

09,04

Сравнительное исследование спектральных и структурных характеристик микрокристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ разной морфологии

© Т.Н. Фурсова¹, В.В. Кедров¹, О.Г. Рыбченко¹, С.З. Шмурак^{1,¶},
Е.Б. Якимов², А.А. Мазилкин¹

¹ Институт физики твердого тела РАН,
Черноголовка, Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники РАН,
Черноголовка, Россия

¶ E-mail: shmurak@issp.ac.ru, fursova@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 26 апреля 2017 г.)

Микрокристаллы алюмобората европия $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ были получены из раствора–расплава при температуре 1050°С. Синтезированные кристаллы имели различную морфологию: наблюдались как плоскогранные, так и скелетные микрокристаллы. Исследования отдельных микрокристаллов с помощью инфракрасной спектроскопии, катодolumинесценции и просвечивающей электронной микроскопии показали, что спектральные и структурные характеристики этих морфологических форм совпадают. Полученные кристаллы имели ромбоэдрическую симметрию с пространственной группой $R32$ с включенными в структуру доменами моноклинной фазы $C2/c$.

Работа выполнена при частичном финансовом содействии Министерства образования и науки Российской Федерации (грант 14.В25.31.0018).

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45238.141

1. Введение

Алюмоборат европия является представителем боратов редкоземельных элементов семейства хантитов с общей формулой $R\text{Al}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}$ и лантаноиды).

Эти соединения сочетают люминесцентные и нелинейно-оптические свойства и при этом характеризуются высокой химической стойкостью, термической стабильностью, механической прочностью и высокой теплопроводностью. Кристаллы алюмоборатов редкоземельных элементов используются в качестве эффективных люминофоров, при создании оптических квантовых генераторов, элементов нелинейных оптических систем, эффективных лазеров, а также нелинейных сред для генерации четвертой гармоники излучения неодимового лазера ($\text{Nd} : \text{YAG}$) [1–4].

Общепринятые методы получения алюмоборатов редкоземельных элементов сводятся в основном к двум. Это синтез из порошкообразных солей или оксидов европия и алюминия и борной кислоты [5], взятых в стехиометрических количествах, и синтез из этих же компонентов в растворе–расплаве с использованием в качестве растворителя $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, или смеси двухвалентных оксида и фторида свинца [6,7].

Например, в [8] инконгруэнтно плавящиеся алюмобораты с редкоземельными элементами от Pr до Yb , а также с Y , были получены из раствора в расплаве на основе $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--}3\text{MoO}_3$ в результате спонтанной кристаллизации. Исследования таких кристаллов показали, что в зависимости от редкоземельного элемента

и условий синтеза они образуют политипные модификации с пространственными группами $R32$ либо $C2/c$, отличающиеся порядком и симметрией чередующихся слоев [9,10]. Кроме того, в работах [8,11–14] методом ИК-спектроскопии показано, что в ромбоэдрической модификации могут присутствовать домены с моноклинным типом упорядочения слоев и наоборот.

В работе [15] для получения поликристаллического $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ использовалась раствор–расплавная методика на основе литий–боратной системы, которая отличалась от общепринятых и не включала соединений молибдена и свинца. Проведенные в настоящей работе исследования образцов, полученных таким способом, показали, что в них присутствуют микрокристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ разной морфологии. Наряду с подавляющим количеством микрокристаллов с плоскими гранями (плоскогранными) наблюдались необычные микрокристаллы, которые имели нарушенную сплошность плоских граней в виде симметричных пирамидальных выемок. Такие микрокристаллы относятся к классу скелетных кристаллов [16–18]. Сравнительное исследование плоскогранных и скелетных микрокристаллов представляется полезным для понимания кристаллогенезиса как природных, так и синтетических соединений этого класса.

В настоящей работе впервые проводятся исследования структурных и спектральных характеристик отдельных плоскогранных и скелетных микрокристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ методами инфракрасной (ИК) спектроскопии, катодolumинесценции (КЛ), просвечивающей элек-

