

На правах рукописи

**ДОБРЕЦОВА Елена Анатольевна**

**Комплексное исследование редкоземельных алюминиевых,  
хромовых и галлиевых боратов со структурным типом  
хантита**

Специальность 01.04.05 – оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Троицк – 2016

Работа выполнена в лаборатории фурье-спектроскопии  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН)

- Научный руководитель: кандидат физ.-мат. наук,  
БОЛДЫРЕВ Кирилл Николаевич,  
ИСАН, старший научный сотрудник отдела  
спектроскопии твердого тела
- Официальные оппоненты: доктор физ.-мат. наук, доцент  
СЕМАШКО Вадим Владимирович,  
Казанский (Приволжский) федеральный уни-  
верситет, в.н.с. НИЛ магнитной радиоспектро-  
скопии и квантовой электроники имени  
С.А. Альшулера  
доктор физ.-мат. наук, доцент  
ЗВЕРЕВ Петр Георгиевич,  
Институт общей физики им. А.М. Прохорова  
РАН, зав. лабораторией рамановских лазеров
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение «Технологический инсти-  
тут сверхтвердых и новых углеродных матери-  
алов»

Защита диссертации состоится 22 декабря 2016 г. в 14 час. 00 мин. на заседа-  
нии диссертационного совета Д 002.014.01 при Федеральном государствен-  
ном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской  
академии наук (ИСАН) по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физиче-  
ская, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института спектроскопии  
и на сайте ИСАН по адресу: [http://isan.troitsk.ru/ru/diss\\_sovet.php](http://isan.troitsk.ru/ru/diss_sovet.php).

Отзывы на автореферат (два заверенных экземпляра) просим направлять на  
адрес диссертационного совета.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество лица, представившего отзыв, почтовый адрес,  
телефон, адрес электронной почты, наименование организации, работником которой является  
указанное лицо, и должность в этой организации (выдержка из Положения о порядке присуж-  
дения ученых степеней).

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат физ.-мат. наук

Каримуллин К.Р.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Сложные ортобораты редкоземельных (РЗ) элементов и трехвалентных катионов описываются общей формулой  $RM_3(BO_3)_4$ , где  $R = Y, La - Lu, M = Al, Ga, Cr, Mn, Fe$ . Соединения имеют структурный тип минерала хантита  $CaMg_3(CO_3)_4$  [1]. Значительный интерес вызывает возможность сочетания различных полезных свойств в одном соединении и практического использования РЗ боратов в качестве нелинейно-оптических, магнитных, магнитоэлектрических, люминесцентных и лазерных материалов. Кристаллы системы твердых растворов  $YAl_3(BO_3)_4 - NdAl_3(BO_3)_4$  представляют собой активную среду для лазеров с самоудвоением и самосмещением частот [2]. Кристаллы  $YAl_3(BO_3)_4$ , легированные  $Er^{3+}$  и  $Yb^{3+}$  нашли уникальное применение в медицине и телекоммуникациях в качестве лазерных материалов с длиной волны 1.5-1.6 мкм [3]. Благодаря особенностям кристаллической структуры, соединения характеризуются малым концентрационным тушением люминесценции, что позволяет создавать микролазеры на основе РЗ двойных боратов [4, 5]. Более того, во многих РЗ боратах семейства хантитов обнаружен большой магнитоэлектрический эффект, который достигает гигантского значения в  $HoAl_3(BO_3)_4$  [6] и  $HoGa_3(BO_3)_4$  [7]. Подобные материалы могут найти применения в качестве магнитоэлектрических датчиков, элементов памяти, в устройствах спинтроники и высокоскоростной радиационно-стойкой памяти MRAM, в качестве магнитных переключателей и др.

Отдельного рассмотрения требуют редкоземельные бораты с магнитными катионами  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ . Соединения характеризуются наличием в кристаллической структуре двух взаимодействующих магнитных подсистем ( $3d$ - и  $4f$ - ионов), при этом взаимодействие в подсистеме  $M$ -катионов носит квазиодномерный характер. Изучение таких систем интересно с точки зрения физики магнетизма. Как и в РЗ алюмоборатах, в ферроборатах обнаружен значительный магнитоэлектрический эффект [8-10]. В то же время, свойства РЗ боратов с другим магнитным катионом ( $Cr^{3+}$ ) изучены в гораздо меньшей степени [11-13].

Для кристаллической структуры семейства РЗ боратов  $RM_3(BO_3)_4$  в зависимости от типов катионов и условий синтеза характерен ряд политипных модификаций с пространственными группами  $R32 (D_3^7)$ ,  $Z = 3$  [1, 14, 15],  $C2/c (C_{2h}^6)$ ,  $Z = 4$  [16-19],  $C2 (C_2^3)$  [16, 18] и  $P3_121 (D_3^4)$ ,  $Z$

= 3 [20]. Стоит отметить, что некоторыми важными физическими свойствами (нелинейно-оптическими и магнитоэлектрическими) могут обладать только нецентросимметричные структуры. В связи с этим необходимо найти быстрый и надежный способ разделения различных политипов.

Основная **цель** диссертационной работы - исследование структурных, оптических и люминесцентных свойств РЗ алюминиевых, галлиевых и хромовых боратов со структурным типом минерала хантита.

### **Основные задачи работы:**

1. Получить и проанализировать инфракрасные (ИК) спектры поглощения и спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) серии РЗ боратов  $RM_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, La - Lu, M = Al, Ga, Cr$ ). Установить зависимости кристаллической структуры полученных соединений от типов  $3d$  и  $4f$ -катионов и условий синтеза.
2. Исследовать оптические спектры пропускания в поляризованном свете концентрированных по РЗ иону кристаллов  $Eu$ - и  $Sm$ -галлоборатов в области электронных переходов в РЗ ионах. Построить схему штарковских уровней редкоземельных (РЗ) ионов в кристаллическом поле.
3. Исследовать спектры люминесценции концентрированных по РЗ иону кристаллов галлиевых боратов при различных возбуждениях, выявить переходы с наиболее интенсивной люминесценцией.
4. По спектрам пропускания определить спектральный диапазон поглощения в РЗ галлоборатах, оценить ширину запрещенной зоны в этих соединениях.
5. По спектрам поглощения и спектрам НПВО проследить изменение соотношения структурных фаз  $R32$  и  $C2/c$  в серии твердых растворов  $NdCr_3(BO_3)_4 - GdCr_3(BO_3)_4$ . Выявить состав твердого раствора с потенциально наибольшим значением магнитоэлектрического эффекта.

### **Научная новизна**

1. Впервые исследованы методом ИК спектроскопии серии РЗ алюминиевых, галлиевых и хромовых боратов с целым рядом лантаноидов. Проведено соотнесение спектральных областей и типов колебаний: внутренних и внешних колебаний  $BO_3^{3-}$  ионов, трансляционных колебаний  $M^{3+}$ - и  $R^{3+}$ - ионов. В соответствии с фактор-групповым и корреляционным анализами рассчитано общее количество колебаний и проведено разделение колебаний по частотам и типу

симметрии с учетом типа ионов и модификации структурной фазы (пр.гр.  $R32$  или  $C2/c$ ). На основании этих данных получены сведения о политипности рассматриваемых соединений.

