

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИСТАЛЛОВ

УДК 678.046.82

ОПТИЧЕСКАЯ И РЕНТГЕНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЦЕНТРОВ  
ОКРАСКИ В ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ,  
ЛЕГИРОВАННОМ ЦЕРИЕМ

© 2023 г. А. В. Буташин<sup>1</sup>, И. Д. Веневцев<sup>2</sup>, В. А. Федоров<sup>1</sup>, А. Э. Муслимов<sup>1,\*</sup>, Е. В. Антонов<sup>1</sup>,  
А. Н. Дерябин<sup>1</sup>, В. Б. Кварталов<sup>1</sup>, В. М. Каневский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2023 г.

После доработки 11.04.2023 г.

Принята к публикации 11.04.2023 г.

Методом Багдасарова выращены из расплава монокристаллы иттрий-алюминиевого граната, в том числе легированные церием. Проведено сравнительное спектроскопическое исследование образцов монокристаллов граната и специально изготовленной керамики аналогичного состава. Сравнительный анализ позволяет предположить, что увеличение концентрации ионов церия в кристаллах граната улучшает их спектрально-люминесцентные и сцинтилляционные характеристики, а также способствует эффективному тушению люминесценции основы. Предложены пути оптимизации условий синтеза для повышения эффективности сцинтилляторов на основе кристаллов граната  $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$ .

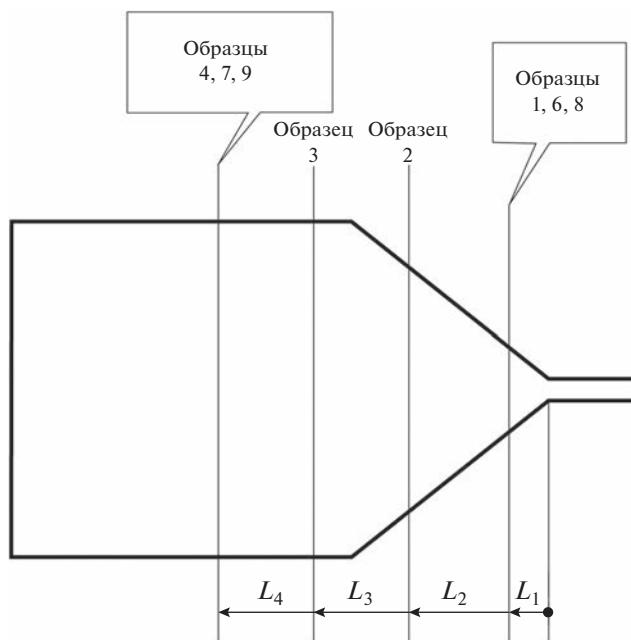
DOI: 10.31857/S0023476123600234, EDN: IJSQEG

ВВЕДЕНИЕ

Соединения оксидов редкоземельных элементов ( $R$ ), относящиеся к структурному типу граната (составы  $R_3M_5O_{12}$ ), с катионами алюминия или галлия ( $M$ ), являются объектами интенсивных исследований, поскольку обладают комплексом интересных и полезных свойств. Прежде всего это монокристаллы и прозрачная керамика иттрий-алюминиевого граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), легированные ионами  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  и др., применяемые как активные элементы эффективных твердотельных лазеров [1]. Высокосовершенные монокристаллы  $Gd_3Ga_5O_{12}$  и  $Nd_3Ga_5O_{12}$  служат для изготовления подложек, используемых в epitаксиальных технологиях [2]. Монокристаллы и прозрачная керамика иттрий-алюминиевого граната, легированные ионами  $Ce^{3+}$ , в последнее время привлекают все больше внимания как сцинтилляторы ввиду сочетания сравнительно высоких значений плотности и световыххода, быстрой кинетики сцинтилляций, а также химической и радиационной стойкости [3, 4]. Их назначение – преобразование ионизирующего излучения в видимое в медико-диагностических устройствах и средствах неразрушающего контроля [5]. Имеются и технологические преимущества: монокристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Gd_3Ga_5O_{12}$  со

структурой граната могут быть выращены из расплава [6], а для соединения  $Y_3Al_5O_{12}$  успешно развиваются методики синтеза керамических образцов, не уступающих по оптическим и механическим свойствам монокристаллам [3, 4, 7].

