

04,05,10,09

## Расчет электронной структуры, динамики решетки, оптических и магнитных свойств тетрабората европия $\text{EuB}_4\text{O}_7$

© А.С. Шинкоренко, М.С. Павловский, В.И. Зиненко

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

E-mail: shas@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 23 марта 2016 г.)

В рамках метода функционала плотности проведены расчеты электронной зонной структуры, частот колебаний кристаллической решетки, оптических и магнитных свойств кристалла  $\text{EuB}_4\text{O}_7$  со структурой типа  $\alpha\text{-SrB}_4\text{O}_7$ . Обнаружено, что данное соединение является диэлектриком с шириной запрещенной зоны порядка 4 eV. Установлено, что основным состоянием для указанного кристалла является состояние с ферромагнитным упорядочением спинов  $\text{Eu}^{2+}$ . Вычислены константы обменного взаимодействия, в рамках приближения молекулярного поля проведена оценка температуры ферромагнитного упорядочения ( $T_c \approx 1$  K). Соединение  $\text{EuB}_4\text{O}_7$  является магнитным пьезоэлектриком и, следовательно, может проявлять пьезоэлектрические свойства. Вычисленная величина изменения поляризации при ферромагнитном упорядочении для данного кристалла составила  $3973 \mu\text{C}/\text{m}^2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-00373мол\_а) и программы СО РАН № П.2П.

Результаты работы получены с использованием вычислительных ресурсов МВК НИЦ „Курчатовский институт“ (<http://computing.kiae.ru/>).

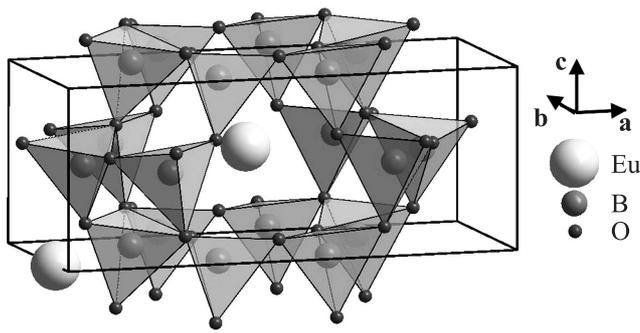
### 1. Введение

Соединения тетраборатов с общей химической формулой  $\text{AB}_4\text{O}_7$  (где А — двухвалентный элемент) являются перспективными материалами для применения в лазерной технике. Отличительными особенностями данных соединений являются широкое окно прозрачности в УФ- и оптической частях спектра, относительно высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов, стойкость к оптическому, химическому и физическому воздействиям. В зависимости от состава и условий роста в соединениях тетраборатов могут реализоваться различные структурные модификации, причем физические свойства этих модификаций могут значительно различаться. Особое внимание исследователей уделяется соединениям, изоморфным  $\alpha$ -модификации тетрабората стронция с полярной ромбической пространственной группой, в которых наблюдаются большие величины второй оптической гармоники, что наряду с широким окном оптической прозрачности делает такие материалы перспективными для приложений в нелинейной оптике [1,2]. Среди кристаллов, изоморфных  $\alpha$ -модификации тетрабората стронция,  $\text{EuB}_4\text{O}_7$  (ЕВО), по-видимому, является единственным известным соединением, содержащим магнитный ион, что делает его привлекательным с точки зрения изучения нелинейных оптических, магнитооптических и пьезоэлектрических свойств. Однако в литературе имеется крайне мало работ, посвященных исследованию этого соединения. В [3,4] приводятся данные о структуре  $\text{EuB}_4\text{O}_7$  и частотах колебаний решетки, активных в ИК-области, а также результаты измерения магнитной восприимчивости.

В настоящей работе приводятся результаты расчетов из первых принципов динамики кристаллической решетки, электронной зонной структуры, магнитных и оптических свойств кристалла ЕВО.

