

# Разработка технологии синтеза, выращивание и характеристика высокосовершенных монокристаллов на основе боратов железа для применения в качестве монохроматоров в синхротронных технологиях нового поколения\*

И.С. Любутин, Н.И. Снегирёв, С.С. Старчиков, М.В. Любутина, А.Г. Куликов, Ю.А. Могиленец, К.А. Селезнева, С.В. Ягупов, М.Б. Стругацкий

В рамках научного проекта, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований, проведены работы по синтезу и многочисленным экспериментальным исследованиям монокристаллов на основе бората железа  $FeBO_3$ . Эти кристаллы применяются в качестве уникальных монохроматоров синхротронного излучения на установках «мегасайнс» нового поколения. В настоящей работе представлены наиболее яркие достижения, полученные при выполнении работ по выращиванию и изучению свойств монокристаллов  $FeBO_3$ , а также обсуждены новые направления и перспективы прикладного использования полученных результатов.

**Ключевые слова:** борат железа, синхротронный монохроматор, резонансное излучение, магнитные свойства.

\*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №19–29–12016).

## Введение

Динамичное время предъявляет новые требования к отечественной науке. Среди ее различных разделов одно из важнейших мест занимает Федеральная научно-техническая программа развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры. Целью этой программы является

создание российских исследовательских установок класса «мегасайнс», необходимых для решения фундаментальных, прикладных и производственных задач.

В этой связи важно отметить итоги реализации научного проекта №19–29–12016, поддержанного Российским фондом фундаментальных исследований в рамках конкурса «Фундаментальные проблемы структурной диагностики функциональных материалов с применением источников синхротронного излучения с ультрамалым эмиттансом». Этот научный проект был посвящен выращиванию и характеристике высокосовершенных монокристаллов на основе



**ЛЮБУТИН**  
**Игорь Савельевич**  
профессор,  
академик РАЕН,  
Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова, КККиФ,  
НИЦ «Курчатовский институт»



**СНЕГИРЁВ**  
**Никита Игоревич**  
Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова,  
КККиФ, НИЦ «Курчатовский  
институт»



**СТАРЧИКОВ**  
**Сергей Сергеевич**  
Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова,  
КККиФ, НИЦ «Курчатовский  
институт»



**ЛЮБУТИНА**  
**Марианна Владимировна**  
Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова,  
КККиФ, НИЦ «Курчатовский  
институт»



**КУЛИКОВ**  
**Антон Геннадьевич**  
Институт кристаллографии  
им. А.В. Шубникова,  
КККиФ, НИЦ «Курчатовский  
институт»



**МОГИЛЕНЕЦ**  
**Юлия Александровна**  
Крымский федеральный  
университет  
им. В.И. Вернадского



**СЕЛЕЗНЕВА**  
**Кира Андреевна**  
Крымский федеральный  
университет  
им. В.И. Вернадского



**ЯГУПОВ**  
**Сергей Владимирович**  
Крымский федеральный  
университет  
им. В.И. Вернадского



**СТРУГАЦКИЙ**  
**Марк Борисович**  
профессор,  
Крымский федеральный  
университет  
им. В.И. Вернадского

бората железа  $\text{FeBO}_3$ . Такие кристаллы являются ключевым элементом для реализации методов исследования, основанных на ядерном гамма-резонансе (ЯГР, или эффект Мёссбауэра) с использованием синхротронного излучения.

Синхротронные методы исследования, основанные на ЯГР, – уникальные методы исследования физико-химических свойств функциональных материалов и нанообъектов, в том числе в экстремальных условиях высоких давлений, низких и высоких температур, сильных магнитных полей [1]. Важнейшим их применением является исследование новых высокоэнергонасыщенных материалов и сверхпроводников, создаваемых в условиях высоких давлений, включая энергетические материалы и высокотемпературные сверхпроводники [2]. Подобные методы поднимут на новый уровень технологию получения и исследования новых энергоэффективных материалов и могут приблизить решение проблемы комнатной сверхпроводимости.

Другой важнейшей областью применения методов ЯГР-спектроскопии с использованием синхротронного излучения является развитие природоподобных технологий и решение ряда фундаментальных задач геологии и физического материаловедения путем проведения экспериментов в условиях, аналогичных существующим в коре, мантии и ядре Земли [3].

Важнейшим условием при проведении ЯГР-исследований с применением источника синхротронного излучения является выделение из белого излучения узкого интервала с энергией (порядка  $10^{-9}$  эВ), соответствующей мёссбауэровскому резонансу. Для этой цели на начальном этапе используется система стандартных монохроматоров на основе кристаллов кремния, которые, однако, не обеспечивают достаточной точности настройки на резонансную частоту. Методологическая основа для решения этой проблемы была найдена в ряде классических работ, посвященных резонансному ядерному рассеянию гамма-излучения в кристаллах, которые были выполнены Ю.М. Каганом и А.М. Афанасьевым в Курчатовском институте [4, 5]. В качестве важнейшего прикладного результата этих работ можно выделить предсказание явления «чистой ядерной дифракции» на кристаллах легкоплоскостных слабых ферромагнетиков, к классу которых принадлежит и борат железа  $\text{FeBO}_3$ . При определенных условиях это дает возможность получения из дифрагированного спектра узкой резонансной линии. Явление «чисто ядерной дифракции» в кристалле  $\text{FeBO}_3$  связано с тем, что в семействе кристаллических плоскостей (001) для двух ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , входящих в состав элементарной ячейки, имеет место погасание рентгеновских дифракционных отражений из-за разных знаков амплитуд рассеяния. Дифракция же резонансного (мёссбауэровского) излучения, поляризация которого зависит от ориентации магнитных моментов ядер  $^{57}\text{Fe}$ , оказывается возможной из-за почти антипараллельного упорядочения двух магнитных подрешеток в  $\text{FeBO}_3$ .

Упомянутый цикл работ получил широкую известность и еще в 1976 г. был отмечен Государственной премией СССР. Несмотря на это, лишь сравнительно недавно методика, из-

вестная сейчас как «синхротронная мёссбауэровская спектроскопия», стала доступна в Европейском синхротронном центре (ESRF, Франция), а также в Японии на синхротроне SPRING-8. В настоящее время эта методика запланирована к реализации в первой очереди перспективных российских синхротронных центров СИЛА и СКИФ.

Однако существенные ограничения на дальнейшее развитие этих методик накладывает проблема дефицита высокосовершенных монокристаллических образцов бората железа, которые, как отмечено выше, являются ключевым элементом в монохроматизации синхротронного излучения. Кроме того, для требуемых условий ядерной дифракции кристалл  $\text{FeBO}_3$  необходимо поддерживать в узком ( $10^{-3}$  К) диапазоне температур вблизи магнитного фазового перехода, что существенно усложняет эксперимент [6]. Одним из возможных подходов к этой проблеме является синтез и исследование кристаллов на основе бората железа, имеющих точку Нееля вблизи комнатной температуры [7].

Для решения этих научных задач в рамках проекта РФФИ была образована совместная научная группа, созданная учеными из Научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (в настоящее время – Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, г. Москва), Крымского федерального университета (г. Симферополь) и Физико-технологического института РАН (г. Москва). Научную группу возглавил доктор физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации И.С. Любутин. Координатором работ со стороны ученых из Крыма выступил доктор физико-математических наук, профессор М.Б. Стругацкий.

В настоящей статье представлены основные результаты по выращиванию монокристаллов на основе бората железа и их многочисленных экспериментальных исследований, выполненных в рамках научного про-

екта №19–29–12016 в 2019–2023 гг., а также результаты новых исследований данных кристаллов.

### Некоторые магнитные и структурные свойства бората железа $\text{FeBO}_3$

Борат железа  $\text{FeBO}_3$  представляет собой редкий по своим свойствам кристалл, который является «прозрачным магнетиком», то есть материалом, сочетающим магнитное упорядочение при комнатной температуре и высокую прозрачность в видимом диапазоне [8]. Исследовательский интерес к этому кристаллу обусловлен уникальным сочетанием магнитных, магнитоакустических, магнитооптических, резонансных и других свойств. В этой связи кристаллы  $\text{FeBO}_3$  являются важным модельным объектом для исследований в области физики твердого тела и магнетизма.

