

19,10,04

Теплоемкость скандобората $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$

© Е.В. Еремин^{1,2,3}, Н.Д. Андриюшин^{1,2}, И.А. Гудим¹, М.С. Павловский^{1,2}, В.Р. Титова^{1,2}

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

² Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

E-mail: eev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 11 августа 2021 г.

В окончательной редакции 11 августа 2021 г.

Принята к публикации 20 августа 2021 г.

Групповым методом из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута выращены монокристаллы тригонального неодимового скандобората $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Исследована молярная теплоемкость $C(T)$ в температурном диапазоне 2–300 К и магнитных полях до 9 Т. Экспериментальная кривая была аппроксимирована комбинированной моделью Дебая–Эйнштейна. С использованием расчетов из первых принципов определен решеточный вклад. При включении магнитного поля обнаружена аномалия Шоттки в низкотемпературной области $C(T)$.

Ключевые слова: рост кристаллов, магнитоэлектрики, теплоемкость, аномалия Шоттки.

DOI: 10.21883/FTT.2021.12.51688.188

1. Введение

Тригональные редкоземельные оксибораты $\text{ReM}_3(\text{BO}_3)_4$ (Re — редкоземельный ион, $M = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Ga}$) в последнее десятилетие активно исследуются благодаря множеству вариантов различных комбинаций элементов Re и M и соответственно, большому разнообразию физических свойств [1–8]. Оксибораты имеют ромбоэдрическую структуру типа природного минерала хантита, описываемую пространственной группой $R32$ или $R3_121$. Нецентросимметричная структура делает эти материалы перспективными кандидатами для оптических приложений, благодаря их хорошему люминесцентным и нелинейным оптическим свойствам. Для ферроборатов $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$ установлена их принадлежность к новому классу мультиферроиков, в которых сосуществуют магнитные, электрические и упругие параметры порядка.

Интерес к парамагнитным алюмоборатам усилился с обнаружением в $\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$ большого магнитоэлектрического эффекта [9], который оказался сравним по величине с наблюдаемыми эффектами в изоструктурных ферроборатах $\text{ReFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Позже был обнаружен еще больший магнитоэлектрический эффект в $\text{HoAl}_3(\text{BO}_3)_4$ [10], величина которого в разы превышает известные максимальные значения магнитоэлектрической поляризации в ферроборатах [3,5]. Увеличение магнитоэлектрического эффекта наблюдается и при замене в $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ионов Fe^{3+} на ионы Ga^{3+} [11].

Принимая во внимание, что при замене в $\text{ReM}_3(\text{BO}_3)_4$ магнитной подсистемы (Fe) на немагнитную (Al, Ga) магнитоэлектрический эффект достигает гигантских значе-

ний, возникает интерес исследовать и другие подклассы оксиборатов со структурой хантита с одной магнитной подсистемой, например, редкоземельные скандобораты $\text{ReSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Так, в скандоборате неодима уже были исследованы структурные [12] и магнитные и магнитоэлектрические свойства [13]. Однако мало известно о его термодинамических свойствах, которые и являются предметом настоящего исследования.

2. Подготовка образцов и методика измерений

Монокристаллы $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ выращивались из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута по технологии, подробно описанной в работе [14]. Теплоемкость измерялась с помощью установки PPMS QuantumDesign (центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН) в диапазоне температур от 2 до 300 К и магнитных полях до 9 Т. Относительная точность данных была выше 1% во всем диапазоне температур.

Первопринципные расчеты проводились с использованием метода присоединенных плоских волн (PAW) [15] в рамках теории функционала плотности (DFT), релативизированного в программном пакете VASP [16,17]. Использовался функционал обобщенного градиентного приближения (GGA) с PBE-параметризацией [18]. Энергия плоских волн была ограничена 600 eV. Сетка в k -пространстве для зоны Бриллюэна строилась по схеме Монхорста–Пака [19] и имела размерность $7 \times 7 \times 7$. Для расчета решеточной теплоемкости проводились расчеты динамики решетки. В ходе расчета

строилась суперячейка ($2 \times 2 \times 2$) и проводилось вычисление силовых постоянных методом малых смещений, реализованным в PHONOPY [20].

3. Результаты и обсуждение

Ранее было обнаружено, что при высокой температуре $NdSc_3(BO_3)_4$ имеет ромбоэдрическую структуру, описываемую пространственной группой R32, а при понижении температуры ($T_s = 504$ К) испытывает структурный переход $R32 \rightarrow P3_121$ [12]. Также было показано, что в магнитном отношении $NdSc_3(BO_3)_4$ является парамагнетиком, свойства которого целиком определяются магнитным поведением иона Nd^{3+} [13].

