

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук



На правах рукописи

Дубровин Роман Михайлович

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

Специальность 01.04.07 —
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

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

Санкт-Петербург — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Динамика решетки	11
1.1 Динамика решетки и диэлектрические свойства кристаллов . . .	11
1.2 Магнитодиэлектрический эффект	18
1.3 Фтороперовскиты переходных металлов AMF_3	20
Глава 2. Методы и объекты исследования	23
2.1 Диэлектрическая спектроскопия	23
2.2 Инфракрасная спектроскопия отражения	25
2.3 Терагерцовая спектроскопия с временным разрешением	27
2.4 Подготовка образцов фтороперовскитов	29
Глава 3. Зарождающийся мультиферроизм в ромбическом $NaMnF_3$	31
3.1 Введение и мотивация	31
3.2 Динамика решетки $NaMnF_3$	32
3.3 Мягкая полярная мода в $NaMnF_3$	38
3.4 Спин-фононное взаимодействие в $NaMnF_3$	42
3.5 Природа зарождающегося мультиферроизма в $NaMnF_3$	44
3.6 Краткие итоги	52
Глава 4. Динамика решетки и микроскопические механизмы спонтанного магнитодиэлектрического эффекта в $KCoF_3$ и $RbCoF_3$	53
4.1 Введение и мотивация	53
4.2 Диэлектрические свойства и спонтанный магнитодиэлектрический эффект в $KCoF_3$ и $RbCoF_3$	54
4.3 Динамика решетки $KCoF_3$ и $RbCoF_3$	56
4.4 Спин-фононное взаимодействие в $KCoF_3$ и $RbCoF_3$	62

4.5	Природа особенностей диэлектрических свойств и спонтанного магнитодиэлектрического эффекта в KCoF_3 и RbCoF_3	63
4.6	Эффективные ионные заряды в KCoF_3 и RbCoF_3	70
4.7	Краткие итоги	72
Глава 5. Внутренняя сегнетоэлектрическая неустойчивость		
	в кубических фтороперовскитах	74
5.1	Введение и мотивация	74
5.2	Динамика решетки кубических фтороперовскитов	75
5.3	Мягкая мода в кубических фтороперовскитах	78
5.4	Спонтанный магнитодиэлектрический эффект и спин-фононное взаимодействие в кубических фтороперовскитах	83
5.5	Эффективные ионные заряды в кубических фтороперовскитах	86
5.6	Краткие итоги	88
	Заключение	90
	Список литературы	93

Введение

Поиск новых мультиферройных 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 находящих широкое практическое применение. 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 $Rnma$ [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 $Rnma$ 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 магнитоэлектрического 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 *Rnma* фтороперовскит $NaMnF_3$ является зарождающимся (*incipient*) мультиферроиком, в котором антиферромагнитное упорядочение существует 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 магнитодиэлектрического 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} фонон 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} фонон 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 магнитодиэлектрический 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 Ferroics 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, опубликованных в журналах рекомендованных ВАК.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Unveiling hidden structural instabilities and magnetodielectric effect in manganese fluoroperovskites $AMnF_3$ / **R. M. Dubrovin**, S. A. Kizhaev, [et al.] // 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, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 100. — P. 024429.

A3. Incipient multiferroicity in *Pnma* fluoroperovskite NaMnF_3 / **R. M. Dubrovin**, L. N. Alyabyeva, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2020. — Vol. 101. — 180403(R).

A4. *Дубровин, Р. М.* Спонтанный магнитодиэлектрический эффект и особенности динамики решетки во фтороперовскитах / **Р. М. Дубровин**, Р. В. Писарев // ЖЭТФ. — 2020. — Т. 158, 1(7). — С. 198.

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

Основная часть работы имеет следующую структуру:

Первая глава носит обзорный характер и посвящена физическим основам динамики решетки и диэлектрических свойств кристаллов. Рассмотрен магнитодиэлектрический эффект, наблюдаемый во многих кристаллах при переходе в магнитоупорядоченную фазу. Описаны свойства фтороперовскитов переходных металлов AMF_3 , а также структурные искажения в них.

Вторая глава содержит детальную информацию об экспериментальных спектроскопических методах и объектах исследования, использованных в диссертационной работе, с описанием конкретных экспериментальных установок.

Третья глава посвящена исследованию терагерцовых спектров пропускания в ромбическом антиферромагнетике фтороперовските NaMnF_3 . Обнаружено существенное смягчение при охлаждении низкочастотного полярного оптического B_{2u} фонона в центре зоны Бриллюэна, что прямо подтверждает теоретически предсказанную геометрическую сегнетоэлектрическую неустойчивость. Кроме того, ниже температуры Нееля $T_N = 66 \text{ K}$ наблюдалась сильная связь данного фонона с магнитной подсистемой в результате динамической модуляции косвенного обменного взаимодействия.

В **четвертой главе** приведены результаты комплексного исследования динамики решетки и спонтанного магнитодиэлектрического эффекта в кубических антиферромагнетиках KCoF_3 и RbCoF_3 взаимодополняющими методами инфракрасной и диэлектрической спектроскопии. Установлено, что рост низкочастотной диэлектрической проницаемости при охлаждении, обнаруженный в KCoF_3 ,

вызван аномальным смягчением низкочастотного полярного поперечного оптического фонона на 7 см^{-1} . Выявлено, что обнаруженный в обоих материалах спонтанный магнитоэлектрический эффект является макроскопическим проявлением сдвигов частот тех поперечных и продольных полярных фононов, в которых динамически модулируется 180° угол косвенного обменного взаимодействия между Co–F–Co в результате спин-фононного взаимодействия.

Пятая глава посвящена исследованию динамики решетки кубических фтороперовскитов. Обнаружено, что низкочастотный полярный фонон смягчается при охлаждении во всех исследованных кубических фтороперовскитах, причем относительная величина смягчения коррелирует со значением толеранс фактора t . Установлено, что смягчение частоты происходит в результате согласованных изменений, при понижении толеранс-фактора t , обобщенных *гармонической* k_0 и *ангармонической* $k_{\text{ah}}(T)$ силовых постоянных полярной моды. Представленные результаты, по-видимому, являются проявлением внутренней сегнетоэлектрической неустойчивости кубических фтороперовскитов.

В **заключении** сформулированы выводы диссертационной работы.

Глава 1. Динамика решетки

1.1 Динамика решетки и диэлектрические свойства кристаллов

Основной задачей данного раздела является краткое описание того, как диэлектрические свойства кристаллов связаны с динамикой решетки. Подробное изложение можно найти в многочисленных монографиях, например [9–12].

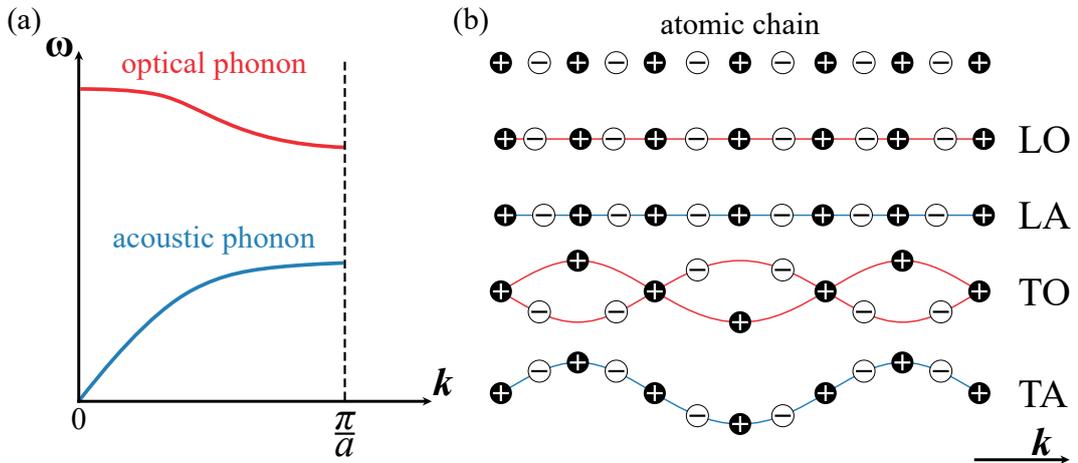


Рисунок 1 — (а) Кривые дисперсии акустической и оптической фоновых мод для двухатомной линейной цепочки атомов с постоянной решетки a . (б) Продольные и поперечные оптические (LO, TO) и акустические (LA, TA) колебания линейной цепочки.

Колебания атомов около своего положения равновесия в кристаллах происходят на характерных частотах, лежащих в инфракрасной (ИК) области спектра, и определяются фоновыми модами. Фоновые моды в кристалле могут быть акустическими и оптическими, продольными (longitudinal) и поперечными (transverse), как показано на рисунках 1а и б. Оптические фононы, напрямую взаимодействующие с инфракрасными фотонами, называются полярными. Взаимодействие происходит посредством электрического поля электромагнитной волны, которое вызывает смещение противоположно заряженных ионов приводя к поляризации кристалла. Таким образом, химические связи в кристалле должны быть ионными полностью или частично, чтобы оптические фононы были полярными. Следует отметить, что строгие правила отбора для определения того, какой фонон полярен, следуют из теории групп.

Однако, простые правила могут быть получены для centrosимметричных кристаллов, в которых фононные моды могут быть четными или нечетными по отношению к операции пространственной инверсии. В этом случае нечетные фононные моды являются полярными (ИК-активными), а четные — Раман-активными.

Диэлектрическая проницаемость ϵ является важной оптической характеристикой кристаллов, связывающей поляризацию \mathbf{P} наведенную электрическим полем \mathbf{E} электромагнитной волны и динамику решетки. Классической феноменологической моделью, описывающей диэлектрическую функцию среды $\epsilon(\omega)$ является осцилляторная модель Лоренца. Основная идея этой модели заключается в рассмотрении ансамбля несвязанных гармонических осцилляторов, представляющих из себя точечные заряды $-q$ с массой m , константой упругости β , резонансной частотой $\omega_0 = \sqrt{\frac{\beta}{m}}$ и затуханием γ . Считается, что среда электрически нейтральна, поэтому отрицательные заряды осцилляторов скомпенсированы положительно заряженным фоном (атомными остовами) [12].

Электрическое поле \mathbf{E} , зависящее от времени как $e^{-i\omega t}$, выводит осцилляторы из положения равновесия, при этом индуцируя дипольный момент, который осциллирует синхронно с полем. Дифференциальное уравнение движения одиночного осциллятора записывается в виде:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -q\mathbf{E}e^{-i\omega t}, \quad (1)$$

где \mathbf{r} — смещение заряда под действием вынуждающей силы. Решением уравнения (1) является смещение осциллятора относительно положения равновесия:

$$\mathbf{r} = \frac{-q\mathbf{E}}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2)$$

Смещение заряда приводит к осцилляции дипольного момента \mathbf{p} :

$$\mathbf{p} = -q\mathbf{r} = \frac{e^2 \mathbf{E}}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \alpha(\omega)\mathbf{E}, \quad (3)$$

где $\alpha(\omega)$ — поляризуемость осциллятора, определяющаяся выражением:

$$\alpha(\omega) = \frac{q^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (4)$$

Электрическая индукция \mathbf{D} определяется выражением:

$$\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = (1 + 4\pi N\alpha)\mathbf{E}, \quad (5)$$

где $\mathbf{P} = N\alpha\mathbf{E}$ — макроскопическая поляризация единицы объема, а N — число осцилляторов в единице объема. Рассматривая систему, состоящую из осцилляторов нескольких типов, диэлектрическая функция $\varepsilon(\omega)$ принимает следующий вид:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \sum_j \frac{4\pi N_j q_j^2}{m_j} \frac{1}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (6)$$

где индексом j отмечены параметры осциллятора одного типа. Выражение (6) можно привести к классическому виду диэлектрической функции в кристаллах:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j \omega_{j\text{TO}}^2}{\omega_{j\text{TO}}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j\text{TO}}\omega}, \quad (7)$$

где суммирование по j ведется по всем полярным фононам с частотами $\omega_{j\text{TO}}$. В выражении (7) диэлектрической силе $\Delta\varepsilon_j$ соответствует величина $\frac{4\pi N_j e_j^2}{m_j \omega_{j0}^2}$ для j -го осциллятора присутствовавшая в (6). Высоочастотная диэлектрическая проницаемость ε_∞ представляет сумму единицы и вклада высоочастотных осцилляторов, для которых дисперсия мала ввиду очень больших значений разности $\omega_{j\text{TO}}^2 - \omega^2$.

Электронейтральность кристаллов приводит к тому, что в соответствии с теоремой Гаусса:

$$\text{div}\mathbf{D} = 0, \quad (8)$$

при учете соотношения (5) следует, что

$$\varepsilon(\mathbf{k}\mathbf{E}) = 0, \quad (9)$$

где \mathbf{k} — волновой вектор электромагнитной волны. Уравнение (9) имеет два типа корней. В первом случае $\mathbf{k} \perp \mathbf{E}$, что приводит к $(\mathbf{k}\mathbf{E}) = 0$, тогда как $\varepsilon \neq 0$, что соответствует поперечным оптическим (ТО) фононам. При этом второй корень при $\varepsilon = 0$ и $(\mathbf{k}\mathbf{E}) \neq 0$ соответствует продольным оптическим (ЛО) фононам.

Как было показано выше, нули диэлектрической функции $\varepsilon(\omega) = 0$ реализуются при $\omega = \omega_{\text{LO}}$. В результате комплексная диэлектрическая функция может быть записана в альтернативном факторизованном виде [13; 14]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{j\text{LO}}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j\text{LO}}\omega}{\omega_{j\text{TO}}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j\text{TO}}\omega}, \quad (10)$$

где $\omega_{j\text{LO}}$ и $\gamma_{j\text{LO}}$ частота и затухание j -го продольного полярного фонона. Заметим, что при $\gamma_{j\text{LO}} = \gamma_{j\text{TO}}$ факторизованная модель (10) становится эквивалентной классической модели (7) диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ с диэлектрическими силами $\Delta\varepsilon_j$, описываемыми выражением [15]

$$\Delta\varepsilon_j = \frac{\varepsilon_\infty}{\omega_{j\text{TO}}^2} \frac{\prod_k \omega_{k\text{LO}}^2 - \omega_{j\text{TO}}^2}{\prod_{k \neq j} \omega_{k\text{TO}}^2 - \omega_{j\text{TO}}^2}. \quad (11)$$

При этом величина статической диэлектрической проницаемости ε_0 определяется вкладами диэлектрических сил $\Delta\varepsilon_j$ каждого j -го полярного фонона в соответствии с выражением

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_j \Delta\varepsilon_j. \quad (12)$$

Стоит отметить, что из факторизованной модели диэлектрической функции (10) при $\omega = 0$ прямо следует обобщенное соотношение Лиддена-Сакса-Теллера [16; 17]

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \prod_j \frac{\omega_{j\text{LO}}}{\omega_{j\text{TO}}}. \quad (13)$$

Основными преимуществами факторизованной модели (10) перед классической (7) является учет продольных полярных мод, а также взаимодействий мод между собой [14].

