

На правах рукописи



ЕРОФЕЕВ Дмитрий Александрович

**Спектроскопия легкоплоскостных магнетиков –
редкоземельных боратов со структурой хантита**

Специальность 01.04.05 – оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Троицк, Москва – 2018

Работа выполнена в лаборатории фурье-спектроскопии Института спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) и на кафедре нанооптики и спектроскопии Московского физико-технического института (государственного университета)»

Научный руководитель: кандидат физ.-мат. наук
ЧУКАЛИНА Елена Петровна,
ИСАН, старший научный сотрудник отдела
спектроскопии конденсированных сред

Официальные оппоненты: кандидат физ.-мат. наук, доцент
ПОПОВА Елена Арнольдовна,
Национальный исследовательский универси-
тет «Высшая школа экономики», доцент
доктор физико-математических наук,
ЗВЕРЕВ Пётр Георгиевич,
Институт общей физики им. А.М. Прохорова
РАН, заведующий лабораторией

Ведущая организация: Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Защита состоится 13 сентября 2018 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.014.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте спектроскопии Российской академии наук (ИСАН) по адресу: 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института спектроскопии и на сайте ИСАН по адресу: 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 присуждения ученых степеней).

Автореферат разослан «___» _____ 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат физ.-мат. наук.



Каримуллин К.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации

Исследуемые в работе редкоземельные ферробораты интересны, в первую очередь, тем, что относятся к семейству мультиферроиков. Впервые магнитоэлектрический (МЭ) эффект был предсказан столетие назад и экспериментально обнаружен более полувека назад. Однако маленькая величина МЭ эффекта и низкие температуры, при которых он проявляется, препятствовали практическому применению подобных соединений, что существенно затормозило их исследование. Большинство соединений, обладающих МЭ откликом, известны в настоящее время под общим термином «мультиферроик». Мультиферроики - это соединения, в которых сосуществуют по меньшей мере два параметра порядка из трёх: электрического, магнитного и упругого. Современное оборудование, обладающее высокой точностью и способное одновременно отслеживать несколько характеристик исследуемого соединения, позволяет регистрировать самые тонкие МЭ явления с беспрецедентной точностью. Кроме того, новые материалы, обнаруженные и синтезированные в последнее время, проявляют присущие мультиферроикам свойства при температурах, близких к комнатной, что открывает перспективы в этой области. Последнее значительно увеличило интерес исследователей к мультиферроикам в 21 веке и вдохновило их возобновить путь к пониманию физики таких материалов.

В традиционных материалах, относящихся к первому типу мультиферроиков, электрическое и магнитное упорядочение происходит независимо одно от другого. Пример – монокристаллы BiFeO_3 . Ортоферрит висмута является одним из самых известных среди мультиферроиков материалом. Редкоземельные (PЗ) ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$) со структурой хантита, о которых пойдёт речь в настоящей работе, отнесли к семейству мультиферроиков сравнительно недавно. Они принадлежат к мультиферроикам второго типа, в которых сегнетоэлектричество является магнитоиндуцированным.

Соединения $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La-Lu}$; $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}$) имеют структурный тип минерала хантита $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$ [1]. Оптическая нелинейность, высокий квантовый выход люминесценции, вместе с высокой теплопроводностью, механической прочностью и химической стабильностью позволяют создавать различные лазеры на основе кристаллов алюминиевых и скандиевых боратов. Так, соединения $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, легированные Er^{3+} и Yb^{3+} , уже нашли уникальное применение в медицине и телекоммуникациях в качестве материалов для лазеров с длиной волны 1,5-1,6 мкм [2], концентрированные кристаллы $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$

[3] можно использовать в качестве высокоэффективной среды для миниатюрных лазеров средней мощности, кристаллы $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Nd}^{3+}$ [4], $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Yb}^{3+}$ [5] используются в лазерах с самоудвоением частоты. К практически применимым мультиферроидным свойствам, проявляющимся в РЗ ферроборатах, можно отнести переключение электрической поляризации внешним магнитным полем и намагниченности – электрическим полем. Так, недавно было обнаружено, что $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ демонстрирует значительный квадратичный МЭ эффект при комнатной температуре, превышающий таковой для высокотемпературного мультиферроика BiFeO_3 . Было также зафиксировано изменение знака МЭ эффекта в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при повороте магнитного поля на 90° [6]. Подобные материалы могут найти применения в качестве МЭ датчиков, элементов памяти, в устройствах спинтроники и высокоскоростной радиационно-стойкой памяти MRAM, в качестве магнитных переключателей и т.п.

Ферробораты изучают во множестве исследовательских лабораторий разнообразными методами. Эти исследования показывают, что изменения, происходящие в магнитной подсистеме, затрагивают и все остальные подсистемы: зарядовую, решеточную, электронную, как во внешнем поле, так и при спонтанных магнитных фазовых переходах. Наличие двух взаимодействующих подсистем магнитных ионов: R^{3+} и Fe^{3+} приводит к большому разнообразию свойств РЗ ферроборатов. Свойства соединений $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обусловлены типом иона R^{3+} и существенно зависят от его электронной структуры. В то же время следует отметить недостаточность, а зачастую и отсутствие информации об энергетических состояниях РЗ ионов, в частности, о штарковской структуре основного мультиплета. Без этой информации невозможна корректная интерпретация особенностей в температурных зависимостях теплоёмкости и магнитной восприимчивости РЗ ферроборатов. Исследование изменения спектров при фазовых переходах может дать дополнительную информацию об изменениях кристаллической структуры, типе магнитного порядка, искажениях окружения РЗ иона.

