

04,10

Расчет динамики решетки кристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ в квазигармоническом приближении

© М.С. Павловский^{1,2}, Н.Д. Андриюшин^{1,2}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН (ФИЦ КНЦ СО РАН), Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: mspav@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 22 мая 2019 г.

В окончательной редакции 22 мая 2019 г.

Принята к публикации 10 июня 2019 г.

В работе проводятся расчеты частот колебаний решетки кристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho$) в высокотемпературной фазе $R32$ и их температурной зависимости в рамках квазигармонического приближения. Получено, что в граничной точке зоны Бриллюэна Λ частота нестабильной моды колебания, с которой связан структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$, сильно меняется с температурой для кристаллов $TbFe_3(BO_3)_4$, $DyFe_3(BO_3)_4$ и $HoFe_3(BO_3)_4$. С увеличением температуры частота мягкой моды стабилизируется и принимает действительное значение. Значительные изменения в фоновых спектрах, в том числе и в граничной точке Λ , кристаллов $PrFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ с ростом температуры не наблюдались.

Ключевые слова: динамика решетки, структурная неустойчивость, расчеты из первых принципов, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48407.486

1. Введение

Кристаллическая структура соединений $RFe_3(BO_3)_4$ (R — редкоземельный ион) с пространственной группой симметрии $R32$ и с одной молекулой в элементарной ячейке принадлежит структурному типу природного минерала хантита [1]. 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 $P3_121$ [2,3]. 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 К [2]. 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 $P3_121$. Этот факт, по-видимому, может сказываться на отличии магнитных, магнитоупругих и магнитоэлектрических свойств соединений имеющих при низких температурах группы $R32$ и $P3_121$.

Аномалия температурного поведения теплоемкости в кристаллах $RFe_3(BO_3)_4$, соответствующая структурному фазовому переходу наблюдалась в работе [2]. В работе [3] 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 $50-60 \text{ cm}^{-1}$ ($6-8 \text{ meV}$). Подобные результаты исследования спектров комбинационного рассеяния света были получены для других кристаллов этого семейства, испытывающих фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$, в работе [4]. Изменения в ИК спектрах при фазовом переходе фиксировались в работе [5].

Ранее в работе [6] 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 ($\mathbf{q}_\Lambda = 1/3(\mathbf{b}_1 - 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$; $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — вектора обратной решетки) зоны Бриллюэна было обнаружено аномальное смягчение одной из поперечных акустических мод. Было показано, что искажение в фазе $R32$ ферробората 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 [7] было проведено исследование динамики кристаллической решетки кристалла $TbFe_3(BO_3)_4$ методом неупругого рассеяния нейтронов в интервале температур $180 < T < 350 \text{ K}$, включающем температуру структурного перехода равную 192 К. Значительное, но неполное, смягчение поперечной акустической ветви

