УДК 548.5

СИНТЕЗ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТbCr₃(ВО₃)₄

© 2020 г. Н. Н. Кузьмин^{1, 2, 3,} *, В. В. Мальцев¹, Е. А. Волкова¹, Н. И. Леонюк¹, К. Н. Болдырев^{2, 3}, А. Н. Блудов⁴

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ²Институт спектроскопии Российской академии наук, ул. Физическая, 5, Троицк, Москва, 108840 Россия ³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия

⁴Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, пр. Науки, 47, Харьков, 61103 Украина

*e-mail: kolyanfclm@gmail.com Поступила в редакцию 11.11.2019 г. После доработки 01.12.2019 г. Принята к публикации 23.01.2020 г.

Исследованы и оптимизированы условия спонтанной раствор-расплавной кристаллизации TbCr₃(BO₃)₄. Изучены фазовые соотношения в псевдотройной системе TbCr₃(BO₃)₄–K₂Mo₃O₁₀–B₂O₃ в интервале температур 1130–900°С. Выявлена зона однофазной кристаллизации тербий-хромового бората. Показано, что с увеличением содержания TbCr₃(BO₃)₄ в исходном растворе-расплаве его ромбоэдрическая модификация меняется на моноклинную. Из растворов-расплавов на основе K₂Mo₃O₁₀ получены однофазные или со значительным преобладанием ромбоэдрической формы (пр. гр. R32) над моноклинной (пр. гр. C2/c) монокристаллы TbCr₃(BO₃)₄. Синтезированные кристаллы изучены рентгеновскими методами и методами ИК-спектроскопии, исследованы их магнитные характеристики.

Ключевые слова: рост кристаллов, раствор-расплавная кристаллизация, мультиферроики, ИКспектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X20080084

введение

Первые представители ортоборатов редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей химической формулой $RAl_3(BO_3)_4$ (R = Y, Pr, Nd, Sm–Yb), a также $RCr_3(BO_3)_4$ (R = Sm или Gd), большинство из которых изоструктурны малораспространенному карбонатному минералу хантиту $CaMg_3(CO_3)_4$ с пр. гр. *R*32 [1, 2], синтезированы в 1962 г. [1]. В ходе дальнейших исследований выявлен ряд новых структурных модификаций с пр. гр. С2/с, Сс, С2, P321 и P3₁2, которые формируются в зависимости от состава бората, метода и условий его получения [3]. В настоящее время синтезировано более 80 представителей — $LnM_3(BO_3)_4$ (Ln = Y, La-Nd, Sm-Lu; M = Al, Cr, Ga, Fe, Sc), изучены области их кристаллизации в различных поликомпонентных системах, а также растворимость и кинетика роста отдельных кристаллов, достаточно подробно охарактеризованы их свойства [3, 4].

Наиболее известные их представители -LnAl₃(BO₃)₄ – обладают превосходными лазерными, люминесцентными и нелинейно-оптическими свойствами, кристаллы с активными ионами характеризуются слабым концентрационным тушением люминесценции, высокой химической стойкостью и механической прочностью, а также значительной теплопроводностью [5, 6]. Такие кристаллы справедливо относят к материалам нового поколения для лазеров с самоудвоением частоты [7, 8], смешением частот [9] и фемтосекундных лазеров [10]. Бораты LnFe₃(BO₃)₄ интересны с точки зрения магнетизма. Ряд боратов рассматриваемого семейства, в частности NdFe₃(BO₃)₄ [11], HoAl₃(BO₃)₄ [12, 13], TbAl₃(BO₃)₄ [14], являются мультиферроиками и представляют практический интерес для современной магнитоэлектроники.

Таким образом, разработка технологии выращивания качественных монокристаллов, комплексное исследование магнитных и оптических свойств таких материалов с двумя магнитными подсистемами (3d – Fe, Cr; 4f – P3Э), в которых наблюдаются сильные электронные корреляции и магнитное упорядочение, особенно актуальны. Следует отметить, что на данный момент наиболее изученными их представителями являются бораты P3Э-Fe. Выполнено значительное количество работ по выращиванию кристаллов с железом, например [15, 16], изучению их структуры [17] и свойств [11, 18], тогда как данных по боратам P3Э-Cr заметно меньше [19–22]. В связи с этим представляется целесообразным дальнейшее изучение данного подсемейства материалов.