Важно отметить, что наибольшая величина МЭ эффекта наблюдалась в ферроборатах неодима и самария и достигала в магнитном поле 10 кЭ величин 400 и 500 мкКл/м^2 [7], соответственно. При низких температурах оба эти соединения претерпевают спонтанное антиферромагнитное (АФМ) упорядочение в легкоплоскостную магнитную структуру. Ожидалось обнаружить аналогичные величины МЭ эффекта и в других легкоплоскостных РЗ ферроборатах, однако в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ эффект оказался на порядок меньше – около 60 мкКл/м^2 в поле 10 кЭ , в

$\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – на два порядка, в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – пренебрежимо мал. По всей видимости, превалирующую роль в величине МЭ эффекта играет тип РЗ иона в соединении, в частности, особенности его электронной структуры.

Следует отметить, что до настоящего времени магнитоупругие и МЭ свойства ферроборатов рассматривались только в рамках феноменологических моделей. Для прояснения микроскопических механизмов специфических магнитных, магнитоупругих и МЭ эффектов в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ необходима информация об особенностях кристаллической структуры, природе фазовых переходов, параметрах кристаллического поля (КП), параметрах взаимодействия РЗ ионов с колебаниями решетки, параметрах обменных взаимодействий. Все эти данные могут быть найдены из теоретического расчета на основе результатов, полученных из анализа температурно-поляризационных зависимостей широкодиапазонных оптических спектров высокого разрешения ориентированных монокристаллов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Основная цель диссертационной работы: получить информацию о штарковской структуре уровней РЗ ионов в кристаллах легкоплоскостных РЗ ферроборатов и влиянии различных фазовых переходов на энергетический спектр.

В ходе выполнения работы были решены следующие задачи:

1. Получены и проанализированы температурно-поляризационные зависимости оптических спектров серии легкоплоскостных РЗ боратов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Eu}$).
2. Построена прецизионная энергетическая схема штарковских уровней РЗ ионов в парамагнитном состоянии кристаллов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Eu}$).
3. Из анализа спектров поглощения линейно поляризованного излучения на основе правил отбора для электродипольных (ЭД) и магнитодипольных (МД) переходов определена симметрия штарковских уровней РЗ иона в $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (неприводимые представления, по которым преобразуются волновые функции).
4. Получена информация об обменных расщеплениях основного и возбужденных уровней крамерсовских ионов Sm^{3+} и Er^{3+} в магнитоупорядоченном состоянии $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, соответственно.
5. На основе температурных зависимостей характеристик линий в спектрах поглощения выявлены фазовые переходы во всех исследуемых соединениях. Изучено влияние различных фазовых переходов на

штарковскую структуру уровней РЗ иона и локальные поля в позиции РЗ иона.

Результаты, определяющие научную новизну работы:

1. Зарегистрированы широкодиапазонные спектры поглощения ($850 - 23000 \text{ см}^{-1}$) высокого разрешения ориентированных монокристаллов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Sm, Er, Ho, Eu}$) при температурах от 1,5 К до 470 К в линейно поляризованном свете.
2. Структурные фазовые переходы I рода из высокосимметричной R32 структуры в низкосимметричную P3₁21 структуру в кристаллах $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Er, Ho}$) исследованы спектроскопическим методом. Переход в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ зарегистрирован при 431 К, в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – при 360 К. Выявлено влияние примесей на температуру структурного фазового перехода.
3. Спектроскопическим методом детектировано магнитное упорядочение в легкоплоскостную магнитную структуру в рассматриваемой группе соединений $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, где $R = \text{Sm, Eu, Er, Ho}$, при температурах 33, 34, 39, 39 К, соответственно. Кроме того, в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ зарегистрирован спин-переориентационный переход в легкоосную фазу при 4,7 К и исследовано влияние примеси эрбия на его температуру.
4. Сделан вывод о доминирующем вкладе R-Fe обменного взаимодействия в обменное поле, действующее на РЗ ионы в $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Sm, Er, Ho}$).
5. Из анализа широкодиапазонных спектров поглощения исследуемых ферроборатов в линейно поляризованном свете определены точные значения энергий и свойства симметрии где это было возможно, штарковских уровней ионов R^{3+} в $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.
6. В спектрах ионов Sm^{3+} в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружено появление линий, связанных с запрещенными $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{56}$ переходами, и показано, что оно обусловлено примешиванием к уровню Γ_4 волновых функций соседних уровней Γ_{56} внутренним магнитным полем, возникающим при магнитном упорядочении.
7. Определено влияние внешнего постоянного и переменного электрического поля на величину МЭ отклика в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в том числе во внешних магнитных полях.
8. Спектроскопическим методом установлено, что магнитная структура $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ниже температуры Нееля – коллинеарная с направлением магнитных моментов ионов Fe^{3+} вдоль одной из осей C_2 в плоскости ab .
9. Теоретический расчёт на основе спектроскопических данных позволил получить физически обоснованный набор параметров КП и параметров обменных взаимодействий для ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Sm, Eu}$) и с

их помощью успешно промоделировать термодинамические свойства этих соединений.

10. Из теоретического расчёта показано, что из-за смешивания основного и возбуждённых мультиплетов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ кристаллическим полем анизотропия эффективного обменного взаимодействия существенно сильнее магнитной анизотропии.

11. Результаты моделирования МЭ свойств $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, проведенного на основе совокупности полученных данных, позволили установить малую величину вклада $4f$ -электронов в возникновение МЭ эффекта.

Научная и практическая значимость

Проведённое исследование представляет метод фурье-спектроскопии высокого разрешения как универсальный инструмент, позволяющий регистрировать широкодиапазонные оптические спектры кристаллов с РЗ ионами. Анализ температурно-поляризационных изменений этих спектров привёл к построению прецизионной схемы штарковских уровней РЗ ионов, позволил идентифицировать различные фазовые переходы и связанные с ними особенности поведения спектральных линий в исследуемых мультиферроиках $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Eu}$), сделать выводы о типах магнитных структур, получить сведения о зависимости температур фазовых переходов от наличия примесей в кристаллах.