Кристаллическая структура бората железа описывается пространственной группой симметрии  $R\bar{3}c$ . С точки зрения магнитной структуры этот кристалл является антиферромагнетиком со слабым ферромагнетизмом и магнитной анизотропией типа легкая плоскость [9]. Магнитные моменты атомов железа расположены в слоях, параллельных базисной плоскости кристалла, и упорядочены антиферромагнитно. Однако ввиду антисимметричного суперобменного взаимодействия (эффект Дзялошинского – Мори), магнитные подрешетки слегка скошены, что создает слабый результирующий магнитный момент. Наличие этого момента обуславливает процессы перемагничивания в кристаллах бората железа.

### Разработка технологии раствор-расплавного синтеза кристаллов бората железа $\text{FeBO}_3$ , а также кристаллов твердых растворов на его основе

Кристалл бората железа может быть синтезирован двумя основными

способами: из газовой фазы и из раствора в высокотемпературном расплаве [10, 11]. Первый способ применяется для получения объемных (изометричных) кристаллов с хорошо развитыми небазисными гранями. Второй способ используется для синтеза совершенных пластинчатых кристаллов, плоскость которых параллельна семейству кристаллических плоскостей (001). С учетом того, что именно для этого семейства плоскостей оказывается возможным наблюдать явление «чистой ядерной дифракции», синтез из раствора в высокотемпературном расплаве является наиболее перспективным для получения кристаллов-монокристаллов на основе  $\text{FeBO}_3$ .

Для проведения ростовых экспериментов в процессе нашей работы был сконструирован лабораторный ростовой комплекс, состоящий из трех ростовых установок и малогабаритной печи, которая служит для наплавления шихты [12]. Автоматизация ростового процесса обеспечивает существенное сокращение времени подготовки и проведения кристаллизации. Несомненным достоинством сконструированного ростового комплекса является использование узлов и агрегатов российского производства.

С целью повышения концентрации мёссбауэровских ядер в синтезируемых образцах использовался реактив оксида железа, обогащенного изотопом  $^{57}\text{Fe}$ . Это важно для увеличения интенсивности дифрагированного от кристалла-монокристалла резонансного излучения.

В результате проведенной работы разработаны следующие технологические режимы синтеза монокристаллов:

– синтез на затравку с использованием вращающегося кристаллодержателя, обеспечивающего равномерную подачу кристаллообразующих компонент из расплава к затравочному кристаллу, а также извлечение выращенных кристаллов до затвердевания раствора-расплава. На *рис. 1* в качестве примера показаны монокристаллы  $\text{FeBO}_3$  на кристаллодержателе. Наиболее крупные образцы имели форму пластин с размером до 5–7 мм в поперечнике и толщину 80–140 мкм [12];

– синтез с переворотом тигля, который позволяет сливать высокотемпературный раствор. Это обеспечивает возможность отделить синтезированные образцы от раствора-расплава до его остывания и затвердевания, что минимизирует разрушающее влияние застывающего раствора-расплава на синтезированные монокристаллы. Этим методом получены пластины кристаллов высокого качества до 10–12 мм в поперечнике толщиной 50–160 мкм [13];

– многократное использование раствора-расплава при синтезе монокристаллов с изотопом железа  $^{57}\text{FeBO}_3$ . Эта методика позволяет увеличить количество синтезируемых высокосовершенных кристаллов  $^{57}\text{FeBO}_3$  из исходного объема дорогостоящего оксида  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ , что существенно удешевляет процесс синтеза.

Также был синтезирован ряд кристаллов твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  с широким диапазоном замещения железа галлием ( $0 \leq x \leq 1$ ). Как будет показано ниже, введение

галлия в состав монокристаллов позволяет управляемо варьировать их магнитные свойства, в том числе значение температуры магнитного фазового перехода. Это может быть существенно важным при использовании образцов в качестве монокристаллов. Примеры синтезированных образцов представлены на рис. 1.

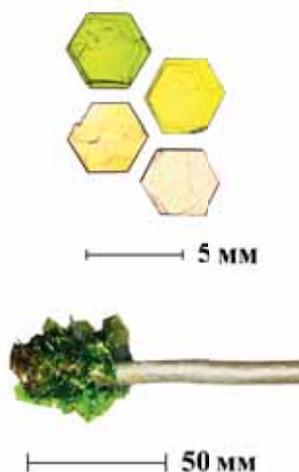


Рис. 1. Примеры синтезированных образцов: монокристаллы  $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$  с различной концентрацией  $x$  (вверху), и монокристаллы  $FeBO_3$  на кристаллодержателе (внизу).

### Структурная стабильность монокристаллов $FeBO_3$ и $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$

С целью изучения состояния кристалла при воздействии высоких температур в данном проекте разработана конструкция и создана установка для проведения экспериментов по отжигу кристаллов  $FeBO_3$  в различных газовых средах [14]. Высокоинтенсивное синхротронное облучение может вызывать температурные и радиационные воздействия на кристалл  $FeBO_3$ , поэтому изучение этих эффектов очень важно для контроля эксплуатационных характеристик кристаллов.

В процессе этой работы показано, что при воздействии высоких температур в структуре кристаллов  $FeBO_3$  наступают необратимые изменения, связанные с образованием новых кристаллических фаз, состав которых сильно зависит от газовой среды при отжиге [15]. По результатам рентгеновского фазового анализа (см. дифрактограммы на рис. 2) и мёссбауэровской спектроскопии установлено, что отжиг на воздухе или в протоке аргона при температуре 800°C ведет к частичной, а при 1 000°C – к полной перекристаллизации бората железа в фазу гематита  $\alpha-Fe_2O_3$ . Отжиг в протоке водорода при 800°C ведет к полной трансформации  $FeBO_3$  в фазы  $Fe_2B_2O_5$  и  $\alpha-Fe$ , а при температуре 1 000°C – в фазу  $\alpha-Fe$  и аморфную составляющую.

Также установлено, что в выращенных нами кристаллах  $GaBO_3$  воздействие высоких температур приводит к структурным изменениям, связанным с образованием фазы  $\beta-Ga_2O_3$ . Отжиг образцов смешанного состава  $Fe_{0.27}Ga_{0.73}BO_3$  приводит к их трансформации в новые фазы  $\beta-Ga_2O_3$  и  $(Fe,Ga)_2O_3$ . Установлена большая устойчивость кристаллов

смешанного состава  $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$  к воздействию высоких температур по сравнению с кристаллами «чистых» фаз  $FeBO_3$  и  $GaBO_3$  [16].

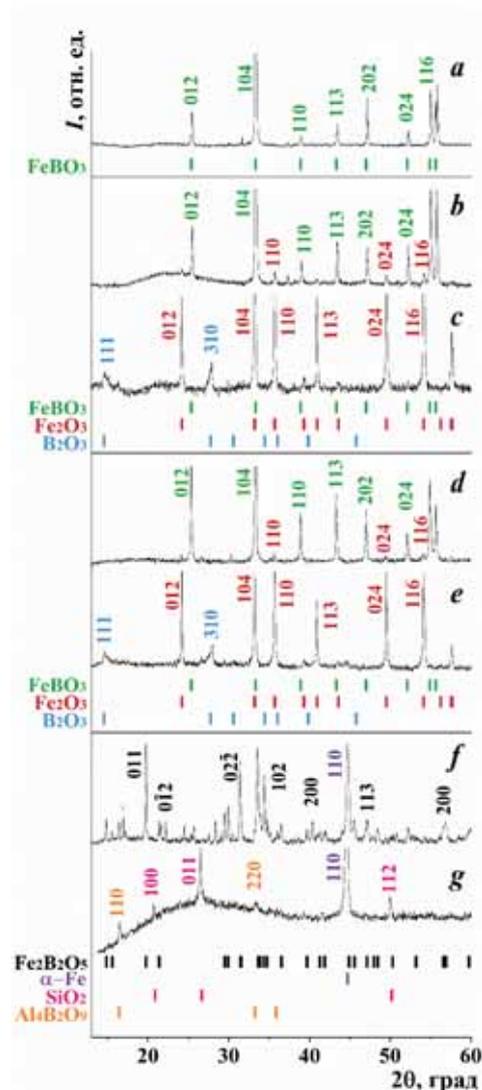


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы ( $Si-K\alpha$ ,  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) образцов  $FeBO_3$  до отжига (а), а также отожженных при 800°C и 1000°C в атмосфере воздуха (b, c), аргона (d, e) и водорода (f, g).

