

Мультиферроидные свойства кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$, индуцированные высоким давлением

Любутина Марианна Владимировна¹

Гаврилюк Александр Григорьевич^{1,2}, Андрушин Н.Д.^{3,4}, Павловский М.С.³,
Зиненко Виктор Иванович³, Огаркова Юлия Леонидовна¹, Любутин Игорь Савельевич¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

²Институт ядерной физики РАН

³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

⁴Сибирский Федеральный университет

lyuanne@mail.ru

Редкоземельный ферроборат $GdFe_3(BO_3)_4$ имеет как $3d$, так и $4f$ переходные элементы и является редким магнитным материалом, прозрачным в видимой части. В нормальных условиях кристалл $GdFe_3(BO_3)_4$ имеет тригональную симметрию с пространственной группой $R32$. При воздействии высоких давлений в этом кристалле в области $P = 25$ и 43 ГПа были обнаружены структурные и электронные фазовые переходы со резким уменьшением оптической щели и переходом диэлектрика в полупроводник. Таким образом, внешние воздействия приводят к новым эффектам, и может сильно влиять на свойства $GdFe_3(BO_3)_4$.

В настоящей работе при воздействии высоких давлений, создаваемых в камерах с алмазными наковальнями, изучены структурные и колебательные (фононные) свойства кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$. Методом синхротронной мессбауэровской спектроскопии на ядрах Fe-57 (ядерное резонансное рассеяние вперед - NFS) и синхротронной рентгеновской дифракции исследован структурный фазовый переход в области давлений 23 ГПа. Методом рамановской спектроскопии изучено изменение фононных спектров кристалла при структурном переходе. Для анализа влияния гидростатического давления на фононный спектр кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ в фазе $R32$, были проведены расчеты динамики решетки при величинах приложенного давления от нормального до 30 ГПа. Расчет динамики решетки проводился с использованием вычисленных параметров решетки и координат атомов, соответствующих минимуму полной энергии. Параметры решетки и относительные координаты атомов, вычисленные в настоящей работе для фазы $R32$, хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Теоретический анализ рамановских спектров позволил установить, что при давлениях выше структурного перехода (около 23 ГПа) кристалл переходит в полярную фазу с пространственной группой $R3$ и может обладать сегнетоэлектрическими свойствами (электрической поляризацией). При этом установлено хорошее согласие расчетных рамановских частот и экспериментальных данных при давлениях как в фазе низкого давления ($R32$), так и в фазе $R3$ при давлениях выше структурного перехода.

Установлено, что при перестройке структуры с формированием $R3$ фазы ион бора в позициях $B(2)$ смещается вдоль оси Z и выходит из плоскости кислородного треугольника. Смещения ионов кислорода при перестройке структуры приводит к увеличению числа ближайших ионов в окружении бора и образуется бор-кислородный тетраэдр BO_4 . При этом также значительно меняется ближайшее окружение иона гадолиния. Вместо шести ионов кислорода в $R32$ фазе, в ближайшем окружении иона гадолиния в фазе $R3$ появляется девять ионов кислорода. Это координация имеет сложную форму многогранника, нижнее основание которого представляет собой треугольник, а верхнее шестиугольник. Сам ион гадолиния смещается вдоль оси z в том же направлении, что и ион бора.

Учитывая магнитные свойства кристалла $GdFe_3(BO_3)_4$ при низких температурах следует рассматривать этот кристалл, как мультиферроик, индуцированный высоким давлением. Так как фаза $R3$ является полярной, можно провести оценку электрической поляризации в этой фазе, приняв в качестве паразлектрической фазы фазу $R32$. Величина поляризации, вычисленная на основе смещения ионов и их зарядов, составила 290 мкКл/см².

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 17-02-00766 и № 18-02-00696), РНФ (проект № 16-12-10464), а также Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.