

На правах рукописи

Смирнова Екатерина Сергеевна

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ  
МОНОКРИСТАЛЛОВ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ  
 $R_{1-x}Bi_xFe_3(VO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ ,  
В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 11 – 500 К**

Специальность 01.04.18 –  
«Кристаллография, физика кристаллов»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Института кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального государственного учреждения «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

**Научный руководитель:** **Алексеева Ольга Анатольевна**  
кандидат физико-математических наук, директор ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

**Официальные оппоненты:** **Бубнова Римма Сергеевна**  
доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории структурной химии оксидов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук.

**Шибаева Римма Павловна**  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник сектора элементного и структурного анализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г. в «\_\_\_» часов на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН по адресу: 119333, г. Москва, Ленинский пр., д. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

<https://www.crys.ras.ru/dissertatsionnyj-sovet/zashchity-dissertatsij>

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
кандидат физико-математических наук

К.В. Фролов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы диссертационной работы

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 [5].

Соединения редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R$  – редкоземельный элемент), в которых обнаружены мультиферроидные свойства, широко исследуются в настоящее время [6, 7]. Разнообразие свойств ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  обусловлено наличием в них двух магнитных подсистем (ионов железа и редкоземельных ионов). 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 структурных особенностей 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  $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$  в интервале температур 11 – 500 К.
3. Установить температуру и выявить механизмы структурного фазового перехода.
4. Проанализировать изменение атомной структуры  $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$ , 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 монокристаллических 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  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Ho, Y$ , 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  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Ho, Y$ . 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  $R_{1-x}Bi_xFe_3(BO_3)_4$ ,  $R = Gd, Y, Ho$ , 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.

### **Достоверность полученных результатов.**

Достоверность представленных в работе результатов подтверждается использованием современных экспериментальных установок, методов расчета и программного обеспечения, а также наличием публикаций в рецензируемых научных изданиях и докладами на различных национальных и международных конференциях.

### **Апробация результатов работы**

По материалам диссертационной работы опубликовано 23 печатных работы: из них 6 статей в рецензируемых научных журналах [A1-A6], 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 [A7-A23]. 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).

### **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.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** обсуждается актуальность исследований и цель диссертационной работы. Отмечены научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях, сформулированы научные положения, выносимые на защиту, приведена структура диссертации.

**Первая глава** носит обзорный характер. В ней изложены особенности выращивания монокристаллов редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R$  – редкоземельный элемент). Особое внимание уделено анализу литературных данных по исследованию структуры редкоземельных ферроборатов и структурного фазового перехода, который существует для кристаллов  $RFe_3(BO_3)_4$  ( $R = Eu - Er, Y$ ) при изменении температуры. Приведенный в работе обзор показывает, что, несмотря на довольно большое число работ, посвященных изучению мультиферроидных свойств данного класса соединений, систематических исследований кристаллической структуры  $RFe_3(BO_3)_4$  на монокристаллах не проводилось. Структурные изменения в области структурного фазового перехода не анализировались. Данные о температуре структурного фазового перехода противоречивы, что говорит о необходимости дальнейшего изучения редкоземельных ферроборатов, в первую очередь, структурными методами. Следует отметить, что исследования структуры, приведенные в литературе, проводились на образцах, полученных в присутствии разных растворителей без анализа влияния возможных примесей. Однако значительная часть современных исследований физических свойств  $RFe_3(BO_3)_4$  проводится с использованием образцов, выращенных в присутствии растворителя

$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Представляет интерес и анализ двойниковой структуры редкоземельных ферроборатов, поскольку наличие доменов с различной ориентацией влияет на физические свойства соединений.

Таким образом, обоснована необходимость проведения прецизионных рентгеноструктурных исследований монокристаллов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , выращенных в присутствии растворителя  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .

**Вторая глава** посвящена описанию экспериментальных методик и оборудования, которые использовались при изучении структуры монокристаллов редкоземельных ферроборатов  $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $R = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Ho}$ .

Изложен процесс определения химического состава монокристаллов методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа и описана методика спектроскопии поглощения EXAFS, использовавшаяся для получения данных о локальном окружении атомов.

Отражены особенности проведения рентгенодифракционных экспериментов на рентгеновском дифрактометре Huber-5042 со сцинтилляционным точечным детектором и гелиевым криостатом замкнутого цикла Displex DE-202 (APD Cryogenics), на рентгеновском дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction Xcalibur CCD с температурной приставкой Cobra Plus (Oxford Cryosystems) и многоцелевом дифрактометре PILATUS@SNBL станции SNBL (BM01) Европейского синхротронного центра ESRF.

Приведены калибровочные температурные кривые, полученные в работе для оценки погрешности определения температуры криоустройствами с открытым потоком газа CryoJetHT (Oxford Instruments) и Cobra Plus (Oxford Cryosystems) на дифрактометрах Rigaku Oxford Diffraction Xcalibur CCD и CAD4 (Enraf-Nonius).