### Аттестация синтезированных образцов

Важнейшей характеристикой кристаллов для их прикладного применения является степень их структурного совершенства [17]. Поэтому синтезированные в рамках проекта кристаллы аттестовывались с помощью рентгеновских и электронно-микроскопических методов.

Методами электронной микроскопии и рентгеновской дифрак-

ции исследовано совершенство этих кристаллов. Определен элементный состав монокристаллов, получены рентгеновские кривые качания. Установлено, что содержание Fe и Ga в выращенном кристалле отличается от соотношения Fe/Ga, заложенного в шихте.

По результатам визуализации атомной структуры кристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  установлено отсутствие видимого локального разупорядочения атомов железа и галлия, а также точечных и протяженных дефектов кристаллической структуры.

Обнаружено, что рентгеновские кривые качания кристаллов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) имеют тенденцию к уширению с увеличением концентрации диамагнитной примеси галлия. Это может быть связано с небольшими искажениями структуры за счет различия ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$  (рис. 3). Методом рентгеновской топографии показано, что для каждого из исследованных образцов существует значительная область, свободная от дефектов и напряжений, и такие кристаллы могут быть использованы в синхротронных экспериментах [18].

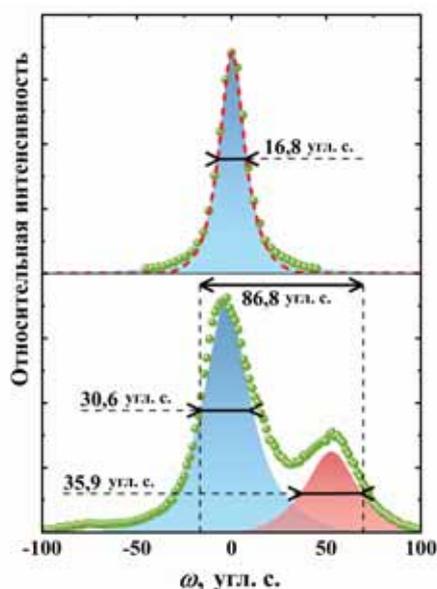


Рис. 3. Экспериментальные и расчетные кривые качания для монокристаллов  $\text{FeBO}_3$  (вверху) и  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{BO}_3$  (внизу). Зеленые точки – экспериментальные данные, красный пунктир – результат моделирования, красными и синими областями показаны максимумы с профилями, заданными функцией псевдо-Фойгта.

Дополнительно один из синтезированных в рамках проекта кристаллов  $\text{FeBO}_3$  был аттестован в ходе синхротронного эксперимента на станции ядерного резонансного рассеяния ID-18 ESRF (Гренобль, Франция). Полученные результаты подтверждают высокое структурное качество и возможность применения таких кристаллов в качестве монохроматоров в синхротронных экспериментах на основе ядерных резонансов.

### Изучение кристаллической структуры $\text{FeBO}_3$ и $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$

Для учета влияния температур и эффектов замещения железа на галлий в монокристаллах  $\text{FeBO}_3$  был проведен ряд прецизионных структурных исследований.

Установлено, что все полученные кристаллы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  имеют тригональную кристаллическую структуру с пространственной группой R-3C ( $Z=6$ ) во всем диапазоне замещения железа на галлий ( $0 \leq x \leq 1$ ). Показано, что противоположное расположение кислородных треугольников  $\text{BO}_3$  в каждом соседнем слое структуры  $\text{FeBO}_3$  приводит к разной ориентации кислородных октаэдров, в центрах которых находятся ионы железа [19, 20].

Температура Дебая, вычисленная на основе рентгеноструктурных данных для катионов в структуре  $\text{FeBO}_3$ , составила 440(1) К для атомов Fe и 1063(4) К для атомов B [21].

В кристаллах твердых растворов  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  с увеличением концентрации Ga параметры элементарной ячейки уменьшаются, что коррелирует с величинами ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ . Расстояние (Fe, Ga)—O уменьшается с ростом концентрации Ga, а расстояния B—O одинаковы для всех кристаллов. Характер распределения электронной плотности одинаков для кристаллов с различным содержанием Ga, что подтверждает высокое качество кристаллов «смешанных» фаз.

В точке магнитного упорядочения  $T_N$  наблюдается скачкообразное изменение коэффициентов теплового расширения кристаллов  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  [22]. Это связано с исчезновением магнитоупругого взаимодействия при переходе образца в парамагнитное состояние. На рис. 4 показаны сечения указательных поверхностей тензора теплового расширения для  $\text{FeBO}_3$  и  $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{BO}_3$ , рассчитанные для температур ниже и выше точки Нееля. Указательные поверхности являются наглядным представлением анизотропии теплового расширения и характеризуют относительные величины свойства в каждом направлении кристалла. Можно видеть, что выше температуры магнитного упорядочения форма поверхности более изотропна. В рамках работ над проектом была предложена теоретическая модель, которая позволяет на основе данных рентгеноструктурного анализа определять магнитоупругие константы тригональных кристаллов.

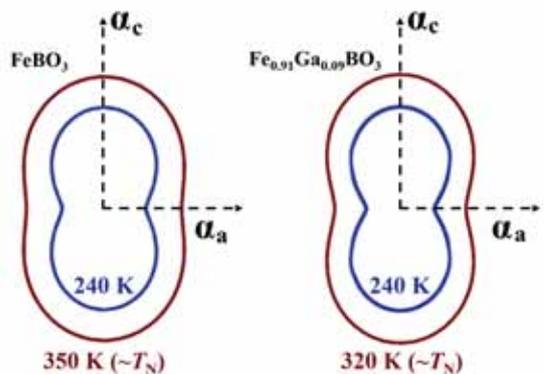


Рис. 4. Сечения указательных поверхностей тензора теплового расширения для  $FeBO_3$  (слева) и  $Fe_{0.91}Ga_{0.09}BO_3$  (справа) выше и ниже точки Нееля (синяя и красная линии соответственно).

### Магнитные и резонансные свойства монокристаллов на основе бората железа

Одной из важнейших задач проекта было детальное изучение магнитных, резонансных и электронных свойств синтезированных кристаллов.

С помощью измерений намагниченности было установлено, что даже небольшая концентрация диамагнитной примеси галлия существенно влияет на магнитные свойства монокристаллов  $FeBO_3$ . В частности, кристаллы  $Fe_{1-x}Ga_xBO_3$  отличаются от образцов исходной фазы  $FeBO_3$  пониженной температурой магнитного фазового перехода и повышенной антиферромагнитной восприимчивостью при низких температурах. В парамагнитной области кривые намагничивания для обоих кристаллов демонстрируют явление индуцированного магнитным полем антиферромагнетизма (рис. 5).

