НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 7, с. 780–787

УДК 548.5

СИНТЕЗ, ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И СОСТАВА КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТАБОРАТОВ $RAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R – La, Ce, Pr, Gd)

© 2020 г. Е. В. Копорулина[1, *], В. В. Мальцев[1], Н. И. Леонюк[1], Е. А. Волкова[1]

[1]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: e_koporulina@mail.ru

Поступила в редакцию 06.11.2019 г.
После доработки 18.12.2019 г.
Принята к публикации 23.01.2020 г.

Определены условия воспроизводимой спонтанной кристаллизации твердых растворов диметаборатов $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R = Ce, Pr; x = 0, 0.003, 0.03, 0.5 и 1). Изучены состав и морфология полученных кристаллов и выявлены ограничения изоморфных замещений в позиции редкоземельного катиона в пределах устойчивости структурного типа. Исследованы термические свойства La-диметабората. По данным дифференциального термического и рентгенофазового анализов, а также аналитической сканирующей электронной микроскопии установлено, что инконгруэнтное плавление происходит в области 1120–1200°C с максимумом эндотермического эффекта при 1165°C. Среди продуктов разложения отмечены $Al_{18}B_4O_{33}$, $Al_4B_2O_9$ и $LaBO_3$.

Ключевые слова: редкоземельные диметабораты, раствор-расплавная кристаллизация, твердые растворы, морфология, состав

DOI: 10.31857/S0002337X20070076

ВВЕДЕНИЕ

Класс природных боратов насчитывает более 170 минеральных видов. Из них около 20% составляют безводные минералы, остальные содержат молекулы воды или гидроксильные группы. Среди этого минерального разнообразия известны всего два редкоземельных (**РЗ**) бората: водосодержащий брайчит $(Ca,Na_2)_7(Ce,La)_2B_{22}O_{43} \cdot 7H_2O$ [1], безводный пепроссиит-(Ce) $(Ce,La)Al_2B_3O_9$ [2] и его Th-содержащая разновидность [3].

Широкий спектр природных боратов дополняют несколько сотен искусственно синтезированных соединений. Многообразие существующих боратных структурных мотивов объясняет повышенный интерес к ним как источнику новых материалов с уникальными физическими свойствами. Одной из наиболее привлекательных в этом плане является обширная группа тугоплавких ортоборатов с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$ (R = Y, La–Lu; M – Al, Cr, Ga, Fe, Sc). Большинство из них изоструктурно малораспространенному карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$ [4].

Несколько менее известны кристаллы семейства синтетических диметаборатов (**ДМБ**) $RAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ с крупными РЗ-катионами La, Ce, Pr, Nd и их твердые растворы, привлекающие внимание своими люминесцентными свойствами [5, 6]. Впервые пластинчатые кристаллы Nd-ДМБ получены как побочная фаза в экспериментах по раствор-расплавной кристаллизации соответствующих ортоборатов $NdAl_3(BO_3)_4$. При расшифровке кристаллической структуры они были отнесены к пр. гр. $P\bar{6}2m$, с параметрами элементарной ячейки $a = b = 4.588$ (2) Å, $c = 9.298$ (4) Å, $V = 169.5$ Å^3 [7]. Сравнительный анализ кристаллографических характеристик Nd-ДМБ с более поздними данными, опубликованными для двух разновидностей пепроссиита [2, 3], позволяет считать природные и синтетические соединения структурными аналогами (табл. 1). Как в том, так и в другом случае в структурах отмечается слюдоподобный механизм сочленения полиэдров: образующий своеобразные пакеты сердечник из Al-полуоктаэдров с двух сторон бронирован кольчугой из боркислородных тетраэдров. Крупные тригональные призмы вокруг РЗ-элементов располагаются между пакетами на нулевом уровне по оси z и центрируют шестерные кольца в соседних слоях из BO_4-тетраэдров [3, 7].

В дальнейшем была показана принципиальная возможность получения однофазных порошков с составами, максимально приближенными к идеальной формуле пепроссиита, с использованием

Таблица 1. Сравнительные кристаллографические характеристики Nd-Al-ДМБ, пепроссиита-(Ce) и Th-пепроссиита-(Ce)

Соединение /минерал	Кристаллографические данные
Пепроссиит-(Ce) $(Ce,La)Al_2B_3O_9$	Пр. гр. $P\bar{6}2m$, $a = b = 4.610(1)$ Å, $c = 9.358(7)$ Å, $V = 172.2$ Å^3 [2]
Th-пепроссиит-(Ce) $[R_{1-x-y}(Th,U)_xCa_y)(Al_3O_{2/3})[(B_{4-z}Si_z)]O_{10}$, $x - y + z = 1/3$	Пр. гр. $P\bar{6}2m$, $a = b = 4.596(3)$ Å, $c = 9.309(2)$ Å, $V = 172.6$ Å^3 [3]
$NdAl_{2.07}[B_4O_{10}]O_{0.6}$	Пр. гр. $P\bar{6}2m$, $a = b = 4.588(2)$ Å, $c = 9.298$ (4) Å, $V = 169.5$ Å^3 [7]

золь–гель-метода [5], а также кристаллов из раствора в расплаве [6].

