

11,12

Особенности фазообразования LaVO_3 при твердофазном синтезе из аморфного прекурсорного состояния

© И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова

Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 3 декабря 2012 г.
В окончательной редакции 22 января 2013 г.)

Рентгеновскими дифракционными методами изучены особенности фазообразования чистого бората лантана при твердофазном синтезе из аморфного прекурсорного состояния и из гомогенизированной смеси микропорошков исходных оксидов. Показано, что фазовые последовательности LaVO_3 , полученные в обоих случаях, существенно отличаются друг от друга. Выяснена роль взаимного легирования Y, Sc и La на последовательности фаз $\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{VO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{VO}_3$, $\text{Y}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{VO}_3$ и $\text{Sc}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{VO}_3$ при синтезе из аморфного прекурсорного состояния.

Работа выполнена в рамках плана НИР ИФТТ РАН по теме „Физическое материаловедение“.

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется сложным редкоземельным оксидам и фторидам ввиду их прикладного значения [1–2]. Так, перовскиты, гранаты, молибдаты и бораты редкоземельных элементов обладают эффективными сцинтилляционными свойствами при легировании их атомами других редкоземельных элементов. При этом оказалось, что в ряде случаев керамики из наногранул сложных оксидов обладают параметрами, сравнимыми с уровнем монокристаллических сцинтилляторов [3,4]. Кроме того, обнаружено, что структурные состояния сложных оксидов, полученных в нанокристаллическом состоянии при твердофазном синтезе из аморфных прекурсоров, часто отличаются от известных фазовых последовательностей для монокристаллического состояния [5–10]. В частности для ряда соединений, синтезированных из аморфного прекурсорного состояния, мы наблюдали циклическую последовательность фаз. Например, для кристаллов $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ была известна низкотемпературная α -фаза, которая при 800°C обратимо переходит в высокотемпературную β -фазу. Однако в процессе отжига аморфного прекурсора мы получили циклическую последовательность фаз, а именно: β -фаза \rightarrow α -фаза \leftrightarrow β -фаза. Аналогичная ситуация наблюдалась нами и для бората лантана LaVO_3 . Вместо равновесной последовательности фаз: высокотемпературная фаза фатерита \rightarrow фаза кальцита \leftrightarrow высокотемпературная фаза фатерита при синтезе из аморфных прекурсоров мы получили циклическую последовательность высокотемпературная фаза фатерита \rightarrow фаза кальцита \leftrightarrow высокотемпературная фаза фатерита [5]. Однако здесь следует отметить, что и при синтезе бората лантана из гомогенизированной шихты исходных микропорошков Левин [11–14] наблюдал появление на ранних этапах кристаллизации метастабильной фазы фатерита, которая при повышении температуры отжига переходила в равновесную фазу кальцита.

Имея в виду отмеченные выше особенности фазообразования $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ и LaVO_3 из аморфных прекурсоров, а также появление низкотемпературной метастабильной фазы фатерита бората лантана при синтезе из микропорошков исходных реагентов, представляло интерес провести аналогичные исследования, выясняющие роль аморфного состояния прекурсоров для осуществления циклических перестроек структуры. Для этой цели в настоящей работе был выбран борат лантана (LaVO_3). Как и отмеченные выше соединения, он имеет два фазовых состояния — низкотемпературную орторомбическую фазу (фаза арагонита) (*Пр. гр. Pmcn*, (62), $a = 5.104 \text{ \AA}$, $b = 8.252 \text{ \AA}$, $c = 5.872 \text{ \AA}$, $Z = 4$) и высокотемпературную моноклинную фазу (*Пр. гр. P2₁/m*, (11), $a = 6.348 \text{ \AA}$, $b = 5.084 \text{ \AA}$, $c = 4.186 \text{ \AA}$, $\beta = 107.83^\circ$, $Z = 2$), [15], в которую переходит при 1488°C .

Для решения поставленной нами задачи были проведены исследования фазообразования бората лантана как при синтезе из аморфного прекурсорного состояния, так и из гомогенизированной смеси микропорошков исходных оксидов без легирования другими редкоземельными атомами. Была также выяснена роль взаимного легирования Y, Sc и La на последовательности фаз $\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{VO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{VO}_3$, $\text{Y}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{VO}_3$ и $\text{Sc}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{VO}_3$ при отжиге аморфных прекурсоров. Важность изучения влияния легирования на фазовые состояния LaVO_3 обусловлена прежде всего ролью легирующих атомов РЗМ в эффективности сцинтилляционных свойств ортоборатов редких земель. Выбор пятипроцентной концентрации легирующих атомов, с одной стороны, был обусловлен нижним пределом регистрации концентрации возможных самостоятельных фаз от легирующих атомов методами рентгеновской дифрактометрии, а с другой стороны, тем, что при получении сцинтилляторов легирование осуществляется обычно в области $5 \div 7 \text{ at\%}$.

