

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ФОТОНИКА»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА РАН

На правах рукописи

СМИРНОВА ЕКАТЕРИНА СЕРГЕЕВНА

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ
МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$,
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 11 – 500 К

Специальность 01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Алексеева О.А.

Москва – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СЕМЕЙСТВО КРИСТАЛЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ $RFe_3(BO_3)_4$	11
1.1. Методы и условия роста монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$	11
1.2. Особенности кристаллической структуры $RFe_3(BO_3)_4$	14
1.3. Исследования магнитной структуры $RFe_3(BO_3)_4$	21
1.4. Структурный фазовый переход в ферроборатах	26
1.5. Разнообразие свойств редкоземельных ферроборатов	29
1.6. Постановка задачи.....	34
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ.....	37
2.1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов.....	37
2.2. Калибровка устройств охлаждения образца CryoJetHT и Cobra PLUS	39
2.3. Энергодисперсионный анализ	45
2.4. EXAFS-спектроскопия.....	46
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Y, Ho$	47
3.1. Строение $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$	47
3.1.1. Определение элементного состава.....	47
3.1.2. Температурное сканирование параметров решетки 30 – 295 К.....	49
3.1.3. Определение атомной структуры $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при 293 К и 90 К	53
3.1.4. Заключение к подглаве	55
3.2. Строение $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$	56
3.2.1. Определение элементного состава.....	56
3.2.2. Температурное сканирование параметров решетки 30 – 500 К.....	57
3.2.3. Температурный анализ систематических погасаний	58
3.2.4. Определение атомной структуры $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при 90 – 500 К....	61
3.2.5. Анализ локального окружения атомов в структуре $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ методом EXAFS	63
3.2.6. Расчет характеристических температур Дебая и Эйнштейна	67
3.2.7 Заключение к подглаве	70

3.3. Строение $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$	71
3.3.1. Определение элементного состава.....	71
3.3.2. Температурное сканирование параметров решетки 11 – 500 К.....	73
3.3.3. Температурный анализ систематических погасаний	76
3.3.4. Определение атомной структуры $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ при 90 – 500 К.	78
3.3.5. Расчет характеристических температур Дебая и Эйнштейна	80
3.3.6. Заключение к подглаве	83
ГЛАВА 4. Особенности строения монокристаллов мультиферроиков.....	84
$R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$, в интервале температур 11 – 500 К.....	84
4.1. Примесь висмута в составе монокристаллов $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$	84
4.2. Температурная зависимость параметров решетки $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$	84
4.3. Температура структурного фазового перехода в $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$	86
4.4. Особенности строения монокристаллов $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ при комнатной температуре.....	88
4.5. Особенности строения монокристаллов $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ при понижении	92
температуры от 500 К до 90 К	92
4.5.1. Координационное окружение атомов (R, Bi)	92
4.5.2. Анализ координационного окружения атомов Fe и цепочек железа....	96
4.5.3. Координационное окружение атомов бора	99
4.5.4. Температурная зависимость параметров атомного смещения.....	106
4.5.5. Анализ температур Дебая и Эйнштейна для монокристаллов $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$	110
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	112
БЛАГОДАРНОСТИ	113
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	114
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	119
ПРИЛОЖЕНИЕ	131

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

В последнее десятилетие наблюдается резкий рост интереса к мультиферроикам – перспективным материалам, в которых одновременно проявляются ферромагнитные (антиферромагнитные), сегнетоэлектрические (антисегнетоэлектрические) и сегнетоэластические свойства [1–4]. Повышение эффективности управления магнитными и электрическими свойствами мультиферроидных материалов является одной из важных задач современной электроники. Особый интерес вызывают мультиферроики второго рода [5], в которых явления сегнетоэлектричества и магнетизма взаимосвязаны и сегнетоэлектричество возникает только в магнитоупорядоченном состоянии.

Для практического применения мультиферроиков необходимо выполнение нескольких условий [4]: (1) проявление мультиферроидных свойств при температурах, не требующих искусственного охлаждения, (2) высокое значение возникающих намагниченности и поляризации, (3) сильное взаимное влияние возникающих в кристалле намагниченности и поляризации [4]. Доступные в настоящее время материалы не вполне удовлетворяют всем этим требованиям, поэтому наиболее активно исследования мультиферроиков ведутся с целью установления структурной обусловленности их физических свойств и выявления новых эффектов для последующего улучшения характеристик.

Соединения редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R – редкоземельный элемент), в которых обнаружены мультиферроидные свойства, широко исследуются в настоящее время [6, 7]. Разнообразие свойств ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем (ионов железа и редкоземельных ионов) и геликоидальным строением кристаллической решетки. Тип магнитного иона R сильно влияет на оптические, магнитные,

магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства данного семейства соединений.

Большое количество экспериментальных и теоретических работ последнего времени связано с обнаружением магнитных и структурных фазовых переходов в редкоземельных ферроборатах [7, 8]. При этом многие фундаментальные вопросы, относящиеся к природе этих эффектов, до сих пор не выяснены. Систематических исследований кристаллической структуры данного семейства на монокристаллах не проводилось. Таким образом, представляет особый интерес комплексное исследование структурной обусловленности физических свойств ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ в широком диапазоне температур.

Целью диссертационной работы является установление особенностей строения и закономерных связей между химическим составом и атомной структурой монокристаллов редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Y, Ho$, при изменении температуры.

Задачи исследования

1. Методом энергодисперсионного элементного анализа установить точный химический состав монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Y, Ho$.
2. Методом рентгеноструктурного анализа определить атомную структуру монокристаллов $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Y, Ho$ в интервале температур 11 – 500 К.
3. Установить температуру и выявить механизмы структурного фазового перехода.
4. Проанализировать изменение атомной структуры $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Y, Ho$, под действием температуры.

Научная новизна работы:

1. Впервые методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах выполнено исследование структуры редкоземельных ферроборатов

$(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в интервале температур 11 – 500 К.

2. Впервые экспериментально установлено вхождение примесных атомов Bi в структуру монокристаллов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$, выращенных с использованием $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в качестве растворителя. Примесь Bi частично замещает кристаллографическую позицию редкоземельного элемента.
3. Впервые на основе рентгеноструктурных данных для кристаллов $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ вычислены характеристические температуры Дебая и Эйнштейна.
4. Методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах подтверждено существование структурного фазового перехода, уточнены значения температур и характер перехода для кристаллов $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Проанализированы изменения характерных расстояний, локального окружения атомов, параметров атомного смещения монокристаллов редкоземельных ферроборатов $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ под действием температуры.

Практическая значимость работы

Результаты работы расширяют имеющиеся представления о структурных особенностях кристаллов семейства редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и перспективах их практического использования. Показано, что методика многотемпературных монокристалльных рентгеноструктурных измерений в сочетании с другими экспериментальными методами, в первую очередь, магниточувствительными, может быть эффективно использована для изучения взаимосвязи кристаллической структуры и физических свойств мультиферроидных соединений.

Результаты определения и уточнения кристаллических структур депонированы в международную базу неорганических кристаллических структур

ICSD и Кембриджскую структурную базу данных CSD для использования в качестве справочного материала.

Методология и методы исследования

Температурные структурные исследования проводились методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах. Исследования выполнены на лабораторных дифрактометрах Rigaku Oxford Diffraction Xcalibur CCD с температурными приставками CryoJetHT (Oxford Instruments) и Cobra Plus (Oxford Cryosystems), Huber-5042 со сцинтилляционным точечным детектором и гелиевым криостатом замкнутого цикла Displex DE-202 (APD Cryogenics) и CAD4 (Enraf-Nonius) со сцинтилляционным точечным детектором и температурной приставкой CryoJetHT (Oxford Instruments), а также на многоцелевом дифрактометре PILATUS@SNBL станции SNBL (BM01) Европейского синхротронного центра ESRF. В ходе исследований были получены калибровочные температурные зависимости для температурных приставок с открытым потоком азота, установленных на лабораторные дифрактометры. Химический состав соединений анализировался методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Дополнительные сведения о локальном окружении катионов в структуре получены методом EXAFS-спектроскопии.

На защиту выносятся следующие результаты и положения:

1. Атомное строение монокристаллов висмутосодержащих редкоземельных ферроборатов $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y}$, в температурном диапазоне 11–500 К.
2. Исследованные кристаллы являются мероздрическими двойниками с равным соотношением энантиоморфных компонент.
3. Значения температур и динамика структурного фазового перехода висмутосодержащих редкоземельных ферроборатов $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y}$. Вхождение Bi в состав редкоземельных ферроборатов понижает температуру перехода.

4. Смещение положений атомов бора и деформация треугольников BO_3 являются определяющими факторами изменения симметрии кристаллической решетки при структурном фазовом переходе в редкоземельных ферроборатах.
5. Понижение температуры в низкотемпературной фазе $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$, приводит к неравномерному изменению длин обменных связей в координационных полиэдрах и цепочках Fe.

Личный вклад диссертанта

Исследования, составляющие основу работы, выполнены автором в Институте кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН. Автором лично получены и обработаны все экспериментальные данные методом структурного анализа в широком диапазоне температур с использованием рентгеновского и синхротронного излучения, проведена калибровка температурных приставок, установленных на рентгеновский дифрактометр. Постановка задач и выбор подходов к их решению осуществлялись научным руководителем. Использованные в диссертации данные по результатам измерений методами электронной микроскопии и EXAFS-спектроскопии получены при участии автора. Обсуждение и интерпретация полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация результатов работы

По материалам диссертационной работы опубликовано 23 печатных работы: из них 6 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых международными базами (Scopus, Web of Science) и включенных в перечень ведущих периодических изданий ВАК РФ, и тезисы 17 докладов на российских и международных научных конференциях. Работа была отмечена второй премией на студенческом конкурсе научных работ Института кристаллографии им. А. В. Шубникова 2014 г., премией имени академика Н. В. Белова на молодежном

конкурсе научных работ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН 2018 г. и стипендией Правительства Российской Федерации на 2017/18 учебный год.

Работа была поддержана фондом РФФИ (гранты № 14-02-00483 А и 17-02-00766 А) и фондом РНФ (грант № 14-12-00848).

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях:

- VII, VIII и IX Национальная кристаллохимическая конференция (г. Суздаль, 2013, 2016, 2018).
- European XFEL User's Meeting (г. Гамбург, 2014, 2015, 2018).
- Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014 (г. Москва, 2014).
- 23-rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (г. Монреаль, 2014).
- Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах РНСИ-КС-2014 (г. Санкт-Петербург, 2014).
- XXXIII Научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова (г. Нижний Новгород, 2014).
- Шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященная 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова (г. Москва, 2015).
- II и III Байкальский материаловедческий форум» (г. Улан-Удэ – оз. Байкал, 2015, 2018).
- XIII-я Курчатовская молодежная научная школа (г. Москва, 2015).
- 3rd European Crystallography School ECS3 (г. Бол, 2016).
- Первый Российский кристаллографический конгресс (г. Москва, 2016)
- 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography 2017 (г. Хайдарабад, 2017).
- The International School of Crystallography (г. Эриче, 2018).
- LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (г. Санкт-

Петербург, 2019).

- XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Dedicated to the memory of Academician E.S. Fedorov (г. Апатиты, 2019).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, списка публикаций по теме диссертации из 23 наименований, списка литературы из 102 наименований и приложения. Общий объем диссертации – 143 страницы, включая 41 рисунок и 24 таблицы.

ГЛАВА 1. СЕМЕЙСТВО КРИСТАЛЛОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ $RFe_3(BO_3)_4$

1.1. Методы и условия роста монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$

Впервые монокристаллы редкоземельных ортоборатов $RAI_3(BO_3)_4$ ($R=Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb$) и $RCr_3(BO_3)_4$ ($R = Sm$ и Gd) были получены в 1962 г. методом из раствора в расплаве с использованием в качестве растворителя состава $K_2SO_4 - 3MoO_3$ [9, 10]. В дальнейшем, с целью получения стабильного состава и улучшения качества монокристаллов редкоземельных ортоборатов широкого спектра составов $RM_3(BO_3)_4$ ($R = Y, La-Lu, Bi, In; M=Al, Sc, Fe, Ga, Cr$), был разработан ряд методик с применением различных растворителей [11].

Образцы редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, где $R = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$, Но первоначально изготавливались по керамической технологии, методом твердофазного синтеза. Впервые они были синтезированы твердофазной реакцией с использованием смеси $R_2O_3 - 3Fe_2O_3 - 8B_2O_3$ с 10% избытком H_3BO_3 сверх стехиометрии [12]. Невозможность выращивания монокристаллов редкоземельных ферроборатов подходящего для проведения исследований качества и размера долгое время ограничивала возможности всестороннего изучения упругих, пьезоэлектрических и оптических свойств данных соединений и, следовательно, прикладных разработок [13]. С целью получения монокристаллов редкоземельных ферроборатов с требуемыми характеристиками проводились поисковые исследования, направленные на подбор наиболее эффективного растворителя. В частности, в качестве растворителей использовались: молибдаты и ванадаты щелочных металлов, молибдаты висмута, а также системы $PbF_2 - B_2O_3$ и $Bi_2O_3 - B_2O_3$. При этом наиболее качественные монокристаллы были получены методом спонтанной кристаллизации в свинцово-боратных и висмутово-боратных растворах-расплавах. Спонтанной кристаллизацией монокристаллы редкоземельных ферроборатов удалось

получить также в работе [11] с использованием раствор-расплава $3\text{Vb}_2\text{O}_3 - 5\text{V}_2\text{O}_3$. Этот раствор-расплав не расслаивался вблизи дна тигля и обладал лучшими гидродинамическими характеристиками по сравнению с другими висмутово-боратными составами. Небольшие, с размерами до 3-4 мм, монокристаллы $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были получены в работе [14] методом спонтанной кристаллизации при использовании растворителей $\text{Vb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_3$. Позже в растворах-расплавах на основе $\text{Vb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ были выращены монокристаллы $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $R = \text{Nd}, \text{Y}, (\text{Gd}, \text{Er})$ [11, 15]. Однако понижение содержания V_2O_3 в расплаве до 70-80 %мол. приводило к расслаиванию раствора-расплава, а в случае, если концентрация $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при синтезе данного кристалла превышала 9мол.%, наблюдалась кристаллизация дополнительной конкурирующей фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кроме того, при использовании самого приемлемого по параметрам кристаллизации раствора-расплава на основе $\text{Vb}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3$ исследователи столкнулись с проблемой внедрения оксида висмута в матрицу кристалла [16, 17].

В качестве растворителя для выращивания редкоземельных ферроборатов был опробован тримолибдат калия $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$. Ранее этот растворитель использовали для выращивания целого ряда монокристаллов из семейства редкоземельных алюмоборатов $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ [18–24]. Монокристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ размером 10–15 мм были получены из раствора-расплава на основе $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} - \text{V}_2\text{O}_3$ на затравку в условиях группового выращивания [25]. Состав растворителя позволил избежать внедрения в кристалл примесных атомов. Однако высокая летучесть тримолибдата калия при температуре синтеза кристаллов часто приводила к неконтролируемому изменению состава.

Комплексные исследования условий роста монокристаллов редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ было проведено группой Л. Н. Безматерных и И. А. Гудим с соавторами в Институте физики им. Л. Н. Киренского СО РАН (г. Красноярск) [26, 27, 13]. Эти исследования позволили систематизировать и усовершенствовать раствор-расплавные технологии получения монокристаллов данного семейства. Методом последовательных приближений с применением

прямого фазового зондирования в растворах-расплавах $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Y}, \text{Pr} - \text{Er}$) были найдены области стабильности тригональных фаз $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и определены соотношения компонентов растворов-расплавов, при которых эти фазы являются высокотемпературными и равновесными в широких температурных интервалах. В качестве оптимального растворителя был выбран тримолибдат висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Выбор растворителя определялся, прежде всего, тем, что по растворимости ферроборатов и стабильности свойств растворов-расплавов на его основе превосходят известные на основе тримолибдата калия. Важно также, что растворимость оксида железа Fe_2O_3 в данной системе существенно выше, чем в калиево-молибдатной и висмутово-боратной системах.

В работах Л. Н. Безматерных и И. А. Гудим с соавторами [26, 27, 13] были предложены и разработаны технологии группового выращивания монокристаллов редкоземельных ферроборатов в системе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + (2\div 3)\text{B}_2\text{O}_3 + (0.5\div 0.6) \text{R}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Y}, \text{Pr} - \text{Er}$). Была отработана технология группового выращивания монокристаллов, позволяющая получать крупные монокристаллы с минимальным количеством дефектов за счет поддержания одинаковых теплофизических и гидродинамических условий выращивания (рисунок 1.1). Высокое качество и размер до 15-20 мм полученных монокристаллов $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{Pr} - \text{Er}$) позволили положить начало комплексному исследованию строения и физических (магнитных, магнитоэлектрических, магнитоупругих и оптических) свойств данного семейства соединений. Монокристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенные с применением этой методики, использовались и в данной работе. Монокристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены из растворов-расплавов в присутствии $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в системе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Монокристаллы $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены раствор-расплавным методом в системе 77 mass% ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 3^{11}\text{B}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$) + 23 mass% $\text{YFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$, а монокристаллы $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в системе 75 mass% ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 3^{11}\text{B}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Ho}_2\text{O}_3$) + 25 mass% $\text{HoFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ при температуре насыщения $T_{\text{sat}} \approx 940 \text{ }^\circ\text{C}$ (1213 K).

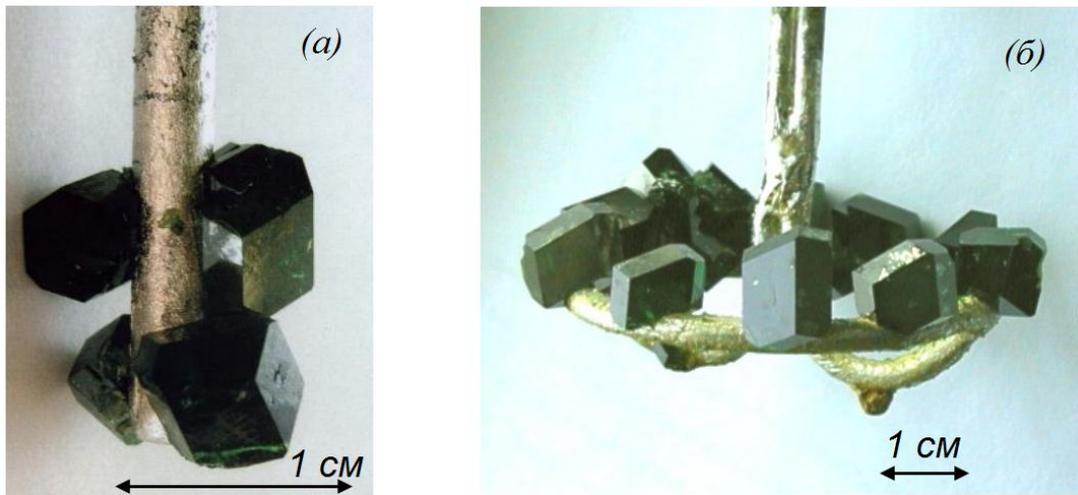


Рисунок 1.1. (а) Кристаллы $TbFe_3(BO_3)_4$, выращенные на затравках, и (б) монокристаллы $Gd_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$, выращенные на кольцевом кристаллодержателе.

1.2. Особенности кристаллической структуры $RFe_3(BO_3)_4$

Первые исследования структуры редкоземельных ортоборатов $RM_3(BO_3)_4$ были выполнены в 1962 г. для соединений $RAI_3(BO_3)_4$ ($R=Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb$) и $RCr_3(BO_3)_4$ ($R=Sm$ и Gd) [9, 10]. Структуры относятся к типу природного минерала хантита $CaMg_3(CO_3)_4$ (тригональная пространственная группа $R32$) [28]. Позднее у алюмоборатов $RAI_3(BO_3)_4$ были обнаружены высокотемпературные модификации с более низкой симметрией: $C2/c$ и $C2$ [29, 30].

Первое исследование кристаллической структуры $RFe_3(BO_3)_4$ было выполнено на монокристаллах $(Nd_{0.5}Bi_{0.5})Fe_3(BO_3)_4$ [17]. Анализ систематических погасаний выявил три возможных Федоровских группы: $R-3m$, $R3m$, $R32$. По аналогии с ранее исследованными кристаллами минерала хантита $CaMg_3(CO_3)_4$ [28], неодим-алюминиевого $NdAl_3(BO_3)_4$ [18] и неодим-галиевого $NdGa_3(BO_3)_4$ [31] боратов для $(Nd_{0.5}Bi_{0.5})Fe_3(BO_3)_4$ была выбрана пространственная группа $R32$, подтвердившаяся в ходе уточнения структуры. Данные неодимовые кристаллы были выращены в присутствии растворителя $Bi_2O_3 - V_2O_5$, что привело к

включению в состав соединений большого количества висмута. Впоследствии структура редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, выращенных в разных системах, изучалась методом рентгеноструктурного анализа при комнатной температуре и атмосферном давлении на монокристаллах $LaFe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$, $(Y_{0.5}Bi_{0.5})Fe_3(BO_3)_4$ [16], $GdFe_3(BO_3)_4$ [32], $ErFe_3(BO_3)_4$ [33]. Структура вышеперечисленных соединений была отнесена к тригональной пространственной группе $R32$. Для исследований структуры монокристаллов $LaFe_3(BO_3)_4$, $NdFe_3(BO_3)_4$ и $(Y_{0.5}Bi_{0.5})Fe_3(BO_3)_4$ [16] также использовались кристаллы, выращенные с использованием Bi_2O_3 . Однако авторы [16] установили присутствие примесных атомов висмута только в иттриевом образце.

В элементарной ячейке соединений в пространственной группе $R32$, число структурных единиц $Z=3$ (рисунок 1.2 (а), 1.3 (а, б)), содержатся искаженные тригональные призмы RO_6 , меньшие по размеру искаженные октаэдры FeO_6 и два типа треугольных групп BO_3 . Треугольник первого типа $B1O_3$ является равносторонним, а треугольник $B2O_3$ – равнобедренный. Треугольные группы BO_3 находятся в элементарной ячейке в слоях с $z/c = 1/6, 1/2, \text{ и } 5/6$, и в каждом таком слое присутствует три атома В2 и один атом В1. Каждый из промежуточных слоев состоит из призм RO_6 и октаэдров FeO_6 . Треугольники $B1O_3$ параллельны плоскости ab , а треугольники $B2O_3$ – практически параллельны. Октаэдр FeO_6 связан с призмами RO_6 и треугольниками $B1O_3$ обоих типов. Соединяясь между собой ребрами, октаэдры FeO_6 образуют в направлении кристаллографической оси c геликоидальные цепочки, не связанные друг с другом. Тригональные призмы RO_6 не имеют общих вершин и граней. Призма RO_6 , как и треугольник $B1O_3$, объединяет три цепочки FeO_6 [16].

В работе [32] была определена структура монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ при 297 К и впервые подробно описана структура в низкотемпературной области (ниже температуры структурного фазового перехода) при 90 К. Структура $GdFe_3(BO_3)_4$ в низкотемпературной модификации была отнесена к тригональной пространственной группе $P3_121$.

Структура редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ в низкотемпературной тригональной пространственной группе $P3_121$ (рисунок 1.3 (б)), как в высокотемпературной тригональной пространственной группе $R32$, характеризуется числом структурных единиц в ячейке $Z=3$ и состоит из искаженных тригональных призм RO_6 , искаженных октаэдров FeO_6 и треугольников BO_3 . Понижение симметрии в результате структурного фазового перехода приводит к появлению двух независимых кристаллографических позиций Fe вместо одной и трех кристаллографических позиций B вместо двух. Число независимых позиций атомов кислорода увеличивается с трех до семи. Призмы RO_6 в низкотемпературной пространственной группе $P3_121$ также объединяют три цепочки железа: первая цепочка содержит атомы Fe1 с симметрией C_2 , а две других – атомы Fe2 в общей позиции. Группы BO_3 , занимавшие в пространственной группе $R32$ две неэквивалентных позиции: $B1(D_3)$ и $B2(C_2)$ – при 90 К разделяются на три: симметрия атома B1 понижается до C_2 , в то время как позиция B2 разделяется на $B2b(C_2)$ и $B2a(C_1)$. В низкотемпературном состоянии углы между группами BO_3 и осью c меняются. Кроме того, в низкотемпературной фазе треугольники BO_3 в позиции C_1 заметно искажены [32].

Основной особенностью данных соединений, как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной модификациях, является наличие магнитно-квазиодномерных цепочек железа. Преобладающим авторы [32] предполагают обменное взаимодействие между ионами железа по направлению Fe–Fe или сверхобменное взаимодействие Fe–O–Fe, в зависимости от расстояний Fe–Fe и двух углов Fe–O–Fe (рисунок 1.2 (б)). Также магнитное взаимодействие возможно по пути Fe–O–R–O–Fe [16]. Анализ структурных изменений для $GdFe_3(BO_3)_4$ в [32] показал, что наибольшие смещения, присходящие в структуре при фазовом переходе, связаны с треугольниками BO_3 . В частности, треугольники BO_3 , перпендикулярные оси C_3 в пространственной группе $R32$, наклонены на угол около 7° в пространственной группе $P3_121$. Атомы B1 смещаются на 0.03 \AA от их центров в равносторонних треугольниках. Предполагается, что подвижки ионов B

относительно соседних атомов О создают дипольные моменты, треугольное расположение которых соответствует антисегнетоэлектрическому упорядочению ниже температуры структурного фазового перехода. Это упорядочение проявляется через сильную диэлектрическую аномалию при T_S , наблюдаемую в диэлектрических измерениях [34].

Стоит отметить, что по результатам [32] параметры элементарной ячейки кристалла увеличивались при понижении температуры от $a = 9.5203$ (6) Å, $c = 7.5439$ (5) Å при $T = 297$ К до $a = 9.5305$ (3) Å, $c = 7.5479$ (2) Å при $T = 90$ К. Образцы монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$, использовавшиеся в работе [32], были выращены с использованием растворителя $K_2Mo_3O_{10}$ по методике, описанной в [25].

Единственными представителями редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, выращенными с применением в качестве растворителя $Bi_2Mo_3O_{12}$, для которых была определена структура на монокристаллах, долгое время оставались образцы $ErFe_3(BO_3)_4$ [33]. В 2019 году вышла работа, в которой с использованием синхротронного излучения изучено строение серии монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Eu, Sm, Gd, Ho, Nd$), выращенных в присутствии $Bi_2Mo_3O_{12}$. Структура $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Eu, Sm, Gd$) была определена в диапазоне 10 – 300 К, и структура кристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ho, Nd$) в диапазоне 10 – 70 К. Авторы [35] предполагают, что отклонения треугольников BO_3 и призм RO_6 от плоскости ab могут вызывать ослабление взаимозависимости сегнетоэлектрических и магнитных свойств в кристаллах с $R = Ho, Eu, Gd$. Также, авторы [35] высказывают предположение, что приложение одноостного давления к кристаллам $RFe_3(BO_3)_4$ может стабилизировать высокотемпературную фазу $R32$ и усилить поляризацию, возбуждаемую магнитным полем.

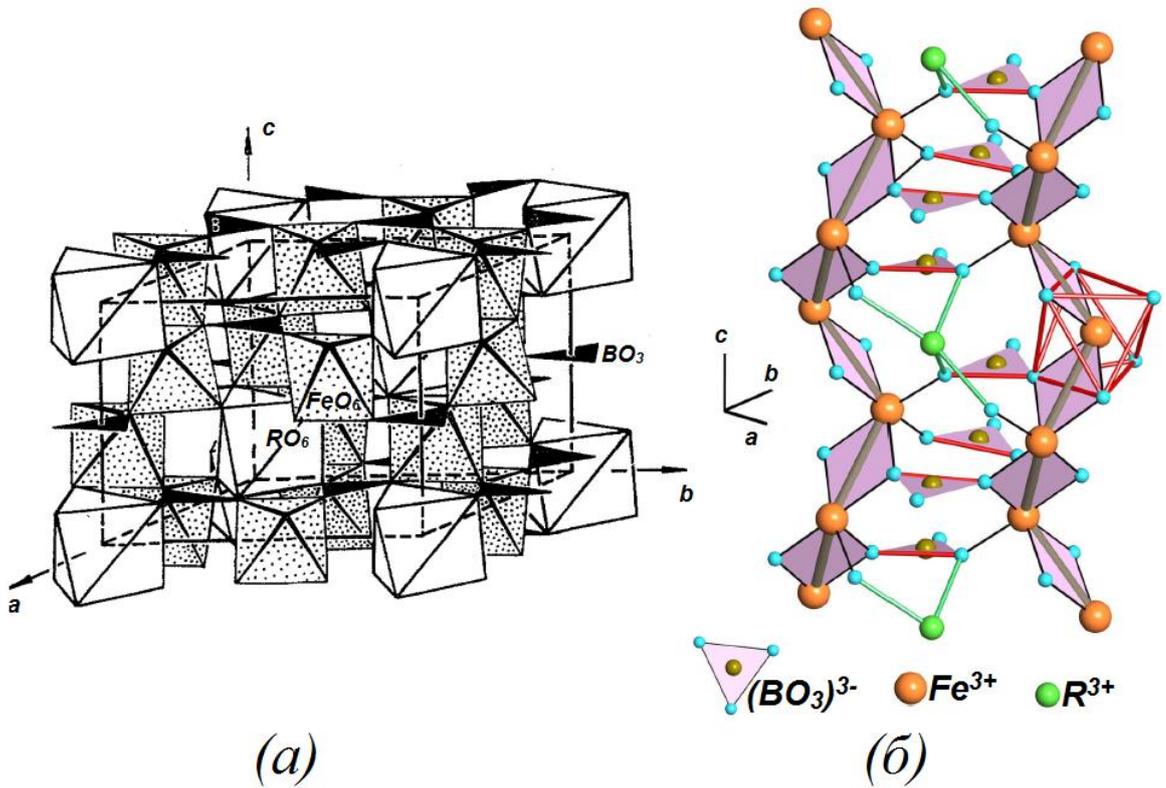


Рисунок 1.2. (a) Общий вид структуры $RFe_3(BO_3)_4$ в пространственной группе $R32$. Показаны тригональные призмы RO_6 , октаэдры FeO_6 и треугольники BO_3 [17] (b) Геликоидальные цепочки Fe–Fe, направленные вдоль оси c , треугольники BO_3 и атомы R в структуре $RFe_3(BO_3)_4$. Красными линиями обозначен октаэдр FeO_6 . Наиболее значимые обменные пути в структуре показаны линиями: внутрицепочечное взаимодействие через прямой обмен Fe–Fe или косвенный обмен Fe–O–Fe и междцепочечное обменное взаимодействие через пути Fe–O–R–O–Fe и Fe–O–O–Fe [36].

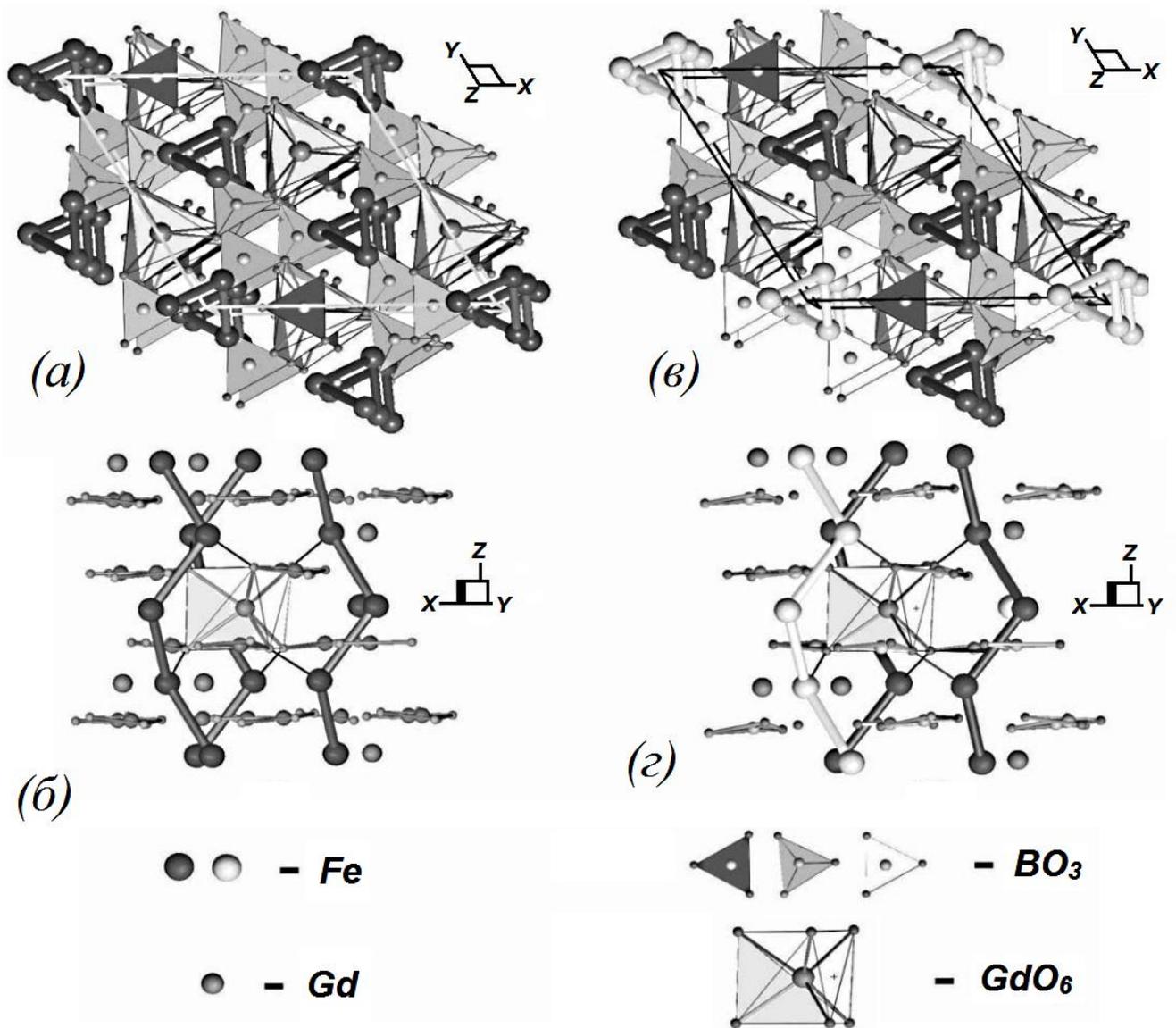


Рисунок 1.3. Структура $GdFe_3(BO_3)_4$ в пространственной группе $R32$ при комнатной температуре (рисунки *a* и *б* слева) и в пространственной группе $P3_121$ при 90 К (рисунки *в* и *г* справа) в двух проекциях. В пространственной группе $R32$ в структуре присутствует один тип цепочек железа (атомы железа показаны темно-серым), а пространственной группе появляется два независимых типа цепочек (показаны темно-серым и белым цветом). Треугольники $B1O_3$ в обеих пространственных группах показаны темно-серым. Треугольники $B2O_3$ (в пространственной группе $R32$ показаны светло-серым) разделяются на два типа в пространственной группе $P3_121$: $B2O_3$ (светло-серые) и $B3O_3$ (белые). Треугольники $B1O_3$ в направлении оси c чередуются с искаженными тригональными призмами RO_6 [32].

Отличительная особенность хиральных пространственных групп $P3_121$ и $P3_221$, образующих пару, а также группы $R32$, – наличие винтовых осей симметрии третьего порядка. Известно, что хиральность является основой появления таких физических свойств кристаллов как вращение плоскости поляризации света [37], возникновение сегнетоэлектричества в мультиферроиках [38]. Поэтому исследование хиральной структуры редкоземельных ферроборатов представляет особый интерес. Однако число работ, посвященных изучению хиральности ферроборатов, невелико.

В работе [39] методом резонансной рентгеновской дифракции (RXD) исследовались хиральные свойства ферробората $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$, для которого структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$ существует при $T_s = 285$ К. Был предложен новый подход к исследованию хиральности в кристаллах – хиральность ориентации квадрупольных электрических моментов в структуре $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Было установлено, что один из исследованных образцов является практически монодоменным, а во втором присутствуют субмиллиметровые домены различной ориентации. Хиральность и доменная структура в ферроборате $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ исследовалась также в работе [40] методом оптической спектроскопии высокого разрешения с привлечением теоретических вычислений в приближении теории кристаллического поля. Наличие мультидоменной кристаллической структуры может значительно ухудшать мультиферроидные свойства кристалла. В частности, величина спонтанной электрической поляризации, возникающей в кристаллах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, исследованных в работе [41] ощутимо зависела от выбора образца. Следует также отметить, что монокристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенные с использованием растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ [32], содержали две компоненты двойника в равном соотношении. В монокристаллах $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенных в присутствии $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [33] преобладала одна из компонент мероздрического двойника.

1.3. Исследования магнитной структуры $RFe_3(BO_3)_4$

Атомная структура редкоземельных ферроборатов была определена также в результате исследований магнитной структуры для ряда поликристаллических образцов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Tb$ [42], Y [43], Ho [43], Pr [44], Er [44], Dy [45], Sm [46], Pr_xY_{1-x} [47]) методом нейтронной дифракции высокого разрешения и высокой интенсивности. Структурное поведение локального окружения атомов и изменение характерных межатомных расстояний в зависимости от температуры анализировалось при этом только для $TbFe_3(BO_3)_4$ [42]. Все вышеназванные поликристаллические образцы были получены путем дробления монокристаллов, выращенных в присутствии тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$.

Атомная кристаллическая структура была получена в ходе этих исследований для $TbFe_3(BO_3)_4$ при 300 К, 200 К в пространственной группе $R32$ и при 100 К, 40 К, 30 К, 2 К в пространственной группе $P3_121$ [42] (рисунок 1.4). Атомная структура $HoFe_3(BO_3)_4$ (рисунок 1.5) с двумя магнитными подсистемами (редкоземельной и железной) и $YFe_3(BO_3)_4$, который содержит только одну магнитную подсистему – Fe, была определена при 520 К (пространственная группа $R32$) и при 295 К, 50 К и 2 К (пространственная группа $P3_121$) [43]. Структура $PrFe_3(BO_3)_4$ и $ErFe_3(BO_3)_4$ определена при 1.5 К и 300 К [44]. При обеих температурах кристалл $PrFe_3(BO_3)_4$ принадлежит пространственной группе $P3_121$, а кристалл $ErFe_3(BO_3)_4$ пространственной группе $R32$. Структура соединения $DyFe_3(BO_3)_4$ принадлежит пространственной группе $P3_121$ при 300 К, 50 К и 1.5 К [45]. Атомная структура $SmFe_3(BO_3)_4$ [46] (рисунок 1.6) и $Pr_xY_{1-x}Fe_3(BO_3)_4$ с $x = 0.67; 0.55; 0.45$ [47] уточнена при комнатной температуре в пространственной группе $R32$.

В результате серии этих исследований было показано, что магнитные структуры редкоземельных ферроборатов, формирующиеся в магнитоупорядоченном состоянии ниже температуры Нееля, различаются для соединений с разными редкоземельными ионами. Установлено, что упорядочение

магнитных моментов Fe ниже температуры Нееля приводит к поляризации R -подрешетки. При дальнейшем понижении температуры становится существенным не прямое взаимодействие $R - R$, что приводит к различным типам спиновой переориентации. Однако авторы [42] отмечают, что понижение симметрии $R32 \rightarrow P3_121$ в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ не влияет существенно на формирующуюся магнитную структуру: две неэквивалентные компоненты Fe1 и Fe2 ведут себя похожим образом и существенные для магнитного взаимодействия длины связей и валентные углы почти идентичны. Валентность связей равна приблизительно +3 для обеих позиций Fe. Расстояние в первой цепочке $\text{Fe1-Fe1} = 3.170(6) \text{ \AA}$, а во второй $\text{Fe2-Fe2} = 3.186(6) \text{ \AA}$, т.е. отличаются только на 0.5%.

Влияние редкоземельного иона на установление дальнего магнитного порядка было проанализировано для двух соединений с близким ионным радиусом R : $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ с двумя магнитными подсистемами (редкоземельной и железной) и $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, который содержит только одну магнитную подсистему – Fe [43]. Было показано, что поведение магнитных моментов в структурах различается. Ниже температуры Нееля в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ происходит одновременное упорядочение обеих подрешеток Fe и Ho, и их конкуренция вызывает эффект спиновой переориентации при 5 К. Ниже T_N возникает ненулевая магнитная компонента Fe2 вдоль оси c , а спины Fe1 и Ho при этом упорядочены в плоскости ab . Магнитный вклад Fe2 вдоль оси c увеличивается с понижением температуры. В результате спиновой переориентации при 5 К обе компоненты Fe1 и Fe2 ориентируются параллельно плоскости ab . При этом в иттриевом ферроборате $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ структурно различающиеся подрешетки Fe1 и Fe2 демонстрируют одинаковое поведение. Спин-переориентационный переход отсутствует.

В работе [42] было высказано предположение, что различные типы магнитных структур в ферроборатах реализуются в зависимости от типа редкоземельного иона, влияющего на анизотропию. С увеличением магнитного момента редкоземельного иона наблюдается тенденция изменения структурного типа от легкоплоскостного типа (немагнитный Y) до легкоосного (Tb, $\mu \sim 8.6 \mu_B$). Однако при дальнейшем исследовании магнитной структуры других

представителей редкоземельных ферроборатов [46], становится очевидным, что магнитная структура ферроборатов не ограничивается только легкоплоскостным или легкоосным упорядочением. Для различных ферроборатов наблюдается разный тип упорядочения магнитных моментов – ферромагнитное или антиферромагнитное, а также различный угол между магнитными моментами Fe и R в плоскости ab , и данные особенности нужно учитывать при прогнозировании магнитных свойств.

Первые попытки синтеза ферроборатов с заданными магнитными характеристиками привели к интересным, но неожиданным результатам [46]. Поскольку ионы Tb обладают наибольшим магнитным моментом и ферроборат тербия $TbFe_3(BO_3)_4$ относится к легкоосному типу, ожидалось, что частичное замещение Tb на ионы Er с меньшим магнитным моментом приведет к изменению типа упорядочения магнитных моментов. Однако, в соединении $Tb_{1-x}Er_xFe_3(BO_3)_4$ наблюдается легкоосное упорядочение вплоть до 2 К даже при $x=0.75$ [48]. В то же время в соединении $Nd_{1-x}Dy_xFe_3(BO_3)_4$ [49] замещение 25 % атомов Nd на атомы Dy, как и ожидалось, приводит к спиновой переориентации из легкоплоскостного положения уже при 25 К. С другой стороны, ожидалось, что замещение 50 % атомов Nd в $NdFe_3(BO_3)_4$ (легкоплоскостное упорядочение) на атомы Ho приведет к спиновой переориентации из легкоплоскостного упорядочения в легкоосное при 5 К. При этом, как было показано в [50], спин-переориентационный переход $Ho_{0.5}Nd_{0.5}Fe_3(BO_3)_4$ наблюдается уже при 9 К.

Исследования магнитной структуры неодимового ферробората $NdFe_3(B^{11}O_3)_4$ были выполнены также на монокристаллах с использованием методов нейтронной дифракции и сферической нейтронной поляриметрии [51, 52]. Низкотемпературная атомная структура уточнялась при 6 К и 22 К без учета поправки на поглощение. Исследования показали, что при низких температурах структура $NdFe_3(B^{11}O_3)_4$ хорошо описывается пространственной группой $R32$, а структурные параметры близки по величине к полученным ранее при комнатной температуре в [16]. Уточнение параметров заселенности не выявило сильного отклонения от стехиометрии. Результаты уточнения структуры, полученные в

работах [51, 52] отсутствуют в базе данных неорганических структур ICSD [53]. В работе [52] в $\text{NdFe}_3(\text{B}^{11}\text{O}_3)_4$ был обнаружен низкотемпературный магнитный переход из соразмерной в несоразмерную фазу. Авторы [52] установили также, что образец, изученный с использованием дифракции поляризованных нейтронов, является монодоменным, что является благоприятным для проявления им хиральных физических свойств.

