

04,10

## Расчет динамики решетки кристаллов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в квазигармоническом приближении

© М.С. Павловский<sup>1,2</sup>, Н.Д. Андриюшин<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> 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  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) в высокотемпературной фазе  $R32$  и их температурной зависимости в рамках квазигармонического приближения. Получено, что в граничной точке зоны Бриллюэна  $\Lambda$  частота нестабильной моды колебания, с которой связан структурный фазовый переход  $R32 \rightarrow P3_121$ , сильно меняется с температурой для кристаллов  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ,  $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . С увеличением температуры частота мягкой моды стабилизируется и принимает действительное значение. Значительные изменения в фоновых спектрах, в том числе и в граничной точке  $\Lambda$ , кристаллов  $\text{PrFe}_3(\text{BO}_3)_4$  и  $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  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

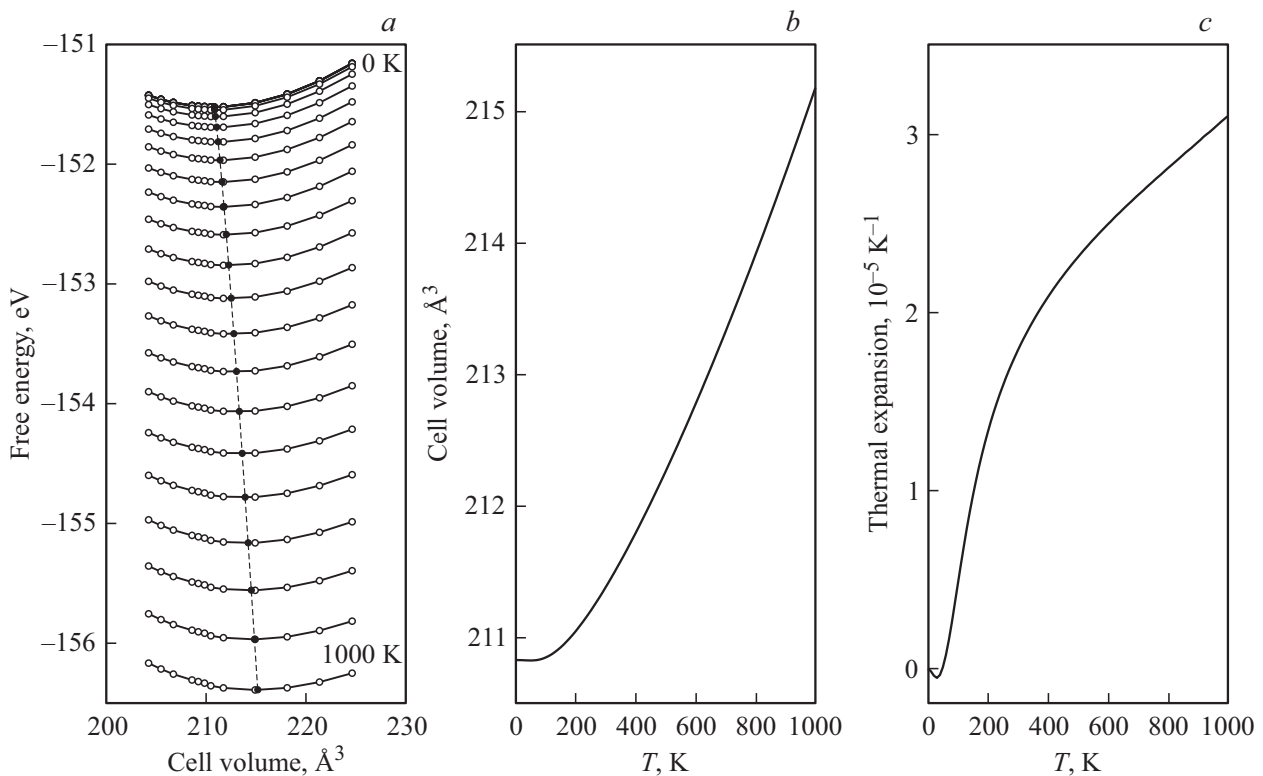
Кристаллическая структура соединений  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R$  — редкоземельный ион) с пространственной группой симметрии  $R32$  и с одной молекулой в элементарной ячейке принадлежит структурному типу природного минерала хантита [1]. В кристаллах  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $R = \text{Eu} - \text{Er}, \text{Y}$  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  $R = \text{La} - \text{Sm}$ , 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  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ , соответствующая структурному фазовому переходу наблюдалась в работе [2]. В работе [3] методом рамановской спектроскопии была