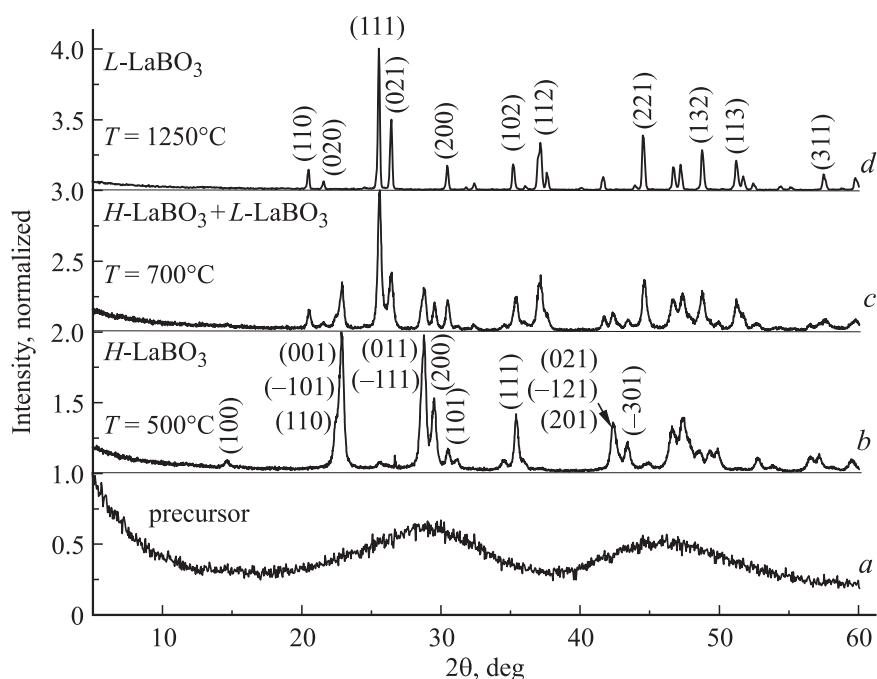


Рис. 1. Дифрактограммы образующихся структурных состояний при синтезе LaBO_3 из аморфного прекурсорного состояния. *a* — исходное прекурсорное состояние при комнатной температуре; *b* — после отжига прекурсора при $T = 400^\circ\text{C}$ (2 h) + 450°C (2 h) + 500°C (2 h); *c* — после последующих отжигов при 600°C (2 h) + 650°C (2 h) + 700°C (2 h); *d* — после последующих отжигов при 800°C (2 h) + 900°C (2 h) + 1000°C (2 h) и 1250°C (2 h).

2. Методы и объекты исследования

Получение аморфного прекурсорного состояния перечисленных составов проводилось методом обменного взаимодействия нитратов РЗМ с борной кислотой в водной среде. Для синтеза использовали реактивы квалификации ХЧ. Водный раствор нитрата РЗЭ получали либо его растворением в минимальном количестве воды, либо растворением соответствующего количества оксида РЗЭ в 40%-азотной кислоте при кипячении. Далее смешивали водный раствор нитрата РЗЭ с водным раствором эквимольного количества борной кислоты и при перемешивании добавляли водный раствор аммиака до достижения щелочной реакции среды ($\text{pH} = 9.5\text{--}10$) и продолжали перемешивание до образования хлопьев белого осадка. Полученный аморфный порошок отделяли либо на плотном стеклянном фильтре, либо центрифугированием, промывали несколько раз водой, сушили на воздухе при $50\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 20 h и уплотнившуюся компактную массу растирали в агатовой ступке.

Твердофазный синтез кристаллических фаз LaBO_3 проводился на воздухе в лабораторной печи SNOL-6.7/1300, снабженной программируемым задатчиком маршрута нагрева и охлаждения образцов. Изучение структурного состояния синтезированных образцов проводилось с помощью рентгеновской дифрактометрии. Для этих целей использовались рентгеновский дифрактометр D500 (Siemens) с выходным графитовым монохроматором, позволяющим выделить $\text{Cu-K}_{\alpha_{1,2}}$ -

излучение. Использовалась схема съемки по методу Брэгга–Брентано [16]. Химический состав полученных соединений определялся с помощью рентгеноспектрального анализатора SUPRA 50VP.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны дифрактограмма исходного прекурсорного состояния LaBO_3 и дифрактограммы кристаллических фаз, образующихся после отжига прекурсора при повышенных температурах.¹ Первые этапы кристаллизации были зафиксированы уже при 450°C появлением на фоне широких галообразных рефлексов достаточно узких кристаллических отражений. Полное превращение в кристаллическую модификацию завершалось при $T = 500^\circ\text{C}$ появлением неравновесной орторомбической модификации арагонита, а высокотемпературной моноклинной модификации (см. спектр *b* на рис. 1). Последующий отжиг при температурах 550 , 600 , 650°C приводил к тому, что интенсивность отражений высокотемпературной фазы стала уменьшаться и уже при $T = 600^\circ\text{C}$ стали появляться отражения равновесной модификации арагонита. На рис. 1, *c* показан дифракционный спектр двухфазного состояния

¹ На рис. 1–5, 7–9 приведены нормированные спектры на пиковую интенсивность самого сильного рефлекса. Для предотвращения наложения спектров каждый последующий по температуре спектр на рисунках сдвинут вдоль ординаты на некоторую постоянную величину (на 1.0 на рис. 1–3 и рис. 8, 9, на 0.5 на рис. 3, 4, на 0.1 на рис. 7).