Спектр отражения $R(\omega)$ от поверхности кристалла в случае нормального падения связан с диэлектрической функцией $\varepsilon(\omega)$ и магнитной проницаемостью $\mu(\omega)$ выражением [11]

$$R(\omega) = r(\omega)r^*(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - \sqrt{\mu(\omega)}}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + \sqrt{\mu(\omega)}} \right|^2, \quad (14)$$

где $r(\omega)$ — комплексный коэффициент отражения. Для большинства изотропных материалов можно пренебречь влиянием магнитной проницаемости $\mu \approx 1$ в выражении (14). Интересным результатом, следующим из выражения для факторизованной модели диэлектрической функции (10) является то, что в интервале частот $\omega_{j\text{TO}} < \omega < \omega_{j\text{LO}}$ электромагнитные волны не могут распространяться в средах без затухания $\gamma_{j\text{TO}}, \gamma_{j\text{LO}} = 0$. Поскольку в этом интервале частот $\varepsilon_1(\omega) < 0$ (смотри рисунок 2b), то волновой вектор \mathbf{k} электромагнитной волны становится мнимым, приводя к тому, что электромагнитная волна

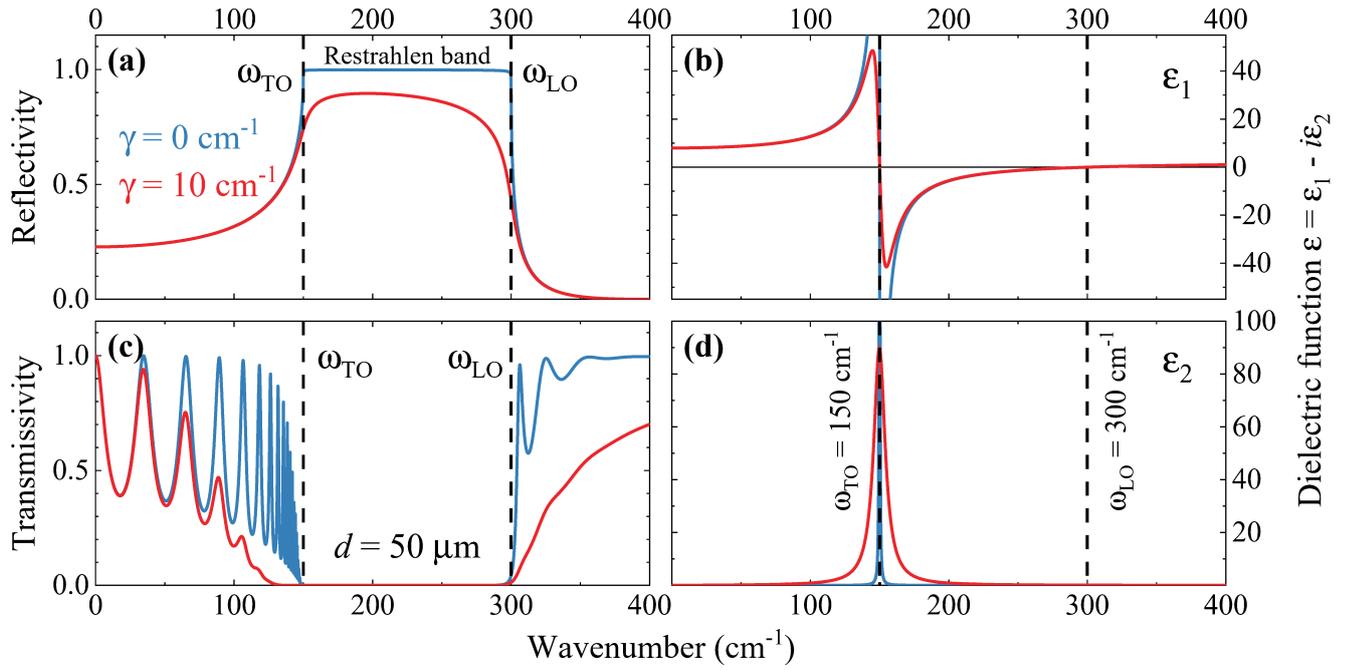


Рисунок 2 — Модельные спектры инфракрасного (a) отражения, (c) пропускания, (b) действительной ϵ_1 и (d) мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ кристалла толщиной $d = 50 \mu\text{m}$ с $\epsilon_\infty = 2$, $\mu = 1$, $\omega_{\text{TO}} = 150 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LO}} = 150 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma = \gamma_{\text{TO}} = \gamma_{\text{LO}} = 0$ (синяя кривая) и 10 cm^{-1} (красная кривая), рассчитанные при помощи выражений (14), (15) и (10).

полностью отражается $R(\omega_{\text{TO}} < \omega < \omega_{\text{LO}}) \equiv 1$ в соответствии с выражением (14) (смотри рисунок 2a), проникая в кристалл только на глубину порядка $\frac{1}{|k|}$. Указанный частотный интервал называется запрещенным (restrahlen band) для электромагнитного излучения в кристалле. Однако в реальных кристаллах всегда существует затухание, поэтому свет в запрещенном интервале никогда полностью не отражается, как показано красной линией на рисунке 2a.

Спектр пропускания $T(\omega)$ кристалла с диэлектрической функцией $\epsilon(\omega)$ и магнитной проницаемостью $\mu(\omega)$ конечной толщины d с учетом множественных внутренних отражений при нормальном падении описывается выражением [11]

$$T(\omega) = \left| \frac{(1 - r(\omega)^2)t(d)}{1 - r(\omega)^2t(d)^2} \right|^2, \quad (15)$$

где $t(d) = \exp(2\pi i \omega \sqrt{\epsilon(\omega)\mu(\omega)}d)$, а функция $r(\omega)$ имеет тот же вид, что и в выражении (14). Как уже было сказано выше, для описания электродипольных возбуждений, например фононов, влиянием магнитной проницаемости на спектр пропускания можно пренебречь и принять $\mu \approx 1$. Спектроскопия пропускания в большинстве случаев требует использования очень тонких

образцов, поскольку полярные фононы интенсивно поглощают падающее излучение, как показано на рисунке 2с, что существенно затрудняет определение параметров модели диэлектрической функции. Кроме того, согласно выражению (10), интенсивное поглощение происходит на частоте ТО фонона, которой соответствует максимум на спектре мнимой части диэлектрической функции ϵ_2 (смотри рисунок 2d), что также затрудняет определение частоты ЛО фонона.

Стоит отметить, что инфракрасная спектроскопия как отражения, так и пропускания является эффективным инструментом для исследования магнитодипольных возбуждений с $\mu \neq 1$ [18], например магнонов [19], спин-орбитальных экситонов [20] и двухмагнонных возбуждений [21]. Магнитодипольные возбуждения проявляются на спектрах в виде инвертированных лоренцевых пиков, описываемых выражениями для магнитной проницаемости $\mu(\omega)$ аналогичными (7) и (10) с учетом того, что $\mu_\infty = 1$.

Экспериментальные температурные зависимости частот ω и затуханий γ оптических фононов в литературе зачастую описывается с использованием модели Балканского [22] основанной на теории Клеменса [23]. В этой простой модели рассматривается ангармоническое фонон-фононное взаимодействие, включающее только процессы распада одного оптического на два и три акустических фонона с равной энергией (трех- и четырехфононные процессы), что приводит к довольно простым выражениям для изменения частоты и затухания [22]

$$\omega(T) = \omega_0 + A \left(1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1} \right) + B \left(1 + \frac{3}{e^{\hbar\omega_0/3k_B T} - 1} + \frac{3}{(e^{\hbar\omega_0/3k_B T} - 1)^2} \right), \quad (16)$$

$$\gamma(T) = \gamma_0 + C \left(1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^{\hbar\omega_0/3k_B T} - 1} + \frac{3}{(e^{\hbar\omega_0/3k_B T} - 1)^2} \right), \quad (17)$$

где модельные параметры ω_0 и γ_0 — гармоническая частота и затухание фонона, A , B , C и D — параметры ангармонизма, соответствующие трех- и четырехфононным процессам.

Аппроксимация с использованием выражений (16) и (17) зачастую довольно хорошо согласуется с экспериментальными данными, однако результаты, а именно полученные параметры ангармонизма, могут быть неверны из-за чрезмерной простоты модели. Кроме того, было показано, что в реальных кристаллах вклад от процессов распада оптического фонона на акустические с

равной энергией обычно очень мал [24; 25], и, вообще говоря, следует рассматривать трех- и четырехфононные процессы со всеми фононами [26]. В этой работе для выявления частотных сдвигов фононов при магнитном упорядочении будет использоваться модель Балканского (16), поскольку все остальные модели гораздо сложнее, при этом качественное согласие с экспериментальными данными остается таким же [25]. При этом полученные параметры модели Балканского приводиться и обсуждаться не будут, поскольку они могут привести к неверным результатам.

В большинстве кристаллов обычных диэлектриков без каких-либо фазовых переходов понижение температуры приводит к увеличению (ужесточению) частот $\omega(T)$ и уменьшению затуханий $\gamma(T)$ фононов. Как следствие, во многих ионных кристаллах величина низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 вследствие уравнений (11) и (12) линейно уменьшается при охлаждении, насыщаясь в области низких температур [27–34]. В литературе при описании такого вида зависимости $\epsilon_0(T)$ традиционно используется упрощенное выражение [27]

$$\epsilon_0(T) = \epsilon_0(0) + \frac{A_E}{e^{(T^*/T)} - 1}, \quad (18)$$

где $\epsilon_0(0)$ — диэлектрическая проницаемость при $T = 0$ К, A_E и T^* — параметры, определяющие величину и поведение температурной зависимости диэлектрической проницаемости. Следует отметить, что данное выражение не имеет строгого теоретического обоснования, а его параметры A_E и T^* не обладают каким-либо серьезным физическим смыслом. В данной работе выражение (18) будет использоваться только для экстраполяции зависимости $\epsilon_0(T)$ в магнитоупорядоченной фазе, в предположении отсутствия магнитного упорядочения, для определения величины сдвига диэлектрической проницаемости в результате магнитного упорядочения. При этом параметры выражения (18) приводиться и обсуждаться не будут.

Радикально другое поведение $\epsilon_0(T)$ наблюдается в виртуальных сегнетоэлектриках, например перовскитах, таких как SrTiO_3 [35], CaTiO_3 [36] и EuTiO_3 [37], в которых при охлаждении низкочастотный полярный фонон значительно смягчается (уменьшается частота), но под влиянием квантовых флуктуаций при низких температурах зависимость частоты фонона насыщается, и структурный переход в полярную фазу не происходит [38]. Уменьшение

частоты мягкого полярного фонона при охлаждении приводит, согласно уравнению (11), к увеличению его диэлектрической силы и соответственно к сильному росту ϵ_0 , температурная зависимость которой подчиняется функции Барретта [39]

$$\epsilon_0(T) = \epsilon_B + \frac{C_B}{(T_1/2) \coth(T_1/2T) - T_0}, \quad (19)$$

где T_0 — температура Кюри-Вейсса в классическом пределе, T_1 — температура, ниже которой квантовые флуктуации оказывают существенное влияние на динамику решетки и $\epsilon_0(T)$ начинает отклоняться от закона Кюри-Вейсса, а ϵ_B и C_B — параметры, определяющие вклад жестких фононов в диэлектрическую проницаемость и ее рост соответственно.

В основе подхода, развитого Барреттом, лежит одноподрешеточная модель Девоншира-Слетера в приближении среднего поля, когда ионы всех подрешеток кроме B закреплены в равновесных положениях, а B ионы ведут себя как независимые гармонические осцилляторы с малой ангармонической добавкой к потенциальной энергии [38; 40]. При этом взаимодействие происходит только через среднее внутреннее электрическое поле, возникающее при смещении B ионов. Стоит отметить, что модель Барретта [39] хорошо описывает поведение низкочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(T)$ в виртуальных сегнетоэлектриках лишь в области не экстремально низких температур, в которой более успешной оказывается модель, предложенная О. Г. Вендиком [41]. Также более адекватным подходом к описанию мягкой полярной моды, и при этом более сложным, является теория Речестера [42] и Хмельницкого-Шнеерсона [43].

1.2 Магнитодиэлектрический эффект

Низкочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_0 многих магнитных кристаллов изменяется как при магнитном упорядочении, так и при приложении внешнего магнитного поля в результате спонтанного и индуцированного магнитодиэлектрического эффекта соответственно. Магнитодиэлектрический эффект является четным по магнитному параметру порядка и не имеет строгих симметричных ограничений в отличие от линейного магнитоэлектрического и

пьезомагнитного эффектов, наблюдающихся только при строго определенной магнитной симметрии кристалла [44]. Далее будет рассмотрен только спонтанный магнитодиэлектрический эффект, наблюдающийся ниже температуры магнитного упорядочения без приложения внешнего магнитного поля.

Во многих кристаллах магнитное упорядочение приводит к тому, что температурная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости начинает существенно изменяться, причем эти изменения пропорциональны статической части спин-спиновой корреляционной функции $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$, в соответствии с выражением [37; 45]

$$\varepsilon_0(T) = \varepsilon^{\text{NM}}(T) + \Delta\varepsilon^{\text{MD}} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle \quad (20)$$

где $\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon^{\text{NM}}(T)$ — температурные зависимости диэлектрической проницаемости в предположении наличия и отсутствия магнитного упорядочения соответственно, а $\Delta\varepsilon^{\text{MD}}$ — параметр, определяющий величину спонтанного магнитодиэлектрического эффекта.

В рамках теории молекулярного поля статическая часть спин-спиновой корреляционной функции выражается как $(\langle S^z \rangle / S)^2$, где величина $\langle S^z \rangle = M$ может быть рассчитана с помощью функции Бриллюэна [46]

$$B_S(x) = \frac{M}{M_0} = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{S}x\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{x}{2S}\right), \quad (21)$$

где $x = \frac{3S}{S+1} \frac{M T_C}{M_0 T}$, S — значение спина соответствующего магнитного иона, T — температура, T_C — температура магнитного упорядочения, M — спонтанная намагниченность, а M_0 — полная намагниченность. Функция Бриллюэна обращается в ноль при переходе в парамагнитную фазу, однако во многих экспериментах наблюдаются ненулевые значения намагниченности, при температурах немного больших T_C за счет влияния ближнего магнитного порядка.