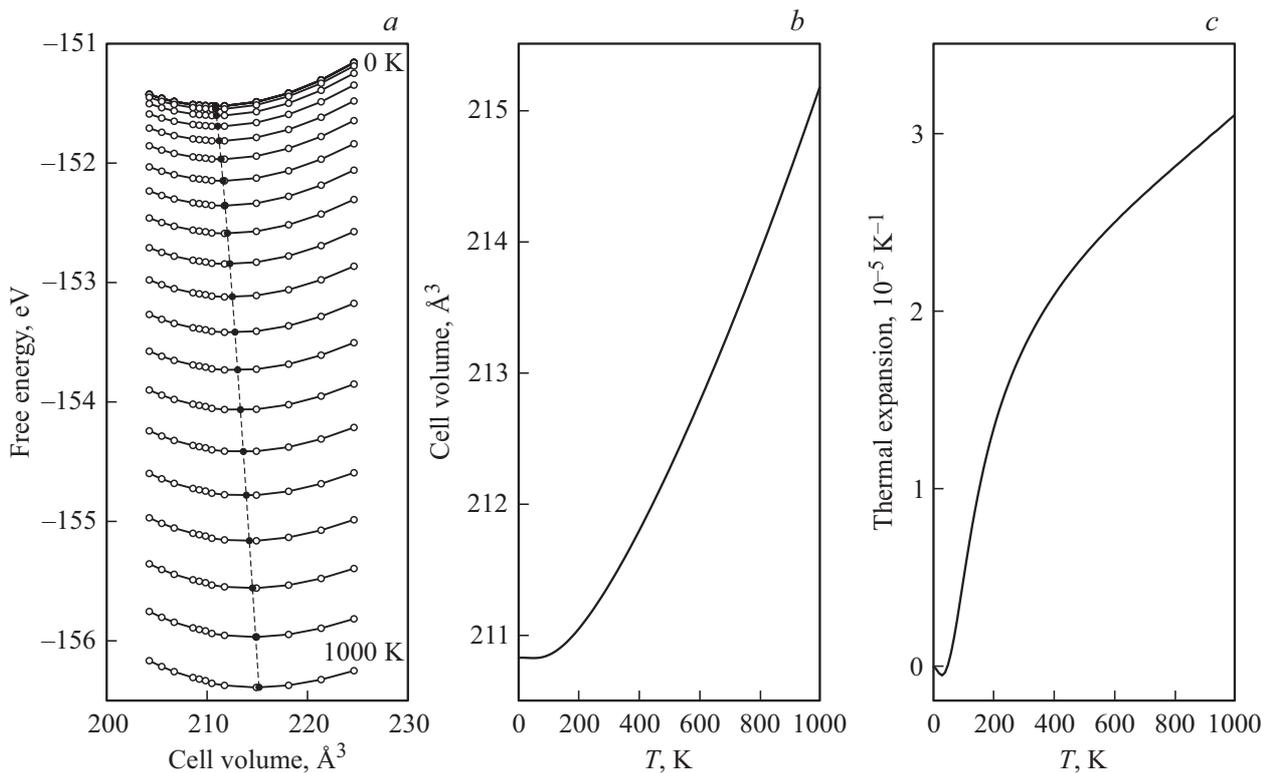


Рис. 1. *a)* Зависимость свободной энергии от объема при значениях температуры от 0 до 1000 К. Черными кружками отмечены минимальные значения объема для каждой кривой. *b)* Температурная зависимость объема элементарной ячейки. *c)* Температурная зависимость коэффициента теплового расширения.

колебаний в окрестности точки зоны Λ было получено экспериментально.

В работе [8] проводились расчеты динамики кристаллической решетки соединений $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$) в высокосимметричной фазе с пространственной группой симметрии $R32$. Значительные изменения в спектрах соединений с различными редкоземельными ионами были получены только в окрестности граничной точки Λ зоны Бриллюэна для акустических ветвей колебаний. Смягчение частоты акустической моды в точке Λ было обнаружено во всех исследуемых соединениях (даже в соединениях, в которых структурный фазовый переход не наблюдается). Было получено, что величина этой частоты зависит от типа редкоземельного иона и снижается от соединения с Pr до соединения с Ho вплоть до мнимых значений.

В настоящей работе для оценки влияния температуры на фоновые спектры кристаллов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$), проводятся расчеты динамики решетки в рамках гармонического приближения, но с использованием параметров решетки и координат атомов соответствующих заданной температуре. Для этого в рамках квазигармонического приближения [9] проводилось вычисление температурной зависимости объема элементарной ячейки и коэффициента теплового расширения.

2. Метод расчета

Расчеты проведены в рамках теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционных функционалов Пердю–Бурка–Эрнцерхофа (Perdew–Burke–Ernzerhof) с обобщенной градиентной аппроксимацией (PBE–GGA), реализованных в пакете VASP [10,11]. Число плоских волн ограничивалось энергией 600 eV. Сетка Монкхорста–Пака (Monkhorst–Pack) [12] выбиралась равной $7 \times 7 \times 7$. В расчете был использован GGA + U метод в приближении Дударева [13] для железа с $U = 4$ eV. Для расчета частот колебаний строилась суперячейка $2 \times 2 \times 2$ и вычислялись силовые постоянные методом малых смещений реализованном в PHONOPY [14]. Расчеты свободной энергии Гельмгольца в квазигармоническом приближении также проводились в программе PHONOPY [9].

