



Дубровин Роман Михайлович

**Динамика решетки
и спонтанные магнитодиэлектрические явления
во фтороперовскитах**

Специальность 01.04.07 —
«Физика конденсированного состояния»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: **Писарев Роман Васильевич**
д.ф.-м.н., профессор

Официальные оппоненты: **Пятаков Александр Павлович**, д.ф.-м.н., профессор РАН, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, профессор кафедры физики колебаний

Соколов Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, профессор кафедры квантовой механики

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Защита состоится 20 мая 2021 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН и на сайте <http://www.ioffe.ru>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, ученому секретарю диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
ФТИ 34.01.01,
Ph.D.

А. М. Калашникова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Поиск новых мультиферроийных материалов, обладающих одновременно несколькими параметрами порядка, преимущественно сегнетоэлектрическим и магнитным упорядочением, является актуальной задачей современной физики конденсированного состояния [1; 2]. При этом большие усилия традиционно сосредоточены на перовскитных материалах AMX_3 , в первую очередь оксидах, проявляющих поразительно большое разнообразие физических явлений, таких как сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество и магнетизм, и находящихся широкого практического применения. Одной из причин этого является внутренняя неустойчивость кубической структуры перовскита, приводящая ко множеству структурных переходов и богатой фазовой диаграмме. Однако сегнетоэлектричество, и тем более мультиферроизм, являются довольно редкими явлениями для перовскитов, в том числе и потому, что подавляющее большинство из них кристаллизуются в неполярных структурах, преимущественно в ромбической, с пространственной группой $Pnma$ [3; 4].

Стоит отметить, что сегнетоэлектричество наблюдается не только в оксидах, но и во многих других материалах, например, во фторидах [5]. Однако до настоящего времени в литературе нет ни одного сообщения об экспериментальном обнаружении сегнетоэлектричества ни в одном из приблизительно семидесяти синтезированных монокристаллов фтороперовскитов AMF_3 . Несмотря на это, существуют теоретические работы, предсказывающие сегнетоэлектрическую неустойчивость геометрической природы (*geometric ferroelectricity*) в кубической $Pm\bar{3}m$ фазе, которая подавляется смещениями катионов и поворотами кислородных октаэдров при переходе в ромбическую $Pnma$ структуру, что имеет место как в магнитных, так и в немагнитных фтороперовскитах [6], а также в перовскитах оксидах [4]. Данные обстоятельства указывают на потенциально нетривиальную динамику решетки фтороперовскитов с точки зрения возможного проявления предсказанной сегнетоэлектрической неустойчивости, в том числе и в магнитных материалах, что подчеркивает актуальность и важность экспериментальных исследований в этом направлении.

Одним из важных проявлений связи между динамикой решетки и спиновым упорядочением является четный по магнитному параметру порядка спонтанный магнитодиэлектрический эффект, приводящий к характерным изменениям низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 вблизи и ниже температуры магнитного упорядочения как в мультиферроиках [7], так и в магнитных диэлектриках [8] без приложения внешнего магнитного поля. В отличие от линейных магнитозлектрического и пьезомагнитного эффектов, наблюдающихся только при строго определенной магнитной симметрии кристалла, спонтанный магнитодиэлектрический эффект не имеет строгих симметричных ограничений. Несмотря на то, что

данный эффект наблюдался во многих материалах, его микроскопические механизмы, как и связь с динамикой решетки, остаются малоизученными, в особенности во фтороперовскитах.

Целью настоящей работы являлось комплексное систематическое исследование диэлектрической проницаемости фтороперовскитов AMF_3 с различными кристаллическими и магнитными структурами для выявления механизмов, приводящих к ее особенностям, в том числе при магнитном упорядочении.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Аргументированный выбор объектов исследования — монокристаллов фтороперовскитов AMF_3 с отличающимися значениями толеранс-фактора t , обладающих различными кристаллическими структурами, а также характеризующимися несколькими типами магнитного упорядочения.
2. Проведение комплексных экспериментальных исследований диэлектрической проницаемости взаимодополняющими методами диэлектрической, инфракрасной и терагерцовой спектроскопии с временным разрешением в широком интервале частот от 20 Гц до 20 ТГц и температур от 5 до 300 К, включающем температуры магнитного упорядочения.
3. Выявление вкладов ангармонизма, магнитного упорядочения и внутренней структурной неустойчивости в температурное поведение диэлектрической проницаемости.
4. Совместный анализ результатов, полученных взаимодополняющими методами, для выявления микроскопических механизмов, приводящих к нетривиальной динамике решетки, а также к особенностям диэлектрической проницаемости при магнитном упорядочении, проявляющихся в виде спонтанного магнитодиэлектрического эффекта.

Научная новизна. Все полученные в данной работе результаты являются новыми и оригинальными. Впервые проведено систематическое экспериментальное исследование диэлектрической проницаемости монокристаллов фтороперовскитов AMF_3 с использованием взаимодополняющих спектроскопических методов в широком интервале температур. Впервые обнаружено, что ромбический *Pnma* фтороперовскит NaMnF_3 является зарождающимся (*incipient*) мультиферроиком, в котором антиферромагнитное упорядочение сосуществует и взаимодействует с мягкой полярной модой. Экспериментально показано, что обнаруженная мягкая полярная мода, или обусловленный ею рост диэлектрической проницаемости при охлаждении, наблюдаются и в других ромбических, а также кубических фтороперовскитах и коррелирует с величиной толеранс-фактора t . Впервые экспериментально установлено, что диэлектрическая

проницаемость фтороперовскитов испытывает излом при магнитном упорядочении в результате спонтанного магнитодielekтрического эффекта, и выявлены его микроскопические механизмы, связанные с динамической модуляцией обменного взаимодействия колебаниями решетки.