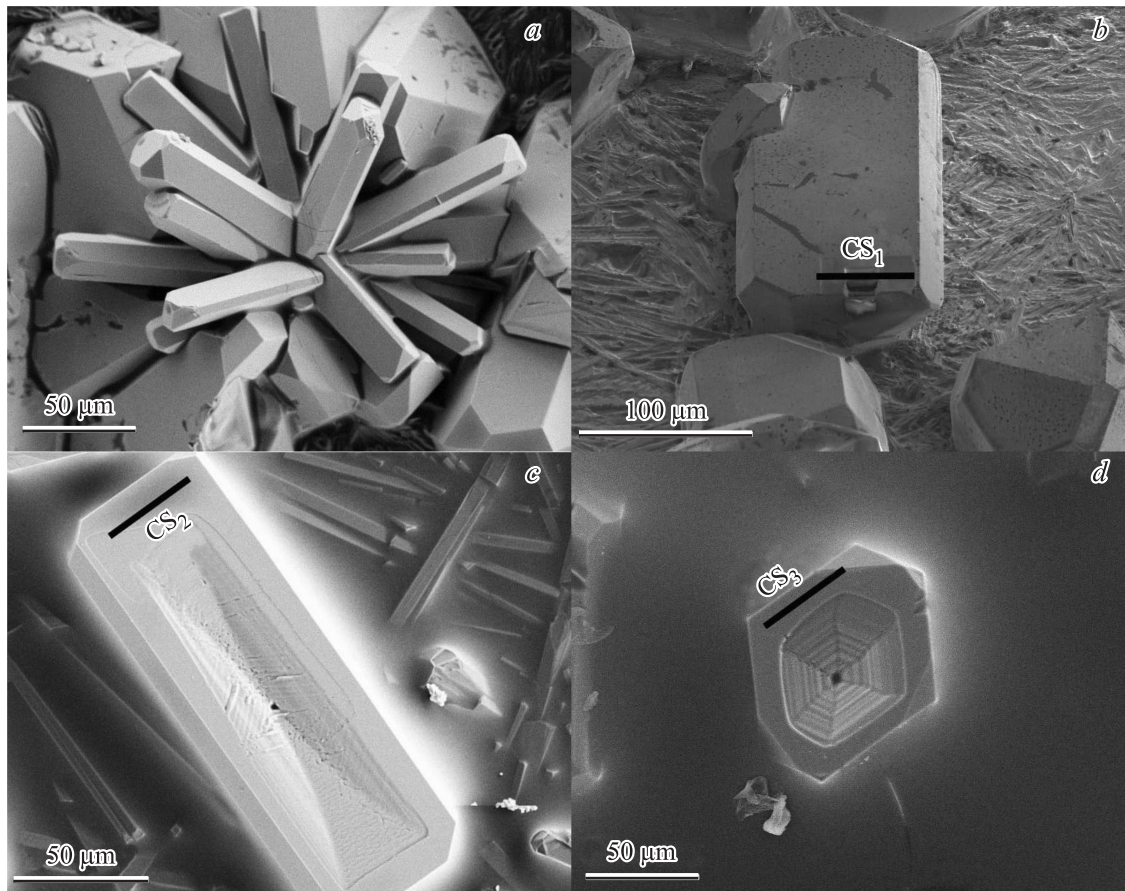
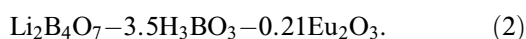
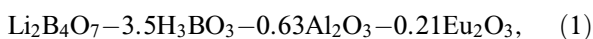


Рис. 1. Микрокристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$: плоскогранные (*a* и *b* — центральная область сапфировой подложки) и скелетные (*c* и *d* — периферийная область сапфировой подложки). На *b* и *c* видны более мелкие кристаллы, являющиеся побочным продуктом реакции. Линии CS_1 , CS_2 и CS_3 обозначают места изготовления образцов для ПЭМ методом фокусированного ионного пучка.

тронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа.

2. Методика эксперимента

Исследуемые в настоящей работе микрокристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ получали из смеси порошкообразных компонентов высокотемпературным синтезом. При этом использовалась исходная шихта двух составов (молярные соотношения)



Чистота исходных компонентов соответствовала марке ОСЧ. Смеси компонентов располагались в центральной области подложки и выдерживались в течение 2 h при температуре 1050°C . В качестве подложек использовались ростовые поверхности (0001) монокристаллических пластин сапфира размером $20 \times 30 \text{ mm}$.

Инфракрасные (ИК) спектры отражения измеряли с помощью ИК-микроскопа фурье-спектрометра

Vertex 80v в спектральном диапазоне $600 - 7000 \text{ cm}^{-1}$ с разрешением 2 cm^{-1} . Спектры отражения регистрировались от естественных поверхностей микрокристаллов. Измерения спектров катодолуминесценции (КЛ) проводились на микроскопе JSM 6490, оборудованном системой измерения спектров КЛ Gatan MonoCL3. При измерении использовалась энергия пучка электронов 10 keV и ток пучка порядка 0.1 nA . Спектральное разрешение во всех измерениях было порядка 0.5 nm .

