

07,13

Исследование влияния неконтролируемых примесей на структурный фазовый переход в $GdFe_3(BO_3)_4$ с помощью комбинационного рассеяния света

© И.А. Гудим, В.Р. Титова, Е.М. Мошкина, М.С. Павловский, А.С. Крылов, Е.В. Еремин

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

E-mail: eev@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 1 октября 2024 г.

В окончательной редакции 8 октября 2024 г.

Принята к публикации 9 октября 2024 г.

При получении монокристаллических образцов с помощью раствор-расплавного метода растворитель может оказывать влияние на состав выращиваемых кристаллов посредством вхождения неконтролируемых примесей, которые могут оказывать существенное влияние на свойства соединения. Для изучения влияния примесей на структурный фазовый переход в тригональном борате $GdFe_3(BO_3)_4$, была исследована температурная эволюция спектров комбинационного рассеяния света трех монокристаллических образцов данного соединения, выращенных из трех различных растворителей на основе $Bi_2Mo_3O_{12}$, K_2MoO_4 и Li_2WO_4 . Показано, что температура структурного перехода T_S Bi -замещенного $GdFe_3(BO_3)_4$ ($T_S = 145$ К) понизилась относительно беспримесного образца ($T_S = 166$ К). Вхождение примесей со стороны растворителя на основе K_2MoO_4 не влияют на температуру T_S , но оказывают влияние на характер фазового перехода. Анализ полученных результатов выполнен совместно с расчетом динамики решетки.

Ключевые слова: редкоземельные ферробораты, структурные фазовые переходы, комбинационное рассеяние света, раствор-расплавный метод.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59337.250

1. Введение

Свойства редкоземельных боратов со структурой хантита $RM_3(BO_3)_4$ ($M = Fe, Cr, Al, Ga, Sc; R = Y, La-Lu$) интенсивно изучаются в течение последних лет. Интерес к хантитам обусловлен широким спектром характеристик, включая магнитоэлектрический эффект, магнитное упорядочение, спиновую переориентацию и высокую оптическую активность [1–13].

Изначально для изоструктурных нелинейно-оптических кристаллов тригональных ферроборатов $RFe_3(BO_3)_4$, была разработана методика выращивания из растворов-расплавов на основе тримolibдата калия $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$ [14]. Позже, для выращивания монокристаллов $RAI_3(BO_3)_4$ и $RFe_3(BO_3)_4$ были предложены новые растворы-расплавы на основе тримolibдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3$ [15]. В этих растворах-расплавах Bi_2O_3 и MoO_3 связаны сильнее, чем K_2O_3 и MoO_3 . Поэтому предполагалось, что замещение редкоземельного элемента висмутом и молибденом в выращиваемом кристалле относительно невелико [16]. Однако, в работе [17] на ферроборате $GdFe_3(BO_3)_4$ методами химического анализа и структурными исследованиями было показано, что ионы Bi^{3+} замещают редкоземельный ион в количестве до 5% at., что, тем не менее, меньше, чем вхождение калия и молибдена [16]. Позже этот факт был подтвержден с помощью магнитных исследований [18,19]. В связи

с вышесказанным были предложены растворы-расплавы на основе вольфрамата лития Li_2WO_4 [18]. Предполагалось, что в последнем случае ионы из растворителя не входят в матрицу кристалла.

Высокотемпературная фаза кристаллов со структурой хантита характеризуется тригональной симметрией (пр. гр. $R32$). В зависимости от соотношения радиусов редкоземельных и металлических ионов в хантитах R_{RE}/R_{Me} может происходить структурный фазовый переход в фазу с пространственной симметрией $P3_121$ [4].

Наличие примесей в матрице кристалла меняет эффективный радиус иона, и, следовательно, соотношение R_{RE}/R_{Me} . В этом случае должна измениться и температура структурного перехода T_S , а возможно и сам характер перехода.