2. Впервые зарегистрированы оптические спектры высокого разрешения в области электронных переходов в РЗ ионах в кристаллах  $\text{Eu}$ - и  $\text{Sm}$ -галлоборатов. С учетом правил отбора определена штарковская структура электронных подуровней ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$ , рассчитаны энергии и симметрии штарковских подуровней и степень расщепления уровней в кристаллическом поле в зависимости от мультиплета и локальной симметрии РЗ иона –  $D_3$ .
3. Проведено сравнение структуры электронных подуровней в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  для боратов с различными  $M$ -катионами, что позволило проследить изменения кристаллического поля для РЗ иона в зависимости от типа  $M$ -катиона.
4. Впервые получены и исследованы люминесцентные спектры неориентированных кристаллов галлиевых боратов с использованием различных источников возбуждения. Выявлены наиболее интенсивные излучательные переходы в РЗ ионах в этих соединениях. По спектрам пропускания определен край поглощения в галлоборатах, находящийся в ультрафиолетовой области.
5. Впервые проведено комплексное исследование серии твердых растворов  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $C2/c$ ) –  $\text{GdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R32$ ), что позволило выявить состав твердого раствора с максимальным содержанием  $\text{Nd}^{3+}$  с учетом сохранения преимущественно ромбоэдрической структуры.

### **Научная и практическая значимость**

1. Разработана новая методика идентификации и разделения ромбоэдрической (пр.гр.  $R32$ ) и моноклинной (пр.гр.  $C2/c$ ) модификаций РЗ боратов со структурным типом хантита с использованием колебательной спектроскопии. В результате исследования выявлены условия синтеза и химические составы соединений с нецентросимметричной кристаллической структурой (пр.гр.  $R32$ ). Кристаллы таких боратов обладают нелинейно-оптическими и магнитоэлектрическими свойствами и являются кандидатами для применения в лазерах и устройствах спинтроники. Полученные данные помогут оптимизировать методику роста кристаллов и синтезировать соединения с заданными технологическими свойствами.
2. Исследования оптических и люминесцентных свойств галлоборатов показали, что они являются материалами, перспективными для

синих и ультрафиолетовых лазеров, в том числе с самоудвоением и самосмещением частот.

3. В обнаруженном нами составе  $(\text{Nd,Gd})\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  с наибольшим содержанием  $\text{Nd}^{3+}$  при условии сохранения ромбоэдрической структуры, вероятно, проявляется максимально возможный в исследуемом ряду твердых растворов магнитоэлектрический эффект. В таком случае  $(\text{Nd,Gd})$ -борат можно отнести к семейству мультиферроиков. Подобные соединения используют в устройствах спинтронники, магнитных переключателях, высокоскоростной и радиационно-стойкой памяти MRAM.

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

1. Применением проверенных физических методик и использованием современного оборудования и измерительных приборов, а также воспроизводимостью экспериментальных данных при неоднократных измерениях спектров.
2. Хорошим согласованием экспериментальных и теоретических данных, полученных в диссертации.

### **Методы исследования**

Редкоземельные двойные бораты  $RM_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Y, La} - \text{Lu}$ ,  $M = \text{Al, Ga, Cr}$ ) были синтезированы методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве в лаборатории роста кристаллов на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова при непосредственном участии диссертанта. В качестве растворителя использовали  $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $2\text{MoO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ . Все эксперименты проводились в вертикальной трубчатой электропечи, имеющей резистивный нагреватель из  $\text{CrNi}$ -сплава с микропроцессорным контроллером PROTHERM-100, присоединённым к термопаре Pt-Rh/Pt для измерения температуры вне тигля в верхней или нижней части.

Спектры поглощения и пропускания синтезированных соединений в широких спектральном и температурном диапазонах были зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в лаборатории фурье-спектроскопии Института спектроскопии РАН. Для охлаждения образцов использовался гелиевый криостат замкнутого цикла Cryomech ST403. *Ab initio* расчеты проводились в рамках MO LCAO подхода, реализованного в программе CRYSTAL14 (кафедра компьютерной физики Института естественных наук Уральского федерального университета, г. Екатеринбург).

Для регистрации спектров люминесценции высокого разрешения в широком температурном диапазоне использовалась самодельная вакуумная люминесцентная установка на основе фурье-спектрометра Bruker IFS125 HR. в лаборатории фурье-спектроскопии Института спектроскопии РАН. Источниками возбуждения служили синий и зеленый лазеры с частотой возбуждения  $\lambda = 445$  и  $532$  нм, соответственно. Спектр люминесценции и кривая затухания люминесценции  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  были измерены при комнатной температуре на лабораторной установке в Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ. В качестве источника возбуждения использовали азотный лазер ( $\lambda = 337$  нм). Спектр люминесценции Eu-бората был зарегистрирован с помощью спектрографа Oriel MS257, оснащенного детектором Marconi CCD. Кривая затухания люминесценции Eu-бората были получена с помощью осциллографа Tektronix TDS 2022.

Применялись методы компьютерной обработки экспериментальных данных в программах OPUS и Origin.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Проведен анализ колебаний квазимолекулярных групп  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $M^{3+}$ - и  $R^{3+}$ - ионов в соединениях  $RM_3(\text{BO}_3)_4$ , где где  $R = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$ ,  $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}$ . В соответствии с полученными данными РЗ бораты отнесены к ромбоэдрической (пр.гр.  $R32$ ) или моноклинной ( $C2/c$ ) модификациям. Выявлены факторы (типы  $R^{3+}$  и  $M^{3+}$  ионов, условия синтеза), способствующие образованию наиболее интересной по своим физическим свойствам нецентросимметричной фазы с пр.гр.  $R32$ . Полученные данные помогут оптимизировать методику роста кристаллов и синтезировать соединения с заданными свойствами.
2. Получены сведения об оптическим и люминесцентным свойствам РЗ галлоборатов с пр.гр.  $R32$ . Определена штарковская структура электронных подуровней в ионах  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Выявлены электронные переходы, соответствующие наиболее интенсивной люминесценции в галлоборатах с РЗ ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Определено время затухания люминесценции для наиболее интенсивного перехода в кристалле  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ . Данные исследований галлоборатов представляют интерес для многих технологических применений в области оптических устройств, таких как люминесцентные дисплеи, оптические усилители и твердотельные лазеры.
3. По спектрам поглощения, полученным экспериментально в широком спектральном диапазоне, с учетом теоретически рассчитанным

сил осцилляторов, определены соотношения кристаллических структур для внутренних членов ряда твердых растворов  $(\text{Nd,Gd})\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  и выявлен состав, в котором происходит переход из моноклинной структуры в ромбоэдрическую. Увеличение содержания  $\text{Nd}^{3+}$  в твердых растворах с сохранением преимущественно ромбоэдрической структуры должно положительно сказаться на величине магнитоэлектрический эффект

### **Апробация работы и публикации**

Основные результаты диссертации представлены в 6 научных статьях в [А1-А6] в изданиях, входящих в Перечень ВАК, а также в тезисах трудов 19 научных конференций [В1-В19].