Практическая значимость. Полученные результаты вносят существенный вклад в понимание особенностей динамики решетки, в том числе возникающих при магнитном упорядочении, во фтороперовскитах, а также в других перовскитных материалах. Установлено, что решетка ромбических и кубических фтороперовскитов обладает внутренней геометрической сегнетоэлектрической неустойчивостью, сосуществующей с магнитным упорядочением, что дает потенциальную возможность создания мультиферроиков на их основе. Работа носит преимущественно фундаментальный характер, при этом полученные результаты могут быть использованы для создания устройств антиферромагнитной спинтроники для хранения и обработки информации на основе мультиферроичных фтороперовскитов, обладающих существенно, на один-два порядка, более низкими диэлектрическими потерями по сравнению с оксидными перовскитами. Следует также отметить, что фтороперовскиты характеризуются значительно более широкой запрещенной зоной, чем оксиды, что открывает новые возможности для создания управляемых оптических устройств.

Методология и методы исследования. В настоящей работе использовались взаимодополняющие экспериментальные методы диэлектрической спектроскопии (лаб. физики ферроиков, ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН), поляризационная спектроскопия инфракрасного отражения (лаб. Фурье-спектроскопии, Институт спектроскопии РАН) и терагерцовая спектроскопия с временным разрешением (лаб. терагерцовой спектроскопии, МФТИ). Экспериментальные исследования проводились в широком интервале температур, включающем температуры перехода в магнитоупорядоченную фазу. Подробное описание методов исследования и подготовки образцов приведено в главе 2.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В ромбическом фтороперовските NaMnF_3 оптический полярный B_{2u} фонon с частотой $\omega = 50 \text{ см}^{-1}$ при температуре 292 К существенно смягчается на $\Delta\omega \approx -20 \text{ см}^{-1}$ при охлаждении до 4.2 К, что приводит к аномально большому росту диэлектрической проницаемости вдоль оси b . Обнаруженная мягкая полярная мода является проявлением подавленной сегнетоэлектрической неустойчивости родительской кубической структуры фтороперовскита.
2. В кубических фтороперовскитах KCoF_3 , KZnF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 , KMgF_3 и RbCoF_3 низкочастотный оптический полярный T_{1u} фонon смягчается при охлаждении, что проявляется в соответствующем росте низкочастотной диэлектрической проницаемости. При

этом величина уменьшения приведенной частоты фонона коррелирует со значением толеранс-фактора t , что свидетельствует о внутренней сегнетоэлектрической неустойчивости структуры кубического фтороперовскита, имеющей геометрическую природу.

3. Спонтанный магнитоэлектрический эффект в кубических фтороперовскитах KCoF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 , и RbCoF_3 , наблюдающийся при антиферромагнитном упорядочении, обусловлен изменением частот продольных и поперечных оптических полярных фононов в результате спин-фононного взаимодействия, вызванного динамической модуляцией косвенного обменного взаимодействия при изменении 180° угла связи цепочки M-F-M , где M — магнитный ион.

Достоверность представленных в диссертационной работе результатов обусловлена применением современных взаимодополняющих экспериментальных спектроскопических методов, воспроизводимостью и согласованностью полученных результатов, а также системностью проводимых исследований с использованием монокристаллов высокого качества. Полученные результаты получили квалифицированную апробацию на международных и российских конференциях и опубликованы в ведущих журналах по физике конденсированного состояния.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на российских и международных научных конференциях, симпозиумах и семинарах, в частности: “Физика.СПб 2015/2016”, “Euro-Asian Symposium Trends in Magnetism 2016/2019”, “II Всероссийский научный форум Наука будущего - наука молодых 2016”, “Second International Workshop Novel Trends in Physics of Ferroids 2017”, “XXI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков 2017”, “14th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity 2018”, “Spin Waves 2018”, “38 Собрание по физике низких температур 2018”, “Заседание секции Магнетизм Научного Совета РАН по физике конденсированных сред 2018”, “XXIV симпозиум Нанозифика и нанозлектроника 2020”, научные семинары лаб. физики ферроиков ФТИ им. А. Ф. Иоффе и другие.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в диссертации получены автором лично, или в соавторстве при его непосредственном участии в исследованиях во время краткосрочных визитов в другие научные организации. Спектроскопические исследования инфракрасного отражения проводились в сотрудничестве с К. Н. Болдыревым и Н. Н. Новиковой (ИСАН). Исследование методом терагерцовой спектроскопии с временным разрешением проводилось совместно с Л. Н. Алябьевой (лаб. терагерцовой спектроскопии, МФТИ). Постановка задач и анализ результатов исследований осуществлялись совместно с научным руководителем. Автор принимал ключевое участие в подготовке статей, докладов и выступлений на научных конференциях и семинарах.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 4 статьях, список которых приведен в конце автореферата, опубликованных в журналах рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 110 страниц, включая 28 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 201 наименование.

Содержание работы

Во **введении** представлено обоснование актуальности диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, а также перечислены методы исследований. Обоснована научная новизна, значимость и достоверность полученных результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту и перечислена апробация результатов исследований. Отмечен личный вклад автора, перечислены публикации по теме работы, а также приведена структура диссертации.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена описанию динамики решетки и ее связи с диэлектрическими свойствами кристаллов. Особое внимание уделено рассмотрению четного по магнитному параметру порядка спонтанного магнитодиэлектрического эффекта, проявляющегося в изменении низкочастотной диэлектрической проницаемости при магнитном упорядочении. Приведены основные свойства объектов исследования — монокристаллов фтороперовскитов переходных металлов AMF_3 , а также описаны наблюдающиеся в них структурные искажения. Введен толеранс-фактор Голдшмидта t как параметр, являющийся мерой устойчивости перовскита к структурным искажениям.