На рис. 1 показаны результаты измерения молярной теплоемкости $C(T)$ в диапазоне температур 2–300 К. Видно, что значения $C(T)$ растут с увеличением температуры без каких-либо аномалий, что указывает на отсутствие как магнитных, так и структурных переходов в исследуемом диапазоне.

Полученная кривая хорошо аппроксимируется комбинированной моделью Дебая–Эйнштейна:

$$C(T) = x \cdot 9nR \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{t^4 \exp(t)}{(\exp(t) - 1)^2} dt + (1 - x) \cdot 3nR \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{\exp(\theta_E/T)}{(\exp(\theta_E/T) - 1)^2}, \quad (1)$$

где θ_D — температура Дебая (полученное значение $\theta_D = 382.61$ К) и θ_E — температура Эйнштейна (полученное значение $\theta_E = 991.64$ К) (рис. 2). Параметры x

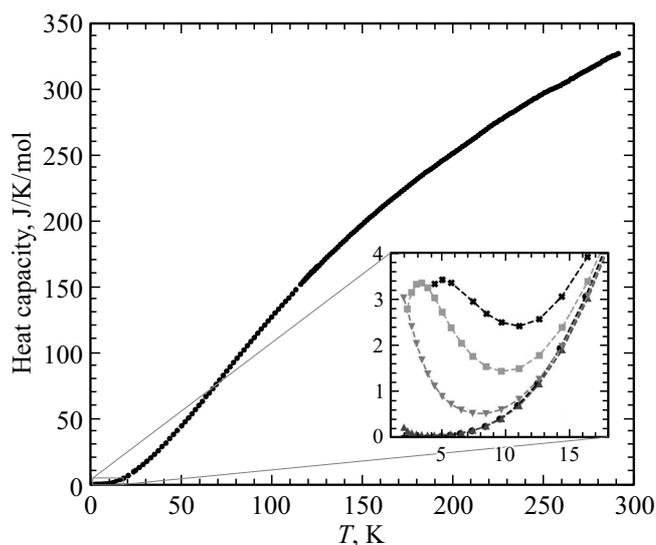


Рис. 1. Молярная теплоемкость $NdSc_3(BO_3)_4$ в области 2–300 К. На вставке теплоемкость в области низких температур: круги — без поля, треугольники, смотрящие вверх — поле 1 Т, треугольники, смотрящие вниз — поле 3 Т, квадраты — 6 Т, кресты — 9 Т.

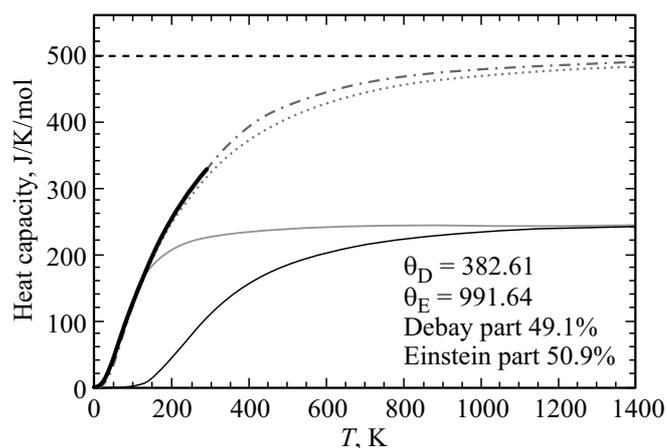


Рис. 2. Зависимость молярной теплоемкости от температуры. Крупные черные точки — экспериментально полученная теплоемкость $NdSc_3(BO_3)_4$, штрих-пунктирная кривая — аппроксимация экспериментальных данных в комбинированной модели Дебая и Эйнштейна. Серая и черная тонкие сплошные линии — части аппроксимации, относящиеся к моделям Дебая и Эйнштейна соответственно. Серые малые точки — теплоемкость $LaSc_3(BO_3)_4$, полученная из первопринципных расчетов. Черная пунктирная линия соответствует закону Дюлонга–Пти.

и $(1-x)$ определяют долю модели Дебая и Эйнштейна соответственно (после аппроксимации получено 49.1% Дебая и 50.9% Эйнштейна). Отметим, что молярная теплоемкость подгоночной зависимости не превышает классического предела Дюлонга–Пти $3Rn$, где R — универсальная газовая постоянная, а n — число атомов в формульной единице $NdSc_3(BO_3)_4$ ($n = 20$).

Для сравнения были проведены первопринципные расчеты решеточного вклада в теплоемкость, который вычислялся из следующего выражения:

$$C(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \sum_{qv} k_B (\hbar\omega(qv)/k_B T)^2 \times \frac{\exp(\hbar\omega(qv)/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega(qv)/k_B T) - 1)^2}, \quad (2)$$

где $\omega(qv)$ — частота фононной моды с волновым вектором q и номером ветви v .