Структурную формулу иттрий-алюминиевого граната стехиометрического состава можно записать в виде  $\{Y\}_3[Al]_2(Al)_3O_{12}$ , где скобками {}, [], () обозначаются  $c$ -,  $a$ - и  $d$ -позиции в структуре соответственно. Структура граната довольно сложная: в элементарной ячейке иттрий-алюминиевого граната содержатся восемь формульных единиц  $Y_3Al_5O_{12}$ . Ион  $Y^{3+}$  ( $24c$ ) окружен восемью ионами кислорода, ион  $Al^{3+}$  ( $16a$ ) – в кислородном октаэдре, ион  $Al^{3+}$  ( $24d$ ) – в кислородном тетраэдре [8]. То же верно для стехиометрического гадолиний-галлиевого граната с заменой  $Y^{3+}$  на  $Gd^{3+}$  и  $Al^{3+}$  на  $Ga^{3+}$  [8]. В действительности строение диаграмм состояния систем  $Gd_2O_3-Ga_2O_3$  [9] и  $Y_2O_3-Al_2O_3$  [10] в области плавления соединений со структурой граната указывает на существование областей твердых растворов с частичным замещением  $Al^{3+}$  на  $Y^{3+}$  или  $Ga^{3+}$  на  $Gd^{3+}$  в октаэдрических  $a$ -позициях структуры. Так образуются “дефекты замещения”, которые могут формировать дополнительные центры окраски в кристаллах гранатов, в частности гадолиний-галлиевого



**Рис. 1.** Схема выбора областей в монокристалле граната для изготовления образцов.  $L$  – расстояние от затравки:  $L_1 \sim 10$ ,  $L_2 \sim 30$ ,  $L_3 \sim 50$ ,  $L_4 \sim 75$  мм.

граната, легированного неодимом [11]. При кристаллизации гранатов из расплава в них могут возникать и другие дефекты [6, 12], влияющие на оптические свойства, например  $F$ -центры [13].

В упомянутых выше работах кристаллы гранатов выращивали из расплава методом Чохральского [4, 6, 9–11], однако способ и параметры выращивания имеют определяющее влияние на структуру дефектов полученного кристалла [12]. В частности, кристаллы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , выращенные методом Чохральского, характеризуются значительной структурной неоднородностью, обусловленной образованием граней на поверхности раздела фаз, вогнутой в сторону расплава [14]. Области кристаллов, содержащие грани, оказываются упруго деформированными, в результате лишь часть выращенного кристалла пригодна для использования. Кристаллы, полученные методом Багдасарова или горизонтальной направленной кристаллизацией (ГНК), свободны от указанных недостатков. По методу ГНК принципиально возможно выращивание однородных кристаллов с широкой рабочей апертурой, перспективных для использования в детекторах для рентгеновской томографии [15].

Цель настоящей работы – сравнительное изучение спектроскопии центров окраски в легированных церием  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  монокристаллах, выращенных из расплава методом Багдасарова (ГНК), и прозрачной керамике для выявления возможных механизмов дефектообразования при различных способах синтеза граната. С точ-

ки зрения практического применения исследования нацелены на разработку методик получения эффективных сцинтилляторов с широкой апертурой для детекторов ионизирующих излучений с высоким пространственным и времененным разрешением.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Монокристаллы граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , нелегированные и легированные церием, выращивали методом Багдасарова в виде пластин [12]. Образцы размером  $\sim 10 \times 10 \times (0.83\text{--}1.9)$  мм<sup>3</sup> вырезали из полученных кристаллов согласно схеме, приведенной на рис. 1. Легированный церием кристалл и, соответственно, образцы 1–4 синтезированы в вакууме для подавления реакции окисления  $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ . Для сравнения использованы образцы из нелегированных кристаллов, синтезированных в вакууме (6, 7) и аргоне (8, 9).