Вторая глава содержит детальную информацию об экспериментальных спектроскопических методах исследования диэлектрической проницаемости кристаллов. Приведено подробное описание установок диэлектрической, инфракрасной и терагерцовой спектроскопии с временным разрешением. Описан процесс подготовки образцов монокристаллов фтороперовскитов для экспериментальных исследований.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию динамики решетки в центре зоны Бриллюэна монокристалла ромбического $Rnma$ антиферромагнетика фтороперовскита $NaMnF_3$, обладающего наименьшим значением толеранс-фактора $t = 0.78$. Метод инфракрасной спектроскопии отражения позволил определить симметрии, частоты и затухания поперечных и продольных оптических полярных фононов. Выявлено, что при комнатной температуре низкочастотный полярный B_{2u} фонон обладает крайне низкой частотой $\omega_{1TO} = 50 \text{ см}^{-1}$ и аномально большой диэлектрической силой $\Delta\epsilon_{1TO} = 15.2$, что не свойственно для фтороперовскитов.

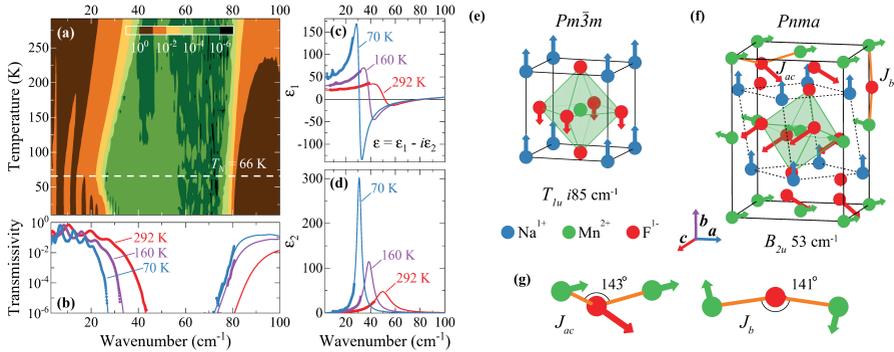


Рис. 1 — (слева) (a) Температурная карта спектра терагерцового пропускания NaMnF_3 в области B_{2u} фонона для $\mathbf{E} \parallel b$. Спектры (b) пропускания, (c) действительной ε_1 и (d) мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ при указанных температурах. Цветные символы и линии — экспериментальные данные и результаты аппроксимации с использованием модели Лоренца для $\varepsilon(\omega)$ соответственно. (справа) Смещения ионов для полярных низкочастотных (e) T_{1u} и (f) B_{2u} фононов в центре зоны Бриллюэна в NaMnF_3 в кубической $Pm\bar{3}m$ и ромбической $Pnma$ фазах соответственно. (g) Динамическая модуляция углов связей Mn–F–Mn ковалентных обменных взаимодействий J_{ac} и J_b .

Для определения поведения низкочастотного B_{2u} фонона было исследовано пропускание в диапазоне от 3 до 100 см^{-1} при различных температурах методом терагерцовой спектроскопии с временным разрешением. Результаты показаны на температурной карте на рисунке 1a, а также на спектрах, изображенных на рисунках 1b–d. Анализ спектров позволил получить температурные зависимости частоты ω , диэлектрической силы $\Delta\varepsilon$ и затухания γ низкочастотного B_{2u} фонона, которые показаны цветными кружками на рисунках 2a–c соответственно. Установлено, что при охлаждении до $T_N = 66 \text{ K}$ частота ω фонона существенно смягчается на $\approx 20 \text{ см}^{-1}$, что приводит к аномально большому росту на ≈ 30 его диэлектрической силы $\Delta\varepsilon$. Столь сильные температурные изменения ω и $\Delta\varepsilon$ мягкого полярного фонона, ранее не наблюдавшиеся во фтороперовскитах, характерны для виртуальных сегнетоэлектриков. Причем, относительный рост низкочастотной диэлектрической проницаемости ε_b вдоль оси b во фтороперовските NaMnF_3 при охлаждении, как показано на рисунке 3a, даже больше, чем в виртуальных сегнетоэлектриках оксидах CaTiO_3 , EuTiO_3 и TiO_2 . Температура Кюри, определенная из зависимостей $\omega(T)$ и $\Delta\varepsilon(T)$ для мягкой моды в NaMnF_3 , составила $T_C \approx -40 \text{ K}$.

Ниже T_N частота ω и диэлектрическая сила $\Delta\varepsilon$ полярного фонона B_{2u} демонстрируют изменение монотонного поведения, как показано

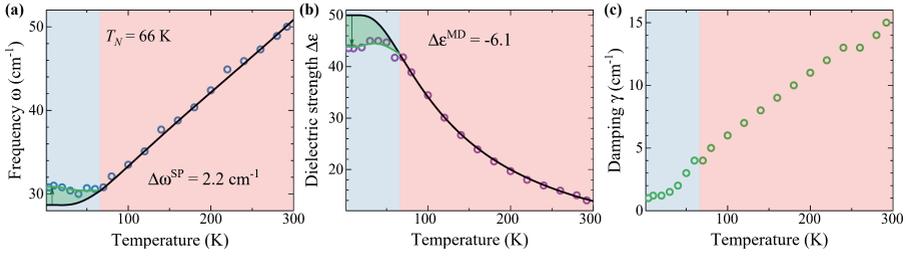


Рис. 2 — Температурные зависимости (a) частоты ω , (b) диэлектрической силы $\Delta\epsilon$ и (c) затухания γ низкочастотного B_{2u} фонона в NaMnF_3 . Цветными кружками показаны экспериментальные данные. Черные линии — результаты аппроксимации в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения. Зеленые линии — аппроксимации изменений в результате спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ и спонтанного магнито-диэлектрического эффекта $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$.