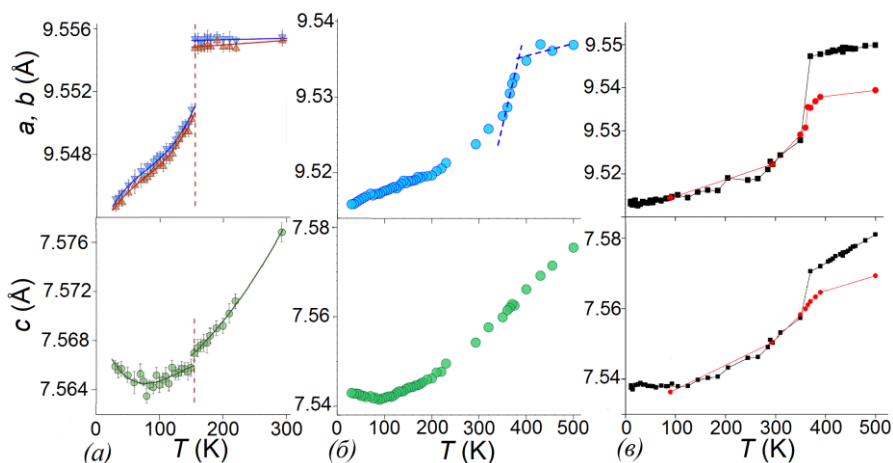
**Глава 3** разбита на три части. В каждой из частей для монокристаллов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , где  $R = \text{Gd}$  (подглава 3.1),  $\text{Y}$  (подглава 3.2) и  $\text{Ho}$  (подглава 3.3) описан процесс изучения химического состава, зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры и особенностей строения в широком диапазоне температур.

В ходе анализа энергодисперсионных спектров изученных монокристаллов в составе соединений были обнаружены примесные атомы висмута. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что атомы  $\text{Bi}$  частично замещают позицию редкоземельного элемента. Итоговые формулы установлены на основе рентгенодифракционных



данных и данных электронной микроскопии:  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ .

Для всех образцов проведено температурное сканирование параметров решетки в широком температурном диапазоне с использованием дифрактометров: Huber-5042, PILATUS@SNBL и Xcalibur CCD. Параметры элементарной ячейки  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  определялись в диапазоне 30–293 К (рис. 1а), параметры элементарной ячейки  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  в диапазоне 30–500 К (рис. 1б), и параметры элементарной ячейки  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  в диапазоне 11 – 500 К (рис. 1в). Температурное сканирование параметров решетки выявило наличие в исследуемых образцах структурного фазового перехода.

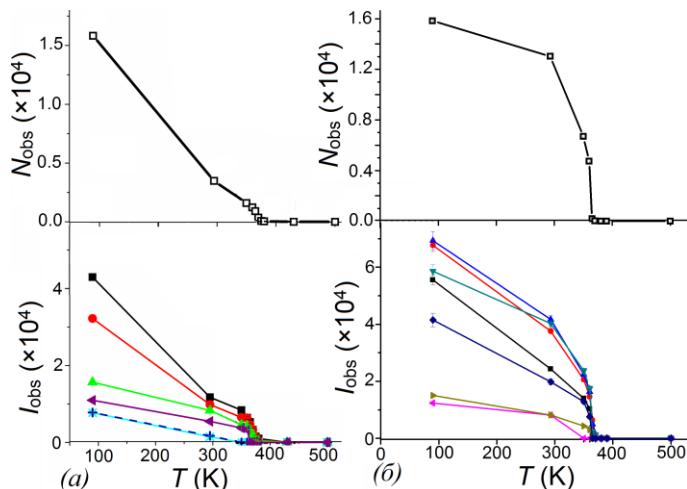


**Рисунок 1.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки  $a, b, c$  в кристаллах (а)  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , (б)  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , (в)  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Красным и черным цветом на (в) показаны результаты измерений на лабораторном дифрактометре и с использованием синхротронного излучения соответственно.

Полные массивы рентгенодифракционных данных были получены: для  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 293 К и 90 К на дифрактометре CCD Xcalibur S3, для  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 90, 295, 350, 360, 365, 370, 375, 380, 430 и 500 К с использованием дифрактометра CCD Xcalibur S3 и синхротронного излучения на дифрактометре

PILATUS@SNBL, для  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при 90, 293, 350, 360, 365, 370, 380, 390 и 500 К на дифрактометре CCD Xcalibur EOS S2.

Для уточнения температуры структурного фазового перехода в  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  использовалась методика, основанная на детальном анализе числа и интенсивности отражений, запрещенных по симметрии в пространственной группе  $R32$  (в гексагональной установке) – рис. 2.