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений, списка публикаций автора и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 147 страниц, включая 49 рисунков и 24 таблицы. Список литературы содержит 100 наименования.

### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обосновывается актуальность исследования, формулируются цели и задачи диссертационной работы. Приводятся основные положения диссертации, дается краткая аннотация результатов, изложенных в каждой из последующих глав.

В **первой главе** приведен обзор литературы, посвященной исследованиям редкоземельных (РЗ) боратов со структурным типом хантита. В нем содержится информация, необходимая для обоснования и интерпретации проведенных автором исследований. В параграфе 1.1 подробно рассмотрена кристаллическая структура хантитоподобных боратов, их нелинейно-оптические, магнитные, магнитоэлектрические, люминесцентные и лазерные свойства. Обоснована необходимость поиска надежного экспресс-метода разделения политипных структур, а также исследования физических свойств малоизученных представителей семейства хантитов. В параграфе 1.2. отмечены особенности метода раствор-расплавной кристаллизации. Обоснован выбор данного метода синтеза в связи с инконгруэнтной природой плавления РЗ боратов со структурным типом хантита. В параграфе 1.3 представлена схематическая диаграмма расщепления энергетических уровней в кристал-



лах, активированных редкоземельными ионами. Показано, что эффективным методом решения задач по изучению кристаллического поля является редкоземельное спектроскопическое зондирование – использование спектральных свойств ионов лантаноидов для изучения их локального окружения. Таким образом, исследуя штарковскую структуру энергетических уровней редкоземельных ионов, можно получить информацию как о кристаллической структуре соединений, так и о происходящих в нем фазовых переходах, в том числе и магнитных. В параграфе 1.4 рассмотрены теоретические основы колебательной спектроскопии и теоретико-группового анализа. Сделан вывод, что методы колебательной спектроскопии, чувствительные к ближнему порядку в кристаллической структуре, являются надежными экспресс-методами для разделения политипных структур, характерных для хантитоподобных РЗ боратов. В параграфе 1.5. дано описание физики получения спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). В параграфе 1.6. представлены принципы фурье-спектроскопии и ее преимущества перед дифракционными методами исследования кристаллов. В параграфе 1.7. описана природа явления люминесценции в кристаллах и объяснена причина хороших люминесцентных свойств РЗ алюмо- и галлоборатов, связанная с особенностями их кристаллической структуры.

Во **второй главе** обсуждаются применяемые в работе методы и используемые измерительные приборы. В параграфе 2.1 рассмотрены принципы работы Фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Криогенное оборудование для получения низких температур описано в параграфе 2.2. Схема самодельной вакуумной люминесцентной установки на основе фурье-спектрометра Bruker IFS125 HR дана в параграфе 2.3. В параграфе 2.4 приведена информация об оборудовании для выращивания кристаллов методом раствор-расплавной кристаллизации. В последнем параграфе изложена методика получения РЗ алюминиевых и галлиевых боратов методом спонтанной кристаллизации.

В **третьей главе** излагаются результаты исследования РЗ алюминиевых боратов со структурным типом хантита. В параграфе 3.1. обсуждаются результаты теоретико-группового анализа колебательных мод в кристаллах  $RAI_3(BO_3)_4$ , где  $R = La - Lu, Y$ , с симметрией  $R32 (D_3)$  и  $C2/c (C_{2h})$ . В параграфе 3.2 приведены спектры поглощения и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) данных соединений в далекой и средней инфракрасной (ИК) областях (для примера на рис. 1 представлены спектры боратов двух модификаций в далекой ИК

области). В результате анализа ИК спектров РЗ алюмоборатов выявлен ряд особенностей, характерных для спектров каждой из структур. Нами было подтверждено, что алюмобораты с крупными катионами (Nd, Pr) относятся к структуре с пространственной группе  $C2/c$  ( $C_{2h}$ ). Алюмобораты с  $R = Y, Sm - Yb$  относятся к ромбоэдрическому политипу.  $SmAl_3(BO_3)_4$  и  $NdAl_3(BO_3)_4$  и могут быть получены в двух модификациях в зависимости от температурного режима. Причем, в структуре моноклинного  $SmAl_3(BO_3)_4$  присутствуют значительные фрагменты ромбоэдрического политипа, а в структуре ромбоэдрического  $NdAl_3(BO_3)_4$  высоко содержание доменов моноклинного политипа. Результаты исследований, изложенные в **главе 3**, опубликованы в журнале «Оптика и спектроскопия» [A4] и доложены на конференциях [B10-B11, B18].

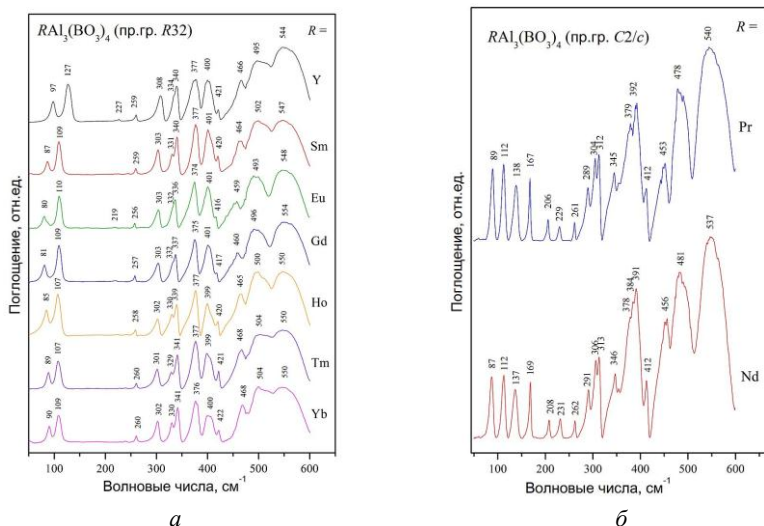


Рис.1. Дальняя ИК область спектров поглощения боратов  $RAl_3(BO_3)_4$ , где: а)  $R = Sm, Eu, Gd, Ho, Tm, Yb$  (пр.гр.  $R32$ ), б)  $R = Pr, Nd$  (пр.гр.  $C2/c$ ). Тип РЗ иона указан рядом со спектром.

В **четвертой главе** представлены результаты исследований РЗ галлиевых боратов со структурным типом хантита. В параграфе 4.1, на основе описанной в главе 3 методики, проведена идентификация кристаллической структуры  $RGa_3(BO_3)_4$ , где  $R = Nd, Sm - Er, Y$  по спектрам в далекой и средней ИК областях (на рис. 2 представлены спектры в средней ИК области).