на рисунке 2a и b, что явно указывает на связь между мягкой модой и антиферромагнитным упорядочением в результате спин-фононного взаимодействия и спонтанного магнито-диэлектрического эффекта соответственно. Черными линиями на рисунке 2a и b показаны результаты экстраполяции при $T < T_N$ температурных зависимостей ω и $\Delta\epsilon$ с помощью функции Барретта [9]. Отклонения ω и $\Delta\epsilon$ от экстраполяции при антиферромагнитном упорядочении были аппроксимированы выражением, пропорциональным квадрату магнитного параметра порядка, описываемого функцией Бриллюэна, как показано зелеными линиями на рисунке 2a и b. Параметры спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ и $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$ также приведены на рисунке 2. В качестве механизма спин-фононной связи предложена динамическая модуляция косвенного обменного взаимодействия J_{ac} низкочастотным B_{2u} фононом, изменяющим угол и относительные расстояния в цепочке Mn-F-Mn , при этом соответствующие изменения для J_b незначительны (см. рисунок 1f,g).

Таким образом, представленные выше результаты позволяют называть NaMnF_3 зарождающимся (incipient) мультиферроиком, в котором мягкая полярная B_{2u} мода сосуществует и взаимодействует с антиферромагнитным упорядочением. Согласно расчетам из первых принципов, фтороперовскиты AMF_3 , кристаллизующиеся в ромбической $Pnma$ структуре, обладают сегнетоэлектрической неустойчивостью в родительской кубической $Pm\bar{3}m$ фазе, величина которой коррелирует со значением толеранс-фактора t [6]. Обнаруженная мягкая полярная B_{2u} мода в NaMnF_3 с наименьшим значением $t = 0.78$ является проявлением сегнетоэлектрической неустойчивости, подавленной поворотами октаэдров VF_6 и смещениями ионов A и F вдоль направления $[101]$ при переходе из кубической в ромбическую фазу [6]. В кубической $Pm\bar{3}m$ фазе неустойчивый

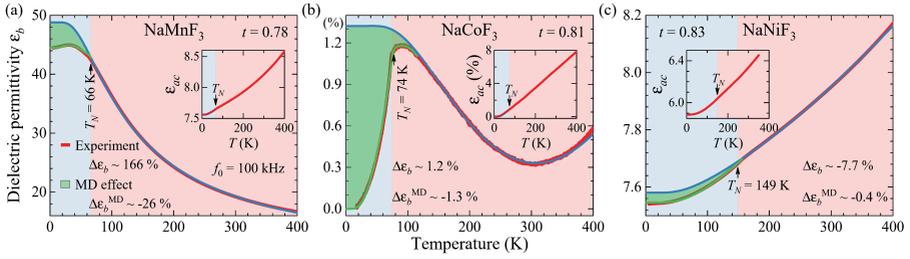


Рис. 3 — Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε_b вдоль оси b в ромбических антиферромагнитных фтороперовскитах (a) NaMnF_3 , (b) NaCoF_3 и (c) NaNiF_3 , характеризующихся различными значениями толеранс-фактора t . На вставках показаны зависимости $\varepsilon_{ac}(T)$ вдоль направления $[101]$. Красными линиями приведены экспериментальные данные. Синие линии — результаты экстраполяции $T < T_N$ в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения. Зеленые линии — аппроксимации изменений, вызванных спонтанным магнитодиэлектрическим эффектом.

полярный T_{1u} фонon соответствует значительным смещениям слабо связанных ионов Na относительно октаэдров MnF_6 вдоль трех эквивалентных направлений, как показано на рисунке 1e. В ромбической фазе $Pnma$ описанные смещения ионов и повороты октаэдров стабилизируют движение ионов Na вдоль осей a и c , тогда как вдоль оси b ослабление связи все еще имеет место [6].

Важно отметить, что, помимо NaMnF_3 ($t = 0.78$), обнаруженная мягкая полярная B_{2u} мода проявляется в небольшом росте низкочастотной диэлектрической проницаемости ε_b вдоль оси b в ромбическом NaCoF_3 ($t = 0.81$) при охлаждении, тогда как в изоструктурном NaNiF_3 ($t = 0.83$) вклад этой моды в диэлектрические свойства оказывается незначительным, как показано на рисунке 3. При этом связь мягкой моды с антиферромагнитным упорядочением, проявляющаяся в виде спонтанного магнитодиэлектрического эффекта, наблюдается вдоль оси b для всех приведенных ромбических фтороперовскитов. Результаты этой главы наиболее подробно отражены в работе [A3] и частично в работах [A1; A4].

В четвертой главе представлены результаты экспериментального исследования динамики решетки в центре зоны Бриллюэна и спонтанного магнитодиэлектрического эффекта в кубических $Pm\bar{3}m$ антиферромагнитных фтороперовскитах KCoF_3 и RbCoF_3 , опубликованные в работе [A2]. Эти кристаллы обладают крайне схожими структурными, магнитными, акустическими и оптическими свойствами, и потому большое удивление вызвало радикально различное поведение температурных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0(T)$, как показано оранжевыми линиями на рисунке 4. В KCoF_3 диэлектрическая проницаемость

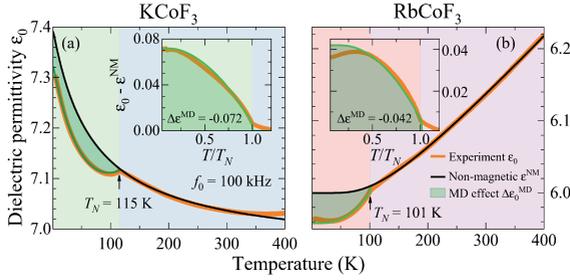


Рис. 4 — Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε_0 в кубических $Pm\bar{3}m$ фтороперовскитах (a) $KCoF_3$ и (b) $RbCoF_3$. Оранжевыми линиями показаны экспериментальные данные. Черные линии — результаты экстраполяции при $T < T_N$ в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения. Зеленые линии — аппроксимации изменений в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта, показанного на вставках.