Несмотря на практически полное структурное соответствие природных и синтетических представителей этой группы боратов, условия их образования сильно различаются. Так, согласно [2], пепроссиит является вторичным минералом, формирующимся на поздних стадиях гидротермальной кристаллизации флюидов в диапазоне от 550 до 100°C и давлении 1 кбар и ассоциирующимся с водосодержащими минералами, в том числе с брайчитом. Синтетические же образцы RAl-ДМБ были получены при температуре, как правило, несколько выше 1000°C и нормальном давлении.

Для уточнения режимов синтеза RAl-ДМБ в безводных условиях с предлагаемом сообщении приведены результаты экспериментов по кристаллизации смешанных ДМБ – $RAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R = La, Ce, Pr, Gd). Широкий спектр изученных составов позволит оценить стабильность структурного типа при изоморфных замещениях в позиции РЗ-катиона и возможность воспроизводимого получения кристаллов заданного состава с определенными люминесцентными характеристиками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными веществами при кристаллизации R-Al-ДМБ служили оксиды La_2O_3, Pr_2O_3, CeO_2 и Al_2O_3 квалификации “ос. ч.”, а также H_3BO_3, $K_2MoO_4 \cdot 10H_2O$ и H_2MoO_3 квалификации не ниже “х. ч.”. Перед приготовлением исходной шихты РЗ-оксиды отжигались в течение суток при 1000–1100°C. Затем все реактивы тщательно перемешивались и наплавлялись в платиновый тигель. При исследовании условий кристаллизации и выращивания монокристаллов использовались трубчатые печи сопротивления мощностью от 0.5 до 3.0 кВт.

Состав, однородность и морфология полученных кристаллических фаз изучались с применением аналитического сканирующего электронного микроскопа (**АСЭМ**) Leo 1420 VP + INCA 350. Учитывая пластинчатый габитус кристаллов ДМБ, анализ проводили без предварительной подготовки образцов на хорошо развитых естественных ростовых поверхностях граней пинакоида {0001}. Коэффициенты распределения РЗ-элементов рассчитывались по формуле $K_{распр} = C_{кр}/C_{раств\text{-}распл}$, где $C_{кр}$ – измеренное содержание РЗ-элемента в кристалле, $C_{раств\text{-}распл}$ – его исходное содержание в растворенном борате.

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) полученных фаз и продуктов термической диссоциации выполнялся на дифрактометре АДП-2 (CoK_α-излучение, $\lambda = 1.7903$ Å) в интервале углов $6° < 2\theta < 80°$). Для индицирования полученных дифрактограмм использовали теоретические спектры, рассчитанные по данным монокристальной базы ICSD (#421474, #187082). Параметры элементарных ячеек определялись методом наименьших квадратов с помощью программы UnitCell [8] при использовании значений углов 2θ для 23 или 24 дифракционных рефлексов.

Микроморфологические особенности кристаллов исследовались с помощью атомно-силового микроскопа (**АСМ**) NTEGRA Prima в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре зондами средней жесткости NSG10 (Tips Nano) с золотым отражающим покрытием (резонансная частота ~240 кГц, силовая константа ~11.8 Н/м, радиус закругления иглы ~10 нм). На каждом образце выделяли несколько характерных однородных участков (обычно пять–шесть), на которых проводили серию последовательных сканирований с уменьшением области наблюдения от 10–20 до 1–2 мкм. Обработка и анализ АСМ-изображений осуществлялись с помощью стандартного программного обеспечения зондовых микроскопов компании NT-MDT.

Дифференциальный термический анализ (**ДТА**) кристаллов La-ДМБ выполнялся на дериватографе Paulik–Paulik–Erdey Q-1500D в интервале 25–1350°C, скорость нагрева составляла 15°C/мин. Для определения типа плавления проводились дополнительные исследования по термическому разложению большего количества из-