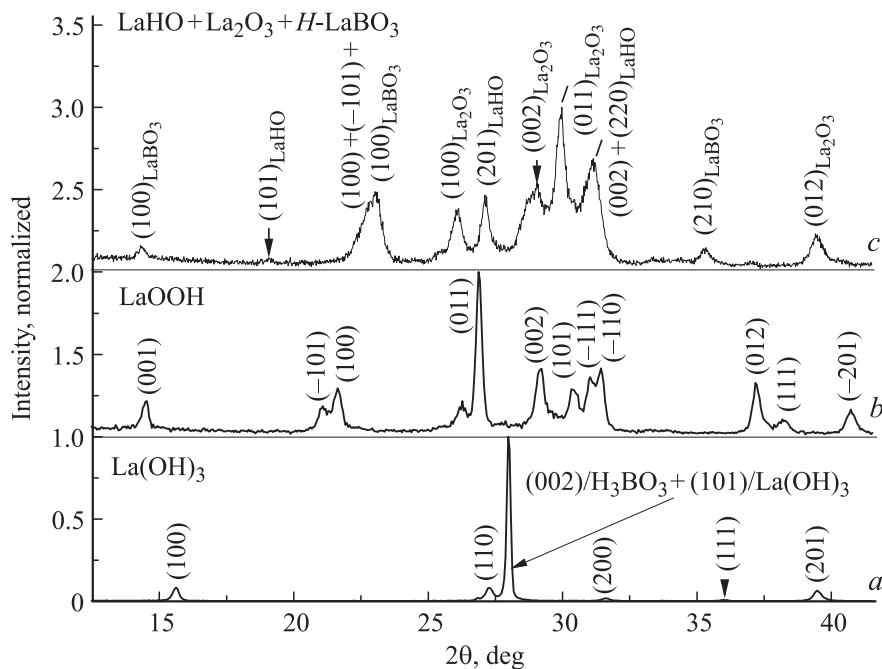


Рис. 2. Дифрактограммы образующихся структурных состояний при синтезе LaVO_3 из микропорошков $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 . *a* — исходное состояние смеси порошков; *b* — после отжига шихты при $T = 400^\circ\text{C}$ (2h); *c* — после последующих отжигов при 500°C (2h) + 550°C (2h).

при $T = 700^\circ\text{C}$, содержащий отражения и высокотемпературной моноклинной модификации и равновесной модификации арагонита. Полный переход в фазу арагонита заканчивался при температуре отжига 800°C . Фаза арагонита сохранялась до максимально возможной в эксперименте температуры отжига, равной 1250°C (см. рис. 1, *d*). К сожалению аппаратное ограничение температуры отжига температурой в 1300°C не позволяло авторам наблюдать повторный переход в моноклинную высокотемпературную фазу, которая согласно литературным данным осуществляется при $T = 1488^\circ\text{C}$ [17]. Таким образом, аналогично борату лютетия и молибдату европия, синтезированных из аморфного состояния, для бората лантана, синтезированного из аморфного прекурсорного состояния, вместо известной для микрокристаллического порошка последовательности „орторомбическая фаза арагонита \leftrightarrow высокотемпературная моноклинная фаза“ осуществляются циклическая последовательность превращений: „высокотемпературная моноклинная фаза \rightarrow орторомбическая фаза арагонита \leftrightarrow высокотемпературная моноклинная фаза“. Объяснение такой последовательности фаз, как и ранее, мы связываем с повышенной поверхностной энергией образующихся нанокристаллитов и соответствующим повышением химического потенциала системы, приводящего к образованию высокотемпературной фазы.

Синтез LaVO_3 из гомогенизированной смеси микропорошков был проведен для двух разных наборов исходных оксидов. Первый набор включал микропорошки $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 , а второй — микропорошки

La_2O_3 и H_3BO_3 . При этом концентрация бора в обоих составах превышала атомную концентрацию лантана на $\sim 10\%$. Такое превышение бора не влияет на фазовые последовательности боратов [11], в то же время позволяет поддерживать стехиометрию синтезируемого соединения при повышенных температурах отжига, при которых бор улетает в атмосферу. Микропорошок La_2O_3 получали отжигом $\text{La}(\text{OH})_3$ при 1100°C в течение 2h. Размер кристаллитов превышал 100 nm, что определялось по разрешению $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ -дублета уже на малых углах дифракции и методом растровой электронной микроскопии.

