

Структура прекурсоров сложных оксидов РЗЭ, полученных методом термоллиза растворителя

© Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 30 августа 2007 г.)

Рентгеноструктурными и электронно-микроскопическими методами исследованы структурные состояния прекурсоров боратов LuBO_3 , YBO_3 и EuBO_3 , гранатов $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и перовскитов LuAlO_3 , LaAlO_3 , полученных методом термоллиза растворителя из раствора в азотной кислоте или из раствора-расплава в селитре простых оксидов или нитратов редкоземельных элементов. Показано, что в основе своей прекурсоры находятся в аморфном состоянии и лишь в некоторых синтезах в аморфной матрице регистрируются незначительные количества непрореагировавших исходных оксидов или нитратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-02-17298.

PACS: 61.10.-i, 81.07.-b, 81.10.-h

1. Введение

В настоящее время пристальное внимание уделяется изучению физических свойств наноскопических систем. Причина такого внимания к наночастицам обусловлена их необычными свойствами и структурой, не описываемыми в рамках уже существующих моделей, а так же возможностью получения на их основе материалов и приборов с уникальными физическими характеристиками. Анализ имеющихся литературных данных показывает, что основные достижения науки о нанокристаллах получены для наночастиц металлов и простых химических соединений [1,2]. В последнее время возрастает интерес и к нанокристаллическим системам сложного химического состава. Особое внимание при этом уделяется сложным оксидным соединениям ввиду их прикладного значения. Так, перовскиты, гранаты, молибдаты и бораты редкоземельных элементов (РЗЭ) обладают эффективными сцинтилляторными свойствами. Оказалось, что в ряде случаев керамики из наногранул сложных оксидов обладают параметрами, значительно превосходящими уровень монокристаллических сцинтилляторов [3–5]. Одним из методов получения наногранул сложных оксидов является метод термоллиза растворителя [6–9]. Суть метода состоит в растворении простых оксидов или нитратов РЗЭ в расплаве селитры или азотной кислоте и последующем нагреве полученного раствора до температур 700–1000°C, при которых происходит термоллиз растворителя и разложение образовавшихся нитратов РЗЭ. В результате образуется некоторое промежуточное состояние в виде порошка, получившее название прекурсора.

Прекурсоры сложных оксидов РЗЭ дают в рентгеновском эксперименте широкие галообразные рефлексы, характерные как для аморфного, так и нанокристаллического состояния. Ясно, что от структурного состояния прекурсора зависит кинетика фазообразования сложных

оксидов РЗЭ при последующих высокотемпературных отжигах. Однако структура прекурсоров как таковых до настоящего времени детально не изучалась. Это обстоятельство обусловило постановку настоящих исследований по изучению особенностей структуры прекурсоров сложных оксидов РЗЭ.

Как отмечалось выше, галообразные рефлексы в дифракционном эксперименте могут быть обусловлены и аморфным, и нанокристаллическим состояниями образца. Это обстоятельство часто является непреодолимым в установлении истинного структурного состояния вещества. Для определения структуры прекурсоров сложных оксидов РЗЭ мы предлагаем воспользоваться следующими особенностями рассеяния рентгеновских лучей от наноскопического и аморфного состояний сложных оксидов РЗЭ. Дифракционный спектр нанокристаллического состояния является наложением широких рефлексов от всех возможных кристаллографических плоскостей, поэтому положение и интенсивность рефлексов определяется симметрией кристаллической решетки нанокристаллитов. Дифракционный же спектр аморфного состояния определяется только парными корреляциями между ближайшими соседями. Известно, что интенсивность рассеяния рентгеновских лучей пропорциональна квадрату числа электронов в атоме. Это значит, что в рентгеновском дифракционном эксперименте сложных оксидов РЗЭ в аморфном состоянии положение самого сильного галообразного рефлекса будет определяться межатомным расстоянием ближайших тяжелых атомов и не должно зависеть от закладываемой стехиометрии сложного оксида. Из изложенного выше следует, что для установления структуры прекурсоров РЗЭ надо получить дифракционные спектры нескольких химически и структурно различных соединений с одним и тем же редкоземельным атомом и определить центры тяжести наиболее сильного рефлекса. Для аморфного состояния положения центров тяжести этого рефлекса

могут оказаться независимыми от типа соединения, а для нанокристаллического состояния прекурсоров центры тяжести с необходимостью должны зависеть от симметрии кристаллической структуры.

