

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.185

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ТРОЙНЫХ
ФОСФАТОВ КАЛИЯ-СТРОНЦИЯ-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. В. И. Петьков^{a, *}, А. И. Боков^a, Е. А. Асабина^a, Е. Ю. Боровикова^b

^aНациональный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: petkov@inbox.ru

Поступила в редакцию 06.12.2020 г.

После доработки 25.01.2021 г.

Принята к публикации 26.01.2021 г.

Упариванием раствора солей с последующей термообработкой синтезированы поликристаллические фазы переменного состава $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($R = Nd, Eu, Gd; 0 \leq x \leq 4$) со структурой минерала эвлитина (пр. гр. $I\bar{4}3d$) и проведено их рентгенографическое, ИК-спектроскопическое и электронно-зондовое исследование. Уточнение структуры $KSr_{10}Eu_5(PO_4)_{12}$ показало, что нейтральный каркас формируют связанные ребрами металл-кислородные октаэдры $(K, Sr, Eu)O_6$, между которыми находятся тетраэдры PO_4 , присоединенные к октаэдрам кислородными вершинами. При изменении температуры фосфаты равномерно расширяются по всем направлениям: $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = (9-12) \times 10^{-6} K^{-1}$, не претерпевая полиморфных переходов.

Ключевые слова: калий, стронций, неодим, европий, гадолиний, структура эвлитина, фазообразование, тепловое расширение

DOI: 10.31857/S0044457X21060155

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты, германаты, фосфаты и ванадаты со структурой минерала эвлитина $Bi_4(SiO_4)_3$ используются в качестве основы перспективных ЛТСС-устройств (Low Temperature Co-Fired Ceramic) для высокочастотных электронных приборов, оптических изоляторов – необходимых компонентов современных лазеров, матриц для твердотельных люминофоров, а также кристаллических материалов для локализации отходов ядерных технологий [1–12]. Прототип семейства обладает кубической сингонией (пр. гр. $I\bar{4}3d$, $a = 10.300 \text{ \AA}$, $Z = 4$) [13]. Его структура образована волнистыми цепями искаженных BiO_6 -октаэдров, соединенных ребрами, и SiO_4 -тетраэдров, соединенных с октаэдрами через вершины. Среди фосфатов структурного типа эвлитина наиболее распространенными являются соли $M^I M^{II} Bi_2(PO_4)_3$ ($M^I = Na, K, Rb, Ag; M^{II} = Cd, Ca, Sr, Ba, Pb$) [14], $M_3 R^{III}(PO_4)_3$ ($R = Bi, Ln, Y, In, Sc$) [14–16] и $M_7 E^{IV}(PO_4)_6$ ($E = Th, U, Sn, Zr, Hf$) [17, 18]. Указанные соединения характеризуются высокой хи-

мической, термической и радиационной устойчивостью.

При разработке минералоподобных матриц для долговременной изоляции радиоактивных отходов от биосферы важна монолитность структуры, включающей в себя (независимо от степени окисления и размера атомов) продукты деления, актиниды и технологические элементы. В литературе практически полностью отсутствуют сведения о твердых растворах с различными элементами отходов, принадлежащих к семейству эвлитина. На степень надежности матрицы влияет и теплота, генерируемая отходами в результате радиоактивного распада. Известно, что температура в хранилище радиоактивных отходов составляет $90-250^\circ C$ [19], поэтому иммобилизующая матрица, в том числе на базе минерала эвлитина, должна быть термостойкой и не подверженной разрушению и растрескиванию. Знание теплового расширения матрицы позволяет контролировать распределение силы химических связей в структуре при эксплуатации в условиях переменных температур (низких и высоких). Исследования теплового расширения фосфатов со структу-