3. Результаты и обсуждение

Для кристалла $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в $R32$ фазе были вычислены равновесные значения параметров решетки и координат атомов (без учета температуры). Расчет свободной энергии Гельмгольца и ее температурной зависимости производился при 12 различных значениях объема элементарной ячейки по формуле (1) (использовались

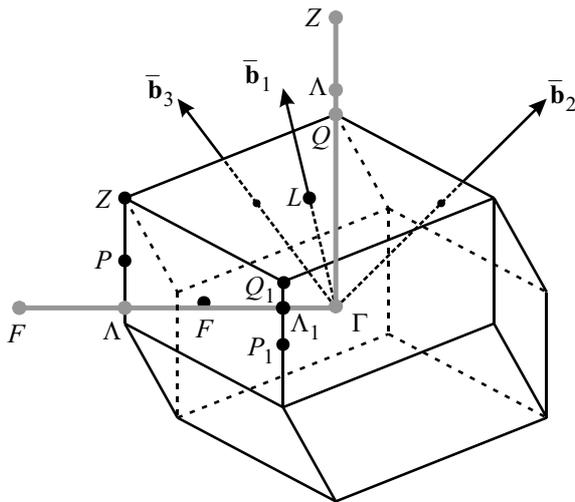


Рис. 2. Зона Бриллюэна для ромбоэдрической решетки. Серыми стрелками показаны направления, вдоль которых вычислялись дисперсионные кривые.

значения объема ячейки больше и меньше равновесного значения, при каждой фиксированной величине объема вычислялись значения параметров решетки и координат атомов соответствующие минимуму внутренней энергии), где E_{static} — полная внутренняя энергия кристалла, \mathbf{q} и ν — волновой вектор и номер ветви соответственно, $\omega_{\mathbf{q},\nu}$ — частота колебания, T — температура. В результате были построены кривые зависимости свободной энергии от объема соответствующие конкретным температурам (кривые вычислялись с шагом по температуре 10 К), часть из которых приведена на рис. 1, *a*. При каждой температуре находилось значение объема ячейки соответствующее минимуму свободной энергии, что позволило построить зависимость объема элементарной ячейки от температуры (рис. 1, *b*) и вычислить коэффициент теплового расширения (рис. 1, *c*).

$$F = E_{\text{static}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q},\nu} \hbar \omega_{\mathbf{q},\nu} + k_B T \sum_{\mathbf{q},\nu} \ln \left(1 - \exp \left(\frac{-\hbar \omega_{\mathbf{q},\nu}}{k_B T} \right) \right). \quad (1)$$

Принимая во внимание близость структурных и химических свойств редкоземельных ферроборатов, а также невозможность использования мнимых значений частот колебаний кристаллической решетки при расчете свободной энергии (в кристалле $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ мнимые моды отсутствуют), для кристаллов $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ коэффициент теплового расширения в дальнейших расчетах брался равным коэффициенту теплового расширения вычисленному для $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Это позволило вычислить температурную зависимость объема элементарной ячейки для всех исследуемых соединений.

Для каждого из рассматриваемых кристаллов в $R32$ фазе были проведены расчеты динамики решетки с использованием параметров решетки и координат атомов соответствующих температурам 0, 200, 300, 500 и 1000 К (таблица).

Значительные изменения в полных фононных спектрах исследуемых соединений при повышении температуры наблюдались только в окрестности точки Λ . Построенные частичные фононные спектры с частотами ниже 25 meV для направлений $\Gamma \rightarrow \Lambda \rightarrow F$ и $\Gamma \rightarrow Q \rightarrow \Lambda \rightarrow Z$ (зона Бриллюэна и указанные направления показаны на рис. 2) приведены на рис. 3 для кристаллов $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, на рис. 4 для кристаллов $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Фононные спектры кристаллов $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, вычисленные при различных температурах, оказались очень похожими. На рис. 3 видно, что при повышении температуры значительных изменений в окрестности точки Λ не происходит, но прогиб акустической ветви остается, особенно отчетливо заметный в направлении $\Gamma \rightarrow Q \rightarrow \Lambda \rightarrow Z$ (рис. 3, *b*, рис. 3, *d*). Известно, что структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$ в этих соединениях не наблюдается.