2. Образцы и методы исследования

Были получены прекурсоры боратов LuVO_3 , YVO_3 и EuVO_3 , гранатов $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и перовскитов LuAlO_3 , LaAlO_3 , YAlO_3 . Для этой цели использовались ОСЧ-соединения исходных оксидов (иногда нитратов) РЗЭ, оксид бора B_2O_3 и Al_2O_3 , которые растворялись в азотной кислоте (HNO_3) или смешивались с селитрой (NH_4NO_3) и нагревались до $300\text{--}500^\circ\text{C}$ до образования прозрачного раствора-расплава. Далее растворы (или растворы-расплавы) быстро нагревались до $700\text{--}1000^\circ\text{C}$. При этом протекали следующие реакции:

- 1) $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$,
- 2) $R_x(\text{NO}_3)_y \rightarrow R_m\text{O}_n + \text{NO} + \text{NO}_2$,
- 3) $R_m\text{O}_n + A_k\text{O}_l \rightarrow R_xA_y\text{O}_z$ (x, y, m, n, k, l — целые числа),

приводящие к образованию значительного количества газообразных продуктов и твердого продукта — прекурсора.

Структурные исследования полученных прекурсоров проводились с помощью рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии в режимах микродифракции и светлопольного изображения. Если рентгеновская дифрактометрия позволяла получать интегральные характеристики структуры, то для электронной микроскопии характерен только анализ микроучастков образца. Такое сочетание методов исследования обеспечивало как получение интегральной информации о структуре прекурсора, так и получение тонкой структуры отдельных гранул. Для этих целей использовались рентгеновский дифрактометр D500 (Siemens) с выходным графитовым минохроматором для получения CuK_α -излучения и электронный микроскоп JEM-100CX II.

Согласно теории дифракции рентгеновских лучей, положения дифракционных рефлексов для кристаллов подчиняются закону Вульфа–Брэгга

$$2d \sin \theta = \lambda,$$

где λ — длина волны используемого излучения, θ — угол дифракции, d — межплоскостное расстояние [10]. В случае нанокристаллических образцов дифракционные рефлексы уширены по отношению к линиям в спектрах отражения того же материала в микро- или нанокристаллическом состоянии и их полуширины имеют следующую угловую зависимость (формула Селякова–Шеррера [10]):

$$\Delta(2\theta) = K\lambda / (D \cos \theta), \quad (1)$$

где D — размер рассеивающих кристаллитов, K — постоянный множитель, приблизительно равный единице и

зависящий от симметрии кристаллической решетки. Для жидкого и аморфного же состояний положение первого галообразного максимума определяется соотношением, близким к закону Вульфа–Брэгга, а именно [11]

$$2R_1 \sin \theta = 1.23\lambda, \quad (2)$$

где R_1 — кратчайшее расстояние между атомами, 1.23 — поправочный коэффициент. В нашем случае R_1 характеризует кратчайшее расстояние между редкоземельными атомами, имеющими наибольшее число электронов и тем самым определяющими наиболее интенсивной рефлекс.

Приведенные выше соотношения и были использованы для определения структурного состояния прекурсоров синтезированных оксидов РЗЭ.

3. Результаты и обсуждения

Прежде всего отметим, что всевозможные попытки получить галообразные спектры рассеяния от простых оксидов сразу после термолиза растворителя не увенчались успехом. Характерным результатом синтеза прекурсоров таких оксидов было сначала образование микрокристаллов нитратов РЗЭ, которые при дальнейших отжигах непрерывно трансформировались в нанокристаллическое состояние исходного оксида.