Спонтанный магнитодиэлектрический эффект экспериментально наблюдался во многих магнитных кристаллах, например, BaMnF_4 [27], K_2CoF_4 [45], MnO [32], MnF_2 [33; 34], EuTiO_3 [37], SeCuO_3 [47], TeCuO_3 [47], YMnO_3 [48], DyMn_2O_5 [49], а также во фтороперовските KMnF_3 [50]. Анализ этих работ показывает, что в большинстве магнитных материалов спонтанный магнитодиэлектрический эффект имеет отрицательный знак, то есть приводит к уменьшению значений низкочастотной диэлектрической проницаемости при

магнитном упорядочении, однако это не исключает возможности обнаружения противоположной тенденции. Как правило, изменения $\Delta\varepsilon^{\text{MD}}$ по величине составляют несколько процентов относительно значения диэлектрической проницаемости при температуре магнитного упорядочения.

1.3 Фтороперовскиты переходных металлов AMF_3

Перовскиты — класс материалов, характеризующийся химической формулой AMX_3 , где А и М являются катионами, а X — анион, обладающий связями с обоими катионами, берущий свое название от минерала титаната кальция CaTiO_3 , обнаруженного в Уральских горах в 1839 году Густавом Розе и названного в честь минералога Л. А. Перовского [51]. Первоначально структура CaTiO_3 была определена как кубическая с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (#221), содержащая одну формульную единицу в ячейке ($Z = 1$) [52]. При этом катион А с позицией Вайкоффа 1a и координатами (0, 0, 0) имеет двенадцатикратную координацию и находится в центре правильного кубооктаэдра из анионов X, а катион М с координатами 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) обладает шестикратной координацией в окружении октаэдра анионов X 3c ($0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), как показано на рисунке 3б. За данной кубической структурой было закреплено название структура перовскита. Позднее выяснилось, что кристаллическая структура CaTiO_3 при комнатной температуре отличается от кубической, и является ромбической с пространственной группой $Pnma$ (#62, $Z = 4$) [53]. Соединения перовскитов широко распространены в природе, а метасиликат магния MgSiO_3 является наиболее распространенным минералом на Земле, на который приходится 55% ее массы [54].

Перовскиты оксиды AMO_3 проявляют поразительное разнообразие интригующих физических явлений, таких как сегнетоэлектричество, пьезоэлектричество, магнетизм, мультиферройность, магнитоэлектричество, колоссальное магнитносопротивление, сверхпроводимость и другие, что привлекло большой интерес исследователей [55]. При этом изучению галогенидных перовскитов уделено существенно меньше внимания. Фтороперовскиты AMF_3 , в отличие от оксидов, обладают существенным меньшим разнообразием соединений, поскольку решетка электронейтральна только при одновалентном A^{1+} и двухвалентном

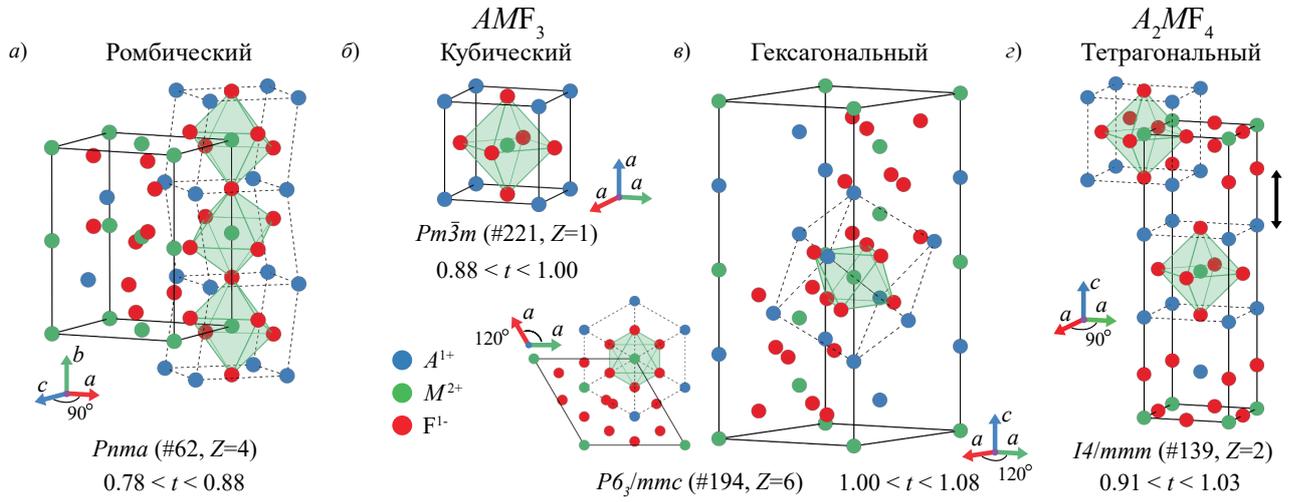


Рисунок 3 — Кристаллические структуры (а) ромбических, (б) кубических и (в) гексагональных фтороперовскитов AMF_3 и (г) тетрагонального фтороперовскита A_2MF_4 проиллюстрированные с использованием программы VESTA [57] с соответствующими диапазонами толеранс-фактора t согласно работе [58].

M^{2+} катионах для аниона F^{1-} . Всего возможно порядка 120 комбинаций катионов $A^{1+}M^{2+}F^{1-}$, из которых около 70 фтороперовскитов были синтезированы и определена кристаллическая структура [56].

В идеальном кубическом перовските AMX_3 параметр решетки a геометрически связан с ионными радиусами r_A , r_M и r_X через выражение $a = \sqrt{2}(r_A + r_X) = 2(r_M + r_X)$. Отношение выражений для параметра решетки является толеранс-фактором Голдшмидта t

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_M + r_X)}, \quad (22)$$

и служит для оценки степени искажения кристаллической структуры перовскита [59]. Поскольку в выражение для толеранс-фактора входят ионные радиусы, то предполагается чисто ионная связь.

Для фтороперовскитов AMF_3 наиболее широко распространены значения толеранс-факторов t , приведенные в работе [58]. При $t < 0.78$ у фтороперовскитов наблюдается тригональная структура с пространственной группой $R\bar{3}c$ (#161, $Z = 6$). Ромбической структурой с пространственной группой $Pnma$ (#62, $Z = 4$) обладают фтороперовскиты с $t = 0.78 \div 0.88$, как показано на рисунке 3в. При $t = 0.88 \div 1.00$ фтороперовскиты являются кубическими с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ (#221, $Z = 1$), показанной на рисунке 3а. Фтороперовскиты обладают гексагональной структурой с пространственной группой $P6_3/mmc$ (#194, $Z = 6$) при $t = 1.00 \div 1.08$, как отмечено на

Таблица 1 — Параметры кристаллической структуры, толеранс-факторы t и температуры антиферромагнитного упорядочения T_N исследованных фтороперовскитов.

Фтороперовскит	Толеранс-фактор t [58]	Пространственная группа ^a	Параметры элементарной ячейки ^a , Å	Температура антиферромагнитного упорядочения T_N , К
NaMnF ₃	0.78	$Pnma$	5.751/8.008/5.548 [60]	66 [61]
NaCoF ₃	0.81	$Pnma$	5.612/7.794/5.414 [62]	74 [63]
NaNiF ₃	0.83	$Pnma$	5.5279/7.6894/5.3651 [64]	149 [65]
KMnF ₃	0.91	$Pm\bar{3}m$	4.186 [66]	88 [67; 68]
KCoF ₃	0.94	$Pm\bar{3}m$	4.069 [69; 70]	115 [70; 71]
KZnF ₃	0.95	$Pm\bar{3}m$	4.056 [72]	—
RbMnF ₃	0.96	$Pm\bar{3}m$	4.25 [73]	83 [74]
KNiF ₃	0.96	$Pm\bar{3}m$	4.012 [69; 75]	244.8 [71]
KMgF ₃	0.97	$Pm\bar{3}m$	3.978 [76]	—
RbFeF ₃	0.99	$Pm\bar{3}m$	4.174 [77]	100.5 [78]
RbCoF ₃	1.00	$Pm\bar{3}m$	4.127 [70]	115 [70]
RbNiF ₃	1.01	$P6_3/mmc$	5.840/13.308 [79]	139 ^b [80–82]
CsMnF ₃	1.03	$P6_3/mmc$	6.213/15.074 [83]	53.5 [84]

^a – При комнатной температуре. ^b – Является ферримагнетиком.

рисунке 3б [85; 86]. Стоит отметить, что в некоторых фтороперовскитах со значениям толеранс-фактора t , находящимися близко к границам устойчивости соответствующих структур, например в KMnF₃ с $t = 0.91$, наблюдается целая последовательность структурных переходов из кубической $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную $I4/mcm$ при $T_{c1} = 186$ К, затем в ромбические $Cmcm$ при $T_{c2} = 88$ К, и $Pnma$ при $T_{c3} = 82$ К фазы [67; 68; 87].

Глава 2. Методы и объекты исследования

Настоящая глава посвящена трем взаимодополняющим спектроскопическим методам, используемым в диссертационной работе. Также существенное внимание уделено описанию подготовки образцов монокристаллов фтороперовскитов.

2.1 Диэлектрическая спектроскопия

Одной из целей диссертационной работы является исследование диэлектрических свойств магнитных кристаллов фтороперовскитов в широком интервале температур, включающем температуру магнитного упорядочения. Для этого в лаборатории физики ферроиков ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН была создана экспериментальная установка, основным элементом которой являлся прецизионный RLC-метр АКТАКОМ АМ-3028, позволяющий измерять электрическую емкость в частотном диапазоне от 20 Гц до 1 МГц с базовой точностью $\pm 0.05\%$. Данный прибор имеет внутренний генератор напряжения со значением среднеквадратичного отклонения от 5 мВ до 2 В, которое прикладывается к тестируемому образцу. Определение комплексного сопротивления производится путем измерения амплитуды и фазы тока, протекающего через тестируемый образец по отношению к приложенному напряжению при помощи закона Ома. Наиболее простой геометрией для измерения электрической емкости обладает плоскопараллельный образец с толщиной d и площадью граней S с нанесенными электродами, при этом $S \gg d$. В этом случае диэлектрическая проницаемость ϵ кристалла может быть получена из формулы плоского конденсатора

$$C = \frac{\epsilon \epsilon^0 S}{d}, \quad (23)$$

где C — электрическая емкость образца, а ϵ^0 — электрическая постоянная, равная $8.85418782 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Электрические контакты на поверхность образцов наносились при помощи серебряного лака.

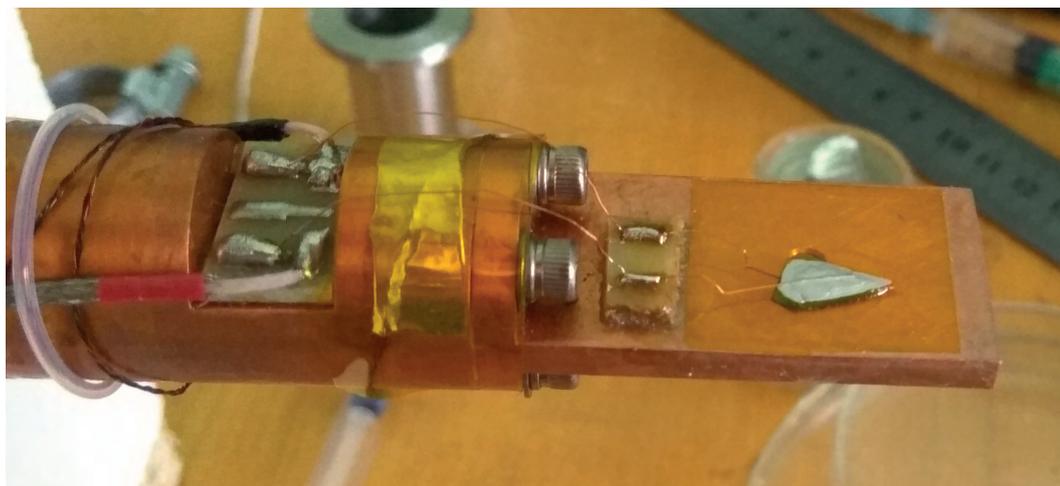


Рисунок 4 — Образец гексагонального фтороперовскита RbNiF_3 с нанесенными контактами на плоскость, перпендикулярную оси c , закрепленный на пальце криостата для диэлектрических измерений.

Для проведения температурных измерений использовался гелиевый проточный криостат Cryo CRC 102 с образцом в вакууме, позволяющий работать в интервале от 5 до 500 К. Подготовленный образец с нанесенными контактами закреплялся на холодном пальце криостата при помощи клея БФ-2 через полиимидную прокладку толщиной 40 мкм, как показано на рисунке 4. В камере образца криостата создавался вакуум порядка $5 \cdot 10^{-6}$ мбар с помощью турбомолекулярного насоса Turbolab SL80-H. Для охлаждения образца через криостат непрерывно прокачивался жидкий гелий из сосуда Дьюара. Контроль температуры образца в эксперименте осуществлялся с использованием контроллера Scientific Instruments M9700 с резистивным нагревателем мощностью 50 Вт и калиброванного GaAlAs диода LakeShore TG-120-CU-TH-1.4H. RLC-метр подключен к вакуумному электрическому вводу криостата по четырехпроводной схеме с помощью коаксиального кабеля RG-58 A/U. Внутри криостата к образцу идут два экранированных провода МГТФЭ 1×0.07 для уменьшения паразитной емкости проводов и теплопередачи, как показано на рисунке 4. Величина паразитной емкости составляет ~ 0.1 пФ при типичных значениях электрической емкости исследованных фтороперовскитов порядка 1 пФ. Созданная экспериментальная установка позволяет проводить измерения как при охлаждении, так и при нагреве. Типичная скорость изменения температуры в эксперименте 1–2 К/мин. Для проверки экспериментальной методики была получена температурная зависимость диэлектрической проницаемости в KMnF_3 обладающего

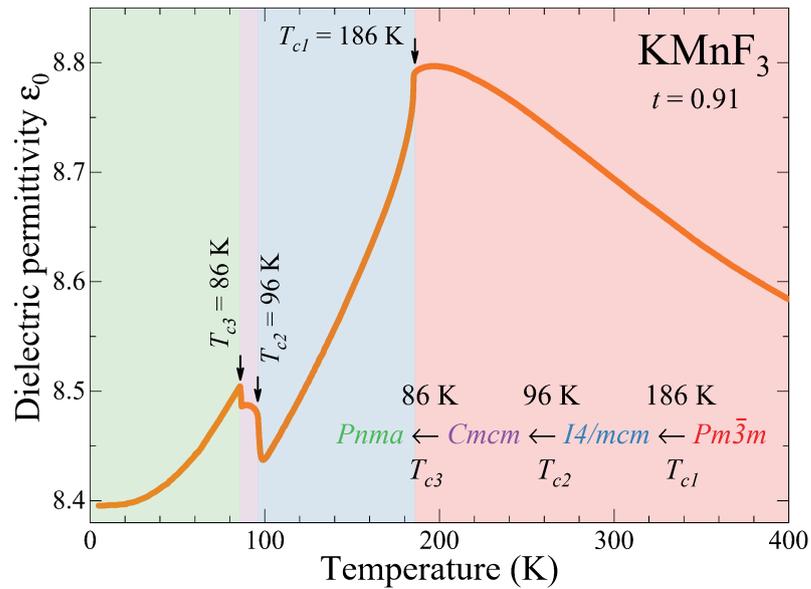


Рисунок 5 — Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в KMnF_3 , обладающего тремя фазовыми переходами.