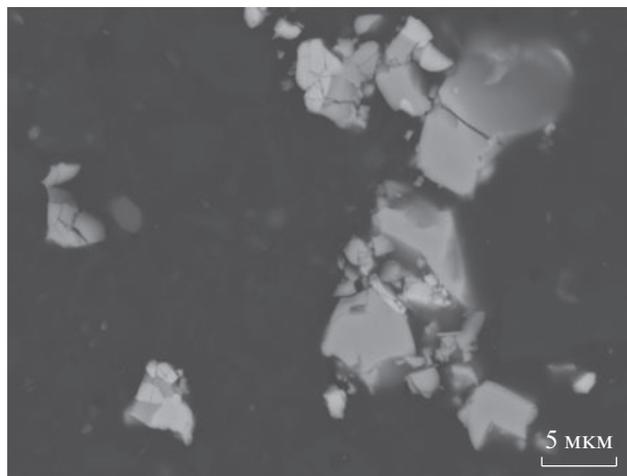


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок фосфата $\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$.

рой эвлитина мало [20, 21]. Эти вещества расширяются изотропно.

В настоящей работе представлены новые данные о синтезе, фазообразовании, структуре и тепловом расширении фосфатов $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$; $0 \leq x \leq 4$), изоморфно аккумулирующих стронций и лантаниды как продукты деления, элемент-поглотитель нейтронов — гадолиний, технологический элемент — калий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические фосфаты $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) с $x = 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0$ получены упариванием раствора солей с последующей термообработкой. В качестве исходных реагентов использовали реактивы квалификации “х. ч.”: KCl , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Оксиды предварительно растворяли в азотной кислоте, соли — в дистиллированной воде, затем смешивали в стехиометрических количествах водные растворы реагентов. Далее реакционные смеси сушили при $90\text{--}130^\circ\text{C}$ и подвергали ступенчатой термообработке на воздухе при $600\text{--}1200^\circ\text{C}$ не менее 20 ч на каждой стадии. После каждого этапа изотермического обжига образцы диспергировали для обеспечения гомогенизации смесей и проводили рентгенофазовый анализ. Синтезированные образцы $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{Nd}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ представляли собой порошки фиолетового цвета, $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{Eu}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ и $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{Gd}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ — белого цвета.

Рентгенографическую съемку образцов выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) в диапазоне углов $2\theta = 10^\circ\text{--}60^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . Индексирование дифрактограмм про-

водили методом структурной аналогии с использованием кристаллографических данных описанных в литературе соединений. Для структурных исследований дифрактограмму образца записывали в интервале углов $2\theta 10^\circ\text{--}100^\circ$ с шагом сканирования 0.02° и экспозицией в точке 16 с. Обработку дифрактограммы и уточнение структуры проводили методом Ритвельда [22] с использованием программы RIETAN-97 [23]. Аппроксимирование профилей пиков осуществляли согласно модифицированной функции псевдо-Войта (Mod-TCH pV [24]). В качестве базовой модели для уточнения кристаллической структуры использовали $\text{Pb}_4(\text{PO}_4)_2\text{SO}_4$ (пр. гр. $I\bar{4}3d$).

Контроль химического состава и однородности полученных фосфатов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7600F. Микроскоп оснащен системой микроанализа — энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium). Погрешность при определении элементного состава образцов составляла не более 2 ат. %.

ИК-спектроскопические исследования проводили для подтверждения функционального состава образцов. ИК-спектры поглощения записывали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 в диапазоне волновых чисел $400\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$.

Исследование теплового расширения проводили на том же дифрактометре с использованием температурной приставки Anton Paar ТТК 450 с дискретным режимом изменения температуры в интервале от 25 до 250°C с шагом 50°C . Температуру измеряли термометром сопротивления Pt100 RTD. При каждой выбранной температуре интервал углов дифракции $2\theta 10^\circ\text{--}50^\circ$, в качестве внешнего стандарта использовали Si. Для построения трехмерных фигур теплового расширения использовали программное обеспечение Maplesoft 16 [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные фосфаты $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) представляют собой поликристаллические порошки. Температура синтеза фосфатов $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ с $x = 0$ и 1.0 составляет 900°C , с $x = 2.0\text{--}4.0$ — 1200°C . Согласно результатам РФА, в области значений $0 \leq x \leq 4$ образуются ограниченные твердые растворы структурного типа эвлитина. Результаты растровой электронной микроскопии и микронзондового анализа показали, что образцы гомогенны и представляют собой зерна различной формы (рис. 1), их химический состав соответствует теоретическому в пределах погрешности метода. Для образцов $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}\text{P}_{12}\text{O}_{48}$ ($x > 4$) при 1200°C методом рентгенофазового анализа фиксируется смесь доминирующих фаз: R_2O_3 , RPO_4 , $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$.