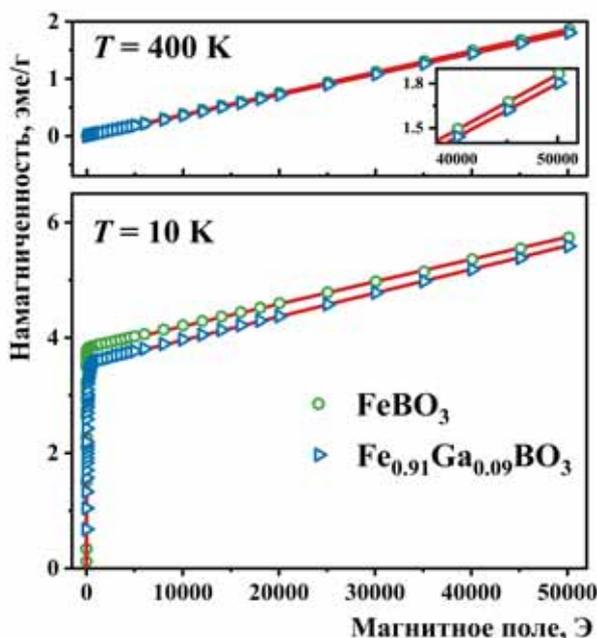


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности кристаллов  $FeBO_3$  (зеленые круги) и  $Fe_{0.91}Ga_{0.09}BO_3$  (синие треугольники), измеренные при различных температурах.

С помощью мёссбауэровской спектроскопии установлено, что в кристалле  $FeBO_3$  реализуется комбинированное магнитное дипольное и электрическое квадрупольное взаимодействие, которое определяет особенности сверхтонкой структуры мёссбауэровских спектров вблизи температуры магнитного фазового перехода.

Градиент электрического поля на ядрах  $^{57}Fe$  в борате железа обладает аксиальной симметрией, его главная ось совпадает с кристаллографической осью  $[001]$ . Показано, что появление двух дополнительных резонансных линий в сверхтонкой структуре мёссбауэровского спектра существенно влияет на форму спектров  $FeBO_3$  вблизи температуры Нееля.

Одним из важнейших результатов выполнения работ по проекту является определение прецизионных значений параметров сверхтонкого взаимодействия в борате железа в широком диапазоне температур [21].

Установлено, что магнитные моменты в двух подрешетках железа  $m_1$  и  $m_2$  лежат в базисной плоскости кристалла, а главная ось градиента электрического поля  $Z'$  ортогональна магнитным моментам и направлена вдоль оси третьего порядка. Небольшое отклонение ориентации моментов  $m_1$  и  $m_2$  от угла  $180^\circ$ , которое обусловлено эффектом Дзялошинского, приводит к слабому ферромагнитному моменту.

По температурному поведению параметров сверхтонкого взаимодействия установлено, что в диапазоне температур от 5 до 380 К в кристалле  $FeBO_3$  не происходит каких-либо структурных превращений. Величина эффективного магнитного поля на ядре ионов железа  $H_{hf}$  при температуре 5 К равна  $55.75(1)$  Тесла, что указывает на высокоспиновое состояние ионов  $Fe^{3+}$  ( $3d^5$ ,  $S=5/2$ ), характерное для октаэдрического кислородного окружения. Из температурной зависимости магнитного поля  $H_{hf}$  оценено значение точки Нееля  $T_N \approx 348.5(1)$  К.

Методом мёссбауэровской спектроскопии определены значения параметров сверхтонкого взаимодействия в монокристалле  $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ . Установлено, что изоморфное замещение железа на галлий ведет к существенному изменению сверхтонкой структуры ядер  $^{57}\text{Fe}$  в  $\text{FeVO}_3$ , что выражается в появлении дополнительных компонент и сложной температурной зависимости мёссбауэровских спектров монокристалла  $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$ . Это связано с появлением магнитнонеэквивалентных позиций для ионов железа, окруженных различным числом ионов галлия [24].

Для кристаллов системы  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$  в широком диапазоне замещения  $0 \leq x \leq 0.83$  определены температуры магнитного упорядочения (рис. 6). Установлено, что для практических приложений интерес могут представлять кристаллы состава  $\text{Fe}_{0.91}\text{Ga}_{0.09}\text{VO}_3$  и  $\text{Fe}_{0.83}\text{Ga}_{0.17}\text{VO}_3$ , температура Нееля ( $T_N$ ) которых составляет, соответственно, около  $\sim 42^\circ\text{C}$  (315 K) и  $\sim 25^\circ\text{C}$  (298 K). Концентрационные составы, имеющие температуру  $T_N$  вблизи комнатной, могут быть важны для использования в ядерно-резонансных синхротронных экспериментах, так как не требуют дополнительного нагрева. Кристаллы с  $T_N \sim 42^\circ\text{C}$  могут быть использованы в качестве сверхчувствительного датчика температуры для применения в биомедицинских технологиях.

### Поляризационные эффекты в мёссбауэровских спектрах и их связь с магнитной доменной структурой

Эффекты поляризации мёссбауэровского излучения играют решающую роль для монохроматизации излучения в синхротронных экспериментах на основе ядерных резонансов [25]. В этой связи нами было проведено изучение поляризационных эффектов в мёссбауэровских спектрах бората железа и установлена их связь с конфигурацией магнитных доменов в кристаллах.

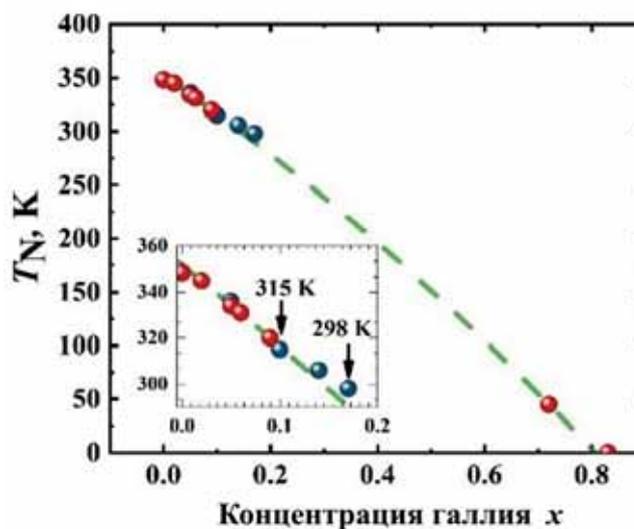


Рис. 6. Зависимость значения  $T_N$  в кристаллах  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_3$  от концентрации ионов галлия  $x$ . Синие точки – данные измерения намагниченности, красные – данные мёссбауэровской спектроскопии.

Известно, что вероятности резонансных переходов при ЯГР зависят от направления эффективного магнитного поля на ядрах железа (которое совпадает с направлением магнитного момента атома железа) и направления главной оси ГЭП относительно ориентации волнового вектора  $\gamma$ -кванта, испущенного источником излучения. Для детального изучения этих явлений в рамках проекта были получены мёссбауэровские спектры монокристаллов бората железа  $\text{FeVO}_3$  при температурах выше и ниже точки магнитного перехода при различной ориентации кристаллов относительно направления распространения  $\gamma$ -квантов. Для описания мёссбауэровских спектров разработана теоретическая модель, которая учитывает различные ориентации магнитных моментов в плоскости кристалла. Было установлено, что наличие в борате железа магнитной доменной структуры существенно влияет на форму мёссбауэровских спектров и интенсивности резонансных переходов [26].

На рис. 7 показана угловая зависимость отношения интенсивностей линий мёссбауэровского спектра  $\text{FeVO}_3$  ( $I_{2,5}/I_{1,6}$ ), рассчитанная для описанных в литературе случаев: единственного направления магнитных моментов в плоскости кристалла (черная линия) и хаотически ориентированных магнитных доменов (красная линия). В рамках проекта была предложена модель для случая, когда магнитные моменты в доменах ориентированы вдоль кристаллографических осей тригональной решетки. Зависимость, рассчитанная в рамках этой модели, представлена синей линией. Угловая зависимость, рассчитанная в рамках этой модели наилучшим образом, согласуется с экспериментальными значениями. Таким образом, в рамках проекта впервые показана возможность оценки конфигурации магнитных доменов в исследуемом кристалле по данным мёссбауэровской спектроскопии, из сравнения экспериментальной и теоретической угловых зависимостей соотношения интенсивностей линий в спектрах.