Далее проводили двустороннюю оптическую полировку рабочих поверхностей размером  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>, боковые поверхности образцов шлифовали. Результаты исследований монокристаллов гранатов сравнивали со свойствами образца 5 размером  $6 \times 6 \times 0.8$  мм<sup>3</sup> из прозрачной керамики  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , легированной церием, аналогичной использованной в [16].

Элементный анализ образцов (табл. 1) выполняли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно-связанной плазме (МС-ИСП) с помощью масс-спектрометра iCap Q-c Thermo Scientific. Концентрацию ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в кристаллах (табл. 1) оценивали по спектрально-оптической методике, рассмотренной в [16]. Калибровку тестовых образцов для спектральных измерений осуществляли на основе прецизионных измерений концентрации Ce методом МС-ИСП. Спектры пропускания и поглощения снимали в диапазоне 200–1100 нм при помощи днулучевого спектрофотометра SPECORD 200 PLUS.

Измерения спектров рентгенолюминесценции (РЛ) проводили в геометрии “на отражение” при непрерывном возбуждении излучением рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом (40 кВ, 10 мА). Для регистрации оптического излучения использовали монохроматор МДР-2 и систему счета фотонов Hamamatsu H8259-01. Спектр излучения снимали в диапазоне 200–650 нм. При этом проводили корректировку на спектральную чувствительность установки. Исследования кинетики РЛ проводили при импульсном рентгеновском возбуждении методом время-коррелированного однофотонного счета на установке, описанной в [17].

Также был определен абсолютный световой выход сцинтилляции образцов, который измеряли на лабораторной установке, собранной по стандарт-

ной схеме сцинтилляционного гамма-спектрометра, при возбуждении  $\gamma$ -квантами с энергией 662 кэВ от изотопа  $^{137}\text{Cs}$  и калибровке по эталонному кристаллу NaI : Tl.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры оптического пропускания полученных образцов граната представлены на рис. 2. В легированных  $\text{Ce}^{3+}$  образцах (1–5, табл. 1) регистрируются стандартные для них полосы поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  в диапазонах 310–360 нм ( $4f \rightarrow 5d_2$ ) и 400–520 нм ( $4f \rightarrow 5d_1$ ). Интенсивности полос поглощения легированных образцов 1, 2 и 3, 4, вырезанных из различных областей кристаллов (рис. 1), приблизительно одинаковы. Если рассматривать эти кристаллы как твердые растворы церия в гранате  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  и применять к ним методику [16], основанную на законе Бугера–Ламберта–Бера, то можно оценить распределение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  по длине выращенного кристалла (табл. 1). Как видно из таблицы, концентрация ионов  $\text{Ce}^{3+}$  изменяется незначительно. Коэффициент распределения  $\text{Ce}^{3+}$  при кристаллизации граната  $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  из расплава составляет  $K \approx 0.1$  [18]. Наблюданное сравнительно однородное распределение  $\text{Ce}^{3+}$  по длине кристалла граната  $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  при  $K \approx 0.1$  (вместо ожидаемого увеличения концентрации  $\text{Ce}^{3+}$  в дальней от затравки области кристалла) нетипично для элементов начала ряда лантаноидов при выращивании методом ГНК. Например, для кристаллов  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Nd}^{3+}$  наблюдается увеличение концентрации  $\text{Nd}^{3+}$  в конце кристалла на 30–50% [19]. Наблюданное для кристаллов  $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  равномерное распределение  $\text{Ce}^{3+}$  обусловлено, по-видимому, конкуренцией двух процессов: оттеснения церия в конечную часть кристалла и его испарения в процессе кристаллизации.

Образец 5 явно содержит больше  $\text{Ce}^{3+}$ , так как при меньшей толщине обладает гораздо большим поглощением на полосах  $\text{Ce}^{3+}$ .