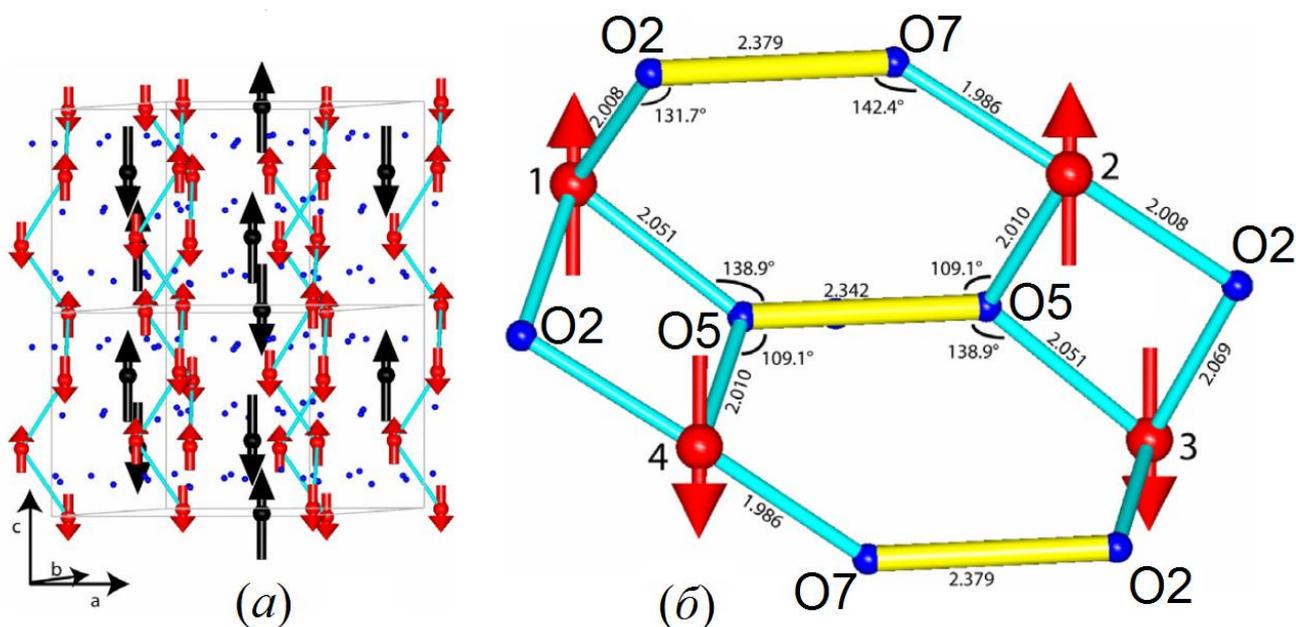


Рисунок 1.4. (а) Магнитная структура $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Спины Tb показаны черным, спины Fe красным, прямое обменное взаимодействие Fe–Fe вдоль геликоидальных цепочек Fe показано голубыми линиями. (б) Структурные особенности магнитного взаимодействия в цепочках Fe–O–Fe. Ионы Fe показаны красным, атомы кислорода синим. Показано антиферромагнитное (атомы железа 1–4 и 2–3), ферримагнитное (атомы железа 1–2 и 4–3) и антиферромагнитное (атомы железа 1–3, 2–4) взаимодействия между цепочками. Длины связей и валентные углы показаны для двух соседних позиций Fe2. В случае соседних цепочек атомов в позиции Fe1 и Fe2 обменное взаимодействие и длины связей носят похожий характер [42].

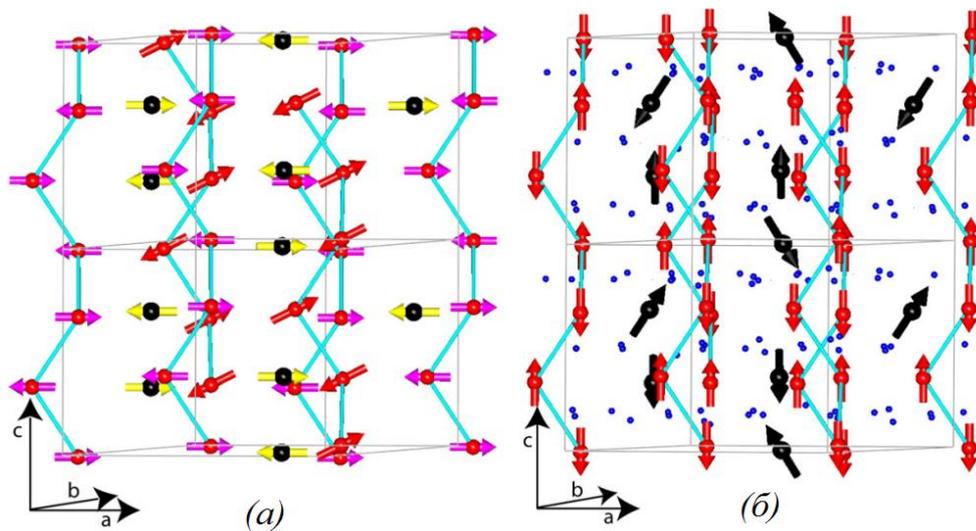


Рисунок 1.5. (а) Магнитная структура $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 6 \text{ K} > T_{\text{SR}}$ (T_{SR} – температура спин-переориентационного перехода). Показаны магнитные моменты ионов Fe (красные стрелки – под углом к плоскости ab и розовые – горизонтально) и ионов Ho (желтые стрелки); (б) Магнитная структура $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 2 \text{ K} < T_{\text{SR}}$. Показаны магнитные моменты ионов Fe (красные стрелки), ионов Ho^{3+} (черные стрелки) и позиции атомов кислорода (маленькие синие сферы) [42].

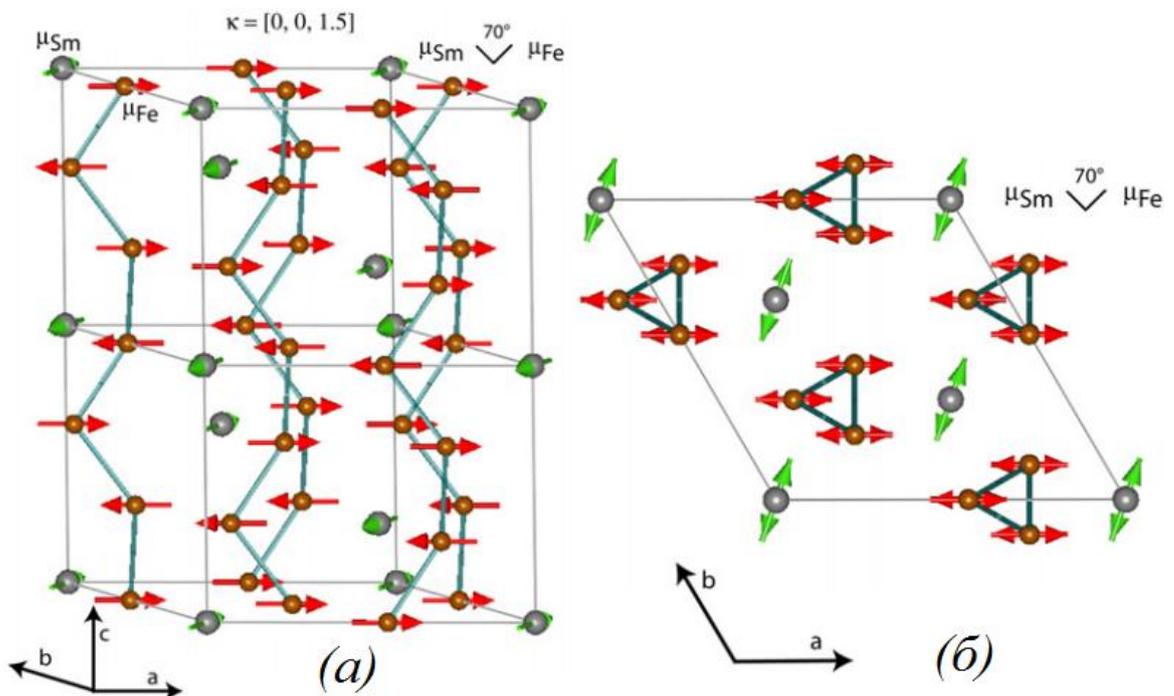


Рисунок 1.6. Магнитная структура $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Спины Sm показаны зеленым, спины Fe красным. Прямое обменное взаимодействие Fe–Fe вдоль геликоидальных цепочек Fe показано голубыми линиями [46].

1.4. Структурный фазовый переход в ферроборатах

Как уже было сказано в параграфе 1.2, при высоких температурах все кристаллы семейства $RFe_3(BO_3)_4$ имеют тригональную структуру, которая принадлежит пространственной группе $R32$. В соединениях с большим ионным радиусом редкоземельного элемента ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) эта симметрия остается неизменной вплоть до 2-3 К, в то время как в соединениях с меньшим ионным радиусом редкоземельного элемента ($R = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y$) существует структурный фазовый переход [7, 36]. Структурный переход сопровождается аномалиями диэлектрических свойств, теплового расширения и магнитоэлектрических свойств. При фазовом переходе симметрия остается тригональной, но изменяется пространственная группа симметрии $R32 \rightarrow P3_121$ [32].

Структурный фазовый переход впервые был изучен на поликристаллических образцах для серии кристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R=Y, La-Nd, Sm-Ho$) в температурном диапазоне 1.8–600 К [54]. Для приготовления этих поликристаллических образцов использовалась система $Ln_2O_3 : Fe_2O_3 : H_3BO_3$. Температура структурного фазового перехода определялась на основе результатов измерения удельной теплоемкости и дифференциального термического анализа (ДТА). Было показано, что кристаллы $R = Eu-Ho, Y$ претерпевают структурный фазовый переход, температура которого линейно уменьшается с увеличением ионного радиуса R^{3+} от 445 К для $R = Y$ до 88 К для $R = Eu$.

Однако дальнейшие исследования кристаллов данного семейства выявили расхождения в значениях температуры структурного фазового перехода, полученных для образцов с одинаковым химическим составом.

Характерной чертой, определяющей структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$ в редкоземельных ферроборатах, является возникновение новой сильной низкочастотной моды на спектрах комбинационного рассеяния (рис.

1.7(б)) [6, 8, 34, 55]. Спектры комбинационного рассеяния для монокристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были изучены в работе [8]. Установлено, что структурный фазовый переход для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдается при 156 К, в то время как T_s , полученная ранее в работе [54] при изучении поликристаллического образца $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, составила 174 К.

Исследования спектров комбинационного рассеяния линейки монокристаллов редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Nd}, \text{Er}$ и Y) в температурном диапазоне 2.7 – 500 К [34], показали, что $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ сохраняет пространственную группу $R32$ во всем температурном диапазоне, в то время как для соединений с радиусом меньшим, чем у Tb^{3+} , характерна пространственная группа $P3_121$ уже при комнатной температуре. Температура структурного фазового перехода соединений с $R = \text{Er}, \text{Y}, \text{Tb}, \text{Gd}$, изученных в работе [34], как и ожидалось, уменьшается с увеличением ионного радиуса. Однако данные для кристаллов с $R = \text{Er}, \text{Y}$ сильно расходятся с зависимостью $T_s(r_{\text{ion}})$, полученной в работе [54]. Авторы [34] предполагают, что это расхождение может быть вызвано плохим качеством монокристаллов с $R = \text{Er}, \text{Y}$.

Температура структурного фазового перехода для монокристалла $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ была определена также в работе [56]. Максимум на температурной зависимости теплоемкости, связанный с переходом $R32 \rightarrow P3_121$ наблюдался для кристалла при 401 К, в то время как значение T_{str} для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, найденное в работе [54], составляло 445 К, а в работе [34] – 350 К.

Таким образом, при комнатной температуре структура $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ должна описываться пространственной группой $P3_121$. Интересно, что авторы [16], исследовавшие структуру монокристалла $(\text{Y}_{0.5}\text{Vi}_{0.5})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при комнатной температуре, отнесли ее к пространственной группе $R32$. Вероятно, включение большого количества атомов Vi в структуру привело к существенному понижению температуры структурного перехода.

Изучение фононных спектров $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 1.7–423 К [57] показало, что данный кристалл претерпевает структурный фазовый переход вблизи 360 К, в то

время как значение температуры структурного фазового перехода, полученной в [54] составило 427 К.

Температура структурного фазового перехода $T_{str} = 192$ К в $TbFe_3(BO_3)_4$ была определена в работе [42] при исследовании магнитной структуры соединения. Значение T_{str} , опубликованное ранее для $TbFe_3(BO_3)_4$ в [54], составило 241 К.

Одной из возможных причин расхождения значений температуры структурного фазового перехода в редкоземельных ферроборатах может быть вхождение примесных атомов в состав соединений. В обсуждаемых выше работах по изучению оптических свойств $HoFe_3(BO_3)_4$ [57], измерению теплоемкости $YFe_3(BO_3)_4$ [56], спектроскопии комбинационного рассеяния [34] и серии исследований магнитной структуры поликристаллических образцов $RFe_3(BO_3)_4$ [42 – 47] исследования проводились с использованием образцов, приготовленных из монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$, выращенных в присутствии $Bi_2Mo_3O_{12}$. Использование этого растворителя могло вызвать вхождение Bi в состав кристаллов, как это происходило ранее с монокристаллами, выращенными в присутствии других висмутосодержащих растворителей [16, 17]. В то же время, поликристаллические образцы $RFe_3(BO_3)_4$, исследовавшиеся в работе [54], были получены с использованием смеси $R_2O_3: Fe_2O_3: H_3BO_3$ и не содержали Bi . Возможное вхождение примесных атомов в упомянутых работах не обсуждалось и не анализировалось.

В одной из последних работ [58] для выявления влияния примеси Bi на свойства монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ были проведены исследования оптических спектров монокристаллов $EuFe_3(BO_3)_4$, выращенных по методике [26, 27] с использованием в качестве растворителей (1) $Bi_2Mo_3O_{12}$ и (2) Li_2WO_4 . Спектры явно демонстрируют, что температура структурного фазового перехода $T_s = 58$ К для образца (1) отличается от температуры фазового перехода $T_s = 84$ К для образца (2), причем $T_s = 84$ К для образца (2) близка к ранее установленной в [54] температуре $T_s = 88$ К. Авторы признали возможным, что разница связана с вхождением в состав образцов (1) атомов Bi . Вычислив с использованием

полученных для монокристаллов значений температуры структурного фазового перехода эффективный радиус редкоземельного иона, авторы [58] предположили, что в состав кристаллов (1) могло войти 5 ± 1 % атомов Vi по отношению к редкоземельному элементу. Было отмечено также, что для кристаллов, выращенных с использованием $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, в оптических спектрах появляется множество дополнительных паразитных линий вблизи линий магнитных и структурных фазовых переходов, чего не наблюдалось для кристаллов, выращенных с использованием Li_2WO_4 .

1.5. Разнообразие свойств редкоземельных ферроборатов

Термически и химически устойчивые редкоземельные ортобораты с общей формулой $RM_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y, La-Lu}$; $M = \text{Al, Ga, Sc, Cr, Fe}$) прежде всего вызвали интерес своими лазерными и нелинейно-оптическими свойствами. Редкоземельные ферробораты $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с двумя магнитными подсистемами (редкоземельной и железной) привлекли внимание рядом структурных и магнитных фазовых переходов. Впервые сложное магнитное поведение редкоземельных ферроборатов, позволившее отнести кристаллы этого семейства к классу мультиферроиков, было обнаружено в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [8] и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [59].

Каскад фазовых переходов (рис 1.7(a)) был впервые обнаружен в ферроборате $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 9, 37$ и 156 К при измерении теплоемкости [8]. Исследования методом спектроскопии комбинационного (рамановского) рассеяния света показали, что переход при $T = 37$ К является фазовым переходом магнитного упорядочения второго рода, а два других являются переходами первого рода. Появление при $T = 156$ К новых рамановских мод свидетельствовало об изменении кристаллической структуры до менее симметричной, а вблизи 9 К была зафиксирована спиновая переориентация.

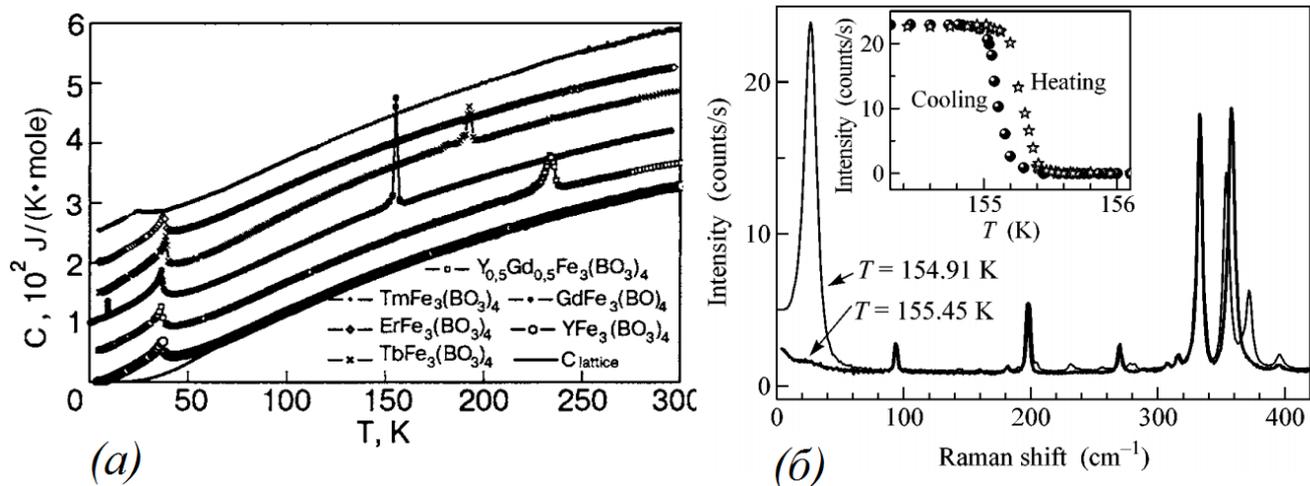


Рисунок 1.7. (а) Температурные зависимости теплоемкости ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Tm}$). Кривые сдвинуты одна относительно другой на 50 J/mol [60]; (б) спектры комбинационного рассеяния $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ выше и ниже температуры структурного фазового перехода. На вставке (б) показана интенсивность низкочастотной моды при охлаждении и нагревании [8].

За обнаружением каскада фазовых переходов в гадолиниевом ферроборате последовало большое число работ, посвященных изучению его физических свойств и сложного магнитного поведения ниже $T_N \approx 37 \text{ K}$. В том числе, была изучена магнитная структура и анизотропия разных магнитных фаз $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ как функций температуры и внешнего магнитного поля [61]. Было показано, что ниже температуры Нееля $T_N = 38 \text{ K}$ происходит упорядочение подсистемы ионов железа, которая представляет собой двухподрешеточный антиферромагнетик с легкой плоскостью анизотропии. Гадолиниевая подсистема также может быть представлена в виде двухподрешеточного антиферромагнетика с легкой осью анизотропии. Вклад подсистемы гадолиния в анизотропию возникает одновременно с появлением антиферромагнитного порядка в подсистеме железа при температуре Нееля из-за обменного взаимодействия между ионами Fe^{3+} и Gd^{3+} . Различие температурных зависимостей вкладов подсистем вызывает спонтанную спиновую переориентацию в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T = 10 \text{ K}$. Переходы между легкоплоскостным и легкоосным состоянием происходят не только в зависимости от температуры, но и при изменении магнитного поля.

Оптические спектры и генерация второй гармоники в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ изучены в работе [62]. Показано, что кристаллы $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ характеризуются большой величиной двулучепреломления, что позволяет реализовать в них фазовый синхронизм первого типа для эффективной генерации второй оптической гармоники. Оптические свойства и электронная структура ферроборатов с ионом Gd^{3+} исследованы в работе [63], где показано, что в парамагнитной фазе электронная структура и оптические спектры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и FeBO_3 схожи в области энергий до 4 эВ в окрестности энергии Ферми, а также предложена многоэлектронная модель зонной структуры $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. В данной работе установлено, что при нормальных условиях $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ является диэлектриком с переносом заряда в режиме сильных электронных корреляций. В рамках многоэлектронной модели с ростом давления для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ предсказаны кроссовер высокоспинового и низкоспинового состояний иона Fe^{3+} , коллапс магнитного момента, ослабление кулоновских корреляций, резкое уменьшение энергетической щели, а также переход диэлектрик-полупроводник.

Мультиферроэлектрические свойства и фазовые переходы в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ изучались при приложении внешних магнитных полей [64]. По результатам этих исследований в области структурного фазового перехода при $T_S = 156$ К обнаружено скачкообразное уменьшение диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ при понижении температуры. Установлено влияние величины и направления внешнего магнитного поля на характер зависимостей $\epsilon(T)$ в области низких температур, из анализа которого была получена информация об индуцированных магнитным полем фазовых переходах и их температурной эволюции.

Также в ходе исследования влияния высоких давлений на структуру и оптические свойства $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [65–67] вблизи 25 ГПа был обнаружен структурный фазовый переход со скачком объема элементарной ячейки на 8 %, а в области 45 – 53 ГПа обнаружен спиновый электронный переход.

Ферроборат неодима $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, подобно ферроборату гадолиния, является мультиферроиком, причем со значительно большими (свыше

300мкКл/м²), значениями электрической поляризации, управляемой магнитным полем, и гигантским квадратичным магнитоэлектрическим эффектом [59].

За обнаружением разнообразных магнитных и магнитоэлектрических свойств в $GdFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ последовал большой цикл работ, посвященных исследованию магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$.

Результаты исследований магнитных, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств монокристаллов ферроборатов представлены в обзорах А. Н. Васильева и Е. А. Поповой [6] и А. М. Кадомцевой с соавторами [7]. В ходе исследований магнитной структуры поликристаллических образцов ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Tb$ [42], Y [43], Ho [43], Pr [44], Er [44], Dy [45], Sm [46], Pr_xY_{1-x} [47]) с использованием нейтронного излучения были измерены их магнитные характеристики. Для ряда ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Gd, Pr, Er, Eu, Tb, Sm$) проведены исследования, позволившие определить параметры кристаллического поля и магнитной восприимчивости, магнитные, магнитоупругие и спектроскопические характеристики [68–72]. В рамках теории функционала плотности был проведен *ab initio* расчет структуры и динамики редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ce - Lu$) в пространственной группе $R32$ с использованием псевдопотенциалов для описания внутренних оболочек редкоземельного иона [73].

Проведенные исследования позволили сделать предположение, что присутствие двух связанных *f-d* взаимодействием магнитных подсистем в ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ приводит к сложному магнитному поведению данных соединений: разным типам спиновой переориентации, антиферромагнитного упорядочения, взаимным корреляциям явлений переноса и магнитного упорядочения. Эти особенности определяются взаимодействием между редкоземельными ионами и ионами железа, которое носит явно выраженный анизотропный характер [7]. Предполагается, что прямой обмен Fe–Fe в ферроборатах доминирует и намного превышает косвенный обмен между ионами редкоземельных элементов, осуществляющийся по пути $R-O-B-O-R$ [31]. Об

этом свидетельствует, в частности, близость температур Нееля для ферроборатов с различным типом редкоземельного иона [7]. Это дает основания полагать, что редкоземельные ионы испытывают в основном действие обменного поля подсистемы Fe и внешнего магнитного поля, индуцирующего магнитный порядок в подсистеме R , что подтверждается данными измерений намагниченности и температурных зависимостей магнитной восприимчивости для ферроборатов [74, 50]. Возникновение порядка в редкоземельной подсистеме ниже температуры Нееля носит индуцированный характер и вызвано полем f - d -обмена порядка десятков килоэрстед, действующим в подсистеме R со стороны ионов железа. Слабость обменных взаимодействий в редкоземельной подсистеме не означает, однако, что роль редкой земли незначительна. Ориентация магнитных моментов ионов железа относительно кристаллографических осей связана с типом редкоземельного иона: при разных редкоземельных элементах реализуются разные типы антиферромагнитной структуры, например, [42, 43, 50, 75].

В результате проведенных комплексных исследований магнитных, электрических, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$), а также ферробората иттрия $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ установлена зависимость не только магнитных, но и магнитоэлектрических свойств от типа редкоземельного иона [7]. Это проявляется в сильной температурной зависимости поляризации ниже точки Нееля T_N и ее специфической полевой зависимости, которая определяется конкуренцией внешнего и обменного f - d -полей. Выявлена тесная корреляция магнитоупругих свойств ферроборатов с магнитоэлектрическими и магнитными аномалиями при индуцированных магнитным полем фазовых переходах. Обнаружено, что в легкоплоскостных ферроборатах наряду с электрической поляризацией, индуцированной магнитным полем, ниже точки Нееля возникает и спонтанная поляризация. В области ниже 10 К для ряда соединений $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ был обнаружен спин-переориентационный переход: $R = \text{Gd}$ [8], Nd [76], Ho [43], Dy [45], Er [44] и $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}$ [50]. Колоссальный магнитоэлектрический эффект был

выявлен в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [77], и меньший по порядку величины аналогичный эффект был обнаружен в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [50].

1.6. Постановка задачи

Исследование закономерностей между химическим составом, атомной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов, обладающих важными для современной техники и высоких технологий свойствами, – фундаментальная задача физики твердого тела и материаловедения. Приведенный обзор исследований редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ показывает, что, несмотря на довольно большое число работ, посвященных изучению мультиферроидных свойств данного класса соединений, о связи их структуры со свойствами известно недостаточно. Значительное число публикаций посвящено исследованию магнитного фазового перехода в области 30–40 К и магнитного упорядочения, возникающего ниже температуры Нееля, в то время как структурные изменения в области структурного фазового перехода, температура которого зависит от типа редкоземельного иона в структуре, для большей части кристаллов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ не анализировались. Данные о температуре структурного фазового перехода в редкоземельных ферроборатах противоречивы, что говорит о необходимости дальнейшего их изучения, в первую очередь структурными методами. Данные о структуре ферроборатов, полученные на настоящий момент, представлены в таблице 1.1. В высокотемпературной фазе с пространственной группой $R32$ на монокристаллах была определена структура лишь нескольких представителей семейства, а монокристалльные исследования структуры в низкотемпературной области с пространственной группой $P3_121$ проводились только для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. При этом монокристаллы были получены в присутствии разных растворителей без анализа влияния примесей. До настоящего времени не анализировалось возможное вхождение примеси Vi в кристаллы, выращенные в присутствии $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, что может влиять на магнитные, магнитоэлектрические и

оптические свойства данных соединений. Наличие примеси Vi в кристаллах, выращенных по технологии, описанной в [13, 26, 27] было установлено только косвенно для кристалла $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Представляет интерес и анализ двойниковой структуры редкоземельных ферроборатов, поскольку наличие доменов с различной ориентацией может влиять на физические свойства соединений.

В частности, интерес вызывает исследование ферроборатов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$, в которых вклад редкоземельной и железной подсистем в магнитную анизотропию имеют противоположные знаки и близки по абсолютной величине. Также интересно проследить поведение в области структурного фазового перехода и структурные особенности ферроборатов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$, поскольку радиусы Y и Ho очень близки ($r_{ion}(\text{Y}) = 0.9 \text{ \AA}$, $r_{ion}(\text{Ho}) = 0.901 \text{ \AA}$ для КЧ=VI [78]) и, согласно литературным данным, иттриевый и гольмиевый ферробораты обладают близкими значениями температуры структурного фазового перехода [7]. При этом в иттриевом кристалле отсутствует сильный магнитный вклад редкоземельной подсистемы.

Таблица 1.1. Кристаллическая структура, экспериментально определенная на текущий момент для редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$: в высокотемпературной области, при комнатной температуре (приведенное в статьях значение или RT, если точная температура не указана), при низких температурах. Цветом отмечены структуры, определявшиеся на монокристаллах, остальные изучены на поликристаллах. Подчеркиванием выделены эксперименты, проведенные с использованием образцов, полученных из монокристаллов, которые были выращены с $Bi_2Mo_3O_{12}$ в качестве растворителя. Используются данные структурной неорганической базы данных Fiz Karlsruhe ICSD [53] и базы магнитных структур MAGNDATA [79]. * - данные отсутствуют в базе ICSD.

R	Низкотемпературные измерения, T (K)	Измерения при комнатной температуре, T (K)	Высоко-температурные измерения, T (K)
Sc			
Y	<u>2</u> ; <u>50</u>	<u>295</u>	<u>520</u>
La		295	
Ce			
Pr	<u>1.5</u>	<u>300</u>	
Nd	<u>6*</u> , <u>22*</u>	295	
Pm			
Sm		<u>RT</u>	
Eu			
Gd	90	297	
Tb	<u>2</u> ; <u>30</u> ; <u>40</u> ; <u>100</u> ; <u>200</u>	<u>300</u>	
Dy	<u>2</u> ; <u>50</u>	<u>300</u>	
Ho	<u>2</u> ; <u>50</u>	<u>295</u>	<u>520</u>
Er	<u>1.5</u>	<u>300</u> ; RT	
Tm			
Yb			
Lu			
$Y_{0.5}Bi_{0.5}$		295	
$Nd_{0.5}Bi_{0.5}$		295	
Pr_xY_{1-x}		<u>RT</u>	

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Рентгеноструктурный анализ (РСА) – наиболее распространенный дифракционный метод изучения симметрии и строения кристаллов с помощью дифракции рентгеновского излучения электронами атомов. Основные практические особенности РСА, определяющие как достоинства, так и недостатки метода – небольшие размеры образца (0.01–0.5 мм), пропорциональность атомного фактора атомному номеру Z [80]. Наиболее точным методом рентгеноструктурного анализа, с помощью которого расшифровано большинство известных сегодня структур, до настоящего времени остается анализ рентгеновских дифрактограмм монокристаллов [81].

В данной работе при проведении рентгеноструктурного анализа монокристаллических образцов использовались несколько четырехкружных рентгеновских дифрактометров с установленными на них температурными приставками. В качестве источника рентгеновского излучения на всех лабораторных дифрактометрах использовался Мо-анод (Мо K_{α} ; $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$).

Монокристалльный рентгеновский дифрактометр Huber-5042 оборудован сцинтилляционным точечным детектором и гелиевым криостатом замкнутого цикла Displex DE-202 (APD Cryogenics). Двухступенчатый гелиевый криостат замкнутого цикла обеспечивает стабильность температуры $\pm 0.05 \text{ K}$ в диапазоне 20–350 K. Образец устанавливался на холодный палец двухступенчатого криостата замкнутого цикла. Для поддержания температуры и предотвращения образования конденсата, кристалл и охлаждаемая часть криостата помещались в два герметичных металлических стакана, нижняя часть которых изготовлена из бериллия. Объем меньшего стакана (с небольшим отверстием) и объем между двумя стаканами был откачан до давления 10^{-4} - 10^{-5} мбар. Температура держателя образца определялась штатным кремниевым температурным датчиком (диод DT-

470), закрепленным на стенке криостата. Для контроля температуры использовался автоматический контроллер настройки температуры LakeShor 330. Медный держатель образца крепился к нижней части криостата (к холодному пальцу) – этот контакт служил единственным тепловым контактом между образцом и криостатом. Такая система крепления позволяет кристаллу находиться в равновесном тепловом состоянии. Для криостата закрытого типа релаксация температуры криостата (и держателя образца) имеет ту же постоянную времени, что и для образца [82]. Таким образом, температурная зависимость образца достаточно корректно описывается показаниями штатного датчика на стенке криостата.

Монокристалльный рентгеновский дифрактометр Xcalibur (Rigaku Oxford Diffraction) оснащен двумерным CCD детектором. В исследованиях использовались два разных CCD-детектора, установленных на дифрактометр Xcalibur: Sapphire S3 и EOS S2. В экспериментах с низкими и высокими температурами на дифрактометре Xcalibur использовались две температурных приставки с охлаждением открытым потоком азота: CryoJetHT (Oxford Instruments) и Cobra Plus (Oxford Cryosystems).

Также для проведения методической работы, позволившей оценить точность показаний температуры на штатных датчиках температурных приставок открытого типа, использовался дифрактометр CAD-4F Enraf-Nonius с точечным детектором.

Рентгенодифракционные эксперименты с использованием синхротронного излучения осуществлялись на многоцелевом дифрактометре PILATUS@SNBL станции SNBL (BM01) Европейского синхротронного центра ESRF ($\lambda=0.6742 \text{ \AA}$) [83]. Для охлаждения и нагревания образца на дифрактометре PILATUS@SNBL в данной работе использовались температурные приставки с открытым потоком хладагента ESRF Heljet и Oxford Cryostream700+.

Интегрирование наборов дифракционных данных, полученных на лабораторных дифрактометрах проводилось с использованием программного комплекса CrysAlis(Pro) (Rigaku Oxford Diffraction) [84]. Для преобразования

формата фреймов, полученных с использованием детектора Pilatus 2M на дифрактометре PILATUS@SNBL, в формат CrysAlis(Pro) использовался комплекс программ SNBL ToolBox[83]. Кристаллическая структура соединений уточнялась с использованием программ Jana2006 [85] и ASTRA [86].

2.2. Калибровка устройств охлаждения образца CryoJetHT и Cobra PLUS

В экспериментах, проводимых на дифрактометре Xcalibur CCD, использовались две температурные приставки.

Температурная приставка CryoJetHT (Oxford Instruments) позволяет охлаждать или нагревать образец в диапазоне температур 90–490 К посредством его обдува потоком газообразного азота. Для хранения жидкого азота и автоматического пополнения по мере расходования используются основной 75-литровый и транспортный 160-литровый герметичные дьюары. В качестве штатного температурного датчика для контроля показаний CryoJetHT используется платиновый резистивный термометр PT100, который расположен вблизи сопла.

Температурная приставка Cobra Plus (Oxford Cryosystems) – открытая система охлаждения потоком газообразного азота, позволяющая, согласно спецификации, проводить измерения в диапазоне температур 80 – 500 К. Система Cobra Plus содержит рефрижератор, блок управления и гелиевый компрессор Cryodrive. Источником азота для системы Cobra Plus является генератор азота Parker. Внешний поток газообразного азота комнатной температуры в обеих приставках обеспечивает защиту образца от обмерзания. Контроль температуры в системе Cobra Plus осуществляется по штатному датчику, расположенному вблизи сопла.

При исследовании фазовых переходов разными методами необходима точная согласованность и воспроизводимость температуры. Плохая воспроизводимость рентгеноструктурных данных вызывает сильный разброс

параметров ячейки на температурных зависимостях, способный ошибочно имитировать, либо скрыть температурный фазовый переход, особенно, если истинные изменения параметров при фазовом переходе невелики. С целью получения максимально корректных данных о температуре образца при проведении дифракционных экспериментов в широком диапазоне температур, в рамках данной работы была проведена калибровка устройств охлаждения, используемых на лабораторном дифрактометре.

Для оценки погрешности значения температуры, получаемого в рентгенодифракционных экспериментах при использовании криоустройств с открытым потоком газа, была проведена калибровка устройств CryoJetHT (Oxford Instruments) и Cobra Plus (Oxford Cryosystems) с использованием специального измерительного оборудования. Для дополнительного контроля результатов калибровки вышеназванных устройств использовалась температурная зависимость параметров элементарной ячейки монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ в диапазоне температур, близких к температуре структурного фазового перехода из пространственной группы $R32$ в группу $P3_121$ (см. параграф 3.1.2).

При калибровке использовались три различные системы охлаждения. Устройство CryoJetHT (Oxford Instruments) было установлено на дифрактометр CAD4 (Enraf-Nonius) с точечным детектором. Устройство Cobra Plus (Oxford Cryosystems) было размещено на дифрактометре Xcalibur с двумерным CCD детектором (Rigaku Oxford Diffraction). Для контроля использовался «эталонный» дифрактометр Huber-5042 с точечным детектором и гелиевым криостатом замкнутого цикла Displex DE-202 (APD Cryogenics).

Была оценена стабильность определения параметров элементарной ячейки на дифрактометре Huber. Для этого параметры ячейки периодически измерялись при 30 К в течение полутора месяцев. Стабильность параметров оказалась весьма высокой (таблица 2.1). Разброс величин параметров по времени существенно меньше, чем ошибки в разовом определении параметров. Таким образом, подтверждено, что криоустройства закрытого типа можно использовать как эталонные установки для проведения низкотемпературных измерений [87].

Таблица 2.1. Точность определения параметров элементарной ячейки кристалла $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при 30К и средняя величина за 1.5 месяца

№	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
1	9.54523(21)	7.56399 (123)
2	9.54507(19)	7.56414 (111)
3	9.54512(22)	7.56374(127)
...
7	9.54517(24)	7.56416(133)
Среднее	9.5452(1)	7.5642(3)

При работе устройств CryoJetHT или Cobra Plus для независимого измерения температуры в области образца использовался платиновый термометр Jumo (Pt 100 Ом). Сопротивление термометра отслеживалось температурным контроллером Cryotel TC77r. Абсолютная погрешность измерений температуры составила 0.3 К (определяется платиновым термометром), а относительная ошибка измерений была лучше, чем 0.1 К (определяется электроникой температурного контроллера). Тепловой дрейф не превышал 0.01 % на К. Для уменьшения теплового потока от держателя и измерительного оборудования к платиновому термометру термометр был подсоединен при помощи манганитовых проводов диаметром 80 мкм, обладающих низкой теплопроводностью.

Сопла обоих низкотемпературных устройств CryoJetHT и Cobra Plus центрировались относительно центра гониометра с помощью специальных юстировочных приспособлений, поставляемых в комплекте с устройствами. Затем калибровочный Pt-термометр Cryotel крепился к гониометрической головке и центрировался, как обычный образец, до расположения точно в центре гониометра. Показания платинового термометра контролировались после каждого шага установки температур. Время, требуемое на температурную релаксацию, определялось по штатному датчику в сопле и в среднем составляло 10 минут.

Охлаждение образца при использовании температурной приставки Cobra Plus происходило со скоростью 12 К в час или 30 К в час.

Точность поддержания температуры в области штатных датчиков на обоих тестируемых криоустройствах CryoJetHT и Cobra Plus за все время калибровки составляла 0.1 К, что полностью соответствует их спецификации. Величины охлаждающего и защитного потоков также находились в пределах нормы. Для проведения измерений использовался специальный режим сканирования, основанный на предварительных экспериментах и обеспечивший минимальное обмерзание образца. Основными требованиями для выполнения этого условия являются ограничение в 40° наклон по оси κ и периодическое вспомогательное вращение образца вокруг оси φ .

Калибровка CryoJetHT

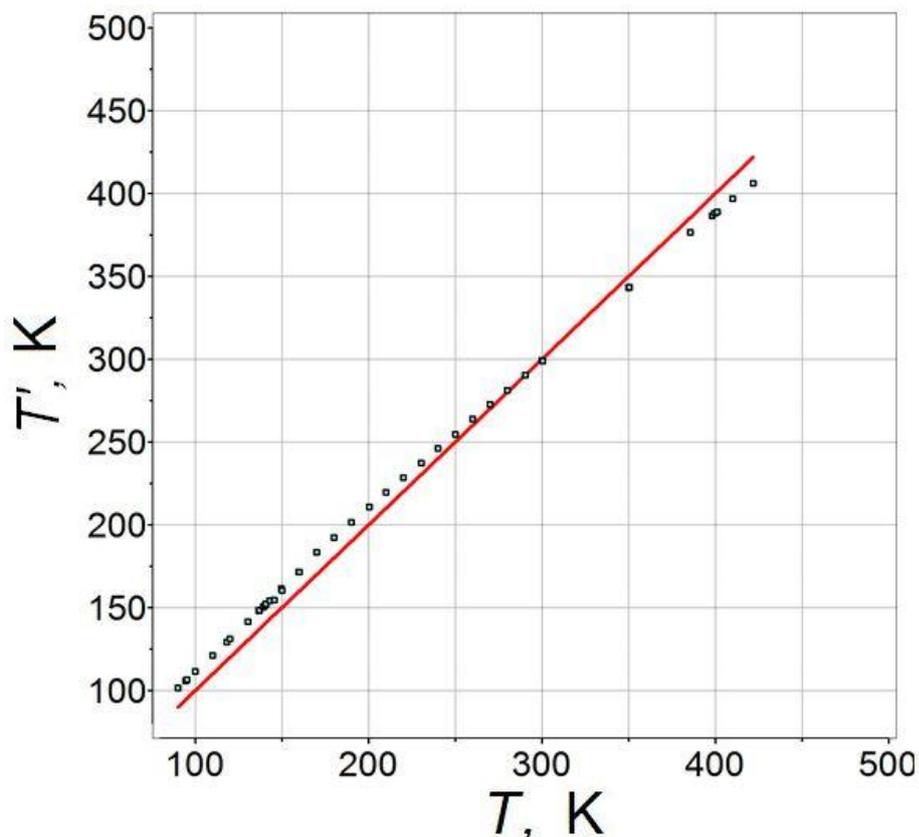


Рисунок 2.1. Зависимость реальной температуры образца T' от температуры T в сопле CryoJetHT, фиксируемой штатным датчиком. Сплошная линия соответствует идеальному случаю $T' = T$, когда показания двух устройств совпадают во всем температурном диапазоне.

На рисунке 2.1 приведена измеренная зависимость фактической температуры в области образца (Pt-термометр Jumo) от температуры, показываемой штатным датчиком в сопле криоустройства CryoJetHT открытого типа. Хорошее совпадение показаний наблюдалось в диапазоне 270 – 300 К. Чем ниже устанавливаемая температура, тем реальная температура на образце выше той, что показывает штатный датчик в сопле. Наоборот, чем выше устанавливаемая температура, тем реальная температура на образце ниже той, что показывает датчик в сопле. При минимально возможной заданной температуре 90 К датчик CryoTel показал 101.5 К, т.е. разница составляет ≈ 11.5 К.

Калибровка Cobra Plus

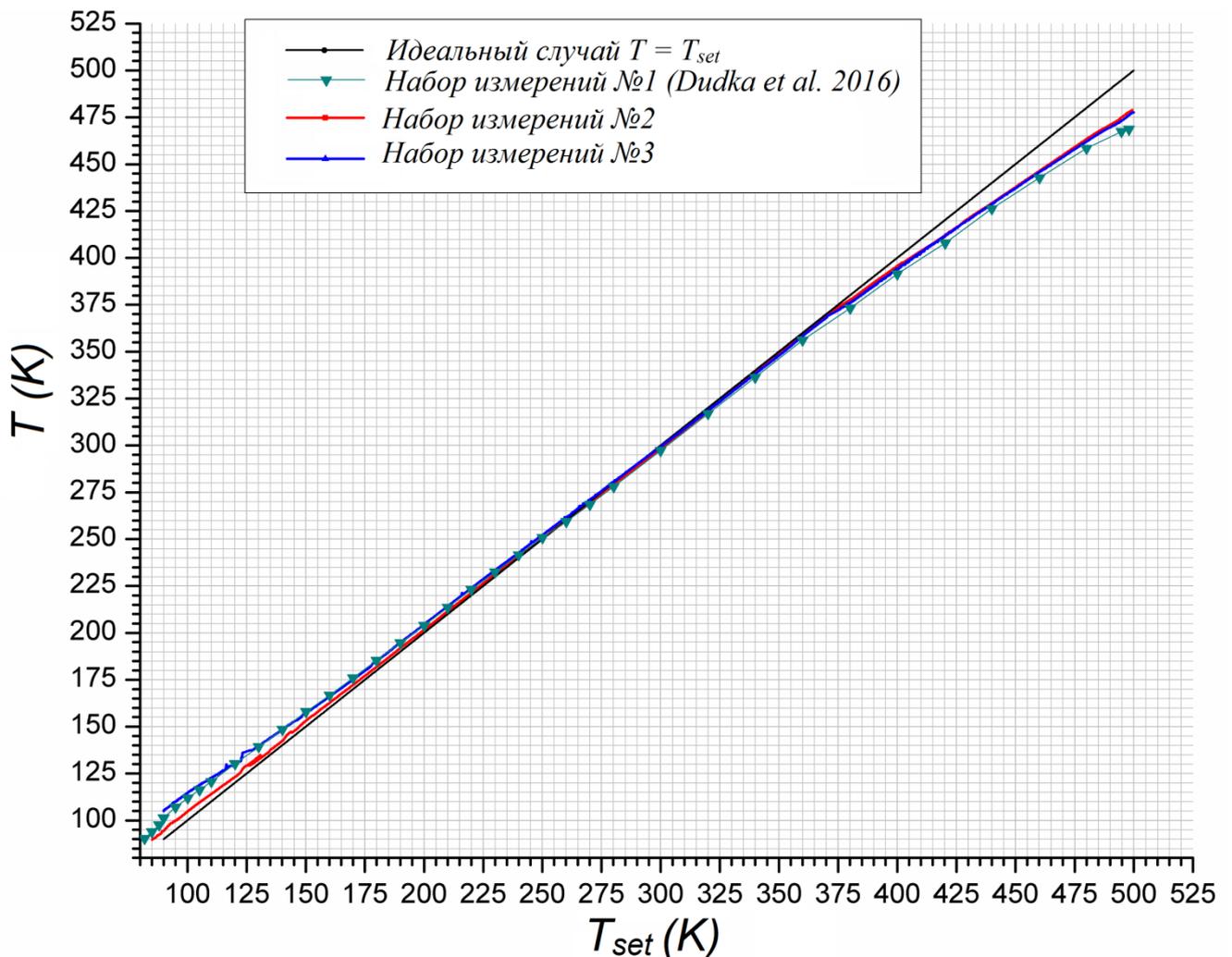


Рисунок 2.2. Зависимость реальной температуры образца T от температуры T_{set} в сопле Cobra Plus, фиксируемой штатным датчиком. Черная линия

соответствует идеальному случаю $T = T_{\text{set}}$, когда показания двух устройств совпадают во всем температурном диапазоне. Цветными линиями показаны калибровочные зависимости, полученные в ходе нескольких процедур измерения.

