研 究

TW 法による Nd_2O_3 含有 YAG の合成

門側 幸宏, 平井 昌人

関西大学工学部, 〒564-8680 吹田市山手町 3-3-35.

Synthesis of Nd_2O_3 -doped YAG by the TW Method

Yukihiro Kadogawa and Masato Hirai

Faculty of Engineering, Kansai University, 3-3-35 Yamate-cho, Suita 564-8680, Japan.

Received September 26, 2005

SYNOPSIS

YAG was synthesized by a TW method from the mixed heterogeneous solutions consists of the aqueous individual solutions made of yttrium nitrate and aluminum nitrate with the small quantity of each of tetraethyl orthosilicate and 2M-HCl, by adding the small quantity of the aqueous solution made of neodymium nitrate as additive. In this study, keeping the constant proportion of aluminum nitrate with a composition of 5.0×10^{-2} mole, only part of yttrium nitrate with a composition of 3.0×10^{-2} mole was substituted by the neodymium nitrate with a composition of 3.0×10^{-4} mole. YAG began to form from the constant temperature near 920°C and its single phase was obtained at a temperature of 1160°C . On the other hand, YAG single phase did not obtain because the slight amounts of the crystalline phases such as YAM, Y_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ were deposited separately or simultaneously at temperatures of 1180° to 1280°C , except that the single phase of YAG was obtained at a temperature of 1300°C . It was thought that YAG single phase was obtained as YAG was produced in a reaction of YAP with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at a temperature of 1160°C and in a reaction of YAM with $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ at a temperature of 1300°C . It was also found that the phase transformation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ into $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ began to occur from the constant temperature near 1240°C and this phenomenon was completed by causing the disappearance of all $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at a temperature of 1300°C .

KEY WORDS

Synthesis, YAG, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, TW method

1 緒 言

YAG固体レーザーは、医療及び金属加工などさまざまな工業分野において広く利用されている¹⁾。YAG固体レーザーには大きな単結晶を必要とすることから、YAG単結晶の合成にはフラックス法(チョクラルスキー法)及び浮遊帯熔融法などが用いられている²⁾。また、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系には、ガーネット構造の $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)、ペロブスカイト構造の YAlO_3 (YAP)及びモノクリニック構造の $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (YAM)といった化合物が存在する³⁾。一般に、YAGは Y_2O_3 及び Al_2O_3 を用いて固相反応法により合成されている⁴⁾。

テトラエチルオルトケイ酸塩(TEOS)と水及び希塩酸(触媒)からなる溶液、この場合、TEOSと水溶液(水及び塩酸)とは混じり合わなくて二液層(TEOSが上層)に分離した溶液となる。このような不均一溶液を室温で攪拌混合して反応させる

と、TEOSが加水分解を被って均一な溶液(ゾル)となる。このゾルを大気中、室温に一定期間放置しておくと、ゲル化して寒天状固形物となる。このゾル・ゲル法の特徴は、TEOSと水との相互溶媒として、有機溶媒(例えば、エタノール)を用いなくてよいことである。著者は、このTEOSの加水分解反応を利用するゾル・ゲル法を、以前に、TW法⁵⁾と命名した。それ以来、TW法による、テトラエチルオルトケイ酸塩(TEOS)のゲル化現象⁶⁾及びセラミックス粉体⁷⁻⁹⁾の合成の研究結果などについて公表してきた。

本研究は、TW法によるセラミックス粉体の合成について、一連の継続的研究の一つとしてYAGの合成を取り上げ、硝酸イットリウム六水和物($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及び硝酸アルミニウム九水和物($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)の各水溶液を原料に用い、これらの混合水溶液に、添加物として硝酸ネオジウム六水和物

($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 水溶液の少量を加え, さらに, テトラエチルオルトケイ酸塩(TEOS)及び触媒として2モル濃度の塩酸の各少量を添加した不均一混合溶液から, TW法によってYAGを合成したので, その結果について報告する.

2 実験方法

2.1 原料及び原料水溶液の調整

原料には, 市販試薬特級の硝酸イットリウム六水和物($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)及び硝酸アルミニウム九水和物($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)を用いた. 硝酸イットリウム水溶液は, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.376 g (2.97×10^{-2} モル)を, また, 硝酸アルミニウム水溶液は, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 18.757 g (5.0×10^{-2} モル)を, それぞれ適量の蒸留水に溶解して調整した.