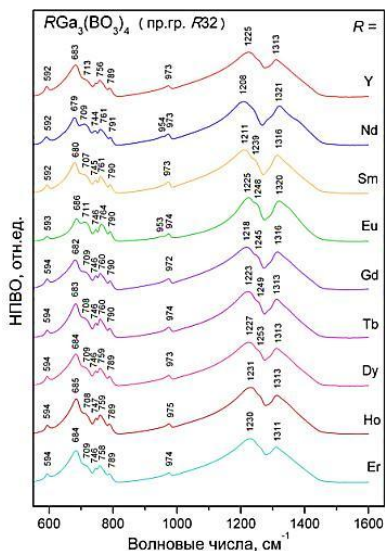


Рис. 2. НПВО ИК спектры РЗ галлиевых боратов в области внутренних колебаний ионов  $BO_3^{3-}$ . Рядом со спектрами обозначен тип редкоземельного катиона в боратах  $RGa_3(BO_3)_4$ .

Установлено, что галлобораты вне зависимости от типа РЗ иона кристаллизуются в пр.гр.  $R32$ . В Nd- и Eu-боратах обнаружено небольшое содержание моноклинной фазы с пр.гр.  $C2/c$ , о чем свидетельствует расщепление полосы  $\sim 970\text{ см}^{-1}$  в области  $\nu_1$  валентных симметричных колебаний (рис. 2).

В параграфе 4.2. по спектрам пропускания РЗ галлоборатов, зарегистрированным в  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризациях в широком температурном диапазоне, в области электронных переходов в иона  $Eu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ , с учетом правил отбора, построена штарковская схема подуровней для данных РЗ ионов: определены энергии и симметрии подуровней. На рис. 3 приведен спектр пропускания  $EuGa_3(BO_3)_4$  в двух разных поляризациях при достаточно низкой температуре  $T = 10\text{K}$ , когда проявляются переходы только с основного состояния в области межмультиплетного перехода  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_5$  в ионе  $Eu^{3+}$ . Шесть наблюдаемых линий отражают штарковскую структуру мультиплетта  ${}^7F_5$ .

Для нахождения штарковской структуры мультиплетов  ${}^7F_1$  и  ${}^7F_2$ , ближайших к основному  ${}^7F_0$ , были исследованы спектры в широком диапазоне температур. Переходы со штарковских подуровней этих мультиплетов появляются при повышении температуры. На рис. 4 приведены спектры пропускания в области переходов  ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$  (что позволило определить расстояния между подуровнями  ${}^7F_1$  и  ${}^7F_2$ ) и  ${}^7F_0$ ,

${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  (что позволило определить расстояние между основным состоянием и нижним подуровнем мультиплета  ${}^7F_1$ ) в  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризациях при различных температурах.

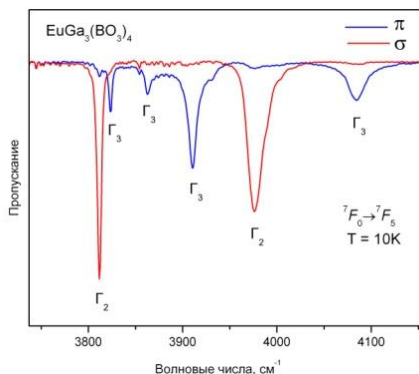


Рис. 3. Спектры пропускания кристалла  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  в области переходов  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_5$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$  при температуре 10 К в  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризациях.

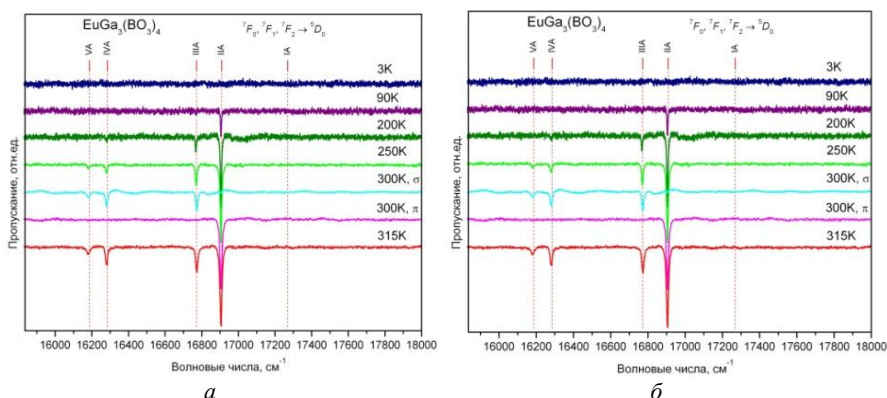


Рис. 4. Спектры пропускания неориентированного кристалла  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  при температурах  $T = 3 - 315$  К в области переходов: а)  ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$  и б)  ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2 \rightarrow {}^5D_1$  в ионе  $\text{Eu}^{3+}$ . При температуре 300К зарегистрированы спектры в  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризациях.

По тому же принципу определена схема штарковских подуровней для иона  $\text{Sm}^{3+}$ . Сравнение штарковской структуры электронных подуровней в ионе  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{Sm}$ -боратах с различными  $M$ -катионами позволяет судить об изоструктурности данных соединений и расположить бораты в порядке возрастания силы кристаллического поля:  $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{SmGa}_3(\text{BO}_3)_4$ . Таким образом, РЗ галлобораты близки по своим оптическим свойствам к изоструктурным алюмо-

и ферроборатам, что позволяет надеяться на хорошие лазерные и магнитоэлектрические свойства в данных соединениях.

В параграфе 4.3 представлены эмиссионные спектры РЗ галлиевых боратов  $R\text{Ga}_3(\text{BO}_3)_4$ , где  $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ , зарегистрированные при возбуждении синим и зеленым лазерами при 10 К и комнатной температуре (для примера на рис. 5 приведены спектры люминесценции  $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{SmGa}_3(\text{BO}_3)_4$ ). Выявлены переходы, сопровождающиеся наиболее интенсивной люминесценцией.

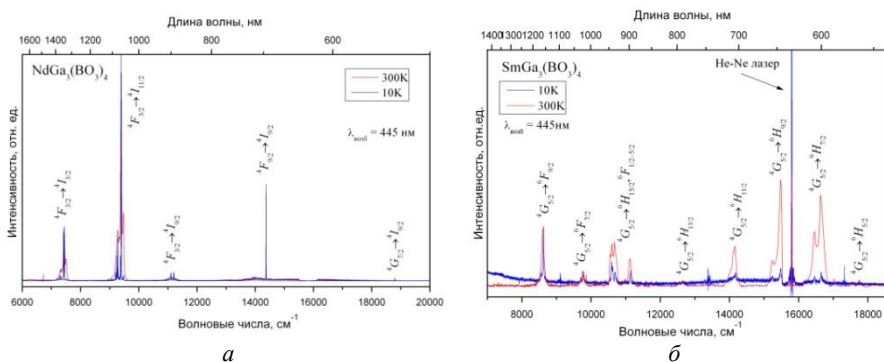


Рис. 5. Спектры люминесценции а)  $\text{NdGa}_3(\text{BO}_3)_4$  и б)  $\text{SmGa}_3(\text{BO}_3)_4$  при возбуждении синим лазером ( $\lambda = 445 \text{ nm}$ ) при 10 К и комнатной температуре.

