

УДК 548.32 : 549.753.11 : 546(817'33'663'664'665'667'668)

## ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ , ГДЕ $Ln = Tb, Dy, Ho, Tm$ И $Yb$

Е. И. Гетьман, Мухаммед А. Б. Абдуль Джабар, С. Н. Лобода, Б. В. Шульжук \*

Донецкий национальный университет имени Василя Стуса, г. Винница, Украина

Твердофазным методом синтезированы образцы состава  $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ , где  $Ln = Tb, Dy, Ho, Tm$  и  $Yb$  ( $0 \leq x \leq 2,0$ ). В полученных системах рентгенофазовым анализом, в том числе с использованием алгоритма Ритвельда, сканирующей электронной микроскопией и методом ИК-спектроскопии исследовано изоморфное замещение свинца на редкоземельные элементы (РЗЭ) иттриевой подгруппы по схеме:  $2 Pb^{2+} + \Box \rightarrow 2 Ln^{3+} + O^{2-}$ . Установлено, что однофазные образцы образуются в диапазоне от  $x = 0,00$  до  $x = 0,55$ . По изменению параметров элементарных ячеек от состава и методом «исчезающей фазы» установлены пределы замещения свинца на РЗЭ: с увеличением номера РЗЭ в ряду  $Tb - Yb$  пределы замещений ( $x_{max}$ ) закономерно уменьшаются от 0,55 до 0,12 при 800 °С ( $x_{max} = 0,53-0,55$  для  $Tb$ ,  $x_{max} = 0,45$  для  $Dy$ ,  $x_{max} = 0,38$  для  $Ho$ ,  $x_{max} = 0,16-0,18$  для  $Tm$  и  $x_{max} = 0,12$  для  $Yb$ ). Проведено уточнение кристаллической структуры и определен элементный состав отдельных образцов. Выявлено, что расстояния  $Pb(2)-O(1,2,3)$  и  $Pb(2)-O(2)$ , несмотря на малую степень замещения, уменьшаются, что свидетельствует о предпочтительном расположении ионов РЗЭ в позициях  $M(2)$  структуры апатита.

**Ключевые слова:** апатит, изоморфные замещения, редкоземельные элементы, кристаллическая структура.

### Введение

Внимание исследователей, работающих в области химического материаловедения и химии твердого тела, к проблеме изоморфных замещений обусловлено тем, что большинство современных неорганических материалов используются в виде не индивидуальных соединений, а твердых растворов. Вводя различные модифицирующие добавки и изменяя их количество можно влиять не только на такие характеристики структуры кристаллов, как размеры элементарных ячеек, межатомные расстояния, заселенность кристаллографических позиций, характер химической связи и др., но и на их свойства.

При выборе модифицирующих добавок необходимо иметь информацию о пределах изоморфных замещений модификатора в структуре основного компонента. Это связано с тем, что закономерное изменение свойств обычно происходит в области твердых растворов. Оптимальными свойствами могут быть как при очень малых содержаниях модификатора (в люминесцентных и лазерных материалах – до 1 % редкоземельного

элемента (РЗЭ)) [1], так и при существенно больших (в катализаторах) [2].

Соединения со структурой апатита состава  $M_{10}(ZO_4)_6X_2$  (где  $M = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}$ , РЗЭ и др.;  $Z = Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, V^{5+}, As^{5+}, S^{6+}, Cr^{6+}$  и др.;  $X = OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, O^{2-}$ ,  $\Box$  (вакансии) характеризуются наличием разнообразных свойств, вследствие чего не только интенсивно исследуются, но и могут быть использованы в практике в качестве биоактивных, люминесцентных и лазерных материалов, сенсоров, твердых электролитов, сорбентов, катализаторов [1–4].

С кристаллохимической точки зрения формулу апатита можно представить в виде  $[M(1)]_4[M(2)]_6(ZO_4)_6X_2$ . Позиция  $M(1)$  ( $4f$  положение) имеет окружение из девяти атомов кислорода, входящих в состав тетраэдров  $ZO_4$ . Позиция  $M(2)$  ( $6h$  положение) окружена шестью атомами кислорода, входящих в состав тетраэдров  $ZO_4$  и атомом  $X$  ( $2a$  положение), находящимся в канале структуры. Катионы, заселяющие позицию  $M(2)$ , формируют

\* E-mail: shulzhuk.b@donnu.edu.ua

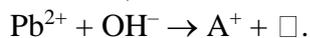
треугольники, центральная ось которых совпадает с осью *c*. Повторение этой структуры вдоль оси *c* обеспечивает образование каналов, в которых могут располагаться и перемещаться ионы X [5]. Такая структура позволяет проводить изоморфные замещения различными атомами по местам структурных единиц M, Z и X.

К настоящему времени изучены замещения щелочноземельных металлов на РЗЭ (Ln) в соединениях со структурой апатита состава  $M_{10}(ZO_4)_6(OH)_2$  по схеме  $M^{2+} + OH^- \rightarrow Ln^{3+} + O^{2-}$ . При такой схеме замещения ионы РЗЭ заселяют в основном позиции M(2), а ионы кислорода заполняют каналы [6–8].

Несмотря на то, что ионный радиус свинца близок по размерам к радиусам ионов щелочноземельных элементов, в литературе отсутствуют сведения о замещении свинца на РЗЭ по этой схеме в соединениях  $Pb_{10}(ZO_4)_6(OH)_2$ . Это, по нашему мнению, может быть связано с тем, что каналы их структуры заполнены ионами  $OH^-$ , а атомы свинца, расположенные в позиции M(2), имеют неподеленные стереохимически активные  $6s^2$ -электронные пары, направленные в центр гексагонального канала структуры, которые можно рассматривать как лиганды [9], препятствующие вхождению в каналы анионов кислорода.

Преимуществом апатитов свинца является существенно меньшая температура твердофазного синтеза и спекания (800 °C [10–11]) в сравнении с апатитами щелочноземельных элементов (1200–1450 °C [6]), что упрощает методику получения и способствует образованию мелкодисперсных зерен.