Совершенно противоположная картина наблюдается в кристаллах $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Объем и параметры примитивной ячейки при различных температурах для исследуемых соединений в фазе $R32$

Кристалл	T, K	$a, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$	0	6.152	103.78	208.59
	200	6.154	103.77	208.81
	300	6.157	103.75	209.22
	500	6.163	103.71	210.02
	1000	6.185	103.57	212.81
$\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$	0	6.097	103.90	202.59
	200	6.097	103.88	202.81
	300	6.101	103.87	203.13
	500	6.108	103.83	203.97
	1000	6.131	103.71	206.70
$\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$	0	6.107	103.89	203.68
	200	6.109	103.87	203.89
	300	6.111	103.86	204.22
	500	6.118	103.82	205.07
	1000	6.141	103.69	207.80
$\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$	0	6.143	103.80	207.56
	200	6.144	103.79	207.78
	300	6.147	103.78	208.11
	500	6.154	103.74	208.98
	1000	6.176	103.60	211.76
$\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$	0	6.101	103.89	203.09
	200	6.103	103.88	203.31
	300	6.106	103.87	203.63
	500	6.113	103.82	204.48
	1000	6.135	103.71	207.20

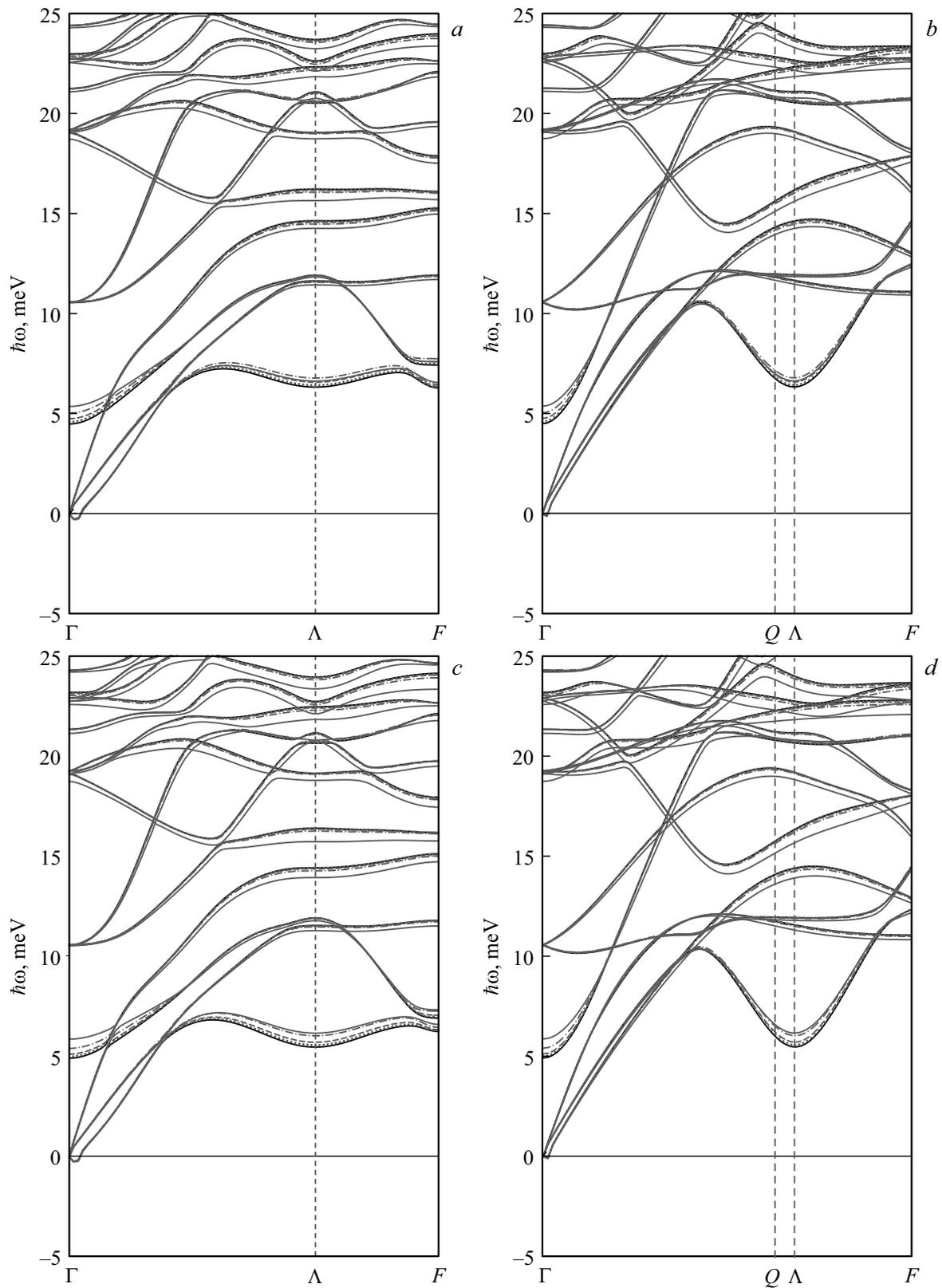


Рис. 3. Фононные спектры для кристаллов $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (a, b) и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (c, d) при температурах: 0 К — черная сплошная линия, 200 К — серая пунктирная линия, 300 К — серая штриховая линия, 500 К — серая штрихпунктирная линия, 1000 К — серая сплошная линия.