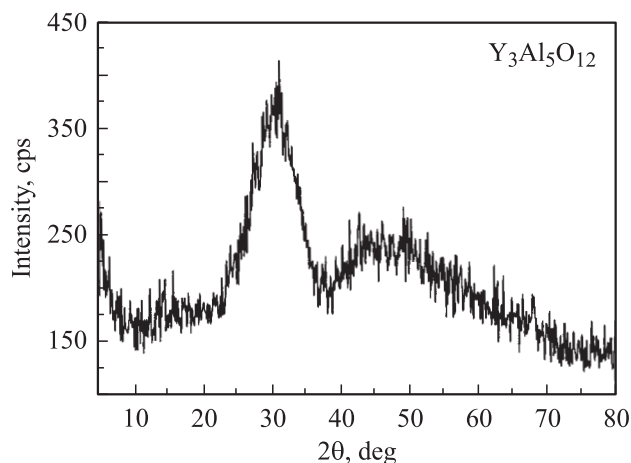
В случае сложных оксидов нами были получены достаточно хорошие однофазные состояния прекурсоров $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , LaAlO_3 , LuVO_3 , $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Дифрактограммы прекурсоров перечисленных выше соединений представлены далее. Для соединений LuAlO_3 , YVO_3 , EuVO_3 наряду с широкими галообразными рефлексами были также зарегистрированы и узкие дифракционные рефлексы от нитратов РЗЭ, однако их суммарная интегральная интенсивность не превышала нескольких процентов от суммарной интенсивности всего спектра, что позволяло достаточно точно определять положение и полуширину основного максимума. Далее представлены только результаты анализа дифрактограмм прекурсоров, на которых дополнительных отражений от кристаллических компонентов зарегистрировано не было.

3.1. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ относится к соединениям с общей химической формулой $\text{Re}_3\text{Me}_5\text{O}_{12}$, где Re — редкоземельный атом, Me — металлический атом. Эти соединения кристаллизуются в одном структурном типе граната с пространственной группой $Ia\bar{3}d$. Структурный тип граната содержит восемь формульных единиц. В рамках этого структурного типа катионы Al^{3+} могут занимать 16-кратные позиции a -типа (октаэдрические пустоты) и 24-кратные позиции d -типа (тетраэдрические пустоты). Катионы лантаноидов и иттрия занимают 24-кратные c -позиции (додекаэдрическая полость). В целом редкоземельные алюминиевые гранаты являются изотропными диэлектриками. Основные структурные характеристики исследованных гранатов РЗЭ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурные данные исследованных гранатов РЗЭ

Соединение	a , nm	Пространственная группа	T_m , °C
$Y_3Al_5O_{12}$	1.20	$Ia3d$	1940
$Lu_3Al_5O_{12}$	1.207	$Ia3d$	2060
$Y_3Ga_5O_{12}$	1.227	$Ia3d$	1750

На рис. 1 представлена дифракционная картина прекурсора иттрий-алюминиевого граната, которая характеризуется двумя галообразными максимумами. Центр тяжести первого наиболее интенсивного пика соответствует значению $Q_1 = 2.1 \text{ \AA}^{-1}$ ($Q_1 = 2\pi/d_1 = 4\pi \sin \theta/\lambda$, $d_1 = 2.94 \text{ \AA}$). Используя уравнение (2), можно оценить радиус первой координационной сферы R_1 . Он равен 3.63 \AA . Полученное значение R_1 было сопоставлено со значениями длин связей $Y-Y$ в кристаллической фазе $Y_3Al_5O_{12}$, и оказалось, что данное соединение не имеет в кристаллической ячейке расстояний, близких к значению 3.63 \AA . Возможные расстояния для ионов иттрия в ячейке граната равны 3.34 , 2.59 , 2.1 и 3.73 \AA соответственно. В то же время радиус первой координационной сферы R_1 очень хорошо согласуется с межатомным расстоянием $Y-Y = 3.62 \text{ \AA}$ (радиус атома иттрия $Y = 1.81 \text{ \AA}$). Отсюда можно сделать предположение, что полученное состояние прекурсора является аморфным.

**Рис. 1.** Дифракционный спектр прекурсора $Y_3Al_5O_{12}$.

В некоторых случаях подобная дифракционная картина могла бы соответствовать и нанокристаллическому состоянию граната. Однако в этом случае размер областей когерентного рассеяния, полученный из полуширины основного рефлекса по формуле Селякова-Шеррера (1), дает размер нанокристаллитов D , равный $\sim 13 \text{ \AA}$. Полученный размер сравним с параметром решетки граната, равным 12.08 \AA , и не может принадлежать $Y_3Al_5O_{12}$. В то же время состояние прекурсора

могло бы характеризоваться набором кристаллических фаз непрореагировавших нитратов или окислов РЗЭ (Y_2O_3 , Al_2O_3 , $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), дифракционные рефлексы которых вследствие перекрытия образуют галообразный спектр. Сопоставление данной дифрактограммы с положениями структурных максимумов перечисленных реагентов показало, что наиболее интенсивные рефлексы лежат в стороне от основного галообразного максимума, а если данные фазы и присутствуют в образце, то их доля мала относительно аморфной части.