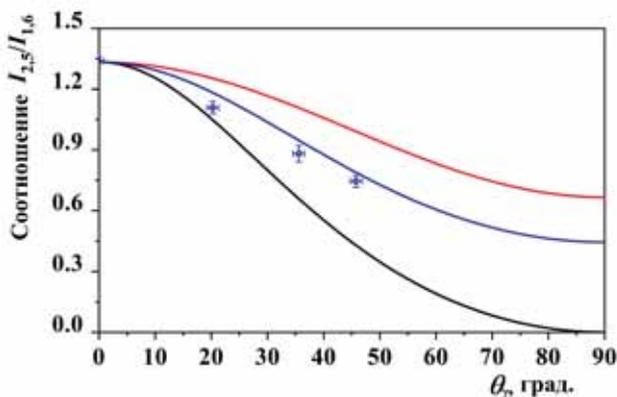


Рис. 7. Угловая зависимость отношения интенсивностей линий в мёсбауэровском спектре  $FeBO_3$   $I_{2,5}/I_{1,6}$  для различных случаев ориентации магнитных моментов: черная линия – единственное направление, красная линия – хаотическая ориентация, синяя линия – ориентация вдоль осей тригональной решетки. Точки – экспериментальные данные.

### Влияние магнитоэластических деформаций на кристаллическую структуру и дифракционные характеристики кристаллов $FeBO_3$

Принимая во внимание, что к структурному совершенству кристаллов-монокристаллов  $FeBO_3$  предъявляются чрезвычайно высокие требования, важным оказывается учет магнитоэластических деформаций, которые могут приводить к искажению кристаллической структуры.

Для изучения влияния магнитоупругих взаимодействий на структурное совершенство и дифракционные характеристики монокристаллов бората железа в работе применен метод трехкристалльной рентгеновской дифрактометрии высокого разрешения [27]. Было установлено, что наличие магнитных доменов с разной ориентацией намагниченности, а также явления поверхностного магнетизма на небазисных гранях в  $FeBO_3$  приводят к появлению в кристаллах структурных неоднородностей и к незначительному изменению параметров решетки (рис. 8).

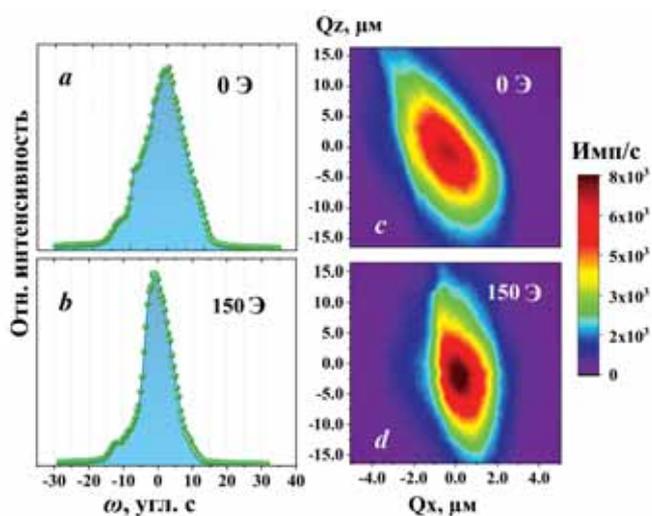


Рис. 8. Кривые дифракционного отражения (a, b) и карты обратного пространства (c, d) монокристалла  $FeBO_3$ , полученные без приложения внешнего магнитного поля к образцу (a, c), и во внешнем магнитном поле 150 Э (b, d).

Это явление можно объяснить следующим образом. При наличии магнитных доменов знак и величина магнитоэластических деформаций зависят от ориентации вектора намагниченности, при этом ориентация намагниченности различна в каждом магнитном домене. Поэтому при появлении магнитных доменов магнитоэластическая деформация неоднородна по поверхности кристалла. Это выражается в уширении кривых дифракционного отражения и расщеплении узла обратной решетки. После намагничивания во внешнем поле кристалл становится однодоменным, а магнитоэластическая деформация становится однородной. Это значит, что приложение слабого внешнего магнитного поля значительно улучшает кристаллическое качество и дифракционные характеристики  $FeBO_3$ .

Обнаруженный эффект повышения качества кристаллов при приложении внешнего магнитного поля важно принимать во внимание при использовании бората железа в качестве кристаллов-монокристаллов синхротронного излучения. Кроме того, обнаруженная зависимость дифракционных параметров  $FeBO_3$  от величины прикладываемого внешнего магнитного поля может позволить использовать кристаллы бората железа для модуляции ширины и интенсивности отраженного рентгеновского пучка.

### Итоги и перспективы

В ходе реализации научного проекта получен ряд важных прикладных результатов. В частности, разработана методика синтеза кристаллов на основе бората железа высокого структурного совершенства. Получены экспериментальные кристаллические образцы, которые, как было установлено при их аттестации, полностью соответствуют предъявляемым требованиям и могут применяться в качестве монокристаллов при проведении ядерно-резонансных синхротронных экспериментов. При

экспериментальных исследованиях синтезированных кристаллов получен большой объем информации, которая будет критически важна для прикладных использований этих кристаллов.

Реализованный в данном проекте междисциплинарный подход с использованием различных взаимодополняющих областей науки и техники позволяет получить уникальные результаты в процессе создания и характеристики монокристаллов синхротронного излучения для использования в установках «мегасайенс» нового поколения.

Следует отметить и высокие показатели публикационной активности. В рамках реализации гранта коллективом опубликовано 38 печатных работ, из них 19 – в изданиях WoS и Scopus. Кроме того, получены два патента Российской Федерации на изобретения.

Выполнение научного проекта способствовало подготовке молодых

научных кадров. Так, участники научного коллектива – Ю.А. Могиленец и Н.И. Снегирёв – успешно защитили диссертации на соискание степеней кандидатов физико-математических наук, которые были подготовлены с использованием исследовательского материала, полученного при реализации проекта.

Работы по заявленной тематике продолжаются. Только в последнее время с использованием кристаллов борага железа как модельного объекта была предложена рентгенодифракционная методика диагностики с применением синхротронного излучения для исследования кристаллических материалов в условиях воздействия внешних магнитных полей. Научный задел, полученный в рамках данного научного проекта, использован при формировании концептуального дизайн-проекта станции ядерного резонансного рассеяния и спектроскопии на проектируемом источнике четвертого поколения СИЛА (Протвино, Московская область).

В заключение авторы выражают признательность Российскому фонду фундаментальных исследований (в настоящее время – Российский центр научной информации) за финансовую поддержку исследований, а также благодарят коллег по проекту за плодотворное сотрудничество при его реализации. В настоящее время работа активно продолжается в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