Впервые об апатитах свинца состава  $Pb_8A_2(ZO_4)_6 \square_2$  ( $A = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$ ;  $Z = P, V, As$ ), сообщалось в [11], где приведены условия их синтеза и параметры элементарных ячеек. Их можно представить производными от апатитов свинца  $Pb_{10}(ZO_4)_6(OH)_2$  путем замещения по схеме:



Позднее они многократно исследовались методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа [12–14], ИК, КР и ЯМР спектроскопии [15] и др. Наличие свободных от  $OH^-$  групп каналов обусловило катионную

проводимость  $Pb_8Na_2(ZO_4)_6 \square_2$  по натрию [16].

Уточнение кристаллической структуры соединений  $Pb_8A_2(ZO_4)_6 \square_2$  показало, что они имеют структуру апатита (пространственная группа  $P6_3/m$ ), положение M2 полностью заполнено ионами  $Pb^{2+}$ , в то время как положение M1 в равной степени заполнено ионами  $Pb^{2+}$  и  $A^+$ , гексагональные каналы свободны. Средние величины расстояний M1—O больше, чем M2—O примерно на 0,15 Å [15–17]. Можно было ожидать, что меньшие по размеру ионы натрия будут занимать места в M2. Однако межатомные расстояния катион-катион положения M1 (3,44 Å) меньше аналогичных величин положения M2 (4,32 Å). Поэтому меньшие по заряду ионы натрия, заселяют положение M1, уменьшают энергию электростатического отталкивания между катионами в этом положении [15]. Характер связи в координационном полиэдре M1 по большей степени ионный. Последнее следует из сравнения длин связей в  $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \square$  с суммой радиусов катионов и анионов. Среднее расстояние M1—O составляет 2,687 Å. Это практически равно сумме ионного радиуса  $O^{2-}$  и среднего арифметического значения ионных радиусов  $Na^+$  и  $Pb^{2+}$  (здесь и далее ионные радиусы приведены по [18]). В то же время в координационных полиэдрах M(2) связи Pb—O имеют преимущественно ковалентный характер [9], так как среднее расстояние M2—O (2,533 Å) меньше, чем сумма ионных радиусов  $O^{2-}$  (1,40 Å) и  $Pb^{2+}$  (1,19 Å). Последнее доказательство не бесспорно, поскольку в расчет суммы принимается и расстояние M2—O2 равное 2,225 Å, малая величина которого обусловлена тем, что позиция O(2) расположена в аксиальной плоскости пентагональной бипирамиды напротив неподеленной стереохимически активной пары электронов свинца, находящегося внутри этой бипирамиды. Поскольку взаимодействие стереохимически активной пары электронов свинца, расположенной также в аксиальной плоскости, с парой связи Pb—O(2), минимально, длина данной связи почти на 0,4 Å меньше. Если же не учитывать расстояние M(2)—O(2), то среднее расстояние M(2)—O составит 2,595 Å, что практически

равно сумме ионных радиусов  $O^{2-}$  (1,40 Å) и  $Pb^{2+}$  (1,19 Å).

Ранее сообщалось [19] об изоморфных замещениях в  $Pb_8Na_2(PO_4)_6\Box_2$  свинца на небольшие количества РЗЭ от Се до Ег с образованием  $Pb_{7,75}Ln_{0,25}Na_2(PO_4)_6O_{0,125}\Box_{1,875}$  и об изучении их электрофизических свойств, спектров возбуждения и испускания люминесценции, что может найти практическое применение.

Нами в [20–24], на примере систем  $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ , где Ln – РЗЭ главным образом цериевой подгруппы, показано, что в соединении  $Pb_8Na_2(PO_4)_6$ , замещение свинца на РЗЭ по схеме  $2 Pb^{2+} + \Box \rightarrow 2 Ln^{3+} + O^{2-}$  возможно и в более широком интервале составов, чем в [19], что обусловлено отсутствием в его структуре групп  $OH^-$ , препятствующих вхождению в каналы структуры апатита ионов  $O^{2-}$  вследствие их отталкивания.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения изоморфного замещения свинца на РЗЭ иттриевой подгруппы, главным образом на примере системы  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ .

### Экспериментальная часть

Для изучения изоморфного замещения синтезировались образцы состава  $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$  с  $x = 0; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8$  и  $2,0$ . В некоторых случаях использовались и промежуточные составы. Синтез образцов проводился методом твердофазных реакций. В качестве исходных реактивов использовали  $PbO$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$  и оксиды Tb, Dy, Ho, Tm и Yb (Sinbias). Поскольку при хранении многие из веществ поглощают воду и углекислый газ, перед использованием они были подвергнуты термической обработке для их удаления. Оксид свинца прокаливали при  $400^\circ C$  в течение 4 часов, карбонат натрия при  $500^\circ C$  в течение 3 часов, оксиды РЗЭ при  $1050^\circ C$  в течение 4 часов. После прокаливания вещества были помещены в сушильный шкаф с недавно прокалённым силикагелем, охлаждены до комнатной температуры и сразу же использованы для взвешивания.

Исходные вещества взвешивались в заданных количествах на аналитических весах с точностью до 0,2 мг и смешивались при перетирании в агатовой ступке в течение 20–30 минут. Смеси помещались в алундовые тигли и прокаливались при  $300^\circ C$  в течение 3 ч для удаления летучих веществ. Масса навесок составляла 1 г.

Выбор условий синтеза проводился путем многостадийного прокаливания смесей в интервале температур  $400\text{--}800^\circ C$  с промежуточным перетиранием спека через каждые  $100^\circ C$ . Контроль над протеканием взаимодействия проводился методом рентгенофазового анализа после прокаливания при каждой температуре. В результате были выбраны следующие условия твердофазного синтеза: конечная температура синтеза –  $800^\circ C$ , время прокаливания при этой температуре определялось постоянством фазового состава и составляло в случае Tb – 247, Dy – 204, Ho – 208, Tm – 247 и Yb – 250 ч.

