Письма в ЖЭТФ, том 108, вып. 2, с. 103 – 107

Влияние редкоземельного иона на структурную неустойчивость в кристаллах $RFe_3(BO_3)_4$

М. С. Павловский[1)], *В. И. Зиненко, А. С. Шинкоренко*

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН", 660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 10 мая 2018 г.

После переработки 18 июня 2018 г.

Проведены расчеты динамики кристаллической решетки соединений $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) в высокосимметричной фазе R32. Значительные изменения в спектрах соединений с различными редкоземельными ионами получены только в окрестности граничной точки Λ зоны Бриллюэна ($\mathbf{q}_\Lambda = 1/3(-2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$; $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ – вектора обратной решетки) для акустических ветвей колебаний. Смягчение частоты акустической моды в точке Λ обнаружено во всех исследуемых соединениях. Величина этой частоты зависит от типа редкоземельного иона и снижается от соединения с Pr до соединения с Ho вплоть до мнимых значений. Такая зависимость частоты нестабильной акустической моды хорошо согласуется с экспериментальными данными о зависимости температуры структурного фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$ от типа редкоземельного иона в ферроборатах.

DOI: 10.1134/S0370274X18140072

Соединения $RFe_3(BO_3)_4$ (R – редкоземельный ион) со структурой природного минерала хантита привлекают внимание исследователей благодаря разнообразию своих магнитных свойств, обусловленному наличием двух магнитных подсистем – редкой земли и железа [1–4]. Много работ посвящено исследованию магнитной структуры в кристаллах данного семейства, проявляющей различные особенности в зависимости от типа редкоземельного иона. Также интерес в последние годы вызван обнаружением в этих соединениях магнитоэлектрического эффекта, возникновения электрической поляризации при магнитном упорядочении и/или при приложении внешнего магнитного поля [5, 6].

В кристаллах $RFe_3(BO_3)_4$ при R = Eu – Er, Y при изменении температуры наблюдается необычный структурный фазовый переход типа смещения из фазы с пространственной группой симметрии R32 в фазу с пространственной группой $P3_121$ [7, 8]. Необычность этого фазового перехода заключается в том, что при таком переходе точечная симметрия (группа D3) кристалла не меняется, меняется только трансляционная симметрия, объем ячейки увеличивается в три раза. Причем, в зависимости от редкоземельного иона, температура перехода меняется в очень широком интервале от 88 до 450 K [7]. В кристаллах, где R = La – Sm, структурный переход экспериментально не наблюдался. Важно отметить, что при фазовом переходе меняется точечная симметрия локального окружения редкоземельного иона: точечная группа D3 в фазе R32, точечная группа C2 в фазе $P3_121$. Таким образом, при низких температурах кристаллическое электрическое поле, действующее на редкоземельный ион в соединениях ферроборатов, в которых сохраняется высокосимметричная фаза R32, и в тех, что претерпевают структурный переход в фазу $P3_121$, будет существенно отличаться. Этот факт, по-видимому, может сказываться на отличии магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств соединений, имеющих при низких температурах группы R32 и $P3_121$.

В работе [7] наблюдалась аномалия температурного поведения теплоемкости в кристаллах $RFe_3(BO_3)_4$, соответствующая структурному фазовому переходу. В работе [8] методом Рамановской спектроскопии была исследована динамика кристаллической решетки соединения $GdFe_3(BO_3)_4$. Ниже температуры структурного фазового перехода наблюдалось восстановление мягкой моды из области низких частот до частот 50–60 $см^{-1}$ (6–8 мэВ). Подобные результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света были получены для других кристаллов этого семейства, испытывающих фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$, в работе [9]. Изменения в инфракрасных спектрах при фазовом переходе фиксировались в работе [10].