ε_0 демонстрирует непрерывный рост при охлаждении, тогда как в $RbCoF_3$ наблюдается падение, типичное для большинства кристаллов диэлектриков. При этом относительные величины изменений составили около $\approx 4\%$. Экспериментальные зависимости $\varepsilon_0(T)$ в $KCoF_3$ и $RbCoF_3$ при температурах ниже T_N были экстраполированы в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения, как показано черными линиями на рисунке 4. Отклонения от экстраполированных кривых ниже T_N в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта были аппроксимированы выражением, пропорциональным квадрату функции Бриллюэна, как показано зеленой линией на рисунке 4.

Различное поведение $\varepsilon_0(T)$ в изоструктурных фтороперовскитах $KCoF_3$ и $RbCoF_3$ указывает на наличие тонких особенностей в их динамике решетки. Для выявления этих особенностей было проведено исследование инфракрасных спектров отражения в диапазоне температур от 5 до 320 К. На рисунках 5a,b широкими зелеными линиями показаны типичные спектры при комнатной температуре для $KCoF_3$ и $RbCoF_3$ соответственно. Аппроксимация полученных спектров с использованием факторизованной модели диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ (см. рисунок 5c,d) позволила определить температурные зависимости поперечных ω_{TO} и продольных ω_{LO} частот всех полярных оптических фононов, показанных слева на рисунке 6.

Зависимости $\omega(T)$ были экстраполированы при $T < T_N$ с помощью модели Балканского, как показано черными линиями слева на рисунке 6. Зелеными линиями слева на рисунке 6 показаны аппроксимации сдвигов частот фононов ниже T_N в результате спин-фононного взаимодействия, а также приведены их величины $\Delta\omega^{SP}$. Важно подчеркнуть, что спин-фононное взаимодействие наблюдается только для тех полярных фононов, в

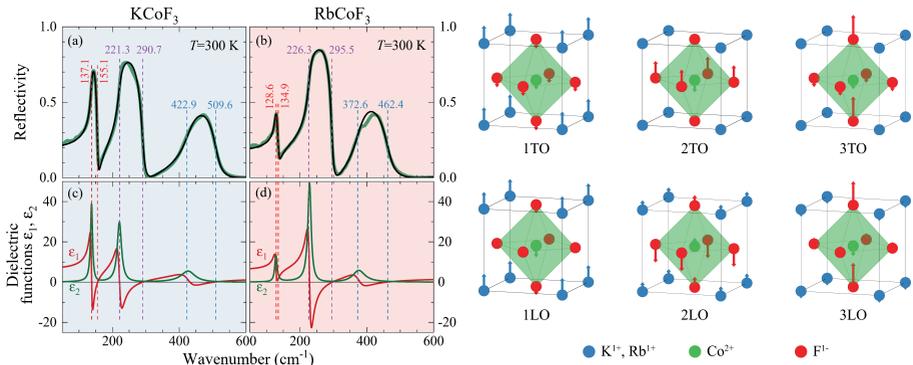


Рис. 5 — (слева) Спектры инфракрасного отражения при комнатной температуре для кубических $Pm\bar{3}m$ фтороперовскитов (а) $KCoF_3$ и (b) $RbCoF_3$. Широкие зеленые линии показаны экспериментальные данные. Черные линии — результаты аппроксимации с использованием факторизованной модели диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$. Пунктирные линии соответствуют частотам полярных фононов. Спектры действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической функции $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$, полученные из аппроксимации, показаны красными и зелеными линиями соответственно для (c) $KCoF_3$ и (d) $RbCoF_3$. (справа) Смещения ионов для поперечных ТО и продольных LO полярных оптических фононов в центре зоны Бриллюэна в кубических фтороперовскитах.

которых смещения ионов приводят к изменению 180° угла связи $Co-F-Co$, как показано справа на рисунке 5, тем самым динамически модулируя косвенное обменное взаимодействие.

Справа на рисунке 6 цветными кружками и линиями показаны температурные зависимости диэлектрических сил $\Delta\epsilon$ полярных фононов, а также оптической статической диэлектрической проницаемости ϵ_0^{opt} , рассчитанные из экспериментальных и модельных частот фононов ω соответственно. Наблюдается качественное согласие между температурным поведением ϵ_0^{opt} и низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 для обоих кристаллов, как показано слева на рисунке 6. Это позволяет сделать вывод, что аномальный рост $\epsilon_0(T)$ в $KCoF_3$ обусловлен смягчением ω_{1TO} на $\approx 7 \text{ cm}^{-1}$, приводящим к увеличению диэлектрической силы $\Delta\epsilon_1$ фонона при охлаждении.

Кроме того, выявлено, что спин-фононное взаимодействие приводит к спонтанному магнитодиэлектрическому эффекту $\Delta\epsilon^{MD}$, проявляющемуся на температурных зависимостях диэлектрических сил $\Delta\epsilon$ и оптической статической диэлектрической проницаемости ϵ_0^{opt} в виде отклонения от экстраполяции в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения, как показано зелеными линиями справа на рисунке 6. Величины