На рисунке 2.2 приведена измеренная зависимость фактической температуры в области образца (Pt-термометр Jumo) от температуры, показываемой штатным датчиком в сопле криоустройства Cobra Plus. Общий характер зависимости такой же, как и для CryoJetHT. Чем ниже устанавливаемая температура, тем реальная температура на образце выше той, что показывает штатный датчик в сопле и наоборот. Хорошее совпадение показаний наблюдается в диапазоне 230 – 380 К. Минимальная температура, которую удалось получить, составляет 82 К по показаниям штатного датчика в сопле (по спецификации – 80 К), а на образце при этом зарегистрирована температура 90.4 К, т.е. разница составляет 8.4 К, что лучше, чем для CryoJetHT. Максимально возможные температуры, достижимые на Cobra Plus, намного ближе к паспортным значениям, чем это наблюдалось для CryoJetHT. Максимальная температура на датчике в сопле составляет 500 К, при этом на образце регистрируется 469-479 К в зависимости от положения датчика на гониометрической головке.

Таким образом, результаты калибровки показали, что для приставки CryoJetHT наилучшее совпадение температуры на образце и на встроенном датчике достигается в диапазоне 270 – 300 К. При минимально достижимой температуре T_{min} разница температур на датчике и образце может достигать ≈ 12 К, а при максимально возможной температуре T_{max} разница ≈ 16 К. Приставка Cobra Plus показывает хорошее совпадение показаний в области 230 – 380 К. При T_{min} разница составляет ≈ 8 К, а при T_{max} может достигать ≈ 20 К. При правильно подобранных условиях съемки разницу температур можно уменьшить.

2.3. Энергодисперсионный анализ

Метод энергодисперсионного элементного анализа является распространенным аналитическим методом, который позволяет получить качественный и количественный состав исследуемого материала [88].

Химический состав монокристаллов редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Y}$, Ho определялся В. В. Артемовым в лаборатории электронной микроскопии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D Dual Beam, оснащенного микроанализатором EDAX. Количественный анализ химического состава образцов $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ был дополнительно проведен Д. Н. Хмелениным в лаборатории электронной микроскопии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН на просвечивающем электронном микроскопе FEI Osiris с широкоугловым детектором тёмного поля и блоком рентгеновского энергодисперсионного анализа Bruker SuperX. EDX-анализатор (Super-X SDD) позволяет построить карты распределения элементов в образце с разрешением менее 1 нм.

2.4. EXAFS-спектроскопия

Метод EXAFS-спектроскопии (Extended X-ray Absorption Fine Structure) широко используется в настоящее время для исследования структуры ближнего окружения тяжелых атомов [89].

В данной работе метод спектроскопии поглощения EXAFS использовался для получения данных о локальном окружении атомов $R = Y, Bi$ и Fe в структуре $Y_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$. Измерения проводились Я. В. Зубавичусом с использованием синхротронного излучения на станции «Структурное материаловедение» Национального Исследовательского Центра «Курчатовский Институт». Образцы были измельчены в ступке, и полученный порошок помещался на тонкую каптоновую клейкую ленту. Лента складывалась в несколько слоев до достижения скачкообразного изменения энергии края поглощения $\Delta\mu=0.5-10$. Из-за низкой концентрации Bi в материале режим передачи не подходил для получения данных. Таким образом, спектры Bi измерялись в режиме выхода рентгеновской флуоресценции с использованием кремниевого лавинного диода FMB Oxford (UK). Экспериментальные спектры обрабатывались с использованием программ Athena и Artemis из пакета IFEFFIT [90]. Нелинейная подгонка кривой была выполнена на основе *ab initio* теоретического расчета с использованием кода FEFF8 [91].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТОВ $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$, $R = Gd, Y, Ho$

3.1. Строение $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$

3.1.1. Определение элементного состава

Первым для исследований редкоземельных ферроборатов был выбран монокристалл $GdFe_3(BO_3)_4$, структура и физические свойства которого наиболее широко изучались в последние годы.

Химический состав монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ был уточнен методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D Dual Beam, оснащенного микроанализатором EDAX при ускоряющем напряжении 5, 15 и 30 кВ (рисунок 3.1).

При значении ускоряющего напряжения 30 кВ на спектрах были выявлены отчетливые пики интенсивности, отвечающие примесным атомам Bi (рисунок 3.1 (в)). Вхождение атомов висмута в структуру удалось зафиксировать и при значении ускоряющего напряжения 15 кВ (рисунок 3.1 (б)). Установленное присутствие висмута в кристаллах обусловлено использованием в процессе их роста тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$. Других примесных атомов в структуре соединения не обнаружено.

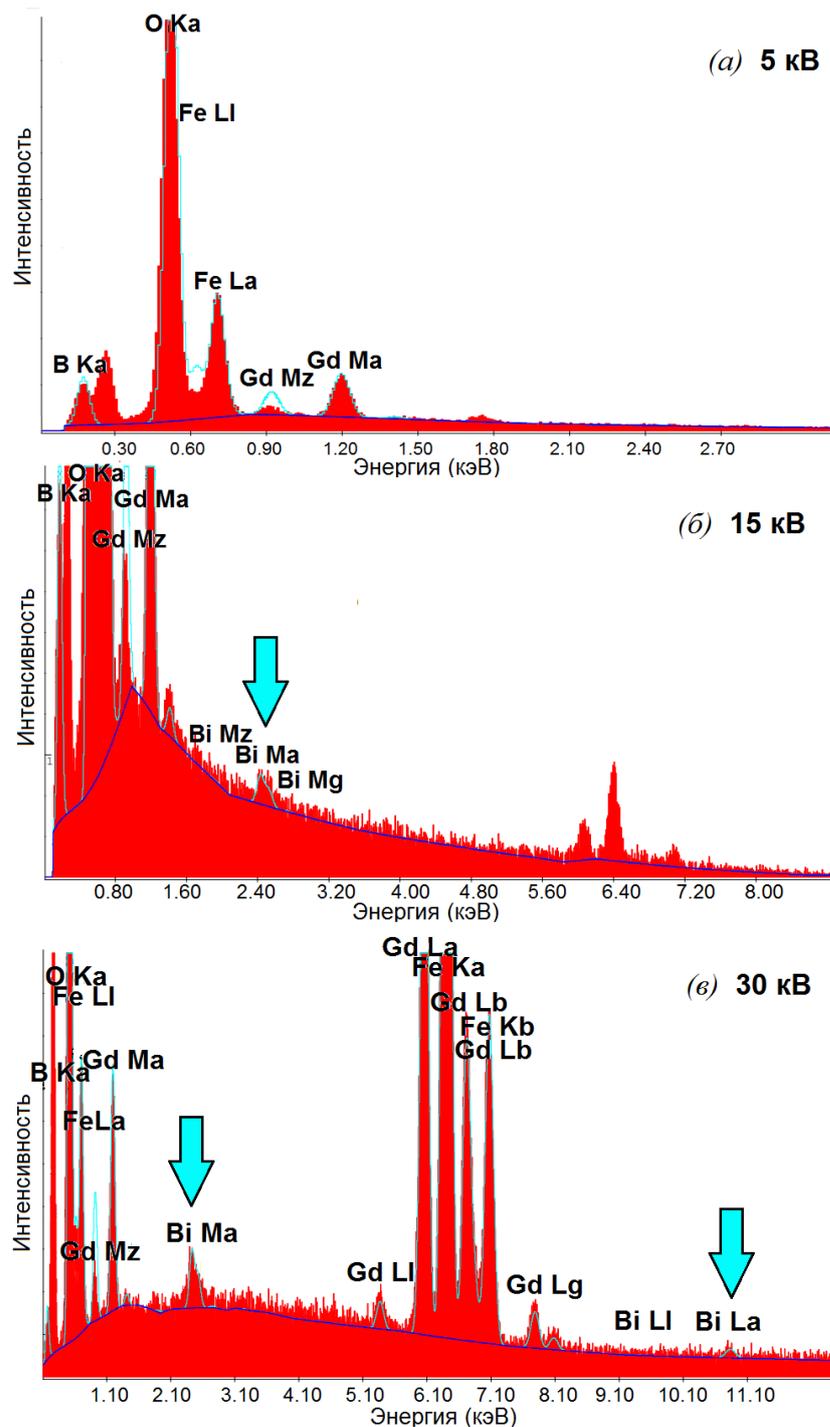


Рисунок 3.1. EDX-спектры $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при значении ускоряющего напряжения (а) 5 кВ, (б) 15 кВ, (в) 30 кВ в режиме низкого вакуума. На (б) и (в) стрелками показаны линии атомов Bi. Неподписанные пики являются дополнительными линиями атомов Gd и Fe.

3.1.2. Температурное сканирование параметров решетки 30 – 295 К

Измерения параметров элементарной ячейки монокристаллов $Gd_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ проводились в интервале температур 30 – 295 К на четырехкружном рентгеновском дифрактометре HUBER-5042, оборудованном криостатом DISPLEX DE-202. Время релаксации температуры в каждой точке измерения составляло 10 мин. Параметры элементарной ячейки были измерены при комнатной температуре и затем с шагом 5-10 градусов в интервале температур 220 – 30 К. Структурные параметры определялись по 32 дифракционным отражениям в угловом диапазоне $19 < \theta < 22^\circ$. Измерялись 4 осевых рефлекса (при $2\theta = 45^\circ$) и 12 рефлексов (при $2\theta = 38^\circ$) в отрицательной и положительной областях. Параметры элементарной ячейки монокристаллов $GdFe_3(BO_3)_4$ в интервале температур 30 – 295 К показаны на рисунке 3.2.

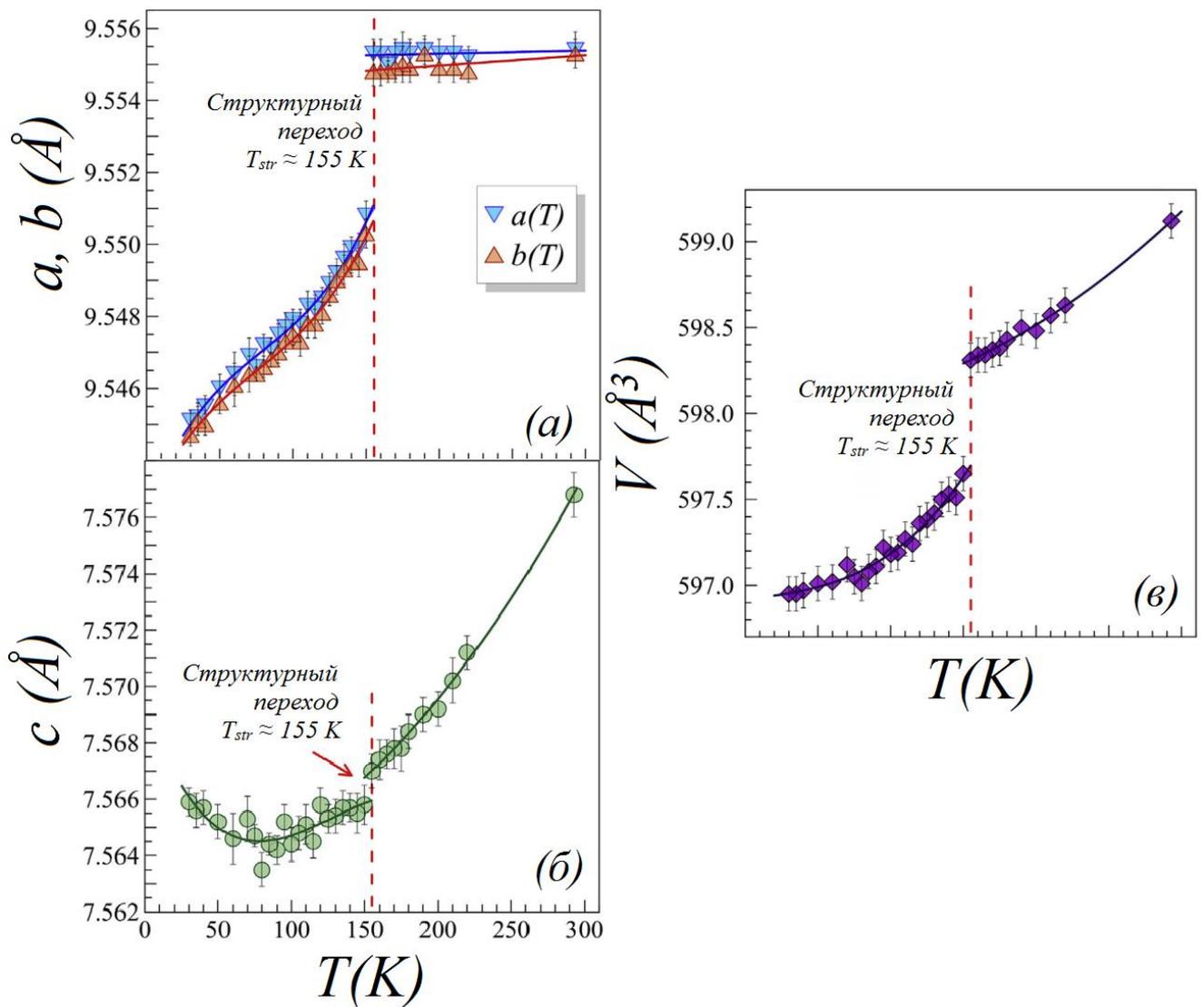


Рисунок 3.2. Зависимости параметров (а) a и b , (б) c и (в) объема V элементарной ячейки кристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ от температуры. Красными линиями показана температура структурного фазового перехода 155 К.

Установлено, что с понижением температуры параметры элементарной ячейки a и b сохраняют свои значения вплоть до температуры структурного перехода $T_{\text{str}} \approx 155$ К, а затем резко уменьшаются. Параметр c ведет себя иначе. В интервале 295–160 К он плавно уменьшается от 7.577(5) Å до 7.567(4) Å, а затем претерпевает небольшое резкое падение при 155 К. При дальнейшем снижении температуры $T < 155$ К все три параметра a , b и c плавно уменьшаются, однако в точке 80 К поведение параметра c меняется. Он начинает расти, и при 30 К его величина возвращается к значению, характерному для точки T_{str} . Поведение

объема элементарной ячейки $V(T)$ также указывает на структурный фазовый переход первого рода при $T_{\text{str}} \approx 155$ К. При дальнейшем охлаждении до 30 К объём ячейки монотонно уменьшается.

Таким образом, при снижении температуры от комнатной до $T_{\text{str}} \approx 155$ К кристалл $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ сокращается только по оси c , тогда как оси a и b остаются неизменными. Резкое уменьшение объема в точке T_{str} главным образом связано с сокращением осей a и b , тогда как ось c в этой точке уменьшается незначительно. В интервале 155–80 К объем кристалла равномерно уменьшается по всем трем осям. При дальнейшем охлаждении от 80 до 30 К объем уменьшается только за счет сокращения параметров a и b , тогда как параметр c , наоборот, растет.

Зависимость параметров a, b элементарной ячейки в $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ была измерена также в температурном диапазоне 90–293 К с шагом 30 К на дифрактометре CAD-4F Enraf-Nonius, оборудованном низкотемпературной приставкой CryoJetHT (Oxford Instruments). Охладитель CryoJetHT был установлен на дифрактометр CAD-4F Enraf-Nonius с точечным детектором, чтобы использовать идентичную со случаем дифрактометра Huber процедуру центрирования рефлексов для получения матрицы параметров и ориентации.

Полученная зависимость $a, b (T)$ использовалась для проверки результатов калибровки устройства охлаждения открытым потоком азота CryoJetHT (Oxford Instruments), описанных в параграфе 2.2, и для подтверждения значения температуры фазового перехода в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Характер зависимости $a, b (T)$, установленный с использованием дифрактометров CAD-4F Enraf-Nonius (рисунок 3.3 (б)) и Huber (рисунок 3.3 (а)) совпадает. Наблюдалось незначительное систематическое различие параметров ячейки, измеренных на разных дифрактометрах. Однако это различие не влияет на точность определения температуры фазового перехода. На дифрактометре CAD-4F Enraf-Nonius с криоустройством CryoJetHT структурный фазовый переход был зафиксирован ниже 150 К (рисунок 3.3 (б)), что, с учетом температурной

калибровочной зависимости CryoJetHT, соответствует 155 К на «эталонном» дифрактометре Huber.

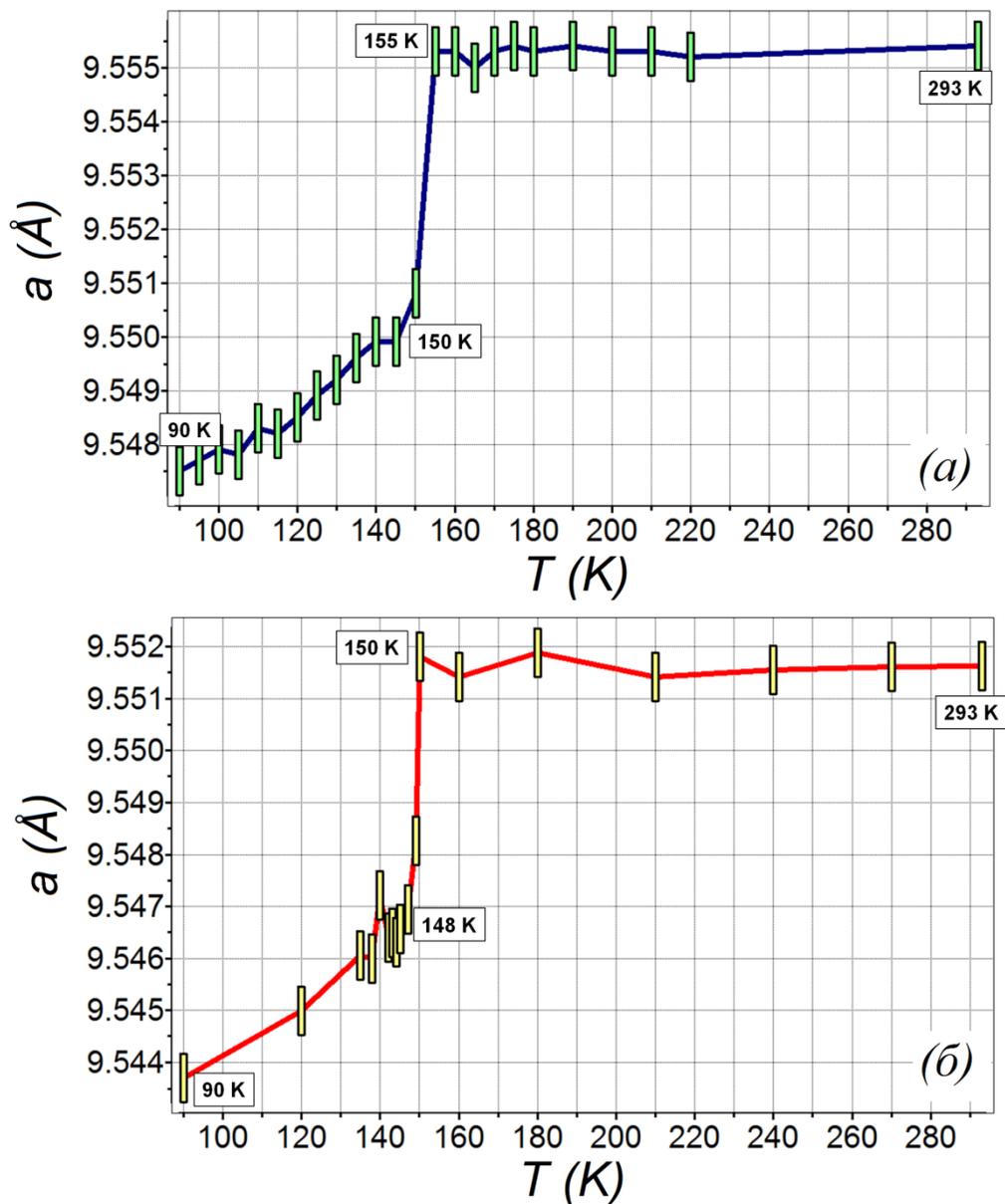


Рисунок 3.3. Температурная зависимость параметра a элементарной ячейки монокристалла $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученная на дифрактометре Huber с криостатом замкнутого цикла (а) и CAD-4F Enraf-Nonius с температурной приставкой CryoJet HT.

3.1.3. Определение атомной структуры $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при 293 К и 90 К

Полные наборы рентгенодифракционных данных получены для $Gd_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ на рентгеновском дифрактометре CCD Xcalibur S3 при температурах 293 и 90 К (показания температурного датчика CryoJetHT). При 90 К были измерены два набора интенсивностей отражений при разной ориентации образца при высоком разрешении межплоскостного расстояния. Повторение съемки позволило провести калибровку дифрактометра и более точно учесть поглощение образцом рентгеновского излучения [87]. В результате для низкотемпературного эксперимента было существенно увеличено число независимых рефлексов, участвующих в уточнении структуры.

Для уточнения структурной модели по наборам данных Xcalibur S3 использовались параметры элементарной ячейки, полученные в ходе измерения «эталонной» температурной зависимости на дифрактометре Huber: $a = 9.5554(1)$, $c = 7.5768(1)$ Å при $T = 293$ К и $a = 9.5473(1)$ Å, $c = 7.5642(1)$ Å при $T = 90$ К. Анализ погасаний выявил пространственную группу $R32$ при 293 К и $P3_121$ при 90 К. Смена группы симметрии, впервые выявленная в [31], обусловлена структурным фазовым переходом первого рода, который наблюдается при $T \approx 155$ К.

Структуры уточнены с помощью программы Jana2006 [86] и ASTRA [87] методом наименьших квадратов. Уточнены параметры экстинкции и Флэка. При учете эффекта экстинкции для каждого из экспериментов подобрана наилучшая модель Беккера–Коппенса [92] – разориентация блоков мозаики (тип 1, распределение Лоренца).

В качестве исходной модели для уточнения структуры гадолиниевого ферробората при $T = 293$ и 90 К были взяты атомные координаты в структуре монокристалла $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенного на основе $K_2Mo_3O_{10}$ -флюса [31]. В результате уточнения выявлена избыточная заселенность позиций Gd при обеих температурах. Так как ионные радиусы гадолиния и висмута близки ($r(Gd^{3+}) = 0.938$ Å, $r(Bi^{3+}) = 1.03$ Å) и больше радиуса железа $r(Fe^{3+}) = 0.645$ Å [78], сделано

предположение о том, что найденные в ходе анализа элементного состава атомы висмута находятся в позициях атомов гадолиния. Уточненная формула соединения по результатам рентгеноструктурного анализа $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Изученный кристалл является мероздрическим двойником. Соотношение компонент двойника в пределах погрешности совпадает для $T = 293$ и 90 К и характеризуется параметром Флэка $0.583(3)$. Заключительные значения R -факторов составили 0.95 и 0.94 % для структур при $T = 293$ и 90 К соответственно.

С использованием полученных структурных данных проанализированы характерные межатомные расстояния и параметры атомного смещения в $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Основные кристаллографические параметры, данные экспериментов и результаты уточнения структуры изученных монокристаллов приведены в приложении (таблица П1). Относительные координаты атомов в элементарных ячейках даны в таблицах П6 и П7. Основные межатомные расстояния содержатся в таблицах П12–П14. CIF-файлы, содержащие структурную информацию, депонированы в Банк данных неорганических структур ICSD (№ 431111, 431112). Результаты анализа структуры представлены в следующей главе.

3.1.4. Заключение к подглаве

- Проанализирован элементный состав монокристаллов $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. В составе соединения обнаружены примесные атомы Bi, частично замещающие атомы Gd в соотношении $x \approx 5\%$.
- Установлена зависимость параметров элементарной ячейки $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ от температуры в диапазоне 30 – 293 К.
- Уточнена температура структурного фазового перехода $T_{\text{str}} \approx 155$ К.
- Атомная структура монокристаллов $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ определена при 293 К и 90 К. Получены значения характерных межатомных расстояний в структуре и параметров атомного смещения.
- В кристалле $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружено мероздрическое двойникование с соотношением компонент, характеризующимся параметром Флэка 0.583(3).

3.2. Структура $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$

3.2.1. Определение элементного состава

Химический состав монокристалла $YFe_3(BO_3)_4$ был уточнен методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D Dual Beam, оснащенного микроанализатором EDAX при ускоряющем напряжении 30 кВ, поскольку ранее при этом значении ускоряющего напряжения в гадолиниевом кристалле были обнаружены примесные атомы. На спектрах $YFe_3(BO_3)_4$ также были обнаружены линии атомов Bi (рисунок. 3.4), присутствие которых обусловлено особенностями процесса синтеза кристаллов. Других примесных атомов в структуре соединения не обнаружено.

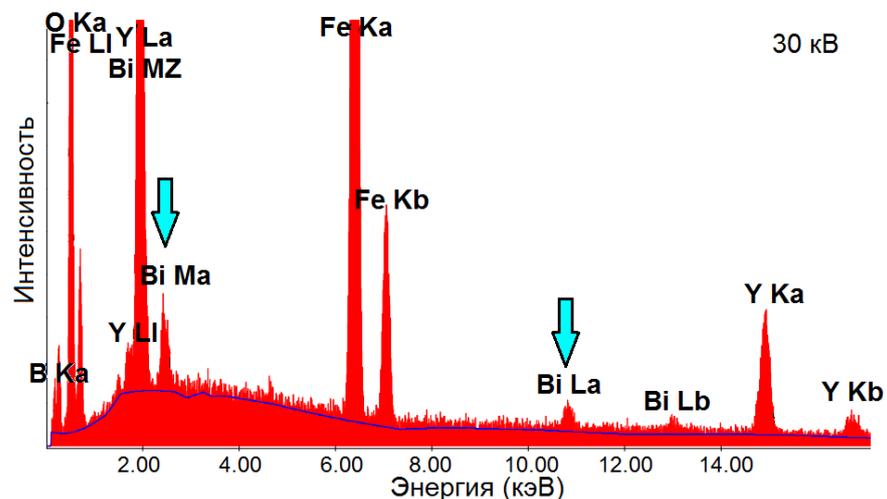


Рисунок 3.4. EDX-спектр $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ при значении ускоряющего напряжения 30 кВ в режиме низкого вакуума. Стрелками показаны линии атомов Bi.

3.2.2. Температурное сканирование параметров решетки 30 – 500 К

Параметры элементарной ячейки монокристаллов $Y_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ были измерены в температурном диапазоне 30 – 500 К с использованием нескольких экспериментальных установок. Измерения в диапазоне 30 – 220 К проводились с шагом 5-10 К на четырехкружном рентгеновском дифрактометре HUBER-5042. Измерения в диапазоне 110–500 К с шагом 10-20 К проводились на дифрактометре PILATUS@SNBL. Также для анализа температурной зависимости параметров элементарной ячейки использовались параметры, полученные в диапазоне 295 – 500 К из полных наборов данных на рентгеновском дифрактометре CCD Xcalibur S3 (Rigaku Oxford Diffraction), оснащенный низкотемпературной приставкой Cobra Plus (Oxford Cryosystems).

В процессе исследования выявлено систематическое различие температурных кривых, измеренных на разных экспериментальных установках. Температурные кривые, полученные с использованием дифрактометров PILATUS@SNBL и Xcalibur S3 были приведены к значениям температуры на кривой, полученной с использованием «эталонного» дифрактометра HUBER-5042 (рисунок 3.5).

Установлено, что параметры элементарной ячейки a , b монотонно возрастают в температурном диапазоне 30 – 360 К. Резкое увеличение параметров a , b наблюдается в диапазоне 360 – 380 К. Рост параметров a , b практически прекращается в диапазоне 400–500 К. По результатам измерений было сделано заключение, что кристалл претерпевает структурный фазовый переход в интервале 360 – 380 К, который носит размытый характер.

Параметр элементарной ячейки c при повышении температуры от 30 К уменьшается на ≈ 0.002 Å и достигает своего минимума при 90 К. При дальнейшем повышении температуры вплоть до 500 К происходит практически линейный рост параметра c и не наблюдается явных особенностей даже в области структурного фазового перехода (область резкого роста параметров a , b). Объем

элементарной ячейки в $Y_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ монотонно растет с увеличением температуры. В области структурного фазового перехода 360 – 380 К наблюдается более крутой рост.

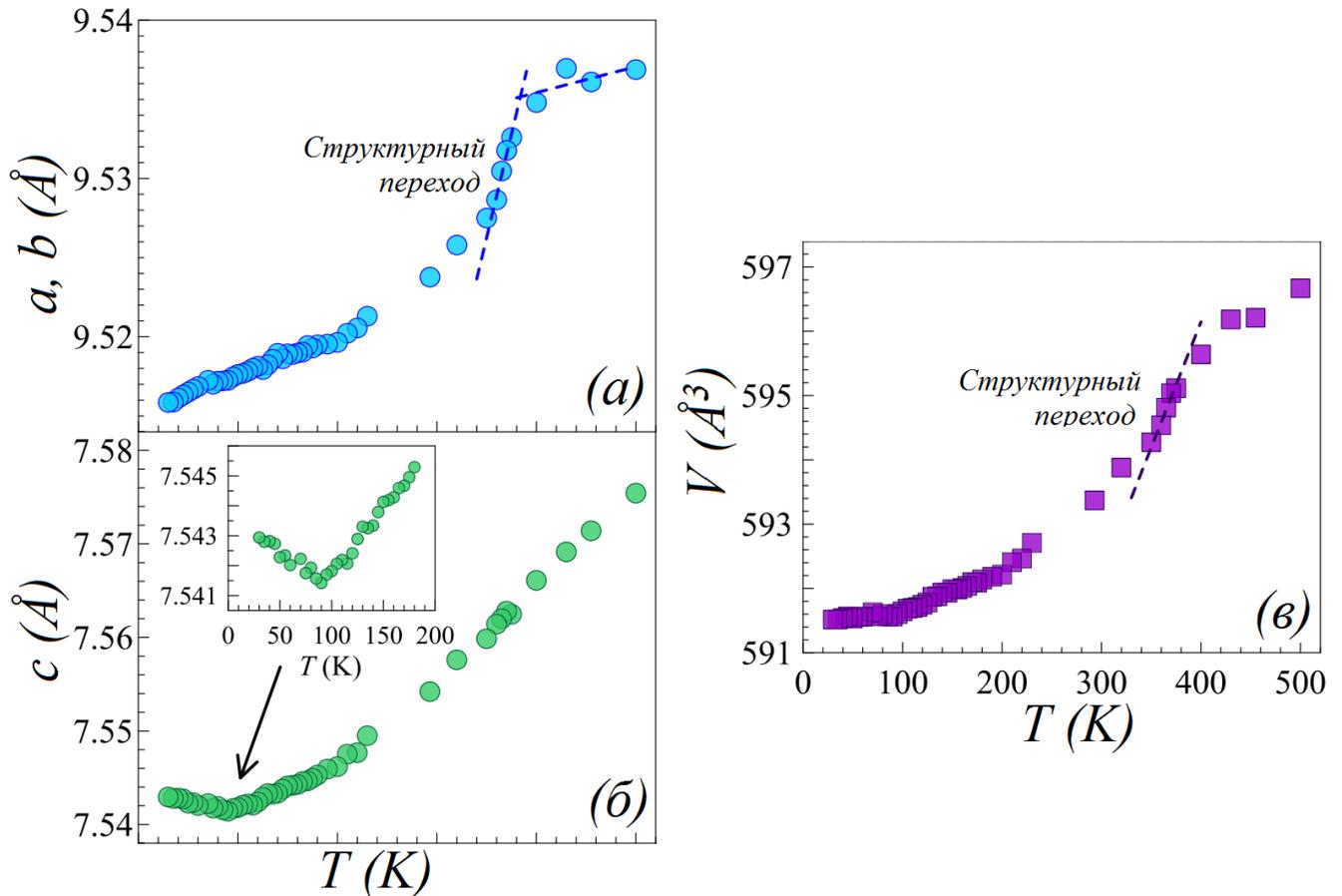


Рисунок 3.5. Зависимости параметров a , b (а), c (б) и объёма V (в) элементарной ячейки кристалла $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ от температуры. Пунктирной линией обозначена область фазового перехода.

3.2.3. Температурный анализ систематических погасаний

Размытость структурного фазового перехода в $Y_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ не позволила однозначно определить температуру перехода. Для уточнения ее значения был применен подход, основанный на анализе систематических

погасаний пространственной группы $R32$ (рефлексов, запрещенных симметрией в данной группе).

Значения T_{str} , полученные для иттриевого ферробората в других исследованиях, противоречивы: 350 К [34], 401 К [56] и 445 К [54]. С учетом этих значений T_{str} были получены полные массивы рентгеновских дифракционных данных при 90 К, 295 К, 380 К и 500 К (синхротронное излучение, дифрактометр PILATUS@SNBL). Анализ систематических погасаний выявил пространственную группу $R32$ при 500 К и 380 К и пространственную группу $P3_121$ при 295 К и 90 К, что подтверждает существование в иттриевом ферроборате структурного фазового перехода в температурном диапазоне 295 – 380 К.

Для уточнения температуры фазового перехода и анализа структурных изменений при изменении температуры были получены полные массивы рентгенодифракционных данных при 90, 295, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 430 и 500 К на лабораторном дифрактометре CCD Xcalibur S3 с приставкой Cobra Plus. Все массивы данных уточнены в пространственной группе $R32$. Получены списки индексов Миллера и интенсивностей систематических погасаний пространственной группы $R32$ (в гексагональной установке).

В температурном диапазоне 500 – 380 К такие отражения отсутствуют, что свидетельствует о принадлежности структуры пространственной группе $R32$. Вопреки законам погасания, интенсивность таких рефлексов становится отличной от нуля ниже 380 К, и число присутствующих в дифракционной картине систематических погасаний пространственной группы $R32$ резко увеличивается от 76 при 375 К до 1600 при 350 К, что свидетельствует о переходе в низкотемпературную пространственную группу $P3_121$. Число таких рефлексов продолжает увеличиваться вплоть до 15822 при 90 К (рисунок 3.6 (a)).

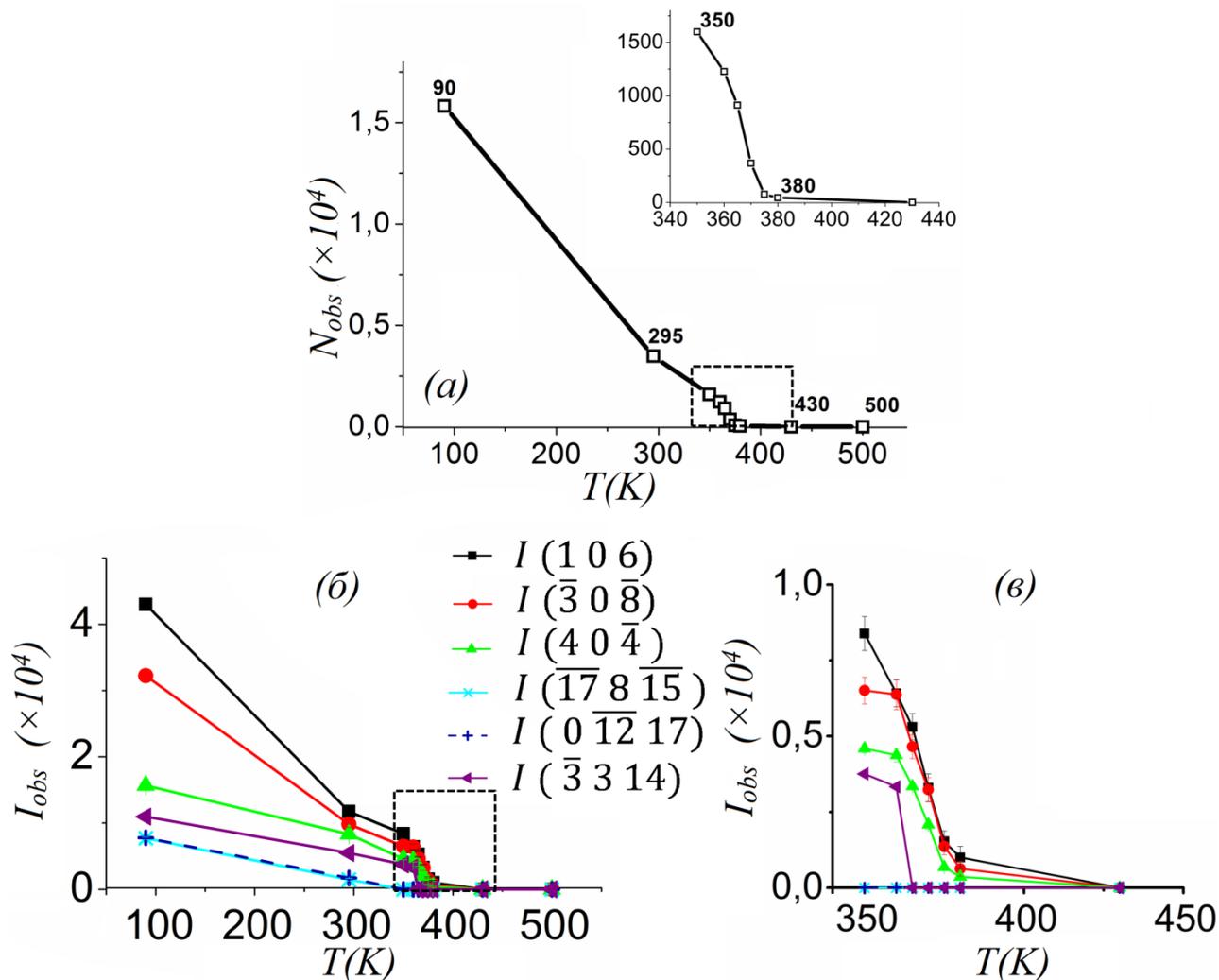


Рисунок 3.6. Зависимость от температуры числа (а) и интенсивности (б) рефлексов, запрещенных по симметрии в пространственной группе $R32$ при температуре 90 – 500 К. На вставке (а) показана температурная зависимость запрещенных рефлексов в области структурного перехода (выделена пунктиром). (б) Температурная зависимость интенсивности запрещенных в пространственной группе $R32$ рефлексов в области структурного фазового перехода, выделенной на (б) пунктиром.

Для анализа интенсивности запрещенных в пространственной группе $R32$ рефлексов в зависимости от температуры из набора систематических погасаний были выбраны контрольные отражения с индексами hkl 1 0 6 и $\bar{3}$ 0 $\bar{8}$, обладающие наибольшей интенсивностью при 90 К ($P3_121$). Также отслеживалось поведение

рефлексов с меньшей интенсивностью (рисунок 3.6 (б, в)). Было установлено, что при повышении температуры от 90 К интенсивность контрольных рефлексов монотонно уменьшается до 350 К, после чего резко уменьшается в диапазоне 350 – 380 К. Интенсивность слабых рефлексов $\overline{17} 8 \overline{15}$ и $0 \overline{12} 17$ обращается в ноль уже при 350 К при повышении температуры. Рисунок 3.6 (б, в) демонстрирует, что рефлексы с различными индексами погасают при разных значениях температуры. Таким образом, программы, оценивающие симметрию на основе систематических погасаний, не могут в автоматическом режиме определить T_{str} , поскольку решение о выборе пространственной группы зависит от выбранных авторами пороговых значений и критериев. На основании анализа числа и интенсивности систематических погасаний был сделан вывод, что кристалл претерпевает структурный фазовый переход в диапазоне 350 – 380 К. Число и интенсивность таких рефлексов становятся значимыми ниже 370 К. Исходя из этого, можно считать $T_{str} \approx 370$ К (≈ 368 К с учетом калибровки низкотемпературной приставки Cobra Plus).

3.2.4. Определение атомной структуры $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ при 90 – 500 К

Кристаллическая структура $Y_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ была проанализирована с использованием массивов данных, полученных при 90 К, 295 К, 380 К и 500 К на дифрактометре PILATUS@SNBL и при 90, 295, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 430 и 500 К на монокристалльном дифрактометре CCD Xcalibur S3. Отобранный для рентгеноструктурных измерений образец диаметром $d = 0.18$ мм использовался во всех экспериментах на дифрактометрах PILATUS@SNBL и CCD Xcalibur S3. Согласно полученным в параграфе 3.2.3 данным о фазовом переходе, структура была уточнена в пространственной группе $R32$ при 375–500 К и в пространственной группе $P3_121$ при 90–370 К.

Поиск элементарной ячейки на дифрактометре PILATUS@SNBL завершился выбором тригональной ячейки с параметрами $a = 9.5131 (1) \text{ \AA}$, $c = 7.5396 \text{ \AA}$ при $T = 90 \text{ K}$, $a = 9.5217 (1) \text{ \AA}$, $c = 7.5547 \text{ \AA}$ при $T = 295 \text{ K}$, $a = 9.5282 (1) \text{ \AA}$, $c = 7.5609 \text{ \AA}$ при $T = 380 \text{ K}$ и $a = 9.5254 (1) \text{ \AA}$, $c = 7.5674 \text{ \AA}$ при $T = 500 \text{ K}$ (таблица П2). Параметры элементарной ячейки уменьшаются с понижением температуры. По данным, полученным на дифрактометре CCD Xcalibur S3, параметры элементарной ячейки уменьшаются от $a = 9.5394 (1) \text{ \AA}$, $c = 7.5765 (1) \text{ \AA}$ при $T = 500 \text{ K}$ до $a = 9.5161 (1) \text{ \AA}$, $c = 7.5441 (1) \text{ \AA}$ при $T = 90 \text{ K}$ (таблица П3).

В качестве исходной модели для уточнения структуры гольмиевого ферробората при температурах ниже и выше T_{str} использовались атомные координаты в структуре монокристалла $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в пространственной группе $P3_121$ (90 K) и $R32$ (293 K).

Структуры были уточнены в программе Jana2006 методом наименьших квадратов. Уточнены параметры экстинкции и Флэка. При учете эффекта экстинкции по Беккеру–Коппенсу [92] для каждого из экспериментов подобрана наилучшая модель – разориентация блоков мозаики (тип 1, распределение Лоренца).

Было уточнено значение заселенности атомной позиции Y. Обнаружено, что заселенность Y превышает 1. Заселенность атомов Fe при уточнении оставалась на прежнем уровне или несущественно уменьшалась. Атомы Bi, обнаруженные в составе монокристаллов, имеют большую рассеивающую способность, а их радиус близок к радиусу Y, в то время как радиус $r(\text{Fe}^{3+}) = 0.645 \text{ \AA}$ меньше, чем радиус Y и Bi. Таким образом, было установлено, что атомы Bi частично замещают атомы Y в позиции $3a$, аналогично замещению атомов гадолиния атомами висмута в $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Параметр заселенности атомов Bi, усредненный по всем наборам данных, составил 0.054(2). Уточненная формула соединения $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Изученный кристалл является мероэдрическим (рацемическим) двойником с параметром Флэка 0.507(3), что говорит о присутствии в структуре двух энантиоморфных модификаций в равном соотношении как выше, так и ниже T_{str} .