исследована динамика кристаллической решетки соединения  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . 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  $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$  в высокотемпературной фазе с пространственной группой симметрии  $R32$  (расчет проводился в рамках неэмпирической модели поляризуемых ионов). В окрестности граничной точки  $\Lambda$  ( $\mathbf{q}_\Lambda = 1/3(\mathbf{b}_1 - 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3)$ ;  $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$  — 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  $\text{TbFe}_3(\text{BO}_3)_4$  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  $\Lambda$  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  $\Lambda$  зоны Бриллюэна для акустических ветвей колебаний. Смягчение частоты акустической моды в точке  $\Lambda$  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.

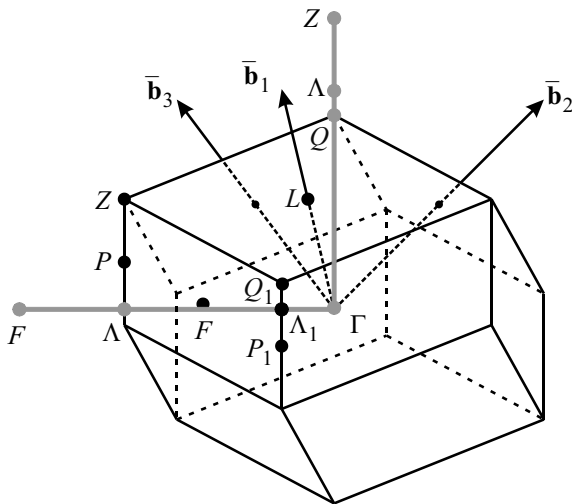
В настоящей работе для оценки влияния температуры на фоновые спектры кристаллов  $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $R = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ), проводятся расчеты динамики решетки в рамках гармонического приближения, но с использованием параметров решетки и координат 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  $\nu$  — 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*).

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

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  $PrFe_3(BO_3)_4$  мнимые моды отсутствуют), для кристаллов  $NdFe_3(BO_3)_4$ ,  $TbFe_3(BO_3)_4$ ,  $DyFe_3(BO_3)_4$  и  $HoFe_3(BO_3)_4$  коэффициент теплового расширения в дальнейших расчетах брался равным коэффициенту теплового расширения вычисленному для  $PrFe_3(BO_3)_4$ . 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).