**Рисунок 2.** Зависимость от температуры числа  $N_{\text{obs}}$  и интенсивности  $I_{\text{obs}}$  рефлексов с  $I > 3\sigma(I)$ , запрещенных по симметрии в пространственной группе  $R32$ , в температурном диапазоне 90 – 500 К для  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  (а) и  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  (б).

Интегрирование наборов дифракционных данных проводилось с использованием программного комплекса CrysAlis(Pro) (Rigaku Oxford Diffraction) [9]. Для преобразования формата фреймов дифрактометра PILATUS@SNBL в формат CrysAlis(Pro) использовался комплекс программ SNBL ToolBox [10]. Атомная структура кристаллов  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  была определена и уточнена по полученным массивам дифракционных данных в программах Jana2006 [11] и ASTRA [12]. Заключительные значения факторов уточнения для всех наборов данных составили 0.94 – 2.4 %. Величина остаточной электронной плотности  $|\Delta\rho| \leq 1.32 \text{ э}/\text{\AA}^3$  для  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $|\Delta\rho| \leq$

1.51 э/Å<sup>3</sup> для  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $|\Delta\rho| \leq 2.22$  э/Å<sup>3</sup> для  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ .

Для всех изученных кристаллов проанализировано локальное окружение атомов и получены зависимости длин межатомных связей от температуры, определены параметры атомного смещения. На основе многотемпературных экспериментальных зависимостей параметров атомного смещения  $U_{eq}$  для катионов в кристаллах  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  построены теоретические кривые в расширенных моделях Дебая и Эйнштейна [13] и определены характеристические температуры Дебая и Эйнштейна.

Дополнительно ближайшее окружение атомов Y, Bi и Fe в структуре  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  при комнатной температуре анализировалось методом спектроскопии поглощения EXAFS.

В главе 4 представлены результаты анализа структурных данных для монокристаллов  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ .

Экспериментально установлено, что в состав монокристаллов редкоземельных ферроборатов  $RFe_3(BO_3)_4$ , выращенных методом из раствора в расплаве в присутствии растворителя тримолдидата висмута  $Bi_2Mo_3O_{12}$  по стандартной методике [14, 15], в процессе синтеза входят примесные атомы висмута с близкой концентрацией порядка 4-5% для разных редкоземельных элементов  $R = Gd, Y, Ho$ .

Установлено, что в высокотемпературной фазе  $T > T_{str}$  параметры  $a, b, c$  слабо уменьшаются с понижением температуры. Уменьшение параметра  $c$  выражено сильнее, и именно оно в большей степени отвечает за сокращение объема при высоких температурах (рис. 1).

Во всех исследованных кристаллах обнаружен структурный фазовый переход, которому отвечает скачок параметров  $a, b$  (рис. 1). В  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  скачок наблюдался при  $T_{str} \approx 155$  К, в  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  при 365–370 К, а в  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  в диапазоне 360–380 К. Значение температуры структурного фазового перехода, уточненное по результатам анализа систематических погасаний, составило  $T_{str} \approx 370$  К для соединения с  $R = Y$  и  $T_{str} \approx 365$  К для  $R = Ho$ . Фазовый переход в  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  достаточно резкий, а в  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  размыт в диапазоне 350–380 К.

При понижении температуры  $T < T_{str}$  все три параметра  $a, b$  и  $c$  плавно уменьшаются. Однако в области ниже 90 К для всех соединений наблюдается аномальное увеличение параметра  $c$  с

уменьшением температуры (рис. 1). Физическая природа этого явления требует дополнительных исследований.

Выше температуры фазового перехода  $T_{str}$  структура кристаллов  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$ ,  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(VO_3)_4$  принадлежит пространственной группе  $R32$ , а ниже – пространственной группе  $P3_121$ . Модель атомной структуры соединений выше и ниже  $T_{str}$  ( $R32$  и  $P3_121$ ) показана на рис. 3.

Обнаружено, что исследованные образцы являются мероздрическими (рацемическими) двойниками. Параметр Флэка составил 0.583(3) для  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$ , 0.507(3) для  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$  и 0.503(4) для  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(VO_3)_4$ . Таким образом, исследованные образцы не монодоменны, что ухудшает их мультиферроидные и оптические свойства.