Данная работа посвящена исследованию влияния неконтролируемых примесей на параметры структурного перехода через изучение спектров комбинационного рассеяния света (КРС) в ферроборате $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенном из трех различных растворов-расплавов: на основе тримolibдата калия $K_2Mo_3O_{10}-B_2O_3$, тримolibдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}-B_2O_3$ и вольфрамата лития $Li_2WO_4-B_2O_3$. Ранее были исследованы магнитные свойства данных образцов [18,19]. Было показано, что ферроборат $GdFe_3(BO_3)_4 \{Li_2WO_4\}$ выращенный из вольфрамат-литиевого раствор-расплава не содержит неконтролируемых примесей, и, следовательно, является наиболее чистым соединением. Для

$\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\}$ ферробората подтверждено вхождение неконтролируемых примесей Bi^{3+} в небольших количествах, $\sim 6\%$ ат. Для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\{\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\}$ ситуация выглядит наиболее сложной. Высказано предположение о присутствии в качестве неконтролируемой примеси, как ионов Мо (причем валентности большей, чем $3+$), так и ионов калия K^+ [19]. При этом определить количественный и качественный состав примеси не представляется возможным в виду большой вариативности возможных комбинаций.

Спектры КРС ферробората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенного из $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}-\text{B}_2\text{O}_3$ раствора-расплава ранее были изучены [20]. Проанализировано изменение вида спектра по температуре, выделены основные особенности, связанные со структурным фазовым переходом ($T_S \approx 156$ К) и с низкотемпературным магнитным фазовым переходом ($T_N \approx 38$ К). При структурном фазовом переходе $R32 \rightarrow P3_121$ наблюдалось появление ряда новых линий. Скачкообразное изменение положение центров многих линий спектра КР, характерно для фазовых переходов первого рода. Одной из наиболее важных особенностей данного структурного фазового перехода в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, как и в других ферроборатах, характеризующихся данным изменением симметрии, является появление в низкочастотной части спектра КР ярко выраженной „мягкой“ моды, означающей принадлежность наблюдаемого перехода к фазовым переходам, близким к трикритической точке. Ввиду присутствия всех этих особенностей, авторы [20] характеризовали структурный фазовый переход при $T_S \approx 156$ К в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ как „слабый фазовый переход первого рода“.

2. Подготовка образцов и методика измерений

Кристаллы гадолиниевого ферробората $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены из трех раствор-расплавных систем: на основе тримолибдата калия $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}-\text{B}_2\text{O}_3$, подробно описанной в работе [14], на основе тримолибдата висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}-\text{B}_2\text{O}_3$ [15] и на основе вольфрамата лития $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{B}_2\text{O}_3$ [18].

Спектры комбинационного рассеяния света трех неориентированных монокристаллических образцов хантитов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\}$, $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\{\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\}$ и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\{\text{Li}_2\text{WO}_4\}$ были получены в температурном диапазоне 8.5–200 К, в спектральном диапазоне 12–640 cm^{-1} в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 (Horiba, France) с тройным монохроматором в режиме вычитания дисперсии. Спектральное разрешение составляло 2 cm^{-1} (это разрешение было достигнуто при использовании решеток с 1800 hat/mm и щелями 100 μm) при плотности точек 3 $\text{pixel}/\text{cm}^{-1}$. Спектр возбуждался излучением твердотельного одномодового лазера Spectra-Physics Excelsior-532-300-CDRH (USA) с длиной волны 532 nm и мощностью < 5 mW на образце.

Низкотемпературные эксперименты проводились с помощью гелиевого криостата замкнутого цикла ARS CS204-X1.SS, оснащенного температурным контроллером LakeShore 340. Температура контролировалась кремниевым диодом LakeShore DT-670SD1.4L. Исследовались неориентированные монокристаллические образцы. Спектры КРС двух образцов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\{\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}\}$ и $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\{\text{Li}_2\text{WO}_4\}$, как и ожидалось, являются смешанными, содержащими линии с разной поляризацией [20]. Спектр КР образца $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ $\{\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\}$ соответствует поляризации (zz), чем обусловлено его отличие от двух других образцов.

Теоретические расчеты были 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 [21,22]. Число плоских волн ограничивалось энергией 600 eV. Сетка Монкхорста-Пака (Monkhorst-Pack) [15] выбиралась равной $7 \times 7 \times 7$. В расчете был использован GGA + U метод в приближении Дударева [23] 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 [24].