Морфология кристаллов, образовавшихся на подложке в результате отжига исходных смесей, и их состав изучались на сканирующем микроскопе Supra 50VP, оборудованном рентгеновским микроанализатором INCA. Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре SIEMENS D-500 с использованием $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения. Микроструктура образцов изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM-100CX. Для ПЭМ-исследований на микроскопе VERSA 3D были изготовлены срезы от микрокристаллов разной ориентации методом фокусированного ионного пучка.

Все исследования проводились при комнатной температуре.

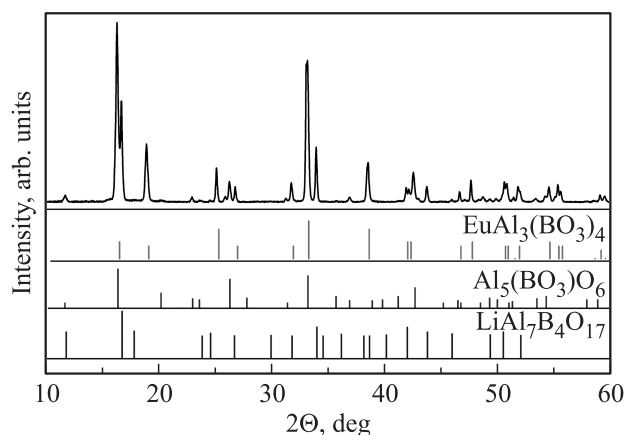


Рис. 2. Рентгеновский спектр массива кристаллов, образовавшихся на подложке. В нижней части рисунка приведены штрих-диаграммы присутствующих в образце фаз.

3. Результаты и обсуждение

Как показали исследования методом сканирующей электронной микроскопии, в центральной области сапфировой подложки образуются скопления хорошо ограниченных плоскогранных кристаллов размером от нескольких микрон до нескольких десятков микрон (рис. 1, *a*). Эти микрокристаллы не имеют преимущественной ориентации относительно подложки. На периферии подложки образуются отдельные плоскогранные микрокристаллы, а также скелетные микрокристаллы, имеющие особенности внешней огранки в виде симметричных углублений пирамидальной формы (рис. 1, *b, c, d*). Исходя из количественного соотношения элементов Eu, Al и O, полученного из данных рентгеноспектрального микроанализа, состав этих микрокристаллов соответствует соединению $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$.

Рентгеновский спектр массива кристаллов, образовавшихся на подложке, представлен на рис. 2. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), образовавшиеся при синтезе кристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют ромбоэдрическую решетку (пространственная группа $R32$). В образце присутствуют также две другие кристаллические фазы — $\text{Al}_5(\text{BO}_3)\text{O}_6$ и $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$, являющиеся побочными продуктами реакции. Структура соединения $\text{LiAl}_7\text{B}_4\text{O}_{17}$, кристаллы которого имеют вытянутую форму, была также подтверждена методом электронной дифракции.

Исследуемые в настоящей работе скелетные микрокристаллы $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ имеют преимущественно две ориентации относительно подложки: (1) — на поверхность выходит широкая прямоугольная грань (рис. 1, *c*) и (2) — кристаллы огранены в виде шестигранных призм, у которых плоскость базиса параллельна поверхности подложки (базисная ориентация) (рис. 1, *d*). Следует отметить, что морфология и состав кристаллов не зависят от состава используемой шихты (1 или 2), т.е. содержится или отсутствует в исходной шихте Al_2O_3 . Это свидетельствует о том, что при отсутствии в исходной шихте порошкообразной окиси алюминия источником алюминия является сапфировая подложка, которая участвует в химической реакции.

Если предположить, что огранка микрокристаллов $\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$ совпадает с той, которая наблюдалась в других работах на массивных кристаллах алюмоборатов [19], то широкая прямоугольная грань является призматической плоскостью с нормалью $[1120]$, а базисная плоскость шестигранной призмы совпадает с базисной плоскостью ромбоэдра (001). Проведенные исследования методом ПЭМ подтверждают это предположение. Для ПЭМ-экспериментов были изготовлены поперечные срезы от плоскогранного и скелетного кристаллов с ориентацией, при которой прямоугольная грань параллельна подложке, а также срез, параллельный ростовой