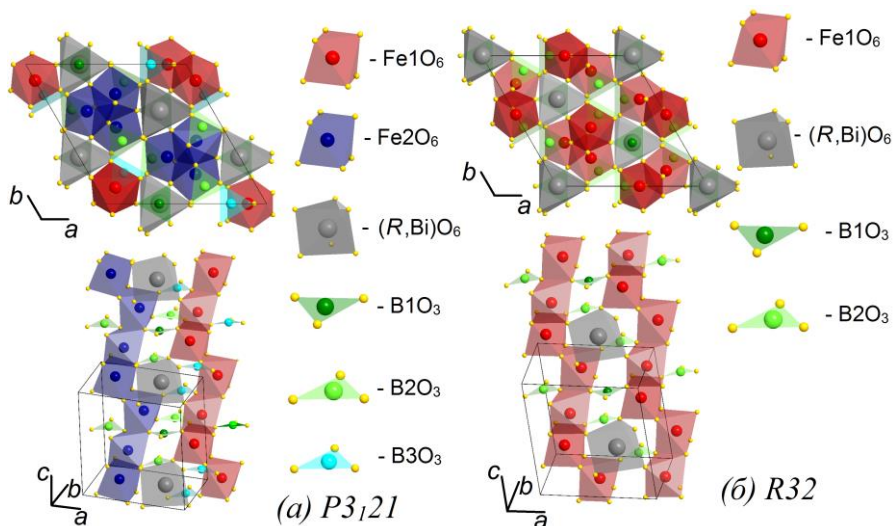
Структура изученных в работе редкоземельных ферроборатов состоит из слоев атомов Fe и (R,Bi), чередующихся со слоями треугольников  $VO_3$ . Окружение из атомов кислорода формирует искаженные тригональные призмы вокруг атомов (R,Bi) и искаженные октаэдры вокруг атомов Fe. В структуре с пространственной группой  $R32$  существует один тип тригональных призм (R,Bi) $O_6$  и октаэдров  $FeO_6$  и два типа треугольников  $VO_3$ . В структуре с пространственной группой  $P3_121$  появляется два независимых типа октаэдров  $FeO_6$  и три типа треугольников  $VO_3$ . Характерной особенностью структуры являются геликоидальные цепочки, состоящие из соединенных по ребрам октаэдров  $FeO_6$ , направленные вдоль оси  $c$ . Треугольники  $VO_3$  и призмы (R,Bi) $O_6$  связывают цепочки между собой (рис. 3).

Изменения структуры кристаллов  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$ ,  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(VO_3)_4$  в зависимости от температуры происходят похожим образом. Для  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(VO_3)_4$  и  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$  с близкими радиусами редкоземельного элемента ( $r_{ion}(Ho)=0.901 \text{ \AA}$ ,  $r_{ion}(Y)=0.9 \text{ \AA}$ , координационное число КЧ=6) при одинаковых температурах близки значения длин межатомных связей и величина параметров атомных смещений. Далее в качестве примера приведены температурные зависимости для кристалла  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(VO_3)_4$ .

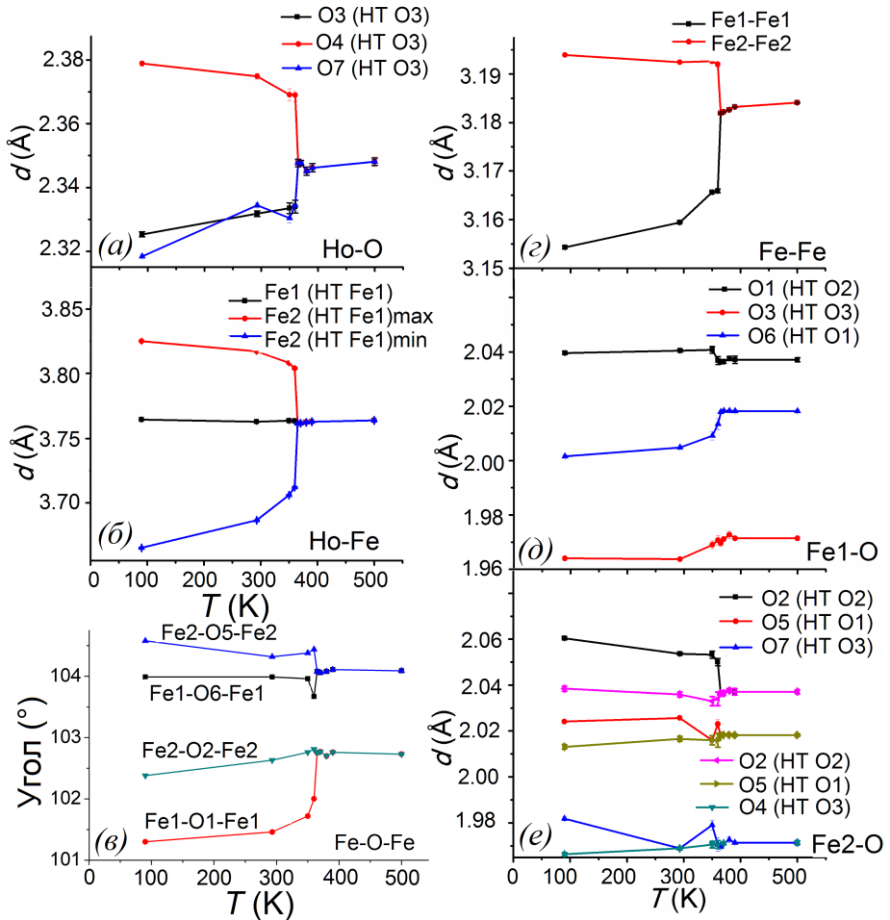
При понижении температуры в области  $T > T_{str}$  (пространственная группа  $R32$ ) межатомные расстояния равномерно уменьшаются или не меняются. При переходе в пространственную группу  $P3_121$  и дальнейшем понижении температуры для кристаллов  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$ ,  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(VO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(VO_3)_4$