В предлагаемом сообщении исследованы фазовые соотношения в системе $TbCr_3(BO_3)_4$ — $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$, определены области, оптимальные для выращивания кристаллов $TbCr_3(BO_3)_4$, изучены их спектроскопические и магнитные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы расплава-растворителя использовался тримолибдат калия (**TMK**) K₂Mo₃O₁₀, который хорошо зарекомендовал себя при выращивании кристаллов хантитоподобных боратов РЗЭ [23]. Исследование фазовых соотношений и условий кристаллизации проводилось в вертикальных печах сопротивления с фехралевым нагревателем. Контроль температуры осуществлялся с помощью прецизионного терморегулятора Протерм-100 с комплектом Pt/Rh–Pt-термопар (градуировка ПП10). Точность поддержания температуры в рабочей зоне печи составляла ±0.1°С.

В опытах по кристаллизации в системе $TbCr_3(BO_3)_4-K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$ содержание растворителя изменялось в диапазонах: TMK -от 10 до 80 мас. %, $B_2O_3 -$ от 0 до 70 мас. %. В качестве компонентов исходной шихты использовались Tb_2O_3 , Cr_2O_3 , B_2O_3 , K_2MoO_4 и MoO_3 (квалификация не ниже "х. ч."), а TMK предварительно синтезировали при 650°С из молибдата калия и молибденовой кислоты согласно реакции

 $K_2MoO_4 + 2H_2MoO_3 = K_2Mo_3O_{10} + 2H_2O^{\uparrow}$.

Спонтанная кристаллизация тербий-хромового бората осуществлялась из раствора в расплаве в системе $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3-TbCr_3(BO_3)_4$. Избыток борного ангидрида позволил скомпенсировать его потери в результате испарения при высоких температурах, а также понизить вязкость расплава и температуру кристаллизации. Из-за отсутствия опубликованных сведений по выращиванию кристаллов TbCr₃(BO₃)₄, в том числе и из раствора в расплаве ТМК, первоначально уточнялось приемлемое соотношение между растворителем и кристаллизуемым веществом.

При спонтанной кристаллизации шихта помещалась в платиновые тигли емкостью 10 мл, нагревалась до 1130°С, и полученный расплав выдерживался в течение суток для его гомогенизации. Затем расплав охлаждался со скоростью 1° С/ч до 900°С и далее — по 10°С/ч до 300°С, после чего тигель извлекался из печи. Полученные кристаллы освобождались от вмещающей их застывшей массы ее растворением в концентрированной соляной кислоте.

Для увеличения размера и повышения качества выращиваемых кристаллов создавалось локальное переохлаждение раствора-расплава за счет теплоотвода с использованием платинового стержня диаметром 3 мм и последующего медленного охлаждения системы. Степень отвода тепла в отдельных случаях менялась путем размещения на стержне дополнительных пластин из медной фольги.

Объем расплава при таких экспериментах составлял 100 мл. Платиновый тигель с расплавом плотно закрывался платиновой крышкой с небольшим отверстием, через которое в расплав вводился стержень. Такой прием позволял уменьшить потери летучих компонентов раствора-расплава, в первую очередь оксида бора, и увеличить размеры получаемых на теплоотводе кристаллов.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М с использованием излучения CoK_{α} с Fe-фильтром в непрерывном режиме со скоростью 4 град/мин при условиях U = 35 кВ, I = 20 мА. Параметры элементарной ячейки TbCr₃(BO₃)₄ получены на монокристальном рентгеновском дифрактометре XCalibur-S с CCD-детектором (λ Mo $K_{\alpha} = 0.7107$ Å, графитовый монохроматор).

Для исследования состава и морфологии кристаллов использовался волновой анализатор Jeol JSM-6480LV со спектрометрами INCA Energy-350 и INCA Wave-500.

