

19,10,04

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

© Е.В. Еремин<sup>1,2,3</sup>, Н.Д. Андриюшин<sup>1,2</sup>, И.А. Гудим<sup>1</sup>, М.С. Павловский<sup>1,2</sup>, В.Р. Титова<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

<sup>3</sup> 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 тримolibдата 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 оксидобораты  $\text{ReM}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{Re}$  — редкоземельный ион,  $M = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Ga}$ ) в последнее десятилетие активно исследуются благодаря множеству вариантов различных комбинаций элементов  $\text{Re}$  и  $M$  и соответственно, большому разнообразию физических свойств [1–8]. Оксидобораты 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  $\text{Fe}^{3+}$  на ионы  $\text{Ga}^{3+}$  [11].

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

ний, возникает интерес исследовать и другие подклассы оксидоборатов 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 тримolibдата 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), реализованного 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

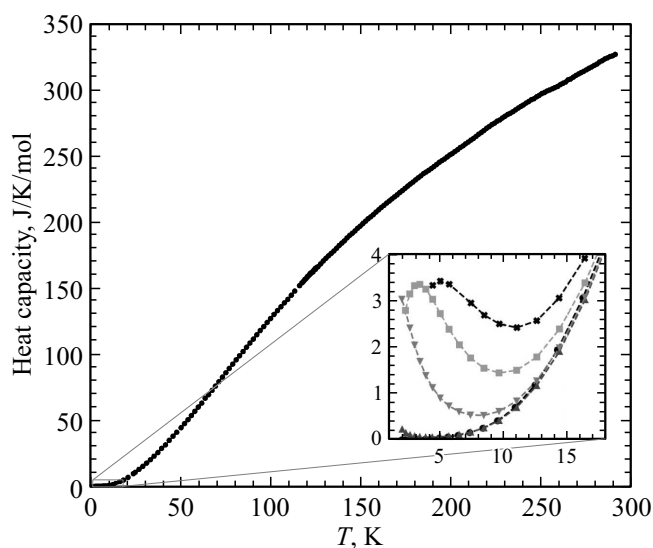
Ранее было обнаружено, что при высокой температуре  $NdSc_3(BO_3)_4$  имеет ромбоэдрическую структуру, описываемую пространственной группой R32, а при понижении температуры ( $T_s = 504$  К) испытывает структурный переход  $R32 \rightarrow P3_121$  [12]. Также было показано, что в магнитном отношении  $NdSc_3(BO_3)_4$  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.

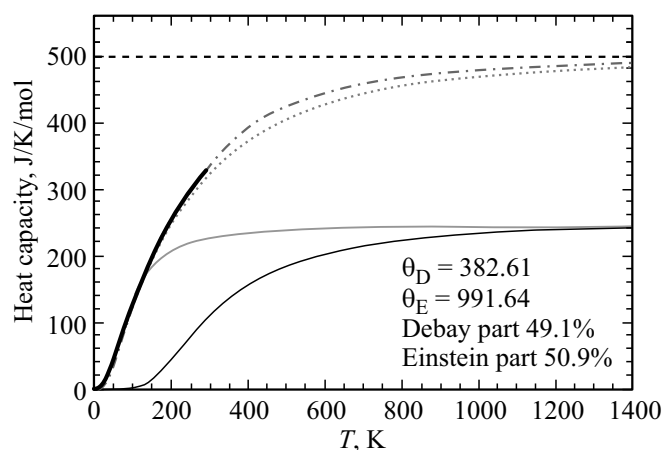
Полученная кривая хорошо аппроксимируется комбинированной моделью Дебая–Эйнштейна:

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

где  $\theta_D$  — температура Дебая (полученное значение  $\theta_D = 382.61$  К) и  $\theta_E$  — 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  $\text{Nd}^{3+}$  в магнитном поле, и, как следствие, перераспределения населенностей уровней этого дублета.

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

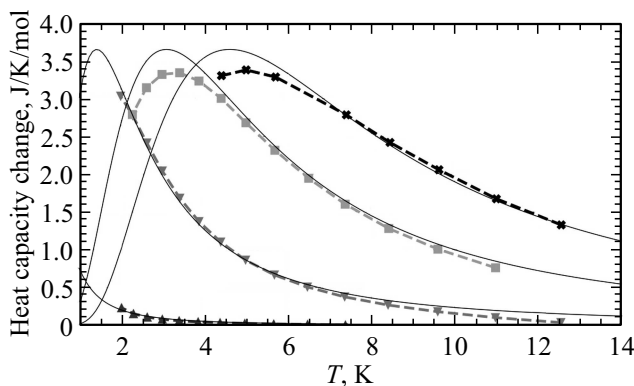
$$C(T) = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\Delta} = k_B \frac{(\Delta/T)^2 \exp(\Delta/T)}{(1 + \exp(\Delta/T))^2}, \quad (3)$$

где  $\Delta$  — энергия между двумя уровнями.

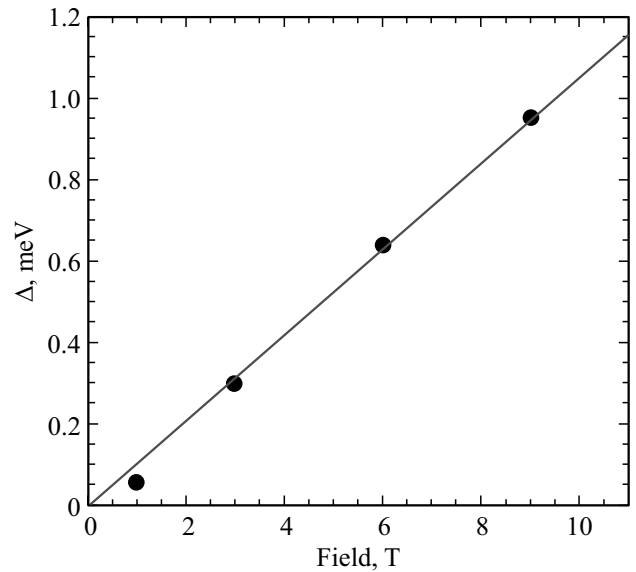
На рис. 3 приведен рассчитанный вклад редкоземельной подсистемы в теплоемкость в магнитных полях 1, 3, 6 и 9 Т. Из рисунка видно хорошее согласие теории и эксперимента.

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

Двухуровневую систему основного дублета иона неодама  $\text{Nd}^{3+}$  ( $^4I_{9/2}$ ) 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 1 Т, треугольники, смотрящие вниз — поле 3 Т, квадраты — 6 Т, кресты — 9 Т. 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  $\text{Nd}^{3+}$  в ориентации магнитного поля параллельно и перпендикулярно *c*-оси соответственно,  $S_x, S_y, S_z$  — проекции спинового механического момента на оси квантования,  $\mu_B$  — магнетон Бора.

Энергия возбужденного уровня как раз и равна величине  $\Delta$ . 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