### 2. Метод расчета

Вычисления выполнялись с помощью пакета VASP („The Vienna Ab initio Simulation Package“) [5,6] с использованием метода присоединенных плоских волн (PAW) [7,8]. Функционал обменно-корреляционной энергии электронов учитывался с использованием обобщенного градиентного приближения (GGA-PBE) [9]. Конфигурация валентных электронов для ионов  $\text{Eu}-4f^7 5s^2 5p^6 6s^2$ , для ионов В  $-2s^2 2p^1$ , для ионов О  $-2s^2 2p^4$ . Число плоских волн ограничивалось энергией 600 eV, сеть Монкхорста–Пака [10] при оптимизации параметров элементарной ячейки была выбрана равной  $4 \times 9 \times 9$ , для вычисления электронной зонной структуры —  $9 \times 22 \times 23$ , при расчете магнитных свойств для увеличенной ячейки  $1 \times 2 \times 2$  сеть Монкхорста–Пака выбиралась равной  $4 \times 4 \times 5$ . Для учета сильных корреляций  $f$ -электронов ионов Eu использовался метод GGA+U в приближении Дударева [11]. Оптимизация параметров и координат атомов проводилась до тех пор, пока остаточные силы, действующие на ионы, не становились меньше  $1 \text{ meV}/\text{\AA}$ . Расчет проводился при нескольких значениях параметра U для иона Eu ( $U = 2-8 \text{ eV}$ ). Результаты расчета динамики решетки и магнитных свойств ЕВО оказались малочувствительными к величине U. Более чувствитель-



**Рис. 1.** Структура кристалла тетрабората европия с пространственной группой симметрии  $Pmn2_1$ .

ны к величине  $U$  оптические свойства, в частности коэффициент поглощения электромагнитных волн. При  $U = 4\text{ eV}$  имеется наилучшее согласие вычисленного и экспериментального коэффициентов абсорбции. В связи с этим представленные далее результаты расчетов соответствуют величине  $U = 4\text{ eV}$ .

### 3. Структура

Кристалл ЕВО обладает структурой с полярной пространственной группой симметрии  $Pmn2_1$  [4] и представляет собой трехмерный каркас, состоящий из соединенных вершинами бор-кислородных тетраэдров  $\text{BO}_4$ , в полостях которого располагаются ионы европия (рис. 1).

Элементарная ячейка содержит две молекулярные единицы. Вычисленные без учета спиновой поляризации равновесные параметры решетки и относительные координаты атомов представлены в табл. 1. Там же для сравнения приведены экспериментальные значения, полученные в работе [4]. Как видно из табл. 1, расчетные данные находятся в хорошем согласии с экспериментом.

### 4. Динамика решетки

Для полученной равновесной структуры ЕВО был проведен расчет динамики кристаллической решетки. Вычисленные частоты колебаний в центре зоны Бриллюэна представлены в табл. 2. Там же для сравнения приведены экспериментальные значения частот мод колебаний, активных в ИК-спектре, из работы [3].

Разложение колебательного представления по неприводимым представлениям в центре зоны Бриллюэна имеет вид  $\Gamma = 19A_1 + 17A_2 + 17B_1 + 19B_2$  (включая акустические моды  $A_1 + B_1 + B_2$ ). Среди оптических мод полярными являются моды  $A_1, B_1, B_2$ , они активны в рамановских спектрах и ИК-спектрах. неполярные  $A_2$ -моды являются только раман-активными. Набор экспериментальных значений ИК-активных частот колебаний в табл. 2 является неполным (частоты с величиной ниже  $400\text{ cm}^{-1}$  не наблюдались), и частоты не классифицированы по неприводимым представлениям (в ра-

боте [3] исследования осуществлялись на поликристаллических образцах), поэтому сравнивать их напрямую с вычисленными частотами не представляется возможным. Можно только отметить, что ИК-активные частоты колебаний с близкими к экспериментальным значениями среди вычисленных присутствуют. Исключением

**Таблица 1.** Параметры ячейки и относительные координаты атомов кристалла тетрабората европия (пространственная группа симметрии  $Pmn2_1$ ), полученные экспериментально в работе [4] и вычисленные в настоящей работе (в скобках)

Параметры ячейки, Å			Атом	Координаты атомов		
<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
10.731 (10.805)	4.435 (4.461)	4.240 (4.267)	Eu	0.0000 (0.0000)	0.2116 (0.2116)	0.0000 (0.0000)
			B1	0.1220 (0.1215)	0.6720 (0.6650)	0.4630 (0.4955)
			B2	0.2510 (0.2514)	0.1780 (0.1677)	0.484 (0.4712)
			O1	0.0000 (0.0000)	0.7680 (0.7601)	0.5810 (0.5805)
			O2	0.1410 (0.1418)	0.3580 (0.3476)	0.5460 (0.5414)
			O3	0.1350 (0.1350)	0.7270 (0.7199)	0.1340 (0.1388)