Спектры поглощения порошкового материала (метод прессованных таблеток) тербий-хромового бората регистрировались на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR с разрешением 2 см⁻¹ при комнатной температуре в диапазоне частот 20– 600 см⁻¹ (связующий материал таблетки – полиэтилен PE) и 400–2000 см⁻¹ (связующий материал таблетки – KBr).

Магнитные исследования синтезированных кристаллов проводились на SQUID-магнитометре MPMS-XL5 QD (2–300 K, до 5 Тл).



Рис. 1. Кристаллизация в системе $TbCr_3(BO_3)_4 - K_2Mo_3O_{10} - B_2O_3$: а – кристаллы $TbCr_3(BO_3)_4$ (шкала 1 мм); б – кристаллы $CrBO_3$; в – кристаллы $TbCr_3(BO_3)_4$ с вкраплениями Cr_2O_3 (изображение в обратных электронах).

Электрическая поляризация исследовалась при помощи специализированной установки в импульсных магнитных полях (до 20 Тл) при температурах 2 и 4.2 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Размеры полученных в системе TbCr₃(BO₃)₄-К₂Мо₃О₁₀-В₂О₃ кристаллов тербий-хромового бората варьировались от долей до единиц миллиметра (рис. 1а). Кроме того, в ряде случаев фиксировались также пластинчатые гексагональные кристаллы CrBO₃ (рис. 16). Зачастую выращенные кристаллы содержали локальные примеси Cr₂O₃ (рис. 1в).

Следует отметить, что в случае раствора-расплава $TbCr_3(BO_3)_4 - K_2Mo_3O_{10} - B_2O_3$ практически не образуются характерные для аналогичных систем с другими РЗЭ соединения типа RBO_3 (R = Yили лантаноиды), представляющие собой семей-

2020

ство полиморфов, аналогичных CaCO₃: арагонита, фатерита и кальцита [24, 25].

В системе TbCr₃(BO₃)₄-K₂Mo₃O₁₀-B₂O₃ при охлаждении от 1130 до 900°С установлена зона однофазной кристаллизации TbCr₃(BO₃)₄ (рис. 2, поле I). В случае содержания в исходной шихте более 70 мас. % ТМК кристаллизация TbCr₃(BO₃)₄ не наблюдалась (рис. 2, поле II). При концентрации B₂O₃ 10 мас. % и ТМК более 70 мас. % образуется CrBO₃ (рис. 2, поле III). Если количество В₂O₃ превышает 10 мас. %, то имеет место поле совместной кристаллизации CrBO₃ и TbCr₃(BO₃)₄ (рис. 2, поле IV).

При спонтанной кристаллизации наиболее крупные образцы TbCr₃(BO₃)₄ получены в случае значительного (около 100 мл) объема расплава и состава исходной шихты 50 мас. % TbCr₃(BO₃)₄-50 мас. % K₂Mo₃O₁₀.



Рис. 2. Фазообразование в системе TbCr₃(BO₃)₄–K₂Mo₃O₁₀–B₂O₃ в интервале 1130–900°С: I – область устойчивости TbCr₃(BO₃)₄, II – кристаллизация не зафиксирована, III – область стабильности CrBO₃, IV – сокристаллизация TbCr₃(BO₃)₄ и CrBO₃ (большой черный кружок – оптимальный состав для кристаллизации TbCr₃(BO₃)₄).

Применение теплоотвода и локализация состава расплава в пределах зоны однофазной кристаллизации (рис. 2, поле I) позволили получить кристаллы размером до 2–3 мм. На рис. За показано начало их формирования на поверхности теплоотводящего стержня. Морфология выращенных таким образом монокристаллов, в отличие от боратов P3Э-Al, всегда определяется небольшим числом простых форм: $\{11\overline{2}0\}$, $\{2\overline{1}\overline{1}0\}$, $\{10\overline{1}1\}$, т.е. тупого (большого) ромбоэдра и двух тригональных призм с преобладанием граней ромбоэдра над призмами, что предопределяет их практически изометрический габитус (рис. 36).