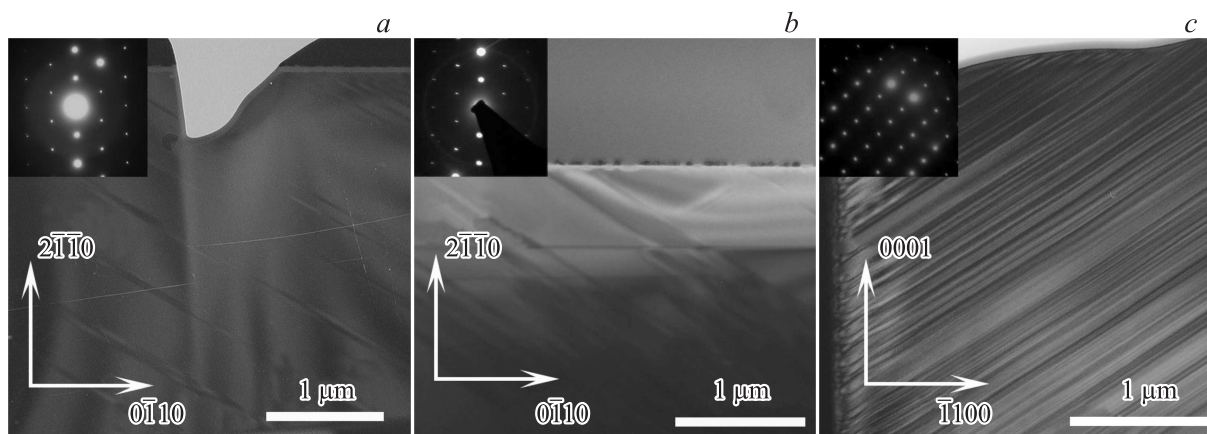


Рис. 3. ПЭМ-изображение микроструктуры поперечных срезов образцов. *a* — плоскогранного кристалла призматической ориентации, срез CS_1 ; *b* — скелетного кристалла призматической ориентации, срез CS_2 ; *c* — скелетного кристалла базисной ориентации, срез CS_3 . На вставках представлены соответствующие картины дифракции.

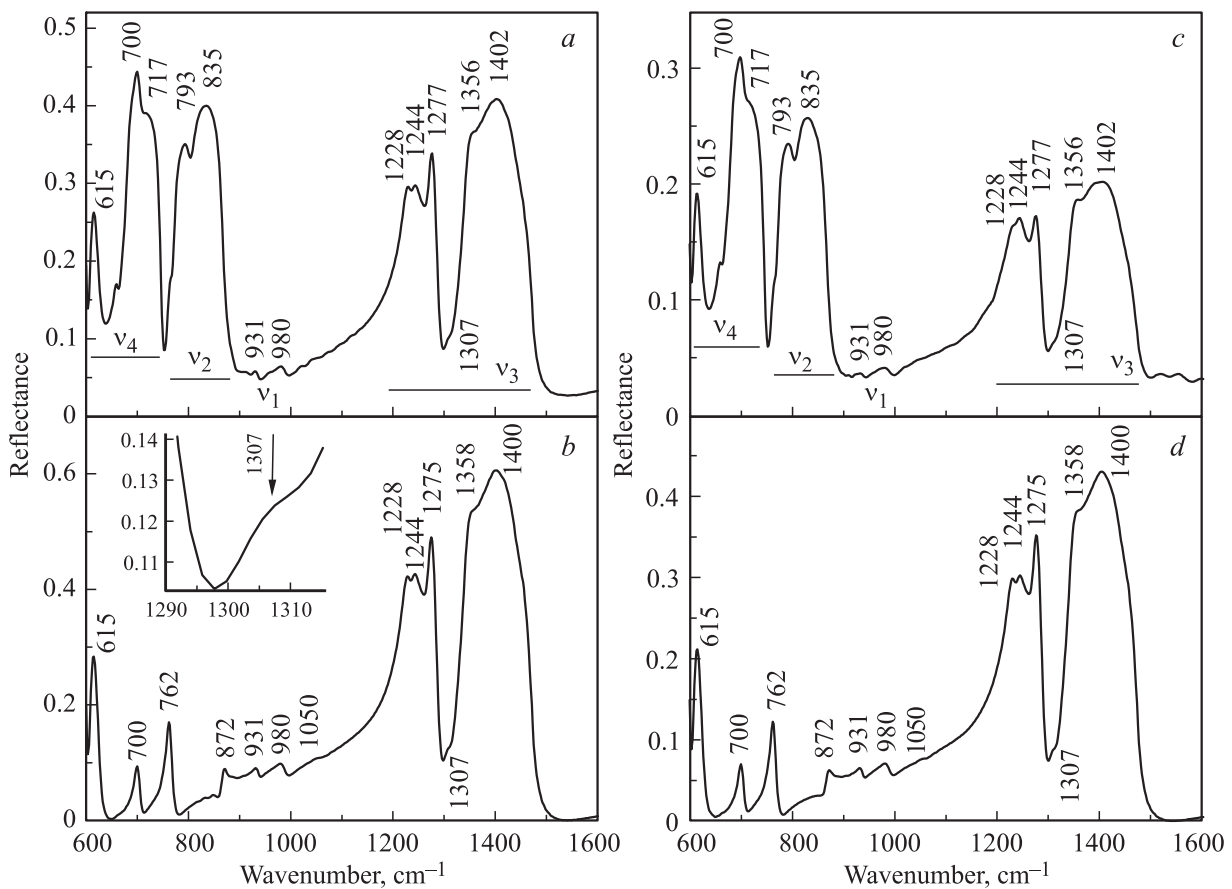


Рис. 4. ИК-спектры отражения от ростовых граней микрокристаллов: плоскогранный микрокристалл с призматической гранью (*a*) и базисной ориентации (*b*); скелетный кристалл с призматической гранью (*c*) и базисной ориентации (*d*).