## Литература

- R. Rüffer, A. I. Chumakov *Hyperfine Interact.*, 1996, **97-98**(1), 589. DOI: 10.1007/bf02150199.
- I. Troyan, A. Gavriiliuk, R. Rüffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov *Science*, 2016, **351**(6279), 1303. DOI: 10.1126/science.aac8176.
- V. Potapkin, A. I. Chumakov, G.V. Smirnov, J.P. Celse, R. Rüffer, C. McCammon, L. Dubrovinsky *J. Synchrotron Radiat.*, 2012, **19**(4), 559. DOI: 10.1107/S0909049512015579.
- G.V. Smirnov, V.V. Sklyarevskii, R.A. Voskanyan, A.N. Artem'ev *JETP Lett.*, 1969, **9**(2), 70.
- G.V. Smirnov, M.V. Zelepukhin, W. van Burk *JETP Lett.*, 1986, **43**(6), 352.
- G.V. Smirnov, A.I. Chumakov, V.B. Potapkin, R. Rüffer, S.L. Popov *Phys. Rev. A*, 2011, **84**(5), 053851. DOI: 10.1103/PhysRevA.84.053851.
- S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, E. Maksimova, I. Nauhatsky, V. Yagupov, E. Milyukova, J. Kliava *Applied Physics A*, 2015, **121**(1), 179. DOI: 10.1007/s00339-015-9404-9.
- R. Diehl *Solid State Commun.*, 1975, **17**(6), 743. DOI: 10.1016/0038-1098(75)90399-3.
- M. Pernet, D. Elmale, J. C. Joubert *Solid State Commun.*, 1970, **8**(20), 1583. DOI: 10.1016/0038-1098(70)90469-2.
- R. Diehl, A. Räufer, F. Friedrich *J. Cryst. Growth.*, 1975, **29**(3), 225.
- S.G. Ovchinnikov, V.V. Rudenko *J. Cryst. Growth.*, 2016, **455**, 55. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.047.
- S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenev, K.A. Seleznev, M.B. Strugatsky, K.A. Seleznyova, I.A. Nauhatsky, N.I. Snegirev, M.V. Lyubutina, I.S. Lyubutin *Crystallogr. Rep.*, 2023, **68**(4), 644–650. DOI: 10.1134/S1063774523600199.
- S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Y. Mogilenev, N. Snegirev, N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, Y.A. Eliovich, K.V. Frolov, Y.L. Ogarkova, et al. *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**(12), 7435. DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01128.
- N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.V. Yagupov, A.G. Kulikov, V.V. Artemov, Yu. A. Mogilenev, M. B. Strugatsky *JETP Lett.*, 2020, **112**(6), 352. DOI: 10.1134/S0021364020180113.
- S.V. Yagupov, N.I. Snegirev, K.A. Seleznyova, E.T. Milyukova, Yu.A. Mogilenev, Yu.V. Ermolaev, M.B. Strugatsky *Technical Physics.*, 2019, **64**(8), 1161. DOI: 10.1134/S1063784219080243.
- N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, A.G. Kulikov, S.V. Yagupov, K.A. Seleznyova, Yu.A. Mogilenev, M.B. Strugatsky *Crystallogr. Reports.*, 2020, **65**(4), 596. DOI: 10.1134/S1063774520040197.
- N. Snegirev, Y. Mogilenev, K. Seleznyova, I. Nauhatsky, M. Strugatsky, S. Yagupov, A. Kulikov, D. Zolotov, N. Marchenkov, K. Frolov, et al. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, **525**, 012048. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012048.
- N. Snegirev, I. Lyubutin, A. Kulikov, D. Zolotov, A. Vasiliev, M. Lyubutina, S. Yagupov, Y. Mogilenev, K. Seleznyova, M. Strugatsky *J. Alloys. Compd.*, 2022, **889**, 161702. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161702.
- N. Snegirev, E. Smirnova, I. Lyubutin, A. Kiamov, S. Starchikov, S. Yagupov, M. Strugatsky, O. Alekseeva *IEEE Magn. Lett.* 2022, **13**, 1. DOI: 10.1109/LMAG.2021.3130853.
- E.S. Smirnova, N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, V.V. Artemov, M.V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, Y.A. Mogilenev, K.A. Seleznyova, et al. *Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2020, **76**(6), 1100. DOI: 10.1107/S2052520620014171.

21. *I.S. Lyubutin, N.I. Snegirev, M.A. Chuev, S.S. Starchikov, E.S. Smirnova, M. V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, O.A. Alekseeva*  
*J. Alloys Compd.*, 2022, **906**, 164348.  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164348.
22. *K. Seleznyova, E. Smirnova, M. Strugatsky, N. Snegirev, S. Yagupov, Yu. Mogilenec, E. Maksimova, O. Alekseeva, I. Lyubutin*  
*J. Magn. Magn. Mater.*, 2022, **560**, 169658.  
DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169658.
23. *N.I. Snegirev, A.V. Bogach, I.S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenec, K.A. Selezneva, M.B. Strugatsky*  
*Phys. Met. Metallogr.*, 2023, **124**(2), 133.  
DOI: 10.1134/S0031918X22601809.
24. *N.I. Snegirev, S.S. Starchikov, I.S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, M.B. Strugatskii*  
*Phys. Met. Metallogr.*, 2023, **124**(4), 349.  
DOI: 10.1134/S0031918X23600264.
25. *G.V. Smirnov*  
*Hyperfine Interact.*, 1996, **97-98**(1), 551.  
DOI: 10.1007/bf02150198.
26. *N.I. Snegirev, M.A. Chuev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky*  
*JETP Lett.*, 2023, **117**(10), 769.  
DOI: 10.1134/S0021364023601148.
27. *N. Snegirev, A. Kulikov, I. S. Lyubutin, S. Yagupov, M. Lyubutina, M. Strugatsky*  
*Cryst. Growth Des.*, 2023, **23**(8), 5883.  
DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00493.

English

## Synthesis Technology Development, Growth and Characterization of Highly Perfect Single Crystals Based on Iron Borates for Use as Monochromators in New Generation Synchrotron Technologies\*

**Igor S. Lyubutin**

Professor,  
RANS Academician,  
Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
lyuanne@mail.ru

**Sergey S. Starchikov**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
sergey.s.starchikov@gmail.com

**Anton G. Kulikov**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
ontonic@gmail.com

**Kira A. Seleznyova**

V.I. Vernadsky Crimean Federal University  
4, Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,  
295007, Russia  
kira\_seleznyova@mail.ru

**Mark B. Strugatsky**

Professor,  
V.I. Vernadsky Crimean Federal University  
4, Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,  
295007, Russia  
strugatskymb@mail.ru

**Nikita I. Snegirev**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
niksnegir@yandex.ru

**Marianna V. Lyubutina**

Shubnikov Institute of Crystallography, KCC&Ph,  
NRC Kurchatov Institute  
59, Leninsky Ave., Moscow, 119333, Russia  
lyuanne@mail.ru

**Yuliya A. Mogilenec**

V.I. Vernadsky Crimean Federal University  
4, Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,  
295007, Russia  
mogilenecya@cfuv.ru

**Sergey V. Yagupov**

V.I. Vernadsky Crimean Federal University  
4, Vernadsky Ave., Simferopol, Republic of Crimea,  
295007, Russia  
yagupov@cfuv.ru

## Abstract

The development of the synthesis technique and numerous experimental studies of single crystals based on iron borate  $\text{FeBO}_3$  was carried out as a part of a scientific project supported by the Russian Foundation for Basic Research. These crystals are used as unique synchrotron radiation monochromators in new generation “megascience” installations. This paper presents the most striking achievements obtained on growing and studying the properties of  $\text{FeBO}_3$  single crystals, and also discusses new directions and prospects for the applied use of the results obtained.

**Keywords:** iron borate, synchrotron monochromator, resonance radiation, magnetic properties.

\*The work was financially supported by RFBR (project 19-29-12016).

## Images &amp; Tables

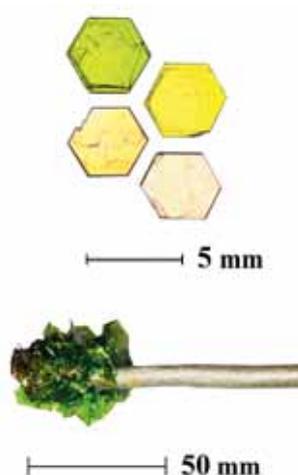


Fig. 1. Examples of synthesized samples:  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_3$  single crystals with different concentrations  $x$  (top), and  $\text{FeBO}_3$  single crystals on a crystal holder (bottom).