На основании изложенного мы делаем заключение, что приведенный дифракционный спектр наиболее вероятен именно для аморфного состояния.

3.2. Алюминаты $ReAlO_3$ относятся к распространенным соединениям со структурой перовскита ABO_3 , наиболее известным представителем которых является титанат бария $BaTiO_3$. В элементарной ячейке титаната бария ионы титана занимают вершины, ионы кислорода помещаются в серединах граней, а ион бария находится внутри ячейки. Высокотемпературная параэлектрическая фаза титаната бария имеет кубическую сингонию. При фазовом переходе в сегнетоэлектрическое состояние кубическая ячейка слегка искажается, становясь тетрагональной или ромбической [12].

В настоящей работе исследовались моноалюминаты $YAlO_3$, $LaAlO_3$ и $LuAlO_3$. Они имеют при комнатной температуре искаженную структуру перовскита — ромбоэдрическую для $LaAlO_3$ и ромбическую для $YAlO_3$ и $LuAlO_3$. Перовскитные ячейки с симметрией ниже кубической можно рассматривать как получающиеся из кубической путем небольшой деформации. Всего возможно существование пяти типов искаженных перовскитных ячеек, однако для рассматриваемых нами оксидных соединений РЗЭ наиболее характерны два типа: ромбоэдрические и ромбические. В первом случае деформация идеальной ячейки происходит по оси третьего порядка (тригональные искажения), во втором — по осям второго порядка (ромбические искажения). Структурные характеристики исследованных перовскитов приведены в табл. 2.

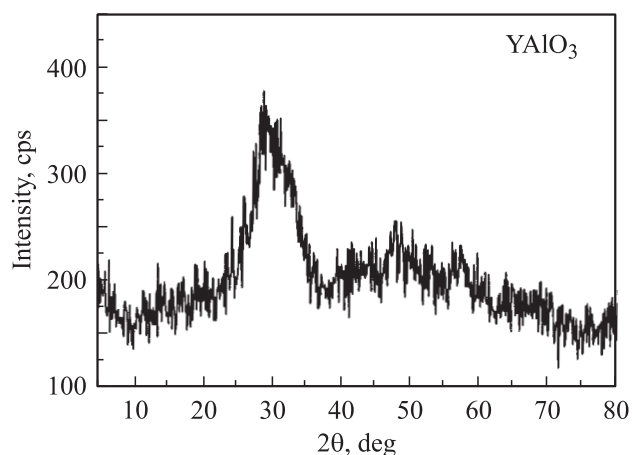
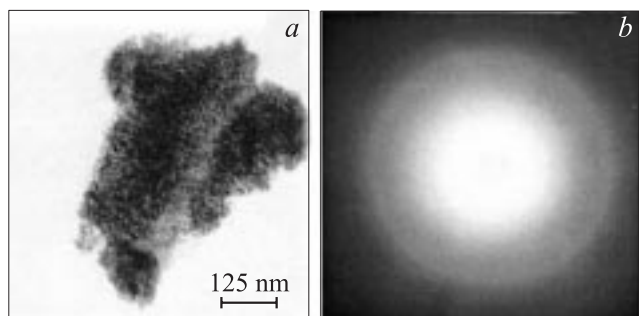
3.3. $YAlO_3$. На рис. 2 приведена дифрактограмма прекурсора иттрий-алюминиевого перовскита $YAlO_3$. Дифракционная картина, как и в случае граната, представляет собой аморфоподобный спектр. Радиус первой координационной сферы R_1 , оцененный по формуле (2), соответствует величине $\sim 3.64 \text{ \AA}$. Данное значение R_1 было сопоставлено с величинами длин связей в ионном соединении $YAlO_3$. Однако в решетке иттрий-алюминиевого перовскита нет расстояний, близких к значению 3.62 \AA . В то же время величина радиуса первой координационной сферы R_1 очень хорошо согласуется с межатомным расстоянием $Y-Y = 3.62 \text{ \AA}$ (радиус атома иттрия $Y = 1.81 \text{ \AA}$). Таким образом, можно сказать, что первый интерференционный максимум образуется в результате рассеяния на тяжелых атомах Y и, согласно