Спектры пропускания в коротковолновой области нелегированных кристаллов граната (рис. 2) заметно различаются для образцов 6, 7 (кристалл выращен в вакууме) и 8, 9 (кристалл выращен в аргоне). Это различие связано с особенностями метода Багдасарова (ГНК). Широкое зеркало расплава и высокая температура кристаллизации способствуют очистке расплава от посторонних примесей за счет их испарения [12], и область оптической прозрачности образцов 6, 7 доходит до края фундаментального поглощения ~200 нм. Полосы поглощения небольшой интенсивности в диапазоне 200–250 нм могут быть обусловлены поглощением  $F$ -центров – вакансий

**Таблица 1.** Катионный состав исследованных образцов граната  $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (ат. %)

Образец	Шихта			Синтезированный образец		
	$\text{Y}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$
1	14.55	0.45	25	14.985	0.015	25
2	14.55	0.45	25	14.987	0.013	25
3	14.55	0.45	25	14.986	0.014	25
4	14.55	0.45	25	14.986	0.014	25
5	14.925	0.075	25	14.925	0.075	25
6	15		25	15		25
7	15		25	15		25
8	15		25	15		25
9	15		25	15		25

кислорода, появление которых возможно при кристаллизации в вакууме (восстановительная атмосфера) [13, 20]. Значительное уменьшение оптического пропускания образцов 8, 9 в спектральной области менее ~400 нм может быть отнесено, например, на счет наиболее распространенных примесей железа и титана, содержащихся в составной части шихты – корунде; именно ионы этих примесей в валентном состоянии  $3+$  дают интенсивные полосы в УФ-области спектра поглощения граната [21, 22]. Кристаллизация в атмосфере аргона при давлении 1.3–1.4 бар снижает скорость испарения оксидов железа и титана из расплава и ухудшает очистку кристаллов от данных примесей.

На спектрах РЛ образцов 1–4 (рис. 3) отчетливо видны две полосы излучения. В диапазоне 220–380 нм регистрируется излучение самой кристаллической основы граната. Рентгенолюминесценция в диапазоне 220–380 нм образцов 1–4 и 6, 7 определенно связана с нарушением стехиометрии кристаллов в процессе роста за счет преимущественного испарения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из расплава и образования дефектов замещения  $\text{Al}^{3+}$  на  $\text{Y}^{3+}$  в октаэдрических  $a$ -позициях структуры граната. В пользу такого предположения говорит значительная разница интенсивностей полосы 220–380 нм образцов 6, 7 и 8, 9 (рис. 3).

Инконгруэнтное испарение компонентов расплава происходило и при выращивании легированных церием кристаллов граната (образцы 1–4) в вакууме, однако интенсивное испарение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из расплава частично компенсировалось испарением оксидов церия (его следы наблюдали на внутренних поверхностях ростовой камеры), снижая концентрацию дефектов замещения в полученных кристаллах. Для образца 5 сильнее всего потушено излучение основы (составляет ~1%