**Таблица 2.** Вычисленные в настоящей работе и полученные экспериментально в работе [3] частоты колебаний ( $\text{cm}^{-1}$ ) кристаллической решетки кристалла ЕВО

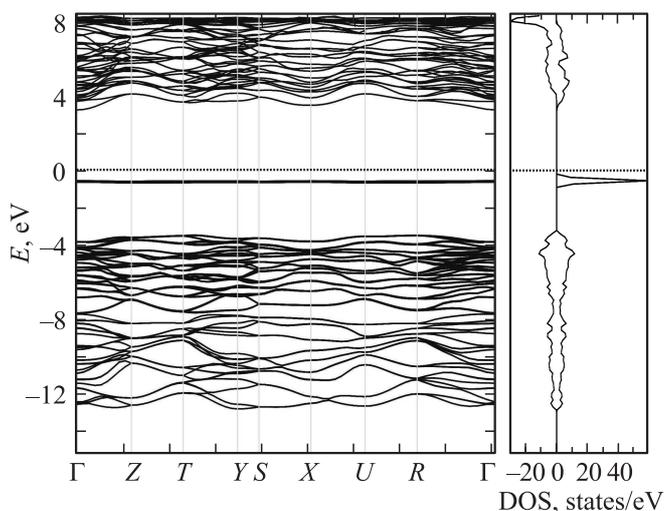
$A_1$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	Данные [3]
1123	1133	1181	1304	1450
1082	1073	1041	1046	1310
1020	1043	993	1036	1222
971	976	957	948	1192
874	914	915	937	1160
791	784	869	876	1100
732	740	781	793	1020
706	713	773	780	970
639	651	651	717	905
621	608	647	611	886
574	535	595	543	812
485	504	505	511	777
431	420	447	444	725
368	337	294	316	705
311	280	211	305	658
289	217	135	275	644
127	116		114	626
68			83	554
				532
				515
				470
				445
				418

является колебание с частотой  $1450 \text{ cm}^{-1}$ , наблюдаемое экспериментально и отсутствующее в данном расчете. Столь высокие частоты колебаний свойственны соединениям боратов, в структурах которых присутствуют боркислородные треугольники  $\text{BO}_3$  [12]. В изоструктурных кристаллах  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  и  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  при теоретических расчетах и экспериментальных исследованиях рамановских и ИК-спектров [13,14] колебаний с такими высокими частотами обнаружено не было.