Рентгенофазовый анализ проводился на модернизированных дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-3 с электронным управлением. Применялось  $CuK_\alpha$  излучение. Скорость вращения счетчика при обзорной съемке для установления фазового состава образцов составляла 2 градуса в минуту. Идентификация рентгенограмм, полученных образцов проводилась с использованием программы Match и базы данных PDF-2 (ICCD). Уточнение параметров элементарных ячеек проводили методом наименьших квадратов по 16 однозначно индицируемым линиям рентгенограмм, снятых при скорости вращения счетчика 1 градус в минуту. В качестве эталона использовался Si. Для уточнения кристаллической структуры методом Ритвельда использовался массив данных, полученный из порошковых рентгенограмм, снятых в интервале углов от  $2\theta = 15\text{--}140^\circ$ . Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно  $0,05^\circ$  и 3 секунды. Уточнение проводилось с использованием программы FULLPROF.2k (версия 3.40) [25] с графическим интерфейсом WinPLOTR [26]. В качестве начальных данных для уточнения

кристаллической структуры использовали координаты соответствующих атомов в структуре гидроксипатита кальция, которые представлены в работе [27].

Инфракрасные спектры регистрировали на спектрофотометре Perkin-Elmer Spectrum BX с преобразованием Фурье в интервале 400–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы предварительно прокаливались при 600 °С до удаления адсорбированной воды, измельчились, и прессовались в таблетки вместе с КВг в соотношении 1:600. Давление прессования составляло 900 кПа.

Методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JSM-6490LV (JEOL, Япония) с применением энергодисперсионного спектрометра INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments, Англия) проводился безэталонный элементный анализ, и оценивалось распределение элементов по их поверхности.

Рентгенограммы прокаленных образцов системы  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$  приведены на рис. 1.

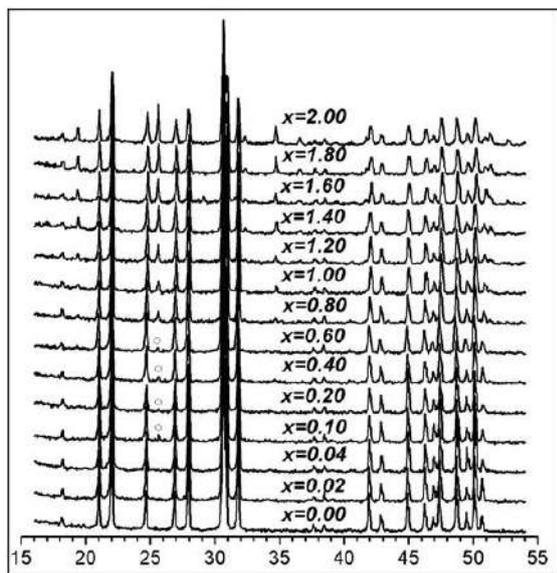


Рис. 1. Рентгенограммы образцов системы  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$

Из рисунка видно, что в области составов до  $x = 0,04$  на рентгенограммах присутствуют только рефлексы фазы со структурой апатита. В образцах состава  $x = 0,1-0,6$  на рентгенограммах помимо рефлексов структуры апатита, обнаруживается еще рефлекс, интенсивность которого составляет около 3–5 % в

сравнении с максимальной интенсивностью рефлекса структуры апатита. Так как его интенсивность практически не зависит от величины  $x$ , можно предположить, что это либо сверхструктурный рефлекс, либо рефлекс компонента, не входящего изоморфно в структуру. В области составов  $x = 0,6-2,0$  на рентгенограммах присутствуют также рефлексы структуры фосфата тербия  $TbPO_4$ , интенсивность которых с увеличением значения  $x$  возрастает.

Замещение катионом  $Tb^{3+}$ , который имеет меньший кристаллический ионный радиус (1,063 Å), чем  $Pb^{2+}$  (1,33 Å) [18] приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки в области гомогенности (рис. 2). Предел замещения составляет  $x = 0,55$ , где  $x$  количество тербия в  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ .

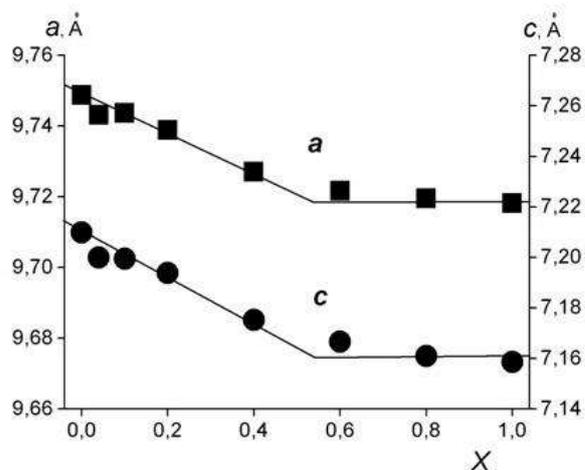
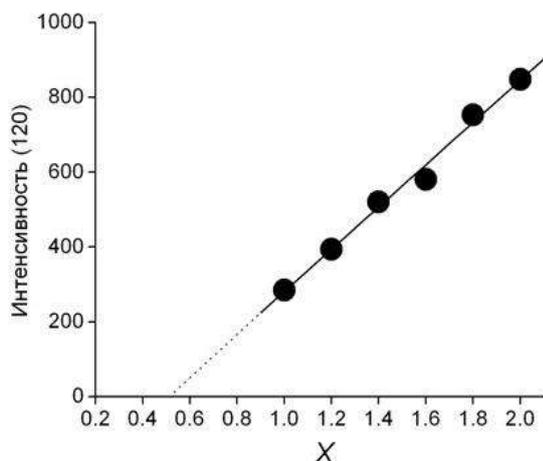


Рис. 2. Зависимость параметров элементарных ячеек структуры апатита в системе  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$  от состава ( $x$ )

Уточнение области растворимости в системе  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$  проводилось также методом «исчезающей фазы». Для этого был построен график зависимости интенсивности пика (120) фазы  $TbPO_4$  от состава, который представлен на рис. 3. Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает величину  $x = 0,53$ .

Аналогичным образом были определены пределы замещений и для некоторых других систем с РЗЭ иттриевой подгруппы, которые составили  $x = 0,45$  (Dy);  $x = 0,38$  (Ho);  $x = 0,16-0,18$  (Tm);  $x = 0,12$  (Yb).