3. Результаты и обсуждение

Спектры КРС трех монокристаллических образцов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученных из разных растворителей выше ($T = 200$ К) и ниже ($T = 8.5$ К) температурного диапазона структурного фазового перехода представлены на рис. 1 и 2. В высокотемпературной фазе, при $T = 200$ К, при детальном сравнении, положения центров линий полученных спектров трех образцов не отличаются друг от друга. При сравнении спектров КРС на разных температурах хорошо видно, что изменяется их вид (рис. 2), в результате структурного фазового перехода появляются новые линии, положение центров многих линий смещается. Данные изменения характерны для всех трех образцов. Однако, в низкотемпературной фазе, при $T = 8.5$ К, наблюдаются более значительные изменения не только относительно высокотемпературной фазы, но и среди образцов, полученных из разных растворителей. В результате структурного фазового перехода, в низкочастотной области спектров КР всех образцов появляется новая линия, частота которой существенно меняется при изменении температуры — „мягкая“ мода (вставка на рис. 2). Положение центра данной моды практически одинаково для образцов, полученных из $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$ ($\nu = 57.1$ cm^{-1} при $T = 8.5$ К) и Li_2WO_4 ($\nu = 58.7$ cm^{-1} при $T = 8.5$ К) растворов-расплавов, но значительно отличается для образца, полученного из $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ раствора-расплава ($\nu = 52.6$ cm^{-1} при $T = 8.5$ К).

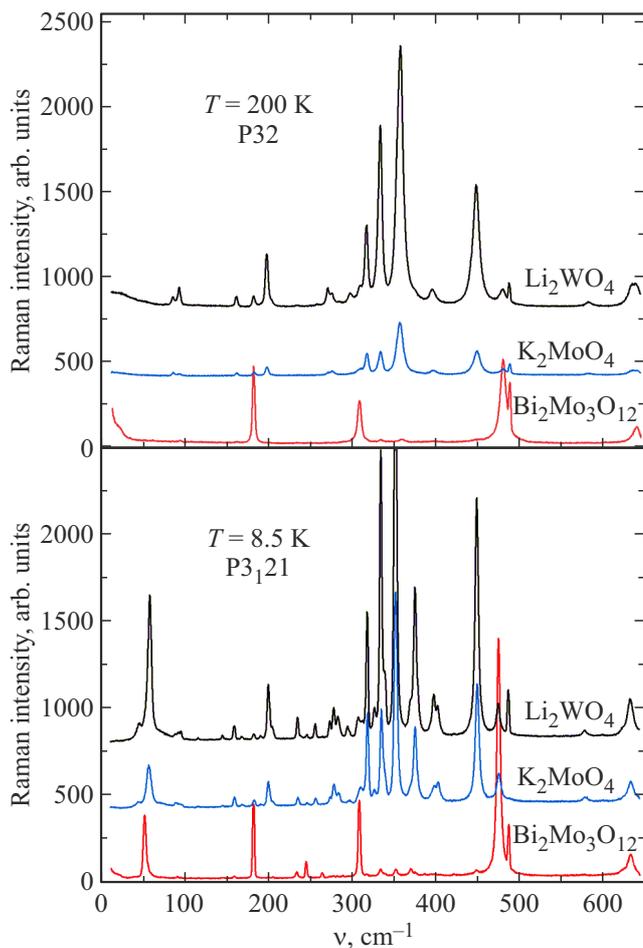


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученных из растворителей на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (красный), K_2MoO_4 (синий) и Li_2WO_4 (черный), измеренные при $T = 200 \text{ K}$ (вверху) и $T = 8.5 \text{ K}$ (внизу).

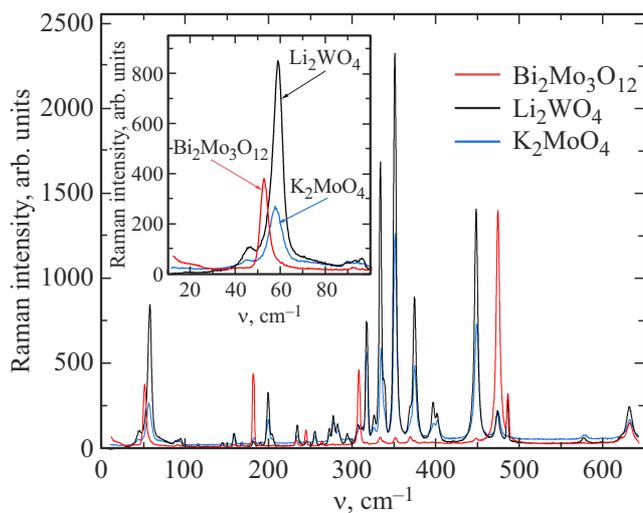


Рис. 2. Сравнение спектров КРС кристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученных из растворителей на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (красный), K_2MoO_4 (синий) и Li_2WO_4 (черный) в низкотемпературной фазе. На вставке представлено сравнение низкочастотной части спектров, включающей „мягкую“ моду.