[1)]e-mail: mspav@iph.krasn.ru

Ранее в работе [11] нами был проведен расчет фононного спектра кристалла $HoFe_3(BO_3)_4$ в высокотемпературной фазе с пространственной группой симметрии R32 (расчет проводился в рамках неэмпирической модели поляризуемых ионов). В окрестности граничной точки Λ ($\mathbf{q}_\Lambda = 1/3(-2\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2+\mathbf{b}_3)$; $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ – вектора обратной решетки) зоны Бриллюэна было обнаружено аномальное смягчение одной из поперечных акустических мод. Было показано, что искажение в фазе R32 фербората гольмия по собственному вектору такой моды приводит к пространственной группе $P3_121$ с тремя молекулами в элементарной ячейке, что соответствует экспериментально наблюдаемой структуре ниже температуры перехода в этом кристалле.

В работе [12] было проведено исследование динамики кристаллической решетки кристалла $TbFe_3(BO_3)_4$ методом неупругого рассеяния нейтронов в интервале температур $180 < T < 350$ K, включающем температуру структурного перехода, равную 192 K. Значительное, но неполное, смягчение поперечной акустической ветви колебаний в окрестности точки зоны Λ было получено экспериментально.

В данной работе проводятся расчеты динамики кристаллической решетки соединений $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) в высокосимметричной фазе R32 с целью установления влияния редкоземельного иона на фононные спектры и аномального поведения акустической ветви колебаний.

Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционных функционалов Пердью–Бурка–Эрнцерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof) с обобщенной градиентной аппроксимацией (PBE-GGA), реализованных в пакете VASP [13, 14]. Число плоских волн ограничивалось энергией 600 эВ. Сетка Монкхорста–Пака (Monkhorst–Pack) [15] выбиралась равной $7\times7\times7$. В расчете был использован GGA+U метод в приближении Дударева [16] для железа с $U = 4$ эВ. Для расчета частот колебаний строилась суперячейка $2\times2\times2$ и вычислялись силовые постоянные методом малых смещений, реализованном в PHONOPY [17].

Рассматриваемые в данной работе соединения при высоких температурах обладают структурой с пространственной группой R32. Примитивная ячейка имеет форму ромбоэдра с углом между векторами решетки $\alpha > 90°$. Для такого случая форма зоны Бриллюэна и ее граничные точки показаны на рис. 1. Ось симметрии третьего порядка проходит через точки Г и Q, ось симметрии второго порядка проходит через точки Г и F. Точки Λ и Λ_1 переводятся друг в друга осью симметрии второго порядка. Согласно результатам теоретико-группового анализа (см., например, программу ISOTROPY [18]), фазовый переход R32 (Z = 1) $\rightarrow$ $P3_121$ (Z = 3) связан с одной компонентой двумерного полного представления Λ_3 (звезда представления Λ_3 содержит два вектора $\mathbf{q}_\Lambda = 1/3(-2\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2+\mathbf{b}_3)$ и $\mathbf{q}_{\Lambda1} = -1/3(-2\mathbf{b}_1+\mathbf{b}_2+\mathbf{b}_3)$).

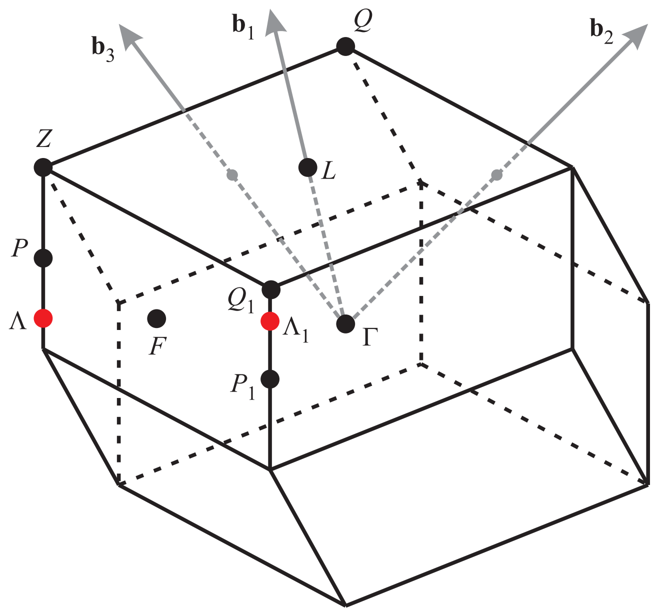

Рис. 1. (Цветной онлайн) Зона Бриллюэна для ромбоэдрической решетки.