На рис. 6 приведен спектр излучения  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  при возбуждении лазером с длиной волны 337 нм, с идентификацией наблюдаемых линий. На кривой затухания флюоресценции (рис. 6, вставка) для линии излучения в области 614 нм при возбуждении 337 нм наблюдается одно экспоненциальное затухание с временем около 940 мкс. Из анализа широкодиапазонных спектров поглощения следует, что край поглощения УФ области галлиевых боратов находится около 300 нм (рис. 7), что соответствует данным по алюминиевым боратам.

Наличие у концентрированных по редкоземельному иону галлиевых боратов люминесценции при комнатной температуре и большое время затухания у  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  показывают перспективность этих соединения для приложений в фотонике (лазеры, люминофоры). Большая ширина запрещенной зоны в РЗ галлоборатах (край поглощения в УФ области) делает эти соединения перспективным материалом для синих и ультрафиолетовых лазеров, в том числе с самоудвоением и самосмещением частот.

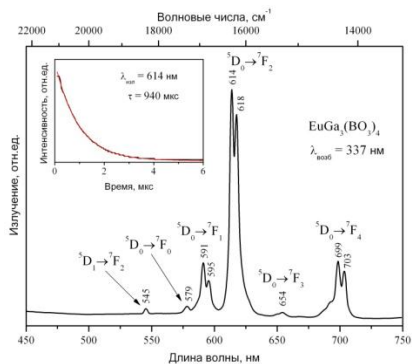


Рис. 6. Спектр люминесценции  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ . На вставке изображена кривая затухания флюоресценции  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$ .

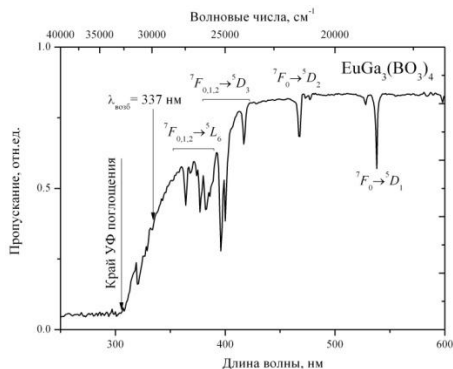


Рис. 7. Спектр пропускания неориентированного кристалла  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$

Результаты исследований, изложенные в **главе 4**, частично опубликованы в журнале «Optical materials» [A5] и доложены на конференциях [B10-16].

В **пятой главе** рассмотрены условия роста кристаллов РЗ хромовых боратов со структурным типом хантита и результаты их исследования. В параграфе 5.1 дано описание экспериментов по кристаллизации  $R\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$ , где  $R - \text{La} - \text{Er}$ , методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве при использовании в качестве растворителя тримолибдата калия и соотношения борат:растворитель в шихте от 50:50 до 70:30, а также кристаллизации  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  при соотношении борат:растворитель в шихте 50:50. В параграфе 5.2 представлены результаты исследования РЗ хромовых боратов методом ИК спектроскопии с использованием методики разделения структурных модификаций: ромбоэдрической (пр.гр.  $R32$ ) и моноклинной (пр.гр.  $C2/c$ ). В таблице 1 приведены условия кристаллизации и данные о кристаллической структуре редкоземельных хромовых боратов по данным ИК спектроскопии. Результаты исследований, изложенные в параграфе 5.2, опубликованы в «Журнале структурной химии» [A1] и «Vibrational spectroscopy» [A3] и доложены на конференциях [B1-B4, B6, B11].

Таблица 1. Тип кристаллической структуры редкоземельных хромовых боратов  $RCr_3(BO_3)_4$ , где  $R = La - Er$  по данным ИК спектроскопии.

Тип иона $R$	Отношение бората к растворителю в шихте		
	50:50	60:40	70:30
La	*	$C2/c$	$C2/c$
Ce	*	*	-
Pr	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$
Nd	$C2/c$	-	$C2/c$
Sm	$R32$ + фрагменты $C2/c$	$C2/c$ + фрагменты $R32$	$C2/c$
Eu	$R32$ + фрагменты $C2/c$	-	$R32$
Gd	$R32$	$R32 + C2/c$ (50:50)	$R32$
Tb	$R32 +$ фрагменты $C2/c$	$C2/c$ + фрагменты $R32$	$C2/c$ + фрагменты $R32$
Dy	$R32$	$R32$ + фрагменты $C2/c$	$R32 +$ фрагменты $C2/c$
Ho	*	$R32 +$ фрагменты $C2/c$	$C2/c$ + фрагменты $R32$
Er	$R32 +$ фрагменты $C2/c$	*	*

В параграфе 5.3 были исследованы структурные и оптические свойства твердых растворов  $Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$  с применением спектроскопии в широком диапазоне частот. По соотношению интенсивностей спектральных линий, относящихся к разным структурным модификациям ( $R32$  или  $C2/c$ ), в области электронных переходов в ионе  $Nd^{3+}$  (рис.8) и терагерцовом диапазоне (рис. 9) оценено процентное содержание ромбоэдрической и моноклинной фазы в каждом из твердых растворов  $Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$ . Результаты исследований, изложенные в параграфе 5.3, оформлены в таблицу 2, частично опубликованы в журналах «Acta crystallographica Section A: Foundations of Crystallography» [A2] и «Journal of Physics: Conference Series» [A6] и доложены на конференциях [B7-B9, B17, B19].

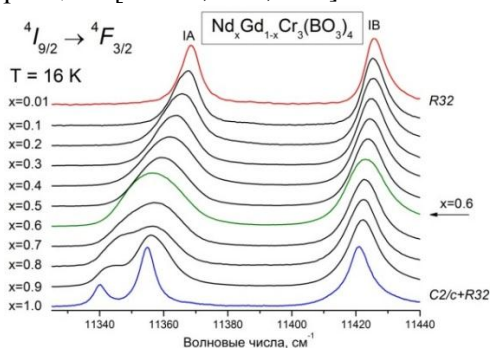


Рис. 8. Спектры поглощения поликристаллических твердых растворов  $Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$  при разных значениях  $x$  в области перехода  $4I_{9/2} \rightarrow 4F_{3/2}$  в ионе  $Nd^{3+}$  при температуре 16 К.