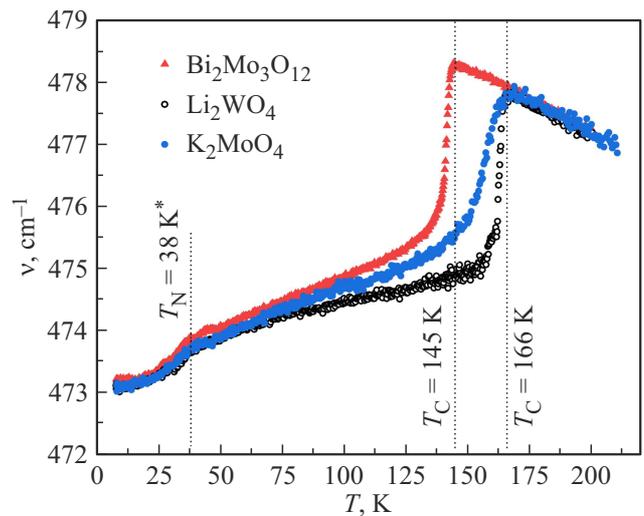


Рис. 3. Температурная зависимость положения центра линии спектрального диапазона $470\text{--}480 \text{ cm}^{-1}$ кристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученных из растворителей на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (красный), K_2MoO_4 (синий) и Li_2WO_4 (черный). Данные о величине $T_N = 38 \text{ K}$ получены из [20].

Для более детального изучения причин полученного несоответствия и изучения характера структурного фазового перехода была проанализирована температурная эволюция линий КР исследуемых образцов в температурном диапазоне $T = 8.5\text{--}200 \text{ K}$. На рис. 3 представлена температурная зависимость положения центра линии спектрального диапазона $470\text{--}480 \text{ cm}^{-1}$.

Похожие изменения наблюдаются в температурной зависимости для образца, полученного из растворителя на основе K_2MoO_4 — однако, наклон кривой значительно меньше, изменение положения центра линии происходит в более широком температурном диапазоне, размывая область перехода. В образце, полученном из растворителя на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ структурный фазовый переход реализуется лишь при $T_S = 145 \text{ K}$, что на $\Delta T = 21 \text{ K}$ ниже, чем в предположительно „чистом“ $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Наклон температурной кривой в переходной области соответствует образцу, полученному из Li_2WO_4 растворителя.

Таким образом, обнаружена существенная разница температур фазового перехода, обусловленная входением неконтролируемых примесей в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4\text{--Bi}^{3+}$ из растворителя на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$. Ранее [25], при исследовании данного структурного фазового перехода в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ уже отмечалось различие переходных температур образцов, полученных разным методом. В монокристаллическом образце, исследованном в работе [20], полученном также из раствора-расплава на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$, температура данного фазового перехода была равна $T_S \approx 155\text{--}156 \text{ K}$, что на 10 K выше аналогичного значения, полученного для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, выращенного из того же растворителя и исследуемого в этой

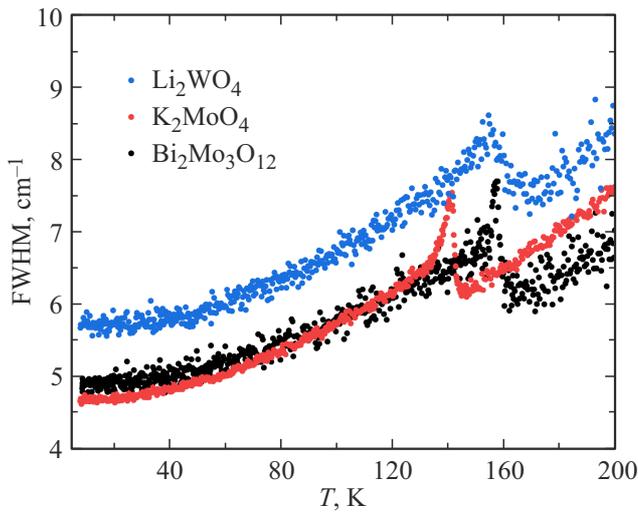


Рис. 4. Температурная зависимость ширины линии спектрального диапазона $470\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ кристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученных из растворителей на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (красный), K_2MoO_4 (синий) и Li_2WO_4 (черный). Данные о величине $T_N = 38\text{ K}$ получены из [20].