Рассмотрим последовательно результаты синтеза из микропорошков первого и второго наборов. Анализ результатов синтеза первого набора для простоты понимания разделим на две части. Первая часть — это набор дифракционных спектров трансформации шихты до появления кристаллической фазы бората лантана. Вторая часть — это набор дифрактограмм, отображающих трансформацию структуры бората лантана и сопутствующих фаз при повышении температуры отжига. На рис. 2 показаны дифрактограммы структурного состояния исходной шихты $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 (спектр *a*) и структурного состояния после отжига шихты при $T = 400^\circ\text{C}$ (спектр *b*). Анализ дифрактограммы на рис. 2, *b* показывает, что при этой температуре отжига H_3BO_3 разложился до простого оксида бора B_2O_3 , который в свою очередь расплавился, а $\text{La}(\text{OH})_3$ трансформировался в гидроксид оксида лантана LaOOH . Первые признаки образования бората лантана были за-

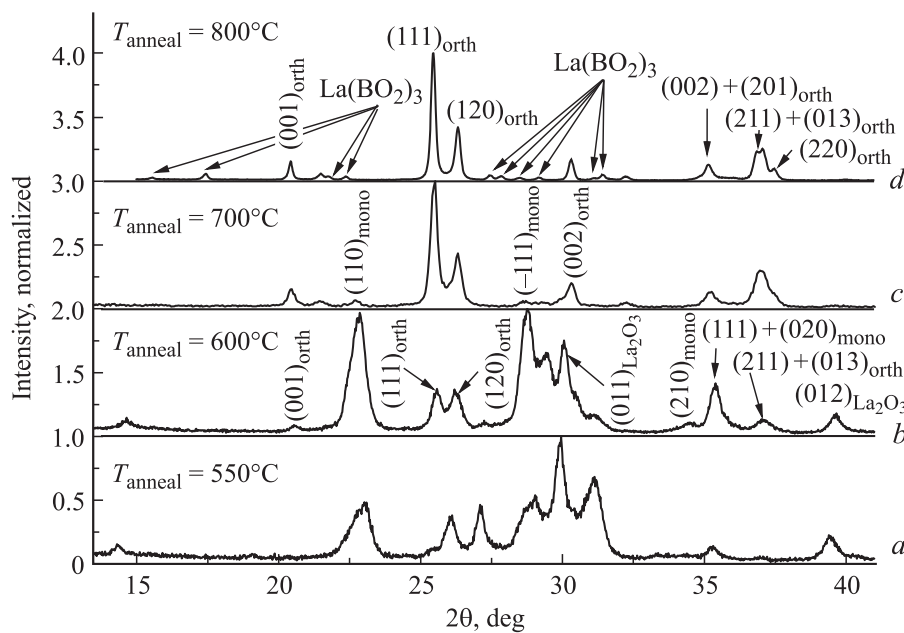


Рис. 3. Диффрактограммы образующихся структурных состояний при синтезе LaBO_3 из микропорошков $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 . *a* — повтор дифракционного спектра (*c*) на рис. 2; *b* — после дополнительного отжига образца при $T = 600^\circ\text{C}$ (2 h); *c* — после последующих отжига при 650°C (2 h) и 700°C (2 h); *d* — после последующего отжига при 750°C (2 h) и 800°C (2 h).

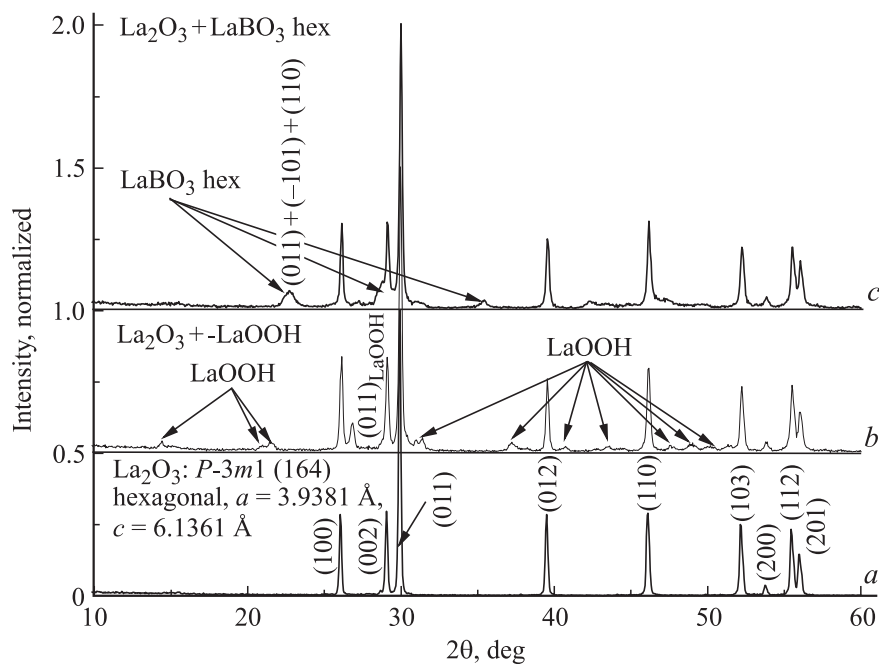


Рис. 4. Диффрактограммы образующихся структурных состояний при синтезе LaBO_3 из микропорошков La_2O_3 и H_3BO_3 . *a* — дифракционный спектр чистого микродисперсного образца La_2O_3 , полученного длительным отжигом порошка LaOOH при $T = 1110^\circ\text{C}$; *b* — после отжига смеси микропорошков образца La_2O_3 и H_3BO_3 при $T = 450^\circ\text{C}$ (2 h); *c* — после последующих отжига при 500 , 550 и 600°C (по 2 h).