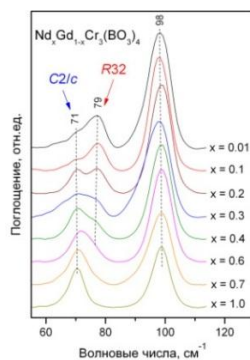


Рис. 9. Терагерцовая часть спектров поглощения  $Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$

Таблица 2. Соотношение структурных фаз в кристаллах твердых растворов  $Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$

$Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$	Содержание $R32$	Содержание $C2/c$
$x=0$	87.5%	12.5%
$x=0.1$	81%	19%
$x=0.2$	60%	40%
$x=0.3$	40%	60%
$x=0.7$	33%	67%
$x=0.8$	31%	69%
$x=1.0$	25%	75%

**В заключении** сформулированы основные выводы работы:

1. Зарегистрированы и проанализированы спектры поглощения и НПВО РЗ боратом  $RM_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, La - Lu, M = Al, Ga, Cr, Mn, Fe.$ ) со структурным типом хантита.
2. Проведен теоретико-групповой анализ колебаний  $BO_3^{3-}$  ионов,  $M^{3+}$  и  $R^{3+}$  в поли типах с разными пространственными группами.
3. Разработана методика разделения двух политипных структур в зависимости от особенностей ИК спектров соединений.
4. На основании полученных данных определены условия кристаллизации фаз с пр.гр.  $R32$  и  $C2/c$  в зависимости от типов  $R$  и  $M$ -ионов и соотношения борат:растворитель в шихте.
5. Установлено, что РЗ алюмобораты с крупными катионами (Nd, Pr) относятся к структуре с пространственной группе  $C2/c$  ( $C_{2h}$ ). Алюмобораты с  $R = Y, Sm - Yb$  относятся к ромбоэдрическому политипу.  $SmAl_3(BO_3)_4$  и  $NdAl_3(BO_3)_4$  могут быть получены в двух модификациях в зависимости от температуры кристаллизации. Причем, в структуре моноклинного  $SmAl_3(BO_3)_4$  присутствуют значительные фрагменты ромбоэдрического политипа, а в структуре ромбоэдрического  $NdAl_3(BO_3)_4$  высоко содержание доменов моноклинного политипа.
6. РЗ галлобораты со структурным типом хантита вне зависимости от типа РЗ иона кристаллизуются в пр.гр.  $R32$  и в ряде случаев ( $Nd^{3+}, Sm^{3+}$ ) являются хорошей альтернативой для РЗ алюмоборатов.
7. Зарегистрированы и проанализированы спектры в области электронных переходов в ионах  $Eu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$  в РЗ галлоборатах. Определена структура штарковских уровней для ионов  $Eu^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ .
8. Проведено сравнение структуры штарковских уровней в  $Eu$ - и  $Sm$ -боратах с разными  $M$ -ионами. Соединения близки по своим оптическим свойствам к изоструктурным алюмо- и ферроборатам, что позволяет надеяться на хорошие лазерные и магнитоэлектрические свойства галлоборатов.



9. Получены и проанализированы эмиссионные спектры галлоборатов с ионами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  при различных возбуждениях. На кривой затухания флюоресценции  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  для линии излучения в области 614 нм при возбуждении 337 нм наблюдается одно экспоненциальное затухание с временем около 940 мкс. Наличие у концентрированных по редкоземельному иону галлиевых боратов люминесценции при комнатной температуре и большое время затухания люминесценции у  $\text{EuGa}_3(\text{BO}_3)_4$  показывают перспективность этих соединений для приложений в фотонике (лазеры, люминофоры).

10. Для ряда РЗ галлоборатов были получены спектры пропускания в области 250–600 нм. Из анализа широкодиапазонных спектров поглощения следует, что край поглощения УФ области галлиевых боратов находится около 300 нм, что соответствует данным по алюминиевым боратам. Большая ширина запрещенной зоны в РЗ галлоборатах (край поглощения в УФ области) делает эти соединения перспективным материалом для синих и ультрафиолетовых лазеров, в том числе с самоудвоением и самосмещением частот.

11. Анализ ИК спектров показал, что для хромовых боратов с крупными редкоземельными катионами начала ряда лантаноидов La – Nd характерна моноклинная модификация. При этом кристаллизация  $\text{LaCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при отношении шихты и растворителя 50:50 и  $\text{CeCr}_3(\text{BO}_3)_4$  при отношении шихты и растворителя 50:50 и 60:40 не осуществляется.

12. Образование ромбоэдрической и моноклинной фаз боратов с редкоземельными элементами от Sm до Er зависит от соотношения бората и растворителя в шихте и связанной с этим температурой кристаллизации. При отношении шихты и растворителя 50:50 образуются преимущественно ромбоэдрические фазы с отдельными фрагментами моноклинной структуры. Но – борат не кристаллизуется.

13. При отношении шихты и растворителя 70:30 для хромовых боратов большинства редкоземельных элементов этого ряда характерен моноклинный политип. Исключением являются Eu, Gd и Dy – бораты с преимущественно ромбоэдрической структурой R32.

14. Присутствие небольшого количества фрагментов моноклинного поли типа в структурах ромбоэдрических фаз наблюдается и при любых условиях кристаллизации. Таким образом, включения одного поли типа в другой являются характерным признаком рассматриваемых хромовых боратов.

15. Зарегистрированы и проанализированы спектры твердых растворов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  в широком спектральном диапазоне. На основании полученных данных, мы можем говорить о том, что бораты

$\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  с  $x \leq 0.2$  имеют преимущественно ромбоэдрическую нецентросимметричную структуру с пр.гр. *R32*. Это указывает на возможность проявления магнитоэлектрических свойств в исследуемых соединениях по аналогии с нецентросимметричными РЗ железистыми, алюминиевыми и галлиевыми боратами. Таким образом, имеет смысл синтеза крупных кристаллов хорошего оптического качества твердых растворов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  с содержанием Nd в шихте не более 20% с целью исследования МЭ эффекта.

## Публикации по результатам диссертационной работы

### А. Статьи, входящие в перечень ВАК:

A1. Куражковская В.С. Инфракрасная спектроскопия и строение редкоземельных хромовых боратов  $RCr_3(BO_3)_4$  ( $R = La - Er$ ) / Куражковская В.С., Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., В.В. Мальцев, Леонюк Н.И. // Журнал структурной химии – 2011. - Т. 52, № 4 – С. 721-729.

A2. Dobretsova E. The Nd–Gd chromium borates solid solutions: structures and phase relations / Dobretsova E., Boldyrev K., Borovikova E. // Acta Crystallographica Section A: Foundations of Crystallography – 2012. – Vol. A68, № 1 – P. 234.

A3. Borovikova E.Yu. Vibrational spectra and factor-group analysis of rare-earth chromium borates,  $RCr_3(BO_3)_4$ , with  $R = La - Ho$  / Borovikova E.Yu., Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Kurazhkovskaya V.S., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. // Vibrational spectroscopy – 2013. – Vol. 68 – P. 82-90.

A4. Добрецова Е.А. Инфракрасная спектроскопия редкоземельных алюминиевых боратов  $RAI_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, Pr - Yb$ ) / Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Болдырев К.Н., Куражковская В.С., Леонюк Н.И. // Оптика и спектроскопия – 2014. – Т. 116, № 1 – С. 91-98.