работе. Температура структурного фазового перехода поликристаллического образца, не содержащего примеси, по данным [26] была равна $T_S \approx 176\text{ K}$. Из представленных данных видно, что структурный фазовый переход в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ демонстрирует значительную чувствительность к примеси висмута.

Вхождение катионов калия и молибдена в кристалл $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ из растворителя на основе K_2MoO_4 меняют характер фазового перехода, расширяя переходную область, изменения положения центра линии становятся плавными и более характерными для фазового перехода второго рода, трансформация в решетке происходит в более широком температурном диапазоне. При детальном рассмотрении видно, что все три кривые вновь достигают одинакового значения лишь в области низкотемпературного магнитного перехода, реализующегося при $T_N = 38\text{ K}$ (рис. 3), согласно литературным данным [20].

На рис. 4 представлены температурные зависимости ширины линии спектрального диапазона $470\text{--}480\text{ cm}^{-1}$ исследуемых образцов. При температуре структурного фазового перехода все три зависимости демонстрируют резкий скачок, соответствующий уширению линии при фазовом переходе. Так как в КР ширина линии может указывать на степень разупорядочения связей, участвующих в данном колебании, то можно сказать, что такая зависимость демонстрирует увеличение доли „беспорядка“ при фазовом переходе [27].

При сравнении кривых между собой, можно заключить, что ширина данного пика зависимости кристалла, полученного из растворителя на основе K_2MoO_4 , больше, чем для остальных двух образцов. Величина ширины линии для этого кристалла также больше соответствующих значений для других образцов вплоть до $T = 8.5\text{ K}$,

что может указывать на большую долю „беспорядка“ в данном образце, вызванном вхождением примесей калия и молибдена.

Температурная зависимость положения центра „мягкой“ моды в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученного из растворителей на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и сравнение температурного хода данной моды всех трех образцов приведено на рис. 5. Как видно из рисунка, в области перехода появление и движение „мягкой“ моды является весьма резким: положение центра соответствующей линии меняется на $\Delta\nu \approx 23\text{ cm}^{-1}$ за $\Delta T = 2\text{ K}$. Далее, наблюдается более монотонное изменение частоты. При сравнении кривых для всех трех образцов, в низкотемпературной области наклон кривых подобен. При температурах $T < T_N$, на зависимостях положений центров линий КР (рис. 3, 5)