наблюдается неоднородное изменение длин связей в цепочках железа, искаженных октаэдрах  $\text{FeO}_6$ , призмах  $(R,\text{Bi})\text{O}_6$  и треугольниках  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_3\text{O}_3$ , а также углов между длинами обменных связей в цепочках железа (рис. 4, 5).

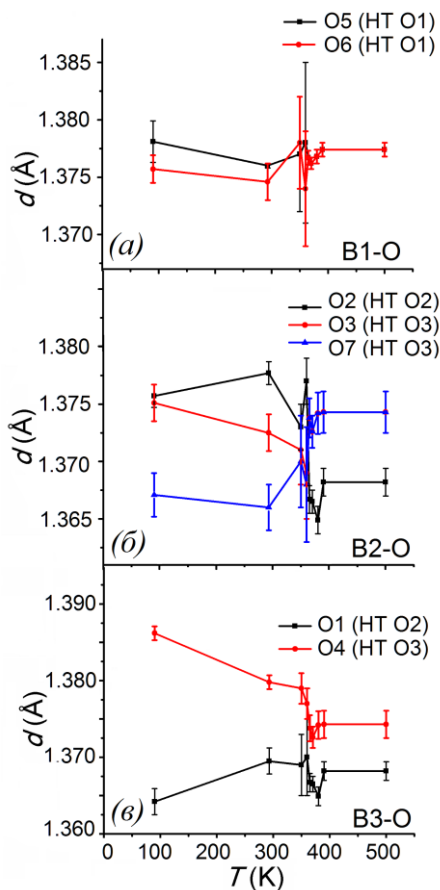
С понижением температуры в пространственной группе  $P3_121$  значительно увеличивается искажение призмы  $(R,\text{Bi})\text{O}_6$  из-за увеличения максимального и уменьшения минимального расстояний  $(R,\text{Bi}) - \text{O}$  (рис. 4а), изменяются расстояния от атомов  $(R,\text{Bi})$  до ближайших атомов Fe из разных цепочек (рис. 4б).



**Рисунок 3.** Общий вид структуры  $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  в пространственной группе  $P3_121$  (а) и в пространственной группе  $R32$  (б). Черными линиями выделена элементарная ячейка (вид сверху и сбоку). Показано расположение цепочек железа (красный, синий) в структуре и их связь с призмой  $\text{RO}_6$  (атомы  $R$  обозначены серым цветом) и треугольниками  $\text{BO}_3$  разных типов (оттенки зеленого и бирюзового).



**Рисунок 4.** Температурная зависимость межатомных расстояний и углов между длинами связей в структуре  $\text{Ho}_{0.96}\text{Vi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ : (а) расстояния Ho–O в призме  $(\text{Ho},\text{Vi})\text{O}_6$ , (б) расстояния Ho–Fe от атома Ho до ближайших атомов Fe, (в) углы между длинами связей в цепочках железа Fe–O–Fe, (г) расстояния Fe–Fe между атомами Fe внутри цепочки, (д) расстояния Fe1–O в октаэдре  $\text{Fe1O}_6$  и (е) расстояния Fe2–O в октаэдре  $\text{Fe2O}_6$ . Названия атомов приведены в низкотемпературной пространственной группе  $R\bar{3}121$ , и в скобках показаны их эквиваленты в высокотемпературной пространственной группе  $R32$ .



**Рисунок 5.** Температурная зависимость межатомных расстояний в структуре  $\text{Nd}_{0.96}\text{V}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ : (а) В1–О в треугольнике  $\text{V1O}_3$ , (б) В2–О в треугольнике  $\text{V2O}_3$ , (е) В3–О в треугольнике  $\text{V3O}_3$ . Названия атомов приведены в низкотемпературной пространственной группе  $P3_121$ , и в скобках показаны их эквиваленты в высокотемпературной пространственной группе  $R32$ .