фиксированы при температуре отжига, равной 500°C , в виде набора слабых отражений (100), (-101) и (110) высокотемпературной моноклинной модификации на фоне интенсивных матричных отражений от LaOOH . При повышении температуры отжига до 550°C отражения

от LaOOH фактически исчезли и появились слабые отражения LaOH и отражения простого оксида лантана La_2O_3 . Интенсивность отражений высокотемпературной модификации бората лантана при этом значительно выросла (см. рис. 2, спектр *c*).

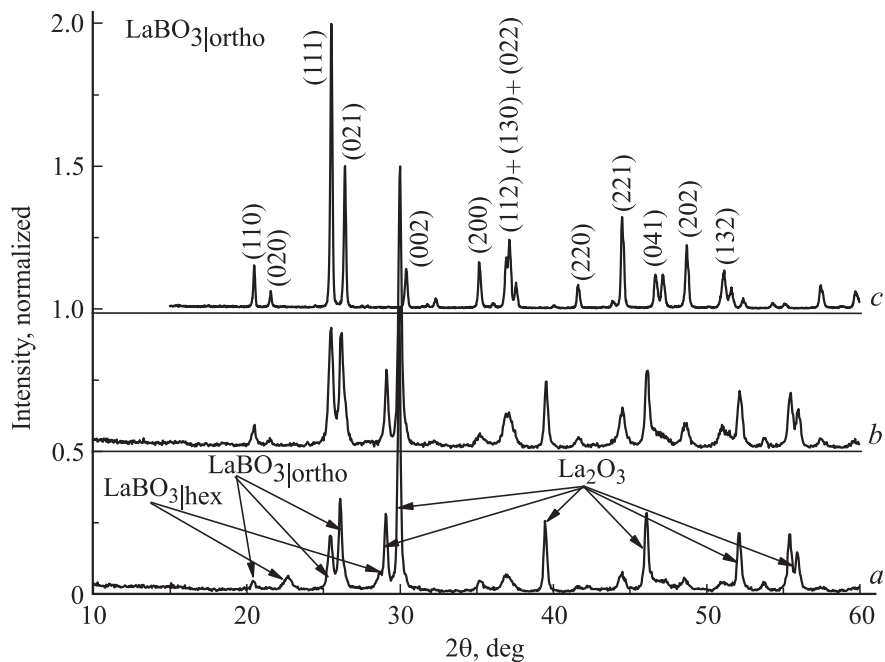


Рис. 5. Дифрактограммы образующихся структурных состояний при синтезе LaBO_3 из микропорошков La_2O_3 и H_3BO_3 . *a* — после дополнительного отжига образца при $T = 650^\circ\text{C}$ (2 h); *b* — после последующего отжига при 700°C (2 h); *c* — после последующих отжигов при 750, 800, 850 и 900°C (по 2 h).

Повышение температуры отжига до 600°C привело практически к полному исчезновению отражений от LaNO_3 , значительному росту отражений от высокотемпературной фазы бората лантана, а также появлению отражений от равновесной для этой температуры орторомбической фазы арагонита (см. рис. 3, *b*).

В процессе отжига при 650 и 700°C интенсивность отражений высокотемпературной фазы LaBO_3 и простого оксида La_2O_3 падала, а интенсивность отражений арагонита росла (см. рис. 3, *c*). Начиная с температуры отжига 750°C на дифрактограммах уже не наблюдалось отражений от высокотемпературной фазы бората лантана и простого оксида, а на фоне отражений от фазы арагонита стали появляться отражения от фазы $\text{La}(\text{BO}_2)_3$. Такое состояние образца сохранялось и при последующих температурах отжига вплоть до максимально возможной в эксперименте температуры, равной 1250°C .