Для соединений $RFe_3(BO_3)_4$ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) были вычислены равновесные значения параметров решетки и координат атомов, которые в дальнейшем использовались для расчета динамики решетки. Значения параметров решетки хорошо согласуются с экспериментальными данными [7] (табл. 1).

На основе расчета динамики кристаллической решетки были построены полные фононные спектры в фазе R32 для всех исследуемых кристаллов. Значительных изменений в фононных спектрах для соединений, содержащих разные редкоземельные ионы, обнаружено не было (за исключением окрестности точки Λ_1), ни в величинах частот фононных мод, ни в характере их дисперсии. Различия в величинах частот фононных мод в соединениях с соседними (в таблице Менделеева) редкоземельными ионами не превышают 1 мэВ. На рис. 2a, b показаны фононные спектры кристаллов $PrFe_3(BO_3)_4$ и $HoFe_3(BO_3)_4$ (соединений с наибольшим и наименьшим радиусами редкоземельного иона в рассматриваемых в данной работе веществах соответственно). Наибольшие

Таблица 1. Вычисленные в настоящей работе и полученные экспериментально в работе [7] параметры решетки в ромбоэдрической установке соединений $RFe_3(BO_3)_4$

	Pr	Nd	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho
a_{calc} (Å)	6.152	6.143	6.127	6.113	6.107	6.101	6.097
α_{calc}	103.78°	103.80°	103.85°	103.87°	103.88°	103.89°	103.90°
a_{exp} (Å)	6.096	6.091	6.078	6.068	6.062	6.053	6.046
α_{exp}	103.83°	103.85°	103.86°	103.89°	103.89°	103.89°	103.89°

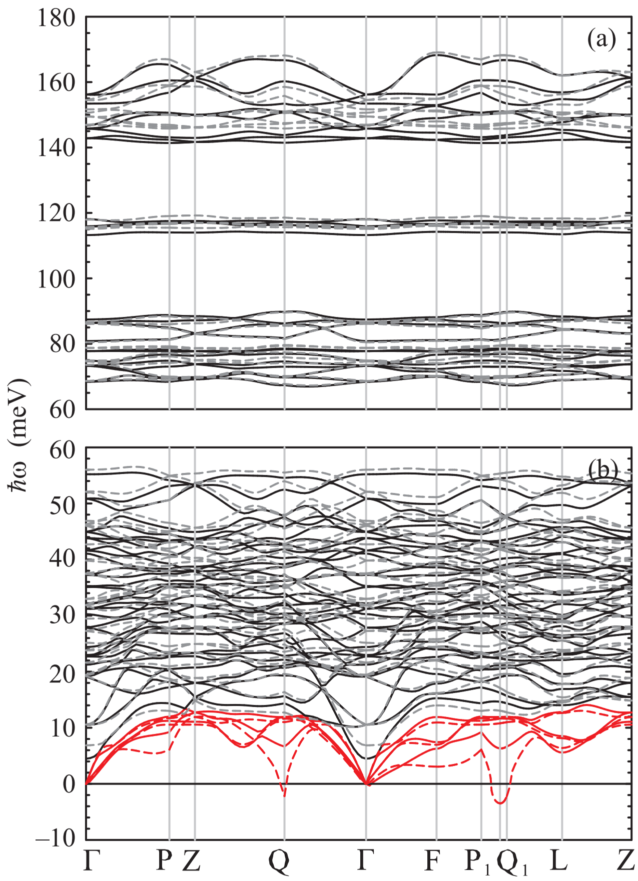

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Часть полного фононного спектра со средними и высокими частотами для кристаллов $PrFe_3(BO_3)_4$ (сплошная линия) и $HoFe_3(BO_3)_4$ (прерывистая линия). (b) – Часть полного фононного спектра со средними и низкими частотами для кристаллов $PrFe_3(BO_3)_4$ (сплошная линия) и $HoFe_3(BO_3)_4$ (прерывистая линия), акустические моды отмечены красным цветом, мнимые частоты показаны отрицательными значениями. Точка Λ_1 находится между точками P_1 и Q_1

различия частот колебаний этих кристаллов в высокочастотной области спектра не превышают 5 мэВ, в остальной части спектра различия не превышают 3 мэВ.