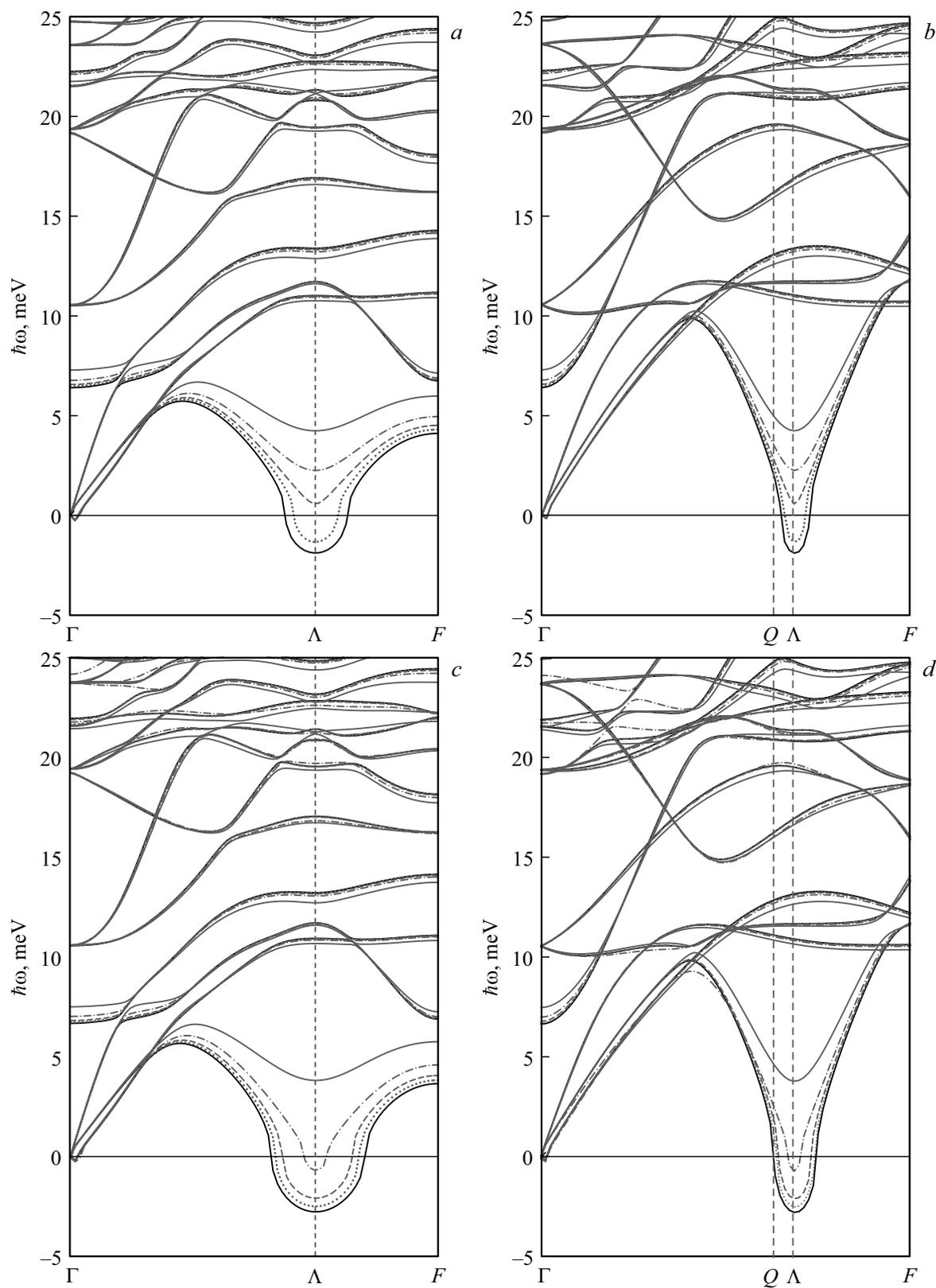


Рис. 4. Фононные спектры для кристаллов $TbFe_3(BO_3)_4$ (a, b), $DyFe_3(BO_3)_4$ (c, d) и $HoFe_3(BO_3)_4$ (e, f) при температурах: 0 К — черная сплошная линия, 200 К — серая пунктирная линия, 300 К — серая штриховая линия, 500 К — серая штрихпунктирная линия, 1000 К — серая сплошная линия. Мнимые моды показаны отрицательными значениями.

