X1307026X>

20. *Get'man E.I., Yablochkova N.V., Loboda S.N. et al.* Isomorphous Substitution of Europium for Strontium in the Structure of Synthetic Hydroxovanadate // *J. Solid State Chem.* 2008. V. 181. P. 2386–2392. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.003>
21. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высш. школа, 1984. 376 с.
22. *Hamdi B., Feki H.El., Salah A. B. et al.* Ionic Conductivity and Phase Transition in $\text{Pb}_{4.8}\text{Bi}_{1.6}\text{Na}_{3.6}(\text{PO}_4)_6$, a Apatite-type Compound // *Solid State Ionics.* 2006. V. 177. № 17–18. P. 1413–1420. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.06.031>
23. *Zhang F.X., Lang M., Zhang J.M. et al.* Phase Transition and Abnormal Compressibility of Lanthanide Silicate with the Apatite Structure // *Phys. Rev. B.* 2012. V. 85. P. 214116-1–214116-6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.214116>
24. *Азимов Ш.Ю., Исматов А.А., Федоров Н.Ф.* Апатиты и их редкоземельные аналоги. Ташкент: ФАН, 1990. 116 с.
25. *Новикова С.И.* Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974. 294 с.
26. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.