три структурными фазовыми переходами, проявляющимися в виде аномалий, показанных на рисунке 5. Полученный результат находится в хорошем согласии с приведенными в литературе [50; 88–90]. Незначительное рассогласование температур структурных переходов описано в работе [50] и связано с несовершенством кристалла и методом его получения.

2.2 Инфракрасная спектроскопия отражения

Одним из эффективных методов экспериментального исследования динамики решетки выступает инфракрасная спектроскопия отражения. Отличительной особенностью данного метода является возможность определения параметров как поперечных ТО, так и продольных ЛО оптических полярных фононов на кристаллах большой толщины. Напротив, инфракрасные спектры пропускания в явном виде содержат информацию только о поперечных ТО оптических полярных фононах, при этом требуются тонкие кристаллы, как показано на рисунке 2с.

Инфракрасная спектроскопия была выполнена на широкодиапазонном фурье-спектрометре сверхвысокого разрешения Bruker IFS 125HR, работающего в диапазоне от 5 до 30000 см^{-1} и находящегося в лаборатории фурье-спектроскопии Института спектроскопии РАН, г. Троицк. Сверхвысокое разрешение до 0.001 см^{-1} достигается за счет того, что максимальная разность хода интерферирующих лучей составляет 10 м. В геометрии, позволяющей измерять отражение от образца, излучение ртутной лампы через систему зеркал с золотым покрытием попадает на образец под углом $\theta \approx 10^\circ$, то есть близко к нормальному падению. Отраженный сигнал регистрируется с характерным разрешением 0.5 см^{-1} заливым гелиевым болометром, обладающим двумя фильтрами, которые пропускают в диапазонах 10–100 см^{-1} и 30–700 см^{-1} соответственно.

Для охлаждения образцов использовался вакуумный гелиевый криостат замкнутого цикла Cryomech ST403, позволяющий работать в диапазоне температур от 4 до 320 К. Хороший тепловой контакт обеспечивается приклеиванием образца на медный палец криостата при помощи клея БФ-2 или серебряной пасты. Температура образца устанавливается низкотемпературными нагревателями Oxford и контролируется кремниевым диодом SI-410 при помощи температурного контроллера Scientific Instruments M9700. Вакуум $< 5 \cdot 10^{-4}$ Торр в камере образца криостата создается при помощи турбомолекулярного насоса Varian V70 turbo. Референсом служит спектр отражения от золотого зеркала, измеренный при комнатной температуре.

Описанная экспериментальная установка позволяет получать температурные зависимости относительных инфракрасных спектров отражения, поскольку никак не учитывается качество поверхности, форма, а также изменение положения образца в результате термического сокращения медного пальца криостата. Абсолютные спектры отражения образцов были получены при комнатной температуре с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 66v в диапазоне 50–7500 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Источником инфракрасного излучения являлся глобар. Контроль поляризации осуществлялся с помощью тонкопленочного поляризатора. Регистрирование отраженного излучения осуществлялось DTGS (50–550 см^{-1}) и DLaTGS (450–7500 см^{-1}) детекторами.

В основе инфракрасной фурье-спектроскопии лежит интерферометр Майкельсона, изображенный на рисунке 6 [91]. Излучение источника (Source) делится светоделителем (Beamsplitter) на два луча, прошедший и отраженный. Затем лучи отражаются от неподвижного (Fixed retroreflector) и подвижного

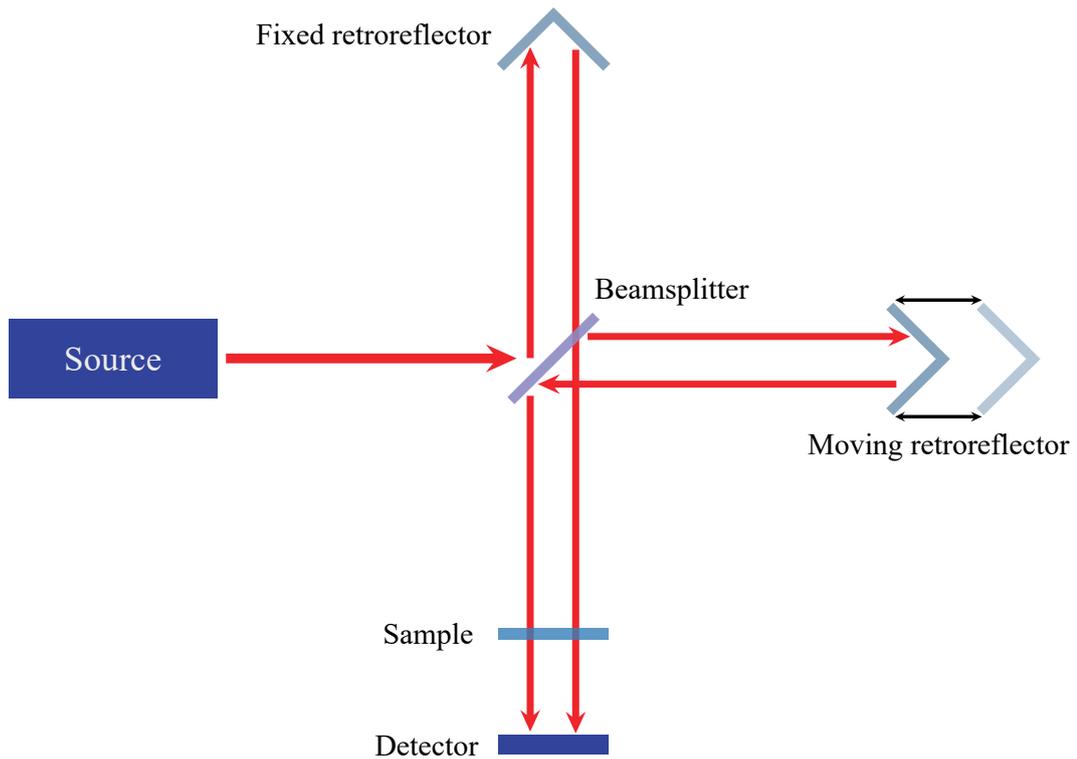


Рисунок 6 — Принципиальная схема инфракрасной фурье-спектроскопии.

(Moving retroreflector) зеркал и возвращаются к светоделителю, где излучение снова делится на две части, одна из которых идет к детектору (Detector). Лучи, идущие от светоделителя через образец к детектору, интерферируют, поскольку когерентны и обладают разной оптической разностью хода. Стоит отметить, что на рисунке 6 для простоты изображена геометрия измерения пропускания. Таким образом, смещая подвижное зеркало детектор регистрирует интерферограмму — зависимость интенсивности сигнала от разности оптического пути. При этом частотный спектр сигнала рассчитывается путем выполнения преобразования Фурье от полученной интерферограммы [91].

2.3 Терагерцовая спектроскопия с временным разрешением

Одним из направлений развития фурье-спектроскопии, является терагерцовая спектроскопия с временным разрешением (THz-TDS), к основным преимуществам которой следует отнести возможность прямого детектирования

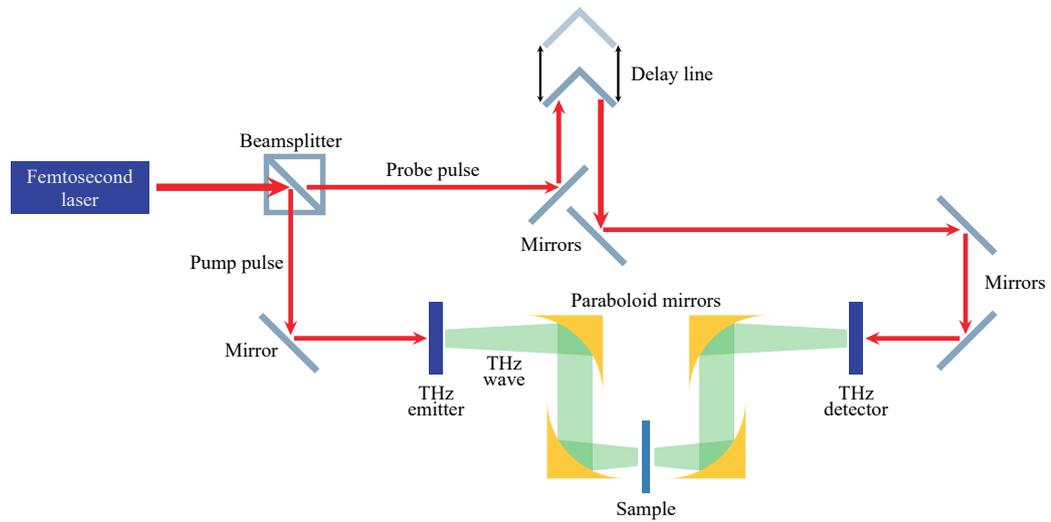


Рисунок 7 — Принципиальная схема терагерцовой спектроскопии с временным разрешением.

$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) - i\varepsilon_2(\omega)$ и существенно больший динамический диапазон измерений [92]. Спектры терагерцового пропускания были исследованы при помощи THz-TDS спектрометра TeraView TPS Spectra 3000, расположенного в лаборатории терагерцовой спектроскопии МФТИ. Данный спектрометр способен проводить измерения диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от 2 до 100 см^{-1} с разрешением до 0.2 см^{-1} и динамическим диапазоном до 80 дБ. Кроме того, спектрометр оборудован гелиевым проточным криостатом, образец в обменном газе, который позволяет проводить измерения при стабилизации температуры в диапазоне от 4 до 292 К.

Упрощенно принцип работы терагерцовой спектроскопии с временным разрешением изображен на рисунке 7 [93]. Излучение фемтосекундного лазера разделяется делителем пучка (beamsplitter) на импульс накачки (pump pulse) и зондирования (probe pulse). Оптический импульс накачки попадая на кристалл полупроводника GaAs генерирует в нем свободные носители заряда, которые ускоряясь под действием внешнего электрического поля, приложенного к кристаллу, генерируют терагерцовое излучение. Затем это излучение коллимируется системой параболических зеркал, проходит через образец, и попадает на детектор. Детектирование происходит вторым кристаллом полупроводника, где под воздействием электрического поля терагерцового импульса возникает пропорциональный ток свободных носителей заряда, которые образовались под действием импульса зондирования, задержанного относительно импульса накачки линией задержки (delay line). Измеряя возникший ток при различных

временах задержки между импульсами накачки и зондирования можно получить зависимость электрического поля терагерцового излучения, прошедшего через образец, от времени и затем применив преобразование Фурье рассчитать его спектр. Стоит отметить, что существенным отличием THz-TDS от фурье-спектроскопии является то, что регистрируется электрическое поле с сохранением фазы, а не интенсивность.

2.4 Подготовка образцов фтороперовскитов

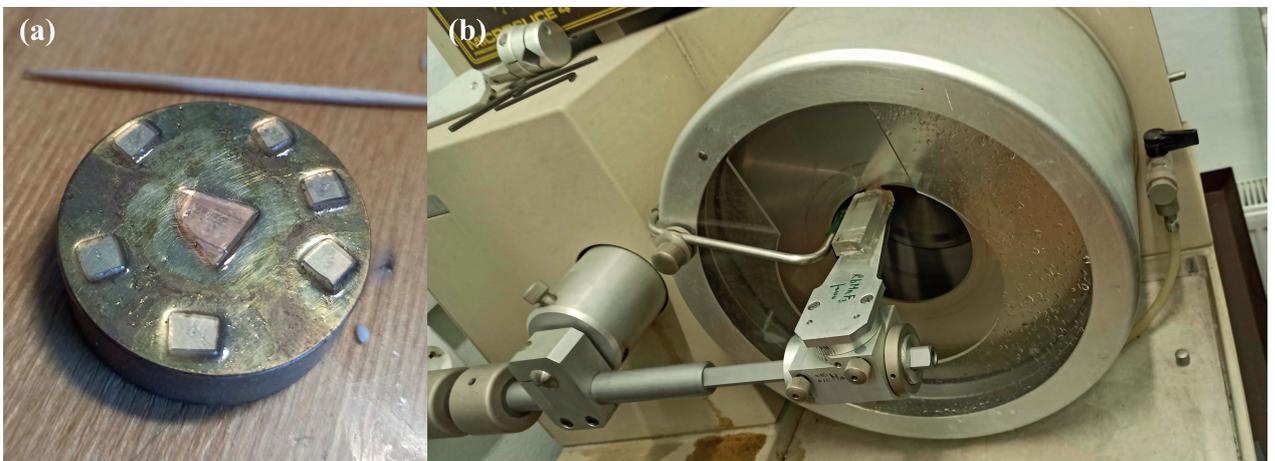


Рисунок 8 — (а) Пластина монокристалла кубического фтороперовскита RbMnF_3 , закрепленная на держателе для шлифовки и полировки для диэлектрических исследований. (б) Разрез були монокристалла RbMnF_3 дисковой пилой с внутренней алмазной кромкой.

Объектами исследования диссертационной работы являлись монокристаллы фтороперовскитов, перечисленные в таблице 1, и выращенные различными методами, указанными ниже. Следует отметить, что использованные спектроскопические методы требуют высококачественные образцы монокристаллов с площадью поверхности больших размеров порядка $8 \times 8 \text{ мм}^2$.

Ромбические NaMnF_3 , NaZnF_3 и кубические KZnF_3 , KMgF_3 были выращены модифицированными методами Бриджмена-Стокбаргера [94] и Чохральского [95] Ж.-И. Гесландом (J.-Y. Gesland) в Университете Ле-Ман, Франция. Ромбические NaNiF_3 , NaCoF_3 , кубические KMnF_3 , KCoF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 , и гексагональный RbNiF_3 были получены с использованием реакции обменного разложения П. П. Сырниковым в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН [80]. Ромбический

NaCoF_3 , кубический RbCoF_3 и гексагональные RbNiF_3 и CsMnF_3 были выращены методом Бриджмена в гелиевой атмосфере С. В. Петровым в ИФП РАН [96].

Полученные монокристаллы были сориентированы, а также проверены на однородность, методом рентгеновской дифракции М. П. Щегловым в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН и Д. А. Андрониковой в СПбПУ, а также дополнительно с помощью поляризационного микроскопа Olympus VX53 по погасаниям, поскольку фтороперовскиты являются достаточно прозрачными в видимой области. После чего были произведены разрезы с помощью дисковой пилы с внутренней кромкой на пластины необходимых геометрических размеров, а затем шлифовка и полировка с использованием ювелирной наждачной бумаги зернистостью до 12000 и алмазных паст, как показано на рисунке 8.