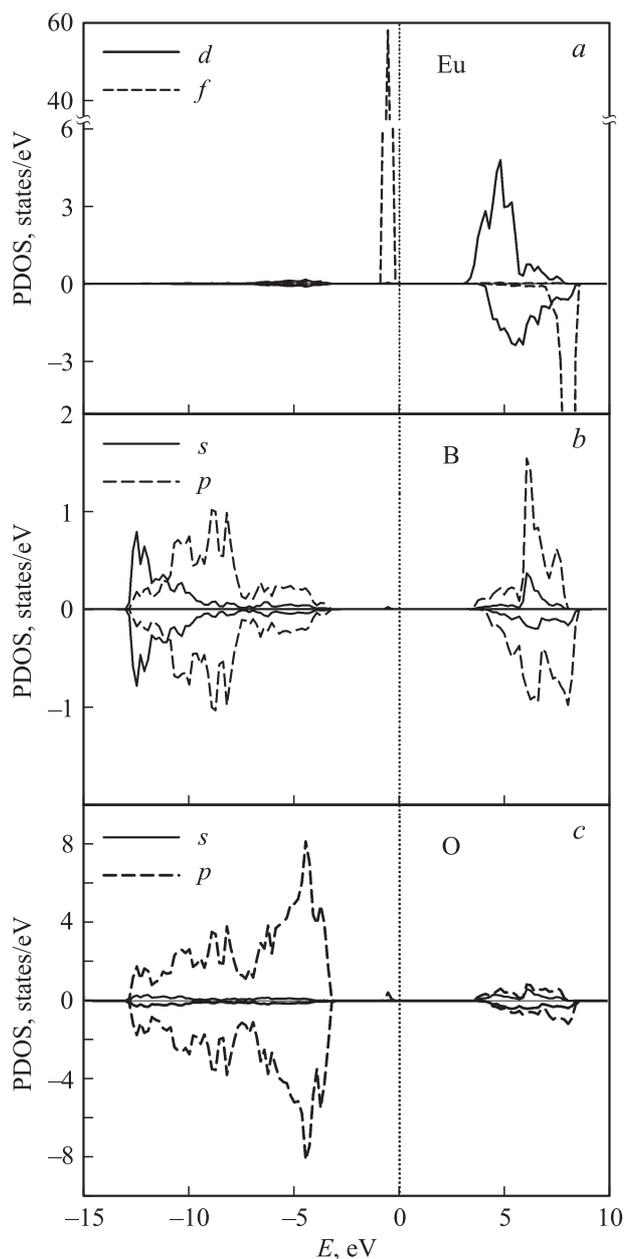
## 5. Зонная структура

Для исследуемого соединения был проведен расчет зонной структуры как с учетом, так и без учета спиновой поляризации. На рис. 2 показаны результаты расчета дисперсионных зависимостей энергий электронных состояний с учетом спиновой поляризации для всех симметричных направлений зоны Бриллюэна пространственной группы симметрии  $Pmn2_1$ . Там же справа показана плотность электронных состояний. Из рис. 2 можно видеть, что ширина запрещенной зоны тетрабората европия составляет величину порядка 4 eV. Полученное значение ширины запрещенной зоны согласуется с экспериментально наблюдаемым явлением люминесценции в тетраборате европия [4], которое связано с переходом электронов  $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$  и характеризуется испускаемым светом с длиной волны  $\lambda = 370 \text{ nm}$  (что соответствует энергии  $E = 3.35 \text{ eV}$ ).

Парциальные плотности электронных состояний представлены на рис. 3. Ввиду малых значений плотность состояний для  $s$ - и  $p$ -электронов иона Eu не приводится. Видно, что узкие пики в плотности состояний вблизи уровня Ферми для конфигурации „спин вверх“ в валентной зоне и на верхней границе зоны проводимости в конфигурации „спин вниз“ соответствуют  $f$ -электронам европия.



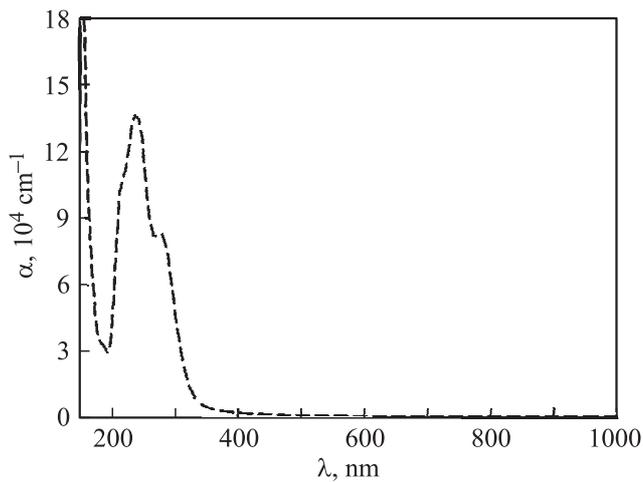
**Рис. 2.** Электронная зонная структура и плотность состояний (DOS) тетрабората европия при расчете с учетом спиновой поляризации.



**Рис. 3.** Парциальные плотности электронных состояний (PDOS) ионов Eu (a), B (b) и O (c).

Как видно из рис. 2 и 3, узкая полоса состояний  $f$ -электронов европия в валентной зоне отделена от состояний остальных валентных электронов большой энергетической щелью порядка 3.5 eV. Подобные особенности зонной структуры ранее наблюдались в других работах при расчете зонной структуры соединений, содержащих  $\text{Eu}^{2+}$  [15,16].

При расчете без учета спиновой поляризации пик  $f$ -электронов на плотности электронных состояний смещается ко дну зоны проводимости, и запрещенная зона становится порядка 1 eV, причем энергетическая щель между состояниями  $f$ -электронов и состояниями остальных электронов в валентной зоне увеличивается до 6 eV.