грани шестигранной призмы. Места срезов на микрокристаллах показаны на рис. 1. Картины электронной дифракции от первых двух поперечных срезов соответствуют плоскости с нормалью $[0001]$ кристалла с решеткой $R32$ (рис. 3, *a, b*), а от плоскости среза, параллельного ростовой грани шестигранной призмы — плоскости с нормалью $[11\bar{2}0]$ (рис. 3, *c*).

Кристаллическая структура $RA_3(BO_3)_4$ с пространственной группой $R32$ включает тригональные призмы REO_6 , октаэдры AlO_6 и два вида групп BO_3 в виде равносторонних треугольников с симметрией D_3 и равнобедренных с симметрией C_2 [20]. В примитивной ячейке кристалла содержится четыре молекулярные группы BO_3 , одна с симметрией D_3 и три с симметрией C_2 . В структуре кристалла силы связей В–О в группах BO_3 превосходят силы связей этих ионов с катионной подрешеткой, что позволяет при анализе колебательных спектров выделить внутренние колебания ионов BO_3^{3-} .

Согласно фактор-групповому анализу внутренних колебаний ионов BO_3 , выполненному в работе [11], в ИК-спектрах пропускания боратов $RM_3(BO_3)_4$ ($M = Al, Cr, Fe, Ga$) с пространственной группой $R32$ могут наблюдаться: одна полоса симметричных валентных колебаний $\nu_1(E)$, три полосы симметричных деформаци-

онных колебаний $\nu_2 (2A_2 + E)$ и по четыре полосы асимметричных валентных и деформационных колебаний, ν_3 и $\nu_4 (A_2 + 3E)$ соответственно. Весь набор полос $\nu_1 - \nu_4$, обусловленных колебаниями связей В–О, наблюдался в ИК-спектрах пропускания боратов $RM_3(BO_3)_4$ на тонких слоях неориентированных кристаллов в работах [8,11–14,21,22].

На рис. 4, *a, b* показаны ИК-спектры отражения плоскогранных микрокристаллов в спектральном диапазоне, соответствующем внутренним колебаниям групп BO_3 . Спектры приведены для двух ростовых граней — призматической и базисной. Как было показано выше, прямоугольная грань микрокристалла является призматической плоскостью $(11\bar{2}0)$. В соответствии с [8,11] в наблюдаемых нами спектрах отражения от призматической плоскости (рис. 4, *a*) две интенсивные полосы в диапазоне частот $1200 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ обусловлены валентными асимметричными колебаниями ν_3 , несколько полос в диапазоне $600 - 840 \text{ cm}^{-1}$ — деформационными колебаниями ν_4 и ν_2 , слабая полоса $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ — симметричным колебанием ν_1 . Таким образом, в спектрах отражения от призматической плоскости (рис. 4, *a*) плоскогранных микрокристаллов можно наблюдать весь набор полос $\nu_1 - \nu_4$.

При базисной ориентации кристалла ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) в спектре отражения от плоскости (001) (рис. 4, *b*) также наблюдаются две интенсивные полосы в области валентных асимметричных колебаний $\nu_3 \sim 1200\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, слабое симметричное колебание ν_1 с частотой 980 cm^{-1} , а в области деформационных колебаний наблюдаются полосы ν_4 с частотами 615 и 700 cm^{-1} и полоса ν_2 симметрии E с частотой 762 cm^{-1} [23].

Две интенсивные полосы ~ 1200 и $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ в области валентных колебаний ν_3 , наблюдаемые нами в спектрах отражения (рис. 4, *a, b*), в работах [22–24] связывают с колебательными модами двух видов групп VO_3 в структуре хантита (пр. гр. $R32$), имеющих локальную симметрию D_3 и C_2 соответственно. Обе полосы имеют отчетливую тонкую структуру (1228 , 1244 и 1275 cm^{-1}) и (1358 и 1400 cm^{-1}). Дублетная структура высокоэнергетичной полосы $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ аналогична наблюдаемой в спектре отражения $\text{TbFe}_3(\text{VO}_3)_4$ в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и является следствием ее расщепления из-за низкой локальной симметрии группы VO_3 (C_2) [25]. Наблюдаемая тонкая структура в полосе $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$, связанная с колебаниями групп VO_3 с локальной симметрией D_3 , может быть обусловлена Ферми-резонансом между обертоном деформационного колебания ν_4 и валентным асимметричным колебанием ν_3 . В работе [26] показано, что в формировании самой низкоэнергетичной моды колебаний ν_4 участвуют оба вида групп VO_3 . Это обуславливает возможность расщепления полосы $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ на три компоненты, которое наблюдается экспериментально (рис. 4, *a, b*).