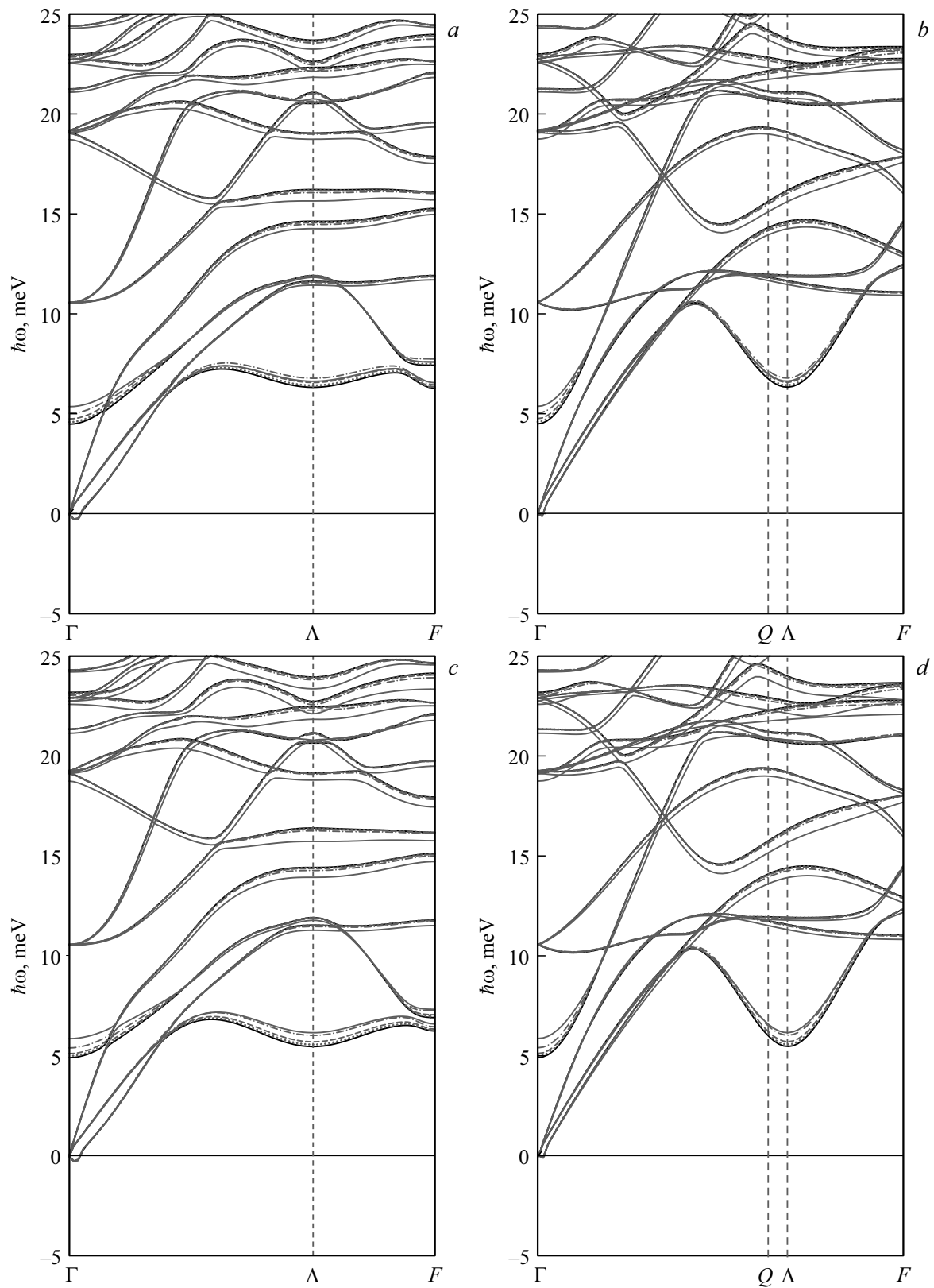
Значительные изменения в полных фононных спектрах исследуемых соединений при повышении температуры наблюдались только в окрестности точки  $\Lambda$ . Построенные частичные фононные спектры с частотами ниже 25 meV для направлений  $\Gamma \rightarrow \Lambda \rightarrow F$  и  $\Gamma \rightarrow Q \rightarrow \Lambda \rightarrow Z$  (зона Бриллюэна и указанные направления показаны на рис. 2) приведены на рис. 3 для кристаллов  $PrFe_3(BO_3)_4$  и  $NdFe_3(BO_3)_4$ , на рис. 4 для кристаллов  $TbFe_3(BO_3)_4$ ,  $DyFe_3(BO_3)_4$  и  $HoFe_3(BO_3)_4$ .

Фононные спектры кристаллов  $PrFe_3(BO_3)_4$  и  $NdFe_3(BO_3)_4$ , вычисленные при различных температурах, оказались очень похожими. На рис. 3 видно, что при повышении температуры значительных изменений в окрестности точки  $\Lambda$  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.