Таблица 2. Структурные параметры алюминиевых перовскитов РЗЭ

Соединение	Симметрия ячейки	a , nm	b , nm	c , nm	α , deg	Пространственная группа	T_m , °C
LaAlO ₃	Ромбоэдр. Кубич.	0.5356 0.3818	— —	— —	60.02 —	$R\bar{3}c$ $Pm\bar{3}m$	2095
YAlO ₃	Орторомб.	0.518	0.5328	0.737	—	$Pbnm$	1920
LuAlO ₃	»	0.510	0.533	0.729	—	$Pbnm$	—

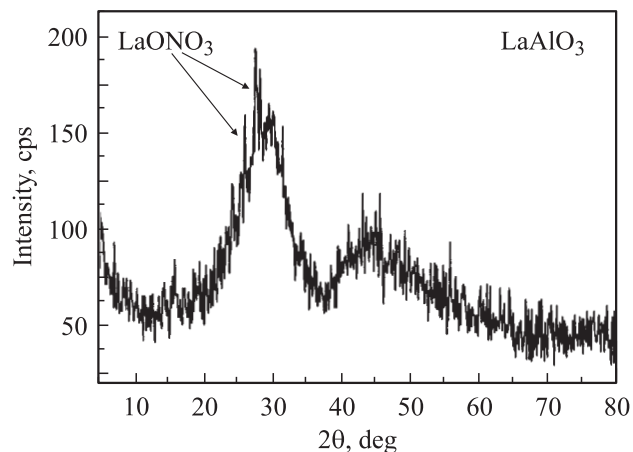
рентгеновским дифракционным данным, характеризует аморфное состояние прекурсора YAlO₃.

Данные рентгеноструктурного анализа подтверждаются исследованиями, проведенными с помощью просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3). На рис. 3, *a* приведено светлопольное изображение отдельной гранулы прекурсора YAlO₃ размером ~ 300 нм. Видно, что гранула состоит из отдельных наночастиц размером порядка 10 нм. Электронограмма гранулы (рис. 3, *b*) представляет собой набор диффузных колец, что с учетом представленных выше результатов рентгенодифракционного эксперимента дает основание заключению об аморфной структуре прекурсора YAlO₃.

Рис. 2. Дифракционный спектр прекурсора YAlO₃.Рис. 3. Структура прекурсора YAlO₃. *a* — электронно-микроскопическое светлопольное изображение гранулы YAlO₃, *b* — ее электронограмма.

Следует отметить, что в процессе электронно-микроскопических исследований встречались также участки с кристаллической структурой, но их доля была мала по сравнению с аморфной частью, что, в частности, подтверждается и отсутствием на дифрактограмме прекурсора (рис. 2) кристаллических рефлексов.

Обратим также внимание на практическое совпадения центров тяжести первых дифракционных отражений прекурсоров граната Y₃Al₅O₁₂ и перовскита YAlO₃. Такое совпадение позволяет сделать заключение, что эти отражения характеризуют именно рассеяние на атомах иттрия.

Рис. 4. Дифракционный спектр прекурсора LaAlO₃. Стрелками показаны линии фазы LaONO₃.

3.4. LaAlO₃. Дифракционный спектр прекурсора лантан-алюминиевого перовскита представлен на рис. 4. Он также характеризуется широкими галообразными рефлексами, на фоне которых видны очень слабые кристаллические пики фазы LaONO₃. Суммарная интегральная интенсивность кристаллической фазы нитрата лантана не превышает нескольких десятых долей процента от общей интегральной интенсивности всего спектра. Это дает возможность из положения центра тяжести первого галообразного рефлекса достаточно точно определить радиус первой координационной сферы, который соответствует $R_1 = 3.78 \text{ \AA}$. Полученное значение близко по величине к межатомному расстоянию La—La = 3.74 \AA (радиус атома La = 1.87 \AA).