Данные порошковой дифракции кристаллов $TbCr_3(BO_3)_4$ демонстрируют близкое сходство с другими боратами РЗЭ с хантитоподобной структурой, а полученный набор отражений может быть проиндексирован на основе той же тригональной элементарной ячейки с пр. гр. *R*32. Отмечается некоторое смещение пиков по сравнению с другими боратами хантитового семейства (рис. 4). Однако в целом картина неизменна для всех тригональных боратов LnM₃(BO₃)₄.

Параметры элементарной ячейки кристаллов $TbCr_3(BO_3)_4$ с пр. гр. *R*32 составляют: *a* = 9.485(6) Å,

c = 7.503(5) Å и V = 584.57 Å³. Эти данные согласуются с ранее приведенными в работе [3].

Спектры поглощения в дальней, средней, ближней ИК-областях при комнатной температуре порошковых образцов кристаллов тербий-хромового бората, синтезированных при разном соотношении TbCr₃(BO₃)₄ и растворителя в исходной шихте в пределах области однофазной кристаллизации (рис. 2, поле I) представлены на рис. 5. Ранее в работе [20] было показано, что полосы в области 1100–1390 см⁻¹ отнесены к колебаниям V₃ ионов BO₃³⁻, полосы в области 912–1040 см⁻¹ – колебаниям V₁, полосы в области 580–780 см⁻¹ отвечают деформационным колебаниям V₂ и V₄.

В данном случае ромбоэдрическая (пр. гр. R32) и моноклинная (пр. гр. C2/c) модификации у хантитоподобных соединений имеют похожие спектры поглощения. Поскольку обе они имеют политипную природу, в их примитивных ячейках находится разное число атомов. Для соединений с пр. гр. R32 их 20 [27], а для представителей с пр. гр. C2/c - 40 [28]. Следовательно, они имеют разное число колебаний решетки: 57 и 117 соответственно. Таким образом, по числу наблюдаемых полос можно определить преобладание той или иной фазы в кристаллах TbCr₃(BO₃)₄. В работе

876



Рис. 3. Монокристаллы TbCr₃(BO₃)₄ (шкала 1 мм): а – начальная стадия формирования кристаллов TbCr₃(BO₃)₄ на теплоотводе, б – монокристаллы TbCr₃(BO₃)₄ и типичная форма "простого" габитуса выращенных кристаллов.

[29] описан фактор-групповой анализ ромбоэдрической модификации, в табл. 1 он представлен для моноклинной модификации.

Как показано на рис. 5а, 5б, при повышении содержания ТМК в шихте, не содержащей B_2O_3 как растворителя, интенсивность линии 585 см⁻¹ уменьшается, линии 256, 357, 383, 420, 601 см⁻¹ исчезают. На рис. 5в представлены спектры поглощения кристаллов, полученных при добавлении оксида бора в состав растворителя, в которых наблюдаются аналогичные закономерности. Кроме того, линия 319 см⁻¹ расщепляется на две – 317 и 324 см⁻¹. Анализ полученных спектров свидетельствует о том, что дополнительные линии в спектре поглощения появляются при содержании 55 мас. % TbCr₃(BO₃)₄ в исходной шихте. Это позволяет провести границу между полями преимущественной кристаллизации модификаций *R*32 и *C*2/*c* (см. рис. 2).

Из сравнения спектров поглощения кристаллов GdCr₃(BO₃)₄ [30] и TbCr₃(BO₃)₄ (вблизи фазовых полей II и III на рис. 2) следует, что последние кристаллизуются в пр. гр. R32 или со значительным преобладанием ромбоэдрической модификации над моноклинной.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 8 2020

Согласно [3], кристаллическая структура TbCr₃(BO₃)₄ содержит бесконечные спиральные цепочки октаэдров CrO₆, соединенных через общие ребра, вдоль оси *с* кристалла, а треугольные призмы TbO₆ и планарные треугольные группы BO₃ расположены между тремя соседними цепочками и соединяют их в трехмерный каркас. Полагается, что наиболее сильный обмен между ионами Cr³⁺ реализуется в цепочке, а межцепочечное взаимодействие значительно меньше по абсолютной величине. Взаимодействие Cr³⁺—Tb³⁺ является самым слабым, однако именно благодаря ему анизотропия иона РЗЭ влияет на тип магнитной анизотропии кристалла в целом.