Заключительные значения факторов уточнения составили 1.0 – 2.2 %.

Для всех атомов в структуре $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ с использованием программы ASTRA [86] были получены значения степени эллиптичности (относительного удлинения осей) ϵ параметров атомных смещений – стандартные отклонения главных осей эллипсоида от радиуса эквивалентной по объему сферы в зависимости от температуры [93].

Основные кристаллографические параметры, данные экспериментов и результаты уточнения структуры с использованием дифрактометров PILATUS@SNBL и Xcalibur S3 приведены в приложении (таблица П2 и П3). Относительные координаты атомов в элементарных ячейках даны в таблицах П8 и П9. Основные межатомные расстояния содержатся в таблицах П15–П17. CIF-файлы, содержащие структурную информацию, депонированы в Банк данных неорганических структур ICSD (№ 433864–433873 для данных Xcalibur и № 433874–433877 для данных PILATUS@SNBL) и Кембриджскую структурную базу данных CSD (CCDC № 1824825–1824838). Результаты анализа структуры представлены в следующей главе.

3.2.5. Анализ локального окружения атомов в структуре $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ методом EXAFS

Для получения дополнительной информации о локальном окружении катионов в структуре $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ использовался метод спектроскопии EXAFS. При комнатной температуре были получены экспериментальные спектры Fe на крае поглощения K-, Y на крае поглощения K- и Bi на крае поглощения L_3 .

Спектры на крае K- измерялись в режиме пропускания в ионизационных камерах со смесью N_2 /аргона, что обеспечивало пропускание 20% и 80% для I_0 и I_t , соответственно. Из-за низкой концентрации висмута в материале режим пропускания не подходил для получения качественных данных о локальном

окружении Bi. Поэтому для Bi спектры были получены на L_3 -крае поглощения в режиме выхода флюоресценции с использованием кремниевого лавинного диода FMB Oxford (UK). Экспериментальные спектры были обработаны с использованием процедур Athena и Artemis из комплекса IFEFFIT package [90]. Нелинейная аппроксимация кривых была выполнена на основе *ab initio* вычислений фаз и амплитуд функций обратного рассеяния фотоэлектронов с использованием кода FEFF8 [91]. Нормированные кривые EXAFS для подгонки были взвешены K^3 -функцией. Коэффициент уменьшения амплитуды внешних потерь S_0^2 был зафиксирован на уровне 0.75. Варьированию подлежали только межатомные расстояния и фактор Дебая-Валлера. Координационные числа оставались фиксированными на номинальных значениях, полученных из кристаллографических данных. Экспериментальные значения и наилучшая теоретическая подгонка EXAFS преобразования Фурье показаны на рисунках 3.7 – 3.9, а параметры локальной структуры, полученные из подгонки EXAFS и некоторые параметры уточнения приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Параметры локального окружения атомов Bi, Fe и Y атомов в $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ по отношению к нелинейно-аппроксимированной кривой EXAFS спектров: координационное число (N), межатомные расстояния (R) и факторы Дебая-Валлера (σ^2)

Край поглощения	$\Delta k, \text{Å}^{-1}$	$\Delta R, \text{Å}$	Обменный путь	N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$\Delta E, \text{eV}$	R_f
Bi L_3	2.0-12.3	1.6-3.7	Bi-O1	6	2.46	0.00344	8.3	0.067
			Bi-O2	2	2.62	0.00344		
			Bi...B	6	3.21	0.01251		
			Bi...Fe	6	3.83	0.00752		
Fe K	2.0-14.0	1.15-3.3	Fe-O	6	2.01	0.00488	1.8	0.005
			Fe...B	6	3.07	0.00267		
			Fe...Fe	2	3.19	0.00379		
Y K	2.0-14.3	1.6-3.7	Y-O1	6	2.34	0.00579	2.7	0.011
			Y-O2	2	2.90	0.00579		

Y...B	6	3.08	0.01478
Y...Fe	6	3.79	0.01040

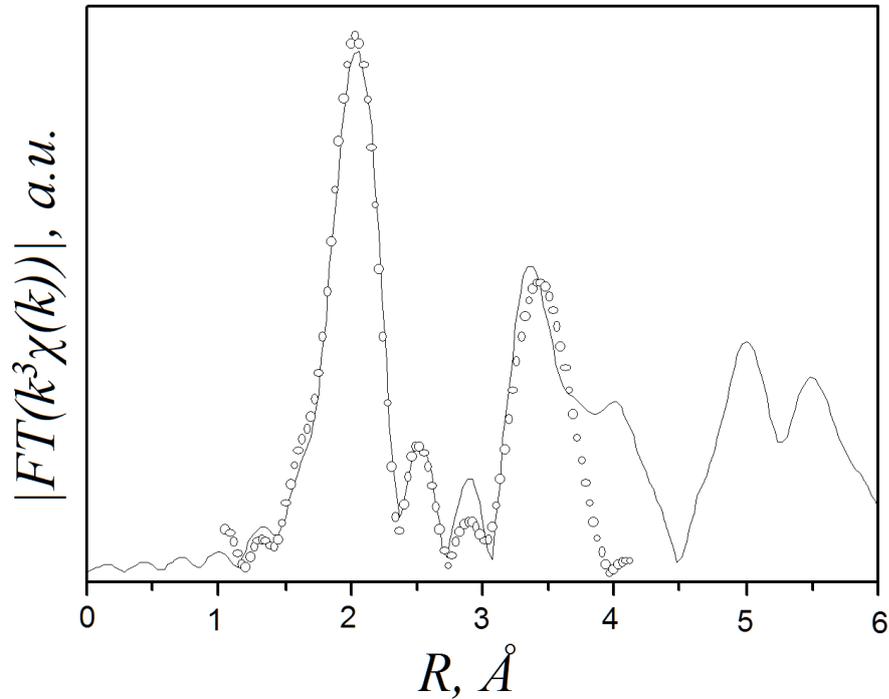


Рисунок. 3.7. Фурье-трансформанты V_i на L_3 -крае EXAFS-спектра: экспериментальная кривая (сплошная линия) и наилучшая теоретическая подгонка (кружки). Параметры локального окружения соответствуют структурной модели, представленной в таблице 3.1.

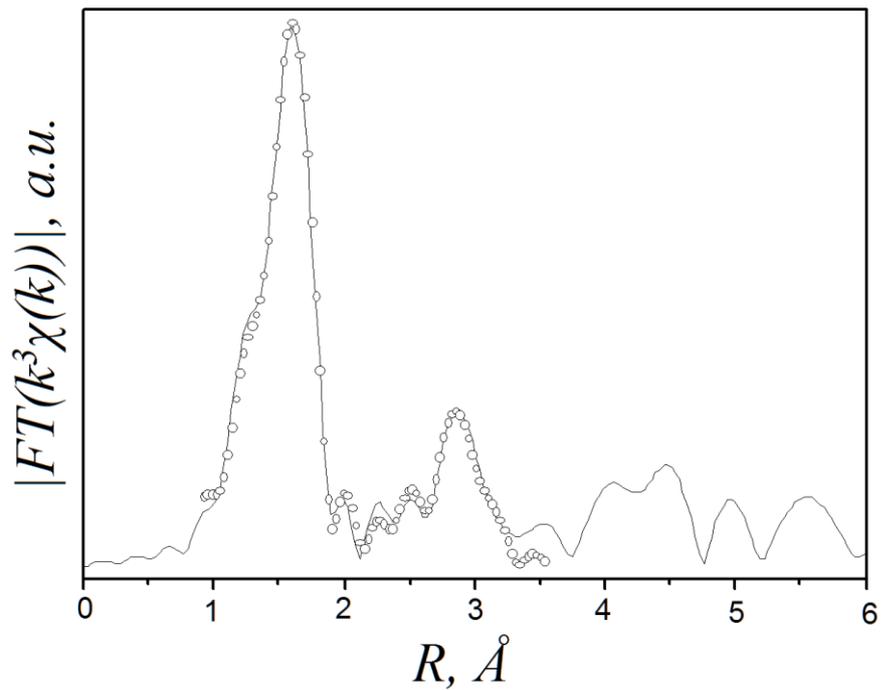


Рисунок 3.8. Фурье-трансформанты Fe на К-крае EXAFS-спектра: экспериментальная кривая (сплошная линия) и наилучшая теоретическая подгонка (кружки). Параметры локального окружения соответствуют структурной модели, представленной в таблице 3.1.

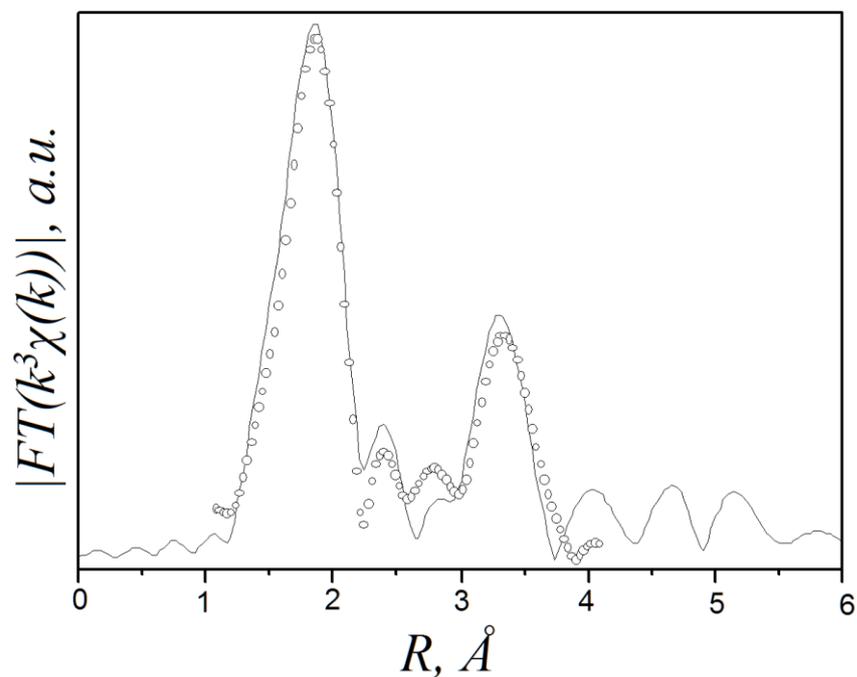


Рисунок. 3.9. Фурье-трансформанты Y на К-крае EXAFS-спектра: экспериментальная кривая (сплошная линия) и наилучшая теоретическая подгонка (кружки). Параметры локального окружения соответствуют структурной модели, представленной в таблице 3.1.

3.2.6. Расчет характеристических температур Дебая и Эйнштейна

На основе установленных в работе многотемпературных экспериментальных зависимостей параметров атомного смещения катионов в монокристаллах $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ в ходе разработки процедуры расчета характеристических температур тепловых колебаний для отдельных атомов [94] построены теоретические кривые в расширенном приближении Дебая и Эйнштейна и определены температуры Дебая и Эйнштейна.

Для построения использовались наборы данных, полученные на дифрактометре CCD Xcalibur S3. Модельные кривые строились отдельно для наборов данных в пространственной группе $P3_121$ (90 К, 295 К, 350 К, 360 К, 365 К, 370 К) и пространственной группе $R32$ (375 К, 380 К, 430 К, 500 К). При расчетах использовалась статическая компонента атомных смещений $\langle u^2 \rangle_{shift}$. Для улучшения качества подгонки при уточнении использовались температурные поправки, полученные при калибровке низкотемпературной приставки Cobra Plus, которая описана в параграфе 2.2. Итоговые расчетные кривые в модели Дебая показаны на рисунке 3.10, расчетные кривые в модели Дебая на рисунке 3.11 а вычисленные значения температур Дебая и Эйнштейна и статические компоненты параметров атомного смещения приведены в таблице 3.2. Значение факторов сходимости для всех катионов в высокотемпературной модели (пространственная группа $R32$) составило $R = 0.46 - 1.02 \%$. В низкотемпературной модели (пространственная группа $P3_121$) для атомов Y, Fe1, Fe2 и B1 значение фактора сходимости составило $R = 0.46-1.81 \%$, а для атомов B2 и B3 наблюдалась плохая сходимость модели ($R = 8.45-15.50 \%$).

Таблица 3.2. Температура Эйнштейна и Дебая, статический сдвиг $\langle u^2 \rangle_{shift}$ и величина нулевых колебаний $\langle u^2 \rangle_{zero}$ для атомов в структуре $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$, вычисленные на основе параметров атомных смещений

$P3_121$	$R32$
----------	-------

	T_E, K	T_D, K	$\langle u^2 \rangle_{shift} \text{ \AA}^2$	$\langle u^2 \rangle_{zero} \text{ \AA}^2$	T_E, K	T_D, K	$\langle u^2 \rangle_{shift} \text{ \AA}^2$	$\langle u^2 \rangle_{zero} \text{ \AA}^2$
(Y,Bi)	153(2)	266(4)	0.0015(4)	0.0015406	151(3)	261(4)	0.0003(3)	0.0015681
Fe1	243(2)	422(4)	0.0004(1)	0.0015422	272(11)	472(19)	0.0019(4)	0.0013809
Fe2	239(3)	416(5)	0.0004(11)	0.0015657	272(11)	472(19)	0.0019(4)	0.0013809
B1	525(9)	950(21)	-0.0004(2)	0.0035435	561(17)	975(30)	-0.0003(4)	0.0034512
B2	492(60)	884.7(*)	0.0001 (15)	0.0038036	615(37)	1070(65)	0.0027870(6)	0.0031442
B3	444(83)	792.1(*)	-0.0007(28)	0.0042487	615(37)	1070(65)	0.0028(6)	0.0031442

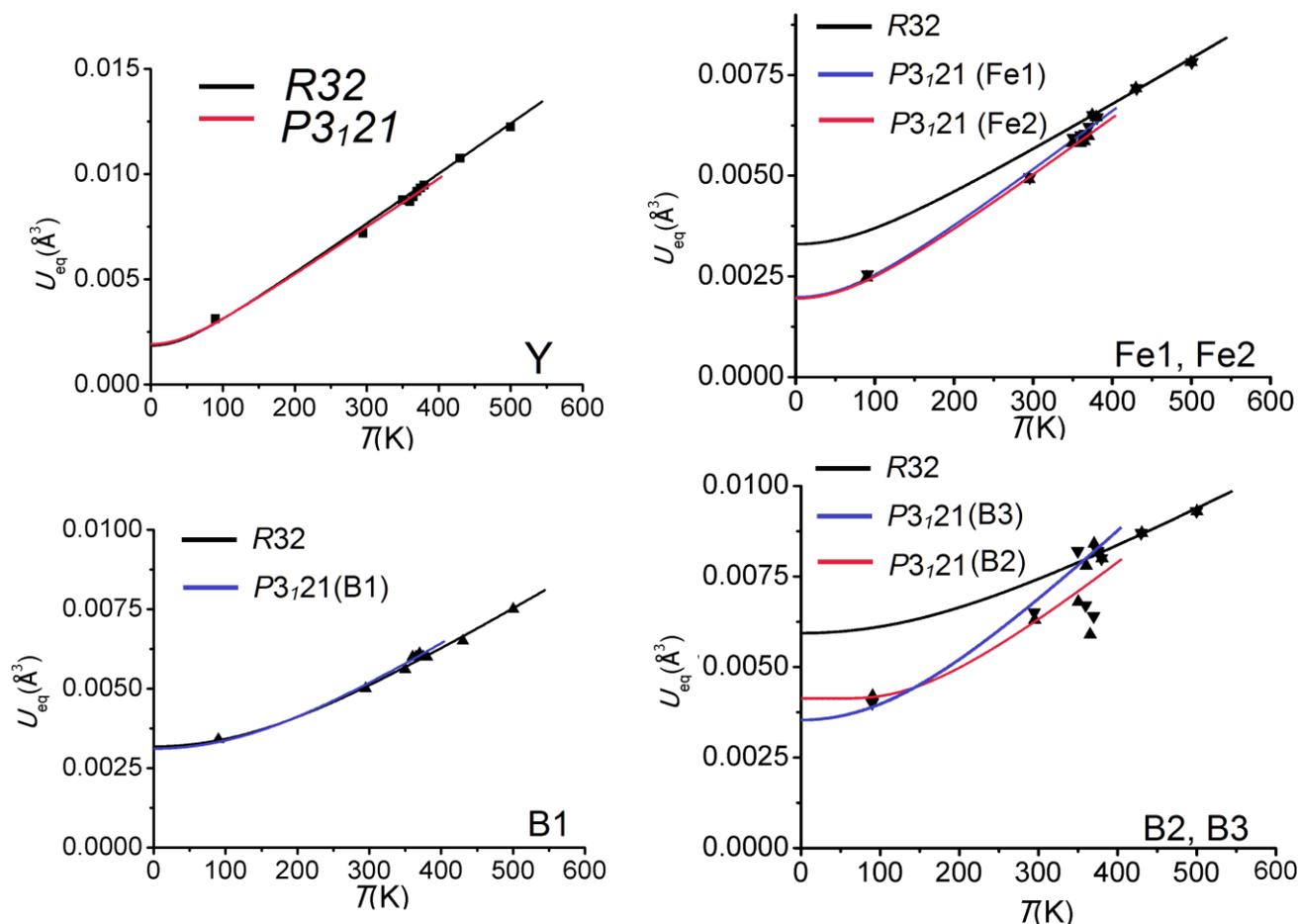


Рисунок 3.10. Температурная зависимость параметров атомного смещения атомов иттрия, железа и бора в структуре $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$: измеренные значения U_{obs} (черные значки); результат моделирования в расширенной модели Дебая для наборов данных в пространственной группе $R32$ (черные линии) и пространственной группе $P3_121$ (синие и красные линии).

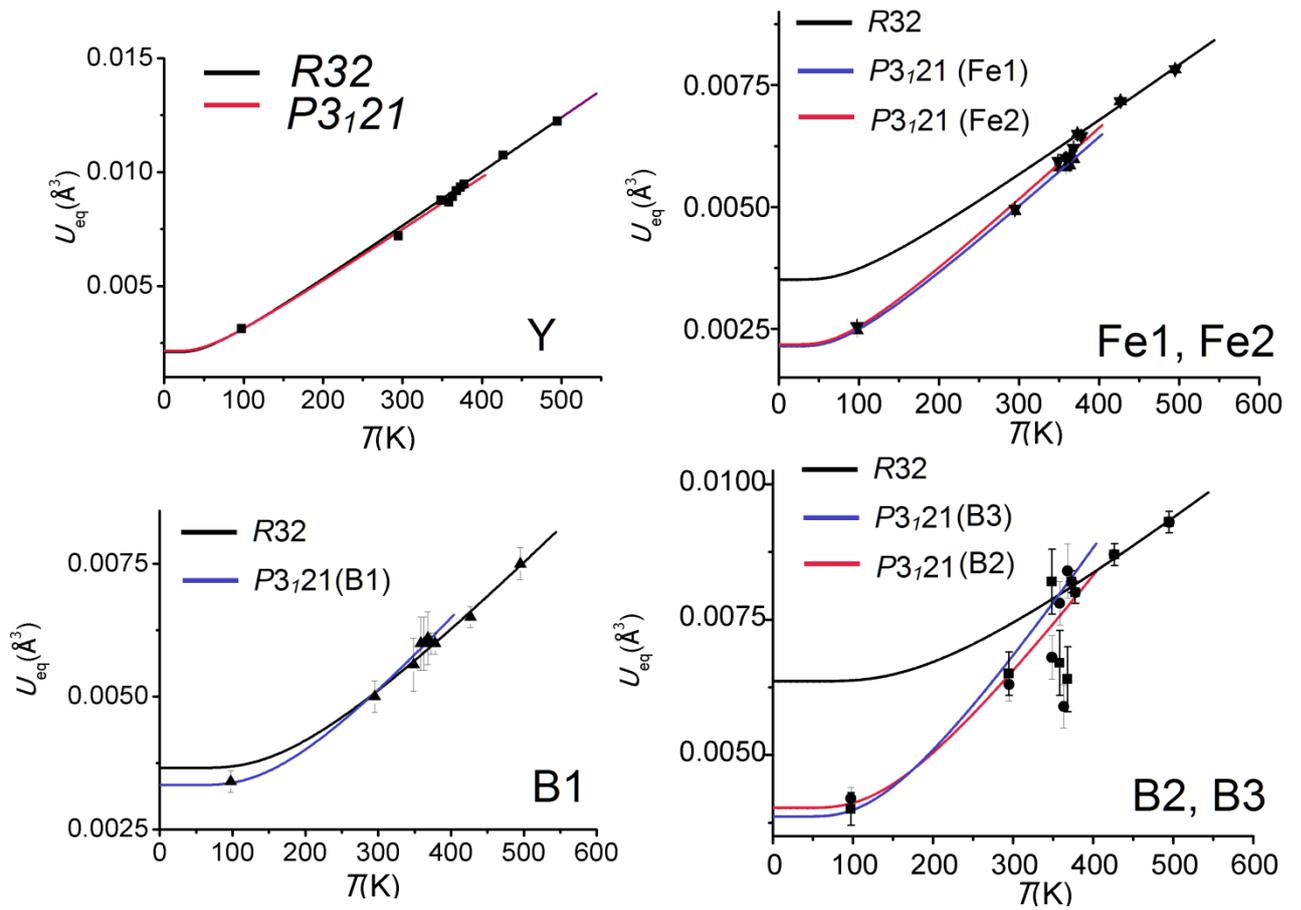


Рисунок 3.11. Температурная зависимость параметров атомного смещения атомов иттрия, железа и бора в структуре $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$: измеренные значения U_{obs} (черные значки); результат моделирования в расширенной модели Эйнштейна для наборов данных в протпространственной группе R32 (черные линии) и пространственной группе P3₁₂₁ (синие и красные линии).

3.2.7 Заключение к подглаве

- Проанализирован элементный состав монокристаллов $Y_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$. В составе соединения обнаружены примесные атомы Bi, частично замещающие атомы Y в соотношении $x \approx 5\%$.
- Установлена зависимость параметров элементарной ячейки $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ от температуры в диапазоне 30 – 500 К.
- Уточнена температура структурного фазового перехода $T_{str} \approx 370$ К.
- Атомная структура монокристаллов $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ определена при 90, 295, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 430 и 500 К. Получены значения характерных межатомных расстояний в структуре и параметров атомного смещения.
- В кристалле $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ обнаружено мероздрическое (рацемическое) двойникование с соотношением компонент, характеризующимся параметром Флэка 0.507(3).
- Локальное окружение атомов Y, Bi и Fe проанализировано методом спектроскопии EXAFS.
- Для атомов (Y,Bi), Fe, B в высокотемпературной и низкотемпературной пространственных группах построены теоретические кривые в расширенных моделях Дебая и Эйнштейна. Вычислены температуры Дебая и Эйнштейна.

3.3. Структура $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

3.3.1. Определение элементного состава

Химический состав монокристалла $\text{Ho}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ был уточнен методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D Dual Beam, оснащенного микроанализатором EDAX при ускоряющем напряжении 30 кВ. Установлено присутствие висмута в кристаллах, обусловленное особенностями процесса их выращивания (рисунок 3.12).

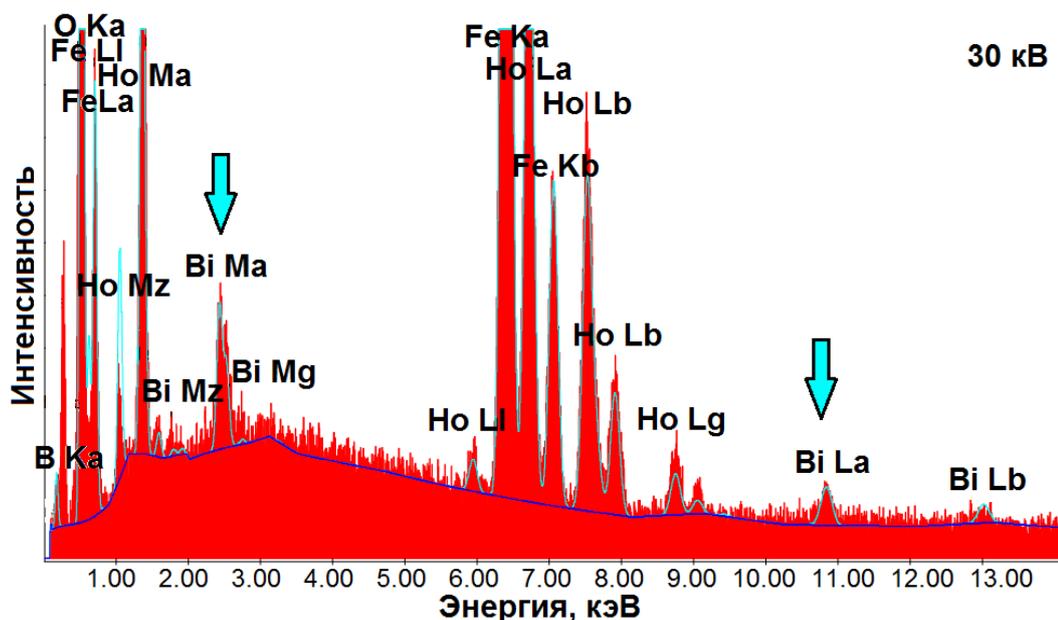


Рисунок 3.12. EDX-спектр $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при значении ускоряющего напряжения 30 кВ в режиме низкого вакуума. Стрелками показаны линии атомов Bi.

Чтобы независимо оценить количественное соотношение атомов Ho и Bi в структуре соединения и степень равномерности вхождения в состав атомов Bi,

было принято решение провести более детальный элементный анализ. С этой целью состав соединения был изучен методом элементного энергодисперсионного анализа с использованием просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris с ускоряющим напряжением 200 кВ, широкоугловым детектором тёмного поля и блоком рентгеновского энергодисперсионного анализа Bruker SuperX. Монокристаллы $\text{Ho}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ были измельчены в ступке и помещены на медную сетку с углеродным покрытием. Состав соединения определялся в двух режимах. В первом режиме состав измерялся точно на нескольких разных частицах, расположенных на медной сетке. Во втором режиме было проведено сканирование по площади нескольких частиц размером $\sim 0.5\text{--}10$ μm^2 (рисунок 3.13).

Элементный анализ показал наличие висмута (рисунок 3.14) во всех исследованных частицах. Сканирование по площади выявило 4 ± 2 атомных % Bi в составе. Точечное определение состава обнаружило от 4 до 6 атомных % Bi.

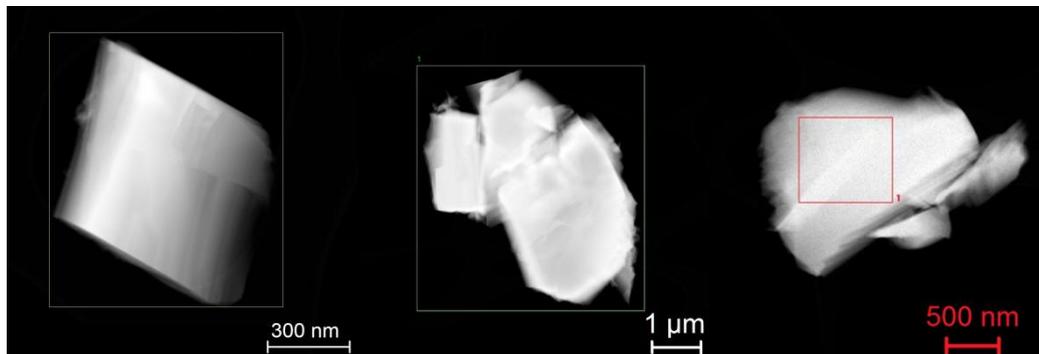


Рисунок 3.13. HAADF-STEM изображения частиц $\text{Ho}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, выбранных для EDX анализа.

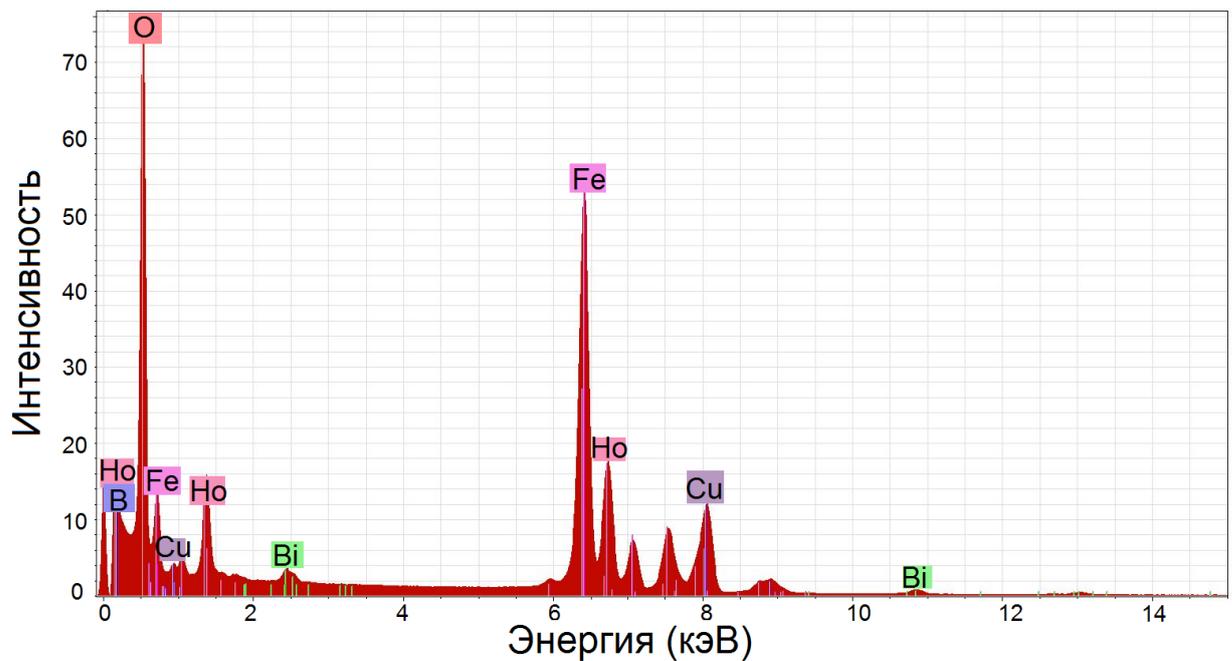


Рисунок 3.14 EDX-спектр $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при значении ускоряющего напряжения 200 кВ в режиме съемки HAADF-STEM. В спектрах присутствует линия атомов Cu от медной сетки-держателя. Неподписанные линии относятся к атомам Ho и Fe.

3.3.2. Температурное сканирование параметров решетки 11 – 500 К

Параметры элементарной ячейки монокристаллов $\text{Ho}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ были измерены в температурном диапазоне 11 – 500 К с использованием нескольких экспериментальных установок. Измерения в диапазоне 11 – 500 К проводились с шагом 10–20 К на дифрактометре PILATUS@SNBL. Измерения в диапазоне 90–500 К проводились на рентгеновском дифрактометре CCD Xcalibur EOS S2 (Rigaku Oxford Diffraction), с низкотемпературной приставкой Cobra Plus. Диаметр образцов, выбранных для экспериментов на синхротронном и лабораторном дифрактометрах, составил соответственно $d = 0.17$ мм и $d = 0.32$ мм.

Параметры элементарной ячейки a , b слабо линейно уменьшаются с понижением температуры от 500 до 370 К. В диапазоне 370 – 365 К их значение

падает скачком на $\approx 0.02 \text{ \AA}$ согласно данным PILATUS@SNBL и на $\approx 0.005 \text{ \AA}$ согласно данным Xcalibur, а далее параметры a , b монотонно уменьшаются до 11 К (рисунок 3.15 (а)).

Параметр c уменьшается линейно в диапазоне 500 – 370 К. Угол наклона прямой для параметра c круче, чем для a и b . При 370 К на температурной зависимости, полученной на дифрактометре PILATUS@SNBL, наблюдается резкий скачок параметра c на $\approx 0.01 \text{ \AA}$, после которого параметр c продолжает монотонно уменьшаться. Зависимость $c(T)$, полученная на дифрактометре Xcalibur EOS S2 сохраняет описанный характер, но меняется более гладко. В диапазоне 60 – 30 К наблюдается слабый эффект аномального увеличения параметра c с уменьшением температуры. При дальнейшем понижении температуры в диапазоне 30 – 11 К происходит незначительное уменьшение параметра c (рисунок 3.15 (б)).

Таким образом, изменение объема выше 370 К происходит за счет уменьшения всех трех параметров элементарной ячейки, главный вклад в изменение объема дает сокращение по оси c . Скачкообразное изменение объема при фазовом переходе вблизи 365 – 370 К связано в основном с сокращением расстояний в плоскости ab . В дальнейшее понижение объема вносят вклад все три равномерно уменьшающихся параметра (рисунок 3.15 (в)).

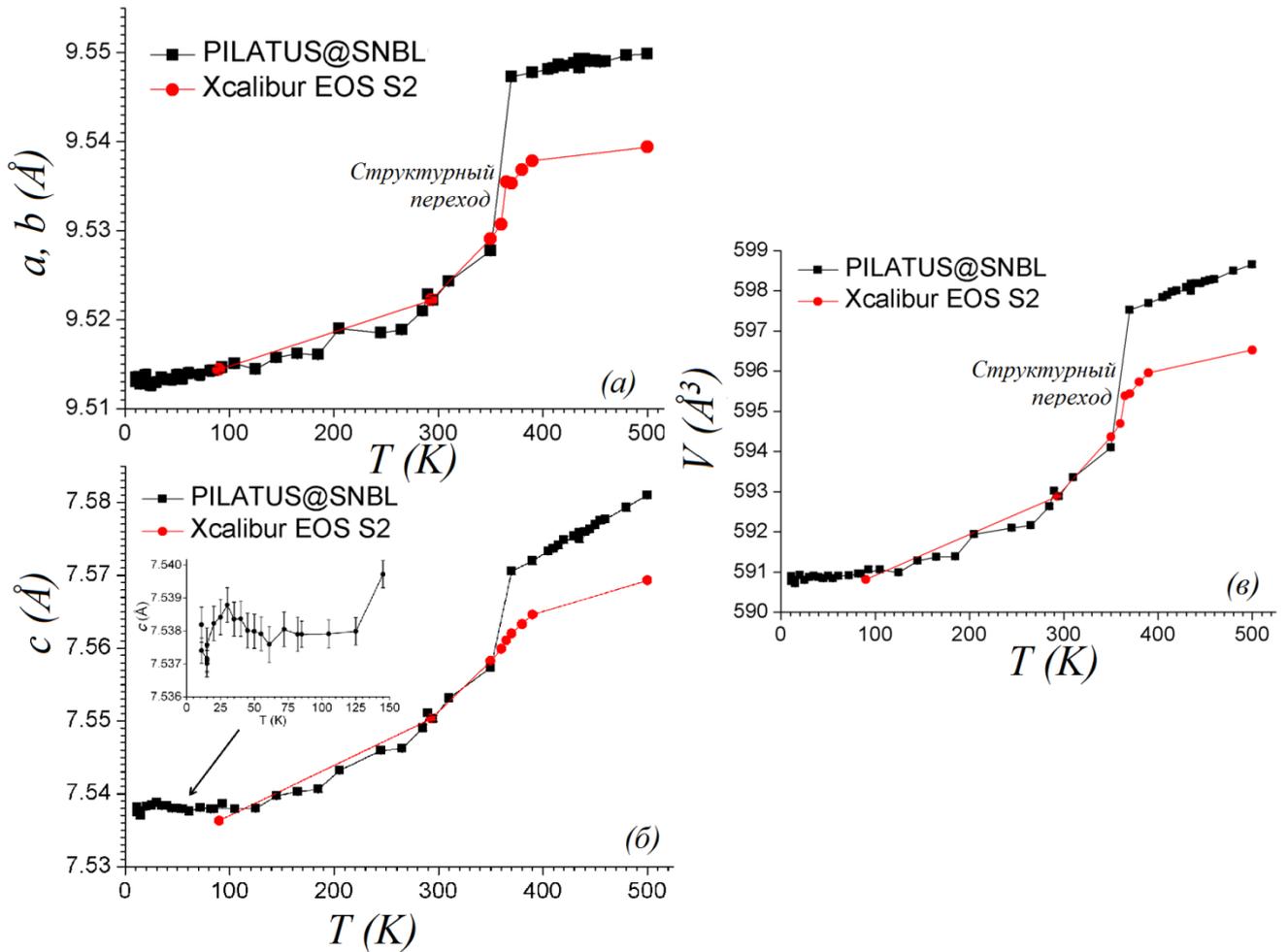


Рисунок 3.15. Зависимости параметров a , b (а), c (б) и объема V (в) элементарной ячейки кристалла $\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ от температуры. В области фазового перехода наблюдается скачок значений a , b , V . На вкладке (б) показано изменение параметра c в низкотемпературной области ниже 150 К.

Резкое изменение параметров a , b свидетельствует о существовании структурного фазового перехода при 365 – 370 К. Это значение оказалось близко к температуре структурного перехода в $\text{Y}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. В отличие от иттриевого соединения, где структурный переход размыт в диапазоне 350 – 380 К, структурный переход в $\text{Ho}_{1-x}\text{Vi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет более резкий характер, аналогичный гадолиниевому ферроборату.

3.3.3. Температурный анализ систематических погасаний

Для уточнения температуры фазового перехода и анализа структурных изменений при изменении температуры были получены полные массивы рентгенодифракционных данных при 90, 293, 350, 360, 365, 370, 380, 390 и 500 К на монокристалльном дифрактометре CCD Xcalibur EOS S2.

Для определения T_{str} по данным, полученным на дифрактометре Xcalibur EOS S2, был использован метод, основанный на анализе числа и интенсивностей рефлексов, запрещенных в высококомпературной пространственной группе $R32$ (в гексагональной установке). Все массивы данных уточнены в пространственной группе $R32$. Получены списки индексов Миллера и интенсивностей систематических погасаний $R32$.

В температурном диапазоне 500 – 380 К запрещенные в высокосимметричной группе отражения отсутствуют, что свидетельствует о принадлежности структуры пространственной группе $R32$. Вопреки законам погасания, интенсивность таких рефлексов становится отличной от нуля ниже 370 К, и число присутствующих в дифракционной картине систематических погасаний пространственной группы $R32$ резко увеличивается от 12 при 370 К до 4734 при 360 К (рисунок 3.16 (a)), что говорит о переходе в низкотемпературную пространственную группу $P3_121$. Число таких рефлексов продолжает увеличиваться вплоть до 22743 при 90 К. Следует отметить, что в отличие от иттриевого кристалла, где появление новых рефлексов происходило плавно в диапазоне 350 – 380 К, в гольмиевом кристалле появление запрещенных пиков происходит более резко, демонстрируя фазовый переход в районе 365 К.

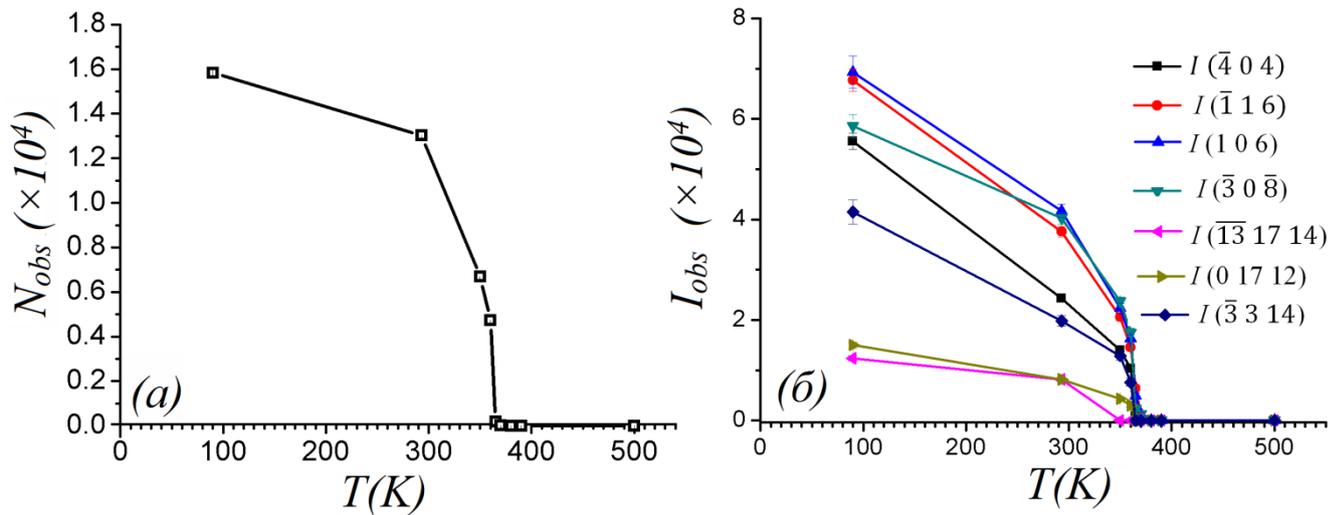


Рисунок 3.16. Зависимость от температуры числа (а) и интенсивности (б) рефлексов, запрещенных по симметрии в пространственной группе $R32$ в температурном диапазоне 90 – 500 К.

Для анализа интенсивности запрещенных в пространственной группе $R32$ рефлексов в зависимости от температуры из набора систематических погасаний были выбраны контрольные отражения с индексами hkl $\bar{1}16$; $\bar{4}04$; 106 , обладающие наибольшей интенсивностью при 90 К (пространственная группа $P3_121$). Также отслеживалось поведение рефлексов с меньшей интенсивностью (рисунок 3.16 (б)). Было установлено, что при повышении температуры от 90 К интенсивность контрольных рефлексов монотонно уменьшается до 350 К, после чего падает скачком в диапазоне 360 – 380 К. Интенсивность слабых рефлексов 01712 ; $\bar{13}1714$ при повышении температуры обращается в ноль при 365 К.

На основании анализа числа и интенсивности систематических погасаний был сделан вывод, что кристалл претерпевает структурный фазовый переход при $T_{str} \approx 365$ К (≈ 363 К с учетом калибровки низкотемпературной приставки Cobra Plus).

3.3.4. Определение атомной структуры $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 – 500 К

Кристаллическая структура $\text{Ho}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ была проанализирована с использованием массивов данных, полученных при 90, 293, 350, 360, 365, 370, 380, 390 и 500 К на монокристалльном дифрактометре CCD Xcalibur EOS S2. Согласно полученным в параграфе 3.3.3 данным о фазовом переходе, структура была уточнена в пространственной группе $R32$ при 365–500 К и в пространственной группе $P3_121$ при 90–360 К.

По данным, полученным на дифрактометре CCD Xcalibur EOS S2, параметры элементарной ячейки уменьшаются от $a = 9.5394$ (2) Å, $c = 7.5693$ (1) Å при $T = 500$ К до $a = 9.5177$ (1) Å, $c = 7.538$ (1) Å при $T = 90$ К (таблица П4).

В качестве исходной модели для уточнения структуры гольмиевого ферробората при температурах ниже и выше T_{str} использовались атомные координаты в структуре монокристалла $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в пространственных группах $P3_121$ и $R32$.

Структуры были уточнены в программе Jana2006 методом наименьших квадратов. Уточнены параметры экстинкции и Флэка. При учете эффекта экстинкции по Беккеру–Коппенсу [92] для каждого из экспериментов подобрана наилучшая модель – разориентация блоков мозаики (тип 1, распределение Лоренца).