На рис. 4, *c, d* показаны спектры отражения скелетных кристаллов для тех же типов ростовых граней. Их сравнение со спектрами отражения соответствующих ростовых граней плоскогранных кристаллов показывает практически их полное совпадение.

Из рис. 4 видно, что количество линий, наблюдаемых нами в спектрах отражения микрокристаллов $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$, как плоскогранных, так и скелетных, больше, чем допускается фактор-групповым анализом. В спектрах присутствуют дополнительные слабые линии 931 , 1050 и $\sim 1307\text{ cm}^{-1}$, подобные наблюдаемым в ИК-спектрах поглощения ромбоэдрических кристаллов $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{YAl}_3(\text{VO}_3)_4$ [8]. Эти линии поглощения, согласно этой работе, связаны с присутствием моноклинных доменов в основной $R32$ -фазе. Как следует из данных [8, 11–14], присутствие политипов часто наблюдается в боратах редкоземельных элементов со структурным типом хантита (моноклинные домены в $R32$ -фазе и ромбоэдрические домены в моноклинной фазе).

Слабая полоса $\sim 1310\text{ cm}^{-1}$ является характерной для ИК-спектров редкоземельных боратов с пространственной группой $C2/c$ [8]. Это дает основание для предположения о том, что в ромбоэдрической матрице исследуемых в настоящей работе плоскогранных и скелетных микрокристаллов содержатся моноклинные домены.

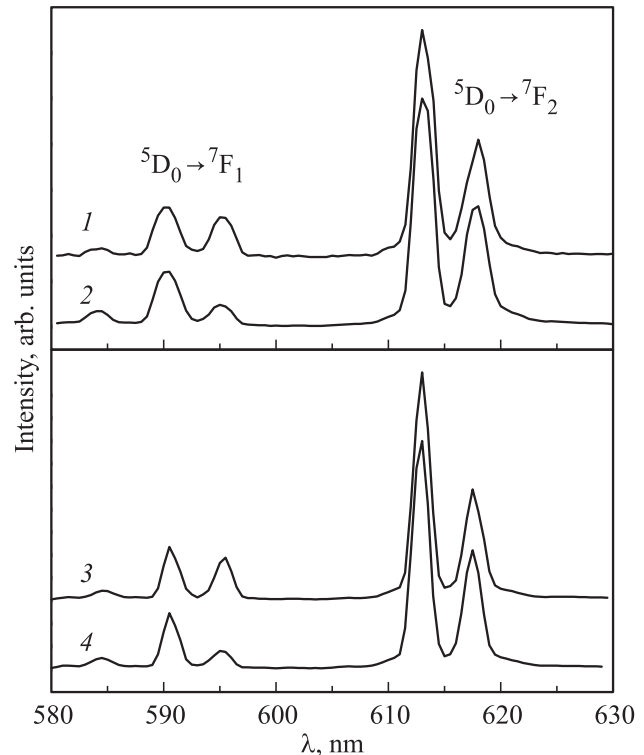


Рис. 5. Спектры КЛ от ростовых граней скелетного (спектры 1 и 2) и плоскогранных (спектры 3 и 4) кристаллов: спектры 1 и 3 — призматическая грань, нормаль к плоскости грани [1120]; спектры 2 и 4 — базисная ориентации, плоскость (001).

Полоса 872 cm^{-1} , наблюдаемая нами в спектре отражения от базисной плоскости микрокристалла $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$, в спектре поглощения этого соединения не наблюдалась [9]. Вместе с тем в спектре отражения поляризованного света от кристалла $\text{YbAl}_3(\text{VO}_3)_4$ при $\mathbf{E} \perp \mathbf{z}$ [27] аналогичная слабая линия 872 cm^{-1} присутствует. Причина появления этой линии в ИК-спектрах не исследовалась.

Таким образом, проведенный выше анализ ИК-спектров отражения для каждого типа ростовых граней плоскогранных и скелетных микрокристаллов показывает их полное совпадение (рис. 4, *c, d*), а также наличие в структуре $R32$ этих кристаллов доменов моноклинной фазы.