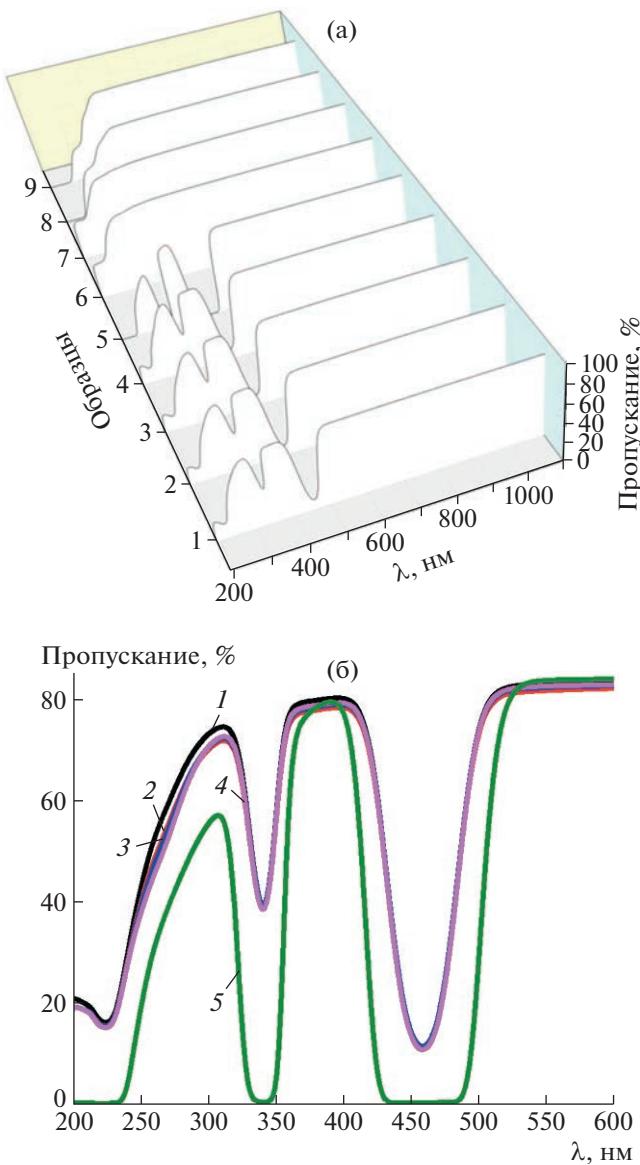


Рис. 2. Спектры оптического пропускания образцов граната  $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$ : а – общий вид, б – область 200–600 нм для образцов 1–5. Толщина образцов: 1–4 – 1.65 мм, 5 – 0.83 мм, 6–9 – 1.9 мм.

от интегральной интенсивности), что может быть связано с большей концентрацией ионов  $Ce^{3+}$  и меньшей температурой синтеза образца по сравнению с точкой плавления (в этом случае подавлены испарение  $Al_2O_3$  и сегрегация компонентов системы при пересечении линии “ликвидус–солидус”).

В диапазоне 480–650 нм для образцов 1–5 регистрируется излучение  $Ce^{3+}$ . Можно заметить, что полоса люминесценции  $Ce^{3+}$  состоит из двух неразрешенных линий, что связано с расщеплением основного  $4f$ -состояния. Наибольшая интенсивность излучения  $Ce$  регистрируется для об-

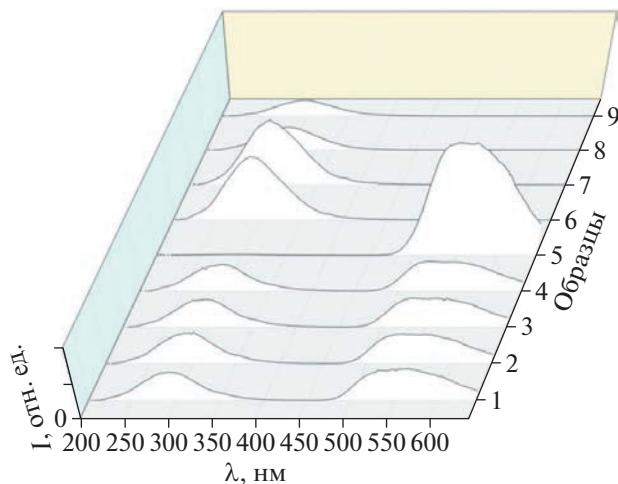


Рис. 3. Спектры рентгенолюминесценции образцов граната  $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$ .

разца 5. В образцах 1–4 люминесценция основы составляет ~40% от интегральной интенсивности. Как для излучения основы, так и для люминесценции  $Ce^{3+}$  форма полосы почти не изменяется от образца к образцу.