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности отражения (120)  $TbPO_4$  в системе  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{x/2}$  от состава ( $x$ )

Результаты уточнения кристаллической структуры для составов  $Pb_8Na_2(PO_4)_6 \square_2$  и  $Pb_{7,96}Tb_{0,04}Na_2(PO_4)_6 \square_{0,98}O_{0,02}$  представлены в табл. 1–2. Полученные результаты показывают, что ионы  $Na^+$  остаются в позиции 1, а  $Tb^{3+}$  практически равномерно распределяются между позициями Pb(1) и Pb(2) структуры апатита, хотя их величины и близки к ошибке эксперимента.

**Таблица 1.** Заселенность для позиций Pb(1) и Pb(2) в структуре  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{x/2}$

Позиции атомов	$x = 0$	$x = 0,04$
Pb(1) (4f-положение)	2,034	1,981
Na(1) (4f-положение)	1,966	2,000
Tb(1) (4f-положение)	–	0,019
Pb(2) (6h-положение)	5,966	5,979
Tb(2) (6h-положение)	–	0,021
Na(2) (6h-положение)	0,034	–

Расстояния Pb(2)—O(1,2,3) и Pb(2)—O(2), несмотря на столь малую степень замещения, уменьшаются, Pb(1)—O(1,2,3) и Pb(2)—Pb(2) в пределах ошибки эксперимента постоянны (табл. 2). Аналогичное изменение расстояний Pb(2)—O(1,2,3) характерно и для систем с участием Dy, Ho и Tm, что свидетельствует о предпочтительном заполнении ионами РЗЭ позиции М(2) структуры апатита. В случае Yb они находятся в пределах ошибки измерений (0,01 Å).

Выборочный элементный анализ был проведен на содержание P, Pb, Tb и Na для составов с  $x = 0$  и  $x = 0,1$ , результаты которого представлены в табл. 3.

**Таблица 2.** Некоторые средние межатомные расстояния (Å) в структуре  $Pb_{8-x}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{2-x/2}O_{x/2}$

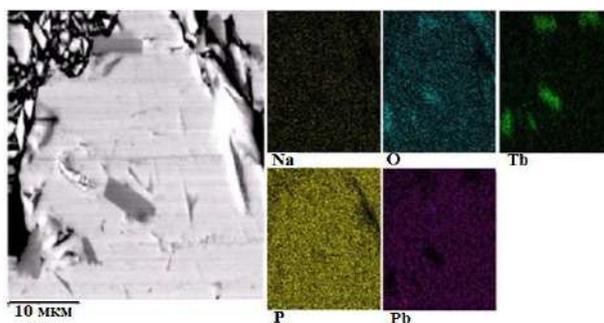
Средние межатомные расстояния	$x = 0$	$x = 0,04$
Pb(1)—O(1,2,3)	2,628(6)	2,629(7)
Pb(2)—O(1,2,3)	2,509(9)	2,456(9)
Pb(2)—(OH),O(4)	–	2,510(4)
Pb(2)—Pb(2)	4,344(6)	4,348(5)
Pb(2)—O(2)	2,25(3)	2,14(3)

Из таблицы видно, что возгонка оксида свинца при синтезе либо отсутствует, либо практически не влияет на химический состав образцов.

**Таблица 3.** Результаты элементного анализа  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ , масс. %

$x$	P		Pb		Tb		Na	
	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
0	8,18	8,86	72,80	74,84	–	–	2,02	1,51
0,1	8,00	8,35	70,64	70,71	0,69	0,60	1,98	1,48

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 4), элементы практически равномерно распределены по поверхности частицы, что свидетельствует об образовании однородного образца. Имеющаяся неравномерность связана с его рельефом.



**Рис. 4.** Микрофотография и распределение элементов по поверхности образца состава  $x = 0,1$  системы  $Pb_{8-x}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{2-x/2}O_{x/2}$

Фрагменты ИК-спектров некоторых образцов системы  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6 \square_{2-x/2}O_{x/2}$  представлены на рис. 5. На ИК-спектрах присутствуют полосы фундаментальных колебаний фосфат-анионов,  $\nu_1$  (445  $cm^{-1}$ );  $\nu_2$  (987, 1051);  $\nu_3$  (539, 580). При возрастании величины  $x$  в пределах 0–0,04 их количество остается постоянным, лишь происходит некоторое увеличение волновых чисел на 3–9  $cm^{-1}$ , что может свидетельствовать о вхождении в

структуру ионов тербия. Имеются также широкие полосы, обусловленные колебаниями в молекулах воды, в области 3500 и 1600  $\text{см}^{-1}$ .

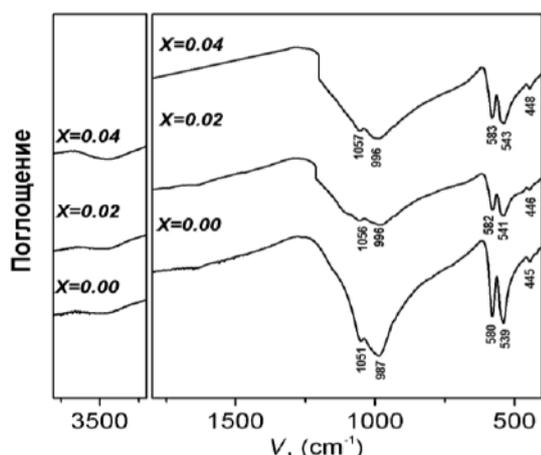


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров образцов системы  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Tb}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\square_{(2-x/2)}\text{O}_{(x/2)}$  в области 400–1900 и 3200–3800  $\text{см}^{-1}$

Сопоставление пределов замещения ионов свинца на ионы РЗЭ иттриевой и цериевой подгруппы [20–24] показало, что с увеличением номера РЗЭ в ряду La–Yb пределы замещений ( $x$ ) уменьшаются, от 1,4 до 0,12. Можно было ожидать, что это обусловлено только уменьшением радиусов ионов РЗЭ и, следовательно, увеличением различий в размерах замещающихся структурных единиц (размерного параметра). Однако нуждается в объяснении существенное уменьшение величин  $x$  (от 1,1 до 0,5), которое происходит при переходе от Gd до Tb. Оно превышает уменьшение в ряду La – Ce – Pr – Nd – Pm – Sm – Eu – Gd, величина которого составляет всего 0,3. По нашему мнению, это обусловлено, с одной стороны, особенностями структуры апатита  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\square_2$ , а с другой – строением электронной оболочки атома тербия (и других РЗЭ иттриевой подгруппы), имеющего в отличие от РЗЭ цериевой подгруппы неподеленные  $4f$  электронные пары. В этом соединении гексагональные каналы на самом деле не вакантны, а к ним примыкают стереохимически активные неподеленные  $6s^2$ -электронные пары свинца, направленные в их центры, которые можно рассматривать как лиганды [9], препятствующие вхождению в каналы, как катионов, так и анионов. При замещении по схеме  $2\text{Pb}^{2+} + \square \rightarrow 2\text{Ln}^{3+} + \text{O}^{2-}$