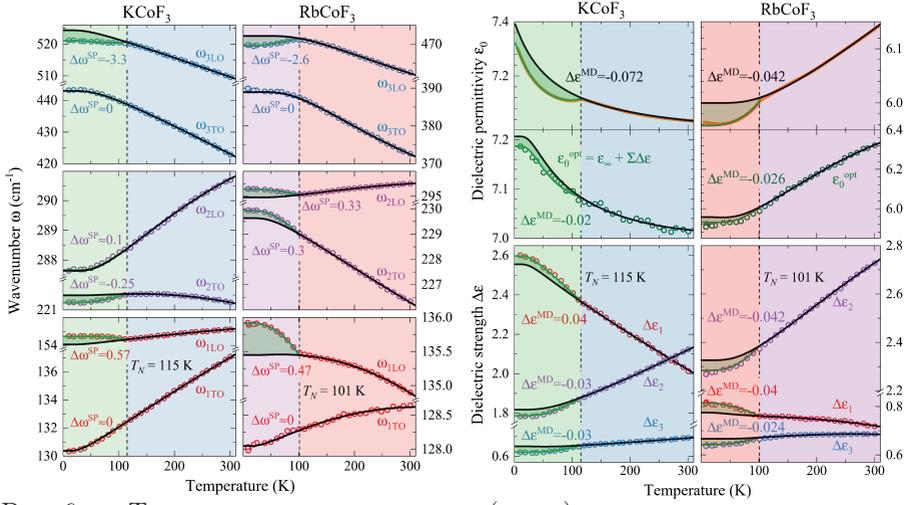


Рис. 6 — Температурные зависимости (слева) поперечных и продольных частот ω и (справа) диэлектрических сил $\Delta\epsilon$ полярных T_{1u} фононов в кубических $Rm\bar{3}m$ фтороперовскитах $KCoF_3$ и $RbCoF_3$. Кружками обозначены данные, полученные из эксперимента. Черные линии показывают результаты экстраполяции при $T < T_N$ в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения. Зеленые линии — аппроксимации изменений, обусловленных спин-фононным взаимодействием. На двух верхних панелях справа оранжевыми линиями изображена температурная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости.

спонтанного магнитодиэлектрического эффекта $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$ имеют близкие абсолютные значения, но противоположные знаки для разных фононов, как показано справа на рисунке 6. Эта конкуренция вкладов приводит к тому, что в обоих кристаллах, при суммировании наблюдается только качественное согласие между спонтанным магнитодиэлектрическим эффектом для $\epsilon_0^{\text{opt}}(T)$ и $\epsilon_0(T)$, однако при этом знак эффекта отрицателен в обоих случаях.

В **пятой главе** приведены результаты дальнейшего детального изучения динамики решетки кубических фтороперовскитов в центре зоны Бриллюэна, начатого в предыдущей главе. Методами низкочастотной диэлектрической и инфракрасной спектроскопии отражения в широком интервале температур 5–320 К исследована группа кубических кристаллов $KZnF_3$ ($t = 0.95$), $KNiF_3$ ($t = 0.96$), $RbMnF_3$ ($t = 0.96$) и $KMgF_3$ ($t = 0.97$) с отличающимися значениями толеранс-фактора t . Проведенный анализ спектров инфракрасного отражения позволил получить температурные зависимости ТО и LO частот $\omega(T)$ и диэлектрических сил $\Delta\epsilon(T)$ полярных фононов, которые показаны на нижних и средних панелях на рисунке 7 для

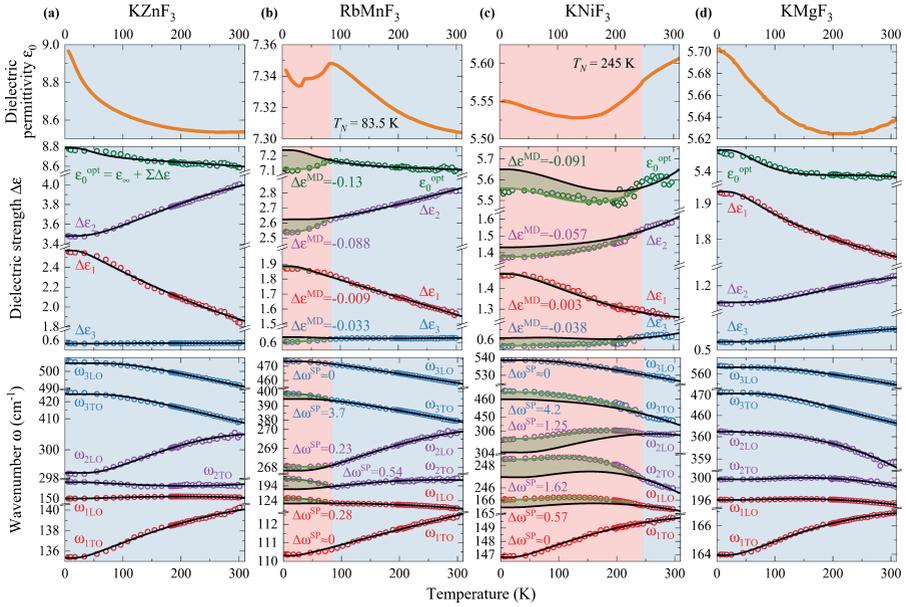


Рис. 7 — Температурные зависимости (нижние панели) частот ω_j и (средние панели) диэлектрических сил $\Delta\epsilon_j$ полярных фононов $j=1-3$, и (верхние панели) низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 ($f=100$ кГц) в кубических фтороперовскитах (a) KZnF_3 , (b) RbMnF_3 , (c) KNiF_3 и (d) KMgF_3 . Антиферромагнитная фаза показана красной заливкой. Цветными кружками приведены данные, полученные из эксперимента. Черные и зеленые линии соответствуют результатам экстраполяции и ашпроксимации в предположении отсутствия и наличия антиферромагнитного упорядочения соответственно. Величины параметров спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ и спонтанного магнитодиэлектрического эффекта $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$ приведены на рисунке.

всех изученных кубических фтороперовскитов. Поведение статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_0^{\text{opt}}(T)$ качественно согласуется со сложным видом зависимости $\epsilon_0(T)$, полученной методом диэлектрической спектроскопии, как видно на средних и верхних панелях на рисунке 7.