A5. Borovikova E.Yu. Crystal growth, structure, infrared spectroscopy, and luminescent properties of rare-earth gallium borates  $RGa_3(BO_3)_4$ ,  $R = Nd, Sm - Er$  / Borovikova E.Yu., Boldyrev K.N., Aksenov S.M., Dobretsova E.A., Kurazhkovskaya V.S., Leonyuk N.I., Savon A.E., Deyneko D.V., Ksenofontov D.A. // Optical Materials – 2015. – Vol. 49 – P. 304-311.

A6. Dobretsova E.A. Vibrational spectroscopy of  $GdCr_3(BO_3)_4$ : quantitative separation of crystalline phases / Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Popova M.N., Chernyshev V.A., Borovikova E.Yu., Maltsev V.V., Leonyuk N.I. // Journal of Physics.Conference Series – 2016. – Vol. 737, № 1 – P. 012035.

### В. Тезисы докладов и труды научных конференций:

B1. Добрецова Е.А.. Редкоземельные хромовые бораты - структурные аналоги минерала хантита. Исследования методом ИК спектроскопии / Добрецова Е.А. // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», Секция «Геология», Подсекция «Кристаллография и кристаллохимия», Москва, 12 - 15 апреля 2010, Тезисы. Электронное издание. [http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2010/06.htm](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/06.htm)

B2. Добрецова Е.А. Инфракрасная спектроскопия минерала хантита и его аналогов - редкоземельных хромовых боратов / Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Мальцев В.В. // II Всероссийская молодежная научная

- конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Миасс, 23-26 марта 2010, Сборник тезисов - Миасс, 2010 – с. 151.
- В3. Добрецова Е.А. Упорядочение-разупорядочение одноптипных слоев в структурах редкоземельных хромовых боратов / Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С. // 13-й Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», г. Ростов-на Дону - пос. Лоо, 9-15 сентября 2010, Сборник тезисов – 2010. - Т.1, с. 123.
- В4. Добрецова Е.А. Твердые растворы между моноклинной и ромбоэдрической модификациями редкоземельных хромовых боратов - структурных аналогов минерала хантита / Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Куражковская В.С., Гурбанова О.А. // III Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Миасс, 15 - 18 марта 2011, Сборник тезисов - Миасс, 2011. - с. 131.
- В5. Добрецова Е.А. Твердые растворы  $Nd_xGd_{1-x}Cr_3(BO_3)_4$  - структурные аналоги минерала хантита / Добрецова Е.А. // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011», Секция «Геология», Подсекция «Кристаллография и кристаллохимия», Москва, 11 — 15 апреля 2011, Тезисы, Электронное издание - [http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2011/1198/27529\\_615c.pdf](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/1198/27529_615c.pdf)
- В6. Dobretsova E. Vibrational spectra and the crystal growth of huntite-like chromium borates  $RCr_3(BO_3)_4$ , where  $R=La-Er$  / Dobretsova. E., Kurazhkovskaya V., Borovikova E., Boldyrev K. // 7th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy (ECMS 2011), Potsdam, Germany, 4th - 7th September 2011, Abstracts - <http://gfzpublic.gfz-potsdam.de/pubman/item/escidoc:27181:1/component/escidoc:27179/Dobretsova.pdf>.
- В7. Добрецова Е.А. Исследование твердых растворов  $GdCr_3(BO_3)_4$  -  $NdCr_3(BO_3)_4$  методами инфракрасной и оптической спектроскопии / Добрецова Е.А., Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Болдырев К.Н., Ксенофонтов Д.А., Шванская Л.В. // XXX Научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова, Нижний Новгород, 20-21 декабря 2011, Тезисы докладов конференции – Нижний Новгород, 2011. - с. 92.
- В8. Dobretsova E. The Nd-Gd chromium borates solid solutions: structures and phase relations / Dobretsova E., Boldyrev K., Borovikova E. // The 27th European Crystallographic Meeting, Bergen, Norway, August 6-11, 2012, Book of Abstracts - p. 246.
- В9. Добрецова Е.А. Твердые растворы Nd-Gd хромовых боратов: структура и фазовые соотношения / Добрецова Е.А., Болдырев К.Н., Борови-

кова Е.Ю. // Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования», Екатеринбург, 15-18 октября 2012, Сборник тезисов – Екатеринбург, 2012. - с. 131

B10. Добрецова Е.А. Структурные особенности редкоземельных двойных боратов  $RM_3(BO_3)_4$  ( $R = Y, Ce - Yb, M = Al, Ga$ ) / Добрецова Е.А., Болдырев К.Н., Боровикова Е.Ю. // 12-ая Международная научная конференция-школа "Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение", г. Саранск, 1-4 октября 2013, Сборник тезисов – Саранск, 2013. - с. 92

B11. Добрецова Е.А. Спектроскопия ряда редкоземельных боратов со структурным типом минерала хантита. / Добрецова Е.А., Боровикова Е.Ю., Болдырев К.Н. // 56-ая научная конференция Московского физико-технического института, г. Москва, 25–30 ноября 2013, Сборник тезисов Факультета проблем физики и энергетики – Москва, 2013. - с. 22.

B12. Добрецова Е.А. Комплексное исследование самариевых двойных ортоборатов со структурным типом хантита / Добрецова Е.А., Болдырев К.Н., Ерофеев Д.А. // 4-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (МНКШ-2015), г. Саранск, 29 сентября - 2 октября 2015, Сборник тезисов – Саранск, 2015. - с. 92.

B13. Dobretsova E.A. Optical and luminescent properties of rare-earth gallium borates  $RGa_3(BO_3)_4$ , where  $R = Nd, Sm - Er, Y$ . / Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Borovikova E.Yu. // The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, Budva, Montenegro, 31st August - 4th September 2015., Book of abstracts - p. 231.

B14. Dobretsova E.A. Structural and luminescent properties of huntite-like gallium borates / Dobretsova E.A., Borovikova E.Yu., Aksenov S.A., Deyneko D.V. // XVI International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions, Saint Petersburg, Russia, 9-13 November 2015, Book of abstracts - p. 117.

B15. Добрецова Е.А. Рентгенография и спектроскопия редкоземельных галлиевых боратов со структурным типом хантита / Добрецова Е.А., Болдырев К.Н., Боровикова Е.Ю., Аксенов С.М., Кокарев С.А. // XV Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» имени А.П. Сухорукова («Волны-2015»), Физический факультет МГУ, г. Москва – панс. «Красновидово», 1-6 июня 2015, Сб. тезисов - с. 34.

B16. Добрецова Е.А. Оптические и люминесцентные свойства галлиевым боратов со структурным типом хантита / Добрецова Е.А., Болды-

рев К.Н., Боровикова Е.Ю., Савон А.Е., Дейнеко Д.В. // V международная конференция по фотонике и информационной оптике, МИФИ, Москва, 3–5 февраля 2016, Сборник научных трудов – Москва, 2016. – с. 73.

B17. Dobretsova E.A. Spectroscopic properties of the  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  solid solutions / Dobretsova E.A., Boldyrev K.N., Borovikova E.Yu. // 3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2016”, St. Petersburg, Russia, March 28 – 30, 2016, Book of abstracts - St Petersburg, 2016. – p. 374.