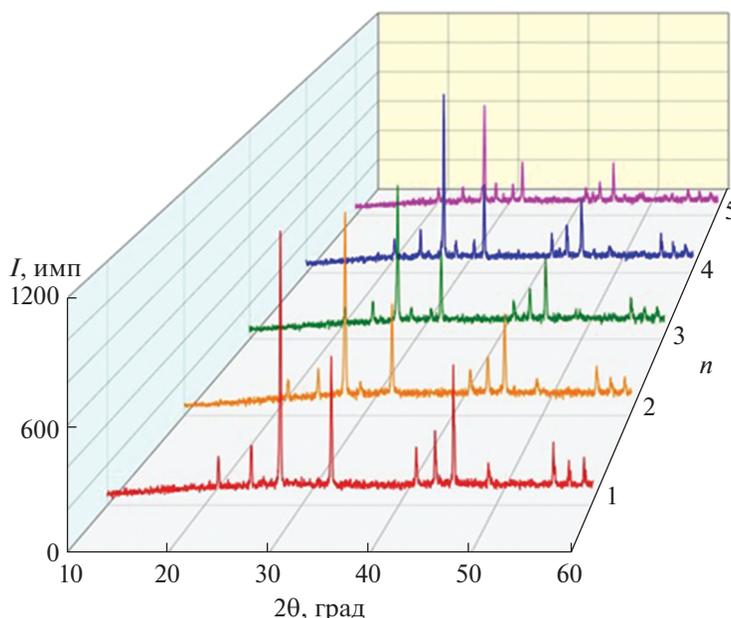


Рис. 2. Рентгенограммы фосфатов $K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$: $n = 1$ ($x = 0$), $n = 2$ ($x = 1$), $n = 3$ ($x = 2$), $n = 4$ ($x = 3$), $n = 5$ ($x = 4$).

Рентгенограммы образцов твердых растворов $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ обнаруживают плавное смещение дифракционных максимумов с ростом x (рис. 2). Согласно правилу Вегарда, концентрационные зависимости параметра a элементарных ячеек образцов имеют отрицательные отклонения от линейности (табл. 1). Можно с большой вероятностью считать, что ионы K, Sr и редкоземельного элемента R формируют неравноценные связи с кислородом в октаэдрах структурного типа эвлитина и, как следствие, имеют высокую степень сближения (притяжения) в твердом растворе, проявляющем изоморфную вариативность.

ИК-спектры индивидуальных фосфатов и твердых растворов подобны по форме и положению полос поглощения и свидетельствуют об отсутствии рентгеноаморфных примесей (рис. 3). В приведенных на рис. 3 образцах четыре–пять полос поглощения в диапазоне волновых чисел $1200-850\text{ см}^{-1}$ отнесены к валентным колебаниям фосфатных ионов. Колебания в диапазоне $660-470\text{ см}^{-1}$ связаны с деформационными колебаниями иона PO_4 . В ИК-спектрах веществ с фактор-группой $\bar{4}3m$ разрешены только колебания типа F_2 . Теоретико-групповой анализ внутренних колебаний фосфатного тетраэдра с симметрией $S_4(\bar{4})$ допускает по три полосы колебаний в областях валентных асимметричных (ν_{as}) и деформационных асимметричных (δ_{as}) колебаний, а также одну полосу деформационных симметричных (δ_s) колебаний. ИК-спектры свидетель-

ствуют о возможном понижении симметрии структуры или позиционной симметрии тетраэдра PO_4 в пр. гр. $\bar{I}43d$. Так, например, авторы работы [26] обнаружили понижение симметрии тетраэдра PO_4 до $C_1(1)$, объяснив это различием радиусов катионов в составе соединений структурного типа эвлитина.