Главной особенностью всех полученных фононных спектров является наличие прогиба акустической ветви колебаний в окрестности точки Λ (и Λ_1), т.е. даже в соединениях, в которых структурный фазовый переход не наблюдается, присутствует аномалия в дисперсионной зависимости акустической моды.

На рисунке 3 показана низкочастотная часть фононного спектра для направления $\Gamma \rightarrow \Lambda$ каждого исследуемого кристалла. Хорошо виден прогиб одной из поперечных акустических ветвей с минимумом в точке Λ. В соединениях $RFe_3(BO_3)_4$ при R = Pr, Nd, Sm, Gd частота в точке Λ постепенно уменьшается от соединения с празеодимом к соединению с гадолинием, причем, в ферроборате гадолиния ее значение становится достаточно близким к нулю. В соединениях $RFe_3(BO_3)_4$ при R = Tb, Dy, Ho частота в точке Λ принимает мнимое значение (возникает мягкая мода), постепенно возрастая по абсолютной величине от тербиевого ферробората к гольмиевому ферроборату. В подобных расчетах наличие мнимой моды указывает на нестабильность кристаллической решетки по отношению к искажению структуры по соответствующему ей собственному вектору. Действительно, смещение ионов по собственному вектору мягкой моды в точке Λ с соответствующим утроением ячейки энергетически выгодно для соединений с R = Tb, Dy, Ho и приводит к структуре с группой симметрии $P3_121$. Экспериментально структурный фазовый переход наблюдается в этих соединениях, но также и в соединении с гадолинием [7, 8]. В рамках данного расчета мягкая мода в $GdFe_3(BO_3)_4$ не возникает, однако, как указывалось выше, достаточно близкое к нулю значение частоты акустической моды в точке Λ присутствует. Таким образом, можно сказать, что качественно полученная картина хорошо согласуется с экспериментальными данными.

В работе [12] по неупругому рассеянию нейтронов в кристалле $TbFe_3(BO_3)_4$ наблюдалось значительное уширение по энергии акустической моды в точке Λ при приближении к температуре перехода. Авторы предполагают, что это может быть связано с ангармоническим взаимодействием акустической и оптической мод одинаковой симметрии в точке Λ, при этом действительно нестабильной будет являться оптическая мода. Проверить это в рамках настоящего расчета не представляется возможным, так как расчеты проводятся в гармоническом приближении. Однако, в низкочастотной области вычисленных спектров исследуемых соединений оптическая мода, совпадающая по симметрии с нестабильной акустической модой, обнаружена (рис. 3). Разложение колебательного представления на непри-