На рис. 5 приведены спектры катодолуминесценции (КЛ), полученные от разных плоскостей скелетного (спектры 1 и 2) и плоскогранных (спектры 3 и 4) микрокристаллов. Эти спектры содержат четыре линии разной интенсивности, соответствующие электронным переходам в ионе Eu^{3+} , с максимумами при $\lambda_{\text{max}} = 591$ и 596 nm (электронный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 613 и 618 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Следует отметить, что спектр КЛ совпадает со спектром фотолуминесценции массива плоскогранных микрокристаллов, в котором наблюдаются такие же 4 полосы свечения [15, 28]. В то же время, исследованный в работе [28] спектр КЛ массива микрокристаллов

содержит только две широкие полосы ~ 591 и ~ 613 nm. Скорее всего, это связано с тем, что из-за недостаточно высокого спектрального разрешения в работе [28] при регистрации КЛ вместо 4 узких полос 591 и 596 nm, а также 613 и 618 nm наблюдаются две широкие полосы ~ 591 и ~ 613 nm.

Из рис. 5 видно, что соотношение интенсивностей полос 613 и 618 nm для плоскогранных и скелетных кристаллов от разных плоскостей одинаково и примерно равно 2 : 1. В то же время, соотношения интенсивностей полос КЛ 591 и 595 nm, полученных от базисной и призматической плоскостей, отличаются. Для плоскогранных и скелетных кристаллов соотношения интенсивностей этих полос совпадают и равны соответственно 2.6 : 1 и 1.3 : 1 (спектры 2 и 4, 1 и 3). Можно предположить, что различие в соотношениях интенсивностей полос КЛ 591 и 595 nm связано с различным количеством моноклинной фазы, которая участвует в процессе КЛ при возбуждении разных плоскостей кристалла.

Таким образом, спектры катодолюминесценции плоскогранных и скелетных микрокристаллов, также как и ИК-спектры, полностью совпадают, а различия в их морфологии, скорее всего, обусловлены локальными условиями массопереноса при их росте.

Проведенные методом ПЭМ эксперименты на микрокристаллах $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ дают возможность прямого наблюдения моноклинных доменов в ромбоэдрической матрице. На рис. 3 представлены изображения структуры поперечных срезов полногранного и скелетного прямоугольных кристаллов, а также грани шестигранной призмы. Как видно из изображений, особенностью микроструктуры исследуемых образцов является полосчатый контраст. Этот контраст образован системой параллельных полос, проходящих через весь образец. Электронная дифракция от первых двух поперечных срезов может соответствовать как базисной плоскости с нормалью $[0001]$ кристалла с решеткой $R32$, так и плоскости с нормалью $[10\bar{1}]$ кристалла с моноклинной решеткой $C2/c$ (рис. 3, *a, b*). Расчетные картины дифракции для этих плоскостей ($[0001]_{R32}$ и $[10\bar{1}]_{C2/c}$) полностью совпадают, и присутствие доменов второй фазы не приводит к появлению дополнительных рефлексов на электронограммах (рис. 3). То же самое относится и к дифракционной картине от плоскости среза, параллельного ростовой грани шестигранной призмы: ее можно интерпретировать как дифракцию от плоскости с нормалью $[11\bar{2}0]$ решетки $R32$ или $[010]$ моноклинной решетки (рис. 3, *c*), расчетные картины дифракции для плоскостей $[11\bar{2}0]_{R32}$ и $[010]_{C2/c}$ также полностью совпадают.

Такая структура может соответствовать сделанному выше на основании ИК-исследований предположению о доменах моноклинной фазы в ромбоэдрической матрице. Для детального исследования микроструктуры кристаллов $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ нами будут проведены дополнительные эксперименты с использованием ПЭМ высокого разрешения.

4. Выводы

1. Используемая в работе методика синтеза $\text{EuAl}_3(\text{VO}_3)_4$ позволяет получать плоскогранные и скелетные микрокристаллы, имеющие две ориентации относительно сапфировой подложки — призматическую и базисную.

2. Исследование ИК-спектров отражения и катодолюминесценции от призматической и базисной ростовых граней отдельных плоскогранных и скелетных микрокристаллов показало, что их спектральные характеристики совпадают.

3. Исследование отдельных плоскогранных и скелетных микрокристаллов методами РФА, ПЭМ и ИК-спектроскопии показало, что независимо от морфологии они имеют ромбоэдрическую структуру $R32$ и содержат домены моноклинной фазы.

Авторы выражают благодарность Е.Ю. Постновой за исследование морфологии образцов.