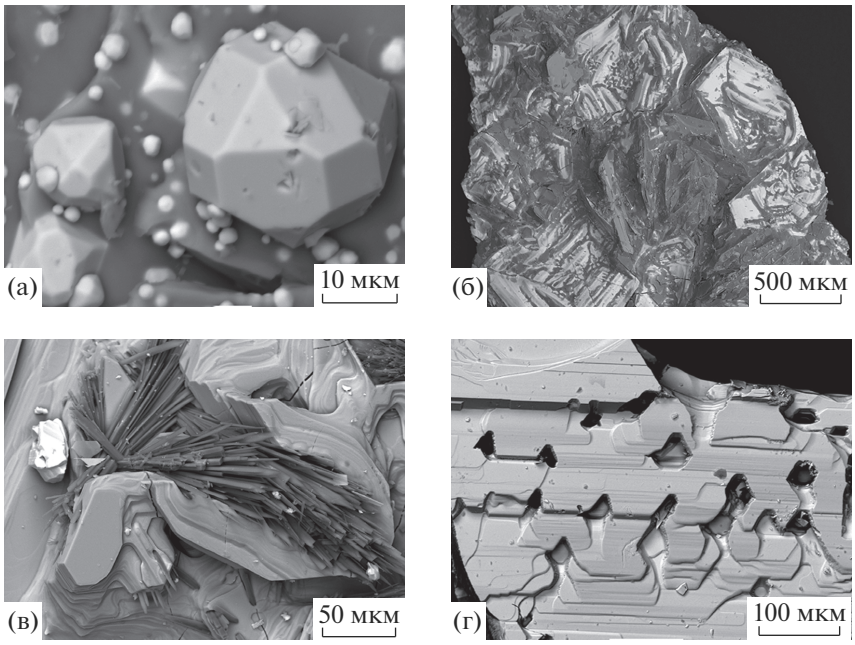

Рис. 1. Побочные фазы из экспериментов по кристаллизации $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$: CeO_2 (а), $KRMoO_4$ (б), $Al_{18}B_4O_{33}$ (в) и $RMoBO_6$ (г).

мельченных образцов с последующей идентификацией продуктов кристаллизации расплава на основании РФА и АСЭМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из раствора в расплаве тримолибдата калия получены монокристаллы ДМБ с крупными РЗ-катионами $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R = Ce, Pr; x = 0, 0.003, 0.03, 0.5 и 1). Эксперименты показали, что использование низких концентраций и комплексных растворителей, например, 20 мас. % $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$–80 мас. % ($K_2Mo_3O_{10}$–$R_2O_3$–$B_2O_3$), а также выбранный широкий температурный интервал (1100–870°C) приводят к образованию большого числа фаз, в том числе и сокристаллизующихся. Так, в цериевой системе при высоких температурах формируются многочисленные хорошо ограненные кубические кристаллы оксида церия CeO_2 (рис. 1а). Более низкотемпературные фазы одинаковы для всех исследуемых систем и представлены незначительным количеством соответствующих ДМБ при подавляющем количестве конкурирующих РЗ-молибдатов калия $KRMoO_4$ (рис. 1б). В случае незначительного сужения температурного диапазона (до 1070–870°C) при сохранении состава и соотношения компонентов системы начальным этапам охлаждения раствора-расплава соответствуют, по-видимому, игольчатые кристаллы $Al_{18}B_4O_{33}$ (рис. 1в), которые в дальнейшем сосуществуют с ДМБ. На завершающей стадии эксперимента формируется низкотемпературная фаза $RMoBO_6$ (рис. 1г). Анализ экспериментальных данных показывает, что для получения сравнительно крупных кристаллов ДМБ (рис. 1а) наиболее приемлемым является расплав состава 50 мас. % ДМБ–50 мас. % $K_2Mo_3O_{10}$, кристаллизующийся при охлаждении в интервале 1006–800°C. Разнообразие и выход побочных фаз в данном случае минимальны по сравнению с предыдущими экспериментами.

Окраска полученных кристаллов варьирует от бесцветной до зеленоватой в зависимости от типа и содержания РЗ-катиона. Гексагональные индивиды всех изученных кристаллов ДМБ имеют пластинчатый габитус (рис. 2а), иногда осложненный ярко выраженным расщеплением (рис. 2б). По данным АСЭМ и АСМ, на гранях пинакоида {0001} большинства индивидов отмечаются хорошо выраженные слои и полигональные спирали роста, гексагональная форма которых соответствует собственной симметрии этой простой формы. Поверхность пологих террас в пределах выделенных слоев гладкая (рис. 3а, 3б). Высота слоев колеблется в диапазоне 10–30 нм, а отдельные наиболее крупные ступени достигают 50 нм (рис. 3в, 3г). Эти значения не зависят от состава кристалла (типа и содержания РЗ-катионов) и, по-видимому, определяются идентичными условиями проведения экспериментов, в частности, скоростями охлаждения раствора-расплава.

Получение ДМБ более сложного состава $(Ce_xGd_yLa_{1-x-y})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (x_1 = 0.003, y_1 = = 0.03; x_2 = 0.03, y_2 = 0.3) с одновременным заме-