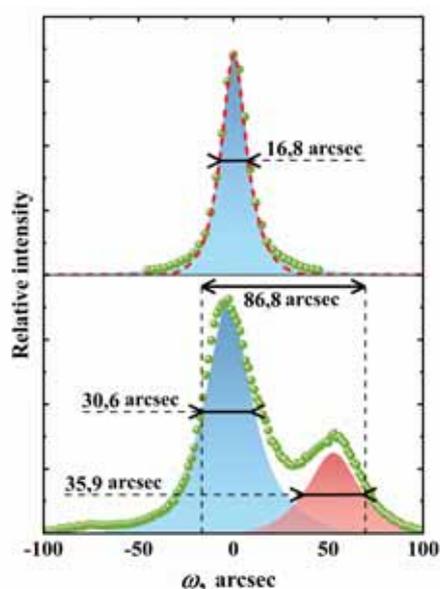


Fig. 3. Experimental and calculated rocking curves for  $\text{FeBO}_3$  (top) and  $\text{Fe}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{BO}_3$  (bottom) single crystals. Green dots are experimental data, red dotted line is simulation result, red and blue areas show maxima with profiles specified by pseudo-Voigt function.

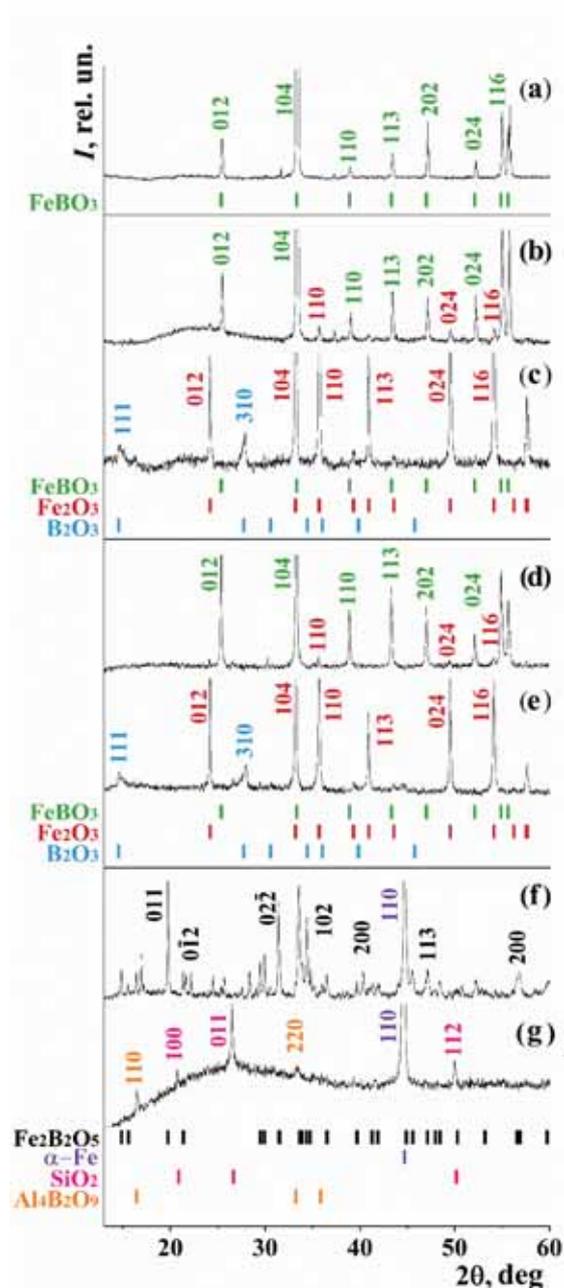


Fig. 2. X-ray diffraction patterns ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ,  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) of  $\text{FeBO}_3$  samples before annealing (a), as well as those annealed at  $800^\circ\text{C}$  and  $1000^\circ\text{C}$  in air (b, c), argon (d, e) and hydrogen (f, g) atmospheres.

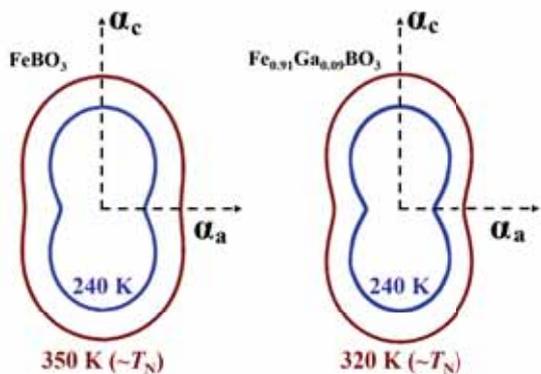


Fig. 4. Cross-sections of the index surfaces of the thermal expansion tensor for FeBO<sub>3</sub> (left) and Fe<sub>0.91</sub>Ga<sub>0.09</sub>BO<sub>3</sub> (right) above and below the Neel point (blue and red lines, respectively).

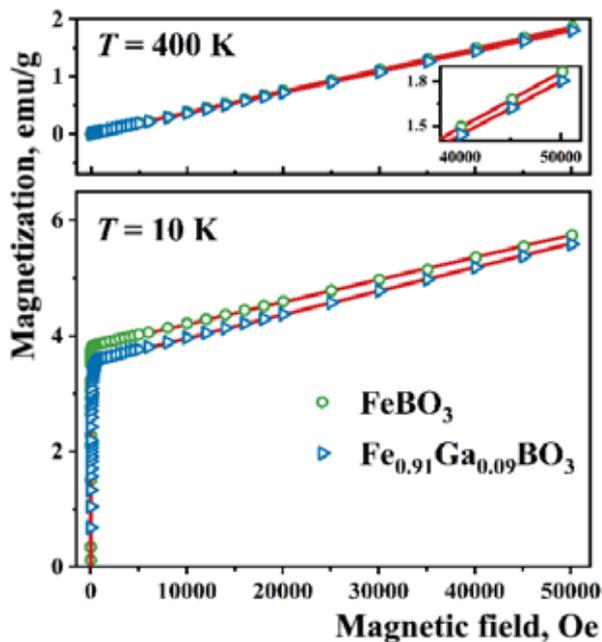


Fig. 5. Field dependences of magnetization of FeBO<sub>3</sub> (green circles) and Fe<sub>0.91</sub>Ga<sub>0.09</sub>BO<sub>3</sub> (blue triangles) crystals measured at different temperatures.

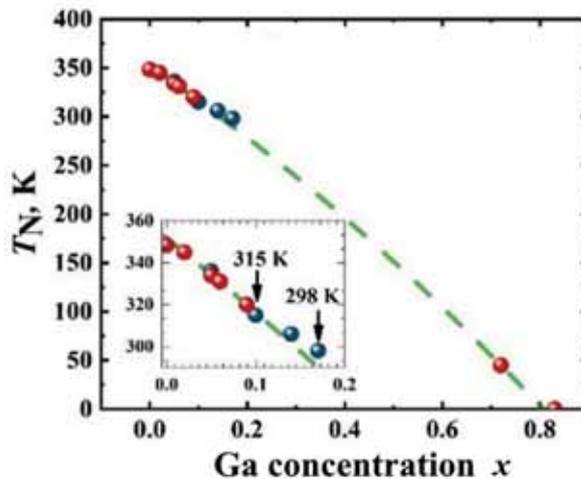


Fig. 6. Dependence of the T<sub>N</sub> value in Fe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> crystals on the concentration of gallium ions x. Blue dots are magnetization measurement data, red dots are Mössbauer spectroscopy data.

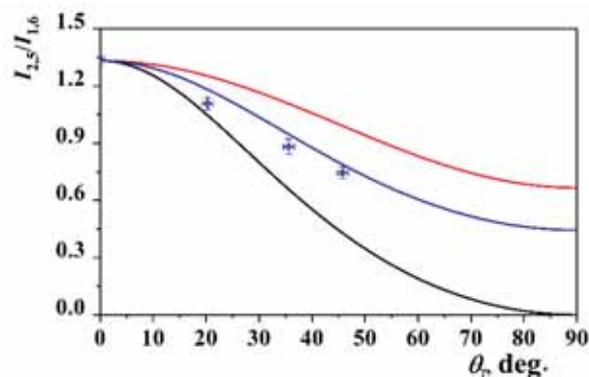


Fig. 7. Angular dependence of the intensity ratio of lines in the Mössbauer spectrum of FeBO<sub>3</sub>, I<sub>2,5</sub>/I<sub>1,6</sub>, for different cases of magnetic moment orientation: black line – single direction, red line – random orientation, blue line – orientation along the axes of the trigonal lattice. Dots – experimental data.