3.1 Введение и мотивация

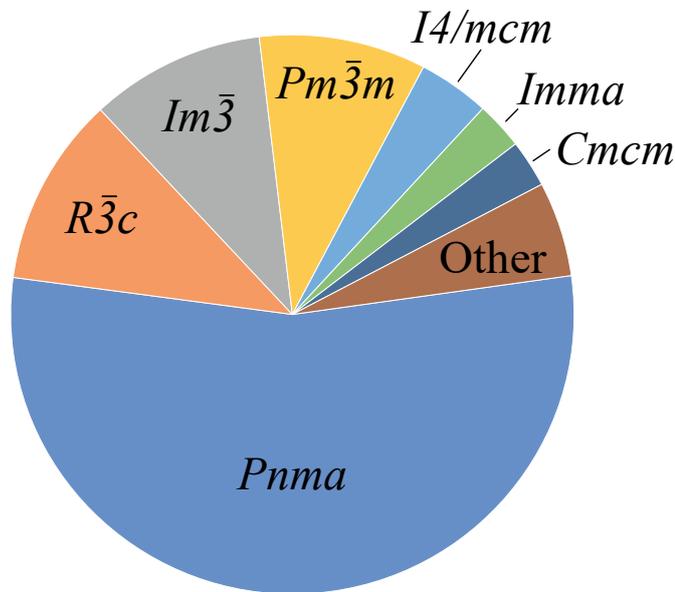


Рисунок 9 — Распределение всех известных перовскитов по пространственным группам [97].

Перовскитные материалы демонстрируют поразительное разнообразие интригующих физических явлений, таких как сегнетоэлектричество, магнетизм, мультиферроизм и многие другие, обладающих многочисленными технологическими применениями [1; 98–105]. Одной из причин этого является внутренняя неустойчивость структуры кубического перовскита, приводящая к богатой фазовой диаграмме со множеством структурных фазовых переходов. При этом подавляющее большинство перовскитов не являются сегнетоэлектриками, поскольку кристаллизуются в неполярных пространственных группах, среди которых $Pnma$ является наиболее распространенной, как показано на рисунке 9 [4; 97]. Наряду с этим существование сегнетоэлектрических и мультиферроитных перовскитов следует рассматривать как редкое исключение [3]. В классических оксидных перовскитах, таких как сегнетоэлектрики BaTiO_3 , PbTiO_3 и мультиферроитке BiFeO_3 , основной механизм, приводящий к сегнетоэлектричеству, обусловлен сильной гибридизацией между электронными

облаками аниона кислорода O^{2-} и стереохимически активными неподеленными электронными парами катионов Pb^{2+} , Bi^{3+} [106] и сегнетоэлектрически активными катионами Ti^{4+} [3]. Напротив, фториды являются скорее ионными кристаллами, чем ковалентными, и гибридизация в них играет гораздо меньшую роль [5].

Сегнетоэлектричество было предсказано в нескольких немагнитных $NaCaF_3$, $NaCdF_3$, $LiMgF_3$ и магнитном $LiNiF_3$ фтороперовскитах в результате эффектов, имеющих геометрическую природу и связанных с размерами ионов (geometric ferroelectricity) без какой-либо значительной гибридизации [107–109]. Тем не менее, до сих пор оно не было экспериментально обнаружено ни в одном из приблизительно семидесяти синтезированных фтороперовскитов. И только в $CsPbF_3$ был обнаружен структурный переход в полярную группу $R3c$ в результате стереохимической активности неподеленных электронных пар иона Pb^{2+} [56; 110]. Несмотря на это, недавние теоретические работы, основанные на расчетах из первых принципов, предсказывают, что ромбические $Pnma$ фтороперовскиты [6; 111], а также перовскиты оксиды [4], обладают сегнетоэлектрической неустойчивостью в своей родительской высокосимметричной кубической $Pm\bar{3}m$ фазе. Важно подчеркнуть, что степень неустойчивости коррелирует с величиной толеранс-фактора t , введенного при помощи выражения (22) в разделе 1.3. В $Pnma$ фазе, описанная сегнетоэлектрическая неустойчивость полностью подавляется поворотами октаэдров и антисегнетоэлектрическими смещениями катионов, однако, при уменьшении величины толеранс-фактора t , становится возможным деликатный баланс между ними [4; 6]. Таким образом, ромбический $Pnma$ фтороперовскит $NaMnF_3$ с наименьшим значением $t = 0.78$ является наиболее подходящим кандидатом для поиска каких-либо признаков существования предсказанной сегнетоэлектрической неустойчивости.

3.2 Динамика решетки $NaMnF_3$

$NaMnF_3$ обладает ромбической структурой с пространственной группой $Pnma$ (#62, D_{2h}^{16} , $Z = 4$) и параметрами элементарной ячейки $a = 5.751$, $b = 8.008$, $c = 5.548 \text{ \AA}$ при комнатной температуре [60], которая показана

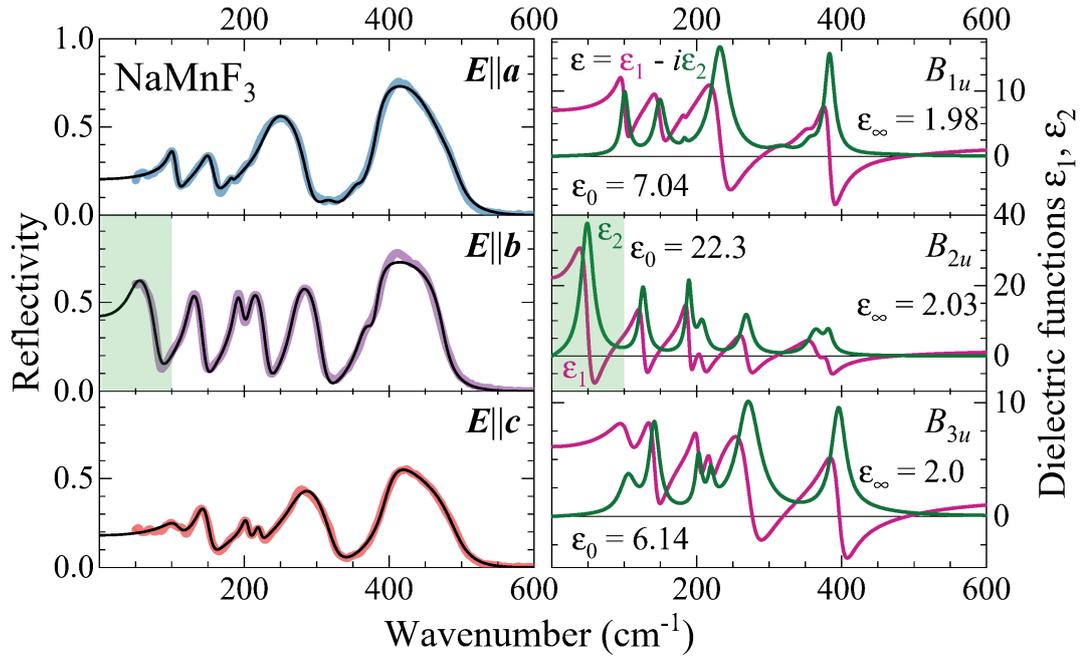


Рисунок 10 — (слева) Спектры инфракрасного отражения при комнатной температуре в NaMnF_3 для поляризаций света \mathbf{E} вдоль главных кристаллографических осей. Черные линии — результаты аппроксимации с использованием классической модели осцилляторов Лоренца. (справа) Действительная $\epsilon_1(\omega)$ и мнимая $\epsilon_2(\omega)$ части комплексной диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ соответствующие аппроксимациям. Значения статической ϵ_0 и высокочастотной ϵ_∞ диэлектрических проницаемостей указаны для всех поляризаций. Зеленой областью отмечен спектральный диапазон низкочастотного B_{2u} фонона, изученного методом ТГц спектроскопии с временным разрешением при различных температурах.

на рисунке 3а. Ниже температуры Нееля $T_N = 66 \text{ K}$ [61] спины ионов Mn^{2+} ($3d^5$, $S = \frac{5}{2}$) антиферромагнитно упорядочиваются, преимущественно вдоль оси c , со слабым ферромагнитным моментом, ориентированным вдоль оси b в результате взаимодействия Дзялошинского-Мория (магнитная структура $A_x F_y G_z$ в обозначениях Берто) [112]. Несмотря на то, что существуют работы, посвященные изучению динамики решетки NaMnF_3 методами спектроскопии инфракрасного пропускания [113] и отражения [114], комбинационного рассеяния света [94], а также исследованию фазовых переходов под давлением [61; 115], в литературе нет никаких экспериментальных свидетельств о существовании мягкой полярной моды в данном материале.

Теоретико-групповой анализ для $Pnma$ NaMnF_3 предсказывает 60 фононов, из которых 25 являются полярными [116]

$$\Gamma_{\text{IR}} = 9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}.$$

Спектры инфракрасного отражения были измерены в интервале от 50 до 7500 см^{-1} при комнатной температуре для света, поляризованного вдоль главных кристаллографических осей. Наблюдается качественное согласие между полученными спектрами и приведенными в работе [114]. Аппроксимация измеренных спектров с использованием классической модели осцилляторов Лоренца (7) методом, описанном в разделе 2.2, позволила получить параметры 22 из 25 фононов B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} , которые приведены в таблице 3. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными и промоделированными спектрами, соответственно показанными цветными и черными линиями слева на рисунке 10. Спектры действительных $\epsilon_1(\omega)$ и мнимых $\epsilon_2(\omega)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$, рассчитанные с использованием полученных параметров модели, а также значения статических ϵ_0 и высокочастотных ϵ_∞ диэлектрических проницаемостей, приведены справа на рисунке 10.

Знание значений частот ω_{TO} и диэлектрических сил $\Delta\epsilon$ полярных ТО фононов позволяет рассчитать суммарную плазменную частоту $\Omega_{\Sigma\text{P}}$ в соответствии с выражением [117]

$$\Omega_{\Sigma\text{P}}^2 = \sum_j \Omega_{j\text{P}}^2 = \sum_j \Delta\epsilon_j \omega_{j\text{TO}}^2 = \epsilon_\infty \sum_j \omega_{j\text{LO}}^2 - \omega_{j\text{TO}}^2 = \frac{\epsilon_\infty}{\pi V \epsilon_{\text{vac}}} \sum_k \frac{(Z_k^* e)^2}{m_k}, \quad (24)$$

где V — объем элементарной ячейки, ϵ_{vac} — диэлектрическая проницаемость вакуума, $Z_k^* e$ — эффективный заряд k -го иона с массой m_k дающего вклад в полярные фононы. Суммирование проводится по всем различным k -ым ионам в элементарной ячейке, а также по всем j -ым фононам данной симметрии. Электронейтральность элементарной ячейки фтороперовскитов требует, чтобы

$$Z_A^* + Z_B^* + 3Z_F^* = 0. \quad (25)$$

В данном случае экспериментальные значения суммарных плазменных частот $\Omega_{\Sigma\text{P}}$ и условие электронейтральности не позволяют однозначно определить эффективные заряды всех ионов. Тем не менее, оказывается возможным сравнение экспериментальных плазменных частот $\Omega_{\Sigma\text{P}} = 518, 525$ и 495 см^{-1} для фононов

Таблица 2 — Параметры взаимодействий оболочка-оболочка (shell-shell) и ядро-оболочка (core-shell) оболочечной модели (shell-model). Для короткодействующих потенциалов была использована отсечка в 10 Å.

Ион	X ($ e $)	Y ($ e $)	K (eV/Å)
Na	1	0	0
Mn	2	0	0
F	1.38	-2.38	101.2
Пара ионов	A (eV)	ρ (Å)	C (eV · Å ⁶)
Na-F	856	0.286874	0
Mn-F	603	0.32265	0
F-F	6078261	0.07417	17.02

симметрии B_{1u} , B_{2u} и B_{3u} соответственно с рассчитанной $\Omega_{\text{СР}} = 654 \text{ cm}^{-1}$ в предположении, что заряды ионов имеют номинальные валентности Na^{1+} , Mn^{2+} и F^{1-} . Данное сравнение указывает на то, что эффективные ионные заряды в NaMnF_3 несколько меньше номинальных значений валентности, как и в других фтороперовскитах [118], и существенно отличаются от аномально больших значений в перовскитах оксидах [119].

Для интерпретации полученных результатов было проведено моделирование динамики решетки в центре зоны Бриллюэна в $Pnma$ NaMnF_3 с использованием оболочечной модели (shell-model), реализованной в пакете General Utility Lattice Program (GULP) [120], которое позволило получить частоты и смещения ионов для всех фононов в центре зоны Бриллюэна. В этой модели каждый ион Z представлен точечным ядром, несущим полную массу иона с зарядом X и безмассовой оболочкой с зарядом Y , представляющей собой внешние валентные электроны. При этом взаимодействие ядра и оболочки описывается “пружинным” (spring) потенциалом с постоянной K , связанной с ионной поляризуемостью $\alpha = \frac{Y^2}{K}$. Межатомные взаимодействия между i -ым и j -ым ионами описываются комбинацией дальнедействующего кулоновского потенциала и близкодействующего потенциала Борна–Майера–Букингема в форме [120]

$$U_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (26)$$

Таблица 3 — Параметры полярных фононов в ромбическом $Pnma$ фтороперовските NaMnF_3 при комнатной температуре: частоты $\omega_{j\text{TO}}$ (см^{-1}), затухания $\gamma_{j\text{TO}}$ (см^{-1}), диэлектрические силы $\Delta\varepsilon_j$, и эффективные плазменные частоты $\Omega_{j\text{P}}$ (см^{-1}). Также приведены данные, полученные из литературы.