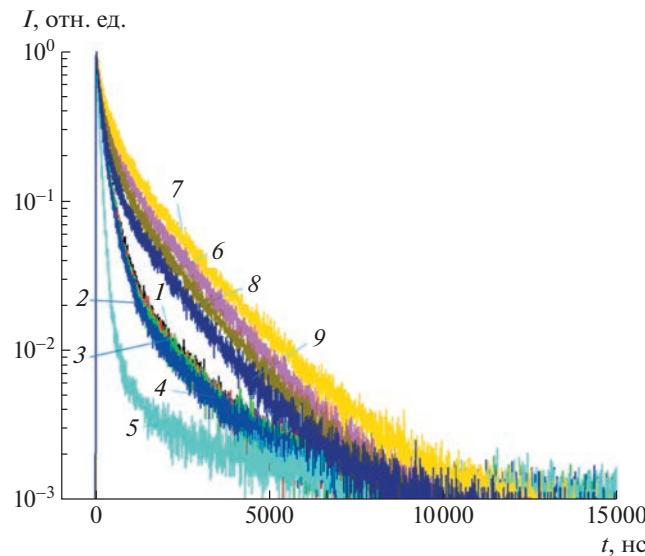
Кинетика РЛ изученных образцов граната различалась значительно (рис. 4). По характеру уменьшения интенсивности РЛ от времени их можно условно разбить на три группы: образцы 1–4, образец 5 и образцы 6–9, что коррелирует со структурой спектров РЛ этих образцов (рис. 3).

Все кривые можно аппроксимировать суммой трех экспоненциальных функций с различными показателями времени затухания  $\tau$ :

$$I = I_0 + I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2} + I_3 e^{-t/\tau_3},$$

где  $I_0$  – интенсивность фоновой засветки,  $I_1$ ,  $I_2$  и  $I_3$  – интенсивности компонент кинетики, а  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$  – времена спада соответствующих компонент. При этом оценить вклад отдельных компонент можно на основании интегральной интенсивности. Для экспоненциальной зависимости ее можно рассчитать как произведение интенсивности на время спада  $I_i \tau_i$ .

Результаты приведены в табл. 2 отдельно для образцов 1–5 и 6–9, поскольку очевидно, что природа их РЛ значительно отличается. Разброс по временам затухания имеется, хотя везде прослеживаются три компонента с временами затухания ~85, ~300 и ~1700 нс. Наблюдается корреляция со структурой спектров РЛ, хотя различие в интегральной интенсивности довольно сильное. К примеру, быстрая компонента, соответствующая излучению церия, составляет в кинетике образцов 1–4 всего 21–24%. В образце 5 вклад быстрой компоненты составляет 79%, хотя в спектре РЛ интегральная интенсивность люминесценции

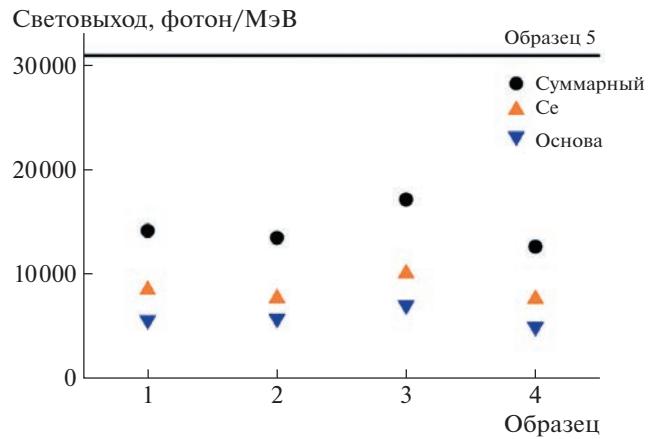


**Рис. 4.** Временные зависимости спада интенсивности рентгенолюминесценции образцов граната  $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$ .

$Ce^{3+}$  в диапазоне 480–650 нм около 99%. В образцах 6, 7, несмотря на отсутствие активатора, регистрируется 5–9% быстрого излучения, которое может быть связано с наличием неконтролируемых примесей в шихте, в частности Ce. Различия в интенсивности и кинетике РЛ могут быть связаны также с несколько различающимися условиями возбуждения (габариты и оптическое совершенство образцов).