Октаэдры  $\text{FeO}_6$  заметно искажены уже в пространственной группе  $R32$  (рис. 4д, 4е). При переходе в пространственную группу  $P3_121$  появляется две независимых позиции железа ( $\text{Fe1}$  и  $\text{Fe2}$ ) и, соответственно, два типа цепочек  $\text{Fe} - \text{Fe}$  с разным внутрицепочечным взаимодействием. Искажение обоих октаэдров  $\text{FeO}_6$

увеличивается при переходе в пространственную группу  $P3_121$  и дальнейшем понижении температуры. В большей степени искажается октаэдр  $\text{Fe2O}_6$ . Расстояние  $\text{Fe}-\text{Fe}$  в цепочках первого типа в пространственной группе  $P3_121$  уменьшаются с понижением температуры, а в цепочке второго типа заметно увеличиваются (рис. 4з).

Искажение октаэдров  $\text{FeO}_6$  и цепочек  $\text{Fe} - \text{Fe}$  с температурой подтверждают данные мёссбауэровской спектроскопии [A1, A5, A6], по результатам которой кислородные октаэдры, окружающие атомы  $\text{Fe}$ , претерпевают сложные динамические искажения при изменении температуры, в том числе, в области фазового перехода. Однако наблюдаемые искажения малы и не существенно влияют на

симметрию окружения железа, поскольку мёсбауэровские спектры не различают две структурно независимых в пространственной группе  $P3_121$  позиции железа Fe1 и Fe2.

Данные EXAFS о локальном окружении атомов Y, Bi и Fe хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Разброс расстояний Bi – O в кислородном окружении атома Bi незначительно отличается от разброса расстояний Y – O из окружения атома Y, но расстояния Bi – Fe аналогичны соответствующим расстояниям Y – Fe. Таким образом, атомы Bi и Y находятся в одной кристаллографической позиции, но их кислородное окружение незначительно различается.

Расстояния Bi – O в треугольниках  $BiO_3$  практически не изменяются с температурой (рис. 5а). Треугольники  $BiO_3$ , параллельные плоскости  $ab$  в пространственной группе  $R32$ , незначительно отклоняются от нее при понижении температуры в пространственной группе  $P3_121$  ( $\sim 3^\circ$  при 90 К). Треугольники  $BiO_3$  при переходе  $R32 \rightarrow P3_121$  разделяются на два типа:  $BiO_3$  и  $Bi_2O_3$  (рис. 5б, в). Треугольник  $Bi_2O_3$  остается равнобедренным, а треугольник  $BiO_3$  переходит в общую позицию и становится разносторонним. При понижении температуры  $T < T_{str}$  наблюдается искажение обоих треугольников. Треугольник  $Bi_2O_3$  в пространственной группе  $R32$  отклонен от плоскости  $ab$  ( $\sim 5^\circ$  при 500 К). При переходе в пространственную группу  $P3_121$  с понижением температуры это отклонение увеличивается ( $\sim 8-10^\circ$  для  $Bi_2O_3$  и  $\sim 6-7^\circ$  для  $BiO_3$  при 90 К).