Измерение магнитных свойств выращенных кристаллов показало, что тербий-хромовый борат упорядочивается антиферромагнитно при $T_N = 8.80 \pm 0.05$ К. Анализ температурной зависимости магнитной восприимчивости TbCr₃(BO₃)₄ в парамагнитной области температур позволил оценить обменные взаимодействия в хромовой подсистеме: в цепочке — антиферромагнитное J = -3.15 К, между цепочками — ферромагнитное J = 0.68 К. Спонтанный спин-переориентационный фазовый переход из "легкоплоскостного" (JIII) в "легкооссное"



Рис. 4. Дифрактограмма TbCr₃(BO₃)₄ (экспериментальные данные и из базы данных ICDD PDF-2 (2003) 00-018-0383 [26]).

(ЛО) антиферромагнитное состояние происходит при температуре около 5 К. ЛО-фаза существует в ограниченной области температур (ниже 5 К) и магнитных полей (ниже 0.5 Тл для *H*||*c*). В магнит-

ных полях ниже 0.02 Тл ($T \ge 5$ K) были обнаружены признаки дополнительной магнитной фазы, которая является промежуточной между ЛП- и ЛО-фазами. Оценка величины обменного поля

Атом	Позиция (Wickoff)	Симметрия	Представления нормальных мод
Nd	4e	<i>C</i> ₂	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
Al(1)	4e	<i>C</i> ₂	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
Al(2)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
B(1)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
B(2)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O(1)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O(2)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O(3)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O(4)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O(5)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O(6)	8 <i>f</i>	C_1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
Γ _{tot}		$29A_g + 29A_u + 31B_g + 31B_u$	
Γ _{acoust}		$A_u + 2B_u$	
Γ _{opt}		$29A_g(xx, yy, zz, xy) + 28A_u(E z) + 31B_g(xz, yz) + 29B_u(E x, E y)$	

Таблица 1. Фактор-групповой анализ моноклинной модификации бората NdAl₃(BO₃)₄ [28]

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 8 2020



Рис. 5. ИК-спектры тербий-хромового бората при разном соотношении бората и растворителя: а, $6 - TbCr_3(BO_3)_4 - TbCr_3(BO_3)_5 - TbCCF_3(BO_3)_5 - TbCF_3(B$ K₂Mo₃O₁₀; B – B₂O₃–K₂Mo₃O₁₀–TbCr₃(BO₃)₄.

антиферромагнетика TbCr₃(BO₃)₄ дала следующее значение $2H_E \approx 19$ Тл. Электрическая поляризация наблюдается во внешнем магнитном поле для ЛП-фазы и отсутствует в случае ЛО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены фазовые соотношения в системе TbCr₃(BO₃)₄-K₂Mo₃O₁₀-B₂O₃ и выявлены поля стабильности TbCr₃(BO₃)₄, CrBO₃ и закономерности их сокристаллизации. Исследование фазовой диаграммы позволило получить методом спонтанной кристаллизации из сложного раствора-расплава монокристаллы TbCr₃(BO₃)₄, пригодные для изучения из физических свойств.

Показано, что с увеличением доли растворителя в исходной шихте происходит увеличение содержания модификации R32 в получаемых кристаллах. Монокристаллы TbCr₃(BO₃)₄ (пр. гр. R32) антиферромагнитно упорядочиваются при 8.8 К. Обнаружен спонтанный спин-переориентационный фазовый переход из "легкоосной" в "легкоплоскостную" фазу при 5 К. В "легкоплоскостной" фазе наблюдается электрическая поляризация, индуцированная магнитным полем.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование фазообразования и синтез кристаллов TbCr₃(BO₃)₄ осуществлялись за счет средств Российского научного фонда (проект № 19-12-00235), изучение магнитных характеристик проводилось при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-12091мк, спектроскопические исследования выполнялись при поддержке гранта РНФ № 19-12-00413.