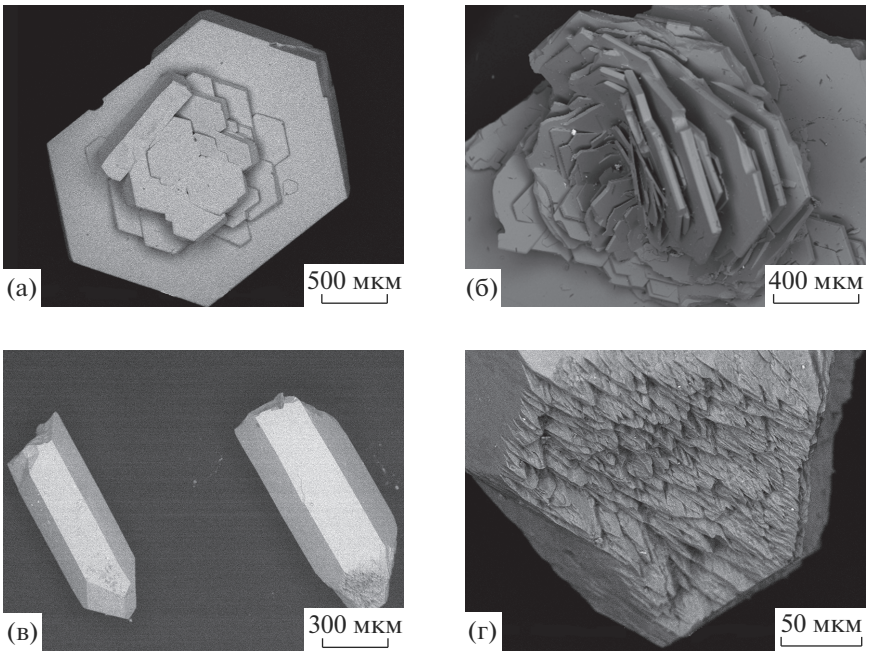

Рис. 2. Общий вид и морфологические особенности кристаллов ДМБ $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (а, б) и ортоборатов $(Ce_xGd_yLa_{1-x-y})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (в, г) с $x = 0.03$, $y = 0.3$ (приведен состав боратов в исходном растворе-расплаве).

щением иона лантана ($r_{La^{3+}}$ = 1.01 Å) не только ионами церия и празеодима с близкими радиусами ($r_{Ce^{3+}}$ = 1.03 Å, $r_{Pr^{3+}}$ = 1.02 Å), но и существенно более мелким ионом гадолиния ($r_{Gd^{3+}}$ = 0.94 Å), скорее всего, ограничивается содержанием последнего в шихте. Ранее отмечалось [9], что устойчивость хантитового структурного типа понижается с увеличением отношения ионных радиусов R^{3+} и M^{3+} в ряду $RGa_3(BO_3)_4 \rightarrow RFe_3(BO_3)_4 \rightarrow RCr_3(BO_3)_4 \rightarrow$ $\rightarrow RAl_3(BO_3)_4$. Это сопровождается появлением у ряда соединений (GdAl-, EuAl- и NdAl-боратов) помимо хантитовой иных высокотемпературных политипных моноклинных модификаций [9]. Этот “размерный” критерий справедлив и для оценки стабильности структуры внутри каждого из членов этого ряда. Так, по всей вероятности, в группе RAl-боратов с самым мелким катионом M^{3+} отношение ионных радиусов неодима и алюминия близко к предельному значению, выше которого хантитовая структура становится неустойчивой, поэтому возможность получения в виде монокристаллов PrAl-, CeAl- и LaAl-боратов с хантитовой структурой до настоящего времени остается под вопросом. В то же время в более низкотемпературной области, соответствующей условиям экспериментов данной работы, для этих крупных катионов, по всей вероятности, предпочтительной является диметаборатная структура, в свою очередь не допускающая присутствия более мелких представителей ряда РЗ-элементов, в частности гадолиния. Таким образом, формирование кристаллов $(Ce_xGd_yLa_{1-x-y})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (x_1 = = 0.003, y_1 = 0.03; x_2 = 0.03, y_2 = 0.3) со слоистой диметаборатной структурой происходит при преобладании крупных РЗ-катионов (лантана и церия) и небольших добавках гадолиния. При значительном содержании последнего в исходном растворе-расплаве образуются кристаллы РЗ-ортоборатов.

Морфология кристаллов полученных ортоборатов характерна для соединений данного структурного типа с мелкими РЗ-катионами и представлена совокупностью граней 2 тригональных призм и большого и малого ромбоэдров (см. рис. 2в). При этом вследствие процессов расщепления грани малых ромбоэдров зачастую практически лишены гладких участков и состоят из параллельно ориентированных блоков (см. рис. 2г). Такая особенность, вероятнее всего, вызвана дефектностью кристаллической структуры, возникающей при изоморфных замещениях катионов РЗ-элементов с существенно различающимися атомными радиусами.

Исследование составов полученных твердых растворов ДМБ $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R = Ce, Pr) показало, что содержание и соотношение РЗ-элементов в кристаллах практически полностью соответствуют этим параметрам в исходных растворах-расплавах. Коэффициент распределения празеодима и церия близок к единице. Что касается твердых растворов более сложного состава $(Ce,Gd,La)Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$, то при небольшом со-