На рис. 4 показаны дифрактограммы структурных состояний при синтезе бората лантана из смеси микропорошков La_2O_3 и H_3BO_3 . Спектр *a* отображает структурное состояние чистого микродисперсного образца La_2O_3 , полученного отжигом порошка $\text{La}(\text{OH})_3$ при $T = 1100^\circ\text{C}$. Отжиг смеси микропорошков La_2O_3 и H_3BO_3 при $T = 450^\circ\text{C}$ привел к тому, что наряду с исходным составом чистого оксида лантана образовалась небольшая часть LaOON (см. спектр *b* на рис. 4). Последующий отжиг при 500, 550 и 600°C (по 2 h) привел к тому, что LaOON разложился, и на его основе образовалась высокотемпературная моноклиническая

модификация LaBO_3 (см. спектр *c* на рис. 4). Однако в отличие от синтеза бората лантана из аморфных прекурсоров дальнейшее повышение температуры отжига не привело к росту концентрации моноклинической модификации, а наоборот — уже при температуре отжига, равной 650°C , доля моноклинической модификации стала падать и одновременно стала образовываться равновесная орторомбическая модификация бората лантана (арагонит) при сохранении значительной доли чистого оксида лантана La_2O_3 (см. спектр *a* на рис. 5). Повышение температуры отжига всего на 50°C (до 700°C) привело к полному исчезновению неравновесной моноклинической модификации и „перекачке“ ее в равновесный арагонит (см. спектр *b* на рис. 5) при сохранении основной доли исходного оксида La_2O_3 . Дальнейшее повышение температуры отжига привело к последующему росту арагонита, уменьшению доли исходного оксида лантана, а при достижении температуры отжига, равной 900°C , к полному его исчезновению (см. спектр *c* на рис. 5). Состояние арагонита сохранялось вплоть до максимально возможной в эксперименте температуры отжига, равной 1250°C .

Сравнивая структурные модификации, полученные в синтезах бората лантана из набора микропорошков $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 , а также из La_2O_3 и H_3BO_3 можно сделать следующее заключение. Образование высокотемпературной моноклинической модификации бората лантана при твердофазном синтезе из микропорошков исходных компонентов определяется степенью разложения исходных компонентов до аморфного состояния, внутри

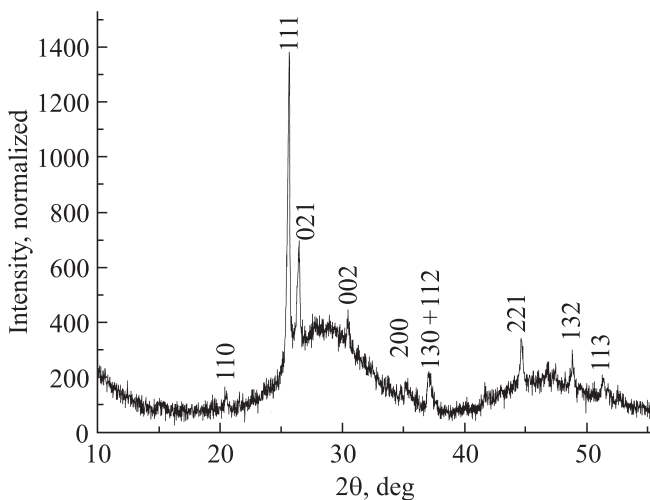


Рис. 6. Дифрактограмма фазы арагонита LaBO_3 в свинцово-боратном тяжелом стекле $0.69\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$.

которого впоследствии и зарождается борат лантана. В случае набора микропорошков $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 для образования LaBO_3 необходимо разложение обоих компонентов. В случае набора микропорошков La_2O_3 и H_3BO_3 для образования LaBO_3 необходимо разложение только H_3BO_3 . Это позволяет предположить, что образование ортобората лантана из смеси порошков La_2O_3 и H_3BO_3 осуществляется за счет разложения H_3BO_3 до аморфного состояния и последующей диффузии бора в решетку оксида. Подтверждением такому заключению может служить совпадение положений нескольких базисных плоскостей в структурах чистого оксида R_2O_3 и структурах RBO_3 .

Так, например, параметр решетки $d(100) = 3.5135 \text{ \AA}$ гексагональной фазы La_2O_3 (см. карточку № 00-083-1355 в базе данных PDF-2) почти совпадает межплоскостным расстоянием $d(111) = 3.5042 \text{ \AA}$ орторомбической фазы LaBO_3 (см. карточку № 00-076-1389 в базе данных PDF-2), $d(102) = 2.372 \text{ \AA}$ La_2O_3 близко к $d(022) = 2.399 \text{ \AA}$ LaBO_3 и т.д.

Дополнительным подтверждением предположения о важной роли аморфного состояния на образование высокотемпературной фазы бората лантана служат и результаты синтеза LaBO_3 в расплаве набора оксидов $10\% \text{La}_2\text{O}_3 \cdot 0.69\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ при температуре $500\text{--}600^\circ\text{C}$. При понижении температуры расплава до комнатной он затвердевает с образованием свинцово-боратного стекла, в котором и выделяются кристаллиты бората лантана (см. рис. 6). В этом случае исходный микропорошок La_2O_3 сохраняется в микрокристаллическом состоянии и атомы бора в расплаве диффундируют непосредственно в кристаллиты оксида лантана, сразу образуя равновесную орторомбическую фазу ортобората лантана.