Структуру образца $KSr_{10}Eu_5(PO_4)_{12}$ ($x = 1$) уточняли при комнатной температуре методом Ритвельда. Из рис. 4 видна согласованность экспериментальной и вычисленной дифрактограмм фосфата. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные по уточнению структуры приведены в табл. 2, координаты и изотропные тепловые параметры (B) атомов – в табл. 3.

При уточнении полагали, что катионы K^+ , Sr^{2+} и Eu^{3+} заселяют совместно октаэдрически координированную атомами кислорода позицию $16c$ с

Таблица 1. Концентрационные зависимости параметра a элементарной ячейки фосфатов $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$ ($R = Nd, Eu, Gd$; $0 \leq x \leq 4$)

Система	$a, \text{Å}$
$K_xSr_{12-2x}Nd_{4+x}(PO_4)_{12}$	$10.129 + 0.0056x^2 - 0.0215x$ ($\pm 0.003 \text{ Å}$)
$K_xSr_{12-2x}Eu_{4+x}(PO_4)_{12}$	$10.125 + 0.0055x^2 - 0.0218x$ ($\pm 0.003 \text{ Å}$)
$K_xSr_{12-2x}Gd_{4+x}(PO_4)_{12}$	$10.121 + 0.0048x^2 - 0.0195x$ ($\pm 0.003 \text{ Å}$)

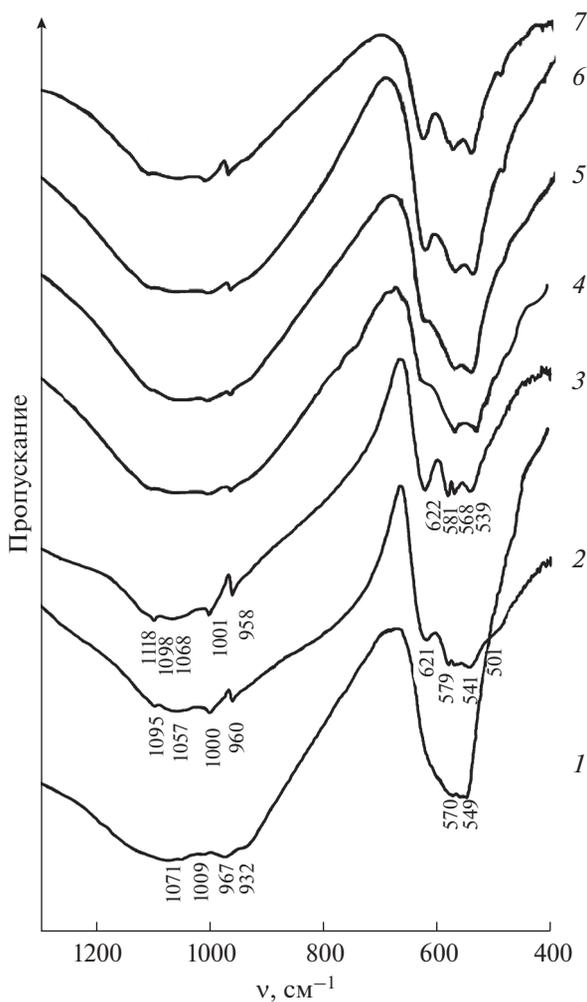


Рис. 3. ИК-спектры фосфатов $K_xSr_{12-2x}R_{4+x}(PO_4)_{12}$: R = Nd, $x = 0$ (1); R = Eu, $x = 0$ (2); R = Gd, $x = 0$ (3), 1.0 (4), 2.0 (5), 3.0 (6), 4.0 (7).