Результаты спектроскопического исследования важны для совершенствования технологии роста крупных монокристаллов хорошего качества, что необходимо с точки зрения их дальнейших применений.

Данные об электронных уровнях РЗ иона являются незаменимыми для проведения успешных теоретических расчётов, которые позволяют получить физически обоснованный набор параметров КП, волновые функции, параметры обменных взаимодействий, описать магнитные свойства и особенности в температурных зависимостях теплоёмкости. Эти данные являются базой для построения микроскопической теории МЭ эффектов в РЗ ферроборатах. Такая теория не только важна с фундаментальной точки зрения, но и необходима для дальнейшего поиска новых функциональных материалов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается:

1. Воспроизводимостью экспериментальных данных при неоднократных измерениях оптических спектров, а также применением зарекомендовавших себя физических методик и использованием современного оборудования и измерительных приборов.

2. Хорошим согласием полученных экспериментальных данных с ранее опубликованными результатами других авторов, полученными другими методами. Результаты моделирования на основе наших спектроскопических данных хорошо описывают экспериментальные температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоёмкости, известные из литературы.

Методы исследования

Спектры пропускания исследуемых соединений регистрировались с помощью Фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR в широком интервале температур, в том числе в линейно поляризованном свете. Далее проходила компьютерная обработка и анализ полученных данных.

Положения, выносимые на защиту:

1. Впервые получены данные об энергиях и симметриях электронных уровней редкоземельных ионов R^{3+} в различных структурных и магнитных фазах соединений $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Sm, Er, Ho, Eu$).
2. Примеси существенно понижают температуру структурного и спин-переориентационного фазовых переходов в $RFe_3(BO_3)_4$.
3. Появление запрещенных спектральных линий в спектрах $SmFe_3(BO_3)_4$ в магнитоупорядоченной фазе обусловлено примешиванием к уровню Γ_4 волновых функций соседних уровней Γ_{56} внутренним магнитным полем, возникающим при магнитном упорядочении.
4. Вклад R–Fe обменного взаимодействия в обменное поле, действующее на ионы редкой земли в $RFe_3(BO_3)_4$, является доминирующим.
5. Магнитные моменты железа в антиферромагнитной фазе $EuFe_3(BO_3)_4$ коллинеарны и направлены вдоль одной из осей C_2 в плоскости, перпендикулярной кристаллографической оси c .

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертации представлены в 5 статьях [A1-A5], из Переченя ВАК Минобрнауки РФ. Результаты, представленные в диссертации, докладывались на 15 научных конференциях [B1-B15].

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка публикаций автора, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации составляет 158 страниц, включая 83 рисунка, 19 таблиц и 1 приложение. Список литературы содержит 96 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ 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 ферроборатов со структурой хантита $RFe_3(BO_3)_4$. Также рассматриваются особенности метода фурье-спектроскопии, делающие его предпочтительным для исследования этого семейств соединений. В пункте 1.1.1 приведена историческая справка об открытии магнитоэлектрического эффекта и происхождении термина «мультиферроик». Обосновывается интерес исследователей к этому классу соединений. В пункте 1.1.2 подробно разобрана кристаллическая структура РЗ ферроборатов, описаны особенности структурного фазового перехода, происходящего в некоторых соединениях этого семейства. В пункте 1.1.3 рассмотрены магнитоэлектрические явления и особенности магнитных фазовых переходов в РЗ ферроборатах. Обоснована необходимость исследования штарковской структуры уровней РЗ иона в РЗ ферроборатах для объяснения природы наблюдаемых магнитных и магнитоэлектрических свойств. В пункте 1.1.4 в таблицах представлены количество штарковских уровней и неприводимые представления, по которым преобразуются соответствующие волновые функции уровней иона R^{3+} ($R = Ce-Yb$) в зависимости от типа РЗ иона и точечной группы симметрии его позиции в кристалле. Приведены таблицы правил отбора для электродипольных и магнитодипольных переходов, требующиеся для полной идентификации спектров. Параграф 1.2 посвящен принципам работы фурье-спектрометра и его преимуществам по сравнению с другими спектральными приборами.

Во **второй главе** обсуждаются применяемые в работе экспериментальные приборы и методики. В параграфе 2.1 приведена последовательность действий, необходимых чтобы подготовить образцы монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ для измерения спектров пропускания. Описана процедура ориентации монокристаллических образцов. В параграфе 2.2 перечислено используемое лабораторное оборудование. В пункте 2.2.1 представлены оптическая схема и характеристики фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125 HR. В пункте 2.2.2 рассмотрено устройство двух использованных для низкотемпературных измерений оптических криостатов: замкнутого цикла Cryomech ST403 и заливного гелиевого криостата. В пункте 2.2.3 приведены характеристики поляризаторов, применявшихся для получения линейно поляризованного

света. В пункте 2.2.4 дана схема установки для измерения обратного магнитоэлектрического эффекта.

Каждая из последующих глав посвящена одному из исследованных соединений $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Sm, Er, Ho, Eu$). Главы завершаются формулировкой выводов по результатам исследования данного соединения. Основные выводы отражены в заключении работы.

В **третьей главе** излагаются результаты спектроскопического исследования ферробората самария $SmFe_3(BO_3)_4$. Результаты опубликованы в работе [A1].

В параграфе 3.1 приведены свойства $SmFe_3(BO_3)_4$, известные из литературы. Сделан вывод о некорректности предложенного в работе [8] варианта магнитной структуры.