Таблица 3. Структурные характеристики бората LuVO₃

Соединение	<i>a</i> , nm	<i>b</i> , nm	<i>c</i> , nm	Пространственная группа	<i>z</i> (число форм. ед.)	<i>T_m</i> , °C
Структура типа фатерита						
LuVO ₃	0.3725	–	0.8710	<i>P6₃/mmc</i>	2	1650
Структура типа кальцита						
LuVO ₃	0.4915	–	1.6210	<i>R$\bar{3}c$</i>	6	

Результаты исследования прекурсора LaAlO₃ с помощью просвечивающей электронной микроскопии показаны на рис. 5 в виде светлопольного изображения отдельной гранулы LaAlO₃ и соответствующего ей микродифракционного изображения. Видно, что такая гранула состоит из более мелких зерен преимущественно сферической формы. Размер этих зерен составляет 20–30 нм. Электронограмма всей гранулы представляет собой набор широких диффузных колец, что с учетом представленных выше результатов рентгенодифракционного эксперимента также дает основание заключению об аморфной структуре прекурсора LaAlO₃.

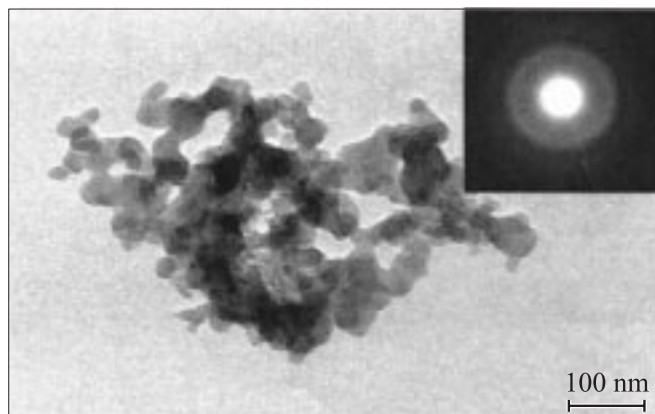


Рис. 5. Электронно-микроскопическое светлопольное изображение гранулы LaAlO₃. На вставке — соответствующая электронограмма.

3.5. LuVO₃ относится к редкоземельным боратам *Re*VO₃, которые кристаллизуются в трех структурных типах: арагонит, фатерит и кальцит [13]. Авторы [14] показали, что одна из полиморфных форм LuVO₃ изоструктурна фатеритовой, а другая — кальцитовой модификации карбоната кальция CaCO₃. Полиморфные превращения и фазовые диаграммы ортоборатов РЗЭ были изучены в работе Левина и др. [15]. Структурные характеристики LuVO₃ приведены в табл. 3.

На рис. 6 представлена дифрактограмма прекурсора бората лютетия с характерным набором широких га-

лообразных рефлексов. Положение первого гало соответствует значению $d_1 = 2.82 \text{ \AA}$. Отсюда был получен радиус первой координационной сферы по формуле (2), равный $R_1 = 3.47 \text{ \AA}$. Такое значение имеет хорошее соответствие с межатомным расстоянием Lu–Lu = 3.48 \AA (радиус атома лютетия Lu = 1.74 \AA), что дает основание предположению об аморфной структуре прекурсора LuVO₃. Такое предположение подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями, представленными на рис. 7. Рис. 7, *a* соответствует светлопольному изображению частички прекурсора LuVO₃.

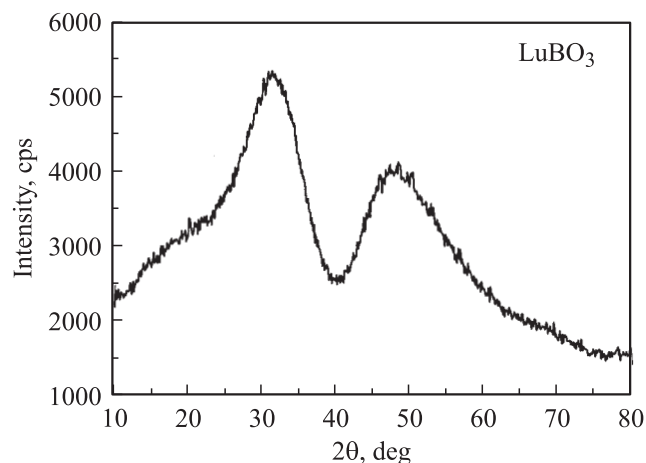


Рис. 6. Дифракционный спектр прекурсора LuVO₃.