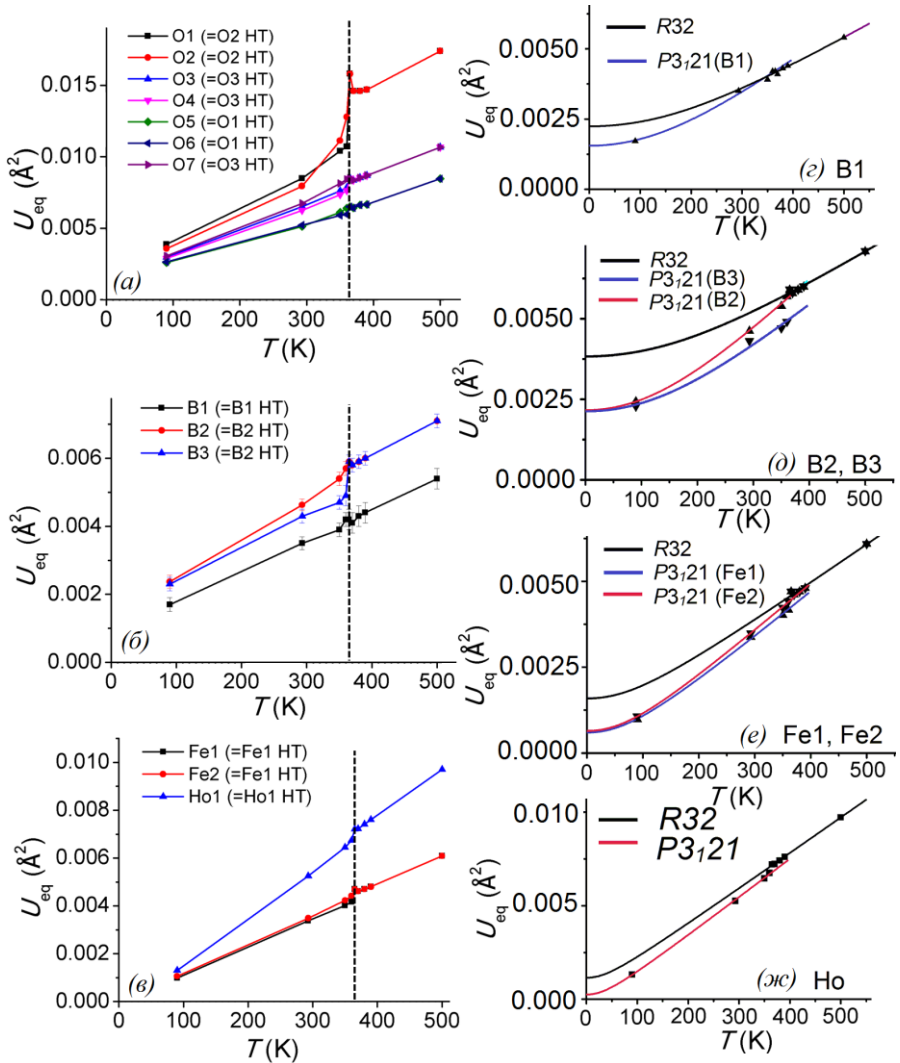
Для кристаллов  $Gd_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$ ,  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  при понижении температуры до 90 К наблюдается закономерное уменьшение параметров атомных смещений  $U_{eq}$ . Детальный анализ параметров атомного смещения  $U_{eq}$  в структуре  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  в зависимости от температуры (рис. 6) показал, что вблизи структурного фазового перехода происходит резкий скачок  $U_{eq}$  атомов O1 и O2 (обозначения в  $P3_121$ , рис. 6а), связывающих цепочку Fe1 с треугольником  $Bi_2O_3$  и цепочку Fe2 с треугольником  $BiO_3$  соответственно (рис. 7). При этом во всем температурном диапазоне параметры  $U_{eq}$  атомов O1 и O2 являются максимальными. Также в  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  в области фазового перехода наблюдаются флуктуации  $U_{eq}$  атомов B2 и B3, а в  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  флуктуации  $U_{eq}$  атомов B3 (рис. 6б). Температурная зависимость  $U_{eq}$  остальных атомов является более



гладкой и близка к линейной (рис. 6в). Характер изменения параметров атомного смещения показывает, что при фазовом переходе атомы бора и кислорода перестраиваются скачком, а атомы железа и редкоземельного элемента плавно.

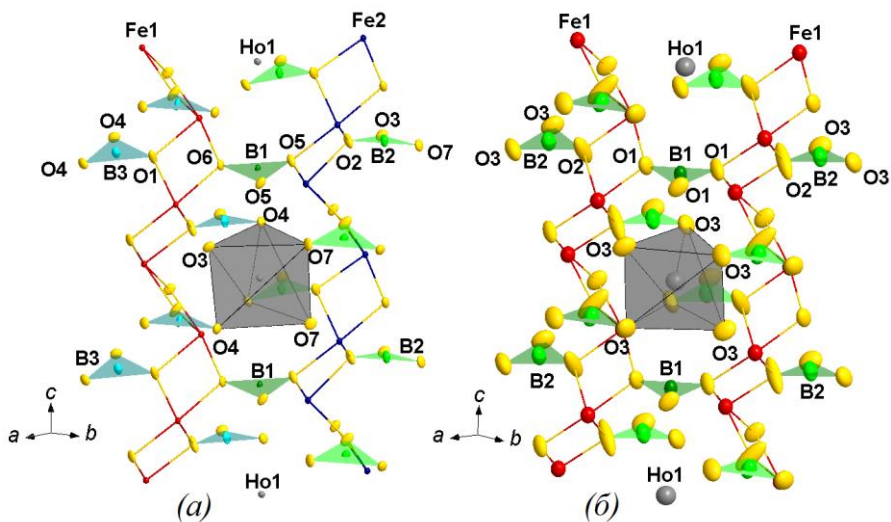
Характер модельных кривых параметров атомных смещений похож для  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$ , и значения температур Дебая ( $T_D$ ) и Эйнштейна ( $T_E$ ) близки для двух соединений. Расчетные кривые в расширенной модели Дебая для катионов в  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  показаны на рис. 6 (з-ж).

Анализ теоретических кривых и значений  $T_D$  и  $T_E$  (таблица 1) в  $Y_{0.95}Bi_{0.05}Fe_3(BO_3)_4$  и  $Ho_{0.96}Bi_{0.04}Fe_3(BO_3)_4$  показал, что наиболее узким колебательным спектром и наиболее слабой связью с окружением в структуре обладают атомы редкоземельного элемента, а наиболее высокочастотные колебания и сильная связь с окружением наблюдалась для атомов бора.  $T_D$  и  $T_E$  атомов редкоземельного элемента и железа в пространственной группе  $R32$  близки соответствующим значениям в пространственной группе  $P3_121$ , а для атомов бора происходит значительное изменение  $T_D$  и  $T_E$  после фазового перехода.  $T_D$  атомов бора наиболее близка полной решеточной температуре Дебая  $T_D = 1020$  К, определенной для  $YFe_3(BO_3)_4$  [16], то есть атомы бора в большей степени ответственны за симметрию кристаллической решетки.  $T_D$  атомов железа в пространственной группе  $P3_121$  в разных позициях (Fe1 и Fe2, таблица 1) близки между собой, что можно объяснить схожестью их локального окружения.