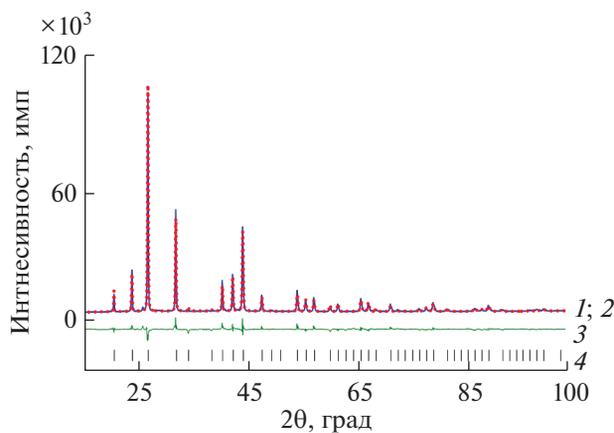


Рис. 4. Экспериментальная (1, синяя линия), вычисленная (2, красная линия), разностная (3, зеленая линия) рентгенограммы и штрих-диаграмма (4) $K Sr_{10} Eu_5 (PO_4)_{12}$.

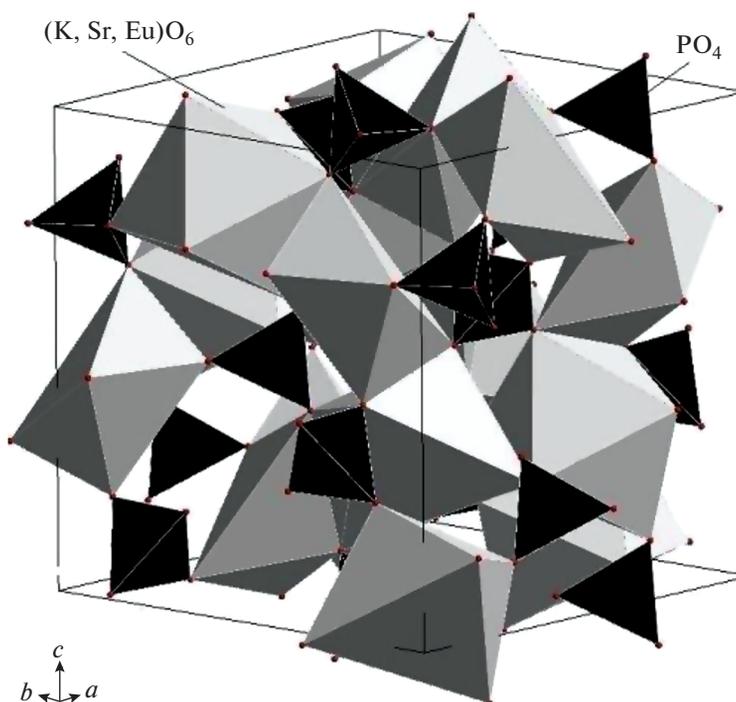


Рис. 5. Фрагмент структуры $\text{KSr}_{10}\text{Eu}_5(\text{PO}_4)_{12}$.

большой изоморфной емкостью. Атомы фосфора заселяют тетраэдрически координированную позицию 12a. Атомы кислорода занимают един-

ственную позицию 48e. Рассчитанные длины связей характерны для фосфатов со структурой эвлитина (табл. 4).

Таблица 2. Условия съемки и результаты уточнения кристаллической структуры фосфата $\text{KSr}_{10}\text{Eu}_5(\text{PO}_4)_{12}$

Параметр	Значение
Вещество	$\text{KSr}_{10}\text{Eu}_5(\text{PO}_4)_{12}$
Пр. гр., Z	$I\bar{4}3d$, 1
a , Å; V , Å ³	10.1080(3); 1032.87(6)
Интервал углов 2θ , град	10.00–100.00
Шаг сканирования	0.02
Число отражений	55
Число уточняемых параметров	14
Факторы достоверности, %: R_{wp} , R_{p}	3.12, 2.22

Нейтральный каркас структуры $\text{KSr}_{10}\text{Eu}_5(\text{PO}_4)_{12}$ (рис. 5) образован сочленением сильно искаженных координационных полиэдров $(\text{K}, \text{Sr}, \text{Eu})\text{O}_6$, образующих волнистые цепи за счет соединения по ребрам между собой. Длины связей катион–кислород в октаэдрах смешанного типа неравноценны, лежат в интервале 2.352–2.680 Å. Октаэдры обрамлены PO_4 -тетраэдрами, которые присоединяются к октаэдрам вершинами, при этом каждый тетраэдр принадлежит четырем октаэдрам.