Оказалось, что частота $\omega_{1\text{TO}}$ полярного T_{1u} фонона уменьшается при охлаждении на несколько см^{-1} во всех исследованных кубических фтороперовскитах, а также в KCoF_3 и RbCoF_3 . В соответствии с общими принципами теории динамики решетки [10], частота связана с обобщенными гармонической k_0 и ангармонической $k_{\text{ah}}(T)$ силовыми постоянными

$$\omega_{1\text{TO}}(T) = \sqrt{\frac{k_0 + k_{\text{ah}}(T)}{\mu}}, \text{ где } \mu \text{ — приведенная}$$

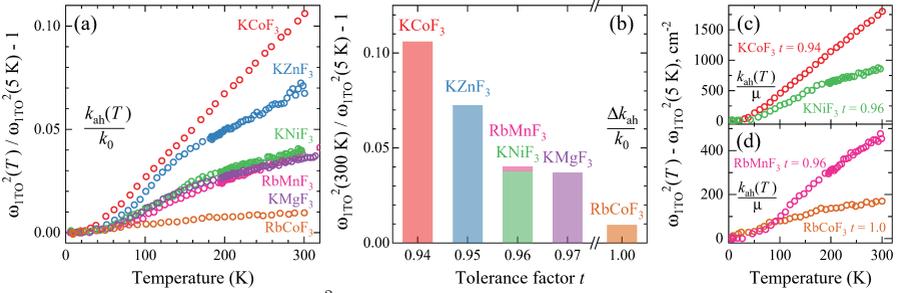


Рис. 8 — Зависимости $\frac{\omega_{1\text{TO}}^2(T)}{\omega_{1\text{TO}}^2(5\text{ K})} - 1$ от (а) температуры и (б) толеранс-фактора t при $T = 300\text{ K}$ в указанных кубических фтороперовскитах. Температурные зависимости $\omega_{1\text{TO}}^2(T) - \omega_{1\text{TO}}^2(5\text{ K})$ в (с) KCoF_3 , KNiF_3 и (д) RbMnF_3 , RbCoF_3 .

масса ионов, участвующих в колебании. Установлено, что в кубических фтороперовскитах зависимость $\frac{\omega_{1\text{TO}}^2(T)}{\omega_{1\text{TO}}^2(5\text{ K})} - 1$ представляющая отношение $\frac{k_{\text{ah}}(T)}{k_0}$, явно коррелирует со значением толеранс-фактора t , как показано на рисунках 7а и б.

Анализ значений частот $\omega_{1\text{TO}}(5\text{ K})$ при низких температурах, когда влиянием ангармонизма можно пренебречь, в двух группах материалов KCoF_3 ($t = 0.94$), KNiF_3 ($t = 0.96$) и RbMnF_3 ($t = 0.96$), RbCoF_3 ($t = 1.0$) с крайне близкими величинами μ , но различающимися значениями толеранс-фактора t , показал, что гармоническая k_0 силовая постоянная уменьшается при понижении t , что согласуется с расчетами из первых принципов [6]. Кроме того, анализ температурных зависимостей $\omega_{1\text{TO}}^2(T) - \omega_{1\text{TO}}^2(5\text{ K})$ пропорциональных $k_{\text{ah}}(T)$ в этих двух группах указывает на возрастание величины ангармонизма при уменьшении толеранс-фактора t в исследованных кубических фтороперовскитах, как показано на рисунках 7с и д. Таким образом, можно сделать вывод, что с понижением толеранс-фактора t наблюдаются согласованные изменения обобщенной гармонической k_0 и ангармонической $k_{\text{ah}}(T)$ силовых постоянных, приводящие к смягчению частоты $\omega_{1\text{TO}}(T)$, зависящему от величины t . Полученные результаты явно указывают на существование тенденции к внутренней сегнетоэлектрической неустойчивости геометрической природы в кубических фтороперовскитах.

Кроме того, было выявлено, что в RbMnF_3 и KNiF_3 антиферромагнитное упорядочение приводит к сдвигу частот полярных фононов $\omega_{1\text{LO}}$, $\omega_{2\text{TO}}$, $\omega_{2\text{LO}}$ и $\omega_{3\text{TO}}$ в результате спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$, как показано на нижних панелях рисунков 7б и с. Этот эффект, как и в случае KCoF_3 и RbCoF_3 , проявляется для тех полярных фононов, которые

динамически модулируют 180° угол косвенного обменного взаимодействия в цепочке M–F–M. Проведенный анализ позволил установить, что параметры $\Delta\omega^{\text{SP}}$ в KNiF_3 существенно больше, чем в RbMnF_3 , что, по-видимому, связано с разницей в величинах обменных интегралов, которая проявляется также в большом отличии температур Нееля $T_N = 245$ и 83.5K соответственно. При этом величины спонтанного магнитоэлектрического эффекта $\Delta\varepsilon^{\text{MD}}$ определяются скорее относительными изменениями отношения квадратов частот $\frac{\omega_{\text{LO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2}$ полярных фононов в результате спин-фононного взаимодействия, чем его величиной. Это приводит к тому, что $\Delta\varepsilon_{1,2}^{\text{MD}}$, а также $\Delta\varepsilon_0^{\text{MD}}$ в RbMnF_3 больше, чем в KNiF_3 , как показано на средних панелях рисунков 7b и с.

В заключении кратко перечислены основные результаты работы, которые состоят в следующем:

1. Проведено систематическое детальное исследование динамики решетки и диэлектрических свойств обширной группы монокристаллов фтороперовскитов AMF_3 , обладающих различными кристаллическими и магнитными структурами, с использованием взаимодополняющих спектроскопических методов в широком интервале температур, включающем температуры магнитного упорядочения.
2. Впервые экспериментально обнаружено, что в ромбическом $Pnma$ фтороперовските NaMnF_3 , характеризующимся минимальным значением толеранс-фактора $t = 0.78$, низкочастотный оптический полярный B_{2u} фонон аномально смягчается на $\approx 20\text{cm}^{-1}$ при охлаждении от 293 до 5K , что приводит к существенному росту диэлектрической проницаемости ε_0 вдоль оси b на $\approx 130\%$.
3. Установлено, что обнаруженная мягкая полярная мода в NaMnF_3 демонстрирует сильную связь с магнитной подсистемой, которая проявляется в экспериментально наблюдаемых спин-фононном взаимодействии и спонтанном магнитоэлектрическом эффекте ниже $T_N = 66\text{K}$. Эти наблюдения позволяют назвать фтороперовскит NaMnF_3 зарождающимся (incipient) мультиферроиком, в котором мягкая полярная мода сосуществует и взаимодействует с магнитным порядком. Микроскопическим механизмом такого взаимодействия преимущественно является динамическая модуляция мягким B_{2u} фононом угла, а также относительного расстояния в цепочке Mn–F–Mn косвенного обменного взаимодействия J_{ac} .
4. Показано, что мягкая полярная мода также проявляется в небольшом росте диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0(T)$ при охлаждении в ромбическом NaCoF_3 ($t = 0.81$), тогда как в изоструктурном NaNiF_3 ($t = 0.83$) ее влияние на динамику решетки становится незначительным. При этом в обоих кристаллах наблюдался