Остановимся теперь на роли взаимного легирования Y, Sc и La на последовательности фаз $\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{BO}_3$,

$\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{BO}_3$, $\text{Y}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{BO}_3$ и $\text{Sc}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{BO}_3$ при отжиге аморфных прекурсоров. Добавки 5 at% Sc и Y в состав синтезируемого ортобората лантана существенно не отразились на структурных трансформациях при синтезе из аморфного прекурсорного состояния. Единственным заметным отличием было то, что при той же последовательности отжигов, что и для чистого LaBO_3 , положение и полуширина рефлексов заметно изменились. На рис. 7 в качестве примера показана форма отражения (132) для всех трех составов LaBO_3 , $\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{BO}_3$, $\text{La}_{0.95}\text{Sc}_{0.05}\text{BO}_3$. Хорошо видно, что добавки скандия привели к повышению параметров решетки, а добавки иттрия — к уменьшению. При этом полуширина рефлекса при легировании больше, чем для чистого состава LaBO_3 . Это означает, что, во-первых,

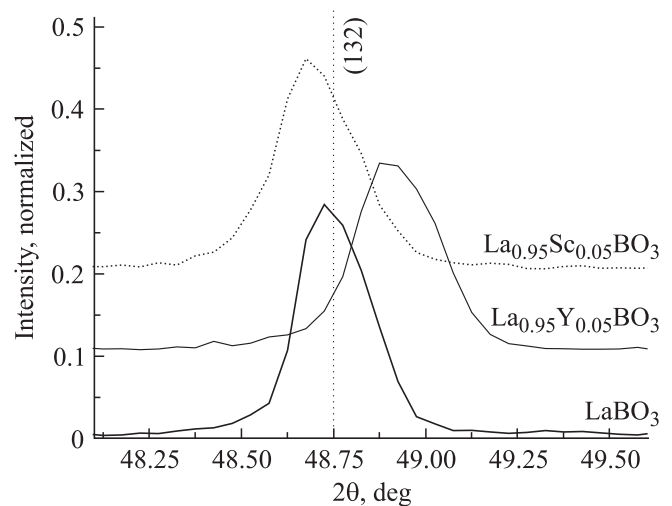


Рис. 7. Положение и форма дифракционного рефлекса (132) чистого и легированных составов бората лантана, синтезированных из аморфных прекурсоров. Отжиг 1250°C , 2 h.

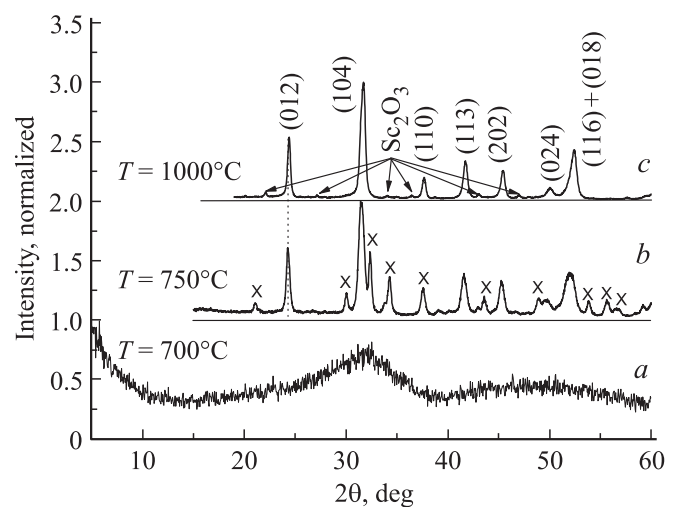


Рис. 8. Дифрактограммы структурных состояний $\text{ScBO}_3 + 5 \text{ at\%La}$, полученные при последовательных отжигках аморфного прекурсора.

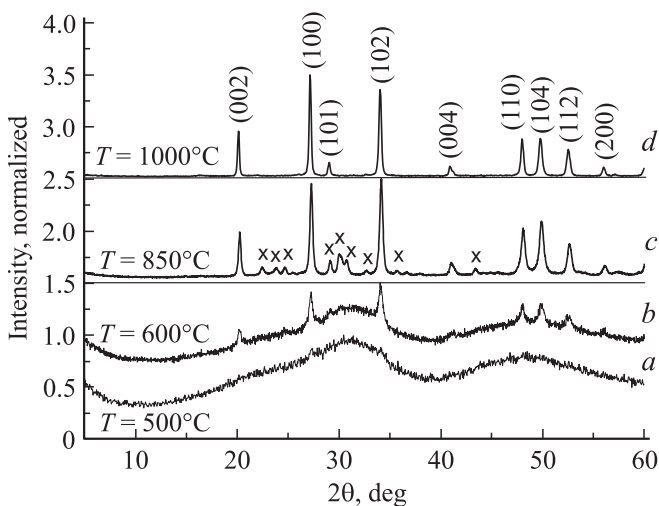


Рис. 9. Дифрактограммы структурных состояний $\text{YVO}_3 + 5 \text{ at}\% \text{La}$, полученные при последовательных отжигах аморфного прекурсора.