**Рис. 4.** Вычисленная зависимость среднего коэффициента поглощения от длины волны.

### 6. Оптические свойства

Для тетрабората европия была вычислена зависимость диэлектрической функции от частоты [17]. Зависимость коэффициента поглощения  $\alpha$  от частоты вычислялись по формуле

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c} \sqrt{\frac{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon'(\omega)}{2}}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon(\omega)$  — комплексная диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon'(\omega)$  — действительная часть диэлектрической проницаемости. Зависимость коэффициента поглощения от длины волны представлена на рис. 4. Как видно из этого рисунка, коэффициент поглощения имеет два максимума при длинах волн 240 и 280 нм. Экспериментальных данных по исследованию оптических свойств ЕВО в литературе найдено не было. Однако следует отметить, что при экспериментальном исследовании поглощения изоструктурного кристалла  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ , допированного 5%  $\text{Eu}^{2+}$  [18], наблюдаются пики поглощения света при длинах волн приблизительно 248 и 300 нм. По экспериментальным данным для пропускания света в недопированном кристалле  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  [19] в диапазоне длин волн от 130 до 300 нм таких пиков поглощения обнаружено не было, и можно сделать вывод о том, что в случае допированного  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  появление пиков поглощения обусловлено наличием ионов европия. Как уже отмечалось, вычисляемые оптические свойства оказываются чувствительными к величине параметра  $U$ . Например, для значений  $U = 2 \text{ eV}$  максимумы пиков поглощения смещаются в область длинных волн (290 и 356 нм). При значении  $U = 6 \text{ eV}$  максимумы пиков смещаются в область коротких волн (200 и 232 нм).

### 7. Магнитные свойства

Ион двухвалентного европия является магнитным со спином  $s = 7/2$ . С целью определения основного

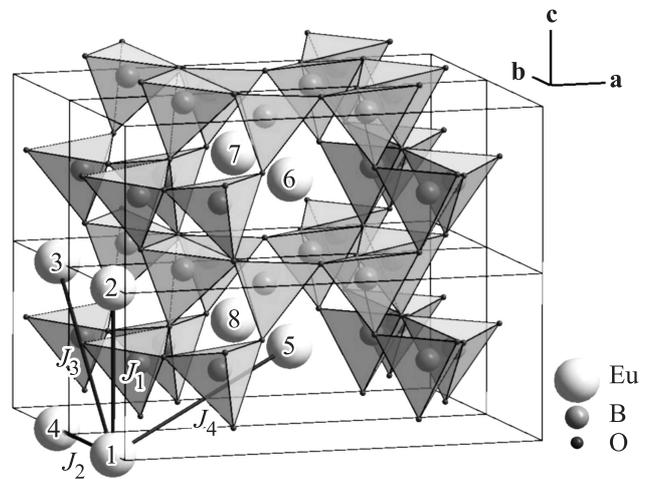
магнитного состояния и параметров обменного взаимодействия в тетраборате европия был проведен расчет полных энергий кристалла с учетом спиновой поляризации для различных магнитных упорядоченных структур. Оценка обменных констант взаимодействия была проведена в рамках классической модели Гейзенберга

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j, \quad (2)$$

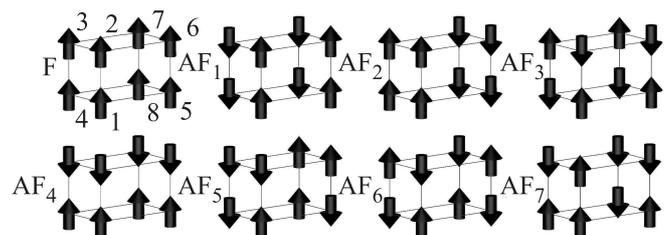
где  $J_{ij}$  — константы обменного взаимодействия между узлами  $i$  и  $j$ ,  $\hat{S}_i$  и  $\hat{S}_j$  — операторы спина на узлах  $i$  и  $j$  соответственно.

Для определения основного магнитного состояния и величин обменных взаимодействий использовалась увеличенная в 4 раза ячейка с удвоением параметров  $b$  и  $c$ , содержащая восемь ионов европия. Система магнитных ионов  $\text{Eu}^{2+}$  разбивалась на восемь подрешеток, и учитывались взаимодействия в пределах четырех координационных сфер, как это показано на рис. 5.

На рис. 6 схематически представлены рассматриваемые в настоящей работе магнитные структуры в описанной выше учетверенной ячейке. Для каждой такой магнитной структуры были вычислены значения полной энергии кристалла. В табл. 3 приведены выражения для



**Рис. 5.** Увеличенная ячейка тетрабората европия  $1 \times 2 \times 2$  с обозначением магнитных ионов и обменных констант.