Установлено, что атомы Bi частично замещают атомы Ho в кристаллографической позиции $3a$. Уточнение величины заселенности полноматричным МНК в программе Jana2006 для одного и того же образца при смене температуры проведения эксперимента приводило к значительной разнице в значении заселенности и не позволило однозначно определить величину параметра заселенности Bi. Причиной этого могла стать корреляция между величиной заселенности и параметрами атомных смещений из-за близости температуры проведения большей части экспериментов к точке фазового перехода. Для повышения точности определения заселенности позиций висмута

были дополнительно привлечены две методики: пошаговое сканирование параметра заселенности (Мурадян-Эксперт в программе ASTRA [86]) и сравнение интенсивностей фриделевых рефлексов при сканировании заселенности (Эксперт аномального рассеяния в программе ASTRA [95]). Наиболее стабильный результат показал метод уточнения с редукцией аномального рассеяния. Итоговое значение заселенности для атомов висмута оказалось равным $Q(\text{Bi}) = 3.7 \pm 0.7 \%$. Найденное значение заселенности хорошо согласуется с величиной $Q(\text{Bi}) = 4 \pm 2 \%$, полученной методом электронной микроскопии при определении элементного состава по площади образцов. Исходя из этого, итоговая химическая формула, использовавшаяся в процессе уточнения структуры, была определена как $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$.

Изученный монокристалл является мероздрическим (рацемическим) двойником с параметром Флэка 0.503 (4), т.е. в структуре в равном соотношении присутствует две энантиоморфных модификации как выше, так и ниже T_{str} . Заключительные значения факторов уточнения составили 2.1 – 2.4 %.

Для всех атомов в структуре $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ были получены значения степени эллиптичности (относительного удлинения осей) ϵ параметров атомных смещений – стандартные отклонения главных осей эллипсоида от радиуса эквивалентной по объему сферы в зависимости от температуры [93].

Основные кристаллографические параметры, данные экспериментов и результаты уточнения структуры $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ приведены в приложении (таблица П4). Относительные координаты атомов в элементарных ячейках даны в таблицах П10 и П11 Основные межатомные расстояния содержатся в таблицах П18–П20. CIF-файлы, содержащие структурную информацию, депонированы в Кембриджскую структурную базу данных CSD (CCDC № 1942518–1942526). Результаты анализа структуры совместно с анализом структуры гадолиниевого и иттриевого ферроборатов представлены в следующей главе.

3.3.5. Расчет характеристических температур Дебая и Эйнштейна

На основе установленных в работе многотемпературных экспериментальных зависимостей параметров атомного смещения для катионов в монокристаллах $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ построены теоретические кривые в расширенном приближении Дебая и Эйнштейна [94] и определены температуры Дебая и Эйнштейна.

Для построения использовались наборы данных, полученные на дифрактометре CCD Xcalibur EOS S2. Модельные кривые строились отдельно для наборов данных в пространственной группе $P3_121$ (90, 293, 350, 360 К) и пространственной группе $R32$ (365, 370, 380, 390 и 500 К). При расчетах использовалась статическая компонента атомных смещений $\langle u^2 \rangle_{\text{shift}}$. Вид итоговых теоретических кривых в расширенной модели Дебая показан на рисунке 3.17, в расширенной модели Эйнштейна на рисунке 3.18, а значения температур Дебая и Эйнштейна и статические компоненты параметров атомного смещения приведены в таблице 3.3. Уточнение завершилось с хорошей сходимостью модели для всех катионов в обеих пространственных группах ($R32$ и $P3_121$). Значение факторов расходимости составило $R = 0.31 - 2.82 \%$.

Таблица 3.3. Температура Эйнштейна и Дебая, статический сдвиг $\langle u^2 \rangle_{\text{shift}}$ и величина нулевых колебаний $\langle u^2 \rangle_{\text{zero}}$ для атомов в структуре $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, вычисленные на основе параметров атомных смещений

	$P3_121$				$R32$			
	T_E , К	T_D , К	$\langle u^2 \rangle_{\text{shift}}$ Å ²	$\langle u^2 \rangle_{\text{zero}}$ Å ²	T_E , К	T_D , К	$\langle u^2 \rangle_{\text{shift}}$ Å ²	$\langle u^2 \rangle_{\text{zero}}$ Å ²
(Ho,Bi)	119.3(8)	207(2)	0.0013(4)	0.00102	124(1)	215(2)	0.000014(5)	0.00119
Fe1	252(2)	439(4)	0.0015(3)	0.00120	276(9)	478(15)	0.0002(3)	0.00157
Fe2	246(30)	430(2)	0.0014(4)	0.00126	276(9)	478(15)	0.0002(3)	0.00157
B1	536(15)	977(25)	0.0027(19)	0.00112	635(17)	1107(30)	0	0.00304
B2	485(5)	875(10)	0.0012(6)	0.00277	628(17)	1094(31)	0.0007(3)	0.00308
B3	521(17)	947(28)	0.0020(5)	0.00208	628(17)	1094(31)	0.0007(3)	0.00307

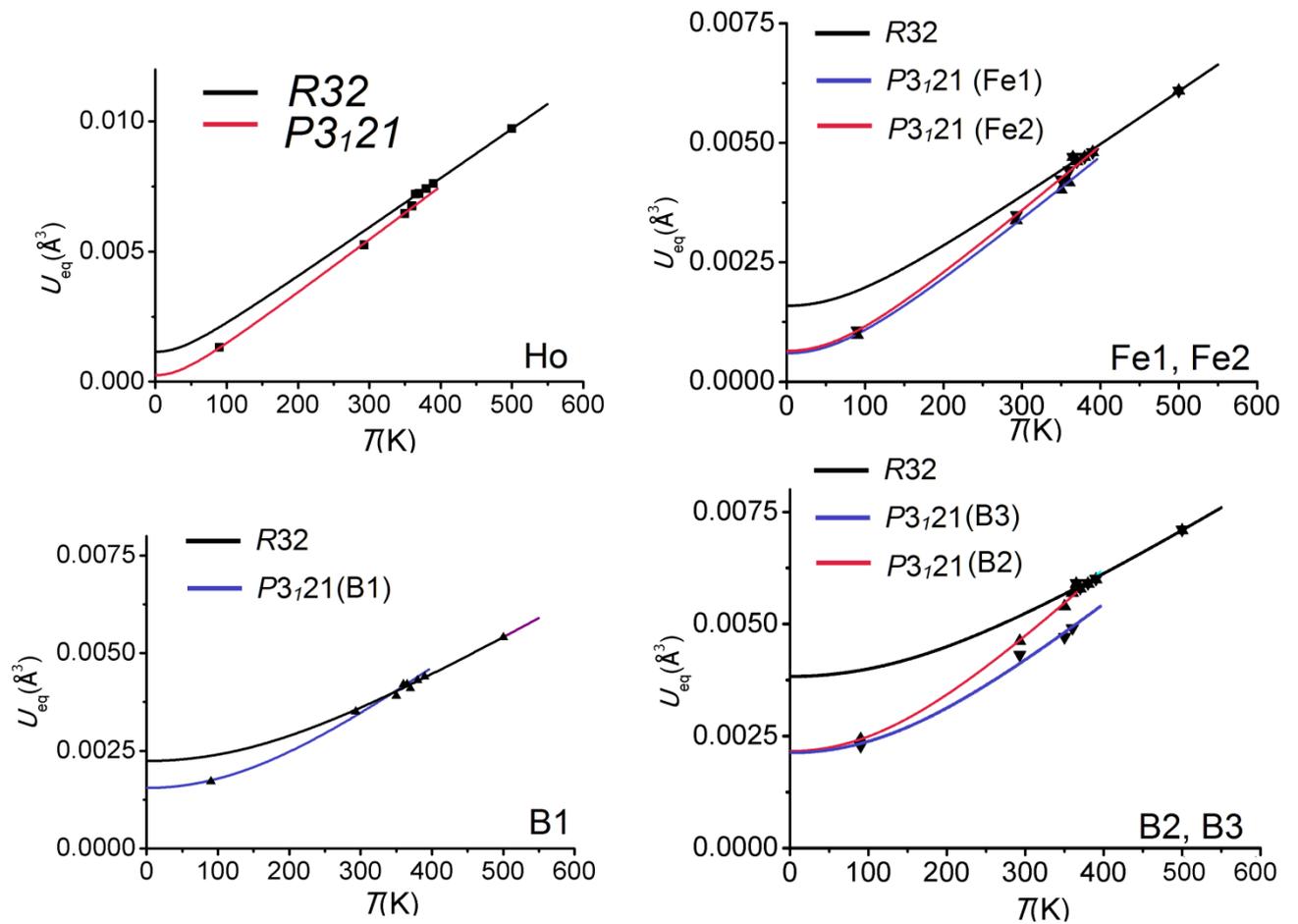


Рисунок 3.17. Температурная зависимость параметров атомоного смещения атомов гольмия, железа и бора в структуре $\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$: измеренные значения U_{obs} (черные значки); результат моделирования в расширенной модели Дебая для наборов данных в пространственной группе $R32$ (черные линии) и пространственной группе $P3_{121}$ (синие и красные линии).

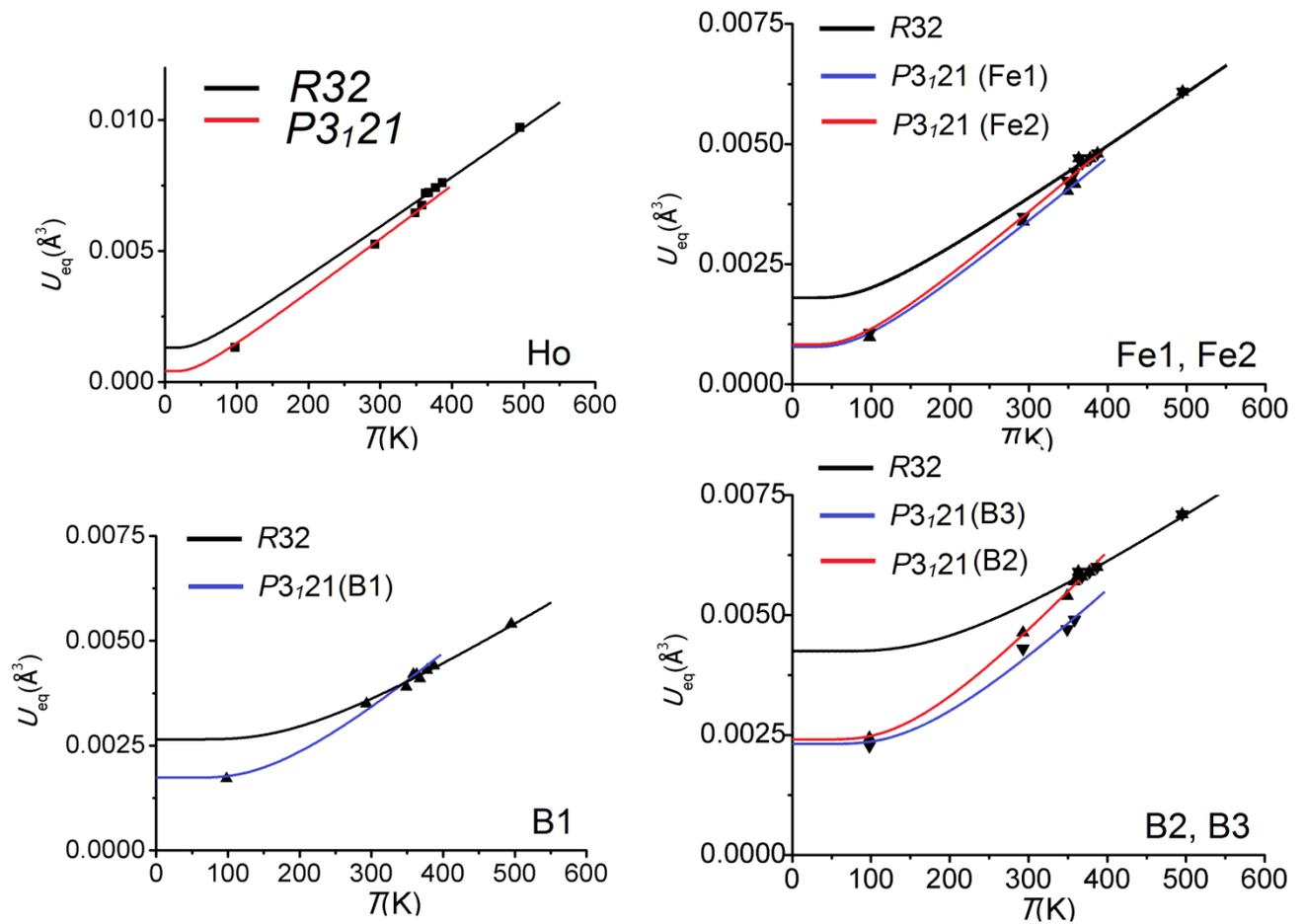


Рисунок 3.18. Температурная зависимость параметров атомого смещения атомов гольмия, железа и бора в структуре $\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$: измеренные значения U_{obs} (черные значки); результат моделирования в расширенной модели Эйнштейна для наборов данных в пространственной группе $R32$ (черные линии) и пространственной группе $P3_{121}$ (синие и красные линии).

3.3.6. Заключение к подглаве

- Проанализирован элементный состав монокристаллов $\text{Ho}_{1-x}\text{Vi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. В составе соединения обнаружены примесные атомы Vi, частично замещающие атомы Ho.
- Методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что концентрация атомов Vi составляет $x \approx 4\%$.
- Определена зависимость параметров элементарной ячейки $(\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ от температуры в диапазоне 11 – 500 К.
- Уточнена температура структурного фазового перехода $T_{\text{str}} \approx 365$ К.
- Атомная структура монокристаллов $(\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ определена при 90, 293, 350, 360, 365, 370, 380, 390 и 500 К. Получены значения характерных межатомных расстояний в структуре и параметров атомного смещения.
- В кристалле $(\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ обнаружено мерздрическое (рацемическое) двойникование с соотношением компонент, характеризующимся параметром Флэка 0.503 (4).
- Для атомов (Ho,Vi), Fe, B в высокотемпературной и низкотемпературной пространственных группах построены теоретические кривые в расширенных моделях Дебая и Эйнштейна. Вычислены температуры Дебая и Эйнштейна.

ГЛАВА 4. Особенности строения монокристаллов мультиферроиков

$R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$, в интервале температур 11 – 500 К

4.1. Примесь висмута в составе монокристаллов $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$,

$\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Анализ химического состава изученных монокристаллов $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$, методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа показал, что в состав всех образцов вошли примесные атомы висмута. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что атомы висмута частично замещают атомы редкоземельного элемента $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$ в кристаллографической позиции $3a$. Итоговые формулы изученных соединений на основе рентгеноструктурных данных и данных энергодисперсионного элементного анализа: $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Таким образом, экспериментально подтверждено, что в состав монокристаллов редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенных методом из раствора в расплаве в присутствии растворителя тримолдидбата висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ по стандартной методике [13, 26, 27], в процессе синтеза входят примесные атомы висмута с близкой концентрацией порядка 4-5% для разных редкоземельных элементов $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$.

4.2. Температурная зависимость параметров решетки $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$,

$\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Во всех трех кристаллах обнаружено резкое сокращение параметров a , b при понижении температуры, свидетельствующее о существовании структурного

фазового перехода (рисунки 3.2 (а), 3.5 (а), 3.15 (а)). Скачок параметров зафиксирован в $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_{\text{str}} \approx 155$ К, в $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 365 – 370 К, а в $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне 360 – 380 К. В кристаллах $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области фазового перехода обнаружено также сокращение параметра c (рисунки 3.2 (б), 3.15 (б)). При этом параметры a и b изменяются более существенно, чем параметр c . Фазовый переход в $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ферроборате носит более размытый характер.

В высокотемпературной фазе параметры a , b , c с понижением температуры слабо уменьшаются. Уменьшение параметра c выражено сильнее, и именно оно в большей степени отвечает за сокращение объема при высоких температурах (рисунки 3.2, 3.5, 3.15). При дальнейшем понижении температуры $T < T_{\text{str}}$ все три параметра a , b и c плавно уменьшаются. Однако в области ниже 80, 90 и 60 К для ферробората с Gd, Y и Ho поведение параметра c меняется: он начинает плавно расти (рисунки 3.2 (б), 3.5 (б), 3.15 (б)). В $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 30 К $c = 7.5659$ (1) Å, что соответствует значению, характерному для точки T_{str} (в области 140 – 150 К). Разница между этим и минимальным значением при 80 К составляет $\Delta c \approx 0.002$ Å. В $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 30 К значение параметра $c = 7.5429$ (1) Å, в минимуме при 90 К происходит уменьшение на $\Delta c \approx 0.002$ Å, и к первоначальному значению c возвращается при $T \approx 125$ К. В $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдаемый эффект аномального увеличения параметра c выражен слабее: при 30 К $c = 7.5388$ (1) Å и возвращается к этому значению в области 90 – 145 К, уменьшаясь в минимуме при 60 К на $\Delta c \approx 0.001$ Å. При понижении температуры в диапазоне 30 – 11 К, для $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдается уменьшение параметра c на $\Delta c \approx 0.001$ Å. Данные эффекты в исследуемых монокристаллах могут быть связаны с аномалиями теплового расширения, которые требуют дальнейшего изучения. Так, ранее было показано [96], что в редкоземельных ферроборатах при $T < 150$ К наблюдается аномальное поведение упругих констант. Эти аномалии связаны с энергетическим спектром и волновой функцией редкоземельных ионов, с симметрией локального окружения и $f-d$ взаимодействием в подсистеме Fe^{3+} . В случае ферробората $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в структуре

отсутствует магнитный вклад редкоземельного иона, что говорит о связи аномалий с особым характером взаимодействия внутри железной подсистемы. Это предположение хорошо согласуется с известным фактом, что магнитное суперобменное взаимодействие Fe – O – Fe в цепочках вдоль оси *c* значительно сильнее, чем суперобменное взаимодействие в плоскостях *ab* между ионами железа и/или между ионами Fe и редкоземельными ионами, осуществляющееся по обменным путям Fe – O – O – Fe, Fe – O – R, Fe – O – O – R и R – O – O – R [35, 7]. Данный факт также подтверждается близостью температур Нееля в ферроборатах с разными редкоземельными элементами [7]. Следует также отметить, что при температуре магнитного фазового перехода (в области 37 – 39 К) заметных структурных особенностей на графиках *a*, *b*, *c* (*T*) обнаружено не было.

Температуру структурного фазового перехода в $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ $T_{\text{str}} \approx 155$ К удалось определить из анализа температурной зависимости параметров *a*, *b*. Это значение согласуется со значением $T_{\text{str}} \approx 156$ К для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенного в присутствии тримолибдата висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и изученного методом комбинационного рассеяния [8]. В то же время, оно ниже $T_{\text{str}} \approx 174$ К, полученной для поликристаллических образцов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, приготовленных без висмутосодержащих компонентов [54].

4.3. Температура структурного фазового перехода в $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$

Итоговая температура структурного фазового перехода для $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ была установлена на основе анализа числа и интенсивности систематических погасаний. Анализ систематических погасаний пространственной группы *R32* (в гексагональной установке) подтверждает размытость фазового перехода в $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в диапазоне 350 – 380 К. Структурный переход в $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ является более отчетливым.

Резкое увеличение числа и интенсивности рефлексов, являющихся систематическими погасаниями пространственной группы $R32$ (в гексагональной установке), которое свидетельствует о переходе в пространственную группу $P3_121$, происходит при $T_{str} \approx 370$ К для $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ и при $T_{str} \approx 365$ К для $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ (рисунки 3.6 и 3.16).

Таким образом, температуры структурного фазового перехода для $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ ($T_{str} \approx 365$ К) и $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ ($T_{str} \approx 370$ К), полученные в результате анализа систематических погасаний, близки. Их близость подтверждает зависимость температуры структурного фазового перехода от радиуса редкоземельного иона [54] и схожесть химического состава (концентрацию атомов Bi в составе соединений). Полученные значения близки также значениям, установленным ранее спектроскопическими методами для аналогичных монокристаллов, выращенных с использованием $Bi_2Mo_3O_{12}$: $T_{str} \approx 350$ К для $YFe_3(BO_3)_4$ [34], $T_{str} \approx 360$ К для $HoFe_3(BO_3)_4$ [57]. С другой стороны, эти значения значительно ниже полученных для поликристаллических образцов, не содержащих висмут: $T_{str} \approx 445$ К для $YFe_3(BO_3)_4$ и $T_{str} \approx 427$ К для $HoFe_3(BO_3)_4$ [54].

Известно, что температура структурного перехода в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ обратно зависит от ионного радиуса редкоземельного элемента [54]. Полученные результаты подтверждают, что включение в состав редкоземельных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ (с ионным радиусом редкоземельного элемента $r(Gd^{3+}) = 0.938$ Å, $r(Ho^{3+}) = 0.901$ Å, $r(Y^{3+}) = 0.9$ Å [98]) примесных атомов висмута с большим ионным радиусом $r(Bi^{3+}) = 1.03$ Å приводит к понижению температуры структурного фазового перехода T_{str} . Полученные экспериментальные точки хорошо ложатся на обратную линейную зависимость, выявленную в [54] (рисунок 4.1).

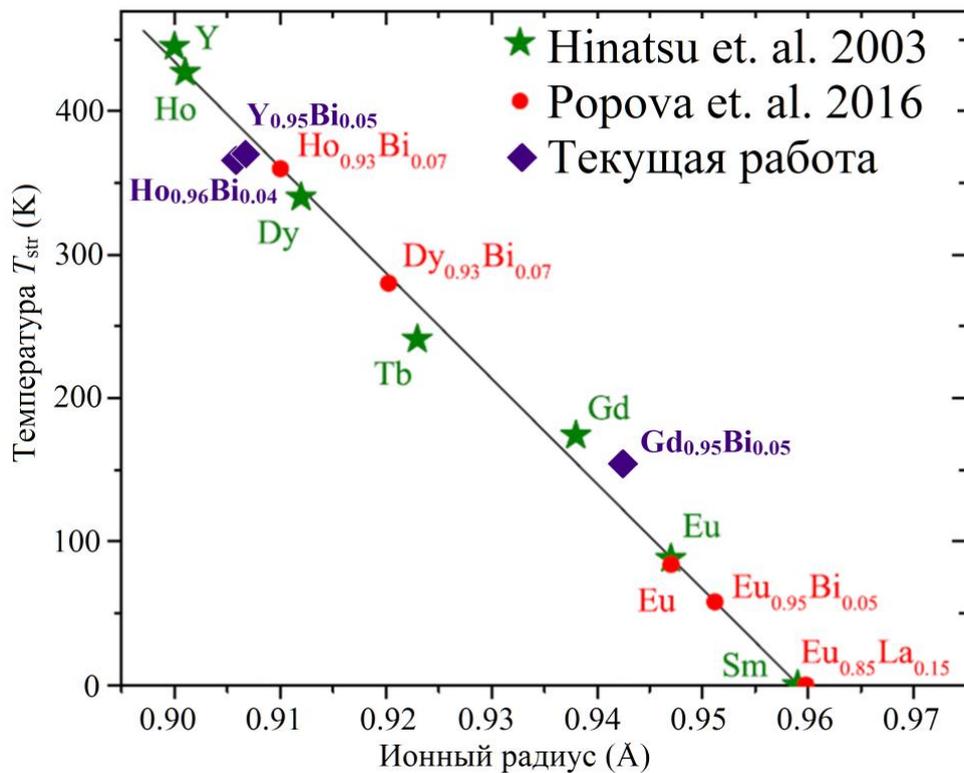


Рисунок 4.1. Зависимость температуры структурного фазового перехода T_{str} в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ от ионного радиуса R^{3+} . Звездочками обозначены величины для поликристаллических образцов, не содержащих висмут в [54]. Кружками показаны значения температуры, полученные в [59] методом оптической спектроскопии с рассчитанным эффективным ионным радиусом иона R^{3+} для образцов, выращенных в присутствии разных растворителей: $Bi_2Mo_3O_{12}$ и Li_2WO_4 . Ромбами обозначены значения, полученные в данной работе.

4.4. Особенности строения монокристаллов $(Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$, $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$, $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ при комнатной температуре

Все выбранные образцы монокристаллов $(Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$, $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$, $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ оказались мероздрическими двойниками с приблизительно равным соотношением энантиоморфных компонент в структуре (таблицы в приложении П1–П4). Таким образом, выращенные кристаллы не являются макроскопически монодоменными, что может ухудшать их мультиферроидные и оптические свойства. Необходимо

совершенствование технологий выращивания мультиферроидных монокристаллов для получения образцов, в которых стабильно будут проявляться физические свойства, зависящие от хиральности структуры.

В высокотемпературной фазе структура всех изученных кристаллов принадлежит пространственной группе $R32$, а в области ниже T_{str} – пространственной группе $P3_121$ (рисунки 4.2, 4.3).

Таким образом, при комнатной температуре структура монокристаллов $(Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(VO_3)_4$ принадлежит пространственной группе $R32$, а структура монокристаллов $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(VO_3)_4$ и $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(VO_3)_4$ – пространственной группе $P3_121$.

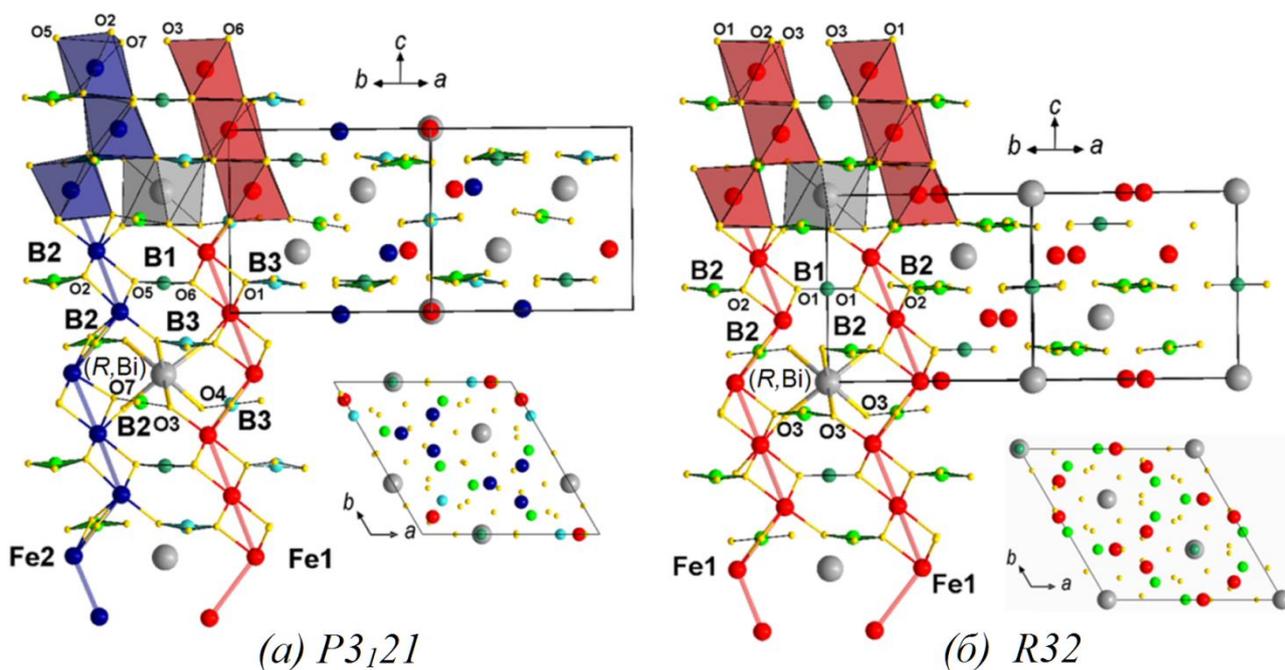


Рисунок 4.2 Общий вид структуры $(R_{1-x}Bi_x)Fe_3(VO_3)_4$ в пространственной группе $P3_121$ (a), и в пространственной группе $R32$ (б). Черными линиями выделена элементарная ячейки (вид сбоку и сверху). Показано расположение цепочек железа (красный, синий) в структуре и их связь с призмой RO_6 (атомы R обозначены серым цветом) и треугольниками VO_3 разных типов (оттенки зеленого и бирюзового). Позиции атомов и длины межатомных связей приведены в приложении.

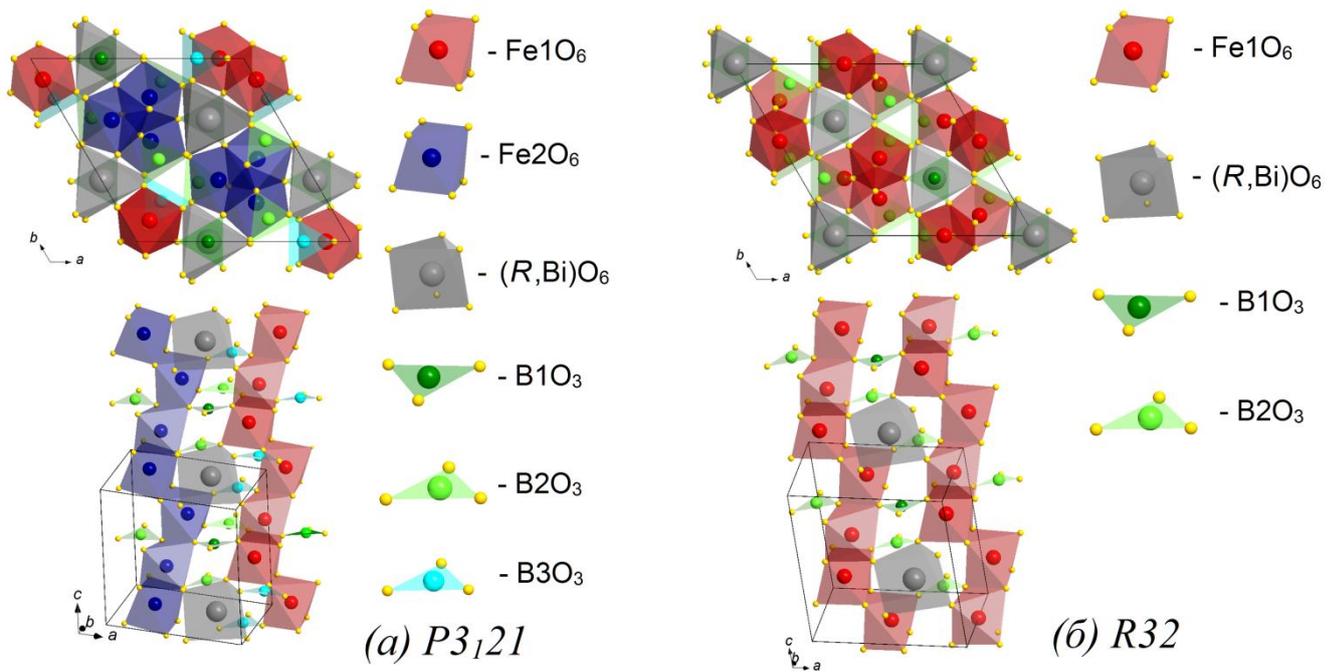


Рисунок 4.3 Общий вид структуры $(R_{1-x}Bi_x)Fe_3(BO_3)_4$ в пространственной группе $P3_121(a)$, и в пространственной группе $R32$ (б). Окружение атомов показано в виде полиэдров: искаженная тригональная призма RO_6 , искаженные октаэдры FeO_6 и треугольники BO_3 .

В обеих пространственных группах структура кристаллов состоит из чередующихся в направлении оси c слоев. В первом слое находятся атомы (R,Bi) и атомы Fe . Второй слой содержит треугольники BO_3 , вершины которых являются общими с координационными полиэдрами атомов (R,Bi) и Fe . Атомы (R,Bi) находятся в тригональных призмах $(R,Bi)O_6$, а атомы Fe в искаженных октаэдрах FeO_6 . Октаэдры FeO_6 соединяются друг с другом ребрами и образуют геликоидальные цепочки в направлении оси c . Каждая призма $(R,Bi)O_6$ и треугольник $B1O_3$ объединяют три такие цепочки. В пространственной группе $R32$ существует один тип призм $(R,Bi)O_6$ и октаэдров FeO_6 и два типа борных треугольников: $B1O_3$ и $B2O_3$ (рисунки 4.2 (б), 4.3 (б)). В пространственной группе $P3_121$ появляется два типа октаэдров FeO_6 и три типа треугольников BO_3 (рисунки 4.2 (а), 4.3 (а)).

Атомы редкоземельного элемента (R,Bi) , как и атомы $B1$, в структуре с пространственной группой $R32$ находятся в позиции $3a$ на оси третьего порядка,

параллельной оси c . Атом (R,Vi) окружен шестью атомами кислорода одного типа, расстояния $(R,Vi) - O$ одинаковы. Кислородное окружение образует тригональную призму, основания которой параллельны плоскости ab и незначительно развернуты друг относительно друга. В пространственной группе $P3_121$ атомы (R,Vi) в позиции $3a$ тоже окружены шестью атомами кислорода, однако они находятся в трех независимых позициях. Расстояния до этих атомов кислорода различаются, тригональная призма искажена. Поворотная ось третьего порядка, проходящая через атомы (R,Vi) и $B1$, исчезает.

Атомы железа находятся в октаэдрах FeO_6 , которые искажены уже в пространственной группе $R32$. В пространственной группе $R32$ атомы $Fe1$ находятся в позиции $9d$ и окружены атомами кислорода трех типов. В пространственной группе $P3_121$ атомы железа разделены на две независимые позиции: $Fe1$ и $Fe2$. Атомы $Fe1$ находятся в частной позиции $3a$ и окружены атомами кислорода трех типов, а атомы $Fe2$ – в общей позиции $6c$ и окружены шестью атомами кислорода разного типа.

Треугольники BO_3 расположены в слоях, параллельных плоскости ab . В элементарной ячейке существует три таких слоя, чередующихся со слоями, содержащими атомы (R,Vi) и Fe . В пространственной группе $R32$ присутствуют две независимых позиции атомов бора: $B1$ ($3b$) и $B2$ ($9e$). Равносторонний треугольник $B1O_3$ параллелен плоскости ab , а равнобедренный треугольник $B2O_3$ незначительно отклонен от нее. Атомы $B1$ находятся на поворотной оси третьего порядка вдоль оси c и чередуются в направлении c с атомами (R,Vi) . Треугольник $B1O_3$, как и призма $(R,Vi)O_6$, объединяет три цепочки железа. Треугольник $B2O_3$ соединяется одной вершиной с двумя атомами Fe , а каждой из двух других с атомом (R,Vi) и атомом Fe . В пространственной группе $P3_121$ поворотная ось третьего порядка, на которой находятся атомы $B1$ ($3b$), исчезает. Треугольник $B2O_3$ при переходе в пространственную группу $P3_121$ разделяется на два типа: $B2O_3$ и $B3O_3$. Атом $B2$ находится в общей позиции $6c$, а атом $B3$ в частной позиции $3b$. Треугольник $B3O_3$ остается равнобедренным, треугольник $B2O_3$

искажается. Все три типа треугольников VO_3 в пространственной группе $P3_121$ отклонены от плоскости ab .

4.5. Особенности строения монокристаллов $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$, $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ при понижении температуры от 500 К до 90 К

4.5.1. Координационное окружение атомов (R, Bi)

При понижении температуры в $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ от 500 К вплоть до температуры структурного фазового перехода (до 375 К для $R = \text{Y}$ и 370 для $R = \text{Ho}$) расстояния $(R, \text{Bi})\text{--O}$ (рисунок 4.4) слабо уменьшаются на $\approx 0.004 \text{ \AA}$ (изменение расстояний во всем температурном диапазоне показано на рисунках 4.8 (a), 4.9 (a), 4.10 (a)). Среднее расстояние $(R, \text{Bi})\text{--O}$ продолжает уменьшаться и ниже фазового перехода (на $\approx 0.003 \text{ \AA}$ для $R = \text{Y}$ в диапазоне 370 – 90 К и на $\approx 0.005 \text{ \AA}$ для $R = \text{Ho}$ в диапазоне 360 – 90 К). Однако искажение тригональной призмы $(R, \text{Bi})\text{O}_6$ с понижением температуры от T_{str} до 90 К увеличивается. Наибольшее расстояние $(R, \text{Bi})\text{--O}_4$ значительно увеличивается на $\approx 0.022 \text{ \AA}$ для $R = \text{Y}$ и на $\approx 0.010 \text{ \AA}$ для $R = \text{Ho}$, а наименьшее расстояние $(R, \text{Bi})\text{--O}_7$ уменьшается (на $\approx 0.016\text{--}0.017 \text{ \AA}$) (таблицы в приложении П15, П18). При понижении температуры в $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ от 293 К (пространственная группа $R32$) до 90 К (пространственная группа $P3_121$) среднее расстояние $(\text{Gd}, \text{Bi})\text{--O}$ уменьшается на $\approx 0.014 \text{ \AA}$, а разброс расстояний $(\text{Gd}, \text{Bi})\text{--O}$ при этом увеличивается до $\approx 0.036 \text{ \AA}$ (таблица в приложении П12). Следует отметить, что в [32] разброс расстояний $\text{Gd}\text{--O}$ был аналогичным, однако наблюдалось увеличение среднего расстояния.

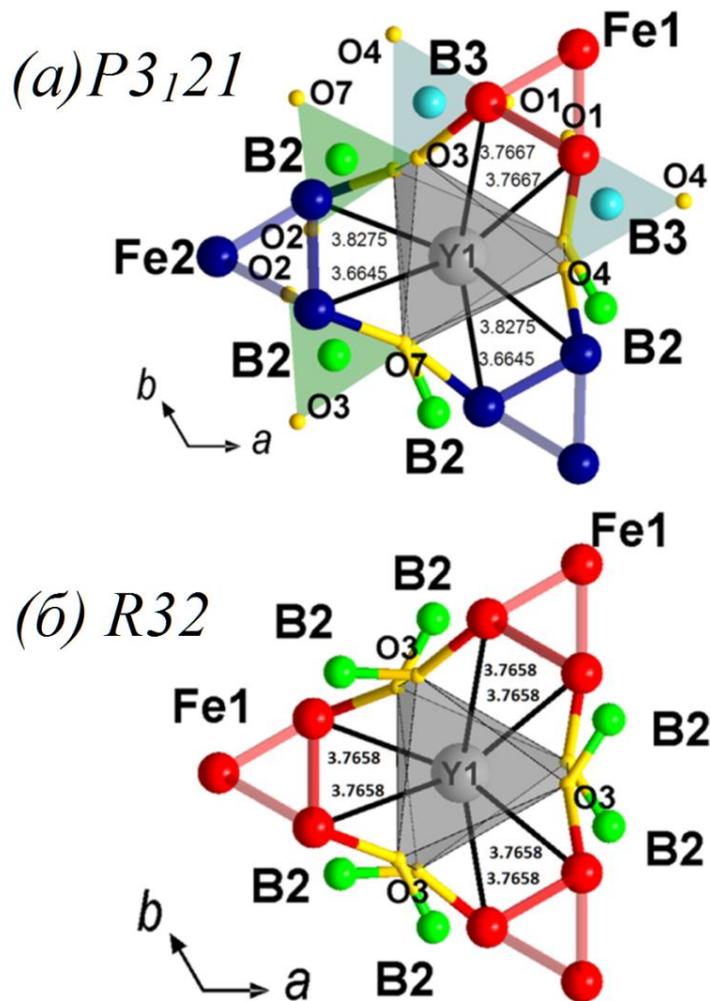


Рисунок 4.4. Атомное окружение атомов (Y,Bi) в структуре $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$: в пространственной группе $P3_121$ при 90К (а) и в пространственной группе $R32$ при 500 К (б). Показано ближайшее окружение из атомов кислорода, формирующих призму $(Y,Bi)O_6$, ближайшие атомы бора и цепочки железа в структуре. Расстояния (Y,Bi)–Fe до ближайших шести атомов Fe из слоя выше и ниже атома (Y,Bi) в структуре показаны черными линиями и приведены в Å.

Призма $(R,Bi)O_6$ каждой вершиной связана с октаэдром FeO_6 и объединяет три цепочки Fe–Fe (рисунки 4.3, 4.4, 4.5). Расстояния от атома (R,Bi) до ближайших шести атомов Fe из плоскости выше и ниже в пространственной группе $R32$ одинаковы и уменьшаются при понижении температуры на ≈ 0.006 Å для $R = Y$ и на ≈ 0.002 Å для $R = Ho$. После фазового перехода появляется два независимых типа цепочек железа с соотношением $Fe1 : Fe2 = 1 : 2$. Расстояние от

атомов (R, Bi) до двух ближайших атомов железа из цепочки Fe1-Fe1 увеличивается при понижении температуры до 90 К на $\approx 0.006 \text{ \AA}$ для $R = \text{Y}$ и на $\approx 0.001 \text{ \AA}$ для $R = \text{Ho}$. Расстояния от атома (R, Bi) до атомов Fe2 , принадлежащих одной цепочке Fe2-Fe2 , разные (рисунок 4.5 (б)). Первое расстояние (R, Bi)– Fe2 при понижении температуры значительно увеличивается на $\approx 0.033 \text{ \AA}$ для $R = \text{Y}$ и на $\approx 0.021 \text{ \AA}$ для $R = \text{Ho}$. Второе расстояние (R, Bi)– Fe2 заметно уменьшается на $\approx 0.055 \text{ \AA}$ для $R = \text{Y}$ и на $\approx 0.047 \text{ \AA}$ для $R = \text{Ho}$ (изменение расстояний показано на рисунках 4.8 (б), 4.9 (б), 4.10 (б)). Расстояние (Gd, Bi)– Fe1 в $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ уменьшается при понижении температуры от 293 К ($R32$) до 90 К ($P3_121$) на $\approx 0.002 \text{ \AA}$, первое расстояние (Gd, Bi)– Fe2 значительно увеличивается на $\approx 0.051 \text{ \AA}$, а второе расстояние (Gd, Bi)– Fe2 заметно уменьшается на $\approx 0.063 \text{ \AA}$.

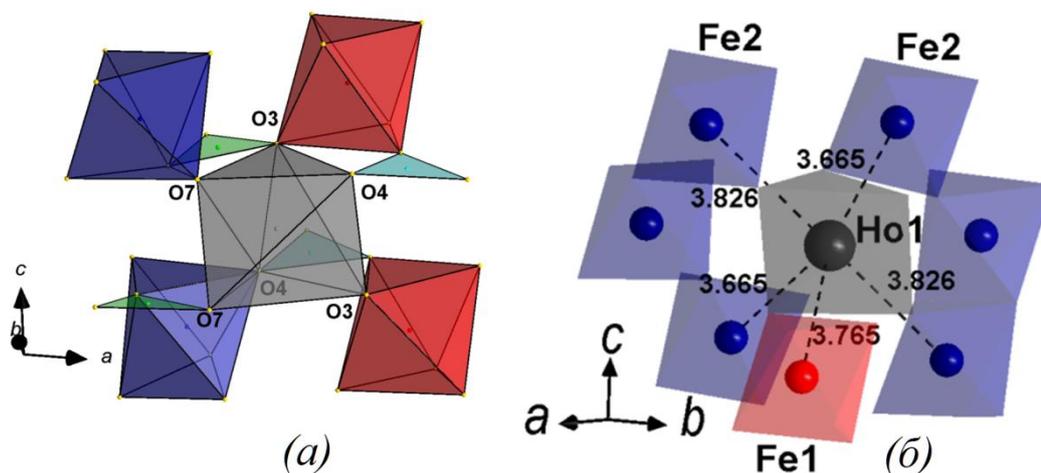


Рисунок 4.5. Ближайшие к атому (Ho, Bi) атомы Fe1 и Fe2 в структуре $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$. (а) Красным цветом показаны октаэдры Fe1O_6 из одной цепочки Fe1-Fe1 , имеющие с призмой HoO_6 общую вершину O3 и синим цветом показаны октаэдры Fe2O_6 из одной цепочки Fe2-Fe2 , имеющие с призмой HoO_6 общие вершины O4 и O7 . Октаэдры Fe2O_6 из второй цепочки Fe2-Fe2 , соединяющиеся с вершинами O7 и O4 не показаны для наглядности. (б) Расстояния от атомов Ho до ближайших атомов Fe1 и Fe2 в структуре $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ при 90 К (в Å). Синим показано по три октаэдра из каждой цепочки Fe2-Fe2 и красным показан один октаэдр из цепочки Fe1-Fe1 .