Исследования магнитных свойств тербий-хромового бората были проведены при участии сотрудников Института физики ПАН (Варшава): Т. Заярнюк (Т. Zajarniuk) и А. Шевчика (А. Szewczyk).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ballman A.A. A New Series of Synthetic Borates Isostructural with the Carbonate Mineral Huntite // Am. Mineral. 1962. V. 47. P. 1380–1383.
- Mills A.D. Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds, RX₃(BO₃)₄ // Inorg. Chem. 1962. V. 1. № 4. P. 960–961. https://doi.org/10.1021/ic50004a063
- 3. *Leonyuk N.I., Leonyuk L.I.* Growth and Characterization of RM₃(BO₃)₄ Crystals // Prog. Cryst. Growth Charact. 1995. V. 31. № 3–4. P. 179–278. https://doi.org/10.1016/0960-8974(96)83730-2
- 4. Каурова И.А., Горшков Д.М., Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б. Состав и строение соединений семейства хантита // Химия и технология неорганических материалов. 2018. Т. 13. № 16. С. 42–51. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-6-42-51
- Дорожкин Л.М., Куратев И.И., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Шестаков А.В. Генерация второй оптической гармоники в кристалле (Nd,Y)Al₃(BO₃)₄ – новой активно-нелинейной среде // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 7. № 21. С. 1297–1299.
- Мальцев В.В., Волкова Е.А., Митина Д.Д., Леонюк Н.И., Козлов А.Б., Шестаков А.В. Выращивание и теплопроводность кристаллов RAl₃(BO₃)₄ (R = Y, Nd, Gd, Lu) и RMgB₅O₁₀ (R = Y, La, Gd) // Неорган. материалы. 2020 (в печати).
- Wang P., Dekker P., Dawes J.M., Piper J.A., Liu Y., Wang J. Efficient Continuous-Wave Self-Frequency-Doubling Green Diode-Pumped Yb:YAl₃(BO₃)₄ Lasers // Opt. Lett. 2000. V. 25. P. 731–733. https://doi.org/10.1364/OL.25.000731
- 8. *Dekker P., Dawes J.M., Piper J.A., Liu Y., Wang J.* 1.1 W CW Self-Frequency-Doubled Diode-Pumped Yb:YAl₃(BO₃)₄ Laser // Opt. Commun. 2001. V. 195. № 5–6. P. 431– 436.
 - https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01347-5
- Chen X., Luo Z., Huang Y. Modeling of the Sum-Frequency Mixing Laser // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 2001. V. 18. P. 645–656. https://doi.org/10.1364/JOSAB.18.000646
- Leonyuk N.I., Maltsev V.V., Volkova E.A., Pilipenko O.V., Koporulina E.V., Kisel V.E., Tolstik N.A., Kurilchik S.V., Kuleshov N.V. Crystal Growth and Laser Properties of New RAl₃(BO₃)₄ (R = Yb, Er) Crystals // Opt. Mater. 2007. V. 30. № 1. P. 161–163. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.017

- Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н, Кувардин А.В., Попова Е.А. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках NdFe₃(BO₃)₄ // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 600-605.
- Liang K.-C., Chaudhury R.P., Lorenz B., Sun Y.Y., Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Chu C.W. Giant Magnetoelectric Effect in HoAl₃(BO₃)₄ // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 180417(R). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.180417
- Бегунов А.И., Демидов А.А., Гудим И.А., Еремин Е.В. Особенности магнитных и магнитоэлектрических свойств HoAl₃(BO₃)₄ // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. С. 611–618.
- Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P., Kostyuchenko N.V., Popov A.I., Mukhin A.A., Ivanov V.Yu., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K. High-Temperature Magnetoelectricity of Terbium Aluminum Borate: the Role of Excited States of the Rare-Earth Ion // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 014418–014424. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.014418
- Bezmaternykh L.N., Temerov V.L., Gudim I.A., Stolbovaya N.A. Crystallization of Trigonal (Tb,Er)(Fe,Ga)₃(BO₃)₄ Phases with Hantite Structure in Bismuth Trimolybdate-Based Fluxes // Crystallogr. Rep. 2005. V. 50. Suppl. 1. P. S97–S99. https://doi.org/10.1134/1.2133981
- 16. Безматерных Л.Н., Харламова С.А., Темеров В.Л. Раствор-расплавная кристаллизация тригонального GdFe₃(BO₃)₄ в условиях конкуренции с α-Fe₂O₃ // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 944–946.
- 17. Белоконева Е.Л., Альшинская Л.И., Симонов М.А., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура (Nd,Bi)Fe₃[BO₃]₄ // Журн. структур. химии. 1979. Т. 20. № 3. С. 542–544.
- Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камилов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Звездин А.К., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов // Физика низких температур. 2010. Т. 36. № 6. С. 640–653.
- Болдырев К.Н., Чукалина Е.П., Леонюк Н.И. Спектроскопическое исследование редкоземельнохромовых боратов RCr₃(BO₃)₄ (R = Nd, Sm)// Физика твердого тела. 2008. Т. 50. № 9. С. 1617–1619.
- Куражковская В.С., Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Мальцев В.В., Леонюк Н.И. Инфракрасная спектроскопия и строение редкоземельных хромовых боратов RCr₃(BO₃)₄ (R = La-Cr)// Журн. структур. химии. 2011. Т. 52. № 4. С. 711–720.
- Блудов А.Н., Савина Ю.А., Пащенко В.А., Гнатченко С.Л., Мальцев В.В., Кузьмин Н.Н., Леонюк Н.И. Магнитные свойства монокристалла GdCr₃(BO₃)₄ // Физика низких температур. 2018. Т. 44. № 5. Р. 554–560.
- 22. Popova E.A., Leonyuk N.I., Popova M.N., Chukalina E.P., Boldyrev K.N., Tristan N., Klingeler R., Buechner B.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 56 № 8 2020

880

Thermodynamic and Optical Properties of $NdCr_3(BO_3)_4//$ Phys. Rev. B. 2007. V. 76. No 5. P. 054446. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.054446

- Мальцев В.В., Напрасников Д.А., Лясников А.Д., Леонюк Н.И., Горбаченя К.Н., Кисель В.Э., Ясюкевич А.С., Кулешов Н.В. Раствор-расплавная кристаллизация, термические и спектрально-люминисцентные свойства твердых растворов (Er,Yb,Lu)Al₃(BO₃)₄ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 873-878.
- Levin E.M., Roth R.S., Martin J.B. Polymorphism of ABO₃ Type Rare Earth Borates // Am. Mineral. 1961. V. 46. № 9–10. P. 1030–1055.
- Федоров П.П. Морфотропия ортоборатов редкоземельных элементов RBO₃ // Журн. структур. химии. 2019. Т.60 № 5. С. 713–725. https://doi.org/10.26902/JSC_id40256
- 26. ICDD PDF-2 database, 2003, International Center for Diffraction Data, Newton Square, USA.

27. *Hong H.Y.P., Dwight K.* Crystal Structure and Fluorescence Lifetime of NdAl₃(BO₃)₄, a Promising Laser Material// Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. № 12. P. 1661–1665.

https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90158-5

- 28. Белоконева Е.Л., Симонов М.А., Пашкова А.В., Тимченко Т.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура высокотемпературной моноклинной модификации Nd,Al-бората NdAl₃(BO₃)₄ // Докл. Академии наук. 1980. Т. 255. № 4. С. 854–858.
- Fausti D., Nugroho A.A., van Loosdrecht P.H.M., Klimin S.A., Popova M.N., Bezmaternykh L.N. Raman Scattering from Phonons and Magnons in RFe₃(BO₃)₄ // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. № 2. P. 024403. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.024403
- Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Popova M.N., Chernyshev V.A., Borovikova E.Y., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. Vibrational Spectroscopy of GdCr₃(BO₃)₄: Quantitative Separation of Crystalline Phases // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 737. P. 012035. https://doi.org/10.1088/1742-6596/737/1/012035