Практически важной характеристикой материалов является их тепловое расширение [27]. Оно влияет на средние расстояния между узлами кристаллической решетки, благодаря чему межатомные расстояния в условиях переменной температуры изменяются, меняется и объем тела [28]. Методом терморентгенографии в интервале

Таблица 3. Координаты, изотропные тепловые параметры и заселенности базисных атомов в структуре фосфата $\text{KSr}_{10}\text{Eu}_5(\text{PO}_4)_{12}$

Атом*	Позиция	x	y	z	$B_{\text{изо}}$
K/Sr/Eu	16c	0.06006(13)	0.06006(13)	0.06006(13)	1.26(9)
P	12a	0.375	0.0	0.25	1.22(6)
O	48e	0.1416(6)	0.2735(6)	0.0161(7)	1.07(8)

* Заселенности позиций: $g(\text{K}) = 0.0625$, $g(\text{Sr}) = 0.6250$, $g(\text{Eu}) = 0.3125$, $g(\text{P}) = g(\text{O}) = 1$.

Таблица 4. Межатомные расстояния в полиэдрах, образующих структуру $\text{KSr}_{10}\text{Eu}_5(\text{PO}_4)_{12}$

Связь	$d, \text{Å}$
(K, Sr, Eu)–O ($\times 3$)	2.352(7)
(K, Sr, Eu)–O ($\times 3$)	2.680(6)
P–O ($\times 4$)	1.510(7)

Таблица 5. Коэффициенты теплового линейного расширения α_a фосфатов со структурой эвлитина

Фосфат	$\alpha_a \times 10^6, \text{K}^{-1}$
$\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$	9.8
$\text{K}_{0.25}\text{Sr}_{2.5}\text{Eu}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$	9.1
$\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$	12.1
$\text{K}_{0.25}\text{Sr}_{2.5}\text{Gd}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$	11.5
$\text{Sr}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_3$	11.8
$\text{K}_{0.25}\text{Sr}_{2.5}\text{Nd}_{1.25}(\text{PO}_4)_3$	11.4

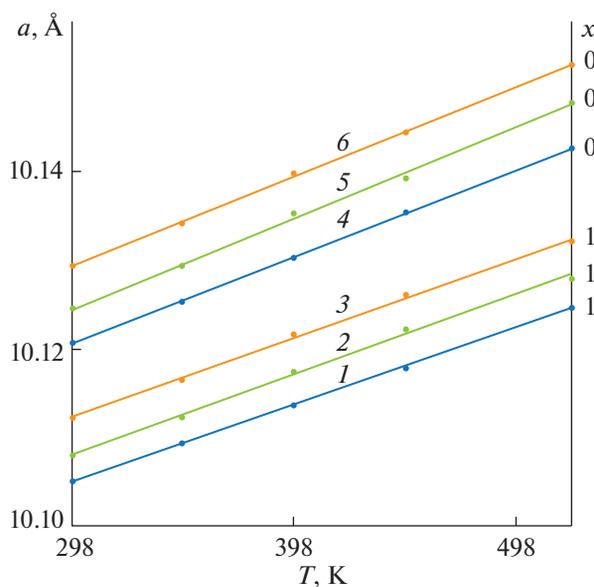
температур от 25 до 250°C определены параметры элементарной ячейки a и V и коэффициенты теплового расширения фосфатов $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$) с $x = 0$ и 1. Температурные зависимости параметров a кубической ячейки фосфатов с ростом температуры линейно увеличиваются (рис. 6). Имея кубическую симметрию, материалы при повышении температуры равномерно расширяются по всем направлениям (рис. 7) и имеют положительные коэффициенты теплового расширения (табл. 5). Коэффициенты теплового