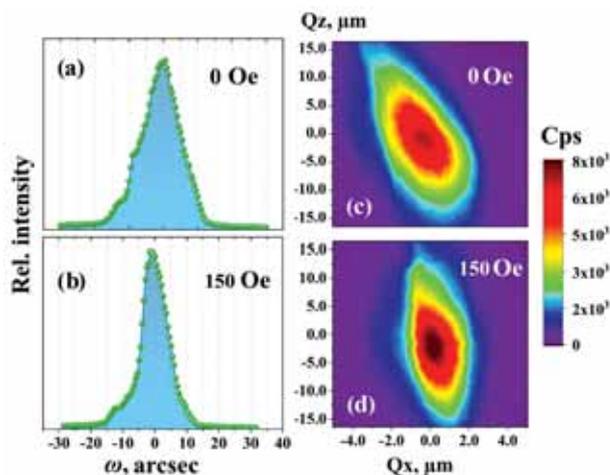


Fig. 8. Diffraction reflection curves (a, b) and reciprocal space maps (c, d) of a FeBO<sub>3</sub> single crystal obtained without applying an external magnetic field to the sample (a, c) and in an external magnetic field of 150 Oe (b, d).

## References

1. R. Ruffer, A. I. Chumakov  
*Hyperfine Interact.*, 1996, **97-98**(1), 589.  
DOI: 10.1007/bf02150199.
2. I. Troyan, A. Gavriiliuk, R. Ruffer, A. Chumakov, A. Mironovich, I. Lyubutin, D. Perekalin, A. P. Drozdov  
*Science*, 2016, **351**(6279), 1303. DOI: 10.1126/science.aac8176.
3. V. Potapkin, A. I. Chumakov, G.V. Smirnov, J. P. Celse, R. Ruffer, C. McCammon, L. Dubrovinsky  
*J. Synchrotron Radiat.*, 2012, **19**(4), 559.  
DOI: 10.1107/S0909049512015579.
4. G.V. Smirnov, V.V. Sklyarevskii, R.A. Voskanyan, A.N. Artem'ev  
*JETP Lett.*, 1969, **9**(2), 70.
5. G.V. Smirnov, M.V. Zelepukhin, W. van Burk  
*JETP Lett.*, 1986, **43**(6), 352.
6. G.V. Smirnov, A.I. Chumakov, V.B. Potapkin, R. Ruffer, S.L. Popov  
*Phys. Rev. A*, 2011, **84**(5), 053851.  
DOI: 10.1103/PhysRevA.84.053851.
7. S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, E. Maksimova, I. Nauhatsky, V. Yagupov, E. Milyukova, J. Kliava  
*Applied Physics A*, 2015, **121**(1), 179.  
DOI: 10.1007/s00339-015-9404-9.
8. R. Diehl  
*Solid State Commun.*, 1975, **17**(6), 743.  
DOI: 10.1016/0038-1098(75)90399-3.
9. M. Pernet, D. Elmale, J. C. Joubert  
*Solid State Commun.*, 1970, **8**(20), 1583.  
DOI: 10.1016/0038-1098(70)90469-2.
10. R. Diehl, A. Rüber, F. Friedrich  
*J. Cryst. Growth.*, 1975, **29**(3), 225.
11. S.G. Ovchinnikov, V.V. Rudenko  
*J. Cryst. Growth.*, 2016, **455**, 55.  
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.09.047.
12. S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenec, K.A. Seleznev, M.B. Strugatsky, K.A. Seleznyova, I.A. Nauhatsky, N.I. Snegirev, M.V. Lyubutina, I.S. Lyubutin  
*Crystallogr. Rep.*, 2023, **68**(4), 644–650.  
DOI: 10.1134/S1063774523600199.
13. S. Yagupov, M. Strugatsky, K. Seleznyova, Y. Mogilenec, N. Snegirev, N.V. Marchenkov, A.G. Kulikov, Y.A. Eliovich, K.V. Frolov, Y.L. Ogarkova, et al.  
*Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**(12), 7435.  
DOI: 10.1021/acs.cgd.8b01128.
14. N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.V. Yagupov, A.G. Kulikov, V.V. Artemov, Yu. A. Mogilenec, M. B. Strugatsky  
*JETP Lett.*, 2020, **112**(6), 352. DOI: 10.1134/S0021364020180113.
15. S.V. Yagupov, N.I. Snegirev, K.A. Seleznyova, E.T. Milyukova, Yu.A. Mogilenec, Yu.V. Ermolaev, M.B. Strugatsky  
*Technical Physics*, 2019, **64**(8), 1161.  
DOI: 10.1134/S1063784219080243.
16. N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, A.G. Kulikov, S.V. Yagupov, K.A. Seleznyova, Yu.A. Mogilenec, M.B. Strugatsky  
*Crystallogr. Reports.*, 2020, **65**(4), 596.  
DOI: 10.1134/S1063774520040197.
17. N. Snegirev, Y. Mogilenec, K. Seleznyova, I. Nauhatsky, M. Strugatsky, S. Yagupov, A. Kulikov, D. Zolotov, N. Marchenkov, K. Frolov, et al.  
*IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, **525**, 012048.  
DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012048.
18. N. Snegirev, I. Lyubutin, A. Kulikov, D. Zolotov, A. Vasiliev, M. Lyubutina, S. Yagupov, Y. Mogilenec, K. Seleznyova, M. Strugatsky  
*J. Alloys. Compd.*, 2022, **889**, 161702.  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161702.
19. N. Snegirev, E. Smirnova, I. Lyubutin, A. Kiiamov, S. Starchikov, S. Yagupov, M. Strugatsky, O. Alekseeva  
*IEEE Magn. Lett.* 2022, **13**, 1. DOI: 10.1109/LMAG.2021.3130853.
20. E.S. Smirnova, N.I. Snegirev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, V.V. Artemov, M.V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, Y.A. Mogilenec, K.A. Seleznyova, et al.  
*Acta Crystallogr. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, 2020, **76**(6), 1100.  
DOI: 10.1107/S2052520620014171.
21. I.S. Lyubutin, N.I. Snegirev, M.A. Chuev, S.S. Starchikov, E.S. Smirnova, M. V. Lyubutina, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky, O.A. Alekseeva  
*J. Alloys Compd.*, 2022, **906**, 164348.  
DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164348.
22. K. Seleznyova, E. Smirnova, M. Strugatsky, N. Snegirev, S. Yagupov, Yu. Mogilenec, E. Maksimova, O. Alekseeva, I. Lyubutin  
*J. Magn. Magn. Mater.*, 2022, **560**, 169658.  
DOI: 10.1016/j.jmmm.2022.169658.
23. N.I. Snegirev, A.V. Bogach, I.S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, Yu.A. Mogilenec, K.A. Selezneva, M.B. Strugatsky  
*Phys. Met. Metallogr.*, 2023, **124**(2), 133.  
DOI: 10.1134/S0031918X22601809.
24. N.I. Snegirev, S.S. Starchikov, I.S. Lyubutin, M.A. Chuev, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky  
*Phys. Met. Metallogr.*, 2023, **124**(4), 349.  
DOI: 10.1134/S0031918X23600264.
25. G.V. Smirnov  
*Hyperfine Interact.*, 1996, **97-98**(1), 551.  
DOI: 10.1007/bf02150198.
26. N.I. Snegirev, M.A. Chuev, I.S. Lyubutin, S.S. Starchikov, S.V. Yagupov, M.B. Strugatsky  
*JETP Lett.*, 2023, **117**(10), 769.  
DOI: 10.1134/S0021364023601148.
27. N. Snegirev, A. Kulikov, I. S. Lyubutin, S. Yagupov, M. Lyubutina, M. Strugatsky  
*Cryst. Growth Des.*, 2023, **23**(8), 5883.  
DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00493.