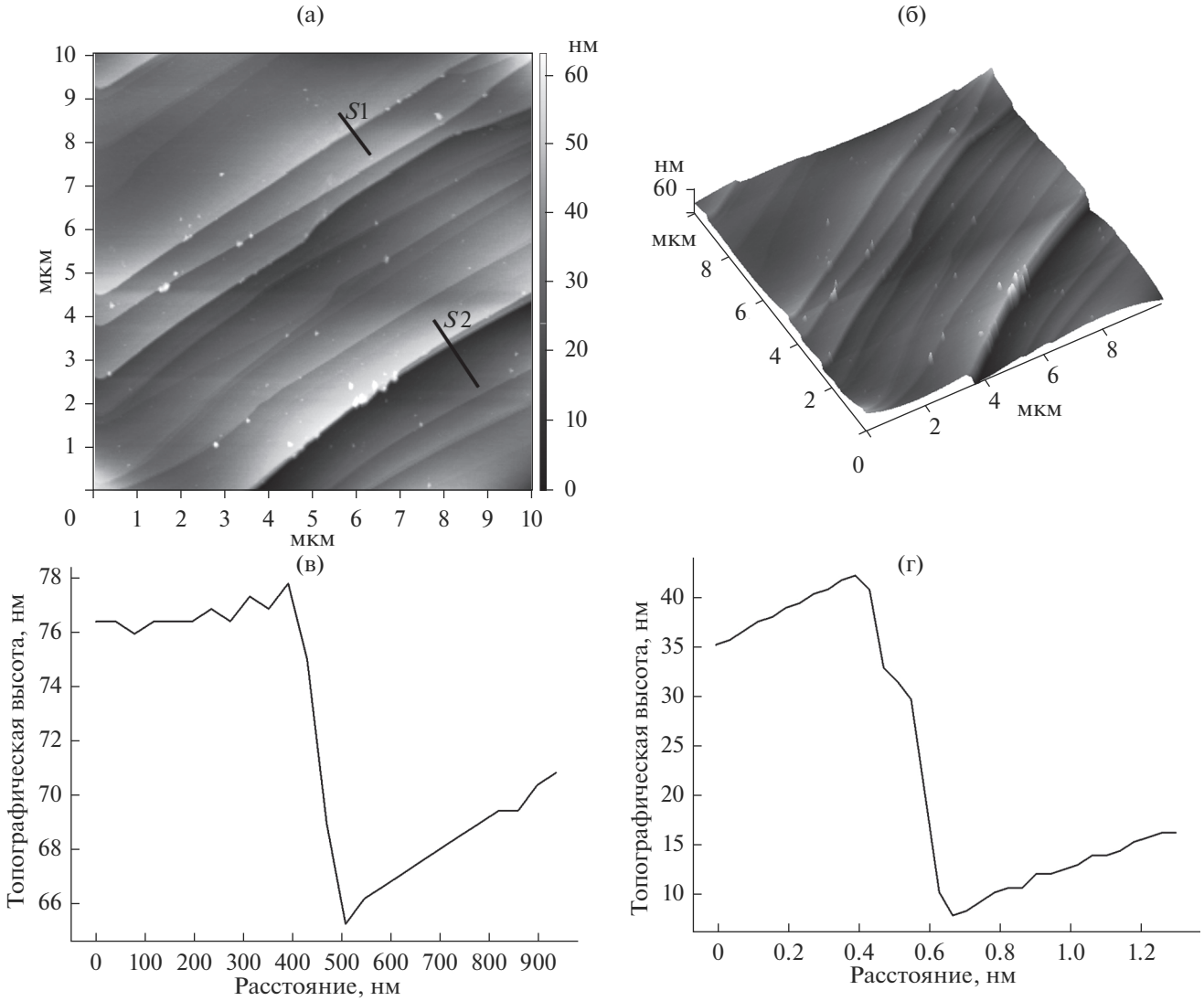

Рис. 3. Характерные 2D- (а) и 3D- (б) АСМ-изображения поверхности граней {0001} кристаллов ДМБ и топографические профили по линиям *S*1 (в) и *S*2 (г).

держании гадолиния в исходном растворе-расплаве (3 ат. % от позиции РЗ-элемента) его концентрация в полученных кристаллах ДМБ крайне низка, $K_{распр}$ не превышает 0.2–0.3, при этом $K_{распр}$ Ce и La больше единицы и составляют 1.2–1.3. Напротив, кристаллы смешанных ортоборатов, полученных из растворов-расплавов с концентрацией гадолиния 30 ат. % от позиции РЗ-элемента, существенно обогащены этим элементом, что сопровождается повышением коэффициента его распределения до 2.5–2.8. Одновременно с этим в анализируемых образцах наблюдается снижение концентрации церия и лантана с уменьшением коэффициентов распределения лантана и церия до 0.2–0.3. Полученные данные подтверждают вывод о предпочтительном вхождении в структуру ДМБ крупных РЗ-катионов. Параметры элементарных ячеек ДМБ приведены в табл. 2 и соответствуют составам полученных кристаллов.

По данным ДТА, La-представитель ДМБ плавится в области 1120-1200°C с максимумом эндотермического эффекта при 1165°C (рис. 4). Плавлению предшествуют слабые эндотермические эффекты при 940, 985 и 1045°C. Как правило, при интерпретации кривых термического анализа подобные особенности связывают с различными перестройками кристаллической структуры изучаемого соединения. Ранее было показано [10], что R-Al-ортобораты при прокаливании на воздухе начинают разлагаться при температурах на 200–300°C ниже значений, установленных методом ДТА. Поэтому не исключено, что зафиксиро-

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек ДМБ по данным порошковой дифракции (пр. гр. $P\bar{6}2m$)