Так как при фазовом переходе $R32 \rightarrow P3_121$ в кристаллах со структурой хантита происходит утроение элементарной ячейки, с точки зрения экономии расчетного времени предпочтительнее проводить расчеты динамики решетки в более симметричной фазе R32, содержащей 20 атомов в элементарной ячейке, чем в фазе $P3_121$, содержащей 60 атомов в элементарной ячейке. Главные структурные особенности при фазовом переходе $R32 \rightarrow P3_121$ сохраняются, и можно ожидать, что решеточный вклад в теплоемкость в этих двух фазах качественно будет одинаков. С другой стороны, наличие

мнимых мод в $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ в фазе R32 является помехой для точного расчета решеточной теплоемкости, см. формулу (2). Поэтому в качестве объекта был выбран диамагнитный аналог $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ с пространственной группой симметрии R32, в котором, как видно из расчета, не наблюдаются структурные неустойчивости и все фононные моды стабильны. На рис. 2 представлены результаты этого расчета. Видно хорошее согласие теории и эксперимента, что говорит о корректности выбранной модели.

При включении магнитного поля, направленного вдоль оси третьего порядка (*c*-ось), в низкотемпературной области наблюдается аномалия Шоттки, которая с увеличением магнитного поля смещается в область высоких температур (вставка на рис. 1). Эта аномалия возникает благодаря расщеплению основного дублета кramerсова иона Nd^{3+} в магнитном поле, и, как следствие, перераспределения населенностей уровней этого дублета.

Для двухуровневой системы теплоемкость, исходящая от аномалии Шоттки, имеет вид

$$C(T) = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\Delta} = k_B \frac{(\Delta/T)^2 \exp(\Delta/T)}{(1 + \exp(\Delta/T))^2}, \quad (3)$$

где Δ — энергия между двумя уровнями.

На рис. 3 приведен рассчитанный вклад редкоземельной подсистемы в теплоемкость в магнитных полях 1, 3, 6 и 9 Т. Из рисунка видно хорошее согласие теории и эксперимента.

На рис. 4 представлена зависимость подгоночного параметра Δ от величины магнитного поля. Эта зависимость имеет линейный вид, как и должно следовать из формулы (3).

Двухуровневую систему основного дублета иона неодама Nd^{3+} ($^4I_{9/2}$) можно описать спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$ и анизотропным

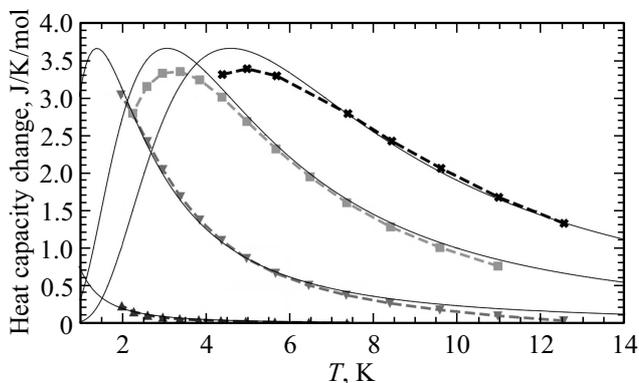


Рис. 3. Изменение низкотемпературной теплоемкости в $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ при включении внешнего поля: треугольники, смотрящие вверх — поле 1Т, треугольники, смотрящие вниз — поле 3Т, квадраты — 6Т, кресты — 9Т. Сплошные кривые получены путем аппроксимации экспериментальных данных.

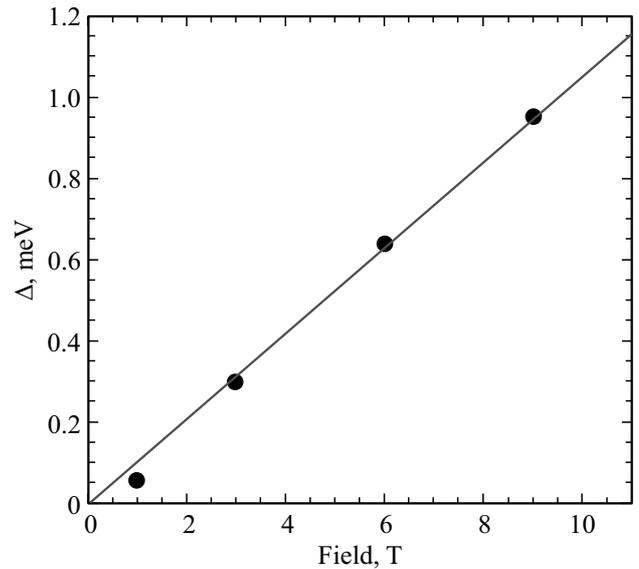


Рис. 4. Зависимость энергии между двумя уровнями от внешнего поля. Сплошная линия получена из аппроксимации линейной функцией.

g-тензором с аксиальной симметрией вида [21]:

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} S_z H_z \cdot \mu_B + g_{\perp} (S_x H_x + S_y H_y) \cdot \mu_B, \quad (4)$$

где g_{\parallel}, g_{\perp} — *g*-фактор иона Nd^{3+} в ориентации магнитного поля параллельно и перпендикулярно *c*-оси соответственно, S_x, S_y, S_z — проекции спинового механического момента на оси квантования, μ_B — магнетон Бора.