**Рис. 6.** Схематическое изображение рассматриваемых магнитных конфигураций ЕВО.

**Таблица 3.** Выражения для энергий магнитных конфигураций через обменные константы и величины  $\Delta E_i$

Магнитная структура (см. рис. 6)	$\Delta E_i, \text{meV}$	Выражения для энергий на основе гамильтониана (2)
F	0	$8J_1 + 8J_2 + 16J_3 + 32J_4$
AF <sub>1</sub>	1.80	$8J_1 - 8J_2 - 16J_3$
AF <sub>2</sub>	0.51	$8J_1 + 8J_2 + 16J_3 - 32J_4$
AF <sub>3</sub>	0.94	$-8J_1 - 8J_2 + 16J_3$
AF <sub>4</sub>	1.34	$-8J_1 + 8J_2 - 16J_3$
AF <sub>5</sub>	1.26	$-4J_4$
AF <sub>6</sub>	0.97	$-8J_1 - 8J_2 + 16J_3$
AF <sub>7</sub>	1.13	$-4J_4$

энергий магнитных конфигураций через обменные константы гамильтониана (2) и значения  $\Delta E_i = E_{AF_i} - E_F$ , где  $E_F$  — полная энергия кристалла при ферромагнитном упорядочении,  $E_{AF_i}$  — полная энергия кристалла при конкретном антиферромагнитном упорядочении  $i$ -го типа. Видно, что наиболее энергетически выгодным в тетраборате европия является ферромагнитное упорядочение.

Вычисленные значения обменных констант составили  $J_1 = -1.4 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ,  $J_2 = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ,  $J_3 = 5.3 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ ,  $J_4 = 0.7 \cdot 10^{-5} \text{ eV}$ .

Температура фазового перехода в ферромагнитное состояние оценивалась в приближении молекулярного поля, в котором выражения для средних спинов подрешеток  $\langle S_i \rangle$  имеют вид

$$\langle S_1 \rangle = B_{S_1} (2J_1 S_4 + 2J_2 S_2 + 4J_3 S_3 + 2J_4 (S_5 + S_6 + S_7 + S_8)), \quad (3)$$

$$\langle S_5 \rangle = B_{S_5} (2J_2 S_8 + 2J_2 S_6 + 4J_3 S_7 + 2J_4 (S_1 + S_2 + S_3 + S_4)), \quad (4)$$

где  $B_{S_i}$  — функция Бриллюэна. Выражения для  $\langle S_2 \rangle$ ,  $\langle S_3 \rangle$ ,  $\langle S_4 \rangle$  получаются из выражения для  $\langle S_2 \rangle$  путем замены индексов ( $1 \rightarrow 2$ ,  $4 \rightarrow 3$ ,  $2 \rightarrow 1$ ,  $3 \rightarrow 4$ ), ( $1 \rightarrow 3$ ,

$4 \rightarrow 2$ ,  $2 \rightarrow 4$ ,  $3 \rightarrow 1$ ), ( $1 \rightarrow 4$ ,  $4 \rightarrow 1$ ,  $2 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 2$ ) соответственно. Для  $\langle S_6 \rangle$ ,  $\langle S_7 \rangle$ ,  $\langle S_8 \rangle$  должна производиться замена индексов в выражении для  $\langle S_5 \rangle$ : ( $5 \rightarrow 6$ ,  $8 \rightarrow 7$ ,  $6 \rightarrow 5$ ,  $7 \rightarrow 8$ ), ( $5 \rightarrow 7$ ,  $8 \rightarrow 6$ ,  $6 \rightarrow 8$ ,  $7 \rightarrow 5$ ), ( $5 \rightarrow 8$ ,  $8 \rightarrow 5$ ,  $6 \rightarrow 7$ ,  $7 \rightarrow 6$ ) соответственно.

Для оценки температуры фазового перехода функции Бриллюэна в описанной выше системе уравнений для средних намагниченностей подрешеток раскладывались в ряд, и составлялось детерминантное уравнение. Наибольшее по величине решение этого уравнения, которое и было выбрано за температуру фазового перехода в ферромагнитное состояние, составило  $T_c \approx 1 \text{ K}$ . Столь низкая температура перехода обусловлена как малыми значениями обменных констант, полученных в данном расчете, так и наличием конкуренции между ними.