Таким образом, во всех трех кристаллах разница расстояний $(R, \text{Bi})\text{-Fe1}$ в первой железной цепочке при максимальной ($R32$) и минимальной ($P3_121$) температуре измерений слабо выражена (уменьшение расщочний на $\approx 0 - 0.002$ Å), в то время как во второй цепочке наблюдается значительное увеличение первого расстояния $(R, \text{Bi})\text{-Fe2}$ при понижении температуры (на $\approx 0.027\text{-}0.051$ Å) и уменьшение второго расстояния $(R, \text{Bi})\text{-Fe2}$ (на $\approx 0.049\text{-}0.063$ Å). Такое искажение расстояний от резкозмельного иона до атомов железа может влиять на мультиферроидные свойства кристаллов при дальнейшем понижении температуры ниже температуры Нееля.

Среднее расстояние Y-O до ближайших шести атомов кислорода, полученное методом EXAFS-спектроскопии при комнатной температуре для $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, равно $2.34(1)$ Å и соответствует полученному методом рентгеноструктурного анализа. Расстояние Y-O до двух более удаленных атомов кислорода по данным EXAFS (рисунок 3.9, таблица 3.1) равно $2.90(1)$ Å, среднее расстояние Y-B до ближайших атомов бора равно $3.08(1)$ Å, а среднее расстояние Y-Fe до шести ближайших атомов железа равно $3.79(1)$ Å. Данные значения также соответствуют значениям, полученным методом PCA.

Локальное окружение атомов Bi по данным спектроскопии EXAFS несколько отличается от окружения атомов Y (рисунок 3.7, таблица 3.1). Расстояние Bi-O до ближайших шести атомов кислорода и до двух более удаленных составляет для него $2.46(1)$ Å и $2.62(1)$ Å. Однако расстояние Bi-Fe , равное $3.83(1)$ Å, соответствует значению Y-Fe . Таким образом, атомы висмута и атомы иттрия находятся в одной позиции, но их кислородное окружение различается. Малая концентрация примеси Bi не позволила однозначно разделить кислородное окружение $R\text{-O}$ и Bi-O .

4.5.2. Анализ координационного окружения атомов Fe и цепочек железа

Среднее расстояние Fe1–O в $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ (рисунок 4.6) слабо уменьшается при понижении температуры от 500 К до точки фазового перехода на $\approx 0.001\text{--}0.004 \text{ \AA}$ и не изменяется для $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$.

Среднее расстояние Fe1–O в октаэдре $Fe1O_6$ продолжает уменьшаться ниже T_{str} при понижении температуры до 90 К на $\approx 0.004\text{--}0.005 \text{ \AA}$, а среднее расстояние Fe2–O в октаэдре $Fe2O_6$ увеличивается на $\approx 0.006 \text{ \AA}$ в $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ (при понижении температуры от 370 К до 90 К) и практически не меняется в $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ (при понижении температуры от 360 К до 90 К) (изменение расстояний показано на рисунках 4.8 (в, з), 4.9 (в, з), 4.10 (в, з)).

Разница между наибольшим и наименьшим расстоянием Fe1–O (таблицы П13, П16, П19 в приложении) при 500 К составляет $0.0673 (7) \text{ \AA}$ для $R = Y$ и $0.0657(9) \text{ \AA}$ для $R = Ho$. При понижении температуры до 375 К для $R = Y$ и до 370 К для $R = Ho$ эта разница незначительно уменьшается до $0.0650 (6) \text{ \AA}$ и $0.0653(7) \text{ \AA}$. После фазового перехода (при 370 К для $R = Y$ и 360 К для $R = Ho$) разброс расстояний Fe1–O увеличивается до $0.0725 (14) \text{ \AA}$ и $0.0661(20) \text{ \AA}$ и при дальнейшем понижении температуры до 90 К меняется слабо. Разница между наибольшим и наименьшим расстоянием Fe2–O в октаэдре $Fe2O_6$ ниже T_{str} увеличивается с понижением температуры от $0.0692(17) \text{ \AA}$ (при 370 К для $R = Y$) и $0.0794(24) \text{ \AA}$ (при 360 К для $R = Ho$) до $0.0926(8) \text{ \AA}$ и $0.0940(8) \text{ \AA}$ для $R = Y$ и Ho при 90 К.

Среднее расстояние Fe1–O в $(Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ при 90 К ($P3_121$) по сравнению с 293 К ($R32$) уменьшается на $\approx 0.005 \text{ \AA}$, а среднее расстояние Fe2–O увеличивается на $\approx 0.004 \text{ \AA}$. Оба октаэдра значительно (на $\approx 0.029 - 0.031 \text{ \AA}$) искажаются за счет увеличения максимального и уменьшения минимального расстояний.

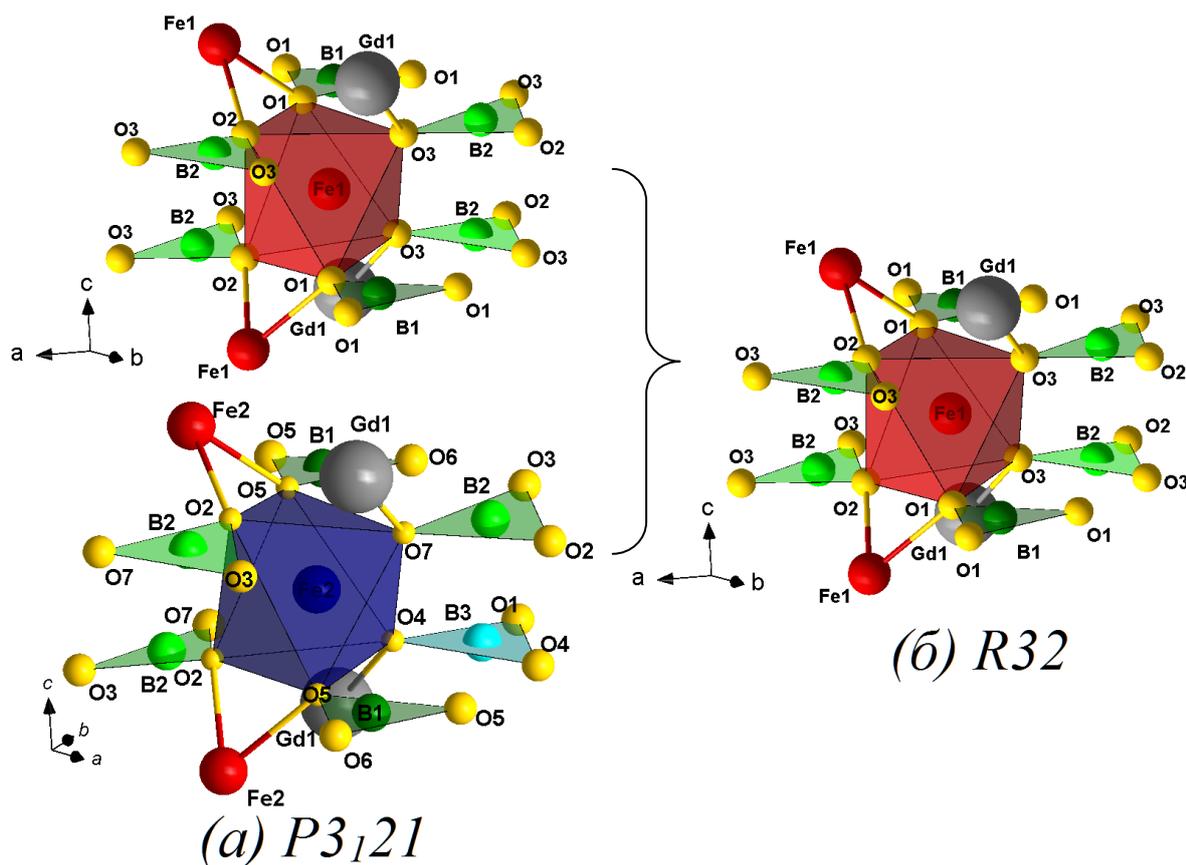


Рисунок 4.6. Атомное окружение атомов Fe в структуре $Y_{95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$: в пространственной группе $P3_121$ (a) и в пространственной группе $R32$ (б). Показано ближайшее окружение из атомов кислорода, формирующих искаженные октаэдры FeO_6 , ближайшие атомы Gd и B в структуре.

Описанное выше искажение полиэдров и увеличение расстояний в октаэдре Fe_2O_6 во всех изученных кристаллах (рисунки 4.8 (в, з), 4.9 (в, з), 4.10 (в, з)) может влиять на мультиферроидные свойства кристаллов при понижении температуры ниже температуры магнитного фазового перехода.

Расстояния между атомами железа в цепочке Fe–Fe в $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ и $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ в пространственной группе $R32$ (рисунок 4.2 (б)) слабо уменьшается при понижении температуры до T_{str} (изменение расстояний показано на рисунках 4.8 (д), 4.9 (д), 4.10 (д)). Ниже фазового перехода (рисунок 4.2 (а)) расстояние между атомами железа в цепочке Fe1–Fe1 продолжает уменьшаться вплоть до 90 К (на $\approx 0.012 \text{ \AA}$). Расстояние между атомами железа во второй цепочке Fe2–Fe2 начинают расти и к 90 К увеличиваются на $\approx 0.009 \text{ \AA}$ для $R=Y$ и

на $\approx 0.002 \text{ \AA}$ для $R=\text{Ho}$. Расстояние Fe1–Fe1 в $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при переходе от 293 К ($R32$) к 90 К ($P3_121$) также уменьшается на $\approx 0.019 \text{ \AA}$, а расстояние Fe2–Fe2 растет на $\approx 0.009 \text{ \AA}$.

Октаэдры FeO_6 и цепочки Fe – Fe искажаются не только за счет изменения межатомных расстояний, но и вследствие изменения углов Fe–O–Fe в цепочках с понижением температуры. Однако эти изменения не превышают $1\text{--}2^\circ$ (рисунок 4.11).

Данные о локальном окружении атомов Fe в $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ по результатам спектроскопии EXAFS (рисунок 3.8, таблица 3.1) хорошо согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. Среднее расстояние Fe–O равно $2.01(1) \text{ \AA}$, расстояние Fe–B (до шести атомов бора из треугольников BO_3 , имеющих общие вершины с октаэдрами FeO_6 из цепочек) равно $3.07(1) \text{ \AA}$, и среднее расстояние между атомами железа из одной цепочки составляет $3.19(1) \text{ \AA}$.

Исходя из проведенного анализа расстояний и углов, при понижении температуры наблюдается заметное различие в поведении цепочек железа Fe1 и Fe2 (рисунки 4.8 (d), 4.9 (d), 4.10 (d)).

Несмотря на выявленное методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах различие в температурном поведении цепочек железа Fe1 и Fe2, наблюдаемые изменения расстояний в цепочках октаэдров FeO_6 и углов между обменными связями Fe – O – Fe при переходе из пространственной группы $R32$ в пространственную группу $P3_121$ и в разных цепочках Fe1–O–Fe1 и Fe2–O–Fe2 в пространственной группе $P3_121$ достаточно малы по величине (таблицы 13, П16, П19 в приложении). Это объясняет невозможность разделения методом мёссбауэровской абсорбционной спектроскопии на ядрах ^{57}Fe магнитных подрешеток Fe1 и Fe2 при высоких температурах и сложность их разделения ниже температуры T_N антиферромагнитного перехода для гадолиниевого [97], иттриевого [98] и гольмиевого [99] ферроборатов. При этом сложная температурная зависимость квадрупольного параметра Δ мёссбауэровских спектров в $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ подтверждает сложную динамику перестроений октаэдров FeO_6 при изменении

температуры. В области структурного фазового перехода на кривых $\Delta(T)$ находится локальный максимум.

Таким образом, можно заключить, что общее изменение симметрии в $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ слабо влияет на локальное окружение атомов железа. Кроме того, близость расстояний и углов в цепочках железа объясняет похожее магнитное поведение подрешеток железа в иттриевом ферроборате, исследованном методом нейтронной дифракции [43]. Однако магнитное поведение магнитных подсистем железа в гольмиевом ферроборате, в котором присутствует также сильная магнитная подрешетка Ho, и в иттриевом, содержащем только одну сильную магнитную подрешетку (Fe) различается [43]. Такое различие магнитного поведения в двух структурно похожих кристаллах говорит о зависимости магнитных свойств железной подрешетки от типа редкоземельного иона.

4.5.3. Координационное окружение атомов бора

Несмотря на то, что при переходе в пространственную группу $P3_121$ симметрия понижается и исчезает поворотная ось третьего порядка, на которой находятся атомы B1 (*3b*), треугольник B1O_3 (рисунок 4.7) в $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ почти не искажается с понижением температуры (изменение расстояний показано на рисунках 4.8 (*e*), 4.9 (*e*), 4.10 (*e*)). После фазового перехода он остается практически равносторонним, а расстояние B1–O при понижении температуры от 500 К до 90 К не изменяется в $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и слабо растет в $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (на $\approx 0.002 \text{ \AA}$ и 0.006 \AA по данным, полученным на дифрактометре Xcalibur S3 и PILATUS@SNBL, рисунки 4.9 (*e*) и 4.10 (*e*)). При понижении температуры в пространственной группе $P3_121$ треугольник B1O_3 слабо отклоняется от плоскости *ab* (до $\sim 3^\circ$ при 90 К).

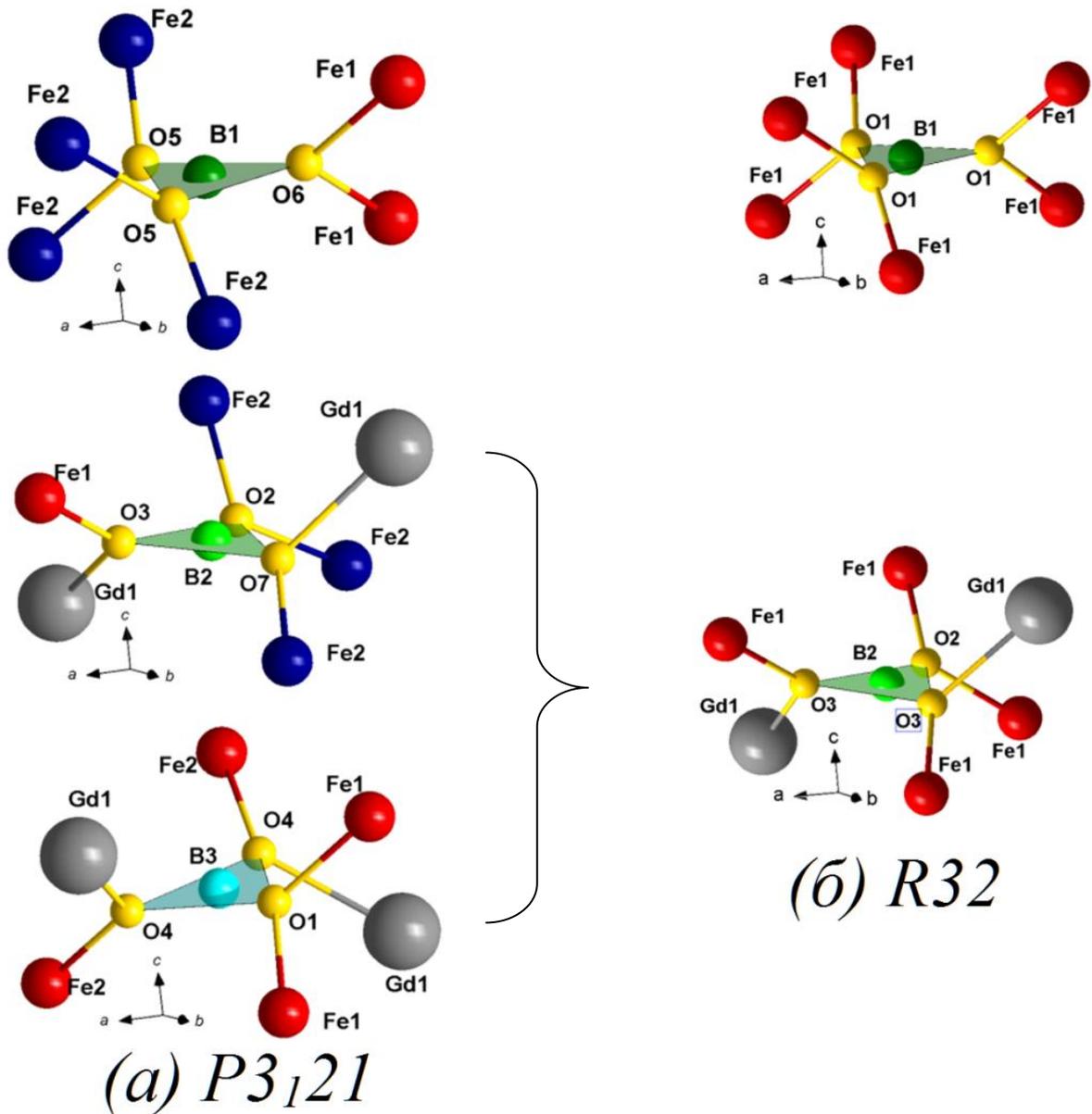


Рисунок 4.7. Атомное окружение атомов В в структуре $R_{1-x}Bi_xFe_3(VO_3)_4$: в пространственной группе $P3_121$ (а) и в пространственной группе $R32$ (б). Показано ближайшее кислородное окружение атомов В, а также ближайшие к атомам В атомы R и Fe в структуре.

Треугольник B_2O_3 при переходе в пространственную группу $P3_121$ разделяется на два типа: B_2O_3 и B_3O_3 (рисунок 4.7). В высокотемпературной пространственной группе $R32$ среднее расстояние В–О в треугольнике B_2O_3 при понижении температуры от 500 К до T_{str} (до 375 К для $R=Y$ и 370 для $R=Ho$) уменьшается на ≈ 0.002 Å. Однако после фазового перехода при понижении температуры до 90 К среднее расстояние В–О снова растет на $\approx 0.002 - 0.003$ Å.

Среднее расстояние В3–О после фазового перехода увеличивается на $\approx 0.004 - 0.006 \text{ \AA}$. Оба треугольника В2О₃ (изменение расстояний показано на рисунках 4.8 (ж), 4.9 (ж), 4.10 (ж)) и В3О₃ (рисунки 4.8 (з), 4.9 (з), 4.10 (з)) искажаются после фазового перехода и отклоняются от плоскости *ab* при понижении температуры. Треугольник В2О₃ при 500 К расположен под углом $\sim 5^\circ$ к плоскости *ab*. При 90 К треугольник В2О₃ отклонен от плоскости *ab* на $\sim 8 - 10^\circ$, а треугольник В3О₃ на $\sim 6-7^\circ$. Минимальное и максимальное расстояния В2 – О в (Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(ВО₃)₄ в диапазоне 350 К–370 К меняются неравномерно, что дополнительно демонстрирует размытость фазового перехода в данном кристалле по температуре.

В (Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(ВО₃)₄ расстояния в треугольнике В1О₃ тоже не меняются при понижении температуры от 293 К (*R32*) до 90 К (*P3₁21*), треугольник В2О₃ заметно искажается (разброс расстояний составляет $\approx 0.001 \text{ \AA}$ при 293 К и $\approx 0.012 \text{ \AA}$ при 90 К), и треугольник В2О₃ искажается в меньшей степени (разброс при 90 К $\approx 0.004 \text{ \AA}$). Среднее расстояние В2 – О не меняется, а расстояние В3 – О растет на $\approx 0.005 \text{ \AA}$ (таблица в приложении П14). Расстояние Gd – В1 уменьшается при понижении температуры на $\approx 0.006 \text{ \AA}$.

Искажение треугольников В2О₃ и В3О₃ и их отклонение от плоскости *ab* может влиять на степень поляризации, возникающей при магнитоэлектрических взаимодействиях в редкоземельных ферробратах.

Таким образом, изменения структуры монокристаллов (Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(ВО₃)₄, (Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(ВО₃)₄ и (Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe₃(ВО₃)₄, в которых существует структурный фазовый переход из пространственной группы *R32* в пространственную группу *P3₁21*, аналогичны при фазовом переходе и изменении температуры. Кроме того, близки величины характерных межатомных расстояний и углов в структуре кристаллов (Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(ВО₃)₄ и (Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe₃(ВО₃)₄ с близким ионным радиусом РЗЭ ($r_{ion}(\text{Y}) = 0.9 \text{ \AA}$, $r_{ion}(\text{Ho}) = 0.901 \text{ \AA}$), но различными магнитными свойствами ионов Y³⁺ и Ho³⁺.

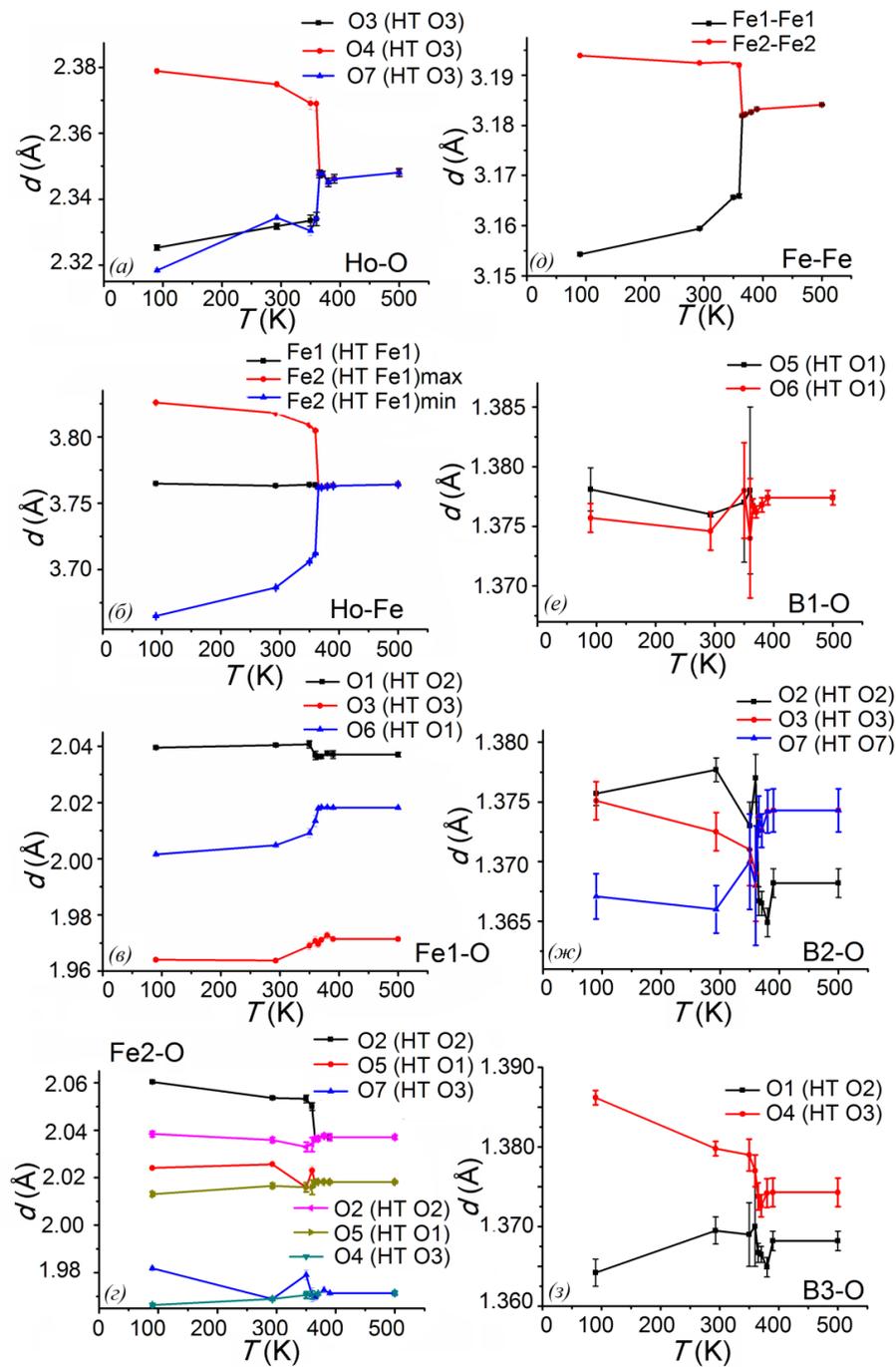


Рисунок. 4.8. Температурная зависимость межатомных расстояний в структуре $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$: (а) Ho–O в призме $(\text{Ho},\text{Bi})\text{O}_6$; (б) Ho–Fe от атома Ho до ближайших атомов Fe; (в) Fe1–O в октаэдре Fe1O_6 ; (г) Fe2–O в октаэдре Fe2O_6 ; (д) Fe–Fe между атомами Fe внутри цепочки; (е) B1–O в треугольнике B1O_3 ; (ж) B2–O в треугольнике B2O_3 ; (з) B3–O в треугольнике B3O_3 . Названия атомов приведены в низкотемпературной пространственной группе $P3_121$ и в скобках показаны их эквиваленты в высокотемпературной пространственной группе $R32$.

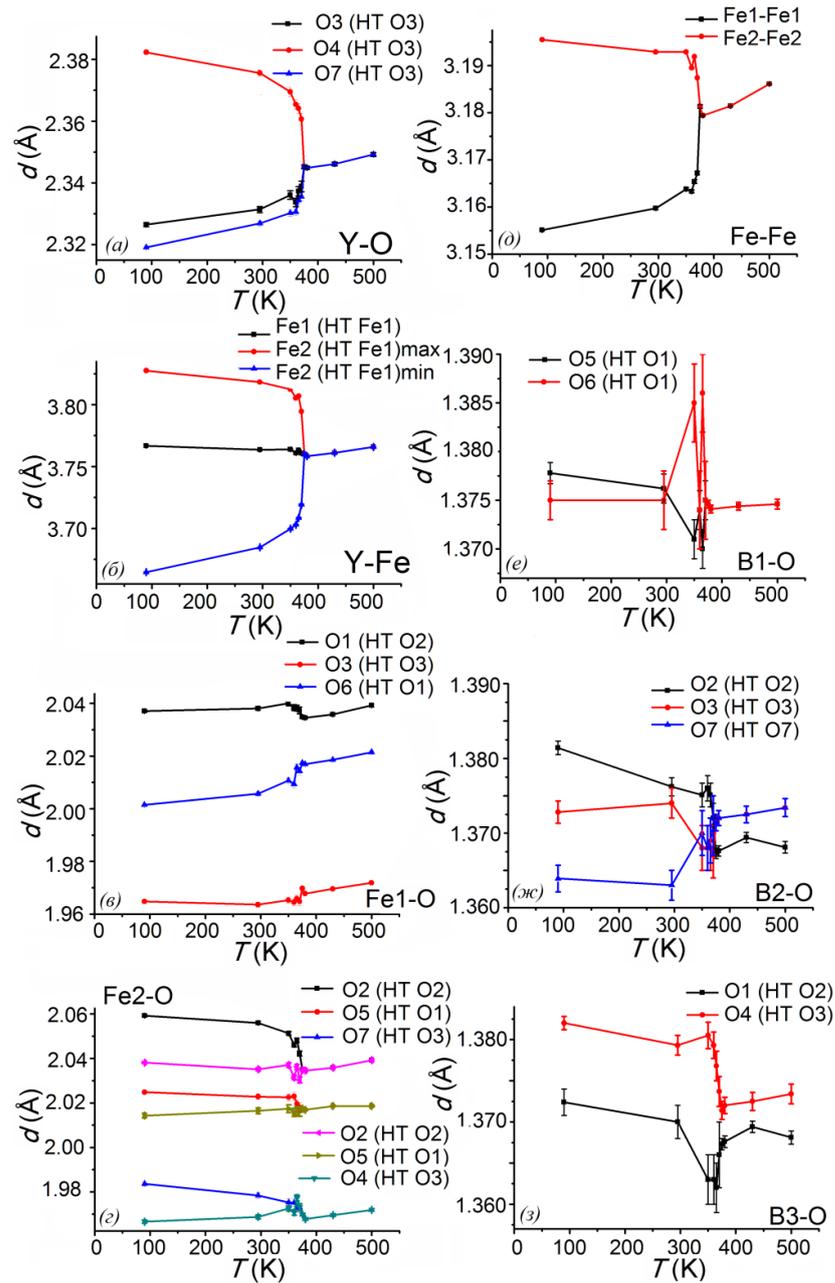


Рисунок 4.9 Температурная зависимость межатомных расстояний в структуре $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$, полученная на лабораторном дифрактометре: (а) Y–O в призме $(Y,Bi)O_6$; (б) Y–Fe от атома Y до ближайших атомов Fe; (в) Fe1–O в октаэдре Fe_1O_6 ; (г) Fe2–O в октаэдре Fe_2O_6 ; (д) Fe–Fe между атомами Fe внутри цепочки; (е) B1–O в треугольнике B_1O_3 ; (ж) B2–O в треугольнике B_2O_3 ; (з) B3–O в треугольнике B_3O_3 . Названия атомов приведены в низкотемпературной пространственной группе $P3_121$ и в скобках показаны их эквиваленты в высокотемпературной пространственной группе $R32$.

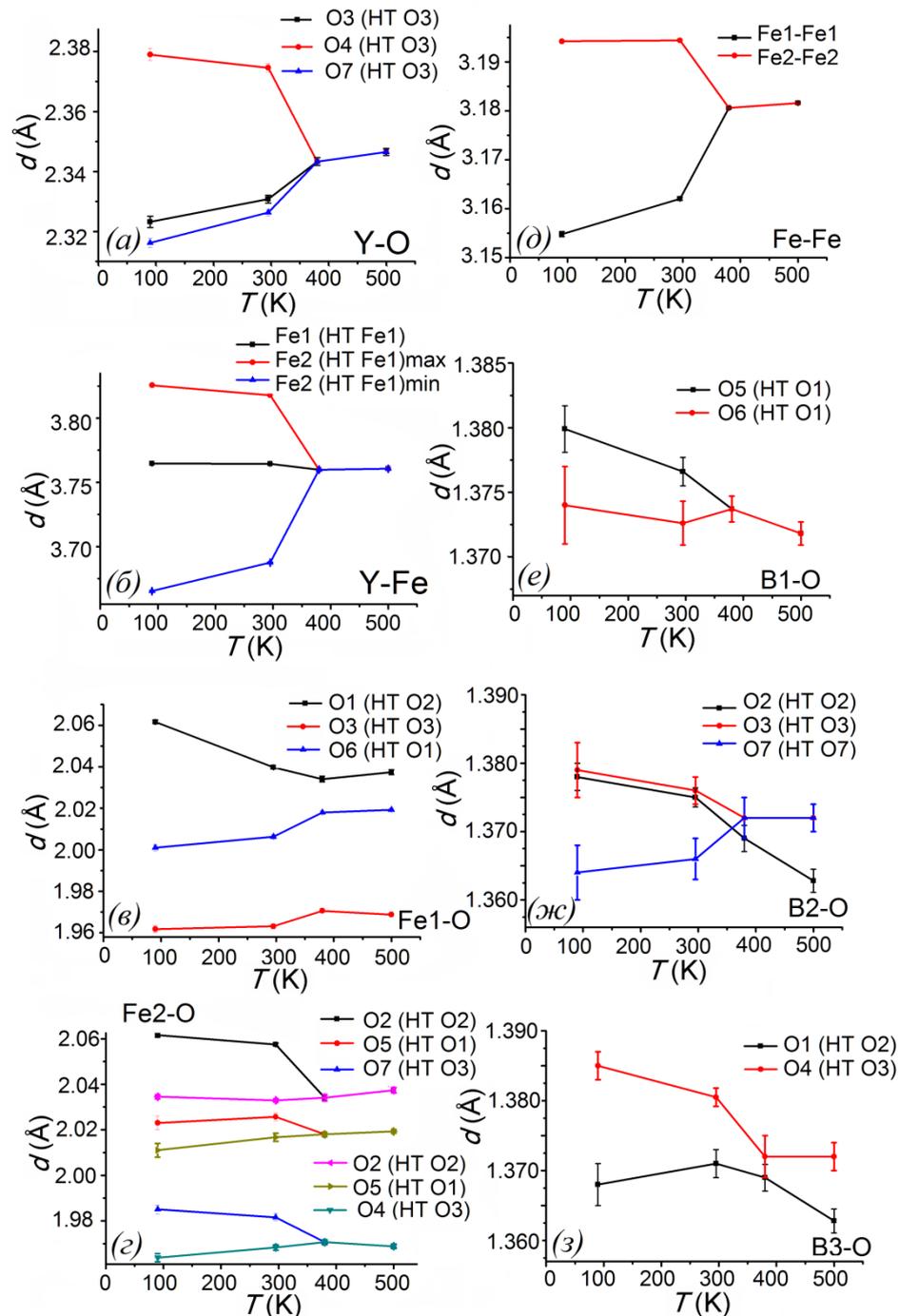


Рисунок 4.10. Температурная зависимость межатомных расстояний в структуре $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$, полученная с использованием синхротронных данных: (а) Y–O в призме $(Y,Bi)O_6$; (б) Y–Fe от атома Y до ближайших атомов Fe; (в) Fe1–O в октаэдре $Fe1O_6$; (г) Fe2–O в октаэдре $Fe2O_6$; (д) Fe–Fe между атомами Fe внутри цепочки; (е) B1–O в треугольнике $B1O_3$; (ж) B2–O в треугольнике $B2O_3$; (з) B3–O в треугольнике $B3O_3$. Названия атомов приведены в низкотемпературной пространственной группе $P3_121$ и в скобках показаны их эквиваленты в высокотемпературной пространственной группе $R32$.

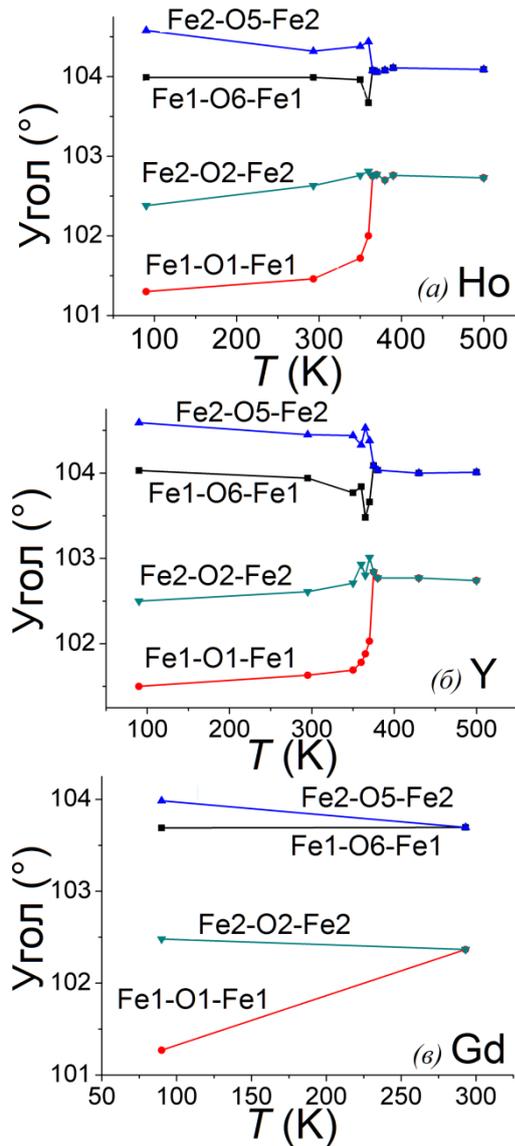


Рисунок 4.11. Температурная зависимость углов между длинами связей в цепочках железа Fe–O–Fe в (а) $(\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, (б) $(\text{Y}_{0.95}\text{Vi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и (в) $(\text{Gd}_{0.95}\text{Vi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Названия атомов приведены в низкотемпературной пространственной группе $R\bar{3}_121$ и в скобках показаны эквивалентные атомы в высокотемпературной пространственной группе $R32$.

4.5.4. Температурная зависимость параметров атомного смещения

Для гадолиниевого ферробората ($\text{Gd}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$) при понижении температуры от 293 К ($R32$) до 90 К ($P3121$) наблюдается закономерное уменьшение параметров атомных смещений.

Для ($\text{Y}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$) и ($\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$) по полученным многотемпературным экспериментальным данным была проанализирована температурная зависимость параметров атомного смещения в диапазоне 90 – 500 К. При уменьшении температуры от 500 К до 90 К происходит закономерное уменьшение параметров атомных смещений (рисунок 4.12), однако в области структурного фазового перехода наблюдаются резкие отклонения этих значений от монотонной зависимости (рисунок 4.13).

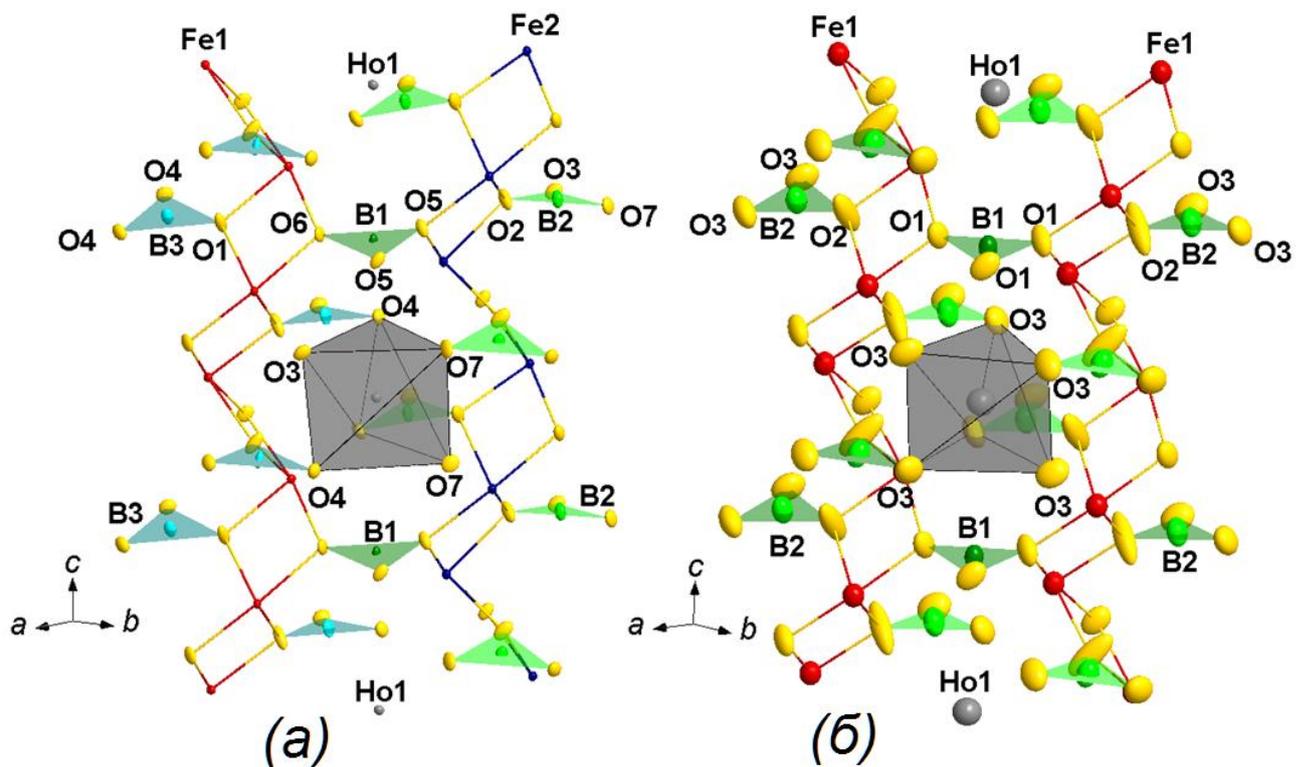


Рисунок 4.12. Эллипсоиды параметров атомных смещений в структуре ($\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$) при (а) 90 К и (б) 500 К.

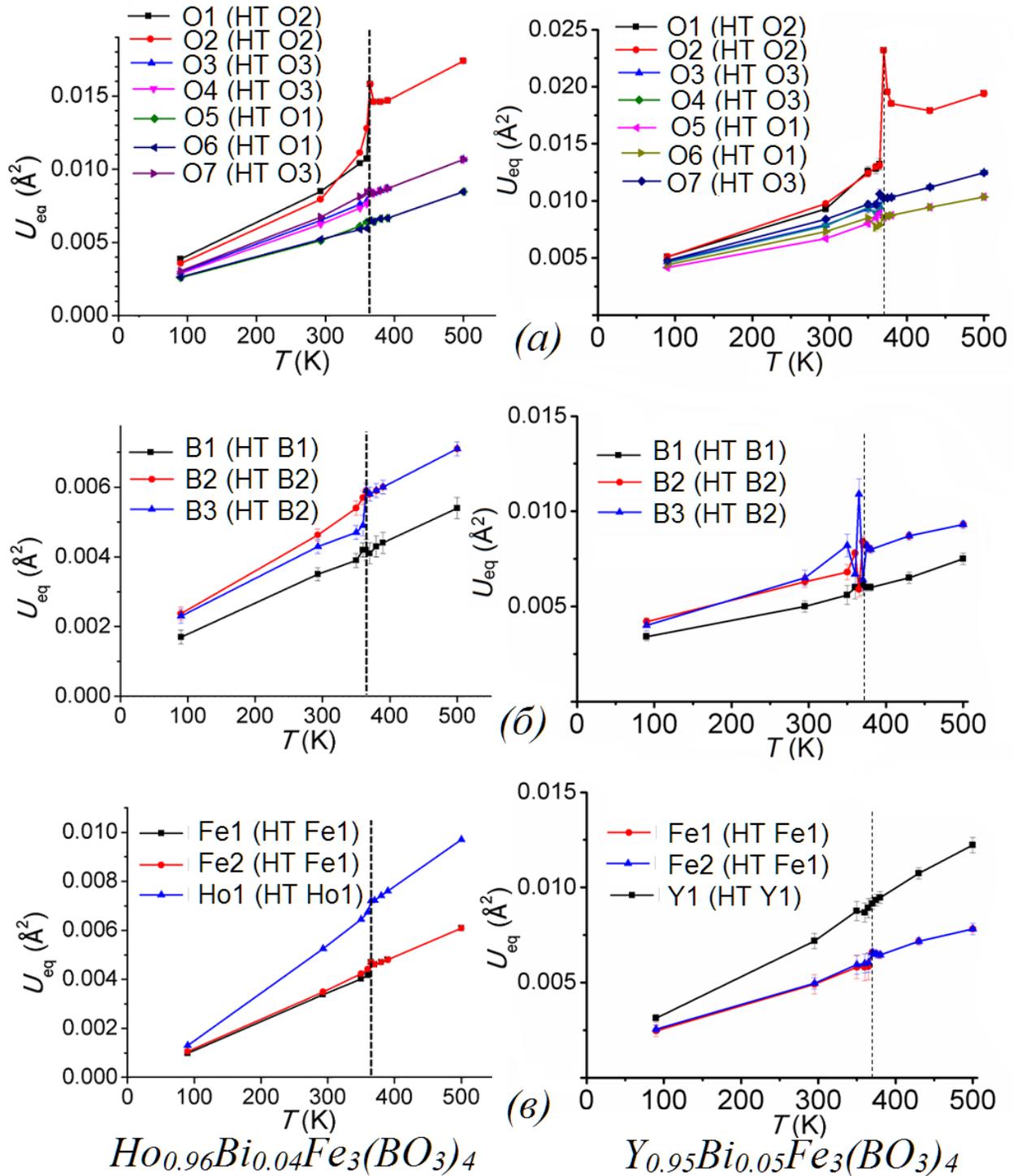


Рисунок 4.13. Температурная зависимость эквивалентных изотропных параметров атомного смещения U_{eq} атомов кислорода, бора, R и железа (а) в структуре $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ и (б) в структуре $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$. Названия атомов приведены в пространственной группе $P3_121$ (LT) и в скобках показаны эквивалентные названия атомов в пространственной группе $R32$ (HT). Пунктирная линия соответствует температурам структурного фазового перехода $T_{str} = 370$ К для $R = Y$ и 365 К для Ho.

В области фазового перехода наблюдается резкий скачок $\approx 0.003 - 0.002 \text{ \AA}^2$ параметров атомного смещения U_{eq} для атомов кислорода O1 (обозначение в пространственной группе $P3_121 - LT$), соединяющих цепочку Fe1 с треугольником B_3O_3 , и атомов O2 (LT), соединяющих цепочку Fe2 с треугольником B_2O_3 (рисунки 4.2, 4.13 (а)). При этом величина U_{eq} атомов O1 и O2 является максимальной во всем температурном диапазоне. В иттриевом ферроборате в области фазового перехода наблюдаются флуктуации параметров U_{eq} атомов B2 и B3, а в гольмиевом ферроборате скачок параметра U_{eq} атомов B3 (рисунок 4.13 (б)). Температурная зависимость $U_{\text{eq}}(T)$ остальных атомов в структуре более гладкая (рисунок 4.13 (в)). Характер температурной зависимости $U_{\text{eq}}(T)$ позволяет заключить, что тяжелые атомы (R, Bi) и Fe при фазовом переходе перестраиваются постепенно, а атомы кислорода и бора (O1, O2, B2, B3) перестраиваются скачком.