Измерен абсолютный световой выход образцов (рис. 5). Наибольшее значение получено для образца 5, что коррелирует с предыдущими результатами, т.е. практически вся РЛ со временем затухания  $\tau_1 \approx 82$ – $88$  нс сосредоточена в диапазоне 480–650 нм. Для образцов 1–4 отдельно представлен световой выход основы и ионов  $Ce^{3+}$ , а также суммарный световой выход. Отметим, что погрешность измерения светового выхода может составлять ~30%, что связано с формой образца, процентом светосбора, вариациями в квантовом выходе различных зон фотоэлектронного умножителя и т.д.

Интенсивную РЛ самой кристаллической матрицы граната (рис. 3) в диапазоне 200–400 нм следует рассматривать как паразитный канал люминесценции, снижающий абсолютный световой выход и эффективность сцинтилляторов на основе граната  $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$ , а также их быстродействие. Наблюдаемая в диапазоне 200–400 нм широкая полоса РЛ в действительности является совокупностью нескольких полос [23], и предложенная аппроксимация спада интенсивности РЛ как суммы трех экспонент (табл. 2) косвенно подтверждает это. Если фотолюминесценцию  $Ce^{3+}$  в



**Рис. 5.** Световой выход образцов граната  $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$  при облучении  $\gamma$ -квантами от  $^{137}Cs$  (662 кэВ).

$\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$  в диапазоне 480–660 нм можно возбудить накачкой в любую из полос оптического поглощения церия (рис. 2), то для возбуждения люминесценции самой кристаллической матрицы граната в диапазоне 200–400 нм требуется более коротковолновое излучение – с длиной волны короче 180 нм [23].

**Таблица 2.** Результаты аппроксимации экспонентами временных зависимостей спада интенсивности рентгенолюминесценции образцов гранатов  $\{Y_{1-x}Ce_x\}_3Al_5O_{12}$

Образец	Интегральная интенсивность (%) для времени спада		
	$\tau_1 \approx 82$ – $88$ нс	$\tau_2 \approx 282$ – $291$ нс	$\tau_3 \approx 1650$ – $1780$ нс
1	21	53	26
2	23	52	25
3	22	54	24
4	24	54	22
5	79	15	12

Образец	Интегральная интенсивность (%) для времени спада		
	$\tau_4 \approx 80$ – $130$ нс	$\tau_5 \approx 240$ – $440$ нс	$\tau_6 \approx 1370$ – $1690$ нс
6	5	32	63
7	7	27	66
8	9	33	58
9	9	31	60

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Багдасарова (ГНК) выращены из расплава монокристаллы иттрий-алюминиевого граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , в том числе легированные церием. Проведено сравнительное спектроскопическое исследование образцов монокристаллов граната и специально изготовленной керамики аналогичного состава методами оптической абсорбционной спектроскопии и РЛ. Определены кинетика спада РЛ и световыхход сцинтиляций. Установлено, что наибольший световыхход сцинтиляций 31000 фот/МэВ и максимальную скорость спада РЛ  $\tau_1 \approx 82-88$  нс имеет керамика состава  $\{\text{Y}_{0.995}\text{Ce}_{0.005}\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , для которой характерны значительно большая концентрация церия по сравнению с монокристаллами и весьма малая интенсивность паразитной РЛ самой кристаллической матрицы граната.

На основе полученных результатов можно сделать вывод о значительном влиянии межцентровых взаимодействий, приводящих к тушению собственной РЛ кристаллической матрицы граната уже в кристаллах с достаточно низкой концентрацией активатора. Сравнение результатов по гранатам и керамике дает основание полагать, что эффективность тушения будет возрастать при увеличении концентрации ионов церия в кристаллах с соответствующим улучшением спектрально-люминесцентных и сцинтиляционных характеристик кристаллов. Полученные результаты позволяют наметить пути повышения эффективности сцинтиляторов на основе кристаллов граната  $\{\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  за счет увеличения концентрации активатора, корректировки состава исходной шихты в сторону увеличения содержания оксида алюминия, оптимизации состава атмосферы и давления в ростовой камере для подавления испарения алюминия и активатора в процессе кристаллизации.