В работе [3] проводились измерения обратной магнитной восприимчивости тетрабората европия в интервале температур от 2 до 24 К. Магнитного упорядочения в этом диапазоне температур авторами обнаружено не было, в результате чего был сделан вывод о том, что данное соединение является парамагнетиком, при этом температурная зависимость обратной восприимчивости в указанной работе не приводится. В [3] приводится экспериментальное измеренное значение магнитного момента для иона европия  $\mu_{\text{Eu}}^{\text{exp}} = 8.02 \mu_B$ , что хорошо согласуется с вычисленным здесь ( $\mu_{\text{Eu}}^{\text{calc}} = 6.94 \mu_B$ ).

Как отмечалось выше, кристалл тетрабората европия является пьезоэлектриком и обладает структурой с полярной группой симметрии  $R\bar{3}m2_1$  с направлением электрической поляризации вдоль оси  $z$ . Поскольку ЕВО содержит магнитный ион  $\text{Eu}^{2+}$ , можно ожидать в данном соединении магнитоэлектрический эффект. Исследование магнитоэлектрических свойств в магнитных пьезоэлектриках представляет интерес, так как в этих соединениях можно ожидать достаточно больших величин магнитоэлектрического эффекта (см., например, [20]). Для оценки величины изменения поляризации в кристалле тетрабората европия при возникновении магнитного порядка использовались набор равновесных координат, полученный при релаксации структуры без учета спиновой поляризации, и набор равновесных координат, полученный при релаксации структуры с учетом ферромагнитного упорядочения (параметры элементарной

**Таблица 4.** Изменение относительных координат ионов при ферромагнитном упорядочении, номинальные заряды ионов (выражение в зарядах электрона  $e$ ) и изменение поляризации

Атом	Позиция Уайкова	Заряд, $e$	Изменение относительных координат атомов			Изменение поляризации, $\mu\text{C}/\text{m}^2$		
			$\Delta x/a$	$\Delta y/b$	$\Delta z/c$	$\Delta P_x$	$\Delta P_y$	$\Delta P_z$
Eu	$2a$	+2	0.00000	0.00993	0.00380	0	0	3973
B1	$4b$	+3	-0.00024	0.00064	-0.00079			
B2	$4b$	+3	-0.00016	0.00016	-0.00013			
O1	$2a$	-2	0.00000	-0.00100	0.00245			
O2	$4b$	-2	0.00006	-0.00049	-0.00051			
O3	$4b$	-2	-0.00040	0.00065	-0.00113			
O4	$4b$	-2	0.00050	0.00079	-0.00057			

ячейки в обоих расчетах соответствовали равновесным параметрам ячейки расчета с учетом спиновой поляризации). Полученные величины смещений ионов приведены в табл. 4. Изменение поляризации, возникающее в результате магнитоэлектрического эффекта, вычислялось по формуле

$$\Delta P_i = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N Z_j^i u_j^i, \quad (5)$$

где индекс  $i = x, y, z$ ;  $V$  — объем ячейки;  $N$  — число атомов в ячейке;  $Z_j^i$  — номинальный заряд иона с номером  $j$ ;  $u_j^i$  — смещение иона с номером  $i$ . При ферромагнитном упорядочении параллельно оси  $z$  кристалла симметрия структуры ЕВО не изменяется, полярной осью является ось  $z$ . Действительно, ненулевым оказалось изменение поляризации только вдоль оси  $z$ , именно в этом направлении происходят полярные смещения ионов. Полученное значение  $\Delta P_z = 3973 \mu\text{C}/\text{m}^2$  является довольно большой величиной магнитоэлектрического эффекта. Для сравнения можно указать на результаты работы в которой [20], проведены экспериментальное и теоретическое исследования магнитоэлектрического эффекта в пирозлектрике  $\text{Ni}_3\text{TeO}_6$ . Установленную в [20] величину индуцированной магнитным полем поляризации  $\Delta P \approx 3000 \mu\text{C}/\text{m}^2$  авторы называют самой большой среди полученных для магнитных пирозлектриков.

## 8. Заключение

Перечислим основные результаты работы.