Параграф 3.2 посвящен идентификации полученных спектров пропускания ориентированных монокристаллов $SmFe_3(BO_3)_4$. Рассмотрены спектры в трёх поляризациях в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах кристалла. Построена прецизионная схема штарковских уровней 21 возбужденного мультиплета иона Sm^{3+} в $SmFe_3(BO_3)_4$. По спектрам, зарегистрированным при температурах до 200 К, определены энергии всех трех штарковских уровней основного мультиплета ${}^6H_{5/2}$ иона Sm^{3+} . Их величины составили 0, 135 и 220 cm^{-1} . Используя правила отбора, мы определили неприводимые представления Γ_4 , Γ_{56} и Γ_4 , соответственно, по которым преобразуются волновые функции уровней основного мультиплета. Также, где это было возможно, определены неприводимые представления для уровней возбужденных мультиплетов.

В параграфе 3.3 рассматривается влияние антиферромагнитного упорядочения при $T_N = 33$ К в $SmFe_3(BO_3)_4$ на спектры в области $f-f$ электронных переходов в ионе Sm^{3+} . Установлена величина обменного расщепления основного крамерсовского дублета иона Sm^{3+} . Она составила $\Delta_0 = 13,2$ cm^{-1} . Достоверность этих данных проверена в соответствии с распределением Больцмана.

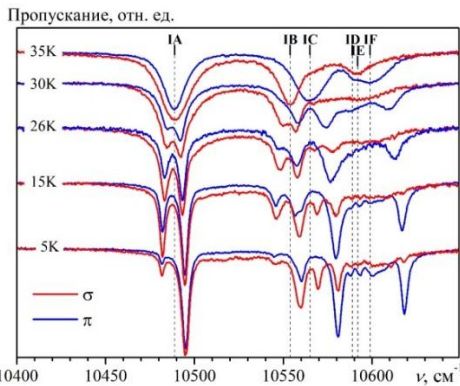


Рисунок 1. Спектры пропускания $SmFe_3(BO_3)_4$ в σ - и π -поляризациях при различных температурах в области перехода ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{11/2}$ в ионе Sm^{3+} . Видно «возгорание» линии IB в π -поляризации при магнитном упорядочении.

Аналогично получены величины обменных расщеплений возбужденных штарковских уровней. Совпадение характеров температурных зависимостей расщепления основного состояния иона Sm^{3+} и магнитного момента ионов железа [8] указывает на то, что расщепление уровней иона Sm^{3+} обусловлено, в основном, взаимодействием с подсистемой железа. Зарегистрирован и объяснен эффект возгорания запрещенных линий в магнитоупорядоченной фазе кристалла (рис. 1).

Параграф 3.4 посвящен теоретическому расчёту, проведённому Борисом Залмановичем Малкиным, профессором Казанского (Приволжского) федерального университета на основе данных спектроскопии высокого разрешения. Получен физически обоснованный набор параметров кристаллического поля для ионов Sm^{3+} в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Определены значения g -факторов, получена оценка величины интеграла обменного f - d взаимодействия. Проведена оценка величины локального магнитного поля в позиции иона Sm^{3+} в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$: $B_{\text{eff}} = 41,9$ Тл. Приведены также результаты анализа спектров пропускания $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, зарегистрированных во внешнем магнитном поле, которые подтвердили правильность расчёта g -факторов. Полученные параметры позволили промоделировать температурную зависимость магнитной восприимчивости соединения, известную из литературы [9]. Из теоретического расчёта сделан вывод о том, что в ферроборате самария обменная анизотропия существенно сильнее магнитной анизотропии.

В параграфе 3.5 представлены результаты измерений обратного магнитоэлектрического эффекта в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, проведённые в Институте физики им. Л.В. Киренского с участием соискателя. На основе полученных данных сделаны выводы о влиянии постоянной компоненты внешнего электрического поля на величину МЭ эффекта. МЭ эффект может быть как усилен, так и подавлен, в зависимости от знака прикладываемого поля.

В **четвёртой главе** излагаются результаты исследования оптических спектров $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Результаты опубликованы в работе [A5].

В параграфе 4.1 описаны свойства $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, известные из литературы. Параграф обращает внимание на существенное различие между собой литературных данных и необходимость их уточнения.

В параграфе 4.2 приведены результаты идентификации полученных спектров $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Обоснована невозможность достоверной идентификации спектров в высокотемпературной R32 фазе кристалла. Построена прецизионная схема штарковских уровней основного и 8 возбужденных мультиплетов иона Er^{3+} в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, определены величины обменных расщеплений крамерсовских дублетов, где это было

возможно. Представлены параметры кристаллического поля ферробората эрбия, которые получены в результате предварительного расчёта по теории КП.

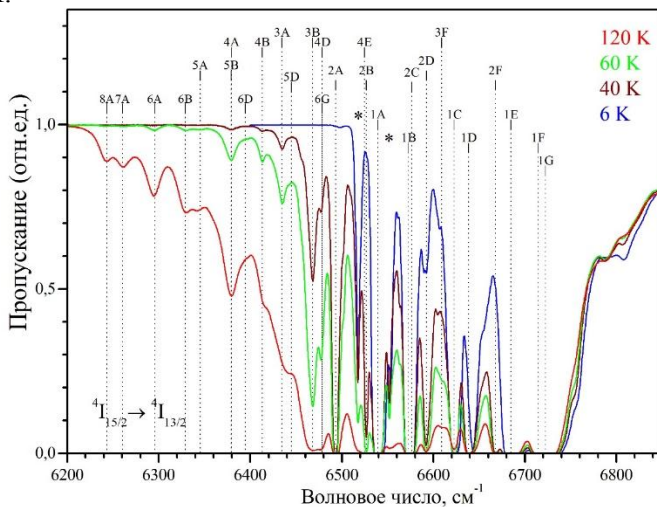


Рисунок 2. Спектры пропускания иона Er^{3+} в кристалле $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в α -поляризации при температурах 6 К, 40 К, 60 К и 120 К. Звездочками отмечены линии поглощения примеси.