Величина степени эллиптичности параметров атомного смещения $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ также высокочувствительна к структурному фазовому переходу – в области фазового перехода наблюдаются резкие флуктуации ε (рисунок 4.14). Эллипсоиды атомов O1 и O2 являются самыми удлинненными во всем температурном диапазоне.

Таким образом, показано, что изменение параметров атомного смещения с температурой и в области структурного фазового перехода аналогично для иттриевого и гольмиевого ферроборатов $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

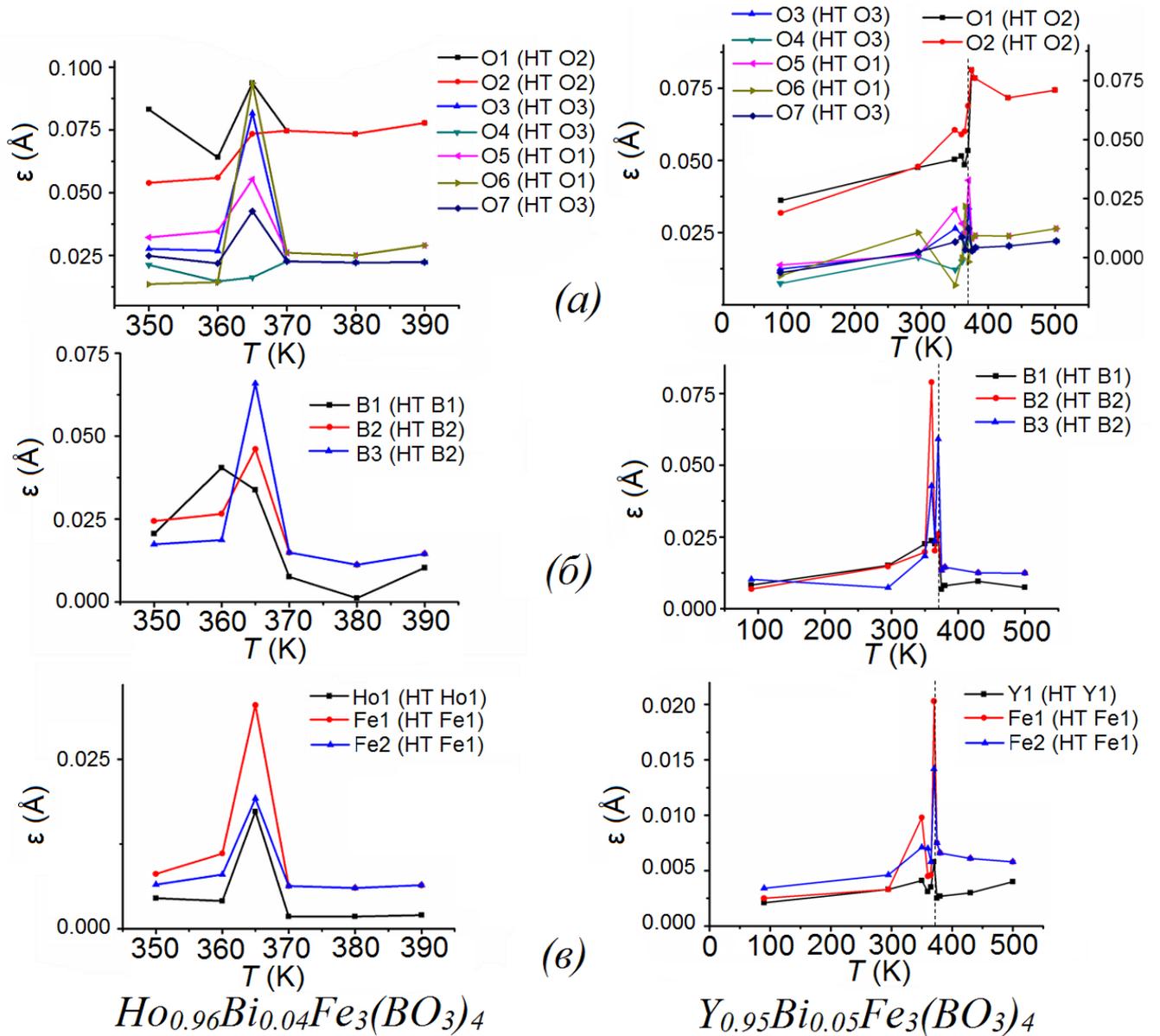
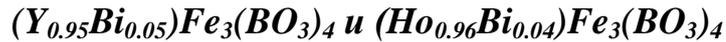


Рисунок 4.14. Температурная зависимость степени эллиптичности ε атомов кислорода, бора, РЗЭ и железа (а) в структуре $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ и (б) в структуре $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$. Названия атомов приведены в пространственной группе $P3_121$ (LT) и в скобках показаны эквивалентные названия атомов в пространственной группе $R32$ (HT). Пунктирная линия соответствует температурам структурного фазового перехода $T_{str} = 370$ К для $R=Y$ и 365 К для Ho.

4.5.5. Анализ температур Дебая и Эйнштейна для монокристаллов



Температура Эйнштейна T_E в приближении Эйнштейна [100] отвечает средней частоте атомных колебаний, а температура Дебая T_D в приближении Дебая [101] – максимальной частоте атомных колебаний. Исходя из этого, проанализировав разницу между T_E и T_D , можно сделать выводы о природе взаимодействия атомов с их окружением.

Для кристаллов $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ и $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ было изучено поведение модельных кривых параметров атомных смещений, полученных в расширенных моделях Дебая и Эйнштейна, а также вычисленные значения температур Дебая T_D и Эйнштейна T_E (параграфы 3.2.6 и 3.3.5).

Вид модельных кривых и значения T_D и T_E близки для $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ (рисунки 3.10 и 3.11, таблица 3.2) и $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ (рисунки 3.17 и 3.18, таблица 3.3).

Наименьшая разница между T_E и T_D , соответствует наиболее узкому колебательному спектру и слабой связи атома с окружением. Минимальная разница T_E и T_D как в пространственной группе $R32$, так и в пространственной группе $P3_121$, в кристаллах $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ и $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ наблюдалась для атомов (R,Bi). Наиболее высокочастотные колебания и наибольшая разница T_E и T_D выявлены для атомов бора, что отвечает их сильному взаимодействию с окружением.

Значения температуры Дебая для атомов бора оказались близки полной решеточной температуре Дебая $T_D = 1020$ К [57], определенной ранее для $YFe_3(BO_3)_4$. Из этого следует, что атомы бора в большей степени ответственны за симметрию кристаллической решетки.

Значения T_D и T_E для атомов редкоземельного элемента и железа в пространственной группе $R32$ близки соответствующим значениям в пространственной группе $P3_121$, а для атомов бора наблюдается значительное

изменение T_D и T_E после фазового перехода. Кроме того, наибольшее различие модельных кривых в пространственной группе $R32$ и пространственной группе $P3_121$ наблюдается для атомов В2 и В3 (рисунки 3.10, 3.11, 3.17, 3.18). Таким образом, можно заключить, что атомы В2 и В3 в большей степени ответственны за структурный переход.

Значения температуры Дебая для атомов железа в иттриевом ферроборате ($T_D=422$ (4) К для Fe1 и $T_D=416$ (5) К для Fe2) и в гольмиевом ферроборате ($T_D=439$ (4) К для Fe1 и $T_D=430$ (2) К для Fe2) близки соответствующим значениям «мёссбауэровской» температуры Дебая, определенной по отношению к железной подрешетке $\Theta_M = 340$ (2) К для $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ [89] и $\Theta_M = 440$ (2) К для $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ [99]. Мёссбауэровская температура Дебая Θ_M была вычислена из температурной зависимости изомерного сдвига $\delta(T)$ мёссбауэровских спектров по стандартной методике [102]. Близкие значения температур Дебая и Эйнштейна для атомов железа в позициях Fe1 и Fe2 можно объяснить схожестью их локального окружения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Впервые экспериментально установлено, что в монокристаллах редкоземельных ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ $R = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y}$, выращенных с использованием $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ в качестве растворителя, присутствуют примесные атомы Bi , частично замещающие позицию редкоземельного элемента. Итоговые химические формулы изученных монокристаллов: $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. Исследованные образцы являются мероздрическими двойниками с равным соотношением энантиоморфных компонент.
- Впервые дифракционными методами определены температуры и характер структурного фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$ для висмутосодержащих Gd-, Ho-, Y-ферроборатов соответственно. Установлено, что вхождение висмута в состав соединений понижает температуру структурного фазового перехода.
- Показано, что в стабильной высокотемпературной фазе с пространственной группой $R32$ при $T > T_{\text{str}}$ при охлаждении происходит равномерное уменьшение длин межатомных связей. При понижении температуры ниже T_{str} в фазе с пространственной группой $P3_121$ наблюдается неоднородное изменение длин связей в тригональных призмах $(R,\text{Bi})\text{O}_6$, октаэдрах FeO_6 , борных треугольниках двух типов (B2O_3 , B3O_3) и цепочках железа.
- Установлено, что структурный фазовый переход в монокристаллах $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ обусловлен значительными смещениями бора (B2, B3) и кислорода (O1, O2).
- Впервые показано, что значения температур Дебая и Эйнштейна для атомов редкоземельного элемента и железа в пространственной группе $R32$ близки соответствующим значениям в пространственной группе $P3_121$, а для атомов бора наблюдается их значительное изменение после фазового перехода в низкотемпературную пространственную группу. Симметрия кристаллической решетки в значительной степени определяется положениями атомов бора.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение выражаю глубокую признательность:

- моему научному руководителю – кандидату физико-математических наук, Алексеевой Ольге Анатольевне – за постановку задачи и ценные советы при планировании исследований;
- сотрудникам лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН д.ф.-м.н. А. П. Дудке и И. А. Верину за помощь в проведении низкотемпературных экспериментов и анализе результатов;
- сотрудникам лаборатории электронной микроскопии Института кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН к.ф.-м.н. В. В. Артемову и к.ф.-м.н. Д. Н. Хмеленину за проведение исследований методом электронной микроскопии;
- д.ф.-м.н. Я. В. Зубавичусу за предоставленные данные, полученные методом спектроскопии EXAFS на станции «Структурное материаловедение» Национального Исследовательского Центра «Курчатовский Институт»;
- д.ф.-м.н. Д. Ю. Чернышову за помощь в получении структурных данных с использованием синхротронного излучения на станции SNBL (BM01) Европейского синхротронного центра ESRF;
- сотруднику Института физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук к.ф.-м.н. И. А. Гудим за предоставленные образцы;
- сотрудникам Института кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН д.ф.-м.н. И. С. Любутину и к.ф.-м.н. К. В. Фролову за обсуждение полученных результатов;
- коллективу сотрудников лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, где была выполнена настоящая работа, за всестороннюю поддержку.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях:

- A1. Frolov, K.V. Low-temperature structural and magnetic phase transitions in multiferroic $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / K.V. Frolov, I.S. Lyubutin, **E.S. Smirnova**, O.A. Alekseevsa, I.A. Verin, V.V. Artemov, S.A. Kharlamova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2016. — V. 671. — P. 545–551.
- A2. **Смирнова, Е.С.** Строение монокристаллов $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурах 293 и 90 К / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, А.П. Дудка, И.А. Верин, В.В. Артемов, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, К.В. Фролов, И.С. Любутин // *Кристаллография*. — 2016. — Т. 61. — № 4. — С. 535–542.
- A3. Дудка, А.П. Калибровка устройств охлаждения образца CryoJetHT и CobraPlus, используемых в рентгенодифракционных экспериментах / А.П. Дудка, И.А. Верин, **Е.С. Смирнова** // *Кристаллография*. — 2016. — Т. 61. — № 4. — С. 663–668.
- A4. **Smirnova, E.S.** Crystal structure, phase transition and structural deformations in iron borate $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 90–500 K / E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, A.P. Dudka, V.V. Artemov, Y.V. Zubavichus, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, K.V. Frolov, I.S. Lyubutin // *Acta Crystallographica Section B*. — 2018. — V. 74. — P. 226–238.
- A5. Frolov, K.V. Dynamics of structural and magnetic phase transitions in ferroborate $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / K.V. Frolov, I.S. Lyubutin, O.A. Alekseeva, **E.S. Smirnova**, I.A. Verin, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.V. Artemov, T.V. Dmitrieva // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — V. 748. — P. 989–994.
- A6. **Smirnova, E.S.** Crystal structure and structural phase transition in bismuth-containing $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 11 – 500 K / E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, A.P. Dudka, D. N. Khmelenin, K.V. Frolov, M.V. Lyubutina,

I.A. Gudim, I.S. Lyubutin // Acta Crystallographica Section B. — 2019. — V. 75. — P. 954–968.

Тезисы докладов на конференциях:

- A7. Смирнова, Е.С. Рентгеноструктурные и мёсбауэровские исследования мультиферроиков $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R=\text{Gd}$, Y / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, К.В. Фролов, И.С. Любутин / Программа и тезисы VII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 17-21 июня 2013). — Москва, 2013, — С.149 (184 стр.).
- A8. Смирнова Е.С. Рентгеноструктурное исследование мультиферроиков $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, $R=\text{Ho}$, Y , Gd , Sm / Е.С. Смирнова / Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014. — Москва, 2014, — Т.2 — С. 132 (256 с.).
- A9. Смирнова, Е.С. Особенности строения монокристаллов мультиферроика $\text{Gd}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, В.В. Артемов, К.В. Фролов, И.С. Любутин / Совещание и Молодежная конференция по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах (РНСИ-КС-2014, 27-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург). — Гатчина, 2014, — С.152 (264 с.).
- A10. Смирнова, Е.С. Структура и магнитные свойства монокристаллов мультиферроика $\text{Gd}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, В.В. Артемов, К.В. Фролов, И.С. Любутин / XXXIII Научные чтения имени академика Николая Васильевича Белова (16-17 декабря 2014 г.). — Нижний Новгород, 2014, — С.126 – 129 (146 с.).
- A11. Смирнова, Е.С. Особенности строения монокристаллов $\text{Gd}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Y}_{0.95}\text{Vi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, В.В. Артемов, К.В. Фролов, И.С. Любутин / Шестая международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» посвященная 90-летию со дня рождения профессора Ю.А. Скакова» сб.тезисов докладов: МИСиС (26-28 мая 2015 г., МИСиС, Москва), — Москва, 2015, — С.293 (367 стр.).

- A12. Смирнова, Е.С. Особенности строения монокристаллов мультиферроика $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, В.В. Артемов, К.В. Фролов, И.С. Любутин / Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум» (29 июня – 5 июля 2015 г., Республика Бурятия, Улан-Удэ – оз. Байкал), — Изд. БНЦ СО РАН, г. Улан-Удэ, 2015, — Ч. 1, — С. 110 (278 стр.).
- A13. Смирнова, Е.С. Рентгеноструктурные и мёсбауэровские исследования монокристалла $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, В.В. Артемов, К.В. Фролов, И.С. Любутин / XIII-я Курчатовская молодежная научная школа. Сборник аннотаций (27–30 октября 2015 г., НИЦ «Курчатовский институт», Москва), — Москва, 2015, — С. 263 (292 стр.).
- A14. Смирнова, Е.С. Особенности строения монокристаллов $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ в диапазоне температур 30-293 К / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, А.П. Дудка, И.А. Верин, В.В. Артемов, К.В. Фролов, И.С. Любутин / Программа и тезисы VIII Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 30 мая – 3 июня 2016 г.), — Москва, 2016, — С.213 (252 стр.).
- A15. Smirnova, E. Structure features of $(R_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ ($R = Gd, Y$) single crystals in the temperature range 30–295 К / E. Smirnova, O. Alekseeva, I. Verin, A. Dudka, V. Artemov, K. Frolov, I. Lyubutin / Book of Abstracts, 3rd European Crystallography School (ECS3) Sept 25 - Oct 2, — Zagreb, Croatia, 2016, — P. 17 (66 P.).
- A16. Фролов, К.В. Магнитные фазовые переходы в монокристаллах ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Nd, Sm, Gd, Ho$) / К.В. Фролов, И.С. Любутин, Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, И.А. Верин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим / Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса (21 – 26 ноября 2016, Москва), — Москва, 2016, — С.50 (452стр.).
- A17. Дудка, А.П. Какую температуру следует указывать в публикациях по низкотемпературным структурным исследованиям? / А.П. Дудка, Е.С.

- Смирнова, И.А. Верин / Сборник тезисов Первого Российского кристаллографического конгресса (21 – 26 ноября 2016, Москва), — Москва, 2016, — С.163 (452стр.).
- A18. Alekseeva, O.A. Structural phase transition in $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ iron borate / O.A. Alekseeva, E.S. Smirnova, A.P. Dudka, I.A. Verin, V.V. Artemov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, K.V. Frolov, I.S. Lyubutin / 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography 2017 (21 – 28 August 2017, Hyderabad, India), — IUCr 2017 E-Abstracts, — ABS-Num. 1510.
- A19. Smirnova, E. Structural phase transition in iron borate $HoFe_3(BO_3)_4$ / E. Smirnova, O. Alekseeva, A. Dudka, D. Khmelenin, I. Gudim, L. Bezmaternykh, K. Frolov, I. Luybutin / Erice International School of Crystallography • 52nd Course, — Erice, Italy, 2018 — P. 268 (286 PP.).
- A20. Смирнова, Е.С. Структурный фазовый переход в мультиферроике $HoFe_3(BO_3)_4$ / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, А.П. Дудка, В.В. Артемов, Я.В. Зубавичус, И.А. Гудим, Л.Н. Безматерных, К.В. Фролов, И.С. Любутин / Программа и тезисы IX Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 4 – 8 июня 2018 г.), — Москва, 2018, — С.191 (226 стр.).
- A21. Смирнова, Е.С. Структурный и магнитный фазовые переходы в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ho, Y, Gd$) / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, А.П. Дудка, И.А. Верин, В.В. Артемов, И.А. Гудим, Л.Н. Безматерных, К.В. Фролов, И.С. Любутин / Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» 9 – 15 июля 2018 г., Республика Бурятия, Улан-Удэ – оз. Байкал. Часть I, — Улан-Удэ., — 2018, — С. 101–103 (246 стр).
- A22. Смирнова, Е.С. Структурный фазовый переход в кристаллах ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Ho, Y, Gd$ / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, А.П. Дудка, И.А. Верин, В.В. Артемов, И.А. Гудим, К.В. Фролов, И.С. Любутин / LIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния 11-16 марта 2019. Санкт-Петербург. Сборник тезисов и список участников, — 2019, — С. 151.

- A23. Smirnova, E.S. Structure features of rare-earth iron borates $(R_{1-x}, Bi_x)Fe_3(BO_3)_4$, $R = Nd, Gd, Ho, Y$ in the temperature range 30 – 500 K / E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, A.P. Dudka, I.A. Verin, V.V. Artemov, D.N. Khmelenin, I.A. Gudim, K.V. Frolov, I.S. Lyubutin / XIX International meeting on crystal chemistry, x-ray diffraction and spectroscopy of minerals. Dedicated to the memory of Academician E.S. Fedorov (1853 – 1919), — АПАТИТЫ, — 2019, — С. 103 (240 стр.).

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смоленский, Г. А. Сегнетомагнетики / Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис // Успехи физических наук. — 1982. — Т. 137. — №3. — С. 415 – 448.
2. Schmid, H. Multi-ferroic magnetoelectrics / H. Schmid // Ferroelectrics. —1994. — V. 162. — №1. — P.317 – 338.
3. Пятаков, А. П. Магнетоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // Успехи физических наук. — 2012. — Т. 182. — №6. — С. 593 – 620.
4. Dong, Sh. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology / Shuai Dong, Jun-Ming Liu, Sang-Wook Cheong, Zhifeng Ren // Advances in Physics. — 2015. — V. 64. — №5-6. — P. 519 – 626.
5. Khomskii, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / D. Khomskii // Physics. — 2009. — V. 2. — P. 20.
6. Васильев, А.Н. Редкоземельные ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ / А. Н. Васильев, Е. А. Попова // Физика низких температур. — 2006. — Т. 32. — № 8/9. — С. 968–984.
7. Кадомцева, А.М. Магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства редкоземельных ферроборатов / 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 // Физика низких температур. — 2010. — Т. 36. — № 6. — С. 640–653.
8. Levitin, R.Z. Cascade of Phase Transitions in $GdFe_3(BO_3)_4$ / R. Z. Levitin, E. A. Popova, R. M. Chtsherbov, A. N. Vasiliev, M. N. Popova, E. P. Chukalina, S. A. Klimin, P. H. M. van Loosdrecht, D. Fausti, and L. N. Bezmaternykh // JETP Letters. — 2004. — V. 79. — № 9. — P. 423–426.
9. Ballman, A. A. Yttrium and Rare Earth Borates. US Patent 3057677.9.10.1962.

10. Ballman, A. A. A new series of synthetic borates isostructural with the carbonate mineral huntite / A. A. Ballman // *American Mineralogist*. — 1962. — 47 (11-12). — P. 1380–138.
11. Leonyuk, N.I.. Recent developments in the growth of $RM_3(BO_3)_4$ crystals for science and modern applications / N. I. Leonyuk // *Prog. Crystal Growth and Charact.* — 1995. — V. 31. — P. 279–312.
12. Магунов, И. Р. Синтез и свойства скандиевых и РЗ (Се-группы) двойных боратов / И. Р. Магунов, С. В. Воевудская, А. П. Жирнова, Е. А. Жихарева, Н. П.Ефрушина // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. — 1985.— Т. 21— № 9— С. 1532–1534.18
13. Безматерных, Л. Н. Раствор-расплавная кристаллизация тринонального $GdFe_3(BO_3)_4$ в условиях конкуренции с $\alpha -Fe_2O_3$ / Л. Н. Безматерных, С. А. Харламова, В. Л. Темеров // *Кристаллография*. — 2004. — Т. 49. — №5. — С. 944–946.
14. Takahashi, T. Preparation and some properties of rare earth-iron borates $RFe_3(BO_3)_4$ / T. Takahashi, O. Yamada, K. Ametani // *Mater. Res. Bull.* — 1975. — V. 10. — P. 153–156.
15. Leonyuk, N.I. Growth and Characterization of $RM_3(BO_3)_4$ Crystals / N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk // *Progr. Cryst.Growth and Charact.* — 1995. — V. 31. — P. 179–278.
16. Campa, J.A. Crystal Structure, Magnetic Order, and Vibrational Behavior in Iron Rare-Earth Borates / J.A. Campa, C. Cascales, E. Gutierrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruiz-Valero // *Chem. Mater.* — 1997. — V. 9. — P. 237–240.
17. Belokoneva, E. L The crystal structure of $(Nd, Bi)Fe_3[BO_3]_4$ / E. L. Belokoneva, L. I. Al'shinskaya, M. A. Simonov, N. I. Leonyuk, T. I. Timchenko, N. V. Belov // *Journal of Structural Chemistry*. — 1979. — V20 . — P. 461–463.
18. Hong, H.Y.-P. Crystal Structure and Fluorescence Lifetime of $NdAl_3(BO_3)_4$, a Promising Laser Material / H.Y.-P. Hong, K. Dwight // *Mater.Res.Bul.* — 1974. — V.9. — P. 1661–1665.

19. Chin, S.R. CW Laser Action in Acentric $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ / S.R. Chin, H.Y.-P. Hong // *Optics Commun.* — 1975. — V.15. — № 3. — P. 345–350.
20. Lu, B. Excited Mission and Self-Frequency-Doubling Effect of $\text{Nd}_x\text{Y}_{1-x}\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystal / B. Lu, J. Wang, H. Pan, M. Jiang, E. Liu, X. Hou // *Chinese Phys.Lett.* — 1986. — V.3. — № 9. — P. 413–416.
21. Luo, Z. Laser Performance of Large Neodymium Aluminium Borate $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystals / Z. Luo, A. Jiang, Y. Huang, M. Qiu // *Chinese Phys.Lett.* — 1986. — V.3. — № 12. — P. 541–544.
22. Zhu, Zh. Crystal growth and spectroscopic characterizations of pure and Nd^{3+} -doped $\text{Cd}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ crystals / Zh. Zhu, Ch. Tu, J. Li, B.Ch. Wu // *Journal of Crystal Growth.* — 2004. — V. 263. — № 1-4. — P. 291–295.
23. Liao, J. Growth and spectral properties of $\text{Yb}^{3+}:\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / J. Liao, Ya. Lin, Yu. Chen, Z. Luo, Y. Huang // *Journal of Crystal Growth.* — 2004. — V. 269. — № 2-4. — P. 484–488.
24. Wanga, K. Optical properties and parameters of Dy^{3+} -doped $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals / K. Wanga, J. Zhanga, J. Lia, J. Wanga, H. Zhanga, Ch. Fanga, X. Zhaoa, Q. Zhang // *Journal of Crystal Growth.* — 2005. — V. 285. — № 2-3. — P. 388–393.
25. Balaev, A.D. Magnetic properties of trigonal $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / A.D. Balaev , L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* — 2003. — № 258–259 . — P. 532–534.
26. Gudim, I.A. Flux growth and spin reorientation in trigonal $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals / I.A. Gudim, E.V.Eremin, V.L.Temerov // *Journal of Crystal Growth.* — 2010. — V. 312. — P. 2427–2430.
27. Bezmaternykh, L. N. Crystallization of trigonal $(\text{Tb,Er})(\text{Fe,Ga})_3(\text{BO}_3)_4$ phases with hantite structure in bismuth trimolybdate-based fluxes / L. N. Bezmaternykh V. L. Temerov I. A. Gudim N. A. Stolbovaya // *Crystallography Reports.* — 2005. — V. 50. — Supp. 1. — P. S97–S99.
28. Dollase, W.A. Crystal Structure Refinement of Huntite $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, with X-Ray Powder Data / W.A. Dollase, R.J. Reeder // *American Mineralogist.* — 1986 . — V. 71. — P. 163–166.

29. Belokoneva, E.L. New modifications of rare earth aluminium borates / E. L. Belokoneva, N. I. Leonyuk, A. V. Pashkova, T. I. Timchenko // *Sov. Phys. Crystallogr.* — 1988. — V. 33. — P. 765–767.
30. Plachinda, P.A. High temperature synthesis and crystal structure of new representatives of the huntite family / P.A. Plachinda, E. L. Belokoneva // *Cryst. Res. Technol.* — 2008. — 43. — 157–165.
31. Belokoneva, E. L. Crystal Structure of $\text{NdGa}_3[\text{BO}_3]_4$ / E. L. Belokoneva, L. I. Al'shinskaya, M. A. Simonov, N. I. Leonyuk, T. I. Timchenko, and N. V. Belov // *Journal of Structural Chemistry.* — 1978. — V. 19(2) . — P. 382–384.
32. Klimin S.A. Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, and T.T.M. Palstra // *Acta Cryst.* — 2005. — B61. — 481–485.
33. Malakhovskii, A.V. Spectroscopic properties and structure of the $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, A. L. Sukhachev // *Phys. Solid State.* — 2014. — V. 56. — №. 10, P. 2056–2063.
34. Fausti, D. Raman scattering from phonons and magnons in $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / D. Fausti, A. A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, S. A. Klimin, M. N. Popova, L. N. Bezmaternykh // *Phys. Rev.* — 2006. — B74. — 024403.
35. Zhang H. Structural features enabling multiferroic behavior in the $\text{RX}_3(\text{BO}_3)_4$ system / H. Zhang, S. Liu, C. Nelson, L. N. Bezmaternykh, Y.-S. Chen, S. Y. Wang, R. Lobo, K. Page, M. Matsuda, D. Pajerowski, T. J. Williams, and T. J. Tyson // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2019. — V.31. — P. 505704.
36. Klimin, S.A. Infrared study of lattice dynamics and spin-phonon and electron-phonon interactions in multiferroic $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / S.A. Klimin , A.B. Kuzmenko , M.A. Kashchenko, M.N. Popova // *Phys. Rev.* — 2016. — B 93. — P. 054304.
37. Condon, E. U. Theories of Optical Rotatory Power / E. U. Condon // *Rev. Mod. Phys.* 1937. — V. 9. — 432–457.
38. Cheong S.-W. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // *Nat. Mater.* — 2007. — V. 6. — P. 13–20.

39. Usui T. Observation of quadrupole helix chirality and its domain structure in $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, T. Kimura // *Nature Mater.* — 2014. — V. 13. — P. 611–618.
40. Popova M. N. Spectroscopy of f–f transitions, crystal-field calculations, and magnetic and quadrupole helix chirality in $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / M. N. Popova, E. P. Chukalina, K. N. Boldyrev, T. N. Stanislavchuk, B. Z. Malkin, and I. A. Gudim // *Phys. Rev.* — 2017. — B. 95. — P. 125131.
41. Popov Yu. F. Peculiarities in the magnetic, magnetoelectric, and magnetoelastic properties of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic / Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, A. K. Zvezdin, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, I. A. Gudim // *J. Exp. Theor. Phys.* — V. 111, P. 199 – 203.
42. Ritter, C. Magnetic structure, magnetic interactions and metamagnetism in terbium iron borate $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$: a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Balaev, A. Vorotynov, G. Petrakovskii, D. Velikanov, V. Temerov, I. Gudim // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2007. — V. 19. — P. 196227.
43. Ritter, C. Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}(\text{BO}_3)_4$ (R = Y, Ho): a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2008. — V. 20. — pp. 365209 – 365218.
44. Ritter, C. Magnetic structure in iron borates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (R = Er, Pr): a neutron diffraction and magnetization study / C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — V. 22. — P. 206002 – 206009.
45. Ritter, C. Magnetic structure of iron borate $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$: A neutron diffraction study / C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2012. — V. 340. — P. 012065– 012073.
46. Ritter, C. Determination of the magnetic structure of $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ by neutron diffraction: comparison with other $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ iron borates / C. Ritter, A. Pankrats,

- I. Gudim, A. Vorotynov // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2012. — V. 24. — P. 386002–386009.
47. Ritter, C. Inclined magnetic structure of iron borate $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$: a neutron diffraction study and crystal-field calculations / C. Ritter, A.I. Pankrats, A.A. Demidov, D.A. Velikanov, V.L. Temerov, I.A. Gudim // *Phys. Rev. B.* — 2015. — V. 91. — P. 134416–134426.
48. Zvezdin, A.K. Magnetic anisotropy and magnetoelectric properties of $\text{Tb}_{1-x}\text{Er}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ferroborates / A.K. Zvezdin, A.M. Kadomtseva, Yu F. Popov, G.P. Vorob'ev, A.P. Pyatakov, V.Yu Ivanov, A.M. Kuz'menko, A.A. Mukhin, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim // *JETP.* — 2009. — V. 109. — № 1. — P. 68–73.
49. Popov, Yu. F. Observation of spontaneous spin reorientation in $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ferroborates with a competitive R-Fe exchange / Yu. F. Popov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, A. A. Mukhin, V. Yu. Ivanov, A. M. Kuz'menko, A. S. Prokhorov, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov // *JETP Lett.* — 2009. — V. 89. — P. 345–351.
50. Chaudhury, R. P. Magnetoelectric effect and spontaneous polarization in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and $\text{Ho}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ / R. P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu // *Phys. Rev.* — 2009. — B. 80. — P. 104424.
51. Fischer, P. Simultaneous antiferromagnetic Fe^{3+} and Nd^{3+} ordering in $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ / P. Fischer, V. Pomjakushin, D. Sheptyakov, L. Keller, M. Janoschek, B. Roessli, J. Schefer, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh, V. Temerov, D. Velikanov // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2006. — V. 18 — P. 7975–7989.
52. Janoschek, M. Single magnetic chirality in the magnetoelectric $\text{NdFe}_3(^{11}\text{BO}_3)_4$ / M. Janoschek, P. Fischer, J. Schefer, B. Roessli, V. Pomjakushin, M. Meven, V. Petricek, G. Petrakovskii, L. Bezmaternikh // *Phys. Rev.* — 2010. — B 81. — P. 094429.
53. Bergerhoff, G. & Brown, I.D. in „Crystallographic Databases“, F.H. Allen et al. (Hrsg.) Chester, International Union of Crystallography, (1987).

54. Hinatsu, Y. Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm-Ho}$) / Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2003. — V. 172. — P. 438–445.
55. Звездин А. К. О магнитоэлектрических эффектах в ферроборате гадолиния $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А. К. Звездин, С. С. Кротов, А. М. Кадомцева, Г. П. Воробьев, Ю. Ф. Попов, А. П. Пятаков, Л. Н. Безматерных, Е. Н. Попова // *Письма в ЖЭТФ*. — 2005. — Т. 81. — № 6. — С. 335–340.
56. Denisov, V.M. High-temperature heat capacity of $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / V.M. Denisov, L.T. Denisova, I.A. Gudim, V.L. Temerov, N.V. Volkov, G.S. Patrin, L.G. Chumilina // *Physics of the Solid State*. — 2014. — V. 56. — № 2. — P. 276–278.
57. Erofeev, D. A. High-Resolution Spectroscopy of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ Crystal: a Study of Phase Transitions / D. A. Erofeev, E. P. Chukalina, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, M. N. Popov // *Optics and Spectroscopy*. — 2016. — V. 120. — № 4. — P. 558–565.
58. Popova, M. N. Evidence for a collinear easy-plane magnetic structure of multiferroic $\text{EuFe}_3(\text{BO}_3)_4$: Spectroscopic and theoretical studies / M. N. Popova, B. Z. Malkin, K. N. Boldyrev, T. N. Stanislavchuk, D. A. Erofeev, V. L. Temerov, I. A. Gudim // *Phys. Rev. B*. — 2016. — V. 94. — 184418.
59. Zvezdin, A.K. Magnetoelectric and magnetoelastic interactions in $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroics / A. K. Zvezdin, G. P. Vorob'ev, A. M. Kadomtseva, Yu. F. Popov, A. P. Pyatakov, L. N. Bezmaternykh, A. V. Kuvardin, E. A. Popova // *Jetp Lett*. — 2006. — V. 83. — 509–514.
60. Vasiliev, A.N. Heat capacity of rare-earth ferrobates $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / A.N. Vasiliev, E.A. Popova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, Z. Hiroi // *JMMM*. — 2006. — V. 300. — P. e382-e384.
61. Панкрац, А.И. Антиферромагнитный резонанс и фазовые диаграммы гадолиниевого ферробората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.И. Панкрац, Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, О.А. Баюков // *ЖЭТФ*. — 2004. — Т. 126. — С. 887–898.

62. Калашникова, А.М. Линейная и нелинейная оптическая спектроскопия гадолиниевого ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$ / А. М. Калашникова, В. В. Павлов, Р. В. Писарев, Л. Н. Безматерных, М. Бауэр, Т. Расинг // Писма в ЖЭТФ. — Т. 80. — № 5. — С. 339–343.
63. Заблуда, В.Н. Оптические свойства и электронная структура редкоземельных ферроборатов / В.Н. Заблуда, С.Г. Овчинников, А.М. Поцелуйко, С.А. Харламова // ФТТ. — 2005. — Т. 47. — С. 474–479.
64. Yen, F. Magnetic field effect and dielectric anomalies at the spin reorientation phase transition of $GdFe_3(BO_3)_4$ / F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, C.W. Chu, L.N. Bezmaternykh, A.N. Vasiliev // Phys. Rev. B. — 2006. — V. 73. — P. 054435–054441.
65. Гаврилюк А.Г. Структурный и электронные переходы в ферро-борате гадолиния $GdFe_3(BO_3)_4$ при высоких давлениях / А.Г. Гаврилюк, С.А. Харламова, И.С. Любутин, И.А. Троян, С.Г. Овчинников, А.М. Поцелуйко, М.И. Еремец, Р. Бёллер // Письма в ЖЭТФ. — 2004. — Т. 80. — Вып. 6. — С. 482–488.
66. Gavriliuk, A.G. Optical transitions in $GdFe_3(BO_3)_4$ and $FeBO_3$ under high pressures / A.G. Gavriliuk, S.A. Kharlamova, I.S. Lyubutin, S.G. Ovchinnikov, A.M. Potseluyko, I.A. Trojan, V.N. Zabluda // J. Phys.: Condens. Matter. — 2005. — V. 17. — P. 7599–7604.
67. Любутин, И.С. Спиновый электронный переход в парамагнитной фазе гейзенберговского магнетика $GdFe_3(BO_3)_4$, индуцированный давлением / И.С. Любутин, А.Г. Гаврилюк, В.В. Стружкин, С.Г. Овчинников, С.А. Харламова, Л.Н. Безматерных, М. Ху, П. Чоу // Письма в ЖЭТФ. — 2006. — Т. 84. — Вып. 9. — С. 610–615.
68. Demidov, A.A. Magnetoelastic effects in the trigonal 4f-3d crystals: $RFe_3(BO_3)_4$ / A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, L.V. Takunov, D.V. Volkov // Physica B. — 2007. — V. 398. — P. 78–84.
69. Волков, Д.В. Эффекты кристаллического поля в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$, $R = Nd, Tb, Dy, Er$ / Д.В. Волков, А.А. Демидов,

- Н.П. Колмакова, Л.В. Такунов // ФТТ. — 2008. — Т. 50. — Вып. 9. — С. 1613–1616.
70. Демидов, А.А. Магнитные свойства $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / А.А. Демидов, Д.В. Волков // ФТТ. — 2011. — Т. 53. — Вып.5. — С. 926–935.
71. Popova, M.N. Optical spectroscopy of $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$: Crystal-field and anisotropic Pr-Fe exchange interactions / M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh // Phys. Rev. B. — 2009. — V. 80. — P. 195101–195113.
72. Popova, M.N. Phase transitions and crystal-field and exchange interactions in $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ as seen via optical spectroscopy / M.N. Popova, T.N. Stanislavchuk, B.Z. Malkin, L.N. Bezmaternykh // J. Phys.: Condens. Matter. — 2012. — V. 24. — P. 196002–196013.
73. Чернышев, В.А. Структура и динамика решетки кристаллов редкоземельных ферроборатов: ab initio расчет / В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, В.П. Петров, А.В. Сердцев, М.А. Кащенко, С.А. Климин // Физика твердого тела. — 2016. — Т.58. — Вып. 8. — 1587–1594.
74. Kharlamova, S.A. Spin reorientation effects in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ induced by applied field and temperature / S.A. Kharlamova, S.G. Ovchinnikov, A.D. Balaev, M.F. Thomas, I.S. Lyubutin, and A.G. Gavriliuk // J. Exp. Theor. Phys. — 2005. — V. 101. — №6. — P. 1098.
75. Popova, E.A. Magnetization and specific heat of $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystal / E.A. Popova, N. Tristan, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Leps, a B. Bushner // Eur. Phys. J. — 2008. — B62. — 123.
76. Bilych, I. V. Magnetodielectrical and magnetopiezoelectrical effects in $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / I. V. Bilych, K. R. Zhekov, T. N. Gaydamak, I. A. Gudim, G. A. Zvyagina, V. D. Fil // Low Temperature Physics. 2016. — V. 42. — 1112.
77. Mukhin, A. A. Colossal magnetodielectric effect in $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic / A. A. Mukhin, G. P. Vorob'ev, V. Yu. Ivanov, A. M. Kadomtseva, A. S. Narizhnaya, A. M. Kuz'menko, Yu. F. Popov, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim // JETP Lett. — 2011. — V. 93. — P. 275–281.

78. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R.D. Shannon // *Acta Cryst.* — 1976 . — A32. — P. 751–767.
79. Gallego, S. V. MAGNDATA: towards a database of magnetic structures. I. The commensurate case / S. V. Gallego, J. M. Perez-Mato, L. Elcoro, E. S. Tasci, R. M. Hanson, K. Momma, M. I. Aroyo and G. Madariaga // *J. Appl. Cryst.* — 2016. — V. 49. — P. 1750–1776.
80. Солодовников, С.Ф. Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии (словарь-пособие) . — Новосибирск: ИХ СО РАН. — 2005. — 113 с.
81. Г.В. Фетисов, Синхротронное излучение. Методы исследования структуры веществ. М.: ФИЗМАТЛИТ. — 2007. — 672с.
82. Herman, T.K. Thermal equilibration of samples for neutron scattering / Herman T.K., Parks S.C., Scherschligt J. // *J. Appl. Cryst.* — 2013. — V. 46. — P. 279–285.
83. Dyadkin, V. A new multipurpose diffractometer PILATUS@SNBL / V. Dyadkin, P. Pattison, V. Dmitriev, D. Chernyshov // *J. Synchrotron Rad.* — 2016. — V. 23. — P. 825–829.
84. Rigaku Oxford Diffraction (2016). CrysAlis PRO. Version 1.171.38.43 (release 21-03-2016). Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, UK.
85. Petricek, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus // *Z. Kristallogr.* — 2014. — V. 229(5) . — P. 345–352.
86. Dudka A. ASTRA – a program package for accurate structure analysis by the intermeasurement minimization method / A. Dudka // *J. Appl. Cryst.* — 2007. — V. 40. — P. 602–608.
87. Larsen, F. K. Diffraction studies of crystals at low temperatures - crystallography below 77 K / F. K. Larsen // *Acta Cryst.* — 1995. — B51. — 468–482.
88. Goldstein, J. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis Third Edition / Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., Echlin, P., Lifshin,

- E., Sawyer, L., Michael, J.R. — Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 2003. — 688 pages.
89. Ведринский, Р. В. EXAFS-спектроскопия – новый метод структурного анализа / Р. В. Ведринский // Соровский образовательный журнал. — 1996. — №5. — С. 79–84.
90. Ravel, B. ATHENA and ARTEMIS: Interactive graphical data analysis using IFEFFIT / B. Ravel and M. Newville // Phys. Scr. — V. 115. — P. 1007–1010.
91. Newville, M. IFEFFIT : interactive XAFS analysis and FEFF fitting / M. Newville // J. Synchrotron Rad. — 2001. — № 8. — P. 322–324.
92. Becker, P. J. Extinction within the limit of validity of the Darwin transfer equations. I. General formalism for primary and secondary extinction and their applications to spherical crystals / P. J. Becker and P. Coppens // Acta Crystallogr . — 1974. — A 30. — P. 129.
93. Dudka, A.P. Crystal structure refinement of Sr₃TaGa₃Si₂O₁₄ / A. P. Dudka, B. V. Mill // Crystallography Reports. — 2011. — V. 56. — №3. — P. 443–450.
94. Dudka, A.P. DebyeFit: a simple tool to obtain an appropriate model of atomic vibrations in solids from atomic displacement parameters obtained at different temperatures / A. P. Dudka N. B. Bolotina O. N. Khrykina // J. Appl. Cryst. — 2019. — V. 52. — №3. — P. 690–692.
95. Dudka, A. Determination of site occupancies by the intermeasurement minimization method. I. Anomalous scattering usage for noncentrosymmetric crystals / A. Dudka // J. Appl. Cryst. — 2008. — V. 41. — P.83–95.
96. Volkov, D.V. Crystal field effects in rare-earth ferrobates RFe₃(BO₃)₄ with R = Nd, Tb, Dy, or Er / D.V. Volkov, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, L.V. Takunov // Phys. Solid State. — 2008. — V. 50. — P. 1677–1680.
97. Frolov, K.V. Low-temperature structural and magnetic phase transitions in multiferroic GdFe₃(BO₃)₄ / K.V. Frolov, I.S. Lyubutin, E.S. Smirnova, O.A. Alekseevsa, I.A. Verin, V.V. Artemov, S.A. Kharlamova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — V. 671. — P. 545-551.