в каналы помещаются также анионы кислорода, а места свинца занимают катионы РЗЭ с направленными в центры каналов стереохимическими активными неподеленными  $4f$  электронными парами, что также препятствует диффузии ионов по этим каналам. Этим обусловлено не только существенное уменьшение пределов замещения по сравнению с РЗЭ цериевой подгруппы, но и увеличение времени для достижения равновесия при синтезе твердых растворов с участием РЗЭ иттриевой подгруппы (до 250 ч) по сравнению с РЗЭ цериевой подгруппы (50–116 ч) [20–24].

### Выводы

Методом твердофазных реакций синтезированы твердые растворы систем  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Ln}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\square_{(2-x/2)}\text{O}_{(x/2)}$ , где Ln = Tb, Dy, Ho, Tm и Yb при температуре 800 °C и времени прокалывания до 250 ч. Установлено, что пределы замещений ( $x$ ) в указанных системах закономерно уменьшаются с увеличением номера РЗЭ и составляют 0,53–0,55 (Tb), 0,45 (Dy), 0,38 (Ho), 0,16–0,18 (Tm) и 0,12 (Yb) соответственно. Существенно меньшие области замещений в системах с РЗЭ иттриевой подгруппы, в сравнении с цериевой, объясняются влиянием не только размерного фактора, но и наличием стереохимически активных неподеленных  $4f$  пар у атомов элементов иттриевой подгруппы.

В большинстве случаев, кроме системы с Yb, межатомные расстояния  $\text{Pb}(2)\text{—O}(1,2,3)$  и  $\text{Pb}(2)\text{—O}(2)$  уменьшаются, что свидетельствует о предпочтительном расположении ионов РЗЭ в позициях M(2).

### Список литературы

1. Luminescence of  $\text{Ce}^{3+}$ -activated chalcogenide apatites  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}$  (Y = S, Se) / Zhang J., Liang H., Yu R., et al. *Mater. Chem. Phys.* 2009. Vol. 114, N 1. P. 242–246. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.045
2. Conventional and microwave-assisted multicomponent reaction of alkyne, halide and sodium azide catalyzed by copper apatite as heterogeneous base and catalyst in water / Kale S., Kahandal S., Disale S., et al. *Curr. Chem. Lett.* 2012. Vol. 1. P. 69–80. DOI: 10.5267/j.ccl.2012.3.002
3. Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: physico-chemistry and mi-

- crostructure aspects / Grossin D., Rollin-Martinet S., Estournès C., et al. *Acta Biomater.* 2010. Vol. 6, N 2. P. 577–585. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.08.021
4. Yoshioka H., Nojiri Y., Tanase S. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. *Solid State Ionics.* 2008. Vol. 179, N 38. P. 2165–2169. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.07.022
5. Брег У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М.: Мир, 1967. 390 с.
6. Serret A., Cabanas M. V., Vallet-Regi M. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III)-created anionic vacancies. *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, N 12. P. 3836–3841. DOI:10.1021/cm001117p
7. Fleet M. E., Liu X., Pan Y. Site preference of rare earth elements in hydroxyapatite  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ . *J. Solid State Chem.* 2000. Vol. 149, N 2. P. 391–398. DOI: 10.1006/jssc.1999.8563
8. Isomorphous Substitutions of Rare Earth Elements for Calcium in Synthetic Hydroxyapatites / Ardanova L. I., Get'man E. I., Loboda S. N. et al. *Inorg. Chem.* 2010. Vol. 49, N 22. P. 10687–10693. DOI: 10.1021/ic1015127
9. The crystal structure of lacunar apatite  $\text{NaPb}_4(\text{PO}_4)_3$  / Koumri M., Oishi S., Sato S., et al. *Mater. Res. Bull.* 2000. Vol. 35. P. 503–513. DOI: 10.1016/S0025-5408(00)00254-3
10. Lattice parameters and cation distribution of solid solutions of calcium and lead hydroxyapatite / Verbeeck R., Lassuyt C., Heijligers H., et al. *Calcif. Tissue Int.* 1981. Vol. 33, N 1. P. 243–247. DOI:10.1007/BF02409444
11. Merker L., Wondratschek H. Neue Verbindungen mit apatitartiger Struktur II. Die Gruppe der Alkali-Blei-Verbindungen. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 1957. Vol. 109, N 1-6. P. 110–114. DOI:10.1524/zkri.1957.109.1-6.110
12. The silver lead apatite  $\text{Pb}_8\text{Ag}_2(\text{PO}_4)_6$ : hydrothermal preparation / Ternane R., Ferid M., Krib-Arighuib N., et al. *J. Alloys Compd.* 2000. Vol. 308, N 1-2. P. 83–86. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)00882-3
13. Engel G. Infrarotspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen von Bleihydroxylapatit, Bleioxyapatit und Bleialkaliapatiten. *J. Solid State Chem.* 1973. Vol. 6, N 2. P. 286–292. DOI:10.1016/0022-4596(73)90192-8
14. Mayer I., Cohen S., Matalon J. R. Solid Solution of  $\text{Pb}_8\text{M}_2(\text{XO}_4)_6$  Lead Alkali Apatites. *J. Solid State Chem.* 1981. Vol. 36, N 3. P. 271–274. DOI: 10.1016/0022-4596(81)90437-0
15. Toumi M., Mhiri T. Crystal structure and spectroscopic studies of  $\text{Na}_2\text{Pb}_8(\text{PO}_4)_6$ . *J. Ceramic Soc. Japan.* 2008. Vol. 116, N 1356. P. 904–908. DOI: 10.2109/jcersj.116.904
16. Synthesis, characterization and electrical properties of a lead sodium vanadate apatite / Chakroun-Ouahour E., Ternane R., Hassen-Chehimi D. B., et al. *Mater. Res. Bull.* 2008. Vol. 43, N 8-9. P. 2451–2456. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.07.030
17. Etude Structurale D'Orthovanadates D'Alcalins et de Plomb Cristallisant avec la Structure Apatite Lacunaire / Azrou M., El Ammari L., Le Fur Y., et al. *J. Solid State Chem.* 1998. Vol. 141, N 2. P. 373–377. DOI: 10.1006/jssc.1998.7949
18. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A.* 1976. Vol. 32, N 5. P. 751–767. DOI:10.1107/S0567739476001551
19. Brixner L. H., Bierstedt P. E. Optical and electronic properties of some new rare earth-doped sodium apatites. *J. Solid State Chem.* 1975. Vol. 13, N 1-2. P. 24–31. DOI: 10.1016/0022-4596(75)90077-8
20. Изучение кристаллической структуры соединения состава  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Na}_x\text{La}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(x/2)}$  / Гетьман Е. И., Игнатов А. В., Лобода С. Н., и др. *Вісник Донецького національного університету, Сер. А: Природничі науки.* 2009. № 2. С. 217–219.
21. Твердые растворы в системе  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Pr}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$  / Игнатов А. В., Гетьман Е. И., Лобода С. Н., и др. *Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія.* 2011. № 17. С. 71–76.
22. Study the crystal structure of the composition  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Eu}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$  / Getman E. I., Ignatov A. V., Abdul Jabar M. A. B., et al. *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия».* 2011. Т. 24, № 63. С. 48–56.
23. Твердые растворы в системе  $\text{Pb}_{(8-x)}\text{Nd}_x\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{(2-x/2)}$  / Гетьман Е. И., Игнатов А. В., Лобода С. Н., и др. *Укр. хим. журн.* 2011. Т. 77, № 9–10. С. 30–34.
24. Isomorphous Substitution of Rare-Earth Elements in Lacunary Apatite  $\text{Pb}_8\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$  / Get'man E. I., Loboda S. N., Ignatov A. V., et al. *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, N 5. P. 2165–2173. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02571
25. Rodríguez-Carvajal J. Program FullProf.2k, Version 2.20. 2002. Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.
26. Roisnel T. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7).* 2000. Vol. 378–381. P. 118–123. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.378-381.118
27. Wilson R. M., Elliot J. C., Dowker S. E. P. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites. *Amer. Mineral.* 1999. Vol. 84. P. 1406–1414. DOI: 10.2138/am-1999-0919