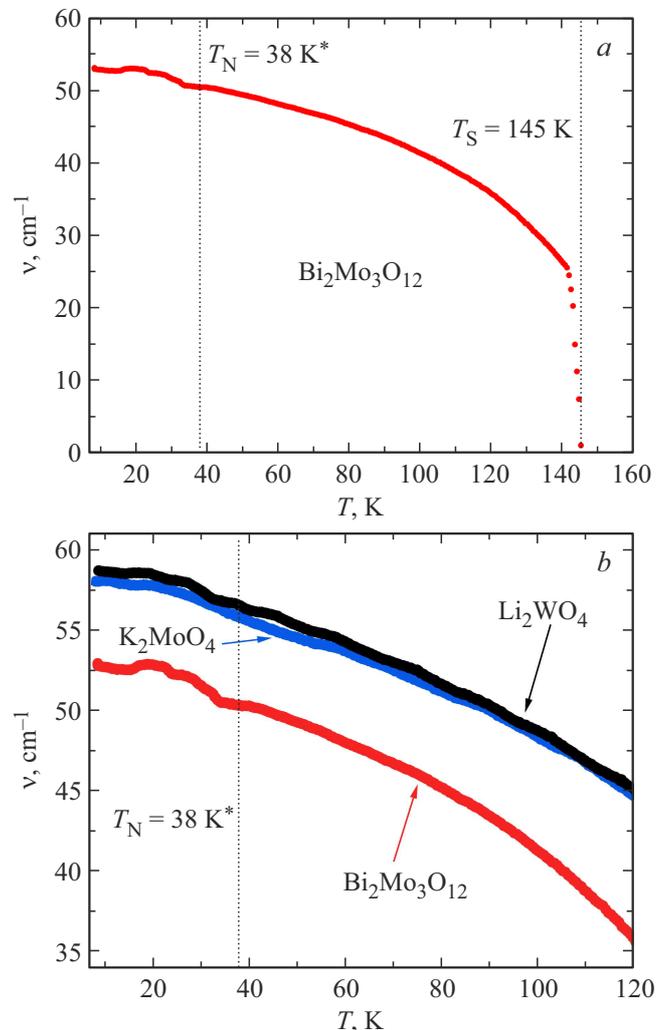


Рис. 5. Температурное поведение положения центра „мягкой“ моды в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученном из растворителей на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (a); сравнение температурного хода положений центров мягких мод кристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, полученных из растворителей на основе $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ (красный), K_2MoO_4 (синий) и Li_2WO_4 (черный) (b). Данные о величине $T_N = 38\text{ K}$ получены из [20].

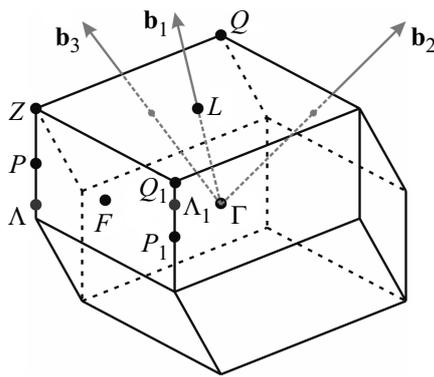


Рис. 6. Зона Бриллюэна с точками симметрии и векторами обратной решетки тригональной группы симметрии $R32$.

также наблюдаются особенности, связанные с магнитным фазовым переходом.

Для качественного объяснения наблюдаемых результатов были выполнены модельные расчеты динамики решетки и фононных спектров из первых принципов. Примитивная ячейка ферробората имеет форму ромбоэдра с углом между векторами решетки $\alpha > 90^\circ$. Для такого случая форма зоны Бриллюэна и ее граничные точки показаны на рис. 6. Ось симметрии третьего порядка проходит через точки Γ и Q , ось симметрии второго порядка проходит через точки Γ и F . Точки Λ и Λ_1 переводятся друг в друга осью симметрии второго порядка. Согласно результатам теоретико-группового анализа (см., например, программу ISOTROPY [24]) 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 $\mathbf{q}_{\Lambda_1} = -1/3(-2\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$).

Для соединений $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{BiFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были вычислены равновесные значения параметров решетки и координат атомов, которые в дальнейшем использовались для расчета динамики решетки. Значения параметров решетки гадолиниевого ферробората ($a = 9.6332 \text{ \AA}$, $c = 7.6449 \text{ \AA}$, гексагональная установка) хорошо согласуются с экспериментальными данными [17] ($a = 9.5203 \text{ \AA}$, $c = 7.5439 \text{ \AA}$), отличие составляет не более 1.5%. Для висмутового ферробората структурные данные в открытой базе данных отсутствуют, вычисленные параметры решетки составили $a = 9.6863 \text{ \AA}$, $c = 7.6787 \text{ \AA}$.

На основе расчета динамики кристаллической решетки были построены полные фононные спектры в фазе $R32$ для исследуемых кристаллов. Значительных отличий в фононных спектрах для исследуемых соединений обнаружено не было (за исключением окрестности точки Λ_1), ни в величинах частот фононных мод, ни в характере их дисперсии. Наибольшие различия частот колебаний этих кристаллов в высокочастотной области спектра не превышают 20 cm^{-1} , в остальной части

спектра различия не превышают 10 cm^{-1} . На рис. 7, *a* и *b* показаны фононные спектры кристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{BiFe}_3(\text{BO}_3)_4$ для направления $\Gamma \rightarrow \Lambda \rightarrow F$.

Главной особенностью полученных фононных спектров является наличие прогиба акустической ветви колебаний в окрестности точки Λ (и Λ_1) в соединении $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и его полное отсутствие в соединении $\text{BiFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

На рис. 7, *a* хорошо виден прогиб одной из поперечных акустических ветвей с минимумом в точке Λ , при этом частота моды в точке Λ принимает мнимое значение (возникает мягкая мода). 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 соединения $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и приводит к структуре с группой симметрии $P3_121$.