Параграф 4.3 посвящен исчерпывающей идентификации штарковских уровней основного мультиплета иона Er^{3+} в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$. На рис. 2 изображены спектры пропускания $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионе Er^{3+} . При понижении температуры спектральные линии сужаются, при этом интенсивность в максимуме некоторых из них возрастает. Такие линии соответствуют переходам с основного состояния на штарковские уровни возбужденного мультиплета ${}^4I_{13/2}$ (1A, 1B, 1C и т.д.). Линии, интенсивность в максимуме которых уменьшается при охлаждении (2A, 3A, 2B и т.д.), соответствуют переходам с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета ${}^4I_{15/2}$. При температурах ниже 6 К последние практически неразличимы, и спектр отражает штарковскую структуру мультиплета ${}^4I_{13/2}$. Регистрация спектров образцов различной толщины при температурах до 120 К позволила установить энергии всех восьми уровней основного мультиплета ${}^4I_{15/2}$ (рис. 2). Полученная схема штарковских уровней иона Er^{3+} в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ существенно отличается от литературных данных по изоструктурным соединениям. Проверка достоверности наших данных потребовала регистрации спектров пропускания изоструктурных соединений $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{ErGa}_3(\text{BO}_3)_4$, а также спектров люминесценции $\text{ErEr}_3(\text{BO}_3)_4$.

Сделан вывод об ошибочности приведённой в литературе идентификации штарковских уровней иона Er^{3+} в $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

В параграфе 4.4 рассматриваются особенности в оптических спектрах, связанные со структурным фазовым переходом и антиферромагнитным упорядочением в $\text{ErEr}_3(\text{BO}_3)_4$. По поведению фононных линий определена температура структурного фазового перехода – $T_S = 431$ К. Уточнено значение расщепления основного состояния иона Er^{3+} при 5 К, она составила $\Delta_0 = 6,3 \text{ см}^{-1}$. Приведена оценка величины локального магнитного поля в позиции иона Er^{3+} в $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ -1,5 Тл при 5 К.

В параграфе 4.5 проведено моделирование аномалии Шоттки на температурной зависимости теплоёмкости соединения. Характер теоретической зависимости, полученной на основе найденного расщепления основного состояния и построенной точной схемы штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$, удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [10]. Наблюдающееся расхождение указывает на необходимость учитывать две магнитно-эквивалентные позиции иона Er^{3+} в магнитоупорядоченном состоянии кристалла.

В **пятой главе** излагаются результаты исследования спектров пропускания $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, опубликованные в работах [A2, A4].

В параграфе 5.1 описаны свойства ферробората гольмия $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, известные из литературы.

В параграфе 5.2 приведены результаты идентификации линий в зарегистрированных спектрах $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Ион Ho^{3+} - некрамерсовский, поэтому его спектры сложные, с большим количеством линий. На основании того факта, что в низкосимметричной фазе $R3_121$ дублетные состояния Γ_3 фазы $R32$ расщепляются слабо, сделан вывод, что ближайшее окружение Ho^{3+} иона в кристалле $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при структурном фазовом переходе изменяется незначительно. Анализ высокотемпературных спектров поглощения и линий кооперативного

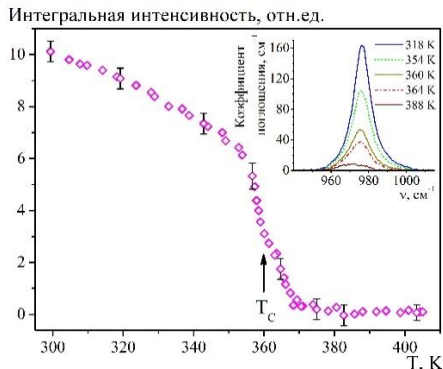


Рисунок 3. Температурная зависимость интенсивности фононной линии 976 см^{-1} в спектрах пропускания $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, появляющейся ниже температуры структурного фазового перехода T_S . На вставке приведена эта линия в спектрах поглощения в π поляризации при разных температурах.

поглощения позволил определить энергии всех 17 уровней основного мультиплета 5I_8 иона Ho^{3+} . Приведены данные по энергиям штарковских уровней иона Ho^{3+} в парамагнитном и двух магнитоупорядоченных состояниях $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. В некоторых случаях анализ спектров при $T < T_{\text{SR}}$ позволил установить уровни, произошедшие из дублетных уровней Γ_3 в структурной фазе R32 кристалла. На основании того, что не все линии в спектре пропускания $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ расщепляются при $T < T_N$, сделан вывод, что основное состояние иона гольмия в Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является синглетным.

В параграфе 5.3 рассматриваются особенности в спектрах, связанные со структурным фазовым переходом, антиферромагнитным упорядочением и спин-переориентацией в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Определены температуры структурного фазового перехода $T_S = 360$ К (рис. 3) и спин-переориентационного перехода $T_{\text{SR}} = 4,7$ К (рис. 4). Установлено влияние примесей в монокристалле на температуры структурного и спин-переориентационного фазовых переходов. В частности показано, что T_{SR} в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Er}$ (1 ат.%) понижается до 4,0 К (рис. 5).

В **шестой главе** излагаются результаты исследования спектров ферробората европия $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Результаты опубликованы в работе [A3].