Симметрия	Мода j	DFT ^a	IR ^b	LD	IR			
		$\omega_{j\text{TO}}$	$\omega_{j\text{TO}}$	$\omega_{j\text{TO}}$	$\omega_{j\text{TO}}$	$\gamma_{j\text{TO}}$	$\Delta\varepsilon_j$	$\Omega_{j\text{P}}$
B_{1u}	1	114	102.18	95.5	100.8	11.8	1.11	106.2
	2	125	155.88	143.1	149.6	17.4	0.94	145.0
	3	180	184.47	154.9	183.1	5.6	0.03	30.5
	4	196	—	197.3	—	—	—	—
	5	223	228.60	226.7	232.6	30.2	2.15	341.1
	6	255	—	252.4	317	31.0	0.08	91.2
	7	272	—	308.8	356	19.1	0.08	98.1
	8	312	—	342.2	383.5	16.2	0.65	309.1
	9	402	—	365.8	470	80	0.02	70
					$\varepsilon_\infty = 1.98 \quad \varepsilon_0 = 7.04 \quad \Omega_{\Sigma\text{P}} = 518$			
B_{2u}	1	18	52.19	52.7	50	20.5	15.2	195
	2	118	128.28	125.2	126.2	12.8	1.9	174
	3	180	190.97	183.9	189.3	9.7	1.0	190.1
	4	205	208.36	224.4	207.6	15.2	0.63	163.6
	5	280	273.54	250.3	268.6	18.3	0.77	235.3
	6	367	373.19	321.4	364.2	24.6	0.46	245.9
	7	387	415.45	327.1	382.3	13.2	0.19	169.2
					$\varepsilon_\infty = 2.03 \quad \varepsilon_0 = 22.3 \quad \Omega_{\Sigma\text{P}} = 525.04$			
B_{3u}	1	91	115.73	114.0	106	26.3	0.79	94.4
	2	148	144.56	120.5	141.8	17.2	0.94	137.4
	3	152	—	193.2	—	—	—	—
	4	183	205.08	209.7	202.6	10.5	0.23	97.3
	5	222	222.78	223.3	219.8	10	0.12	77.4
	6	237	281.97	259.9	—	—	—	—
	7	307	299.50	267.9	272	38.8	1.4	323.1
	8	347	402.94	316.5	396.1	24.3	0.56	295.2
	9	389	440.28	358.7	441.8	74.6	0.05	101.8
					$\varepsilon_\infty = 2.0 \quad \varepsilon_0 = 6.14 \quad \Omega_{\Sigma\text{P}} = 495.12$			
a — Согласно [6]. b — Согласно [114].								

Таблица 4 — Рассчитанные частоты $\omega_{j\text{TO}}$ (см^{-1}) полярных T_{1u} фононов в NaMnF_3 в кубической $Pm\bar{3}m$ фазе.

Симметрия	Мода j	$\omega_{j\text{TO}}$
T_{1u}	1	$i84.9$
	2	192.4
	3	369.3

где A_{ij} и ρ_{ij} обозначают силу и дистанцию для отталкивающих взаимодействий соответственно, а C_{ij} описывает притяжение на расстоянии r_{ij} между i -ым и j -ым ионами.

В качестве первого приближения были взяты параметры взаимодействий из работы [121]. Определенные методом рентгеновской дифракции параметры решетки $a = 5.750$, $b = 7.999$ и $c = 5.480$ Å вместе со значениями статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 и упругими постоянными из работы [94] были использованы в расчетах динамики решетки $Pnma$ NaMnF_3 как наблюдаемые величины (observable quantities). Параметры взаимодействий, полученные в результате аппроксимации наблюдаемых величин, приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 3, наблюдается хорошее согласие между рассчитанными значениями частот полярных фононов, полученными экспериментально, взятыми из эксперимента в работе [114], и рассчитанными из первых принципов в работе [122]. Также полученные результаты хорошо согласуются с результатами моделирования динамики решетки в работах [123; 124], которые не приведены в данной таблице. Стоит отметить, что в результате моделирования помимо частот были определены смещения ионов для каждого фонона.

Используя полученные параметры взаимодействий, приведенные в таблице 2, было выполнено моделирование динамики решетки в центре зоны Бриллюэна NaMnF_3 в кубической $Pm\bar{3}m$ фазе. В качестве параметра решетки было взято значение $a = 4.14$ Å. Полученные значения частот полярных фононов $\Gamma_{\text{IR}} = 3T_{1u}$ приведены в таблице 4. Результаты расчетов находятся в хорошем согласии с данными, опубликованным в работе [6]. Кубическая структура NaMnF_3 является неустойчивой, поскольку низкочастотный T_{1u} фонон обладает мнимой частотой $\omega_{1\text{TO}} = i84.9$. Стоит отметить, что устойчивой для NaMnF_3 является ромбическая $Pnma$ структура, однако при температуре $T_c = 969$ К и нормальном давлении 0.1 МПа экспериментально наблюдался переход в кубическую фазу [61]. По-видимому, при этом кубическая кристаллическая

структура становится устойчивой за счет сильного влияния ангармонизма, обусловленного высокой температурой.

3.3 Мягкая полярная мода в NaMnF_3

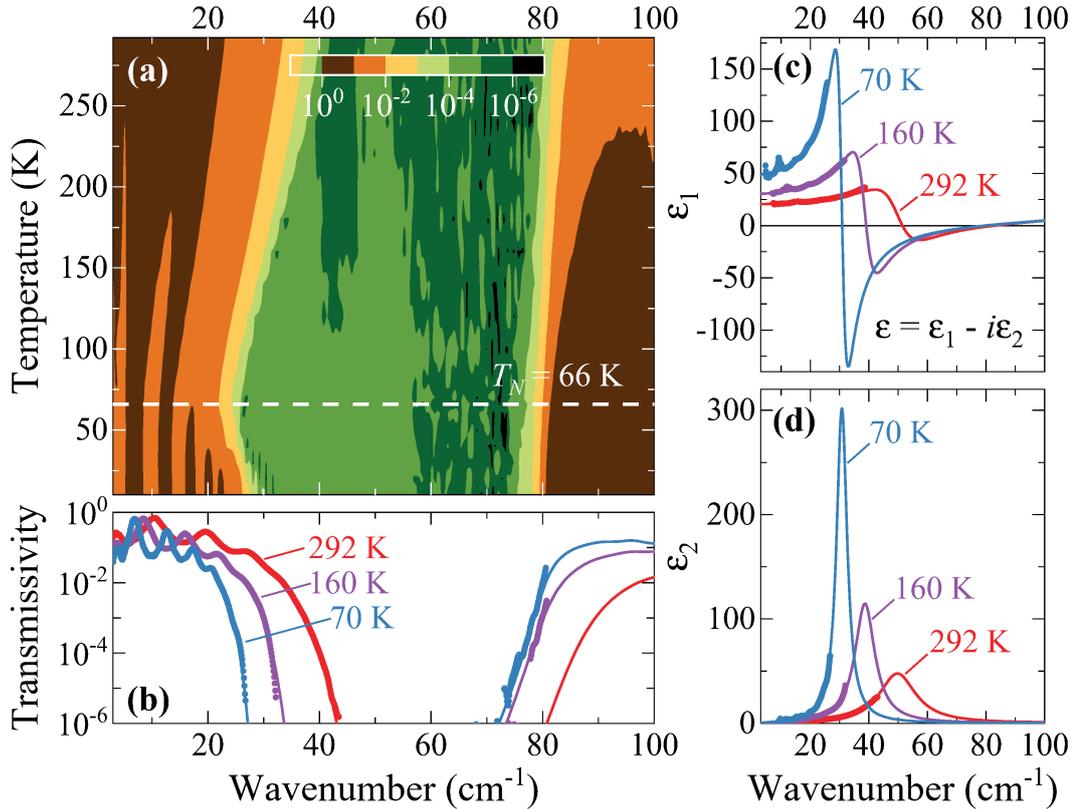


Рисунок 11 — (a) Карта температурной зависимости спектра ТГц пропускания в NaMnF_3 в области B_{2u} фонона для поляризации света $\mathbf{E} \parallel b$. Пунктирной горизонтальной линией отмечена температура антиферромагнитного фазового перехода T_N . ТГц спектры (b) пропускания, (c) действительной ϵ_1 и (d) мнимой ϵ_2 частей комплексной диэлектрической проницаемости при указанных температурах. Цветные точки соответствуют экспериментальным данным. Цветные линии являются результатом аппроксимации с использованием классической модели Лоренца.

Величина статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 = 22.3$ вдоль оси b в NaMnF_3 при комнатной температуре имеет значение, существенно превосходящее соответствующие значения для направлений вдоль осей a и c , как показано на справа рисунке 10, а также значения когда-либо наблюдавшиеся

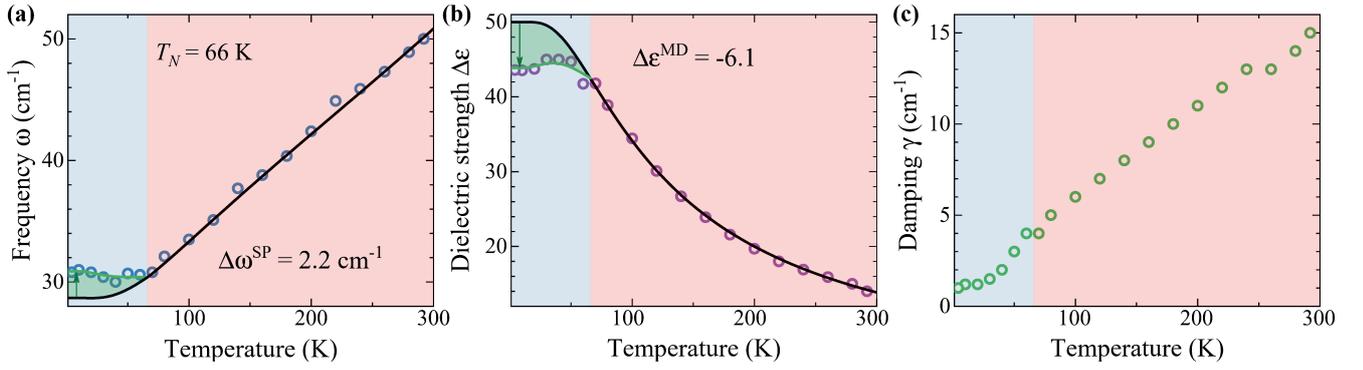


Рисунок 12 — Температурные зависимости (а) частоты ω , (б) диэлектрической силы $\Delta\epsilon$ и (с) затухания γ низкочастотного мягкого B_{2u} фонона в NaMnF_3 . Парамагнитная и антиферромагнитная фазы показаны красной и синей заливкой соответственно. Цветные кружки — экспериментальные данные. Черные линии — результаты экстраполяции при $T < T_N$ в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения. Зеленые линии — аппроксимации сдвигов в результате магнитных эффектов, описанных в тексте. Разности между немагнитными и магнитными экстраполирующими и аппроксимирующими функциями показаны зеленой заливкой. Числами указаны величины изменений в результате спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ и спонтанного МД эффекта $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$.

во фтороперовскитах. Низкочастотный фонон с симметрией B_{2u} , поляризованный вдоль оси b , с аномально большой диэлектрической силой $\Delta\epsilon = 15.2$ дает доминирующий вклад в соответствующую величину ϵ_0 . Для определения поведения этого B_{2u} фонона в NaMnF_3 был исследован ТГц спектр пропускания в диапазоне от 3 до 100 см^{-1} , отмеченном зеленой областью на рисунке 10, при температурах от 292 до 4 К при поляризации падающего света $\mathbf{E} \parallel b$, показанный температурной картой на рисунке 11а. Интенсивное поглощение света фононом наблюдается в диапазоне $40\text{--}80\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре, при этом низкочастотный край значительно смягчается (частота уменьшается) при охлаждении вплоть до T_N , тогда как антиферромагнитное упорядочение приводит к его ужесточению (увеличению частоты), как можно увидеть на рисунке 11а.

Типичные экспериментальные ТГц спектры пропускания, действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ при нескольких температурах представлены цветными точками на рисунках 11b–d.

Экспериментальные спектры при различных температурах были аппроксимированы с использованием классической модели осцилляторов Лоренца (7) методом, описанном в разделе 2.3 с учетом параметров модели, полученных из спектров инфракрасного отражения. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными и результатами аппроксимации (цветные линии) в спектральном диапазоне, где поглощение не слишком сильно, как показано на рисунках 11b–d.

Температурные зависимости параметров низкочастотного полярного B_{2u} фонона, полученные из аппроксимации, показаны цветными кружками на рисунках 12a–с. При охлаждении до T_N частота фонона ω существенно смягчается на 20 см^{-1} , как показано на рисунке 12a. Смягчение частоты приводит к тому, что диэлектрическая сила фонона $\Delta\epsilon$ значительно возрастает, увеличиваясь на 30, как можно увидеть на рисунке 12b. Кроме того, затухание фонона γ также уменьшается при охлаждении, не испытывая значительных отличий от поведения в кристаллах обычных диэлектриков, как показано на рисунке 12с.

Значительное увеличение $\Delta\epsilon$ при охлаждении в NaMnF_3 , с учетом масштабного фактора, схоже с тем, которое наблюдается в квантовых параэлектриках, например SrTiO_3 [35], CaTiO_3 [36] и EuTiO_3 [37], в которых данный рост подчиняется функции Барретта (19) [38; 39]. Экспериментальная зависимость $\Delta\epsilon(T)$ была аппроксимирована при $T > T_N$ функцией Барретта (19), как показано черной линией на рисунке 12b. Используя выражение (11), связывающее диэлектрическую силу фонона с частотами полярных ТО и LO фононов, совместно с функцией Барретта (19), а также значениями частот полярных фононов из аппроксимации инфракрасного отражения, была получена температурная зависимость частоты мягкого фонона. На рисунке 12a и b наблюдается хорошее согласие между экспериментальными данными и аппроксимациями, показанными черными линиями, при температурах выше T_N .