2.2 出発溶液の調整

添加物の原料として市販試薬特級の硝酸ネオジウム六水和物($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を用いた. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 5.0×10^{-2} モル一定として, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 3.0×10^{-2} モルの一部を $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 3.0×10^{-4} モルで置換した. 硝酸ネオジウム水溶液は, 2.1項の原料水溶液の調整と同様に, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.132 g (3.0×10^{-4} モル)を適量の蒸留水に溶解して調整した.

硝酸イットリウム水溶液及び硝酸アルミニウム水溶液を適当な容量のビーカーに入れ, その中に, テトラエチルオルト

ケイ酸塩($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS) 1.5 ml (6.74×10^{-3} モル)及び触媒として2モル濃度の塩酸2 mlを加え, さらに, 硝酸ネオジウム水溶液を加えた不均一混合溶液を出発溶液とした.

2.3 ゲルの調製

ゲルの調製法の一例を示すと, 出発溶液の入ったビーカーに適当な大きさの撈拌子を入れ, その上部をアルミ箔で密封し, 室温でマグネチックスターラによって撈拌混合して反応させると, 均一な溶液(ゾル)が得られた. ゾルは室温で適当な期間放置しておくと, ゲル化した. ゲルは自然乾燥の後, 120°C で一昼夜乾燥させ, 乾燥ゲル(以下, ゲルと略す)を得た.

2.4 ゲルの熱処理及びX線分析

2.3項で調製したゲルを $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の所定の温度で30分間加熱して室温に冷却し, X線分析の試料とした.

X線分析には, リガク電機製ガイガーフレックスRAD-Rを用いて行った. 測定条件は $\text{CuK}\alpha$ 線(Ni フィルター), 40 kV, 10 mA, 走査速度 $2^\circ/\text{min}$ であった.

3 実験結果及び考察

3.1 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の生成反応

ゲルを $900^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の所定の温度で30分間加熱して得た試料のX線回折の結果を Fig.1, Fig.2, Fig.3 及び Fig.4 に示す. 無印の回折線は, 未確認のものである.

Fig.1より, 900°C では, 無定形であった. 920°C において, $2\theta = 27.92^\circ, 29.70^\circ, 33.24^\circ$ (最強線), $36.58^\circ, 38.18^\circ$ 及び 41.12° に $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}^{10(a)}$ (以下, YAG (○印)と略す)の6つの回折線が認められている. したがって, YAGは 920°C 付近から生成してくると思われる. また, 920°C において, $2\theta = 32.84^\circ$ 及び 34.08° に $\text{YAlO}_3^{10(b)}$ (以下, YAP (△印)と略す)の2つの回折線が認められている. 940°C 及び 960°C において, YAG (○印)及び YAP (△印)の各回折線のほかに, 新たに, $2\theta = 29.30^\circ$ (940°C)に $\text{Y}_2\text{O}_3^{10(c)}$ (●印)の回折線が認められている. 980°C において, 960°C の Y_2O_3 (●印)の回折線が消滅すると

Fig.1 X-ray diffraction patterns for sample obtained by heating for 30 min the gel at a fixed temperature in the range of 900°C to 980°C .

Fig.2 X-ray diffraction patterns for sample obtained by heating for 30 min the gel at a fixed temperature in the range of 1000°C to 1080°C .

Fig.3 X-ray diffraction patterns for sample obtained by heating for 30 min the gel at a fixed temperature in the range of 1100°C to 1180°C.

同時に、920°Cで認められている、YAG (○印)の回折線のほかに、新たに、 $2\theta=42.64^\circ$ にYAG (○印)の回折線が認められている。これらのことから、Y₂O₃は、 $2\theta=42.64^\circ$ のYAGすなわち、YAGの生成に関与していると考えられる。

Fig.2より、1000°C、1020°C、及び1040°Cにおいて、980°Cにおける $2\theta=42.64^\circ$ のYAG (○印)の回折線は認められていない。1060°Cにおいて、1040°CのY₂O₃ (●印)の回折線が消滅し、 $2\theta=32.86^\circ$ のYAP (△印)の回折線の相対強度($I/I_0=44$)が、1040°Cのその回折線の相対強度($I/I_0=87$)より減少すると同時に、 $2\theta=42.64^\circ$ のYAG (○印)の回折線が、再度認められている。これらのことから、後述の(3)式で表されるように、YAMがYAGの分解生成物の一つであることを考慮すると、(1)式で表されるように、Y₂O₃とYAPとの反応によってYAMが生成していると考えられる。そして、(3)式の逆反応によって、YAMが α -Al₂O₃ (1120°C及び1140°C (Fig.3参照))と反応して $2\theta=42.64^\circ$ のYAGすなわち、YAGが生成していると考えられる。