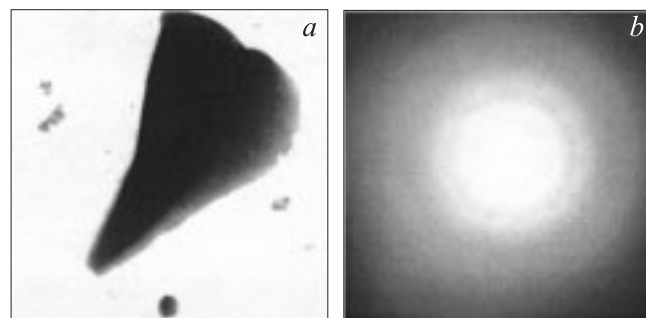


Рис. 7. Структура прекурсора LuVO₃. *a* — электронно-микроскопическое светлопольное изображение гранулы LuVO₃, *b* — ее электронограмма.

На рис. 7, *b* показана электронограмма этого участка. Видно, что дифракционная картина представляет собой набор широких диффузных колец, которые являются характерными для аморфного состояния. Учитывая, что данные, полученные при использовании двух методик, не противоречат друг другу, можно, как и в предыдущих случаях, говорить об аморфном состоянии прекурсора бората лютеция.

3.6. $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Следующим исследуемым прекурсором, в состав которого входит Lu, был лютеций-алюминиевый гранат $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. На рис. 8 представлена дифракционная картина прекурсора лютеций-алюминиевого граната. Дифракционный спектр этого граната также представляет собой набор широких галообразных рефлексов. Расчет радиуса R_1 первой координационной сферы по формуле (2) дал значение, равное 3.50 Å. Это значение близко к межатомному расстоянию Lu–Lu, равному 3.48 Å, что дает основание предполагать, что основная доля прекурсора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ представляет собой аморфное состояние. Это заключение также подтверждается тем, что положения первых гало на дифрактограммах прекурсоров принципиально разных химических соединений (LuVO_3 и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), в состав которых входил Lu, совпадают между собой и совпадают с атомным Lu–Lu-расстоянием.

Как указывалось выше, для соединений LuAlO_3 , YVO_3 , EuVO_3 не удалось получить чистых аморфоподобных спектров. Для них наряду с широкими галообразными рефлексами были зарегистрированы и узкие дифракционные рефлексы от кристаллитов неразложившихся в процессе термолиза растворителя нитратов РЗЭ. Однако анализ положения самых сильных рефлексов, определяемых ближайшими соседями самого тяжелого атома, показал, что для LuAlO_3 положение первого рефлекса определяется межатомным Lu–Lu-расстоянием, для YVO_3 — межатомным Y–Y-расстоянием, а для EuVO_3 — межатомным Eu–Eu-расстоянием, как и в случае проанализированных выше соединений.

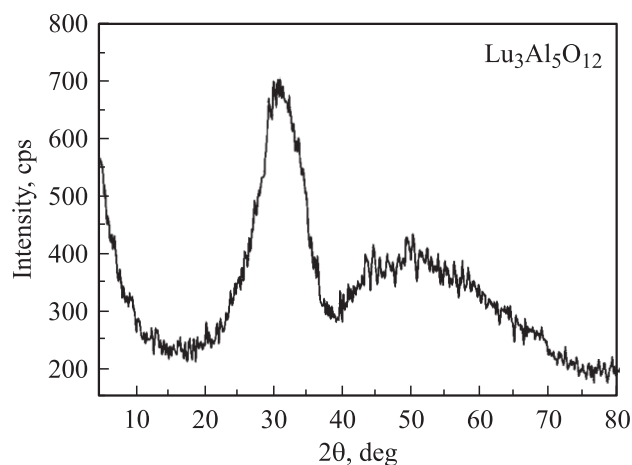


Рис. 8. Дифракционный спектр прекурсора $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Таблица 4. Экспериментальные и табличные значения межатомных расстояний в РЗЭ