В параграфе 6.1 рассматриваются свойства $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, известные из литературы. Обращено внимание на

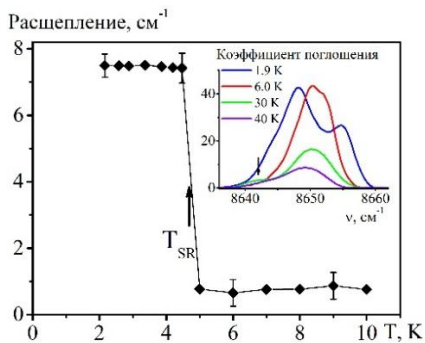


Рисунок 4. Расщепление квазидублета ~ 8649 cm^{-1} в области температур вблизи спин-переориентационного перехода в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$. На вставке показана эта линия при разных температурах. Короткая стрелка указывает на линию, соответствующую переходу с уровня 2 основного мультиплета 5I_8 .

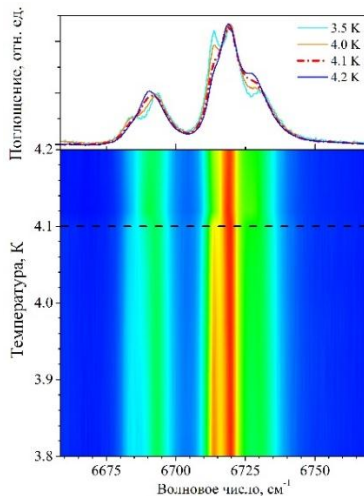


Рисунок 5. Спектры поглощения кристалла $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4\text{-Er}$ (1 ат.%) в области перехода $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} при нескольких температурах вблизи T_{SR} и в виде карты интенсивностей в координатах волновое число - температура.

расхождение литературных данных по температуре T_S структурного фазового перехода в соединении.

В параграфе 6.2 приведены результаты идентификации линий в зарегистрированных спектрах $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Определены энергии штарковских уровней 9 возбужденных мультиплетов в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и неприводимые представления, по которым преобразуются волновые функции штарковских уровней в R32 структурной фазе соединения. Наблюдение дополнительного расщепления линий в магнитоупорядоченной фазе кристалла (рис. 6) свидетельствует о наличии магнитнеэквивалентных позиций европия и об установлении коллинеарной магнитной структуры магнитных моментов ионов Fe^{3+} в плоскости ab . Рассмотрение фононного спектра позволило сделать вывод о спин-фононном взаимодействии в магнитоупорядоченной фазе кристалла, на основании особенности при температуре Нееля.

В параграфе 6.3 обсуждаются результаты теоретического расчёта на основе наших спектроскопических данных. Получен набор параметров КП для $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, вычислены g -факторы уровней и величины расщепления Γ_3 дублетов фазы R32 в фазе R3₁21 кристалла, последние сравниваются с экспериментальными данными. Физическая обоснованность вычисленных параметров подтверждается хорошим согласием промоделированной температурной зависимости магнитной восприимчивости с экспериментальными данными, опубликованными в работе [7]. Расчеты вклада подсистемы европия в

электрическую поляризацию парамагнитного тригонального ферробората европия, индуцируемую внешним магнитным полем, показали, что электронный вклад, соответствующий поляризации электронной 4*f* оболочки R3 ионов, как минимум на порядок величины меньше

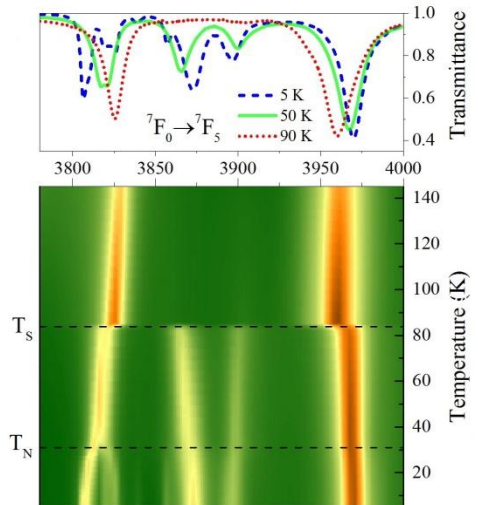


Рисунок 6. Спектры пропускания $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, соответствующие оптическим переходам в ионе Eu^{3+} с основного уровня 7F_0 на уровни мультиплета 7F_5 , в том числе в виде карты интенсивностей.

поляризации, обусловленной относительными смещениями подрешеток катионов и анионов.

В **заключении** сформулированы основные выводы работы:

- Современное лабораторное оборудование, универсальность выбранного экспериментального метода и хороший аналитический задел позволили нам зарегистрировать широкодиапазонные оптические спектры высокого разрешения серии мультиферроиков – легкоплоскостных РЗ ферроборатов со структурой хантита $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Sm, Er, Ho, Eu$), и провести полную идентификацию линий поглощения, соответствующих f-f электронным переходам в РЗ ионах.
- Для ферробората самария $SmFe_3(BO_3)_4$ по температурному поведению спектральных линий зарегистрирован магнитный фазовый переход при $T_N = 33K$, определены величины обменных расщеплений и сдвигов центров тяжести большинства штарковских уровней иона Sm^{3+} в $SmFe_3(BO_3)_4$ при 5 К.
- Сделан вывод о доминирующем вкладе Sm–Fe обменного взаимодействия в обменное поле, действующее на ионы Sm^{3+} в $SmFe_3(BO_3)_4$.
- Зарегистрировано появление спектральных линий, соответствующих запрещенным ЭД переходам в $SmFe_3(BO_3)_4$. Показано, что оно вызвано смешиванием волновых функций близкорасположенных уровней Γ_4 и Γ_{56} под действием внутреннего магнитного поля, возникающего при магнитном упорядочении кристалла.
- Из теоретического расчёта, проведённого на основе наших спектроскопических данных, получен физически обоснованный набор параметров КП и параметров обменных взаимодействий для ферробората самария. Сделан вывод о том, что в $SmFe_3(BO_3)_4$ обменная анизотропия существенно сильнее магнитной анизотропии.
- Установлено влияние постоянной компоненты внешнего электрического поля на величину МЭ эффекта в $SmFe_3(BO_3)_4$. Эффект может быть как усилен, так и подавлен.
- Зарегистрированы структурный фазовый переход $R32 \rightarrow R\bar{3}m$ при $T_S = 431 K$ и магнитное упорядочение при $T_N = 39 K$ в ферроборате эрбия $ErFe_3(BO_3)_4$. Найдены величины обменных расщеплений крамерсовских дублетов иона Er^{3+} в магнитоупорядоченном состоянии кристалла.
- Комплексный анализ спектров поглощения и впервые зарегистрированных спектров люминесценции $ErFe_3(BO_3)_4$ позволил определить все 8 штарковских уровней основного мультиплета $^4I_{15/2}$ иона Er^{3+} . Штарковская структура основного мультиплета определяет