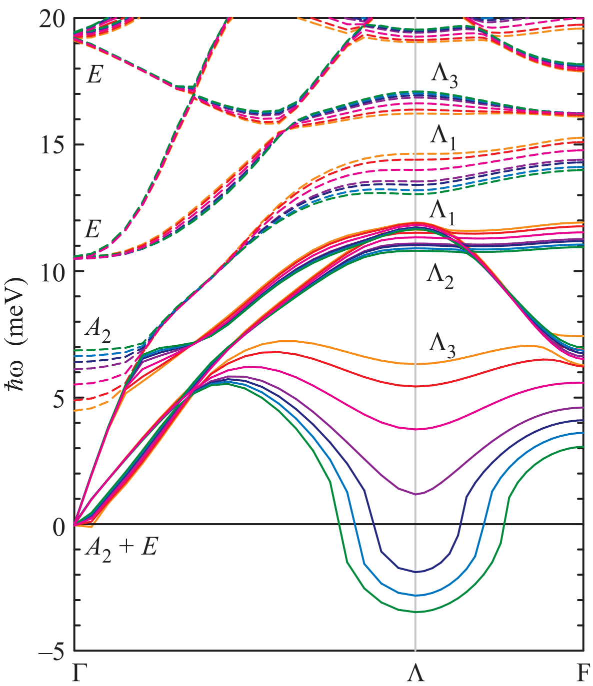

Рис. 3. (Цветной онлайн) Низкочастотная часть фононного спектра для направления $\Gamma \to \Lambda$ демонстрирующая аномальное поведение акустических ветвей колебаний в кристаллах с редкоземельными ионами: Pr – оранжевая линия, Nd – красная линия, Sm – розовая линия, Gd – фиолетовая линия, Tb – синяя линия, Dy – голубая линия, Ho – зеленая линия. Мнимые моды показаны отрицательными значениями. Сплошными линиями показаны акустические моды, прерывистыми линиями показаны оптические моды

водимые представления для центра зоны Бриллюэна выглядит следующим образом $\Gamma = 7\mathrm{A}_1 + 13\mathrm{A}_2 + 20\mathrm{E}$, включая акустические моды $\mathrm{A}_2 + \mathrm{E}$. Разложение колебательного представления в точке Λ имеет вид $\Lambda = 20\Lambda_1 + 20\Lambda_2 + 20\Lambda_3$. Моды A_1 и A_2 из центра зоны переходят в Λ_1 на границе зоны, дважды вырожденные моды E расщепляются на однократные Λ_2 и Λ_3. Нестабильная акустическая мода относится к представлению Λ_3. Оптическая Λ_3 мода в зависимости от типа редкоземельного иона имеет частоту 16–17 мэВ (рис. 3).

На рисунке 4 приведены вычисленные в данной работе для кристаллов $\mathrm{RFe_3(BO_3)_4}$ (R = Pr, Nd, Sm,

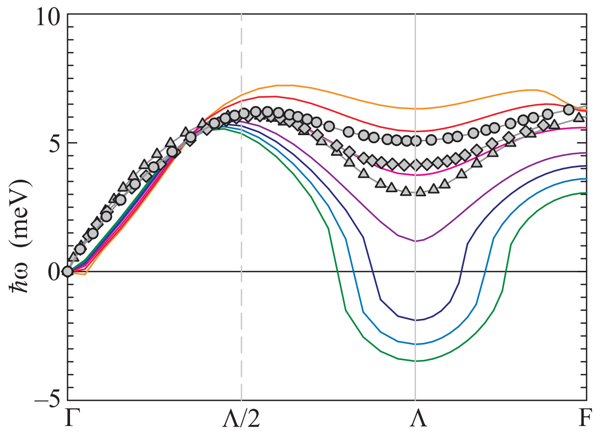

Рис. 4. (Цветной онлайн) Вычисленные в данной работе дисперсионные зависимости акустических мод ферроборатов с редкоземельными ионами: Pr – оранжевая линия, Nd – красная линия, Sm – розовая линия, Gd – фиолетовая линия, Tb – синяя линия, Dy – голубая линия, Ho – зеленая линия; полученные экспериментально в работе [12] для $\mathrm{TbFe_3(BO_3)_4}$ при температурах 198 K (треугольники), 250 K (ромбы), 350 K (круги). Мнимые моды показаны отрицательными значениями

Gd, Tb, Dy, Ho) дисперсионные зависимости нестабильных акустических мод для направления $\Gamma \to \Lambda$ зоны Бриллюэна и полученные экспериментально из спектров неупругого рассеяния нейтронов кристалла $\mathrm{TbFe_3(BO_3)_4}$ дисперсионные зависимости акустической ветви колебания при температурах 198, 250, 350 K из работы [12]. Видно, что характер прогиба на вычисленных и экспериментальных кривых совпадает. А именно, до значения волнового вектора $\mathbf{q}_{\Lambda/2} \approx 1/6(-2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = 1/2\mathbf{q}_\Lambda$ все дисперсионные кривые (расчетные и экспериментальные) проходят близко друг к другу и достигают значений при $\mathbf{q} \approx 1/6(-2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ в районе 6 мэВ с последующим смягчением в интервале $\mathbf{q}_{\Lambda/2} \leq \mathbf{q} \leq \mathbf{q}_\Lambda$.