Энергия возбужденного уровня как раз и равна величине Δ . Из линейной зависимости $\Delta(T)$ рис. 4 в геометрии $H \parallel c$ легко определить, что $g_{\parallel} S_z = 1.82 \mu_B$, откуда можно получить, что $g_{\parallel} = 3.64$.

4. Заключение

Групповым методом из раствора-расплава на основе тримolibдата висмута был выращен скандоборат $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Впервые исследованы его калорические свойства в диапазоне температур 2–300 К и магнитных полях до 9 Т.

В исследуемом температурном диапазоне отсутствуют аномалии на зависимости $C(T)$, указывающие на магнитные или структурные переходы. Экспериментальная кривая была аппроксимирована комбинированной моделью Дебая–Эйнштейна, определены температуры Дебая $\theta_D = 991.64$ К и Эйнштейна $\theta_E = 382.61$ К.

Проведены первопринципные расчеты решеточного вклада $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Для этого в качестве объекта был выбран диамагнитный аналог — изоструктурное соединение $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Получено хорошее согласие теории и эксперимента.

При включении магнитного поля, направленного вдоль c -оси в низкотемпературной области, была обнаружена аномалия Шоттки, которая смещается в область высоких температур с увеличением магнитного поля. Двухуровневая система основного дублета иона неодима Nd^{3+} ($^4I_{9/2}$) была описана спиновым гамильтонианом с эффективным спином $S = 1/2$. В этой модели был определен g -фактор в геометрии $B \parallel c$ ($g_{\parallel} = 3.64$).

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта „Разработка раствор-расплавных технологий выращивания новых монокристаллов $NdSc_{3-x}Ga_x(BO_3)_4$ со структурой хантита и исследование взаимодействия их магнитной, электрической и упругой подсистем“ (№ 20-42-240009).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова. Письма в ЖЭТФ **81**, 6, 335 (2005).
- [2] E.A. Popova, D.V. Volkov, A.N. Vasiliev, A.A. Demidov, N.P. Kolmakova, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, Yu. Skourski, B. Buechner, C. Hess, R. Klingeler. Phys. Rev. B **75**, 22, 224413 (2007).
- [3] R.P. Chaudhury, F. Yen, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **80**, 10, 104424 (2009).
- [4] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, С.С. Кротов, К.И. Камилов, В.Ю. Иванов, А.А. Мухин, А.К. Звездин, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, В.Л. Темеров. ФНТ **36**, 6, 640 (2010).
- [5] В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.С. Крылов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. ЖЭТФ **144**, 6, 1174 (2013).
- [6] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. УФН **182**, 6, 593(2012).
- [7] А.Н. Васильев, Е.А. Попова. ФНТ **32**, 8/9, 968 (2006).
- [8] T. Usui, Y. Tanaka, H. Nakajima, M. Taguchi, A. Chainani, M. Oura, S. Shin, N. Katayama, H. Sawa, Y. Wakabayashi, T. Kimura. Nature Mater. **13**, 6, 611 (2014).
- [9] R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **81**, 22, 220402 (R) (2010).
- [10] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **83**, 18, 180417 (2011).
- [11] Н.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, И.А. Бегунов, А.А. Демидов, К.Н. Болдырев. Письма в ЖЭТФ **99**, 2, 72 (2014).
- [12] E.V. Eremin, M.S. Pavlovskiy, I.A. Gudim, V.L. Temerov, M.S. Molokeev, N.D. Andryushin, E.V. Bogdanov. J. Alloys Compd. **828**, 154355 (2020).
- [13] Е.В. Еремин, А.А. Дубровский, И.А. Гудим, В.Р. Титова, М.В. Меркулов. ФТТ **63**, 7, 911 (2021).
- [14] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbova. Crystallogr. Rep. **50**, 1, S97 (2005).
- [15] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 3, 1758 (1999).
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, 16, 11169 (1996).
- [17] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mater. Sci. **6**, 1, 15 (1996).
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 18, 3865 (1996).
- [19] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 12, 5188 (1976).
- [20] A. Togo, T. Tanaka. Scripta Mater. **108**, 1 (2015).
- [21] А. Абрагам, Б. Блيني. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Мир, М. (1972). Т. 1. 651 с.

Редактор Е.В. Толстякова