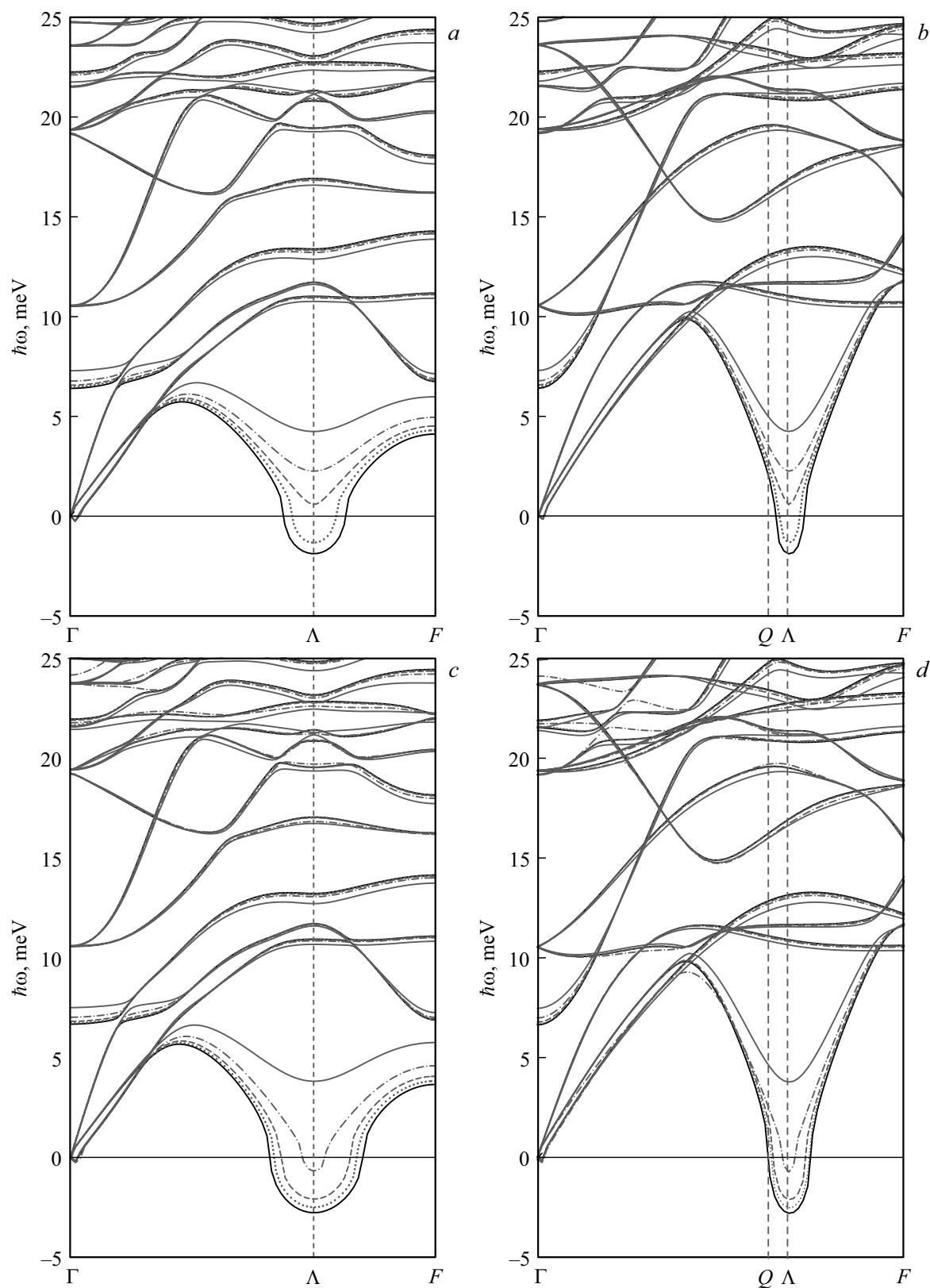
Совершенно противоположная картина наблюдается в кристаллах  $TbFe_3(BO_3)_4$ ,  $DyFe_3(BO_3)_4$  и  $HoFe_3(BO_3)_4$ .

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

Кристалл	$T, K$	$a, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$
$PrFe_3(BO_3)_4$	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
$HoFe_3(BO_3)_4$	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
$TbFe_3(BO_3)_4$	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
$NdFe_3(BO_3)_4$	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
$DyFe_3(BO_3)_4$	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.