- спонтанный магнитодielekтрический эффект при антиферромагнитном упорядочении.
5. Выявлено, что рост dielectricкой проницаемости $\varepsilon_0(T)$ при охлаждении в кубическом фтороперовските KCoF_3 вызван смягчением на $\Delta\omega \approx 7 \text{ см}^{-1}$ низкочастотного полярного фонона T_{1u} .
 6. Впервые показано, что спонтанный магнитодielekтрический эффект, экспериментально обнаруженный в KCoF_3 и RbCoF_3 , является проявлением спин-фононного взаимодействия, приводящего к сдвигу частот только тех оптических полярных ТО и LO фононов, которые изменяют 180° угол связи в цепочке Co-F-Co , тем самым динамически модулируя косвенное обменное взаимодействие.
 7. Установлено, что в кубических фтороперовскитах KCoF_3 , KZnF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 , KMgF_3 и RbCoF_3 низкочастотный оптический полярный T_{1u} фонон смягчается при охлаждении, что, в свою очередь, проявляется в росте низкочастотной dielectricкой проницаемости. При этом относительные величины уменьшения частоты фонона $\omega_{1\text{ТО}}$, а также роста низкочастотной dielectricкой проницаемости ε_0 , коррелируют со значением толеранс-фактора t фтороперовскитов.
 8. Эти наблюдения, совместно с данными для ромбических NaMnF_3 , NaCoF_3 и NaNiF_3 , служат прямым подтверждением существования теоретически предсказанной геометрической сегнетоdielectricкой неустойчивости в кубических фтороперовскитах, величина которой зависит от значения толеранс-фактора t . Во фтороперовскитах с малыми значениями $0.78 < t < 0.88$, кристаллизующимися в ромбической $Pnma$ структуре, сегнетоdielectricкая неустойчивость подавлена и проявляется только в виде существенного смягчения низкочастотного полярного B_{2u} фонона. При значениях толеранс-фактора в пределах $0.88 < t < 1.0$ фтороперовскиты обладают кубической структурой, и внутренняя сегнетоdielectricкая неустойчивость проявляется в виде смягчения низкочастотного T_{1u} фонона при охлаждении.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Unveiling hidden structural instabilities and magnetodielectric effect in manganese fluoroperovskites AMnF_3 / **R. M. Dubrovin**, S. A. Kizhaev, P. P. Syrnikov, J.-Y. Gesland, R. V. Pisarev // Phys. Rev. B. — 2018. — Vol. 98. — 060403(R).
- A2. Lattice dynamics and microscopic mechanisms of the spontaneous magnetodielectric effect in the antiferromagnetic fluoroperovskites KCoF_3 and RbCoF_3 / **R. M. Dubrovin**, N. V. Siverin, P. P. Syrnikov,

- N. N. Novikova, K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 100. — P. 024429.
- A3. Incipient multiferroicity in *Pnma* fluoroperovskite NaMnF_3 / **R. M. Dubrovin**, L. N. Alyabyeva, N. V. Siverin, B. P. Gorshunov, N. N. Novikova, K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev // Phys. Rev. B. — 2020. — Vol. 101. — 180403(R).
- A4. *Дубровин, Р. М.* Спонтанный магнитодieleктрический эффект и особенности динамики решетки во фтороперовскитах / **Р. М. Дубровин**, Р. В. Писарев // ЖЭТФ. — 2020. — Т. 158, 1(7). — С. 198.

Список литературы

1. *Spaldin, N. A.* Advances in magnetoelectric multiferroics / N. A. Spaldin, R. Ramesh // Nat. Mater. — 2019. — Vol. 18. — P. 203.
2. *Пятаков, А. П.* Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // УФН. — 2012. — Т. 182. — С. 593.
3. *Hill, N. A.* Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? / N. A. Hill // J. Phys. Chem. B. — 2000. — Vol. 104. — P. 6694.
4. *Benedek, N. A.* Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics? / N. A. Benedek, C. J. Fennie // J. Phys. Chem. C. — 2013. — Vol. 117. — P. 13339.
5. *Scott, J. F.* Multiferroic magnetoelectric fluorides: why are there so many magnetic ferroelectrics? / J. F. Scott, R. Blinc // J. Phys. Condens. Matter. — 2011. — Vol. 23. — P. 113202.
6. Geometric ferroelectricity in fluoroperovskites / A. C. Garcia-Castro, N. A. Spaldin, A. H. Romero, E. Bousquet // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 104107.
7. Large magnetodielectric effects in orthorhombic HoMnO_3 and YMnO_3 / B. Lorenz, Y. Q. Wang, Y. Y. Sun, C. W. Chu // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 70. — P. 212412.
8. Magnetodielectric effects at magnetic ordering transitions / G. Lawes, T. Kimura, C. M. Varma, M. A. Subramanian, N. Rogado, R. J. Cava, A. P. Ramirez // Prog. Solid. State Ch. — 2009. — Vol. 37. — P. 40.
9. *Barrett, J. H.* Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals / J. H. Barrett // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 86. — P. 118.
10. *Борн, М.* Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь. — М.: ИЛ, 1958. — С. 488.