Рукопис надійшов до редакції 16.02.2017

УДК 548.32 : 549.753.11 : 546(817'33'663'664'665'667'668)

**Ізоморфні заміщення у системі  $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ , де Ln = Tb, Dy, Ho, Tm і Yb**

Є. І. Гетьман, Мухаммед А. Б. Абдуль Джабар, С. М. Лобода, Б. В. Шульжук

Сполуки зі структурою апатиту складу  $M_{10}(ZO_4)_6X_2$  (де  $M = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}$ , РЗЕ тощо;  $Z = Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, V^{5+}, As^{5+}, S^{6+}, Cr^{6+}$  тощо;  $X = OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, O^{2-}$ ,  $\Box$  (вакансії) характеризуються наявністю різноманітних властивостей, унаслідок чого не тільки інтенсивно досліджуються, проте й можуть бути використані у практиці в якості біоактивних, люмінесцентних і лазерних матеріалів, сенсорів, твердих електролітів, сорбентів, каталізаторів. Із кристалохімічної точки зору формулу апатиту можна подати у вигляді  $[M(1)]_4[M(2)]_6(ZO_4)_6X_2$ . Позиція М(1) (4f положення) має оточення з дев'яти атомів Оксигену, які входять до складу тетраєдрів  $ZO_4$ . Позиція М(2) (6h положення) оточена шістьма атомами Оксигену, які входять до складу тетраєдрів  $ZO_4$  і атомом Х (2a положення), що знаходиться в каналі структури. Катіони, які заселяють позицію М(2), формують трикутники, центральна вісь яких співпадає з віссю с. Повторення цієї структури вздовж вісі с забезпечує утворення каналів, у яких можуть розташовуватися й переміщуватися іони Х. Така структура дозволяє проводити ізоморфні заміщення різними атомами за місцями структурних одиниць М, Z та Х. У представленій роботі приведено результати дослідження ізоморфного заміщення Плюмбума на РЗЕ ітрієвої підгрупи, головним чином на прикладі системи  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ .

Твердофазним методом синтезовано зразки складу  $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ , де Ln = Tb, Dy, Ho, Tm і Yb ( $0 \leq x \leq 2,0$ ). В отриманих системах рентгенофазовим аналізом, в тому числі з використанням алгоритму Рітвельда, скануючою електронною мікроскопією та методом ІЧ-спектроскопії досліджено ізоморфне заміщення Плюмбуму на рідкісноземельні елементи (РЗЕ) ітрієвої підгрупи за схемою:  $2 Pb^{2+} + \Box \rightarrow 2 Ln^{3+} + O^{2-}$ . Встановлено, що однофазні зразки утворюються в діапазоні від  $x = 0,00$  до  $x = 0,55$ . За зміною параметрів елементарної комірки від складу і методом «фази, що зникає» встановлено межі заміщення Плюмбуму на РЗЕ: зі збільшенням номера РЗЕ в ряду Tb – Yb межі заміщень ( $x_{max}$ ) закономірно зменшуються від 0,55 до 0,12 за 800 °С ( $x_{max} = 0,53-0,55$  для Tb,  $x_{max} = 0,45$  для Dy,  $x_{max} = 0,38$  для Ho,  $x_{max} = 0,16-0,18$  для Tm та  $x_{max} = 0,12$  для Yb). Проведено уточнення кристалічної структури та визначено елементний склад окремих зразків. Виявлено, що відстані Pb(2)—O(1,2,3) та Pb(2)—O(2), незважаючи на малу ступінь заміщення, зменшуються, що свідчить про заселеність іонами РЗЕ переважно позиції М(2) структури апатиту.