**Рисунок 6.** Температурная зависимость параметров атомного смещения  $U_{eq}$  атомов в структуре  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ . (а-в) Общий вид температурных зависимостей. Названия атомов приведены в пространственной группе  $P3_121$  (LT) и в скобках показаны эквивалентные названия атомов в пространственной группе  $R32$  (HT). Пунктирная линия соответствует температуре структурного перехода  $T_{str} \approx 365$  К. (г-ж) Результат моделирования параметров атомного смещения  $U_{eq}$  катионов в расширенной модели Дебая для наборов

данных в пространственной группе  $R32$  (черные линии) и пространственной группе  $P3_121$  (синие и красные линии).



**Рисунок 7.** Эллипсоиды параметров атомных смещений в структуре  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при (а) 90 К и (б) 500 К.

**Таблица 1.** Температура Эйнштейна и Дебая для атомов в структуре  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Ho}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  (разделены косой чертой).

	$P3_121$		$R32$	
	$T_E$ , К	$T_D$ , К	$T_E$ , К	$T_D$ , К
(R,Bi)	153(2)/ 119(1)	266(4)/ 207(2)	151(3)/ 124(1)	261(4)/ 215(2)
Fe1	243(2)/ 252(2)	422(4)/ 439(4)	272(11)/ 276(9)	472(19)/ 478(15)
Fe2	239(3)/ 246(30)	416(5)/ 430(2)	272(11)/ 276(9)	472(19)/ 478(15)
B1	525(9)/ 536(15)	950(21)/ 977(25)	561(17)/ 635(17)	975(30)/ 1107(30)
B2	492(60)/ 485(5)	884.7(*)/ 875(10)	615(37)/ 628(17)	1070(65)/ 1094(31)
B3	444(83) / 521(17)	792.1(*)/ 947(28)	615(37)/ 628(17)	1070(65)/ 1094(31)

## 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  $T_{\text{str}}$  в фазе с пространственной группой  $P3_121$  наблюдается неоднородное изменение длин связей в тригональных призмах  $(R, \text{Bi})\text{O}_6$ , октаэдрах  $\text{FeO}_6$ , борных треугольниках двух типов ( $\text{B2O}_3$ ,  $\text{B3O}_3$ ) 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 ( $\text{B2}$ ,  $\text{B3}$ ) и кислорода ( $\text{O1}$ ,  $\text{O2}$ ).
- 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.

## 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 // ФНТ. — 2006. — № 32. — С. 968.
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 // ФНТ. — 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. Rigaku Oxford Diffraction (2016). CrysAlis PRO. Version 1.171.38.43 (release 21-03-2016). Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, UK.
10. 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.
11. Petricek, V. Crystallographic Computing System JANA2006: General features / V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus // *Z. Kristallogr.* — 2014. — V. 229(5) . — P. 345–352.

12. 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.
13. 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.
14. Gudim, I.A. Flux growth and spin reorientation in trigonal Nd<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>Fe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> single crystals / I.A. Gudim, E.V.Eremin, V.L.Temerov // *Journal of Crystal Growth.* — 2010. — V. 312. — P. 2427–2430.
15. Bezmaternykh, L. N. Crystallization of trigonal (Tb,Er)(Fe,Ga)<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 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.
16. Denisov, V.M. High-temperature heat capacity of YFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> / 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.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

- 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.

### Материалы конференций:

- A7. Смирнова, Е.С. Рентгеноструктурные и мёсбауэровские исследования мультиферроиков  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $R=\text{Gd}, \text{Y}$  / 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  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $R=\text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Sm}$  / Е.С. Смирнова / Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014. — Москва, 2014, — Т.2 — С. 132 (256 с.).
- A9. Смирнова, Е.С. Особенности строения монокристаллов мультиферроика  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / 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  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / 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  $\text{Gd}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / 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  $\text{Y}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  / Е.С. Смирнова, О.А. Алексеева, И.А. Верин, А.П. Дудка, В.В. Артемов, К.В. Фролов, И.С. Любутин / 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 K / 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 / 24<sup>th</sup> 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  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  / 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  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}$ ) / 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  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $R = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}$  / 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 (248 стр.).
- A23. Smirnova, E.S. Structure features of rare-earth iron borates ( $R_{1-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $R = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Y}$  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.).