Состав бората в исходном растворе-расплаве	a, Å	c, Å	V, Å^3
$LaAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$	4.6067(3)	9.3516(5)	171.86(1)
$(La_{0.997}Ce_{0.003})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$	4.6067(4)	9.3511(6)	171.86(2)
$(La_{0.97}Ce_{0.03})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$	4.6038(3)	9.3480(4)	171.58(1)
$(La_{0.5}Ce_{0.5})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$	4.6019(3)	9.3344(6)	171.20(2)
$CeAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$	4.5814(3)	9.2645(6)	168.40(2)
$(La_{0.997}Pr_{0.003})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$	4.6043(3)	9.3512(8)	171.68(2)
$(La_{0.97}Pr_{0.03})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_0$	4.6044(4)	9.3504(9)	171.68(3)
$PrAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$	4.5885(3)	9.3100(6)	169.75(3)
$(La_{0.967}Gd_{0.03}Ce_{0.003})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$	4.6034(4)	9.3494(9)	171.58(3)
$(La_{0.67}Gd_{0.3}Ce_{0.03})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$*	9.301(2)	7.252(5)	543.3(4)

* Пр. гр. $R32$.

ванные маломощные эффекты на кривой ДТА La-ДМБ могут отражать начальные этапы его разложения. На кривой ДТГ отмечается постепенно нарастающая потеря массы в интервале 900–1300°C, обусловленная, по-видимому, частичным удалением образующегося при разложении борного ангидрида (B_2O_3), что может служить косвенным подтверждением инконгруэнтного плавления. Общая потеря массы, отмеченная на кривой ТГ, составляет 1.4 мас. %.

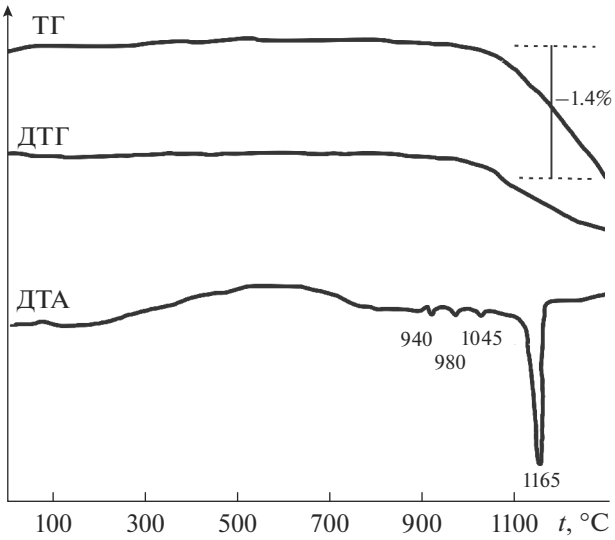

Рис. 4. Кривые термического разложения $LaAl_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$.

По данным АСЭМ, среди продуктов кристаллизации расплава La-ДМБ на фоне массивной связующей массы морфологически выделяются по крайней мере 2 фазы: первая из них представлена удлиненными индивидами и их сростками (рис. 5а), вторая – более тонкими игольчатыми кристаллами, образующими характерные срастания (рис 6а). На картинах распределения характеристического рентгеновского излучения хорошо видно, что обе фазы обогащены алюминием и кислородом при одновременном обеднении РЗ-элементом (La) (рис. 5в, 5г; 6в, 6г). Дифрактограмма частично закристаллизованного расплава La-ДМБ после его охлаждения характеризуется широким гало, свидетельствующим об аморфном состоянии большей его части, а также содержит незначительное количество пиков, подтверждающих присутствие кристаллических фаз (рис. 7). Наиболее сильные рефлексы принадлежат борату алюминия $Al_{18}B_4O_{33}$, не исключены также включения микрокристаллов $Al_4B_2O_9$ и $LaBO_3$. Выделенные на электронных микрофотографиях кристаллы могут принадлежать как одному, так и обоим боратам алюминия, поскольку однозначное разделение этих фаз невозможно ввиду малого количества материала. Четко выраженные кристаллы $LaBO_3$ не зафиксированы. Аналогичные фазы были установлены среди продуктов термической диссоциации R-Al-ортоборатов [10] в близких температурных диапазонах, что позволяет предполагать сходный механизм разложения и у ДМБ, по крайней мере их лантанового представителя.