**Ключові слова:** апатит, ізоморфні заміщення, рідкісноземельні елементи, кристалічна структура.

**Isomorphous substitutions in the system  $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ , where Ln = Tb, Dy, Ho, Tm, and Yb**

E. I. Get'man, Mohammed A. B. Abdul Jabbar, S. N. Loboda, B. V. Shulzhuk

Vasyl' Stus Donetsk National University, Faculty of Chemistry, Vinnytsia, Ukraine

Compounds with apatite structure having the composition  $M_{10}(ZO_4)_6X_2$  (where  $M = Na^+, K^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Y^{3+}, La^{3+}, REE$  etc.;  $Z = Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}, V^{5+}, As^{5+}, S^{6+}, Cr^{6+}$  etc.;  $X = OH^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, O^{2-}$ ,  $\Box$  (vacancies) are characterized by various properties. As a result, they are intensively studied and may be used as bioactive, luminescent and laser materials, sensors, solid electrolytes, sorbents, catalysts. In crystal chemistry the apatite formula can be represented as  $[M(1)]_4[M(2)]_6(ZO_4)_6X_2$ . M(1) (4f position) is surrounded by nine oxygen atoms, which are the part of  $ZO_4$  tetrahedra. M(2) (6h position) is surrounded by six oxygen atoms being the part of  $ZO_4$  tetrahedra and X atom (position 2a) located in the structure channel. Cations in the position M(2) form triangles, their central axis coinciding with axis c. Repeating of this structure along axis c enables the formation of channels, in which X ions can be located and move. Such structure allows to make isomorphous substitution by different atoms in structural units M, Z, and X. The present study represents the results of isomorphous substitution of lead by REE of yttrium subgroup, which was mainly realized in the system  $Pb_{(8-x)}Tb_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$ .

Substitution of rare-earth elements (REEs, Ln: Tb, Dy, Ho, Tm, and Yb) for lead in the lacunary apatite  $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) in accordance to scheme  $2 Pb^{2+} + \Box \rightarrow 2 Ln^{3+} + O^{2-}$  has been studied by X-ray powder diffraction (including the Rietveld refinement), scanning electron microscopy and FT-IR spectroscopy. Single phase solid solutions  $Pb_{(8-x)}Ln_xNa_2(PO_4)_6\Box_{(2-x/2)}O_{(x/2)}$  are formed in the range from  $x = 0.00$  to  $x = 0.55$ . By changing the parameters of elementary cells from the composition and the phase-vanishing method the solubility limits  $x_{max}$  of REE decreases with an REE atomic number increasing from 0.55 till 0.12 at 800 °С ( $x_{max} = 0.53-0.55$  for Tb,  $x_{max} = 0.45$  for Dy,  $x_{max} = 0.38$  for Ho,  $x_{max} = 0.16-0.18$  for Tm, and  $x_{max} = 0.12$  for Yb) were established. Refinements of X-ray diffraction patterns by the Rietveld method show that substitution lead to Pb(2)—O(1,2,3) and Pb(2)—O(2) atomic distances decreases. This study shows that REE atoms substitute for Pb preferentially at the Pb(2) sites of the apatite structure.

**Keywords:** apatite, isomorphous substitution, rare-earth elements, crystal structure.

**References:**

- Zhang, J.; Liang, H.; Yu, R.; Yuan, H.; Su, Q. Luminescence of Ce<sup>3+</sup>-activated chalcogenide apatites  $Ca_{10}(PO_4)_6Y$  (Y = S, Se). *Materials Chemistry and Physics*. **2009**, 114 (1), 242–246 DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.09.045.
- Kale, S.; Kahandal, S.; Disale, S.; Jayaram, R. Conventional and microwave-assisted multicomponent reaction of alkyne, halide and sodium azide catalyzed by copper apatite as heterogeneous base and catalyst in water. *Current Chemistry Letters*. **2012**, 1 (2), 69–80 DOI: 10.5267/j.ccl.2012.3.002.