Работа выполнена в рамках Госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части роста кристаллов граната, изготовления образцов для исследования и кристаллохимического анализа, и в рамках Соглашения с Министерством науки и высшего образования РФ от 12 октября 2021 г. № 075-15-2021-1362 в части спектроскопии и характеризации полученных материалов как элементов сцинтиляционных детекторов ионизирующего излучения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kaminskii A.A. // Laser Photonics Rev. 2007. V. 1. № 2. P. 93.  
<https://doi.org/10.1002/lpor.200710008>
2. <https://www.crystals.saint-gobain.com/garnet-substrates>
3. Yanagida T., Takahashi H., Ito T. et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2005. V. 52. № 5. P. 1836.  
<https://doi.org/10.1109/TNS.2005.856757>
4. Mihóková E., Nikl M., Mareš J.A. et al. // J. Lumin. 2007. V. 126. P. 77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.05.004>
5. Lecoq P., Gekhtin A., Korzhik M. // Inorganic Scintillators for Detector Systems. Cham: Springer, 2017. P. 1.
6. Linares R.C. // Solid State Commun. 1964. V. 2. P. 229.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(64\)90369-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(64)90369-2)
7. Wagner A., Ratzker B., Kalabukhov S. et al. // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 12279.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.141>
8. Миль Б.В. // Магнитные и кристаллохимические исследования ферритов. М.: Изд-во МГУ, 1971. С. 56.
9. Allibert M., Chatillon C., Mareschal J., Lissalde F. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 23. P. 289.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(74\)90071-2](https://doi.org/10.1016/0022-0248(74)90071-2)
10. Ashurov M.Kh., Voronko Yu., Osiko V.V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1977. V. 42. № 1. P. 101.  
<https://doi.org/10.1002/pssa.2210420108>
11. Каминский А.А., Буташин А.В., Александров К.С., Безматерных Л.Н. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 344.  
<https://doi.org/10.1134/1.1466508>
12. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. М.: Физматлит, 2004. 160 с.
13. Varney Ch.R., Selim F.A. // AIMS Mater. Sci. 2015. V. 2. № 4. P. 560.  
<https://doi.org/10.3934/matersci.2015.4.560>
14. Каминский А.А., Аминов Л.К., Ермолаев В.Л. и др. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М: Наука, 1986. 272 с.
15. Lumpkin A.H., Garson A.B., Anastasio M.A. // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. № 7. P. 073704.  
<https://doi.org/10.1063/1.5027499>
16. Кварталов В.Б., Каневский В.М., Федоров В.А., Буташин А.В. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI. № 7. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. С. 70.
17. Rodnyi P.A., Mikhrin S.B., Mishin A.N., Sidorenko A.V. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V. 48. № 6. P. 2340.  
<https://doi.org/10.1109/23.983264>
18. Zhao G., Zeng X., Xu J. et al. // J. Cryst. Growth. 2003. V. 253. P. 290.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)01017-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01017-0)
19. Петросян А.Г., Багдасаров Х.С., Бутаева Т.Н. и др. // Кристаллография. 1975. Т. 20. № 5. С. 1089.
20. Nizhankovsky S.V., Dan'ko A.Ya., Puzikov V.M. et al. // Funct. Mater. 2008. V. 15. № 4. P. 546.
21. Bantien F., Albers P., Huber G. // J. Lumin. 1987. V. 36. P. 363.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(87\)90153-0](https://doi.org/10.1016/0022-2313(87)90153-0)
22. Lin Ch. // Bull. Minéral. 1981. V. 104. P. 218.
23. Zorenko Yu., Voloshinovskii A., Savchyn V. et al. // Phys. Status Solidi. B. 2007. V. 244. № 6. P. 2180.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.200642431>