Соединение	Экспериментальное межатомное расстояние R_1 , Å	Табличные значения [16], Å
LaAlO_3	3.78	La–La = 3.74
YAlO_3	3.64	Y–Y = 3.62
LuAlO_3	3.50	Lu–Lu = 3.48
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	3.61	Y–Y = 3.62
$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	3.51	Lu–Lu = 3.48
LuVO_3	3.48	Lu–Lu = 3.48
YVO_3	3.63	Y–Y = 3.62
EuVO_3	3.63	Eu–Eu = 3.56

4. Заключение

В табл. 4 представлены суммарные результаты о межатомных расстояниях, определенных из дифрактограмм прекурсоров сложных оксидов и известные из литературных данных. Налицо хорошее совпадение экспериментальных и литературных данных для большого набора исследованных соединений. Таким образом, представленные результаты рентгеноструктурных и электронно-микроскопических исследований наглядно показывают, что прекурсоры сложных оксидов РЗЭ в основе своей являются аморфными. И хотя наряду с аморфной фазой в прекурсорах иногда выявляется незначительная доля кристаллитов непрореагировавших оксидов или нитратов, мы считаем, что именно аморфное состояние прекурсоров определяет аномальные структурные состояния и структурные перестройки при их дальнейших высокотемпературных отжигах [17].

Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Нанокристаллические материалы. Физматлит, М. (2001); А.И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Физматлит, М. (2005).
- [2] Г.М. Сергеев. Нанохимия. Изд-во МГУ, М. (2003).
- [3] N.V. Klassen, L.M. Shmyt'ko, S.Z. Shmurak, E.A. Kudrenko et al. In: Proc. 8th Int. Conf. on inorganic scintillators and their use in scientific and industrial applications. Alushta, Ukraine (2005). P. 228.
- [4] S.Z. Shmurak, G.K. Strukova, I.M. Shmyt'ko, E.A. Kudrenko, N.V. Klassen, A.P. Kiselev. In: Proc. 8th Int. Conf. on inorganic scintillators and their use in scientific and industrial applications. Alushta, Ukraine (2005). P. 125.
- [5] S.Z. Shmurak, I.M. Shmyt'ko, V.V. Sinitsyn, B.S. Red'kin, A.P. Kiselev, N.V. Klassen, E.A. Kudrenko. In: Proc. 8th Int. Conf. on inorganic scintillators and their use in scientific and industrial applications. Alushta, Ukraine (2005). P. 121.
- [6] G.K. Strukova, I.I. Zver'kova, V.P. Korgeov, G.V. Strukov. Superconductivity **3**, 1515 (1990); **4**, 2225 (1991).
- [7] G.K. Strukova, B.S. Red'kin, V.N. Kurlov et al. Ferroelectrics **130**, 333 (1992).

- [8] G.K. Strukova, V. Sedykh, I.I. Zver'kova, V.Sh. Shehtman. *Appl. Phys. A* **53**, 426 (1992).
- [9] G.K. Strukova, I.S. Smirnova, A.V. Bazhenov, R.A. Dilanyan. *Physica C (Amsterdam)* **67**, 267 (1996).
- [10] R.W. James. *Optical principles of the diffraction of X-rays*. Bell and Hyman, London (1948).
- [11] А.Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. Высш. шк., М. (1980). 328 с.
- [12] М.П. Шаскольская. Кристаллография: Учеб. пособие для вузов. Высш. шк., М. (1984). 376 с.
- [13] S.F. Bartan. In: Proc. Conf. „Rare earth research“. Cordon and Breach, N.Y. (1964). V. II. P. 165.
- [14] П.А. Арсеньев, Л.М. Ковба, Х.С. Багдасаров и др. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / Под ред. И.В. Тананаева. Наука, М. (1983). С. 280.
- [15] E.M. Levin, R.S. Roth, J.B. Martin. *Am. Mineralogist* **46**, 1030 (1961).
- [16] Дж. Хьюи. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Химия, М. (1987). 696 с.
- [17] I.M. Shmytko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. *Cryst. Rep.* **51**, Suppl. 1, S193 (2006).