В вычисленных фононных спектрах для кристалла $\text{BiFe}_3(\text{BO}_3)_4$ было установлено полное отсутствие неустойчивых (мнимых) мод колебаний или аномального смягчения каких-либо мод по всей зоне Бриллюэна. Это говорит о полной стабильности фазы $R32$ данного соединения по отношению к любым видам структурной

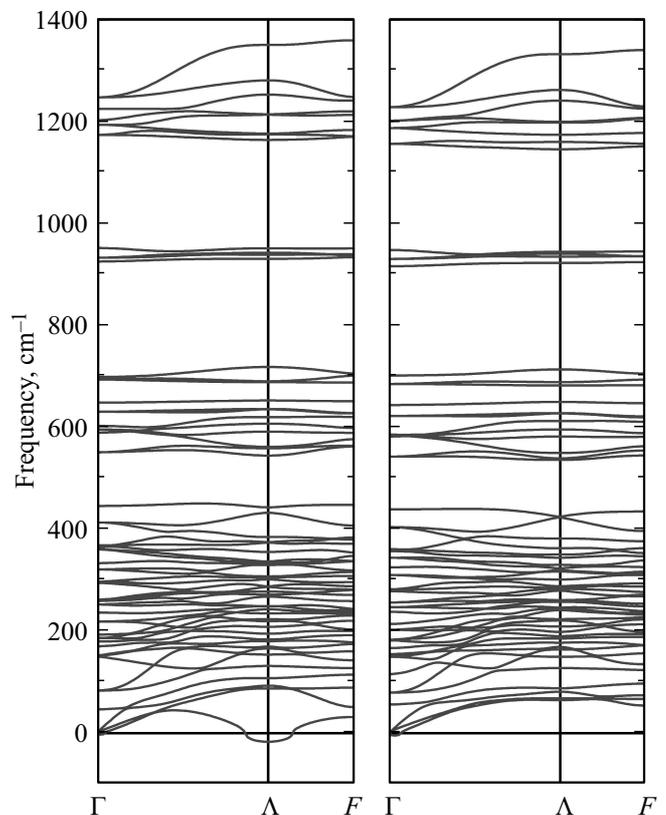


Рис. 7. Теоретически рассчитанные фононные спектры кристаллов $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (слева) и $\text{BiFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (справа) для направления $\Gamma \rightarrow \Lambda \rightarrow F$.

неустойчивости, т.е. в рамках используемого подхода, никаких фазовых переходов типа смещения в данном кристалле происходить не может.

Основываясь на полученных расчетных данных, можно сделать вывод о том, что замещение ионов гадолиния ионами висмута в $GdFe_3(BO_3)_4$ будет стабилизировать кристаллическую решетку соединения, что в свою очередь будет приводить к понижению температуры структурного фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$. По всей видимости, подобное явление может наблюдаться во всех редкоземельных оксиборатах со структурой хантита испытывающих фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$.

К сожалению, провести подобные расчеты для случая оксиборатов со структурой хантита, в составе которых находились бы ионы молибдена и калия, не представляется возможным из-за отсутствия информации о том, в какие позиции и в каком валентном состоянии данные ионы могут входить в структуру.

4. Заключение

В данной работе были исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС) ферробората $GdFe_3(BO_3)_4$, выращенного из трех различных растворов-расплавов: на основе тримолибдата калия $K_2Mo_3O_{10}-V_2O_3$, тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}-V_2O_3$ и вольфрамата лития $Li_2WO_4-V_2O_3$.

В исследуемых соединениях была обнаружена существенная разница температуры структурного фазового перехода $T_S R32 \rightarrow P3_121$ для Bi-замещенного $GdFe_3(BO_3)_4$, ($K_2Mo_3O_{10}-V_2O_3$ $K_2Mo_3O_{10}-V_2O_3$) относительно беспримесного образца ($T_S = 166$ К). Показано, что вхождение примесей ионов К и Мо со стороны растворителя на основе K_2MoO_4 не влияют на температуру T_S , но оказывают влияние на характер фазового перехода.