Стоит отметить, что параметры функции Барретта (19) $T_0 = -7 \text{ К}$, $T_1 = 160 \text{ К}$, при которых удалось успешно описать особенности поведения частоты ω и диэлектрической силы $\Delta\epsilon$ мягкого полярного B_{2u} фонона как выше, так и ниже температуры Нееля, оказались близки к приведенным в литературе для виртуального сегнетоэлектрика антиферромагнетика EuTiO_3 [37]. Аппроксимация с помощью закона Кюри-Вейсса зависимостей квадрата частоты $\omega^2(T)$ и обратной диэлектрической силы $\Delta\epsilon^{-1}(T)$ мягкого полярного B_{2u} фонона в NaMnF_3 показана на рисунке 13d и e соответственно. При этом полученная

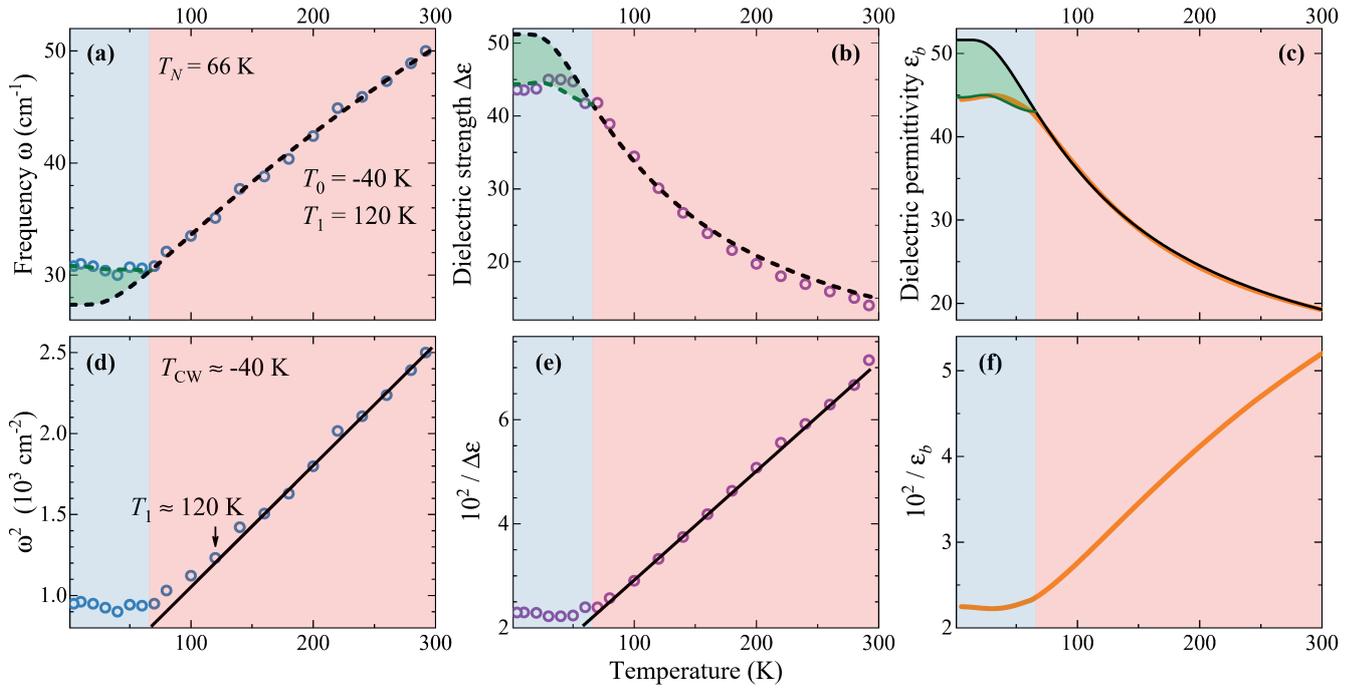


Рисунок 13 — Температурные зависимости (а) частоты ω , (b) диэлектрической силы $\Delta\epsilon$ низкочастотного мягкого B_{2u} фонона, (с) диэлектрической проницаемости ϵ_b вдоль оси b , (d) квадрата частоты ω^2 , обратных (e) диэлектрической силы $\Delta\epsilon^{-1}$ и (f) диэлектрической проницаемости ϵ_b^{-1} в NaMnF_3 . Парамагнитная и антиферромагнитная фазы показаны красной и синей заливкой соответственно. Цветные кружки и оранжевые линии — экспериментальные данные. Черные пунктирные линии — результаты аппроксимации функцией Барретта (19) с параметрами $T_0 = -40$ К и $T_1 = 120$ К, полученными при аппроксимации функцией Кюри-Вейсса, показанной черными сплошными линиями. Зеленые пунктирные линии — аппроксимации сдвигов в результате антиферромагнитного упорядочения функцией, квадратичной по магнитному параметру порядка, как описано в тексте.

температура Кюри, при которой $\omega^2(T)$ и $\Delta\epsilon^{-1}(T)$ обращаются в ноль, оказалась равной $T_C \approx -40$ К, а температура, ниже которой начинается отклонение от закона Кюри-Вейсса, составила $T_1 \approx 120$ К, как видно на рисунке 13d и e.

Аппроксимация экспериментальных температурных зависимостей частоты $\omega(T)$, диэлектрической силы $\Delta\epsilon(T)$ мягкого полярного B_{2u} фонона и диэлектрической проницаемости $\epsilon_b(T)$ вдоль оси b в NaMnF_3 функцией Барретта (19) с параметрами $T_0 = -40$ К и $T_1 = 120$ К показана черными пунктирными линиями на рисунке 13a–c. Несмотря на хорошее согласие между экспериментальными точками и аппроксимацией в парамагнитной области, использование указанных параметров T_0 и T_1 не позволяет достаточно хорошо воспроизвести

все характерные особенности на температурных зависимостях ниже T_N при помощи функций (20) и (27), как показано зелеными пунктирными линиями на рисунке 12а и b соответственно. Следует учесть, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_b(T)$ вдоль оси b в NaMnF_3 при $T < T_N$ содержит значительное количество точек и измерена с большой точностью. Иными словами, в этом случае отклонение $\omega(T)$ и $\Delta\epsilon(T)$ от экстраполяции, предполагающей отсутствие магнитного упорядочения, перестает быть квадратичным по магнитному параметру порядка.

Отличие параметров T_0 и T_1 , полученных при аппроксимации функцией Барретта (19) и законом Кюри-Вейсса, вероятно связано с тем, что модель Барретта основана на простейшей микроскопической теории для виртуальных сегнетоэлектриков, в которых доминирующий вклад мягкого фонона в диэлектрическую проницаемость на порядки превосходит вклад от остальных жестких фононов, таких как SrTiO_3 ($T_0 \approx 40$ К, $T_1 \approx 100$ К) и KTaO_3 ($T_0 \approx 4$ К, $T_1 \approx 30$ К) [38]. Напротив, в NaMnF_3 диэлектрическая сила мягкого полярного B_{2u} превосходит соответствующую величину для остальных жестких фононов от 2 до 6.5 раз. По всей видимости, ангармонизм полярных фононов в NaMnF_3 обладает более сложным поведением, чем предсказывает функция Барретта (19) с параметрами, определенными из закона Кюри-Вейсса. Тем не менее, стоит отметить, что параметры T_0 и T_1 , полученные из этих двух моделей, достаточно близки. Функция Барретта (19) позволяет экстраполировать при $T < T_N$ температурные зависимости частоты ω , диэлектрической силы $\Delta\epsilon$ и диэлектрической проницаемости ϵ_b , для чего и будет использована в этой работе.

3.4 Спин-фононное взаимодействие в NaMnF_3

Частота ω и диэлектрическая сила $\Delta\epsilon$ мягкого полярного B_{2u} фонона в NaMnF_3 демонстрируют явное изменение монотонного поведения ниже T_N , что определенно является проявлением связи между мягкой модой и антиферромагнитным упорядочением в результате спин-фононного взаимодействия, как показано на рисунке 12а и b. Сдвиг частоты в результате спин-фононного взаимодействия подчиняется выражению [125–128]

$$\omega(T) = \omega_0(T) + \Delta\omega^{\text{SP}} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle, \quad (27)$$

где $\omega_0(T)$ — зависимость частоты при отсутствии магнитного упорядочения, $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ — статическая часть спин-спиновой корреляционной функции, подробно рассмотренная в разделе 1.2, а $\Delta\omega^{\text{SP}}$ — величина спин-фононного взаимодействия. Отклонения экспериментальных значений ω и $\Delta\epsilon$ от экстраполирующих кривых, предполагающих отсутствие магнитного упорядочения, при $T < T_N$, были аппроксимированы при помощи функций (20) и (27), как показано зелеными линиями на рисунке 12a и b соответственно. Следует отметить хорошее согласие между аппроксимирующей кривой и экспериментальными данными, отражающее особенности на температурном поведении частоты ω и диэлектрической силы $\Delta\epsilon$ мягкого B_{2u} фонона в антиферромагнитной фазе. Полученные значения спин-фононного взаимодействия составляют $\Delta\omega^{\text{SP}} = 2.2 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\epsilon^{\text{MD}} = -6.1$. Оказалось, что положительное изменение частоты фонона $\Delta\omega^{\text{SP}}/\omega_{5\text{K}} \approx 7.7\%$ приводит к отрицательному изменению соответствующей диэлектрической силы $\Delta\epsilon^{\text{MD}}/\Delta\epsilon_{5\text{K}} \approx -12\%$.

Магнитная структура *Pnma* NaMnF_3 может быть описана с помощью двух антиферромагнитных обменных интегралов J_{ac} и J_b с путями косвенного обменного взаимодействия Mn-F-Mn между ближайшими соседями, как показано на рисунке 14b [112; 129]. Известно, что косвенное обменное взаимодействие сильно зависит от перекрытия волновых функций соседних электронных облаков и поэтому чрезвычайно чувствительно к относительному расположению ионов, а также к изменению углов обменных связей [130]. Согласно расчетам динамики решетки, приведенным в разделе 3.2, колебания низкочастотного B_{2u} фонона вызывают смещения ионов, которые изменяют Mn-F-Mn угол связи и относительные расстояния пути обменного интеграла J_{ac} , как показано на рисунке 14c. Напротив, для обменного интеграла J_b смещение ионов Mn происходит в противоположных направлениях, тогда как ион F остается почти неподвижным, как видно на рисунке 14c. Следовательно, относительные изменения угла связи и расстояний в этом случае малы. Таким образом, низкочастотный B_{2u} фонон динамически модулирует обменный интеграл J_{ac} , что приводит к перенормировке частоты фонона. Стоит отметить, что здесь рассматриваются только эффекты спин-фононной связи, относящиеся к модуляции изотропного обменного взаимодействия, и игнорируется релятивистское взаимодействие Дзялошинского-Мории, которое обычно намного более слабое в случае $3d^n$ материалов [130].

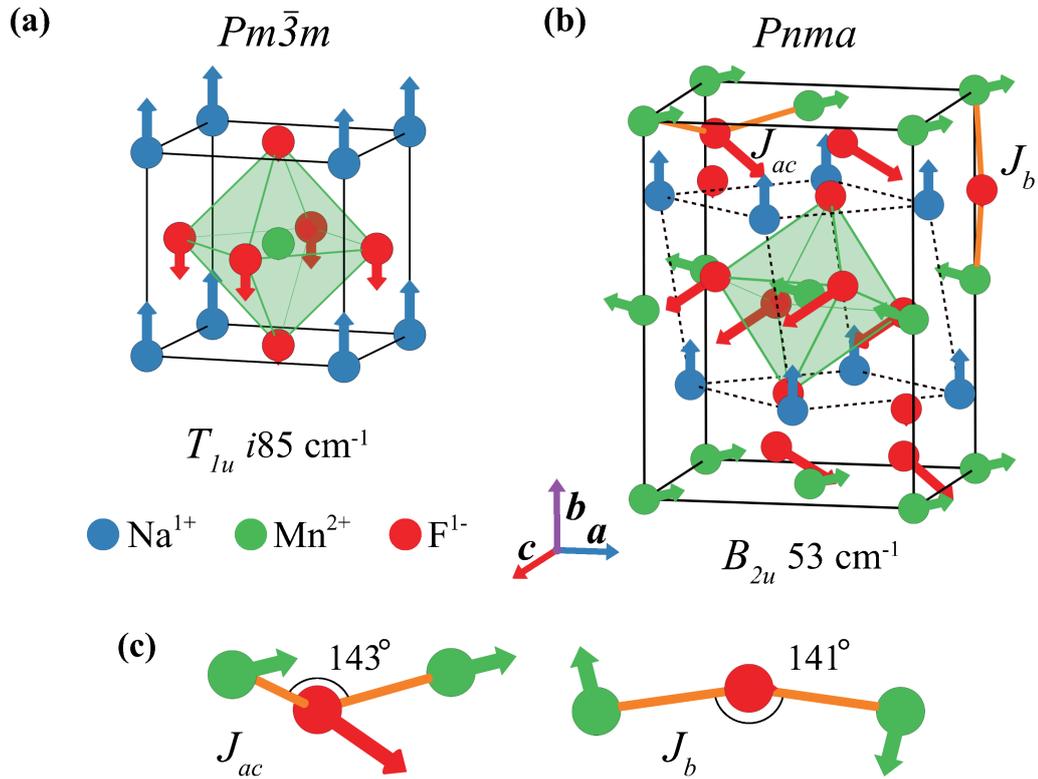


Рисунок 14 — Схематическое представление ионных смещений в NaMnF_3 для полярного (a) T_{1u} фонона в $Pm\bar{3}m$ фазе и (b) B_{2u} фонона в $Pnma$ фазе согласно расчетам. Оранжевыми линиями обозначены пути косвенного обменного взаимодействия Mn-F-Mn между ближайшими соседями для обменных взаимодействий J_{ac} и J_b в $Pnma$ фазе. (c) Ионные смещения, динамически модулирующие углы косвенных обменных взаимодействий. Числами указаны величины углов для обоих обменных взаимодействий. Рисунок был получен с использованием программы VESTA [57].

3.5 Природа зарождающегося мультиферроизма в NaMnF_3

Представленные экспериментальные результаты позволяют назвать NaMnF_3 зарождающимся (incipient) мультиферроиком, в котором явно наблюдается связь между мягкой B_{2u} модой и антиферромагнитным упорядочением. Как отмечалось в разделе 3.1, кубические перовскиты неустойчивы по отношению к структурным искажениям, среди которых наиболее распространенными являются повороты октаэдров и сегнетоэлектрические смещения ионов [97]. Однако в большинстве случаев наблюдается несовместимость между этими

типами искажений и перовскиты с поворотами октаэдров, как правило, не являются сегнетоэлектриками, тогда как в модельных сегнетоэлектриках, таких как BaTiO_3 и PbTiO_3 , отсутствуют структуры с поворотами октаэдров [4].

Согласно расчетам из первых принципов, родительская высокосимметричная кубическая фаза $Pnma$ перовскитов AMX_3 неустойчива по отношению к сегнетоэлектрическим (ferroelectric, FE) смещениям, антисегнетоэлектрическим (antiferroelectric, AFE) смещениям ионов A и X вдоль направления [101] и антиферродисторсионным (antiferrodistortive, AFD) поворотам октаэдров [4; 6; 131]. В $Pnma$ фазе сегнетоэлектрическая неустойчивость полностью подавляется в результате взаимодействия между FE модой с модами AFE и AFD [4; 132]. Феноменологически эти конкурирующие вклады в свободную энергию \mathcal{F} могут быть представлены как разложение

$$\mathcal{F} = \alpha Q_{\text{FE}}^2 + \beta Q_{\text{A}}^2 + \gamma Q_{\text{FE}}^2 Q_{\text{A}}^2 + \dots, \quad (28)$$

где греческими буквами обозначены коэффициенты, а Q_{FE} и Q_{A} — амплитуды FE и объединенной AFE и AFD мод соответственно. В этом случае квадрат частоты FE моды может быть представлен как

$$\omega_{\text{FE}}^2 \equiv \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial Q_{\text{FE}}^2} \sim \alpha + \gamma Q_{\text{A}}^2. \quad (29)$$

Согласно работам [4; 6], родительская кубическая фаза $Pnma$ перовскитов при уменьшении толеранс-фактора t , с одной стороны, имеет более выраженную тенденцию к увеличению AFE и AFD мод и, с другой стороны, к увеличению FE неустойчивости. В большинстве $Pnma$ перовскитов положительный член γQ_{A}^2 , связанный с AFE и AFD модами, существенно превышает отрицательное значение FE коэффициента α и, как следствие, FE неустойчивость подавляется, а значение квадрата частоты ω_{FE}^2 становится большим. Но в $Pnma$ перовскитах с малыми значениями t может иметь место тонкий баланс, при котором реализуется малое положительное значение квадрата частоты ω_{FE}^2 в результате взаимной компенсации большой величины FE моды с более большими AFE и AFD модами, но при этом некоторые особенности FE неустойчивости могут сохраниться. Опираясь на эти рассуждения, обнаруженная мягкая полярная мода в $Pnma$ NaMnF_3 с наименьшим значением толеранс-фактора $t = 0.78$ среди ромбических фтороперовскитов однозначно подтверждает существование предсказанной сегнетоэлектрической неустойчивости [4; 6].