Fig.3より、1120°Cにおいて、 $2\theta=32.66^\circ$ と 32.82° のYAP (△印)の重複した回折線が認められると同時に、 $2\theta=35.30^\circ$ に α -Al₂O₃^{10(d)} (▲印)の回折線が認められている。

1140°Cにおいて、1120°CのYAP (△印)の重複した回折線のうちの、 $2\theta=32.66^\circ$ のYAP (△印)の回折線が消滅すると同時に、 $2\theta=41.12^\circ$ と 41.24° のYAG (○印)の重複した回折線が認められている。これらのことから、1120°Cにおいて、 $2\theta=41.14^\circ$ のYAG (○印)の回折線が認められていることを考慮すると、 $2\theta=32.66^\circ$ のYAPすなわち、YAPは、YAGの重複した回折線のうちの、 $2\theta=41.24^\circ$ のYAGすなわち、YAGの生成に関与していると考えられる。

Fig.4 X-ray diffraction patterns for sample obtained by heating for 30 min the gel at a fixed temperature in the range of 1200°C to 1300°C.

1160°Cにおいて、1140°CのYAP (△印)の回折線、 α -Al₂O₃ (▲印)の回折線、YAGの重複した回折線のうちの、 $2\theta=41.12^\circ$ のYAG (○印)の回折線及び $2\theta=42.56^\circ$ のYAG (○印)の回折線が、それぞれ消滅すると同時に、 $2\theta=33.36^\circ$ (最強線)、 29.78° 、 27.82° 、 41.22° 、 36.70° 及び 38.20° にYAG (○印)の6つの回折線のみが認められ、YAG単一相が得られている。これらのことから、YAP及び α -Al₂O₃が消滅して、YAGが生成していることを考慮すると、YAGは、(2)式で表されるように、YAPと α -Al₂O₃との反応によって生成していると考えられる。したがって、YAG単一相に、 $2\theta=41.22^\circ$ のYAGの回折線が認められていることを、また、1040°C～1140°Cにおいて認められている、 $2\theta=42.54^\circ \sim 42.66^\circ$ のYAGの回折線が存在しないことを、それぞれ考慮すると、1160°Cにおいて、YAGは、すべてYAPと α -Al₂O₃との反応によって生成していると考えられる。

1180°Cにおいて、 $2\theta=30.70^\circ$ にY₄Al₂O₉^{10(e)} (以下、YAM (□印)と略す)の回折線及び $2\theta=43.38^\circ$ に α -Al₂O₃^{10(d)} (▲印)の回折線が認められている。また、1180°Cにおいて、YAG (○印)の最強線($2\theta=33.38^\circ$)の強度値(3050($I/I_0=100$))が、1160°Cのその最強線の強度値(3053($I/I_0=100$))よりわずかに減少している。これらのことから、1180°CにおけるYAM及び α -Al₂O₃は、いずれもYAGの分解生成物であると考えられる。したがって、YAGは、(3)式で表されるように、分解していると考えられる。

Fig.4より、1200°Cにおいて、1180°C (Fig.3参照)の α -Al₂O₃

(▲印)の回折線が消滅すると同時に、1140℃において認められている、YAG (○印)の重複した回折線 ($2\theta=41.16^\circ$ と 41.26°) が認められている。これらのことから、1180℃ (Fig.3 参照)において、 $2\theta=41.14^\circ$ の YAG (○印)の回折線が認められていることを考慮すると、 $2\theta=41.26^\circ$ の YAG すなわち、YAG は、(3) 式の逆反応により、YAM と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との反応により生成していると考えられる。

1240℃において、1220℃の Y_2O_3 (●印)の回折線が消滅すると同時に、新たに、 $2\theta=26.86^\circ$ に $\text{YAM}^{10(e)}$ (□印)の回折線が認められている。これらのことから、1280℃において、 Y_2O_3 (●印)の回折線及び $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (▼印)の回折線が認められていることを考慮すると、この $2\theta=26.86^\circ$ の YAM は、後述の (4) 式の逆反応によって生成していると考えられる。したがって、(4) 式の逆反応が起こっていることを考慮すると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移現象が、1240℃付近から起こっていると考えられる。