98. Frolov, K.V. Dynamics of structural and magnetic phase transitions in ferroborate $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$ / K.V. Frolov, I.S. Lyubutin, O.A. Alekseeva, E.S. Smirnova, I.A. Verin, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.V. Artemov, T.V. Dmitrieva // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — V. 748. — P. 989–994.
99. Smirnova, E.S. Crystal structure and structural phase transition in bismuth-containing $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ in the temperature range 11 – 500 K / E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, A.P. Dudka, D. N. Khmelenin, K.V. Frolov, M.V. Lyubutina, I.A. Gudim, I.S. Lyubutin // *Acta Crystallographica Section B*. — 2019. — V. 75. — P. 954–968.
100. Einstein A. Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme / A. Einstein // *Ann. Phys.* — V. 327. — P. 180–190.
101. Debye, P. Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität von M. Planck et al (Mathematische Vorlesungen an der Universität Göttingen: IV) . — 1914. — Leipzig: Teubner. — P. 19–60.
102. P. Gülich, E. Bill, A.X. Trautwein (Eds.). *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*. — 2011. — Springer, Berlin. — P. 81–83.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединений $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$

Химическая формула	$Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$	
Сингония, пр.гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}2, 3$	Тригональная, $P\bar{3}21, 3$
$a, c, \text{Å}$	9.5554(1), 7.5768(1)	9.5473(1), 7.5642(1)
$V, \text{Å}^3$	599.120(12)	597.111 (12)
$D_x, \text{г/см}^3$	4.678	4.6937
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	14.302	14.350
$T, \text{К}$	293	90
Диаметр образца, мм	0.29	
Дифрактометр	Oxford Diffraction CCD	
Тип сканирования	ω	
Учет поглощения; T_{\min}, T_{\max}	Сфера; 0.0741, 0.1739	Сфера; 0.0736, 0.1733
$\theta_{\max}, \text{град}$	73.81	74.05
Пределы h, k, l	$-24 \leq h \leq 22;$ $-23 \leq k \leq 25;$ $-19 \leq l \leq 20$	$-24 \leq h \leq 22;$ $-23 \leq k \leq 24;$ $-19 \leq l \leq 20$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1), $R_{\text{int}} / c I > 3\sigma(I)$ (N_2)	20645/2738 0.0281/2738	123465/8227, 0.0326/7378
Метод уточнения	МНК по F	
Число параметров	36	96
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1, Лоренц, 0.3640(50)	тип 1, Лоренц, 0.3460(40)
Параметр Флэка	0.583(3)	0.5828(19)
$R1/wR2$ по N_1	0.0095/ 0.0123	0.0107/0.0122
$R1/wR2$ по N_2	0.0095/ 0.0123	0.0094/ 0.0120
S	1.29	1.00
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/Å}^3$	-0.63/1.06	-0.85/1.32
Программы	CrysAlis(Pro) , Jana2006	

Таблица П2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединений $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$, полученные на лабораторном дифрактометре.

	90 (К)	295 (К)	350 (К)	360 (К)	365 (К)
Химическая формула	$B_4Bi_{0.056}Fe_3O_{12}Y_{0.944}$	$B_4Bi_{0.053}Fe_3O_{12}Y_{0.947}$	$B_4Bi_{0.054}Fe_3O_{12}Y_{0.946}$	$B_4Bi_{0.05}Fe_3O_{12}Y_{0.95}$	$B_4Bi_{0.05}Fe_3O_{12}Y_{0.95}$
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $P3_121$, 3				
a, c (Å)	9.5161 (1), 7.5441 (1)	9.5191 (1), 7.5517 (1)	9.5261 (1), 7.5589 (1)	9.5194 (1), 7.5552 (1)	9.5259 (1), 7.5624 (1)
V (Å ³)	591.64 (1)	592.61 (1)	594.05 (1)	592.92 (1)	594.30 (1)
μ (mm ⁻¹)	13.61	13.54	13.52	13.49	13.46
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073				
Диаметр образца, мм	0.09				
Дифрактометр	Oxford Diffraction CCD				
Тип сканирования	ω				
Учет поглощения; T_{min} , T_{max}	Сфера; 0.190, 0.280	Сфера; 0.191, 0.281	Сфера; 0.192, 0.281	Сфера; 0.191, 0.281	Сфера; 0.192, 0.281
θ_{max} , град	74.44	74.39	74.11	74.35	74.08
Пределы h, K, l	$-25 \leq h \leq 25$; $-25 \leq k \leq 23$; $-18 \leq l \leq 19$	$-22 \leq h \leq 23$; $-24 \leq k \leq 22$; $-20 \leq l \leq 19$	$-24 \leq h \leq 22$; $-22 \leq k \leq 24$; $-19 \leq l \leq 20$	$-24 \leq h \leq 22$; $-22 \leq k \leq 24$; $-19 \leq l \leq 20$	$-24 \leq h \leq 22$; $-22 \leq k \leq 24$; $-20 \leq l \leq 20$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int} / \langle I \rangle$	60809, 8103/ 0.042, 5808	56649, 8029/ 0.053,3847	54572, 8053/0.053,3210	61236, 8140/0.055,3080	53278, 8038/0.048,2927
Число отражений-систематических погасаний пр. гр. R32 с $I > 3\sigma(I)$ (N_2)	15822	3479	1599	1228	912
Метод уточнения	МНК по F				
Число параметров	97	97	97	97	97
Учет экстинкции, тип 1, Лоренц, коэффициент	0.380(20)	тип 1, Лоренц, 0.389(15)	тип 1, Лоренц, 0.366(15)	тип 1, Лоренц, 0.435(14)	тип 1, Лоренц, 0.433(13)
Параметр Флэка	0.5101(10)	0.5060(12)	0.5096(14)	0.5073(13)	0.5085(13)
R1/wR2 по N_1	0.0258/0.0140	0.0505/0.0141	0.0652/0.0159	0.0584/0.0147	0.0696/0.0146
R1/wR2 по N_2	0.0181/0.0138	0.0195/0.0125	0.0197/0.0137	0.0182/0.0136	0.0179/0.0124
S	0.98	0.85	0.96	1.01	0.96
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, э/Å ³	0.82/-1.51	0.48/-1.10	0.44/-0.77	0.34/-0.74	0.45/-0.59
Программы	CrysAlis(Pro), Jana2006, ASTRA				

Таблица П2 (продолжение). Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединений $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$, полученные на лабораторном дифрактометре.

	370 (К)	375 (К)	380 (К)	430 (К)	500 (К)
Химическая формула	$B_4Bi_{0.053}Fe_3O_{12}Y_{0.947}$	$B_4Bi_{0.05}Fe_3O_{12}Y_{0.95}$	$B_4Bi_{0.051}Fe_3O_{12}Y_{0.949}$	$B_4Bi_{0.053}Fe_3O_{12}Y_{0.947}$	$B_4Bi_{0.054}Fe_3O_{12}Y_{0.946}$
Сингония, пр.гр., Z	Тригональная, $P3_121, 3$		Тригональная, $R32, 3$		
a, c (Å)	9.5245 (1), 7.5570 (1)	9.5272 (1), 7.5618 (1)	9.5265 (1), 7.5561 (1)	9.5321 (1), 7.5627 (1)	9.5394 (1), 7.5765 (1)
V (Å ³)	593.70 (1)	594.41 (1)	593.88 (1)	595.09 (1)	597.09 (2)
μ (mm ⁻¹)	13.52	13.46	13.48	13.49	13.46
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073				
Диаметр образца, мм	0.09				
Дифрактометр	Oxford Diffraction CCD				
Тип сканирования	ω				
Учет поглощения; T_{min}, T_{max}	Сфера; 0.191, 0.281	Сфера; 0.192, 0.281	Сфера; 0.191, 0.281	Сфера; 0.186, 0.276	Сфера; 0.193, 0.282
θ_{max} , град	74.34	74.13	74.34	74.22	74.24
Пределы h, K, l	$-24 \leq h \leq 22;$ $-22 \leq k \leq 24;$ $-19 \leq l \leq 20$	$-24 \leq h \leq 22;$ $-22 \leq k \leq 24;$ $-20 \leq l \leq 20$	$-24 \leq h \leq 22;$ $-22 \leq k \leq 23;$ $-19 \leq l \leq 20$	$-24 \leq h \leq 22;$ $-22 \leq k \leq 24;$ $-19 \leq l \leq 20$	$-24 \leq h \leq 22;$ $-25 \leq k \leq 25;$ $-20 \leq l \leq 19$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1), $R_{int} / c I >$ $3\sigma(I)$ (N_2)	61266, 144/ 0.055, 2644	20360, 2723/ 0.038, 2418	20394, 2715/ 0.042, 2406	20455, 2724/ 0.041, 2356	20271, 2727/ 0.044, 2231
Число отражений- систематических погасаний пр. гр. $R32$ с $I > 3\sigma(I)$ (N_2)	367	76	8	0	0
Метод уточнения	МНК по F				
Число параметров	97	37	37	37	37
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1, Лоренц, 0.395(13)	тип 1, Лоренц, 0.425(19)	тип 1, Лоренц, 0.420(20)	тип 1, Лоренц, 0.440(20)	тип 1, Лоренц, 0.390(20)
Параметр Флэка	0.5076(12)	0.5094(19)	0.5071(18)	0.503(2)	0.509(2)
$R1/wR2$ по N_1	0.0720/0.0136	0.0193/0.0124	0.0201/0.0120	0.0202/0.0136	0.0253/0.0140
$R1/wR2$ по N_2	0.0174/0.0123	0.0166/0.0122	0.0173/0.0118	0.0170/0.0134	0.0194/0.0136
S	0.98	1.04	0.95	1.08	1.04

$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, $\text{э}/\text{Å}^3$	0.33/-0.81	0.29/-0.60	0.30/-0.88	0.34/-0.58	0.45/-0.89
Программы	CrysAlis(Pro), Jana2006, ASTRA				

Таблица ПЗ. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединений $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученные с использованием синхротронного излучения.

	90 (К)	295 (К)	380 (К)	500 (К)
Химическая формула	$\text{B}_4\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Y}_{0.95}$	$\text{B}_4\text{Bi}_{0.058}\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Y}_{0.942}$	$\text{B}_4\text{Bi}_{0.047}\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Y}_{0.953}$	$\text{B}_4\text{Bi}_{0.042}\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{Y}_{0.958}$
Сингония, пр.гр., Z	Тригональная, $P3_121$, 3		Тригональная, $R32$, 3	
a, c (Å)	9.5131 (1), 7.5396 (1)	9.5217 (1), 7.5547 (1)	9.5282 (1), 7.5609 (1)	9.5254 (1), 7.5674 (1)
V (Å ³)	590.91 (1)	593.17 (1)	594.46 (1)	594.63 (1)
μ (mm ⁻¹)	11.67	11.72	11.56	11.49
Излучение; λ , Å	Синхротрон; 0.6742			
Диаметр образца, мм	0.09			
Дифрактометр	PILATUS@SNBL			
Тип сканирования	φ			
Учет поглощения; T_{\min}, T_{\max}	Сфера; 0.246, 0.269	Сфера; 0.247, 0.270	Сфера; 0.214, 0.240	Сфера; 0.248, 0.271
θ_{\max} , град	32	32.13	31.89	32.06
Пределы h, K, l	$-12 \leq h \leq 12$; $-14 \leq k \leq 14$; $-11 \leq l \leq 11$	$-14 \leq h \leq 14$; $-12 \leq k \leq 12$; $-11 \leq l \leq 11$	$-14 \leq h \leq 14$; $-13 \leq k \leq 13$; $-11 \leq l \leq 11$	$-13 \leq h \leq 13$; $-12 \leq k \leq 12$; $-11 \leq l \leq 11$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1), R_{int} / $c I > 3\sigma(I)$ (N_2)	5121, 1505/ 0.042, 1494	5271, 1512/ 0.016, 1496	1747, 508/ 0.015, 508	1759, 510/ 0.012, 510
Число отражений- систематических погасаний пр. гр. $R32$ $c I > 3\sigma(I)$ (N_2)	3349	3476	1195	0
Метод уточнения	МНК по F			
Число параметров	97	97	37	37
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1, Лоренц,	тип 1, Лоренц,	тип 1, Лоренц,	тип 1, Лоренц,
Параметр Флэка	0.505 (7)	0.504 (5)	0.504 (6)	0.508 (5)
$R1/wR2$ по N_1	0.0218/0.0297	0.0130/0.0207	0.0120/0.0173	0.0102/ 0.0163
$R1/wR2$ по N_2	0.0218/0.0297	0.0130/0.0207	0.0120/0.0173	0.0102/ 0.0163
S	1.32	1.09	1.09	1.03
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, $\text{э}/\text{Å}^3$	0.41, -0.40	0.28, -0.35	0.27, -0.25	0.15, -0.15
Программы	CrysAlis(Pro), Jana2006, ASTRA			

Таблица П4. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединений $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

	90 (К)	293 (К)	350 (К)	360 (К)	365 (К)
--	--------	---------	---------	---------	---------

Химическая формула	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$
Сингония, пр.гр., Z	Тригональная, $P3_121, 3$				Тригональная, $R32, 3$
a, c (Å)	9.5177 (1), 7.538 (1)	9.5245 (1), 7.5481 (1)	9.5291 (1), 7.5601 (1)	9.5301 (2), 7.5615 (1)	9.5351 (1), 7.5633 (1)
V (Å ³)	590.81 (1)	593.00 (1)	594.51 (1)	594.75 (2)	595.52 (1)
μ (mm ⁻¹)	15.87	15.83	15.79	15.78	15.66
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073				
Диаметр образца, мм	0.09				
Дифрактометр	Oxford Diffraction CCD				
Тип сканирования	ω				
Учет поглощения; T_{\min}, T_{\max}	0.012, 0.037	0.012, 0.036	0.012, 0.036	0.012, 0.037	0.012, 0.036
θ_{\max} , град	74.03	74.39	73.68	74.36	74.08
Пределы h, K, l	$-25 \leq h \leq 25;$ $-25 \leq k \leq 23;$ $-18 \leq l \leq 19$	$-25 \leq h \leq 25;$ $-25 \leq k \leq 23;$ $-18 \leq l \leq 19$	$-25 \leq h \leq 25;$ $-25 \leq k \leq 23;$ $-18 \leq l \leq 19$	$-25 \leq h \leq 25;$ $-25 \leq k \leq 23;$ $-18 \leq l \leq 19$	$-25 \leq h \leq 25;$ $-25 \leq k \leq 24;$ $-18 \leq l \leq 19$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}} / c I > 3\sigma(I)$ (N_2)	59807, 6832/ 0.034, 6832	60932, 6205/ 0.030, 6205	60999, 4721/ 0.075, 4721	60236, 4241/ 0.032, 4241	20114, 2724/ 0.075, 2724
Число отражений-систематических погасаний пр. гр. $R32$ с $I > 3\sigma(I)$ (N_2)	15841	13027	6693	4734	194
Метод уточнения	МНК по F				
Число параметров	94	94	94	94	34
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1, Лоренц, 0.364(7)	тип 1, Лоренц, 0.35(1)	тип 1, Лоренц, 0.68(6)	тип 1, Лоренц, 0.29(4)	тип 1, Лоренц, 0.83(2)
Параметр Флэка	0.494 (5)	0.499 (1)	0.511 (5)	0.500 (5)	0.493 (5)
$R1/wR2$ по N_1	0.0183/0.0454	0.0124/0.0246	0.0209/0.0524	0.0138/0.0300	0.0200/0.0499
$R1/wR2$ по N_2	0.0183/0.0454	0.0124/0.0246	0.0209/0.0524	0.0138/0.0300	0.0200/0.0499
S	0.98	0.99	1.01	1.04	1.03
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, э/Å ³	2.22, -0.91	1.36, -0.69	2.08, -0.93	1.32, -1.13	1.75, -1.89
Программы	CrysAlis(Pro), Jana2006, ASTRA				

Таблица П4 (продолжение). Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры соединений $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$.

	370 (К)	380 (К)	390 (К)	500(К)
Химическая формула	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$	$\text{V}_4\text{Bi}_{0.037}\text{Fe}_3\text{Ho}_{0.963}\text{O}_{12}$
Сингония, пр.гр., Z	Тригональная, $R32, 3$			
a, c (Å)	9.5349 (2), 7.5641 (1)	9.5359 (2), 7.5659 (2)	9.5364 (2), 7.5677 (2)	9.5394 (2), 7.5693 (1)
V (Å ³)	595.55 (2)	595.82 (2)	596.02 (2)	596.53 (2)

μ (mm ⁻¹)	15.76	15.81	15.64	15.63
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073			
Диаметр образца, мм	0.09			
Дифрактометр	Oxford Diffraction CCD			
Тип сканирования	ω			
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	0.012, 0.036	0.012, 0.036	0.012, 0.036	0.012, 0.036
θ_{\max} , град	73.73	73.95	73.72	73.9
Пределы h , K , l	$-25 \leq h \leq 25$; $-25 \leq k \leq 23$; $-18 \leq l \leq 19$	$-25 \leq h \leq 25$; $-25 \leq k \leq 23$; $-18 \leq l \leq 19$	$-25 \leq h \leq 25$; $-25 \leq k \leq 23$; $-18 \leq l \leq 19$	$-25 \leq h \leq 25$; $-25 \leq k \leq 23$; $-18 \leq l \leq 19$
Число отражений: измеренных/ независимых (N_1), R_{int} / $c I >$ $3\sigma(I)$ (N_2)	20376, 2727/ 0.041, 2727	20378, 2726/ 0.095, 2726	20162, 2726/ 0.093, 2726	19721, 2730/ 0.097, 2730
Число отражений- систематических погасаний пр. гр. R32 с $I > 3\sigma(I)$ (N_2)	12	2	0	0
Метод уточнения	МНК по F			
Число параметров	34	34	34	34
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1, Лоренц, 0.97(3)	тип 1, Лоренц, 0.97(9)	тип 1, Лоренц, 0.99(7)	тип 1, Лоренц, 0.78(7)
Параметр Флэка	0.495 (5)	0.497 (5)	0.495 (5)	0.495 (5)
$R1/wR2$ по N_1	0.0155/0.0390	0.0208/0.0550	0.0211/0.0578	0.0231/0.0637
$R1/wR2$ по N_2	0.0155/0.0390	0.0208/0.0550	0.0211/0.0578	0.0231/0.0637
S	0.99	1.00	1.03	0.99
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$, э/Å ³	1.29, -1.38	1.44, -1.26	1.52, -1.26	1.08, -1.47
Программы	CrysAlis(Pro), Jana2006, ASTRA			

Таблица Пб. Атомные координаты, эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} (Å²) в структуре (Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(BO₃)₄ при 293 К (пространственная группа R32).

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Gd1(Bi1)	3a	0	0	0	0.007197(8)
Fe1	9d	0.216576(9)	0.333333	0.333333	0.00509(1)
B1	3b	0	0	0.5	0.00526(11)
B2	9e	0.55248(7)	0.55248(7)	0.5	0.00619(11)
O1	9e	0.14423(5)	0.14423(5)	0.5	0.00671(6)
O2	9e	0.40883(6)	0.40883(6)	0.5	0.01194(10)
O3	18f	0.02540(4)	0.21261(5)	0.18268(5)	0.00810(6)

Таблица П7. Атомные координаты, эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} (\AA^2) в структуре $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 К (пространственная группа $P3_121$), полученные на лабораторном дифрактометре.

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Gd1(Bi1)	3a	-0.333416(2)	-0.333416(2)	0	0.002554(5)
Fe1	3a	0.115301(8)	0.115301(8)	0	0.00231(1)
Fe2	6c	-0.214058(7)	-0.549766(7)	0.341725(6)	0.00236(1)
B1	3b	0.33207(7)	0	-0.166667	0.00340(10)
B2	6c	-0.44726(6)	-0.12054(6)	0.15593(5)	0.00366(9)
B3	3b	0	-0.22220(7)	0.166667	0.00357(10)
O1	3b	0	-0.07817(4)	0.166667	0.00489(7)
O2	6c	-0.58320(3)	-0.27088(3)	0.13775(3)	0.00469(5)
O3	6c	-0.11921(4)	-0.30412(4)	-0.18013(4)	0.00431(5)
O4	6c	-0.14671(4)	-0.36260(4)	0.18507(4)	0.00417(5)
O5	6c	0.47561(4)	0.14527(4)	-0.15975(3)	0.00373(5)
O6	3b	0.18772(5)	0	-0.166667	0.00384(6)
O7	6c	-0.52354(4)	-0.53813(4)	-0.18570(4)	0.00433(6)

Таблица П8. Атомные координаты, эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} (\AA^2), и эллипсоидальность атомов ϵ (\AA^2) в структуре $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 500 К (пространственная группа $R32$), полученные на лабораторном дифрактометре.

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	ϵ
Y1(Bi1)	3a	0	0	0	0.01223 (4)	0.0040
Fe1	9d	0.215770 (14)	0.333333	0.333333	0.00782 (3)	0.0058
B1	3b	0	0	0.5	0.0075 (3)	0.0264
B2	9e	0.55141 (9)	0.55141 (9)	0.5	0.0093 (2)	0.0709
O1	9e	0.14409(7)	0.14409(7)	0.5	0.01035 (15)	0.0221
O2	9e	0.40800 (8)	0.40800 (8)	0.5	0.0194 (2)	0.0074
O3	18f	0.02456 (7)	0.21096 (7)	0.18123 (7)	0.01246 (15)	0.0124

Таблица П9. Атомные координаты, эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} (\AA^2), и эллипсоидальность атомов ϵ (\AA^2) в структуре $(\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 К (пространственная группа $P3_121$), полученные на лабораторном дифрактометре.

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	ϵ
Y1(Bi1)	3a	-0.334977 (14)	-0.334977 (14)	0	0.00312 (2)	0.0021
Fe1	3a	0.115612 (17)	0.115612 (17)	0	0.00247 (3)	0.0025
Fe2	6c	-0.212182 (14)	-0.548629 (14)	0.345015 (9)	0.00255 (2)	0.0034
B1	3b	0.3317 (2)	0	-0.166667	0.0034 (2)	0.0082
B2	6c	-0.44831 (11)	-0.12451 (11)	0.15124 (10)	0.0042 (2)	0.0068

B3	3b	0	-0.22186 (15)	0.166667	0.0040 (3)	0.0102
O1	3b	0	-0.07764 (8)	0.166667	0.00509 (16)	0.0242
O2	6c	-0.58124 (7)	-0.27714 (7)	0.12609 (6)	0.00510 (12)	0.0189
O3	6c	-0.12126 (8)	-0.30394 (8)	-0.17733 (8)	0.00469 (15)	0.0124
O4	6c	-0.14768 (8)	-0.36289 (8)	-0.18531 (8)	0.00460 (15)	0.0074
O5	6c	0.47521 (8)	0.14564 (8)	-0.15710 (8)	0.00417 (14)	0.0138
O6	3b	0.18725 (10)	0	-0.166667	0.00439 (19)	0.0101
O7	6c	-0.52470 (8)	-0.52470 (8)	-0.18552 (7)	0.00476 (14)	0.0112

Таблица П10. Атомные координаты, эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} (\AA^2), и эллипсоидальность атомов ε (\AA^2) в структуре $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 500 К (пространственная группа $R32$).

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	ε
Ho1(Bi1)	3a	0	0	0	0.00987(2)	0.001
Fe1	9d	0.21578(2)	0.333333	0.333333	0.00610(3)	0.0057
B1	3b	0	0	0.5	0.0054(3)	0.0057
B2	9e	0.55151(14)	0.55151(14)	0.5	0.0072(2)	0.0188
O1	9e	0.14438(10)	0.14438(10)	0.5	0.00837(15)	0.0222
O2	9e	0.40794(13)	0.40794(13)	0.5	0.0175(3)	0.0951
O3	18f	0.02459(10)	0.21101(13)	0.18111(14)	0.01042(17)	0.0399

Таблица П11. Атомные координаты, эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} (\AA^2), и эллипсоидальность атомов ε (\AA^2) в структуре $(\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 К (пространственная группа $P3_121$)

Атом	Позиция	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	ε
Ho1(Bi1)	3a	0.665142(6)	0.665142(6)	0	0.001302(9)	0.0032
Fe1	3a	0.884333(17)	0	0.333333	0.00098(2)	0.0037
Fe2	6c	0.336417(14)	0.548636(15)	0.321750(15)	0.001064(19)	0.0024
B1	3b	0.66814(15)	0.66814(15)	0.5	0.0017(2)	0.0104
B2	6c	0.55137(13)	0.87535(13)	0.15148(15)	0.00237(19)	0.0131
B3	3b	0	0.77863(15)	0.166667	0.0023(2)	0.0141
O1	3b	0	0.92196(10)	0.166667	0.00386(16)	0.0302
O2	6c	0.41884(9)	0.72347(8)	0.12651(9)	0.00357(11)	0.0218
O3	6c	0.69588(8)	0.87846(8)	0.17766(10)	0.00296(12)	0.0134
O4	6c	0.85204(8)	0.63698(8)	0.18509(10)	0.00289(11)	0.0109
O5	6c	0.52480(8)	0.67063(8)	0.49039(9)	0.00260(12)	0.0158
O6	3b	0.81268(10)	0.81268(10)	0.5	0.00264(13)	0.0194
O7	6c	0.46652(8)	0.47569(8)	0.18566(10)	0.00305(12)	0.0178

Таблица П12. Длины связей Gd(Bi)–O (в Å) в структуре $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 К и 293 К

	<i>P3₁21</i>		<i>R32</i>
	293 К		293 К
Gd1(Bi1)–O3	2.355(1)	Gd1(Bi1)–O3	2.368(1)
O3 ⁱ	2.355(1)	O3 ⁱⁱ	2.368(1)
O4	2.390(1)	O3 ⁱⁱⁱ	2.368(1)
O4 ⁱ	2.390(1)	O3 ^{iv}	2.368(1)
O7	2.354(1)	O3 ^v	2.368(1)
O7 ⁱ	2.354(1)	O3 ^{vi}	2.368(1)
(Gd1(Bi1)–O) _{av}	2.366(1)	(Gd1(Bi1)–O) _{av}	2.368(1)
Δ (max-min)	0.036	Δ (max-min)	0

Коды симметрии: в пр. гр. *P3₁21*: (i) $y, x, -z$; в пр. гр. *R32*: (ii) $-y, x-y, z$; (iii) $-x+y, -x, z$; (iv) $y, x, -z$; (v) $x-y, -y, -z$; (vi) $-x, -x+y, -z$

Таблица П13. Длины связей Fe–O (в Å) в структуре $(\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05})\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при 90 К и 293 К

	<i>P3₁21</i>		<i>R32</i>
	90 К		500 К
Fe1–O1	2.044(1)	Fe1–O2	2.040(1)
O1 ⁱ	2.044(1)	O2 ^{ix}	2.040(1)
O3 ⁱⁱ	1.959(1)	O3	1.966(1)
O3 ⁱⁱⁱ	1.959(1)	O3 ^x	1.966(1)
O6	2.010(1)	O1	2.022(1)
O6 ⁱⁱ	2.010(1)	O1 ^{ix}	2.022(1)
(Fe1–O) _{av}	2.004(1)	(Fe1–O) _{av}	2.009(1)
Δ (max-min)	0.085(1)	Δ (max-min)	0.056(1)
Fe2–O2 ^{iv}	2.052(1)	Fe1–O2	2.040(1)
O2 ^v	2.038(1)	O2 ^{ix}	2.040(1)
O4	1.965(1)	O3	1.966(1)
O5 ^{vi}	2.028(1)	O1	2.022(1)
O5 ^{vii}	2.020(1)	O1 ^{ix}	2.022(1)
O7 ^{viii}	1.973(1)	O3 ^x	1.966(1)
(Fe2–O) _{av}	2.013(1)	(Fe1–O) _{av}	2.009(1)
Δ (max-min)	0.087(1)	Δ (max-min)	0.056(1)

Коды симметрии: в пр. гр. *P3₁21* (i) $-x+y, -x, z-1/3$; (ii) $-y, x-y, z+1/3$; (iii) $x-y, -y, -z-1/3$; (iv) $x-y, -y-1, -z+2/3$; (v) $-x-1, -x+y-1, -z+1/3$; (vi) $-y, x-y-1, z+1/3$; (vii) $-x+y, -x, z+2/3$; (viii) $-x+y, -x-1, z+2/3$; в пр. гр. *R32*: (ix) $-x+y+1/3, -x+2/3, z-1/3$; (x) $x-y+1/3, -y+2/3, -z+2/3$

Таблица П14. Длины связей В–О (в Å) в структуре (Gd_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(BO₃)₄ при 90 К и 293 К

	<i>P3₁21</i>		<i>R32</i>	
	90 К		293 К	
B1—O5 × 2	1.379(1)		B1—O1 × 3	1.378(1)
O6	1.378(1)			
(B1—O) _{av}	1.379(1)		(B1—O) _{av}	1.378(1)
Δ (max-min)	0.001(1)			0
B2—O2	1.378(1)		B2—O2	1.373(1)
B2 ⁱ —O3	1.372(1)		B2 ⁱⁱⁱ —O3	1.372(1)
B2 ⁱⁱ —O7	1.366(1)		B2 ⁱⁱⁱ —O3	1.372(1)
(B2—O) _{av}	1.372(1)		(B2—O) _{av}	1.372(1)
Δ (max-min)	0.012(1)		Δ (max-min)	0.001(1)
B3—O4 × 2	1.378(1)		B2 ⁱⁱⁱ —O3 × 2	1.372(1)
B3—O1	1.374(1)		B2—O2	1.373(1)
	1.374(1)			
(B3—O) _{av}	1.377(1)		(B2—O) _{av}	1.372(1)
Δ (max-min)	0.004(1)		Δ (max-min)	0.001(1)

Коды симметрии: в пр. гр. *P3₁21*: (i) $y, x, -z$; (ii) $-x+y-1, -x-1, z-1/3$; в пр. гр. *R32*: (iii) $x-2/3, y-1/3, z-1/3$.

Таблица П15. Длины связей Y(Bi)—O (в Å) в структуре (Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(BO₃)₄ при разных температурах

	<i>P3₁21</i>			<i>R32</i>	
	90 К	350 К	370 К	375 К	500 К
Y1(Bi1)—O3				Y1(Bi1)—O3	
O3 ⁱ	2.3265 (7)	2.3361 (14)	2.3389 (17)	2.3452 (6)	2.3492 (6)
O4	2.3265 (7)	2.3361 (14)	2.3389 (17)	Y1(Bi1)—O3 ⁱⁱ	2.3452 (5) 2.3492 (5)
O4 ⁱ	2.3823 (8)	2.3695 (15)	2.3607 (19)	Y1(Bi1)—O3 ⁱⁱⁱ	2.3452 (7) 2.3492 (8)
O7	2.3823 (8)	2.3695 (15)	2.3607 (19)	Y1(Bi1)—O3 ^{iv}	2.3452 (6) 2.3492 (6)
O7 ⁱ	2.3191 (5)	2.3303 (10)	2.3356 (13)	Y1(Bi1)—O3 ^v	2.3452 (5) 2.3492 (5)
(Y1(Bi1)—O) _{av}	2.3191 (5)	2.3303 (10)	2.3356 (13)	Y1(Bi1)—O3 ^{vi}	2.3452 (7) 2.3492 (8)
Δ (max-min)	2.3426(7)	2.3453(13)	2.3451(16)	Y1(Bi1)—O3	2.3452(6) 2.3492(6)
	0.0632(7)	0.0392(13)	0.0033(18)	Δ (max-min)	0 0

Коды симметрии: в пр. гр. *P3₁21*: (i) $y, x, -z$; в пр. гр. *R32*: (ii) $-y, x-y, z$; (iii) $-x+y, -x, z$; (iv) $y, x, -z$; (v) $x-y, -y, -z$; (vi) $-x, -x+y, -z$

Таблица П16. Длины связей Fe—O (в Å) в структуре (Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe₃(BO₃)₄ при разных температурах

	<i>P3₁21</i>			<i>R32</i>	
	90 К	350 К	370 К	375 К	500 К
Fe1—O1	2.0371 (5)	2.0400 (10)	2.0373 (13)	Fe1—O2	2.0348 (5) 2.0392 (5)
O1 ⁱ	2.0371 (5)	2.0400 (10)	2.0373 (13)	O2 ^{ix}	2.0348 (8) 2.0392 (9)
O3 ⁱⁱ	1.9648 (7)	1.9653 (12)	1.9648 (15)	O3	1.9698 (4) 1.9719 (5)
O3 ⁱⁱⁱ	1.9648 (7)	1.9653 (12)	1.9648 (15)	O3 ^x	1.9698 (7) 1.9719 (8)
O6	2.0015 (6)	2.0107 (11)	2.0143 (14)	O1	2.0174 (4) 2.0215 (5)

O6 ⁱⁱ	2.0015 (6)	2.0107 (11)	2.0143 (14)	O1 ^{ix}	2.0174 (4)	2.0215 (4)
(Fe1—O) _{av}	2.0011 (6)	2.0053 (11)	2.0055 (14)	(Fe1—O) _{av}	2.0073 (6)	2.0109 (7)
Δ (max-min)	0.0723 (6)	0.0747 (11)	0.0725 (14)	Δ (max-min)	0.0650 (6)	0.0673 (7)
Fe2—O2 ^{iv}	2.0592 (5)	2.0512 (9)	2.0422 (12)	Fe1—O2	2.0348 (5)	2.0392 (5)
O2 ^v	2.0381 (5)	2.0370 (10)	2.0303 (13)	O2 ^{ix}	2.0348 (8)	2.0392 (9)
O4	1.9666 (7)	1.9726 (12)	1.9732 (15)	O3	1.9698 (4)	1.9719 (5)
O5 ^{vi}	2.0248 (10)	2.0225 (17)	2.018 (2)	O1	2.0174 (4)	2.0215 (5)
O5 ^{vii}	2.0143 (10)	2.0174 (17)	2.016 (2)	O1 ^{ix}	2.0174 (4)	2.0215 (4)
O7 ^{viii}	1.9836 (9)	1.9753 (17)	1.973 (2)	O3 ^x	1.9698 (7)	1.9719 (8)
(Fe2—O) _{av}	2.0144(8)	2.0127(14)	2.0088(17)	(Fe1—O) _{av}	2.0073(6)	2.0109(6)
Δ (max-min)	0.0926(8)	0.0786(14)	0.0692(17)	Δ (max-min)	0.0650(6)	0.0673(6)

Коды симметрии: в пр. гр. $P3_121(i)$ $-x+y, -x, z-1/3$; (ii) $-y, x-y, z+1/3$; (iii) $x-y, -y, -z-1/3$; (iv) $x-y, -y-1, -z+2/3$; (v) $-x-1, -x+y-1, -z+1/3$; (vi) $-y, x-y-1, z+1/3$; (vii) $-x+y, -x, z+2/3$; (viii) $-x+y, -x-1, z+2/3$; в пр. гр. $R32$: (ix) $-x+y+1/3, -x+2/3, z-1/3$; (x) $x-y+1/3, -y+2/3, -z+2/3$

Таблица П17. Длины связей В–О (в Å) в структуре $(Y_{0.95}Bi_{0.05})Fe_3(BO_3)_4$ при разных температурах

	$P3_121$			$R32$		
	90 К	350 К	370 К	375 К	500 К	
B1—O5 × 2	1.3778 (11)	1.371 (2)	1.375 (2)	B1—O1 × 3	1.3746 (4)	1.3746 (5)
O6	1.375 (2)	1.385 (4)	1.375 (4)			
(B1—O) _{av}	1.3769 (14)	1.376 (3)	1.375 (3)	(B1—O) _{av}	1.3746 (4)	1.3746 (5)
Δ (max-min)	0.0028 (14)	0.014 (3)	0		0	0
B2—O2	1.3814 (9)	1.3751 (16)	1.372 (2)	B2—O2	1.3673 (7)	1.3681 (8)
B2 ⁱ —O3	1.3728 (15)	1.368 (3)	1.367 (3)	B2 ⁱⁱⁱ —O3	1.3714 (11)	1.3734 (12)
B2 ⁱⁱ —O7	1.3639 (18)	1.370 (3)	1.371 (4)	B2 ⁱⁱⁱ —O3	1.3714 (11)	1.3734 (12)
(B2—O) _{av}	1.3727 (14)	1.371 (3)	1.370 (3)	(B2—O) _{av}	1.3700 (8)	1.3716 (11)
Δ (max-min)	0.0175 (14)	0.007 (3)	0.005 (3)	Δ (max-min)	0.0041 (8)	0.0053 (11)
B3—O4 × 2	1.3820 (8)	1.3805 (16)	1.3737 (19)	B2 ⁱⁱⁱ —O3 × 2	1.3714 (11)	1.3734 (12)
B3—O1	1.3724 (16)	1.363 (3)	1.366 (4)	B2—O2	1.3673 (7)	1.3681 (8)
(B3—O) _{av}	1.3771 (11)	1.375 (2)	1.371(3)	(B2—O) _{av}	1.370(1)	1.3716(11)
Δ (max-min)	0.0096 (11)	0.018 (2)	0.008 (3)	Δ (max-min)	0.004(1)	0.0053(11)

Коды симметрии: в пр. гр. $P3_121$: (i) $y, x, -z$; (ii) $-x+y-1, -x-1, z-1/3$; в пр. гр. $R32$: (iii) $x-2/3, y-1/3, z-1/3$.

Таблица П18. Длины связей Ho(Bi)—O (в Å) в структуре $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ при разных температурах

Ho1(Bi1)—O3	$P3_121$			$R32$		
	90 К	293 К	360 К	370 К	500 К	
O3 ⁱ	2.3253 (8)	2.3318 (9)	2.334 (2)	Ho1(Bi1)—O3	2.3477 (8)	2.3481 (12)
O4	2.3253 (8)	2.3318 (9)	2.334 (2)	Ho1(Bi1)—O3 ⁱ	2.3477 (6)	2.3481 (10)
O4 ⁱ	2.3789 (8)	2.3749 (9)	2.369 (2)	Ho1(Bi1)—O3 ⁱⁱ	2.3477 (10)	2.3481 (15)
O7	2.3789 (8)	2.3749 (9)	2.369 (2)	Ho1(Bi1)—O3 ⁱⁱⁱ	2.3477 (8)	2.3481 (12)

$O7^i$	2.3184 (6)	2.3275 (7)	2.3344 (17)	$Ho1(Bi1)-O3^{iv}$	2.3477 (6)	2.3481 (10)
$(Ho1(Bi1)-O)_{av}$	2.3184 (6)	2.3275 (7)	2.3344 (17)	$Ho1(Bi1)-O3^v$	2.3477 (10)	2.3481 (15)
Δ (max-min)	2.3409(7)	2.3447(8)	2.3458(19)	$(Ho1(Bi1)-O)_{av}$	2.3477(8)	2.3481(12)
	0.0605(7)	0.0474(8)	0.0350(19)	Δ (max-min)	0	0

Коды симметрии: в пр. гр. $P3_121$: (i) $y, x, -z$; в пр. гр. $R32$: (i) $-y, x-y, z$; (ii) $-x+y, -x, z$; (iii) $y, x, -z$; (iv) $x-y, -y, -z$; (v) $-x, -x+y, -z$.

Таблица П19. Длины связей Fe–O (в Å) в структуре $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ при разных температурах

	$P3_121$			$R32$		
	90 К	293 К	360 К	370 К	500 К	
Fe1–O1 ⁱ	2.0395 (6)	2.0404 (6)	2.0368 (15)	Fe1–O2	2.0364 (7)	2.0371 (8)
O1 ⁱⁱ	2.0395 (7)	2.0404 (7)	2.0368 (18)	O2 ⁱ	2.0364 (11)	2.0371 (14)
O3 ⁱⁱⁱ	1.9640 (7)	1.9637 (7)	1.9707 (17)	O3	1.9711 (6)	1.9714 (8)
O3 ^{iv}	1.9640 (10)	1.9637 (11)	1.971 (3)	O3 ⁱⁱ	1.9711 (10)	1.9714 (13)
O6 ⁱⁱⁱ	2.0015 (7)	2.0048 (7)	2.013 (2)	O1	2.0183 (5)	2.0182 (6)
O6 ^v	2.0015 (6)	2.0048 (6)	2.0134 (18)	O1 ⁱ	2.0183 (4)	2.0182 (6)
$(Fe1-O)_{av}$	2.0017(6)	2.0030(7)	2.007(2)	$(Fe1-O)_{av}$	2.0086(7)	2.0089(9)
Δ (max-min)	0.0755(6)	0.0767(7)	0.0661(20)	Δ (max-min)	0.0653(7)	0.0657(9)
Fe2–O2	2.0603 (7)	2.0536 (7)	2.0500 (16)	Fe1–O2	2.0364 (7)	2.0371 (8)
O2 ^{vi}	2.0384 (11)	2.0359 (11)	2.034 (3)	O2 ⁱ	2.0364 (11)	2.0371 (14)
O4 ^{vii}	1.9663 (7)	1.9689 (7)	1.9706 (17)	O3	1.9711 (6)	1.9714 (8)
O5	2.0241 (7)	2.0257 (7)	2.0230 (19)	O1	2.0183 (5)	2.0182 (6)
O5 ^{viii}	2.0131 (9)	2.0166 (10)	2.016 (3)	O1 ⁱ	2.0183 (4)	2.0182 (6)
O7	1.9818 (9)	1.9802 (10)	1.976 (3)	O3 ⁱⁱ	1.9711 (10)	1.9714 (13)
$(Fe2-O)_{av}$	2.0140(8)	2.0135(9)	2.0135(24)	$(Fe1-O)_{av}$	2.0086(7)	2.0089(9)
Δ (max-min)	0.0940(8)	0.0847(9)	0.0794(24)	Δ (max-min)	0.0653(7)	0.0657(9)

Коды симметрии: в пр. гр. $P3_121$: (i) $x+1, y-1, z$; (ii) $-y+2, x-y+1, z+1/3$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $x-y+1, -y+1, -z+2/3$; (v) $-x+y+1, -x+1, z-1/3$; (vi) $-y+1, x-y+1, z+1/3$; (vii) $x-y, -y+1, -z+2/3$; (viii) $-x+y, -x+1, z-1/3$; в пр. гр. $R32$: (i) $-x+y+1/3, -x+2/3, z-1/3$; (ii) $x-y+1/3, -y+2/3, -z+2/3$

Таблица П20. Длины связей B–O (в Å) в структуре $(Ho_{0.96}Bi_{0.04})Fe_3(BO_3)_4$ при разных температурах

	$P3_121$			$R32$		
	90 К	293 К	360 К	370 К	500 К	
B1–O5 × 2	1.3781 (18)	1.376 (2)	1.378 (7)	B1–O1 × 3	1.3762 (5)	1.3774 (6)
O6	1.3757 (12)	1.3746 (16)	1.374 (5)			
$(B1-O)_{av}$	1.3773(16)	1.3755(19)	1.377(6)	$(B1-O)_{av}$	1.3762 (5)	1.3774 (6)
Δ (max-min)	0.0024(16)	0.0014(19)	0.004(6)		0	0
B2–O2	1.3757 (10)	1.3777 (10)	1.377 (2)	B2–O2	1.3665 (10)	1.3682 (12)
B2–O3	1.3751 (16)	1.3725 (16)	1.369 (4)	B2 ⁱ –O3	1.3726 (14)	1.3743 (18)
B2 ⁱⁱ –O7	1.3671 (19)	1.366 (2)	1.368 (5)	B2 ⁱ –O3	1.3726 (14)	1.3743 (18)
$(B2-O)_{av}$	1.3726(15)	1.3721(15)	1.371(4)	$(B2-O)_{av}$	1.3706(13)	1.3723(16)
Δ (max-min)	0.0086(15)	0.0117(15)	0.009(4)	Δ (max-min)	0.0061(13)	0.0061(16)
B3 ⁱ –O4 × 2	1.3862 (9)	1.3798 (9)	1.377 (2)	B2 ⁱ –O3 × 2	1.3726 (14)	1.3743 (18)

B3-O1	1.3642 (17)	1.3695 (17)	1.370 (5)	B2-O2	1.3665 (10)	1.3682 (12)
(B3-O) _{av}	1.3789(12)	1.3764(12)	1.375(3)	(B2-O) _{av}	1.3706(13)	1.3727(16)
Δ (max-min)	0.0220(12)	0.0069(12)	0.007(3)	Δ (max-min)	0.0061(13)	0.0061(16)

Коды симметрии: в пр. гр. $P3_121$: (i) $x+1, y, z$; (ii) $-x+1, -x+y, -z+1/3$; в пр. гр. $R32$: (i) $x-2/3, y-1/3, z-1/3$.