B18. Dobretsova E.A. Spectroscopic study of rare-earth gallium borates with huntite-type structure / Dobretsova E.A., Kuz'min N.N., Boldyrev K.N. // The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2016). The International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2016). ICONO/LAT 2016, Minsk, Belarus, September 26-30, 2016, Book of abstracts: Session “Nonlinear Optics and Novel Phenomena” – Minsk, 2016. – p. 111.

B19. Добрецова Е.А. Структурные и оптические свойства твердых растворов  $\text{Nd}_x\text{Gd}_{1-x}\text{Cr}_3(\text{BO}_3)_4$  / Добрецова Е.А., Болдырев К.Н., Боровикова Е.Ю., Чернышев В.А. // XXV съезд по спектроскопии. Молодежная научная школа по оптике и спектроскопии, Троицк – Москва, 3 – 7 октября 2016, Сборник тезисов – Троицк, Москва, 2016. – с. 232.

### Цитированная литература

1. Mills A.D. Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds,  $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$  / Mills A.D. // Inorganic Chemistry. – 1962. – Vol. 1 - № 4. – P. 960-961.
2. Дорожкин Л.М. Генерация второй гармоники в кристаллах  $(\text{Nd},\text{Y})\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$  – новой активно-нелинейной среде / Дорожкин Л.М., Куратов И.И., Леонюк Н.И., Тимченко Т.И., Шестаков А.В. // Письма в "Журнал экспериментальной и теоретической физики". – 1981. – Т. 7 - № 21. – С. 1297-1299.
3. Chen Y.J. 2.0 W diode-pumped Er:Yb:YAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> laser at 1.5–1.6 μm / Chen Y.J., Lin Y.F., Gong X.H., Tan Q.G., Luo Z.D., Huang Y.D. // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89 - № 24. – P. 241111.
4. Brenier A. Red–green–blue generation from a lone dual-wavelength GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>:Nd<sup>3+</sup> laser / Brenier A., Tu C., Zhu Z., Wu B. // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84 - № 12. – С. 2034-2036.
5. Chen X. Comparison of optical spectra of Nd<sup>3+</sup> in NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (NAB), Nd:GdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (NGAB) and Nd:Gd<sub>0.2</sub>Y<sub>0.8</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (NGYAB) crystals /

- Chen X., Luo Z.D., Jaque D., Romero J.J., Garcia Sole J., Huang Y., Jiang A., Tu C. // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. – Vol. 13 - № 5. – P. 1171.
6. Liang K.C. Giant magnetoelectric effect in  $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / Liang K.C., Chaudhury R., Lorenz B., Sun Y., Bezmaternykh L., Temerov V., Chu C. // *Physical Review B*. – 2011. – Vol. 83 - № 18. – P. 180417.
7. Volkov N. V. Magnetization, magnetoelectric polarization, and specific heat of  $\text{HoGa}_3(\text{BO}_3)_4$  / Volkov N.V., Gudim I.A., Eremin E.V., Begunov A.I., Demidov A.A., Boldyrev K.N. // *JETP Letters*. – 2014. – Vol. 99 - № 2. – P. 67-75.
8. Mukhin A.A. Colossal magnetodielectric effect in  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  multiferroic / Mukhin A.A., Vorob'ev G.P., Ivanov V.Y., Kadomtseva A.M., Narizhnaya A.S., Kuz'menko A.M., Popov Y.F., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. // *JETP Letters*. – 2011. – Vol. 93 - № 5. – P. 275-281.
9. Zvezdin A.K. Magnetoelectric effects in gadolinium iron borate  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Zvezdin A.K., Krotov S.S., Kadomtseva A.M., Vorob'ev G.P., Popov Y.F., Pyatakov A.P., Bezmaternykh L.N., Popova E.A. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 81 - № 6. – P. 272-276.
10. Kadomtseva A.M. Magnetoelectric and magnetoelastic properties of rare-earth ferrobates / Kadomtseva A.M., Popov Y.F., Vorob'ev G.P., Pyatakov A.P., Krotov S.S., Kamilov K.I., Ivanov V.Y., Mukhin A.A., Zvezdin A.K., Kuz'menko A.M., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Temerov V.L. // *Low Temperature Physics*. – 2010. – Vol. 36 - № 6. – P. 511-521.
11. Popova E. Thermodynamic and optical properties of  $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$  / Popova E., Leonyuk N., Popova M., Chukalina E., Boldyrev K., Tristan N., Klingeler R., Büchner B. // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76 - № 5. – P. 054446.
12. Popova M.N. Spectroscopy of compounds from the family of rare-earth orthoborates / Popova M.N. // *Journal of Rare Earths*. – 2009. – Vol. 27 - № 4. – P. 607-611.
13. Gondek Ł. On the peculiar properties of triangular-chain  $\text{EuCr}_3(\text{BO}_3)_4$  antiferromagnet / Gondek Ł., Szytuła A., Przewoźnik J., Żukrowski J., Prokhorov A., Chernush L., Zubov E., Dyakonov V., Duraj R., Tyvanchuk Y. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2014. – Vol. 210 - № 1. – P. 30-35.
14. Joubert J.-C. Synthesis and crystallographic data of some rare earth-iron borates / Joubert J.-C., White W. B., Roy R. // *Journal of Applied Crystallography*. – 1968. – Vol. 1 - № 5. – P. 318-319.
15. Belokoneva E.L. Crystal structure of  $(\text{Nd,Bi})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Belokoneva E.L., Al'shinskaya L.I., Simonov A. M., Leonyuk N.I., Timchenko T.I., Belov N.V. // *Journal of Structural Chemistry*. – 1979. – T. 20, № 3. – C. 461-463.
16. Leonyuk N.I. Growth and characterization of  $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$  crystals / Leonyuk N.I., Leonyuk L.I. // *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. – 1995. – Vol. 31 - № 3-4. – P. 179-278.

17. Belokoneva E.L. Crystal structure of high-temperature monoclinical modification of Nd,Al-borate,  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / Belokoneva E.L., Simonov M.A., Pashkova A.V., Timchenko T.I., Belov N.V. // Doklady Akademii nauk SSSR. – 1980. – Vol. 255, № 4. – P. 854-858.
18. Belokoneva E.L. Crystal structure of a new monoclinic modification of high-temperature TR-Al-borate,  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / Belokoneva E.L., Pashkova A.V., Timchenko T.I., Belov N.V. // Doklady Akademii nauk SSSR. – 1981. – Vol. 261 - № 2. – P. 361-365.
19. Belokoneva E.L. Polytype relationship in borate structure with the general formula  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ , and  $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$  / Belokoneva E.L., Timchenko T.I. // Kristallografiya. – 1983. – Vol. 28 - № 6. – P. 1118-1123.
20. Klimin S. A. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Klimin S.A., Fausti D., Meetsma A., Bezmaternykh L.N., van Loosdrecht P.H.M., Palstra T.T.M. // Acta Crystallographica Section B. – 2005. – Vol. 61 - № 5. – P. 481-485.