легирующие атомы входят в решетку бората лантана, а во-вторых — искажают эту решетку. Исходя из размеров ионов Sc^{+3} , Y^{+3} , La^{+3} (0.89, 1.04 и 1.17 Å соответственно) и изменения параметров $d_{(132)\text{Sc}} < d_{(132)\text{La}} > d_{(132)\text{Y}}$ можно предположить, что скандий замещает атомы лантана в решетке LaVO_3 , а иттрий находится в межузельных положениях.

Что касается легирования YVO_3 и ScVO_3 атомами лантана, то оказалось, что в обоих случаях в промежуточных температурных интервалах отжига наряду с ортоборатами скандия и иттрия в образцах образуются дополнительные фазы (см. рис. 8, 9). При этом положение рефлексов в дополнительной фазе в системе $\text{Sc}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{VO}_3$ совпадает с положением рефлексов в фазе, получаемой при закалке расплава ScVO_3 на холодную подложку [14], а положения дополнительных рефлексов в системе $\text{La}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{VO}_3$ пока не идентифицированы.

4. Заключение

Подводя итоги представленным экспериментальным результатам и кратким обсуждениям, можно сделать следующие важные заключения. При синтезе LaVO_3 из аморфного прекурсорного состояния осуществляется циклическая последовательность фаз: высокотемпературная \rightarrow низкотемпературная \leftrightarrow высокотемпературная. Малые добавки ($\approx 5 \text{ at}\%$) редкоземельных атомов Y и Sc в аморфный прекурсор синтезируемого ортобората лантана не меняют циклической последовательности фаз, но приводят к противоположному изменению параметров решетки равновесной фазы арагонита ($d_{(132)\text{Sc}} < d_{(132)\text{La}} > d_{(132)\text{Y}}$). Последнее дает основание предположению о замещении скандием атомов лантана в решетке LaVO_3 и о нахождении легирующих атомов иттрия в межузельных положениях.

Синтез LaVO_3 из микрорешеток $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 , а также La_2O_3 и H_3BO_3 показал, что, как и при твердофазном синтезе LuVO_3 из микрорешеток, на первых этапах кристаллизации бората лантана наряду с равновесной фазой арагонита образуется небольшая доля метастабильной высокотемпературной моноклинной фазы. При этом оказалось, что процентное содержание высокотемпературной фазы при синтезе из $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 больше, чем при синтезе из La_2O_3 и H_3BO_3 . Последнее дает основание предположению о распаде $\text{La}(\text{OH})_3$ и H_3BO_3 перед кристаллизацией до аморфного состояния, которое и определяет образование и долю метастабильной высокотемпературной фазы.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.В. Кедрову за предоставленные результаты по синтезу бората лантана в свинцово-боратном стекле.

Список литературы

- [1] A. Iltis, M.R. Mayhugh, P. Menge, C.M. Rozsa, O. Selles, V. Solovyev. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **563**, 359 (2006).
- [2] K. Kamada, T. Endo, K. Tsutumi, T. Yanagida, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, J. Pejchal, M. Nikl. Cryst. Growth Des. **11**, 4484 (2011); A. Fukabori, L. An, A. Ito, V. Chani, K. Kamada, T. Goto, A. Yoshikawa. IEEE Trans. Nucl. Sci. **59**, 2594 (2012).
- [3] S.Z. Shmurak, G.K. Strukova, I.M. Smyt'ko, N.V. Klassen, N.P. Kobelev, S.E. Derenzo, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **537**, 149 (2005).
- [4] N.V. Klassen, S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, S.E. Derenzo, M.J. Weber. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **537**, 144 (2005).
- [5] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. ФТТ **50**, 1108 (2008).
- [6] И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. ФТТ **51**, 1796 (2009).
- [7] I.M. Shmyt'ko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. Crystallography Rep. **51**, Suppl. 1, S163 (2006).
- [8] I.M. Shmyt'ko, E.A. Kudrenko, G.K. Strukova. JETP Lett. **86**, 474 (2007).
- [9] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. ФТТ **51**, 1834 (2009).
- [10] И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.К. Струкова. ФТТ **53**, 353 (2011).
- [11] E.M. Levin, in Phase Diagrams / Ed. A.M. Alper. (Acad. Press Inc. N.Y. V. 3, P. 180. (1970).
- [12] E.M. Levin, C.R. Robbins, J. Waring. J. Am. Ceram. Soc. **44**, 87 (1961).
- [13] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. Am. Mineral., **46**, 1030 (1961).
- [14] E.M. Levin. J. Am. Ceramic Soc. **50**, 53 (1967).
- [15] PDF-2 Database. ©JCPDS-ICDD (Int. Centre for Diffraction Data) (2000).
- [16] Р. Джеймс. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. ИЛ, М. (1950) 572 с.
- [17] R.S. Roth, J.L. Waring, E.M. Levin. Proc. 3rd Conf. Rare Earth Res., Clearwater, Fla. (1964). P. 153.