Были вычислены частоты колебаний кристаллической решетки ЕВО в центре зоны Бриллюэна. Полученные значения частот хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Был проведен расчет электронной зонной структуры, построены дисперсионные кривые и плотность электронных состояний. Полученная ширина запрещенной зоны составила приблизительно 4 eV. Рассчитана зависимость коэффициента поглощения от длины волны, из которой видно наличие двух максимумов при длинах волн 240 и 280 nm. Эти данные согласуются с результатами эксперимента по исследованию поглощения изоструктурного кристалла  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ , допированного 5%  $\text{Eu}^{+2}$ , в котором наблюдаются пики поглощения света при длинах волн приблизительно 240 и 300 nm. При этом по экспериментальным данным для пропускания света в недопированном кристалле  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  в диапазоне длин волн от 130 до 300 nm таких пиков поглощения обнаружено не было, и можно сделать вывод о том, что в случае допированного  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  появление пиков поглощения обусловлено наличием ионов европия. Расчет магнитных свойств кристалла ЕВО показал, что основным состоянием является состояние с ферромагнитным упорядочением спинов  $\text{Eu}^{2+}$ . Вычисленные значения обменных констант составили  $J_1 = -1.4 \cdot 10^{-5}$  eV,  $J_2 = 3.9 \cdot 10^{-5}$  eV,  $J_3 = 5.3 \cdot 10^{-5}$  eV,  $J_4 = 0.7 \cdot 10^{-5}$  eV.

В рамках приближения молекулярного поля была проведена оценка температуры фазового перехода в ферромагнитное состояние, которая составила  $T_c \approx 1$  К. Столь низкая температура перехода обусловлена как малыми значениями полученных в данном расчете обменных констант, так и наличием конкуренции между ними. Исследуемый кристалл тетрабората европия является магнитным пирозлектриком и, следовательно, может проявлять магнитоэлектрические свойства. Оценка изменения электрической поляризации при ферромагнитном упорядочении дала величину  $\Delta P_z = 3973 \mu\text{C}/\text{m}^2$ .

## Список литературы

- [1] Yu.S. Oseledchik, A.L. Prosvirnin, A.I. Pisarevskiy, V.V. Starshenko, V.V. Osadchuk, S.P. Belokrys, N.V. Svitanko, A.S. Korol, S.A. Krikunov, A.F. Selevich. *Opt. Mater.* **4**, 669 (1995).
- [2] A.I. Zaitsev, A.S. Aleksandrovskii, A.V. Zamkov, A.M. Sysoev. *Inorg. Mater.* **42**, 1360 (2006).
- [3] K. Machida, H. Hata, K. Okuno, G. Adachi. *J. Shiokawa. J. Inorg. Nucl. Chem.* **41**, 1425 (1979).
- [4] K. Machida, G. Adachi, J. Shiokawa. *Acta Cryst. B* **36**, 2008 (1980).
- [5] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
- [6] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [7] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [8] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [9] J.P. Perdew. In: *Electronic Structures of Solids'91 / Eds P. Ziesche, H. Eschrig. Akademie Verlag, Berlin (1991). P. 11.*
- [10] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [11] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
- [12] X. Hu, J. Wang, B. Teng, C.-K. Loong, M. Grimsditch. *J. Appl. Phys.* **97**, 033501 (2005).
- [13] В.И. Зиненко, М.С. Павловский, А.И. Зайцев, А.С. Крылов, А.С. Шинкоренко. *ЖЭТФ* **142**, 511 (2012).
- [14] Y. Wang, M. Feng, H. Wang, P. Fu, J. Wang, X. Cao, G. Lan. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 436207 (2007).
- [15] J.M. An, K.D. Belashchenko. *Phys. Rev. B* **88**, 054421 (2013).
- [16] D.B. Ghosh, M. De, S.K. De. *Phys. Rev. B* **70**, 115211 (2004).
- [17] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B* **73**, 045112 (2006).
- [18] Z. Jiao, S. Li, Q. Yan, X. Wang, D. Shen. *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 252 (2011).
- [19] V. Petrov, F. Noack, D. Shen, F. Pan, G. Shen, X. Wang, R. Komatsu, V. Alex. *Opt. Lett.* **29**, 4, 373 (2004).
- [20] J.W. Kim, S. Artyukhin, E.D. Mun, M. Jaime, N. Harrison, A. Hansen, J.J. Yang, Y.S. Oh, D. Vanderbilt, V.S. Zapf, S.-W. Cheong. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 137201 (2015).