3. Grossin, D.; Rollin-Martinet, S.; Estournès, C.; Rossignol, F.; Champion, E.; Combes, C.; Rey, C.; Geoffroy, C.; Drouet, C. Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects. *Acta Biomaterialia*. **2010**, *6* (2), 577–585 DOI: 10.1016/j.actbio.2009.08.021.
4. Yoshioka, H.; Nojiri, Y.; Tanase, S. Ionic conductivity and fuel cell properties of apatite-type lanthanum silicates doped with Mg and containing excess oxide ions. *Solid State Ionics*. **2008**, *179* (38), 2165–2169 DOI: 10.1016/j.ssi.2008.07.022.
5. Brehh, U. L.; Klarinbull, H. F. *Kristallicheskaya struktura mineralov* [The Crystal Structure of Minerals]; Moscow: Mir, 1967. (in Russian)
6. Serret, A.; Cabanas, M. V.; Vallet-Regi, M. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III)-created anionic vacancies. *Chemistry of Materials*. **2000**, *12* (12), 3836–3841 DOI: 10.1021/cm001117p.
7. Fleet, M. E.; Liu, X.; Pan, Y. Site preference of rare earth elements in hydroxyapatite [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>]. *Journal of Solid State Chemistry*. **2000**, *149* (2), 391–398 DOI: 10.1006/jssc.1999.8563.
8. Ardanova, L. I.; Get'man, E. I.; Loboda, S. N.; Prisedsky, V. V.; Tkachenko, T. V.; Marchenko, V. I.; Antonovich, V. P.; Chivireva, N. A.; Chebishev, K. A.; Lyashenko, A. S. Isomorphous Substitutions of Rare Earth Elements for Calcium in Synthetic Hydroxyapatites. *Inorganic Chemistry*. **2010**, *49* (22), 10687–10693 DOI: 10.1021/ic1015127.
9. Koumri, M. E.; Oishi, S.; Sato, S.; Ammari, L. E.; Elouadi, B. The crystal structure of the lacunar apatite NaPb<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. *Materials Research Bulletin*. **2000**, *35* (4), 503–513 DOI: 10.1016/s0025-5408(00)00254-3.
10. Verbeeck, R. M. H.; Lassuyt, C. J.; Heijligers, H. J. M.; Driessens, F. C. M.; Vrolijk, J. W. G. A. Lattice parameters and cation distribution of solid solutions of calcium and lead hydroxyapatite. *Calcified Tissue International*. **1981**, *33* (1), 243–247 DOI: 10.1007/bf02409444.
11. Merker, L.; Wondratschek, H. Neue Verbindungen mit apatitartiger Struktur II. Die Gruppe der Alkali-Blei-Verbindungen. *Zeitschrift für Kristallographie*. **1957**, *109* (1-6), 110–114 DOI: 10.1524/zkri.1957.109.1-6.110. (In German)
12. Ternane, R.; Ferid, M.; Kbir-Arighuib, N.; Trabelsi-Ayedi, M. The silver lead apatite Pb<sub>8</sub>Ag<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>: hydrothermal preparation. *Journal of Alloys and Compounds*. **2000**, *308* (1-2) DOI: 10.1016/S0925-8388(00)00882-3.
13. Engel, G. Infrarotspektroskopische und röntgenographische Untersuchungen von Bleihydroxylapatit, Bleioxyapatit und Bleialkaliapatiten. *Journal of Solid State Chemistry*. **1973**, *6* (2), 286–292 DOI: 10.1016/0022-4596(73)90192-8. (In German)
14. Mayer, I.; Cohen, S.; Matalon, J. R. Solid solutions of Pb<sub>8</sub>M<sub>2</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> lead alkali apatites. *Journal of Solid State Chemistry*. **1980**, *35* (2), 293–294 DOI: 10.1016/0022-4596(80)90517-4.
15. Toumi, M.; Mhiri, T. Crystal structure and spectroscopic studies of Na<sub>2</sub>Pb<sub>8</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. **2008**, *116* (1356), 904–908 DOI: 10.2109/jcersj2.116.904.
16. Chakroun-Ouadhour, E.; Ternane, R.; Hassen-Chehimi, D. B.; Trabelsi-Ayadi, M. Synthesis, characterization and electrical properties of a lead sodium vanadate apatite. *Materials Research Bulletin*. **2008**, *43* (8-9), 2451–2456 DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.07.030.
17. Azrou, M.; Ammari, L. E.; Fur, Y. L.; Elouadi, B. Etude Structurale D'Orthovanadates D'Alcalins et de Plomb Cristallisant avec la Structure Apatite Lacunaire. *Journal of Solid State Chemistry*. **1998**, *141* (2), 373–377 DOI: 10.1006/jssc.1998.7949. (In French)
18. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. **1976**, *32* (5), 751–767 DOI: 10.1107/s0567739476001551.
19. Brixner, L. H.; Bierstedt, P. E. Optical and electronic properties of some new rare earth-doped sodium apatites. *Journal of Solid State Chemistry*. **1975**, *13* (1-2), 24–31 DOI: 10.1016/0022-4596(75)90077-8.
20. Get'man, E. I.; Ignatov, A. V.; Loboda, S. N.; Abdul Jabar, M. A. B.; Zhigailo, A. O.; Glukhova, A. S. Izuchenie kristallicheskoj struktury soedineniia sostava Pb<sub>(8-x)</sub>Na<sub>2</sub>La<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>(x/2)</sub> [Study the crystal structure of the composition Pb<sub>(8-x)</sub>Na<sub>2</sub>La<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>(x/2)</sub>]. *The Bulletin of DonNU. Series A: Natural Sciences / Visnyk Donetskoho natsionalnoho universytetu, Seriya A: Pryrodnychi nauky*. **2009**, No. 2, 217–219. (In Russian)
21. Ignatov, A. V.; Get'man, E. I.; Loboda, S. N.; Abdul Jabar, M. A. B.; Yablochkova N. V. Tverdye rastvory v sisteme Pb<sub>8-x</sub>Pr<sub>x</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>□<sub>(2-x/2)</sub>O<sub>(x/2)</sub> [Solid solutions in the system Pb<sub>(8-x)</sub>Pr<sub>x</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>□<sub>(2-x/2)</sub>O<sub>(x/2)</sub>]. *The Bulletin of DonNTU. The Chemical Series / Naukovi Praci DonNTU. Seriya: Khimiya i khimichna tehnologiya*. **2011**, *17*, 71–76. (In Russian)
22. Get'man, E. I.; Ignatov, A. V.; Abdul Jabar, M. A. B.; Loboda, S. N. Study the crystal structure of the composition Pb<sub>8-x</sub>Eu<sub>x</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>□<sub>(2-x/2)</sub>O<sub>(x/2)</sub>. *The Bulletin of the Taurida National V.I. Vernadsky University. Series "Biology, chemistry" / Uchenye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V.I. Vernadskogo. Serija "Biologija, himija"*. **2011**, *24* (63), 48–56. (In Russian)
23. Get'man, E. I.; Ignatov, A. V.; Loboda, S. N.; Abdul Jabar, M. A. B.; Pasechnik, L. V.; Zhigailo, A. O. Tverdye rastvory v sisteme Pb<sub>(8-x)</sub>Nd<sub>x</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>□<sub>(2-x/2)</sub>O<sub>(x/2)</sub> [Solid solutions in Pb<sub>(8-x)</sub>Nd<sub>x</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>□<sub>(2-x/2)</sub>O<sub>(x/2)</sub> system]. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*. **2011**, *77* (9-10), 30–34. (In Russian)
24. Get'Man, E. I.; Loboda, S. N.; Ignatov, A. V.; Prisedsky, V. V.; Abdul Jabar, M. A. B.; Ardanova, L. I. Isomorphous Substitution of Rare-Earth Elements in Lacunary Apatite Pb<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>. *Inorganic Chemistry*. **2016**, *55* (5), 2165–2173 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b02571.

25. Rodríguez-Carvajal, J. Program FullProf.2k, Version 2.20. **2002**. Laboratoire Léon Brillouin (CEA–CNRS), France.

26. Roisnel, T.; Rodríguez-Carvajal, J. WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis. *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*. **2001**, 378-381, 118–123 DOI: 10.4028/www.scientific.net/msf.378-381.118.

27. Wilson, R. M.; Elliott, J. C.; Dowker, S. E. P. Rietveld refinement of the crystallographic structure of human dental enamel apatites. *American Mineralogist*. **1999**, 84 (9), 1406–1414 DOI: 10.2138/am-1999-0919.