Таким образом, в настоящей работе проведены расчеты динамики кристаллической решетки и построены полные фононные спектры соединений $\mathrm{RFe_3(BO_3)_4}$ (R = Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) в R32 фазе. Значительные изменения в спектрах соединений с различными редкоземельными ионами получены только в окрестности граничной точки Λ зоны Бриллюэна для акустических ветвей колебаний. Смягчение частоты акустической моды в точке Λ обнаружено во всех исследуемых соединениях (даже в соединениях, в которых структурный фазовый переход не наблюдается). Величина этой частоты зависит от типа редкоземельного иона и снижается от соединения с Pr до соединения с Ho вплоть до мнимых значений. Такая зависимость частоты нестабильной акустической моды хорошо согласуется с экспериментальными данными о зависимости температуры структурного фазового перехода $R32 \to P3_121$ от типа редкоземельного иона в ферроборатах.

В работе [11] в модели поляризуемых ионов были проведены расчеты динамики решетки кристалла $HoFe_3(BO_3)_4$ и было показано, что величина частоты поперечной акустической ветви в точке Λ зоны Бриллюэна чувствительна к значению свободной координаты z кислорода в позиции Уйкова 18f (гексагональная установка). В настоящей работе проводилась релаксация параметров решетки и координат ионов для всех рассматриваемых соединений. Было получено, что значение координаты z кислорода в позиции Уйкова 18f плавно меняется с увеличением номера редкоземельного иона в периодической таблице от 0.48038 для соединения с празеодимом до 0.48657 для соединения с гольмием. Такое увеличение координаты z приводит к поджатию кислородов к редкоземельному иону и, как следует из настоящего расчета, по-видимому, к увеличению нестабильности решетки в точке Λ (см. рис. 3), что качественно согласуется с результатами работы [11].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект # 17-72-10122).

1. J. A. Campá, C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, I. Rasines, and C. Ruíz-Valero, Chem. Mater. **9**, 237 (1997).
2. А. М. Кадомцева, Ю. Ф. Попов, Г. П. Воробьев, А. П. Пятаков, С. С. Кротов, К. И. Камилов, ФНТ **36**, 640 (2010).
3. S. Hayashida, M. Soda, S. Itoh, T. Yokoo, K. Ohgushi, D. Kawana, H. M. Rønnow, and T. Masuda, Phys. Rev. B **92**, 054402 (2015).
4. A. Pankrats, G. Petrakovskii, A. Kartashev, E. Eremin, and V. Temerov, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 436001 (2009).
5. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, V. L. Temerov, and C. W. Chu, Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
6. A. K. Zvezdin, S. S. Krotov, A. M. Kadomtseva, G. P. Vorob'ev, Y. F. Popov, A. P. Pyatakov, L. N. Bezmaternykh, and E. A. Popova, JETP Lett. **81**, 272 (2005).
7. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, and A. Alemi, J. Solid State Chem. **172**, 438 (2003).
8. S. A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L. N. Bezmaternykh, P. H. M. van Loosdrecht, and T. T. M. Palstra, Acta Crystallogr. B **61**, 481 (2005).
9. D. Fausti, A. A. Nugroho, P. H. M. van Loosdrecht, S. A. Klimin, M. N. Popova, and L. N. Bezmaternykh, Phys. Rev. B **74**, 024403 (2006).
10. V. S. Kurnosov, V. V. Tsapenko, L. N. Bezmaternykh, and I. A. Gudim, Low Temp. Phys. **40**, 1087 (2014).
11. В. И. Зиненко, М. С. Павловский, А. С. Крылов, И. А. Гудим, Е. В. Еремин, ЖЭТФ **144**, 1174 (2013).
12. M. S. Pavlovskiy, K. A. Shaykhutdinov, L. S. Wu, G. Ehlers, V. L. Temerov, I. A. Gudim, A. S. Shinkorenko, and A. Podlesnyak, Phys. Rev. B **97**, 054313 (2018).
13. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
14. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
15. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
16. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).
17. A. Togo and T. Tanaka, Scr. Mater. **108**, 1 (2015).
18. ISOTROPY Software Suite [http://iso.byu.edu].