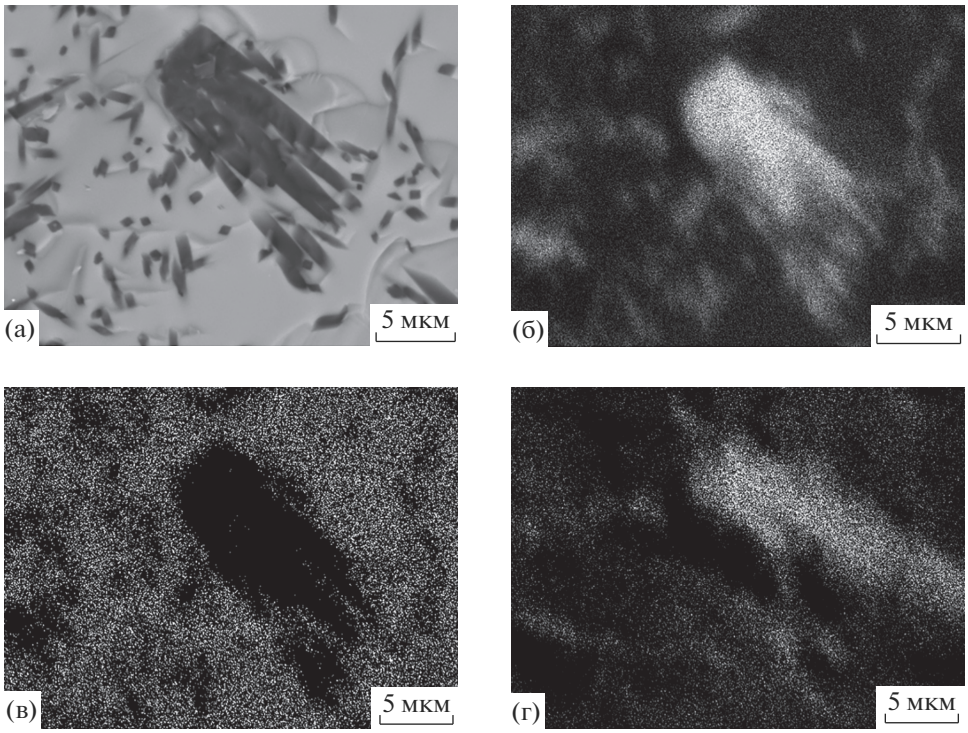

Рис. 5. Изображение в отраженных электронах участка частично закристаллизованного расплава La-ДМБ (а) и карты распределения по нему Al (б), La (в) и O (г).

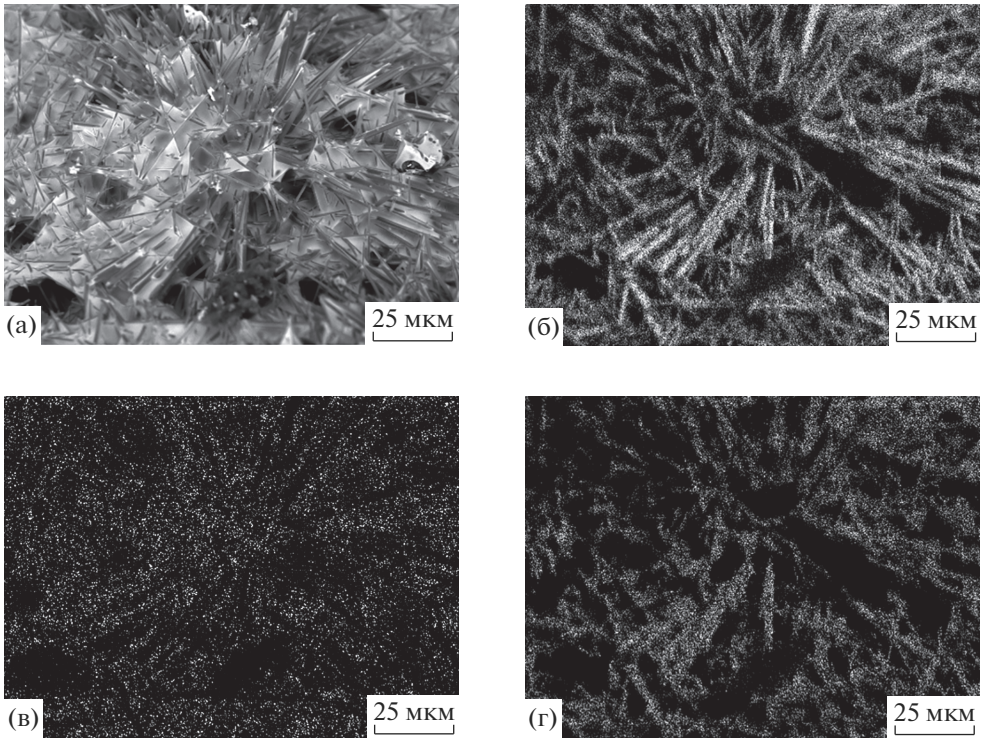

Рис. 6. Сросток игольчатых кристаллов среди основной массы расплава La-ДМБ в отраженных электронах (а) и карты распределения по нему Al (б), La (в) и O (г).