особенности на температурных зависимостях магнитной восприимчивости и теплоёмкости соединения.

- В ферроборате гольмия $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ спектроскопическим методом зарегистрированы структурный фазовый переход I рода, близкий к переходу II рода, при $T_S = 360$ К, магнитное упорядочение в легкоплоскостную структуру как фазовый переход II рода при $T_N = 39$ К и спин-переориентация как фазовый переход I рода в легкоосную магнитную структуру при $T_{SR} = 4,7$ К. Объяснено влияние примесей в монокристаллических образцах на температуры структурного и спин-переориентационного фазовых переходов в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

- Совместный анализ спектров поглощения в области $f-f$ переходов в ионе Ho^{3+} и в области кооперативного поглощения позволили определить энергии всех 17 уровней основного мультиплетта иона Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

- Из анализа тонкой структуры спектра ионов Eu^{3+} в АФМ фазе ферробората европия $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ установлено, что магнитные моменты железа коллинеарны и направлены вдоль одной из осей C_2 в плоскости ab кристалла. Этот экспериментальный результат подтверждён теоретическим расчётом на основе спектральных данных. Из расчёта получены параметры кристаллического поля для позиций ионов Eu^{3+} в $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в обеих структурных фазах кристалла (R32 и P3₁21). Вычислены g-факторы уровней и величины расщепления Γ_3 дублетов высокотемпературной фазы R32 в низкотемпературной фазе P3₁21 кристалла.

- Расчёты вклада подсистемы европия в электрическую поляризацию $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$, индуцируемую внешним магнитным полем, показали, что электронный вклад, соответствующий поляризации электронной 4f оболочки P3 ионов, как минимум на порядок величины меньше поляризации, обусловленной относительными смещениями подрешеток катионов и анионов.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, входящие в перечень ВАК:

A1. М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, Д.А. Ерофеев, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *Исследование кристаллического поля и обменных взаимодействий в мультиферроике $SmFe_3(BO_3)_4$* , ЖЭТФ, том 145, вып.1, стр. 128-142 (2014).

A2. Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, М.Н. Попова, *Спектроскопия высокого разрешения кристалла $HoFe_3(BO_3)_4$: исследование фазовых переходов*, Оптика и спектроскопия, т. 120, № 4, с. 59-66 (2016).

A3. M.N. Popova, B.Z. Malkin, K.N. Boldyrev, T.N. Stanislavchuk, D.A. Erofeev, V.L. Temerov, and I.A. Gudim, *Evidence for a collinear easy-plane magnetic structure of multiferroic $EuFe_3(BO_3)_4$: Spectroscopic and theoretical studies*, Phys. Rev. B 94, 184418 (2016).

A4. D.A. Erofeev, E.P. Chukalina, M.N. Popova, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh, and I.A. Gudim, *Holmium iron borate: high-resolution spectroscopy and crystal-field parameters*, EPJ Web of Conferences, v. 132, Art. No 03013 (2017).

A5. D. Erofeev, A. Jablunovskis, and E. Chukalina, *Optical spectroscopy of $ErFe_3(BO_3)_4$: detection of phase transitions and crystal-field levels of the Er^{3+} ground multiplet*, EPJ Web of Conferences, Принята в печать (2018).

Тезисы докладов и труды научных конференций:

B1. Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, *Спектроскопическое исследование $SmFe_3(BO_3)_4$* , Сборник трудов 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применения», Саранск, 2-5 октября 2012, с. 44.

B2. Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, М.Н. Попова, *Спектроскопическое исследование показателя преломления $SmFe_3(BO_3)_4$* , Труды 55-й научной конференции МФТИ, Всероссийской молодежной научной конференции «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук», Москва-Долгопрудный-Жуковский, 2012, с.48-49.

B3. Д.А. Ерофеев, *Спектроскопия мультиферроика $SmFe_3(BO_3)_4$: иттарковские уровни и обменные расщепления*, Труды 56-й научной конференции МФТИ: Всероссийской молодежной научно-инновационной конференции «Физико-математические науки:

актуальные проблемы и их решения», Москва-Долгопрудный-Жуковский, 25-30 ноября 2013, с. 18-19.

Б4. Chukalina E.P., Erofeev D.A., Malkin B.Z., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A., Popova M.N., *Improving one's understanding of magnetic properties of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by means of spectroscopic data*, Moscow International Symposium on Magnetism - 2014, Moscow, 29 June - 3 July 2014. Book of abstracts, p.279.

Б5. Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, М.Н. Попова, *Наблюдение трёх фазовых переходов в ферроборате гольмия по линиям поглощения ионов Ho^{3+}* , Труды 57-й научной конференции МФТИ с международным участием, Москва-Долгопрудный-Жуковский, 24–29 ноября 2014, с. 34-35.