Список литературы

- [1] Л.М. Дорожкин, И.И. Куратов, Н.И. Леонюк, Т.И. Тимченко, А.В. Шестаков. Письма в ЖЭТФ **7**, 1297 (1981).
- [2] Y.J. Chen, Y.F. Lin, X.H. Gong, Q.G. Tan, Z.D. Luo, Y.D. Huang. Appl. Phys. Lett. **89**, 241111 (2006).
- [3] Sh. Amano, S. Yokoyama, H. Koyama, S. Amano, T. Mochizuki. Rev. Laser. Eng. **17**, 48 (1989).
- [4] X. Yu, Y. Yue, J. Yao, Z. Hua. J. Cryst. Growth **312**, 3029 (2010).
- [5] Г.Е. Малашкевич, В.Н. Сигаев, Н.В. Голубев, Е.Х. Мамаджанова, А.В. Данильчик, А.В. Зубелевич, Е.В. Луценко. Письма в ЖЭТФ **93**, 547 (2010).
- [6] Л.В. Некрасова, Н.И. Леонюк. Кристаллография **52**, 756 (2007).
- [7] L.V. Nekrasova, N.I. Leonyuk. J. Cryst. Growth **311**, 7 (2008).
- [8] Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, К.Н. Болдырев, В.С. Куражковская, Н.И. Леонюк. Оптика и спектроскопия **116**, 85 (2014).
- [9] Е.Л. Белоконева, Т.И. Тимченко. Кристаллография **28**, 1118 (1983).
- [10] P.A. Plachinda, E.L. Belokoneva. Cryst. Res. Technol. **43**, 157 (2008).
- [11] В.С. Куражковская, Е.Ю. Боровикова, Н.И. Леонюк, Е.В. Копорулина, Е.Л. Белоконева. Журн. структур. химии **49**, 1074 (2008).
- [12] В.С. Куражковская, Е.А. Добрецова, Е.Ю. Боровикова, В.В. Мальцев, Н.И. Леонюк. Журн. структур. химии **52**, 721 (2011).
- [13] E.Yu. Borovikova, E.A. Dobretsova, K.N. Boldyrev, V.S. Kurazhkovskaya, V.V. Maltsev, N.I. Leonyuk. Vibrational Spectroscopy **68**, 82 (2013).
- [14] E.Yu. Borovikova, K.N. Boldyrev, S.M. Aksenov, E.A. Dobretsova, V.S. Kurazhkovskaya, N.I. Leonyuk, A.E. Savon, D.V. Deyneko. Opt. mater. **49**, 304 (2015).
- [15] С.З. Шмурак, В.В. Кедров, А.П. Киселев, И.И. Зверькова. ФТТ **55**, 336 (2013).
- [16] V. Gantcheva, S. Simov, P. Kamadjiev, M. Gospodinov. J. Mater. Sci. **10**, 1943 (1975).

- [17] Brian Jones, Robin W. Renaut. *J. Sedimentary Res.* **66**, 265–274 (1996).
- [18] Jiping Zhu, Wensheng Duan, Yangping Sheng. *J. Cryst. Growth* **311**, 355 (2009).
- [19] Н.И. Леонюк, А.В. Пашкова, Т.Д. Семенова. Неорганические материалы **11**, 181 (1975).
- [20] A.D. Mills. *Inorganic Chem.* **1**, 960 (1962).
- [21] S.N. Sofronova, Yu.V. Gerasimova, A.N. Vtyurin, I.A. Gudim, N.P. Shestakov, A.A. Ivanenko. *Vibrational Spectroscopy* **72**, 20 (2014).
- [22] Ю.В. Герасимова, С.Н. Софронова, И.А. Гудим, А.С. Орешонков, А.Н. Втюрин, А.А. Иваненко. *ФТТ* **58**, 149 (2016).
- [23] Е.А. Добрецова. Комплексное исследование редкоземельных алюминиевых, хромовых и галлиевых боратов со структурным типом хантита. Канд. дис. Москва, Троицк (2016).
- [24] М.И. Пащенко, В.А. Бедарев, В.И. Кутько. *Физика низких температур* **36**, 800 (2010).
- [25] В.А. Чернышев, А.Е. Никифоров, В.П. Петров, А.В. Сердцев, М.А. Кашенко, С.А. Климин. *ФТТ* **58**, 1587 (2016).
- [26] К.Н. Болдырев, Д.А. Ерофеев. *Оптика и спектроскопия* **116**, 948 (2014).
- [27] К.Н. Болдырев, Б.Н. Маврин, М.Н. Попова, Л.Н. Безматерных. *Оптика и спектроскопия* **111**, 452 (2011).
- [28] Xiao Xia Li, Yu Hua Wang, Yan Hao, Ling Li Wang. *J. Electrochem. Soc.* **153**, G807 (2006).