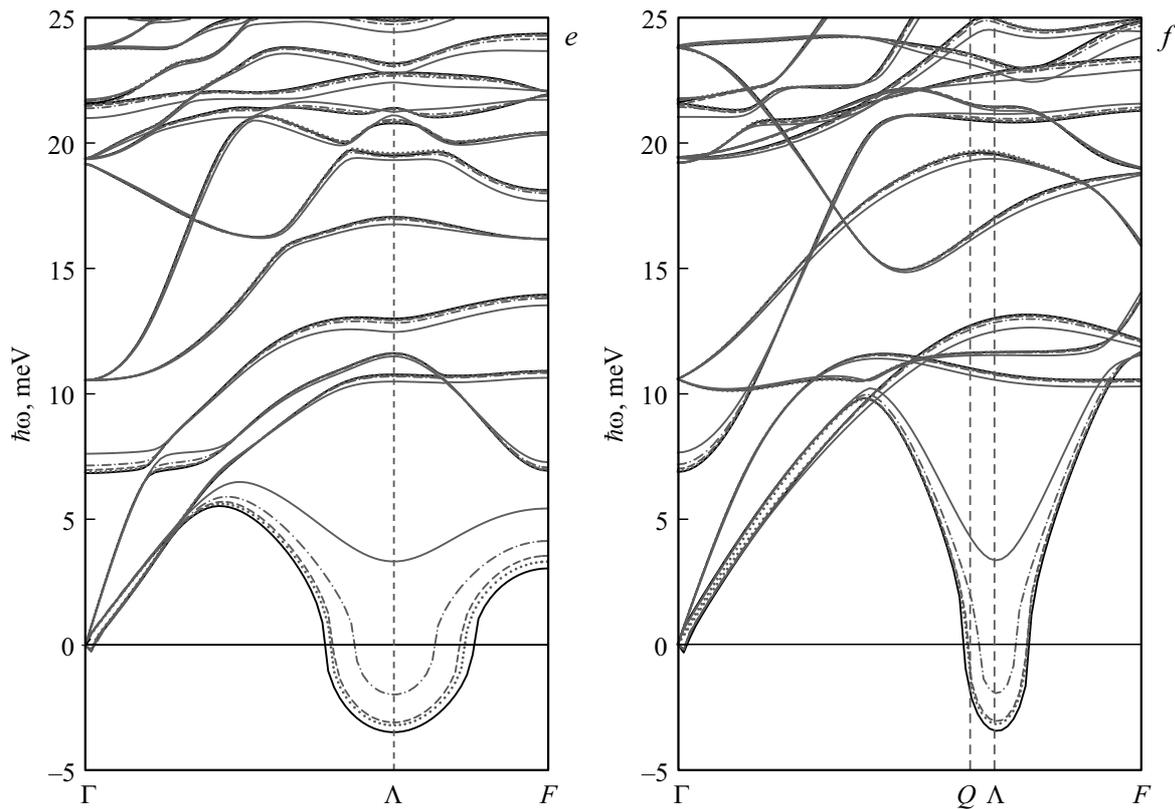


Рис. 4 (продолжение).

При увеличении температуры мнимая мода в точке Λ стабилизируется и принимает действительное значение в каждом кристалле. При этом, во всех трех кристаллах при температуре 1000 К частота нестабильной моды принимает близкие значения 3–4 meV, а при температуре 0 К абсолютная величина нестабильной моды от соединения к соединению меняется сильнее.

На рис. 5 для кристалла $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ приведены дисперсионные зависимости нестабильной акустической моды в направлении $\Gamma \rightarrow \Lambda$ вычисленные в данной работе при значениях температуры от 0 до 1000 К и полученные экспериментально из спектров неупругого рассеяния нейтронов при температурах 198, 250 и 350 К из работы [7]. Неплохое качественное согласие вычисленных и экспериментальных данных можно видеть.

Структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$ в кристаллах $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ происходит при температурах 192, 282 и 369 К соответственно. В рамках квазигармонического приближения в настоящей работе получено, что мягкая мода принимает действительные значения в $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре около 300 К, в $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ между 500 и 1000 К, в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ между 500 и 1000 К. Данный подход, конечно, не позволяет проводить количественное сравнение с экспериментальными температурами фазовых переходов в рассматриваемых кристаллах. Само поведение низко лежащей моды в точке Λ с ростом температуры в

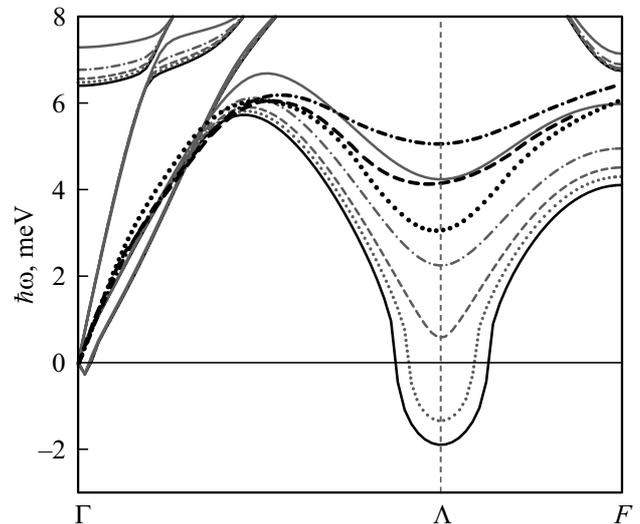


Рис. 5. Вычисленные дисперсионные зависимости акустической моды при температурах: 0 К — черная сплошная линия, 200 К — серая пунктирная линия, 300 К — серая штриховая линия, 500 К — серая штрихпунктирная линия, 1000 К — серая сплошная линия; и полученные экспериментально в работе [12] при температурах: 198 К — черная пунктирная линия, 250 К — черная штриховая линия, 350 К — черная штрихпунктирная линия. Мнимые моды показаны отрицательными значениями.

ферроборатах с различным типом редкоземельного иона качественно согласуется с экспериментальными данными о зависимости температуры структурного фазового перехода от типа редкоземельного иона.

Исходя из полученных результатов для кристаллов $PrFe_3(BO_3)_4$ и $NdFe_3(BO_3)_4$ можно сделать вывод о том, что наличие прогиба акустической ветки в точке Λ не говорит о структурной неустойчивости, по крайней мере, в рамках используемого подхода. Обобщая полученные данные о поведении низко лежащей моды в точке Λ с ростом температуры можно сказать, что во всех ферроборатах со структурой хангита при высоких температурах прогиб акустической ветки в точке Λ сохраняется.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-72-10122).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.A. Campá, C. Cascales, E. Gutiérrez-Puebla, M.A. Monge, I. Rasines, C. Ruíz-Valero. *Chem.Mater.* **9**, 237 (1997).
- [2] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi. *J. Solid State Chem.* **172**, 438 (2003).
- [3] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht, T.T.M. Palstra. *Acta Crystallogr. B* **61**, 481 (2005).
- [4] D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh. *Phys. Rev. B* **74**, 024403 (2006).
- [5] V.S. Kurnosov, V.V. Tsapenko, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *Low Temp. Phys.* **40**, 1087 (2014).
- [6] В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. *ЖЭТФ* **144**, 1174 (2013).
- [7] M.S. Pavlovskiy, K.A. Shaykhutdinov, L.S. Wu, G. Ehlers, V.L. Temerov, I.A. Gudim, A.S. Shinkorenko, A. Podlesnyak. *Phys. Rev. B* **97**, 054313 (2018).
- [8] М.С. Павловский, В.И. Зиненко, А.С. Шинкоренко. *Письма в ЖЭТФ* **108**, 103 (2018).
- [9] A. Togo, L. Chaput, I. Tanaka, G. Hug. *Phys. Rev. B* **81**, 174301 (2010).
- [10] G. Kresse, J. Furthmuller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [13] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [14] A. Togo, T. Tanaka. *Scr. Mater.* **108**, 1 (2015).

Редактор Т.Н. Василевская