1280℃において、1260℃において認められている、 $2\theta=26.86^\circ$ の YAM (□印)の回折線が消滅すると同時に、 Y_2O_3 (●印)の回折線及び、新たに、 $2\theta=31.30^\circ$ に $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3^{10(f)}$ (▼印)の回折線が、それぞれ認められている。これらのことから、 Y_2O_3 及び $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は、(4) 式で表されるように、いずれも $2\theta=26.92^\circ$ の YAM の分解生成物であると考えられる。

1300℃において、1280℃の YAM (□印)の回折線 ($2\theta=30.74^\circ$)、 Y_2O_3 (●印)の回折線、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (▼印)の回折線及び YAG の重複した回折線 ($2\theta=41.16^\circ$ と 41.24°) のうちの、 $2\theta=41.24^\circ$ の YAG (○印)の回折線が、いずれも消滅すると同時に、 $2\theta=27.78^\circ$, 29.74° , 33.34° (最強線), 36.64° , 38.18° , 41.14° 及び 42.58° に YAG (○印)の7つの回折線のみが認められ、YAG 単一相が得られている。これらのことから、YAM、(1) 式によって、 Y_2O_3 と YAP が反応して生成する YAM 及び (3) 式による YAG の分解生成物の一つである YAM の、すべての YAM が、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び (3) 式による YAG のもう一つの分解生成物である $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のすべてが $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ相転移した $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の、すべての $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と反応して YAG が生成するときに、YAG 単一相が得られると考えられる。したがって、1300℃において、YAG 単一相に、YAM と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との反応によって生成している $2\theta=41.26^\circ$ と 41.24° (1200℃と1280℃)の YAG の回折線が存在しないことを考慮すると、YAG は、すべて YAM と $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ との反応によって生成していると考えられる。

3.2 YAG の強度値と加熱温度の関係

1180℃～1300℃における YAG (○印)の最強線の強度値を加熱温度に対してプロットしたのが、Fig.5 である。Fig.5 より、YAG の強度値は加熱温度の上昇と共に減少し、その強度値は1200℃において極小値を示している。そして、YAG の強度値は1240℃付近から著しく増大し、1260℃において屈曲点を示すのち、その強度値は著しく増大し、1300℃(この

研究の最高加熱温度)において最大値(4583)を示している。1260℃における YAG の最強線の強度値—加熱温度曲線の屈曲点は、1260℃ (Fig.4 参照)において、 $2\theta=30.70^\circ$ の YAM (□印)の回折線が認められていることを、また、 $2\theta=26.92^\circ$ の YAM (□印)の回折線の相対強度 ($I/I_0=2$) が、1240℃のその回折線の相対強度 ($I/I_0=3$) より減少していることを、それぞれ考慮すると、(4) 式より、 $2\theta=26.92^\circ$ の YAM の分解生成物の一つである $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と、 $2\theta=30.70^\circ$ の YAM すなわち、YAM との反応による YAG の生成が、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と YAM との反応による YAG の生成より優先的に起こるその起点を表していると考えられる。

つぎに、1180℃～1300℃における YAG の重複した回折線のうちの、その一つである $2\theta=41.22^\circ \sim 41.26^\circ$ における YAG (◎印)の回折線の強度値及びもう一つである $2\theta=41.12^\circ \sim 41.18^\circ$ における YAG (○印)の回折線の強度値を、それぞれ加熱温度に対してプロットしたのが、Fig.6 である。Fig.6 より、 $2\theta=41.22^\circ \sim 41.26^\circ$ の YAG (◎印)の強度値は、加熱温度の上昇と共に増大するが、その強度値は1200℃において最大値を示したのち、減少している。したがって、 $2\theta=41.22^\circ \sim 41.26^\circ$ の YAG (◎印)の1200℃におけるその強度値の最大値は、すでに、3.1 項で述べているように、YAM と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との反応による YAG の生成が、YAP と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との反応による YAG の生成より優先的に起こるその起点を表していると考えられる。同様に、 $2\theta=41.12^\circ \sim 41.18^\circ$ における YAG (○印)の回折線の強度値は、加熱温度の上昇と共に著しく増大し、1260℃において屈曲点を示したのち、1300℃において最大値(1187)を示している。したがって、 $2\theta=41.12^\circ \sim 41.18^\circ$

Fig.5 Intense values of YAG in the strongest line versus heating temperature for sample at temperatures of 1180℃ to 1300℃.