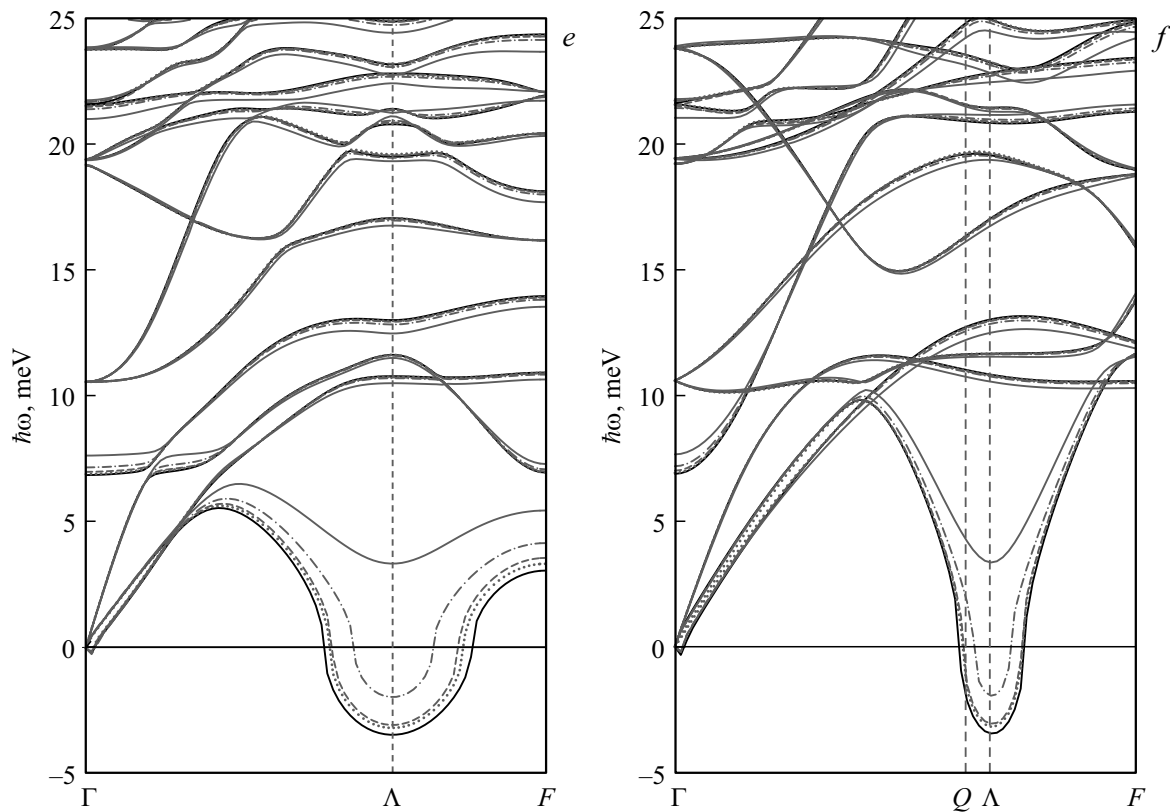


Рис. 4 (продолжение).

При увеличении температуры мнимая мода в точке  $\Lambda$  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  $\Lambda$  с ростом температуры в

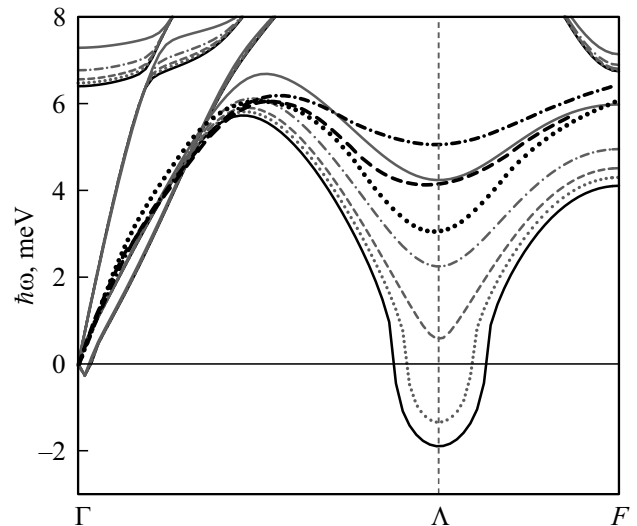


Рис. 5. Вычисленные дисперсионные зависимости акустической моды при температурах: 0 К — черная сплошная линия, 200 К — серая пунктирная линия, 300 К — серая штриховая линия, 500 К — серая штрихпунктирная линия, 1000 К — серая сплошная линия; и полученные экспериментально в работе [12] при температурах: 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  $\Lambda$  не говорит о структурной неустойчивости, по крайней мере, в рамках используемого подхода. Обобщая полученные данные о поведении низко лежащей моды в точке  $\Lambda$  с ростом температуры можно сказать, что во всех ферроборатах со структурой хангита при высоких температурах прогиб акустической ветки в точке  $\Lambda$  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