Для выяснения природы фазового перехода были выполнены расчеты из первых принципов в рамках теории функционала плотности для соединений $GdFe_3(BO_3)_4$ и $BiFe_3(BO_3)_4$. На основе расчета динамики кристаллической решетки были построены полные фононные спектры исследуемых кристаллов. Было показано, что главной особенностью полученных фононных спектров является наличие прогиба акустической ветви колебаний в окрестности точки Λ (и Λ_1) в соединении $GdFe_3(BO_3)_4$ и его полное отсутствие в соединении $BiFe_3(BO_3)_4$. Это означает, что замещение ионов гадолиния Gd^{3+} ионами висмута Bi^{3+} в $GdFe_3(BO_3)_4$ будет стабилизировать кристаллическую решетку соединения, а это свою очередь будет приводить к понижению температуры структурного фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Красноярского краевого научного фонда № 22-12-20019

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.Н. Попова. Письма в ЖЭТФ **81**, 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. Büchner, C. Hess, R. Klingeler. Phys. Rev. B **75**, 224413 (2007).
- [3] E.A. Popova, N.I. Leonyuk, M.N. Popova, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner. Phys. Rev. B **76**, 054446 (2007).
- [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**, 640 (2010).
- [5] J.E. Hamann-Borrero, S. Partzsch, S. Valencia, C. Mazzoli, J. Herrero-Martin, R. Feyerherm, E. Dudzik, C. Hess, A. Vasiliev, L. Bezmaternykh, B. Buchner, J. Geck. Phys. Rev. Lett. **109**, 267202 (2012).
- [6] А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. Письма в ЖЭТФ **97**, 611 (2013).
- [7] Н.В. Волков, И.А. Гудим, Е.В. Еремин, А.И. Бегунов, А.А. Демидов, К.Н. Болдырев. Письма в ЖЭТФ **99**, 72 (2014).
- [8] К.Н. Болдырев, М. Диаб, И.А. Гудим, М.Н. Попова. ЖЭТФ **164**, 563 (2023).
- [9] A.I. Popov, D.I. Plokhov, A.K. Zvezdin. Phys. Rev. B **87**, 024413 (2013).
- [10] R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **81**, 220402 (2010).
- [11] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, C.W. Chu. Phys. Rev. B **83**, 180417(R) (2011).
- [12] K.-C. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, V.L. Temerov, C.W. Chu. J. of Phys.: Conf. Ser. **400**, 032046 (2012).
- [13] Н.В. Волков, И.А. Гудим, А.А. Демидов, Е.В. Еремин. Письма в ЖЭТФ **101**, 347 (2015).
- [14] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk. Progress in Crystal Growth and Characterization. **31**, 179 (1995).
- [15] L.N. Bezmaternykh, V.L. Temerov, I.A. Gudim, N.A. Stolbovaya. Crystallography Reports **50**, S1, 97 (2005).
- [16] K.N. Boldyrev, M.N. Popova, M. Bettinelli, V.L. Temerov, I.A. Gudim, L.N. Bezmaternykh, P. Loiseau, G. Aka, N.I. Leonyuk. Optical Materials **34**, 11, 1885 (2012).
- [17] I.S. Lyubutin, A.G. Gavriluk, N.D. Andryushin, M.S. Pavlovskiy, V.I. Zinenko, M.V. Lyubutina, I.A. Troyan, E.S. Smirnova. Cryst. Growth Des. **19**, 12, 6935 (2019).
- [18] И.А. Гудим, Е.В. Еремин, Н.В. Михашенок, В.Р. Титова. ФТТ **65**, 2, 243 (2023).
- [19] Е.В. Еремин, И.А. Гудим, В.Р. Титова. ФТТ **65**, 11, 1925 (2023).
- [20] D. Fausti, A.A. Nugroho, Paul H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh. Phys. Rev. B **74**, 024403 (2006).
- [21] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).

- [22] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [23] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [24] A. Togo, T. Tanaka. *Scr. Mater.* **108**, 1 (2015).
- [25] K.V. Frolov, I.S. Lyubutin, E.S. Smirnova, O.A. Alekseeva, I.A. Verin, V.V. Artemov, S.A. Kharlamova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim. *J. Alloys and Comp.* **671**, 545 (20016).
- [26] Yukio Hinatsu, Yoshihiro Doi, Kentaro Ito, Makoto Wakeshima, Abdolali Alemi. *J. Solid State Chemistry* **172**, 438 (2003).
- [27] A.S. Krylov, E.M. Kolesnikova, L.I. Isaenko, S.N. Krylova, A.N. Vtyurin. *Cryst. Growth Des.* **14**, 3, 923–927 (2014).

Редактор К.В. Емцев