Fig.6 Intense values of YAG of 2θ angles from 41.12° to 41.18° or YAG of 2θ angles from 41.22° to 41.26° versus heating temperature for sample at temperatures of 1180°C to 1300°C .

のYAG (○印)の強度値—加熱温度曲線における 1260°C の屈曲点は、Fig.5のYAG (○印)の最強線の強度値—加熱温度曲線における 1260°C の屈曲点によく一致している。

また、 $2\theta=41.22^\circ\sim 41.26^\circ$ におけるYAG (●印)の回折線の強度値—加熱温度曲線と $2\theta=41.12^\circ\sim 41.18^\circ$ におけるYAG (○印)の回折線の強度値—加熱温度曲線との交点は、すでに、3.1項で述べているように、 1240°C 付近から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の1部の $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移現象が起こっていることを考慮すると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移現象の起こるその起点に相当していると考えられる。

4 総 括

硝酸イットリウム水溶液と硝酸アルミニウム水溶液をそれぞれ原料に用い、これらの混合水溶液に、添加物として硝酸ネオジウム水溶液を加え、さらに、テトラエチルオルトケイ酸塩(TEOS)と触媒として2モル濃度の塩酸の各少量を加えた不均一混合溶液からTW法によってYAGを合成した。その結果、つぎのことがわかった。

- (1) YAGは 920°C 付近から生成し始め、 1160°C においてYAG単一相が得られた。 $1180^\circ\text{C}\sim 1280^\circ\text{C}$ において、YAM、 Y_2O_3 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの各結晶相がそれぞれ単独または同時に、わずかであるが、認められたことから、YAG単一相は得られなかった。しかしながら、YAG単一

相が、再び、 1300°C において得られた。

- (2) 1160°C において得られたYAG単一相は、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とYAPの反応によってYAGが生成するときに、また、 1300°C において得られたYAG単一相は、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ とYAMの反応によってYAGが生成するときに、それぞれ得られることがわかった。
- (3) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移現象は 1240°C 付近から起こり、 1300°C において、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のすべてが $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ に相転移することがわかった。

文 献

- 1) A.Ikesue and Y.Sato: "Synthesis of Pr Heavily-Doped, Transparent YAG Ceramics", J. Ceram. Soc. Japan, 109(2001) 640-642.
- 2) M.Inoue, H.Otsu, H.Kominami and T.Inui: "Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by the Glycothermal Method", J. Am. Ceram. Soc., 74(1991)1452-54.
- 3) I.Sakaguchi, H.Haneda, J.Tanaka and T.Yanagitani: "Effect of Composition on the Oxygen-Tracer Diffusion in Transparent Yttrium Aluminium Garnet (YAG) Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 79(1996)1627-32.
- 4) Y.C.Kang, Y.S.Chung and S.B.Park: "Preparation of YAG: Europium Red Phosphors by Spray Pyrolysis Using a Filter-Expansion Aerosol Generator", J. Am. Ceram. Soc., 82(1999) 2056-60.
- 5) Y.Kadogawa, T.Fukui and Y.Matsuda: "Adding Effect of Transition Metal Chlorides on the Formation of LiAlO_2 by the Sol-Gel Method", J. Jpn. Powder Powder Metallurgy, 44(1997) 1157-1161.
- 6) Y.Kadogawa, R.Kadota and Y.Matsuda: "Effect of Sodium Dodecyl Sulfate on the Gelling of Tetraethyl Orthosilicate", Technology Reports of Kansai University, No.44(2002)85-90.
- 7) Y.Kadogawa, Y.Tanaka and Y.Matsuda: "Effect of Transition Chlorides on the Formation of $\beta\text{-CaSiO}_3$ by the TW Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 50(2003)664-669.
- 8) Y.Kadogawa and E.Harada: "Synthesis of SmAlO_3 Powder by the TW Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 51(2004)724-729.
- 9) Y.Kadogawa and T.Goto: "Synthesis of Nepheline by the TW Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005) 311-316.
- 10) Mineral Powder Diffraction File, (a) Card No.30-51, (b) Card No.16-219, (c) Card No.20-1412, (d) Card No.10-173, (e) Card No.14-475 and (f) Card No.23-1009.