расширения исследованных фосфатов не зависят ни от температуры, ни от направления расширения: $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = (9-12) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что согласуется с работами [19–21]. Поскольку фосфаты со структурой эвлитина расширяются изотропно, коэффициенты их объемного теплового расширения (α_V) равны утроенному коэффициенту линейного теплового расширения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены поликристаллические фосфаты состава $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$ ($\text{R} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}$), уточнена структура и определено тепловое расширение фосфатов. Показано, что в изученных системах образуются ограниченные твердые растворы ($0 \leq x \leq 4.0$) структурного типа эвлитина. Твердые растворы способны включать в себя продукты деления, лантаниды и технологические элементы. Основной структуры является нейтральный каркас, образованный из связанных ребрами металлокислородных октаэдров, между которыми находятся тетраэдры PO_4 , присоединенные к октаэдрам вершинами. Материалы со структурой эвлитина в переменных температурных условиях равномерно расширяются по всем направлениям, что не вызывает сдвиговых деформаций и сводит к минимуму возможность растрескивания материала.

Приведенные нами характеристики и известные данные свидетельствуют о том, что кристаллические материалы со структурой минерала эвлитина обладают повышенной устойчивостью к изменению химического состава, химической,

**Рис. 6.** Температурная зависимость параметра ячейки a фосфатов $\text{K}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{R}_{4+x}(\text{PO}_4)_{12}$: $\text{R} = \text{Gd}$ (1, 4), Eu (2, 5), Nd (3, 6).

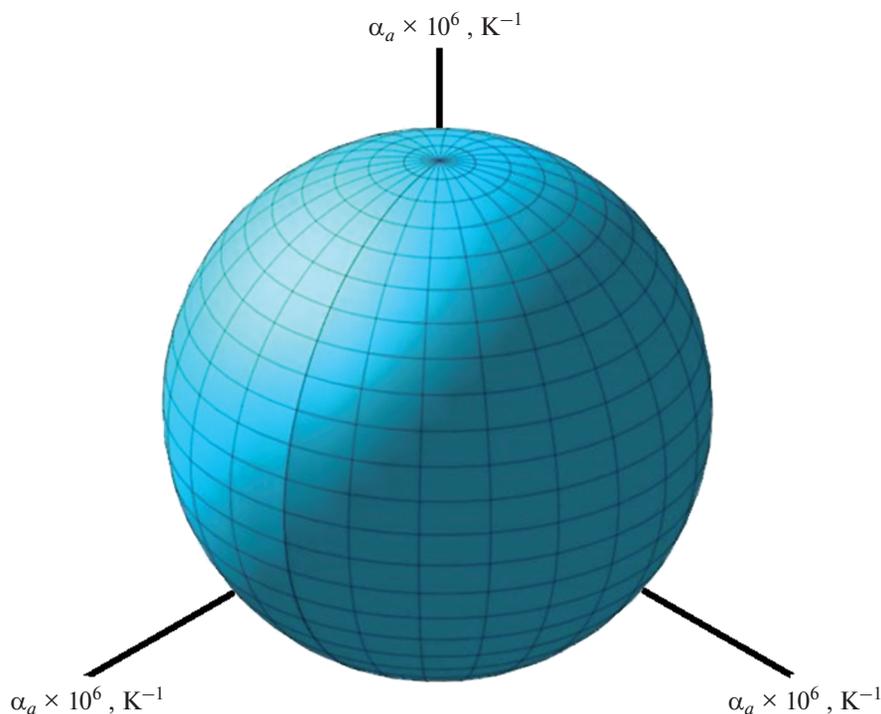


Рис. 7. Фигура теплового расширения $\text{K Sr}_{10} \text{Eu}_5 (\text{PO}_4)_{12}$.