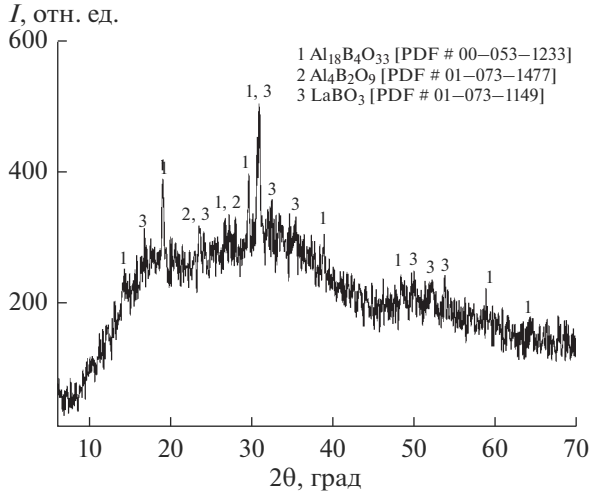

Рис. 7. Дифрактограмма частично закристаллизованного расплава La-ДМБ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов показано, что воспроизводимое получение кристаллов РЗ-ДМБ и их твердых растворов $(R_xLa_{1-x})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ (R = Ce, Pr; $x = 0$, 0.003, 0.03, 0.5 и 1) обеспечивается при спонтанной раствор-расплавной кристаллизации в системе 50 мас. % ДМБ–50 мас. % $K_2Mo_3O_{10}$ в интервале 1006–800°C. Использование при синтезе сложных модифицированных растворителей и более широких температурных областей приводит к ухудшению качества кристаллов ДМБ из-за формирования большого числа посторонних фаз. По данным аналитических исследований, соотношение РЗ-элементов в полученных кристаллах твердых растворов ДМБ практически полностью соответствует этому значению в исходном растворе-расплаве.

Одновременно с этим при кристаллизации ДМБ с более сложной схемой изоморфных замещений $(Ce_xGd_yLa_{1-x-y})Al_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}$ ($x_1 = 0.003$, $y_1 = 0.03$; $x_2 = 0.03$, $y_2 = 0.3$) выявлены существенные ограничения на вхождение в соответствующую позицию кристаллической структуры РЗ-катионов с уменьшением их размера (в частности, Gd^{3+}).

Зафиксировано инконгруэнтное плавление La-представителя ДМБ в области 1120–1200°C с максимумом эндотермического эффекта при 1165°C. Анализ продуктов термической диссоциации позволяет предполагать механизм разложения, сходный с установленным ранее для ортоборатов со структурой хантита.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-05-01085-а).

Авторы благодарят Л.В. Шванскую за рентгенофазовый анализ образцов и Л.В. Мельчаковую за исследование термических свойств La-ДМБ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Raup O.B., Gude A.J., Dwornik E. J., Cuttitta F., Rose H.J.* Braitschite, a New Hydrous Calcium Rare-Earth Borate Mineral from the Paradox Basin, Grand County, Utah // J. Am. Mineral. 1968. V. 53. P. 1081–1094.
2. *Ventura G.D., Parodi G.C., Mottana A., Chaussidon M.* Peprossiite-(Ce), a New Mineral from Campagnano (Italy): the First Anhydrous Rare-Earth-Element Borate // Eur. J. Mineral. 1993. V. 5. № 1. P. 53–58.
3. *Callegari A., Caucia F., Mazzi F., Oberti R., Ottolini L., Ungaretti L.* The Crystal Structure of Peprossiite-(Ce), an Anhydrous REE and Al Mica-Like Borate with Square-Pyramidal Coordination for Al // J. Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 586–593. https://doi.org/10.2138/am-2000-0421
4. *Mills A.D.* Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds, $RX_3(BO_3)_4$ // Inorg. Chem. 1962. V 1. P. 960–961. https://doi.org/10.1021/ic50004a063
5. *Qiao X., Cheng Y., Qin Ch., Tao Zh., Huang Y., Cai P., Chen C., Seo H.J.* Preparation and Spectral Characteristics of Ce^{3+}-Activated Boroaluminate $LaAl_2B_3O_9$ // J. Appl. Phys. A. 2015. V. 118. P. 749–756. https://doi.org/10.1007/s00339-014-8795-3
6. *Kononets N.V., Viagin O.G., Seminko V.V., Maksimchuk P.O., Koporulina E.V., Leonyuk N.I., Malyukin Y.V.* Quantum Splitting in Praseodymium-Doped Lanthanum Aluminum Dimetaborate Crystals at X-ray Excitation // Spectrosc. Lett. 2017. V. 50. № 7. P. 359–363. https://doi.org/10.1080/00387010.2017.1321021
7. *Пущаровский Д.Ю., Карпов О.Г., Леонюк Н.И., Белов Н.В.* Кристаллическая структура нестехиометричного Nd, Al-диметабората $NdAl_{2.07}[B_4O_{10}]O_{0.6}$ // Докл. Академии наук СССР. 1978. Т. 241. № 1. С. 91–94.
8. *Holland T.J.B., Redfern S.A.T.* Unit Cell Refinement from Powder Diffraction Data; the Use of Regression Diagnostics // Mineral. Mag. 1997. V. 61. P. 65–77. https://doi.org/10.1180/minmag.1997.061.404.07
9. *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I.* Growth and Characterization of $RM_3(BO_3)_4$ Crystals // Prog. Cryst. Growth Character. 1995. V. 31. P. 179–278. https://doi.org/10.1016/0960-8974(96)83730-2
10. *Koporulina E.V., Leonyuk N.I., Barilo S.N., Kurnevich L.A., Bychkov G.L., Mokhov A.V., Bocelli G., Righi L.* Flux Growth, Composition, Structural and Thermal Characteristics of $(R_xY_{1-x})Al_3(BO_3)_4$ (R = Nd, Gd; x = 1, 0.6, 0.65, 0.7 and 0.75) Crystals // J. Cryst. Growth. 1999. V. 198–199. P. 460–465. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)01228-7