Б6. K.N. Boldyrev, M.N. Popova, D.A. Erofeev, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *Magnetic and structural features of multiferroic $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$: spectroscopic studies*. 20th International Conference on Magnetism (ICM-2015), Barcelona, Spain. 5-10 July 2015. Book of abstracts, p. 1203.

Б7. Е.А. Добрецова, К.Н. Болдырев, Д.А. Ерофеев, *Комплексное исследование самариевых двойных ортоборатов со структурным типом хантита*. 14-я Международная научная конференция-школа «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (МНКШ-2015), Саранск, 29 сентября - 2 октября 2015 г. Сборник тезисов, с. 92.

Б8. Ерофеев Д.А., *Исследование фазовых переходов в мультиферроике $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ методом оптической спектроскопии*. XIV Школа-конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений" с международным участием. Сочи, 11-20 сентября 2015 г. Сборник тезисов, с. 81.

Б9. Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, *Исследование оптических спектров мультиферроика $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$* , XXII-я Международная конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных Сред», Краснодар, 18-24 сентября 2016 г.. Материалы конференции, с. 62.

Б10. Е.П. Чукалина, Д.А. Ерофеев, *Оптическая спектроскопия мультиферроика $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$* , XXII-я Международная Конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 18-24 сентября 2016. Материалы конференции, с. 278.

Б11. Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, А.А. Яблуновский. *Штарковская структура уровней редкоземельного иона в мультиферроике $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$* . 59-ая Всероссийская научная конференция МФТИ с международным участием, г. Москва, г. Троицк, 21-26 ноября 2016. Сборник трудов.

Б12. М.Н. Попова, Б.З. Малкин, Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, *Феррборат гольмия: спектроскопия высокого разрешения и параметры кристаллического поля*. XXV Съезд по спектроскопии и Молодежная научная школа по оптике и спектроскопии, Троицк-Москва, 3-7 октября 2016. Сборник тезисов. С. 238-239.

Б13. Д.А. Ерофеев, А. Яблуновский, Е.П. Чукалина, *Спектроскопия магнитных фазовых переходов в $ErFe_3(BO_3)_4$ и $HoFe_3(BO_3)_4$* , Сборник тезисов 51 Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС 2017, Санкт-Петербург, 11-16 марта 2017 г., с. 109.

Б14. Д.А. Ерофеев, И.А. Гудим, *Спектроскопическое исследование иттарковских уровней основного мультиплетта иона Er^{3+} в кристаллах $ErM_3(BO_3)_4$ ($M=Ga, Fe, Al$). Поучительная история об уровне с энергией 130см^{-1}* , Материалы XXIII международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 17-23 сентября 2017. Тезисы докладов, стр. 15.

Б15. Erofeev D.A., Chukalina E.P., Yablunovsky A., Popova M.N., Malkin B.Z., Gudim I.A., *Crystal-field and exchange-interaction parameters for multiferroic $ErFe_3(BO_3)_4$* , Moscow International Symposium on Magnetism, 1 – 5 July 2017. Book of Abstracts, p. 657.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Mills A.D. Crystallographic Data for New Rare Earth Borate Compounds, $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ // *Inorganic Chemistry*, Vol. 1, No. 4, 1962. pp. 960-961.
2. Chen Y.J., Lin Y.F., Gong X.H., Tan Q.G., Luo Z.D., Huang Y.D. 2.0 W diode-pumped Er:Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser at 1.5–1.6 μm // *Applied Physics Letters*, Vol. 89, No. 24, 2006. P. 241111.
3. H.Y.-P. Hong, K. Dwight. Crystal structure and fluorescence lifetime of NdAl₃(BO₃)₄, a promising laser material // *Materials Research Bulletin*, Vol. 9, No. 12, 1974. pp. 1661-1665.
4. Jaque D., Capmany J., and García Solé J. Continuous wave laser radiation at 669 nm from a self-frequency-doubled laser of YAl₃(BO₃)₄:Nd³⁺ // *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, 1999. P. 1788.
5. Y.J. Chen, Y.F. Lin, X.H. Gong, Q.G. Tan, Z.D. Luo, Y.D. Huang. 2.0 W diode-pumped Er:Yb:YAl₃(BO₃)₄ laser at 1.5–1.6 μm // *Applied Physics Letters*, Vol. 89, 2006. P. 241111.
6. Zvezdin A.K., Kadomtseva A.M., Popov Yu.F., Vorob'ev G.P., Pyatakov A.P., Ivanov V.Yu., Kuz'menko A.M., Mukhin A.A., Bezmaternykh L.N., Gudim I.A. Magnetic anisotropy and magnetoelectric properties of Tb_{1-x}Er_xFe₃(BO₃)₄ ferroborates // *JETP*, Vol. 109, No. 1, 2009. pp. 68–73.
7. А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов // *Физика низких температур*, Vol. 36, No. 6, 2010. pp. 640-653.
8. C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov. Determination of the Magnetic Structure of SmFe₃(BO₃)₄ by Neutron Diffraction: Comparison with Other RFe₃(BO₃)₄ Iron Borates // *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 24, 2012. P. 386002.
9. А.А. Демидов, Д.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, В.Л. Темеров. Магнитные свойства редкоземельного ферробората SmFe₃(BO₃)₄ // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, Т. 143, 2013. С. 922.
10. Е.А. Попова, А.Н. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, R. Klingeler, B. Buchner. Magnetic and specific heat properties of YFe₃(BO₃)₄ and ErFe₃(BO₃)₄ // *J. Phys.: Condens Matter*, Vol. 22, 2010. P. 16006.