термической и радиационной устойчивостью, что делает их пригодными для иммобилизации и хранения отходов ядерных технологий сложного состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-12063.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Abhilash P., Sebastian M.T., Surendran K.P.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 8. P. 1939. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.019>
2. *Chen X., Gong Z., Wan Q. et al.* // Opt. Mater. 2015. V. 44. P. 48. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.02.029>
3. *Ishii M., Harada K., Hirose Y. et al.* // Opt. Mater. 2002. V. 19. № 1. P. 201. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00220-8](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00220-8)
4. *Znamierowska T., Szuskiewicz W., Hanuza J. et al.* // J. Alloys Compd. 2002. V. 341. № 1–2. P. 371. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00040-3)
5. *Sahoo P.P., Gaudin E., Darriet J., Guru Row T.N.* // Mater. Res. Bull. 2009. V. 44. № 4. P. 812. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.09.022>
6. *Guo N., Huang Y., Jia Y. et al.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 4. P. 941. <https://doi.org/10.1039/C2DT31657A>
7. *Zhang X., Zhou C., Song J. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 592. P. 283. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.018>
8. *Ji H., Huang Z., Xia Z. et al.* // Dalton Trans. 2015. V. 44. № 5. P. 7679. <https://doi.org/10.1039/C4DT03887H>
9. *Yang B., Yang Z., Liu Y. et al.* // Ceram. Int. 2012. V. 38. № 6. P. 4895. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.02.080>
10. *Guo N., Zheng Y., Jia Y. et al.* // New J. Chem. 2012. V. 36. P. 168. <https://doi.org/10.1039/C1NJ20532C>
11. *Fan B., Zhao W., Han L.* // Applied Physics A. 2020. V. 126. Art. 260. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3444-5>
12. *Sugantha M., Kumar N.R.S., Varadaraju U.V.* // Waste Manag. 1998. V. 18. № 4. P. 275. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(98\)00026-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(98)00026-9)
13. *Segal D.J., Santoro R.P., Newham R.E.* // Z. Kristallogr. 1966. V. 123. № 1–6. S. 73. <https://doi.org/10.1524/zkri.1966.123.16.73>
14. *Perret R., Damak M.* // J. Less-Common Met. 1985. V. 108. № 1. P. 23. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90428-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90428-X)

15. *Barbier J.* // J. Solid State Chem. 1992. V. 101. № 2. P. 249.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90181-T](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90181-T)
16. *Blasse G.* // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. № 1. P. 27.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90028-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90028-9)
17. *Perret R., Pinson S., Damak M.* // J. Less-Common Met. 1986. V. 116. № 2. P. L5.
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90674-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90674-0)
18. *Vats B.G., Phatak R., Krishnan K. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 690. P. 561.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.122>
19. *Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г.* Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
20. *Pet'kov V.I., Dmitrienko A.S., Vokov A.I.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 133. № 1. P. 199.
<https://doi.org/10.1007/s10973-017-6676-7>
21. *Pet'kov V.I., Vokov A.I., Asabina E.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1354. [*Петьков В.И., Боков А.И., Асабина Е.А. и др.* // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1166.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023619110159>
22. *Rietveld H.M.* // Acta Crystallogr. 1967. V. 22. Pt. 1. P. 151.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
23. *Kim Y.I., Izumi F.* // J. Ceram. Soc. Jpn. 1994. V. 102. P. 401.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.102.401>
24. *Izumi F.* // The Rietveld Method. N.Y.: Oxford University Press, 1993. Ch. 13. P. 236.
<https://doi.org/10.1002/crat.2170300412>
25. *Knyazev A.V., Komshina M.E., Zhidkov A.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 10. P. 1172. [*Князев А.В., Комшина М.Е., Жидков А.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1311.]
<https://doi.org/10.7868/S0044457X13100140>
26. *Shpanchenko R.V., Panin R.V., Hadermann J. et al.* // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 3715.
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.09.045>
27. *Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К.* Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Ч. 1: Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных. СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2011.
28. *Drebushchak V.A.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. № 2. P. 1097.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09370-y>