Микроскопические механизмы описанной сегнетоэлектрической неустойчивости состоят в следующем. Свойства динамики решетки в центре зоны Бриллюэна в NaMnF_3 в ромбической $Pnma$ и кубической $Pm\bar{3}m$ фазах были рассчитаны в разделе 3.2. В кубической фазе неустойчивый полярный фонон с симметрией T_{1u} и мнимой частотой $i85 \text{ см}^{-1}$ соответствует значительным смещениям А ионов относительно октаэдров MnF_6 , как показано на рисунке 14а. Неустойчивое движение иона Na^{1+} связано с потерей связей этого маленького катиона в большой кубической элементарной ячейке [6]. Стоит отметить, что эта тенденция довольно распространена, и как будет показано далее, во многих кубических фтороперовскитах тот же полярный T_{1u} фонон смягчается при охлаждении [133; 134]. Также следует упомянуть, что в бессвинцовых оксидных перовскитах таких как сегнетоэлектрик BaTiO_3 и квантовый параэлектрик SrTiO_3 , наоборот, оказываются важными полярные смещения В иона [135].

Схематическое представление ионных смещений для рассчитанного низкочастотного B_{2u} фонона с $\omega = 53 \text{ см}^{-1}$ в $Pnma$ NaMnF_3 показано на рисунке 14b. Для этой моды, также как и для низкочастотного полярного фонона в кубической фазе, оказываются значимыми полярные смещения катиона Na^{1+} против искаженных октаэдров MnF_6 вдоль оси b . Ромбическая структура NaMnF_3 возникает в результате искажения идеального кубического перовскита, вызванного наклоном типа $a^-b^+a^-$ в обозначениях Глейзера [136], деформацией октаэдров MnF_6 и смещениями катионов Na^{1+} из идеальных позиций в плоскости ac [60], как схематично изображено на рисунке 14b. Эти смещения катионов стабилизируют движения ионов Na^{1+} вдоль осей a и c , но вдоль оси b ослабление связи все еще присутствует [6]. Этот геометрический эффект и обуславливает значительное смягчение B_{2u} фонона вдоль оси b экспериментально наблюдаемое в $Pnma$ NaMnF_3 . Стоит отметить, что подобный геометрический механизм сегнетоэлектричества реализуется и в некоторых других мультиферройных материалах, например в ромбическом BaNiF_4 [137] и гексагональном YMnO_3 [138].

Согласно расчетам из первых принципов [6], величина сегнетоэлектрической неустойчивости кубической фазы $Pnma$ фтороперовскитов зависит от величины толеранс-фактора t . В разделе 3.3 было показано, что NaMnF_3 с наименьшим значением $t = 0.78$, среди ромбических фтороперовскитов, является виртуальным сегнетоэлектриком, в котором полярный низкочастотный B_{2u} фонон значительно смягчается при охлаждении. Интересно посмотреть, как ведет себя этот фонон в $Pnma$ фтороперовскитах NaCoF_3 с $t = 0.81$ и NaNiF_3 с

Таблица 5 — Частоты ω_{TO} и диэлектрические силы $\Delta\epsilon$ низкочастотного B_{2u} фонона в $Pnma$ фтороперовскитах с различными значениями толеранс-фактора t .

Фтороперовскит	t [58]	Объем элементарной ячейки, \AA^3	ω_{TO} , см^{-1}	$\Delta\epsilon$
NaMnF ₃	0.78	255.5 ^a	50	15.2
NaCoF ₃	0.81	236.8 ^b	87.5 ^d	3.09 ^d
NaNiF ₃	0.83	228.1 ^c	108.5 ^d	0.502 ^d

a – Согласно [60]. *b* – Согласно [62].
c – Согласно [64]. *d* – Согласно [140].

$t = 0.83$. Эти ромбические фтороперовскиты [62; 139], как и NaMnF₃, являются антиферромагнетиками со слабым ферромагнитным моментом вдоль оси b в результате взаимодействия Дзялошинского-Мория и температурами Нееля $T_N = 74$ К в NaCoF₃ [63] и $T_N = 149$ К в NaNiF₃ [65]. Параметры элементарной ячейки этих двух материалов приведены в таблице 1.

В работе [140] были экспериментально исследованы инфракрасные спектры пропускания и отражения NaCoF₃ и NaNiF₃ при комнатной температуре. Полученные параметры низкочастотного фонона с симметрией B_{2u} , совместно с данными для NaMnF₃, приведены в таблице 5. Видно, что частота ω_{TO} и диэлектрическая сила $\Delta\epsilon$ существенно зависят от значения толеранс-фактора t . С увеличением t от 0.78 в NaMnF₃ до 0.83 в NaNiF₃ частота ω_{TO} увеличивается более чем в 2 раза с 50 до 108.5 см^{-1} , тогда как диэлектрическая сила $\Delta\epsilon$ уменьшается в 30 раз с 15.2 до 0.502. Также частота и диэлектрическая сила низкочастотного B_{2u} фонона коррелирует с объемом элементарной ячейки, как видно из таблицы 5, что также подтверждает геометрическую природу наблюдаемых эффектов. Согласно расчетам из первых принципов [122], низкочастотный B_{2u} фонон в NaMnF₃ имеет аномально большое значение параметра Грюнайзена $\gamma = 7.957$, что указывает на сильное увеличение частоты при сокращении объема кристалла. При этом анизотропная деформация в плоскости ac путем создания напряжений за счет рассогласования между параметрами решетки между пленкой и подложкой приводит к существенному понижению частоты мягкого B_{2u} фонона [111], что позволяет создать мультиферроик из тонкой пленки NaMnF₃ [141].

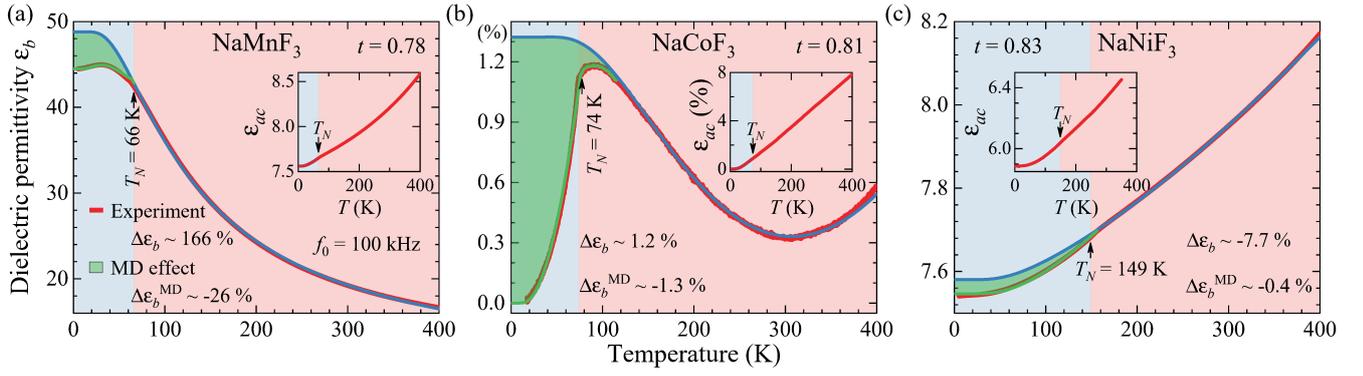


Рисунок 15 — Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_b на частоте 100 кГц в ромбических $Rnma$ антиферромагнитных фтороперовскитах вдоль оси b (a) NaMnF_3 , (b) NaCoF_3 и (c) NaNiF_3 с различными значениями толеранс-фактора t . На вставках показаны зависимости $\epsilon_{ac}(T)$ вдоль оси $[101]$. Красные линии соответствуют экспериментальным данным. Синие линии — результаты экстраполяции в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения, как описано в тексте. Зеленые линии — аппроксимации сдвигов в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта. Разности между поведением диэлектрической проницаемости в предположении отсутствия и наличия магнитного упорядочения показаны зеленой заливкой. Температуры Нееля T_N , толеранс-факторы t , а также величины изменений диэлектрической проницаемости приведены на рисунке.

Известно, что температурная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 отражает характерные особенности динамики решетки кристалла [134; 142]. На рисунках 15а–с красными кривыми представлены зависимости $\epsilon_b(T)$, измеренные на частоте 100 кГц вдоль оси b в антиферромагнитных ромбических фтороперовскитах NaMnF_3 , NaCoF_3 и NaNiF_3 в диапазоне температур от 5 до 400 К, включающем температуры Нееля T_N соответственно. Вид зависимости $\epsilon_b(T)$ в NaMnF_3 , с наименьшим значением толеранс-фактора $t = 0.78$, качественно повторяет температурное поведение диэлектрической силы $\Delta\epsilon$ мягкого B_{2u} фонона, как показано на рисунке 12. При понижении температуры наблюдается существенный рост диэлектрической проницаемости с относительными изменениями $\Delta\epsilon_b = \frac{\epsilon_b(5\text{ K}) - \epsilon_b(400\text{ K})}{\epsilon_b(400\text{ K})} \cdot 100\% \approx 166\%$, сопровождаемый изломом при $T_N = 66\text{ K}$ в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта. Данная температурная зависимость была

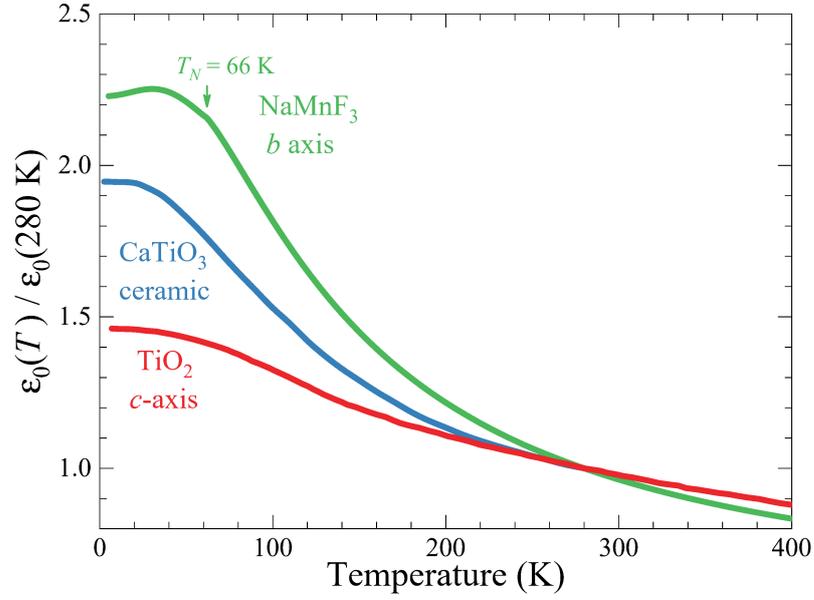


Рисунок 16 — Температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости в относительных единицах $\frac{\epsilon_0(T)}{\epsilon_0(280 \text{ K})}$ в виртуальных сегнетоэлектриках монокристалле рутила TiO_2 , вдоль оси c , керамике перовскита CaTiO_3 [36] и ромбическом фтороперовските NaMnF_3 вдоль оси b .

экстраполирована при $T < T_N$ с помощью функции Барретта (19), как показано синей линией на рисунке 15а. Полученные параметры $C_B = 3650 \text{ K}$, $T_0 = -7.1 \text{ K}$ и $T_1 = 163 \text{ K}$ оказались близки к соответствующим значениям для частоты ω и $\Delta\epsilon$ диэлектрической силы мягкого B_{2u} фонона. Отклонение диэлектрической проницаемости $\epsilon_b(T)$ от экстраполяции, предполагающей отсутствие магнитного упорядочения, при $T < T_N$ в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта было аппроксимировано при помощи выражения (27), аналогично случаю для диэлектрической силы. Относительное изменение составило $\Delta\epsilon_b^{\text{MD}} \approx -26\%$, как показано на рисунке 15а.

Стоит отметить, что абсолютное значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре вдоль оси b в NaMnF_3 составило $\epsilon_b = 19.2$, что также прежде никогда не наблюдалось в фтороперовскитах [143]. Кроме того,

относительные изменения $\frac{\epsilon_0(T)}{\epsilon_0(280 \text{ K})}$ во фтороперовските NaMnF_3 вдоль оси b оказались существенно больше, чем в таких классических квантовых параэлектриках оксидах, как рутил TiO_2 [36] и перовскит CaTiO_3 [36], что показано на рисунке 16. Данное сравнение явно указывает на высокий мультиферройный потенциал фтороперовскита NaMnF_3 даже по сравнению с оксидами.

На рисунке 15b красной кривой представлена экспериментальная зависимость $\epsilon_b(T)$ в NaCoF_3 с $t = 0.81$. Данная зависимость имеет немонотонный вид, состоящий из нескольких областей. При охлаждении от высокой температуры наблюдается уменьшение ϵ_b , которое при температуре около 310 К плавно переходит в рост. Такую сложную зависимость можно объяснить предположив, что температурное поведение B_{2u} фононов в NaCoF_3 схоже с их поведением в изоструктурном NaMnF_3 . По-видимому, низкочастотный фонон в NaCoF_3 (смотри таблицу 5), при понижении температуры смягчается, как и в NaMnF_3 , что приводит к незначительному увеличению диэлектрической силы этого фонона и, как следствие, росту ϵ_0 при температурах ниже 310 К, поскольку его влияние оказывается доминирующим. В области высоких температур, наоборот, температурные изменения диэлектрических сил остальных B_{2u} фононов преобладают, и статическая диэлектрическая проницаемость падает при охлаждении, как в подавляющем большинстве ионных кристаллов [28–31]. Это предположение подтверждает и тот факт, что относительные изменения во всем температурном интервале крайне малы и составляют всего $\Delta\epsilon_b \approx 1.2\%$. Поскольку образец NaCoF_3 обладал малыми геометрическими размерами и сложной формой, абсолютные значения низкочастотной диэлектрической проницаемости определить не удалось.

Экспериментальная температурная зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости вдоль оси b в NaNiF_3 со значением толеранс-фактора $t = 0.83$ показана красной кривой на рисунке 15c. Данная зависимость радикально отличается от аналогичной для NaCoF_3 , приведенной на рисунке 15b. При понижении температуры величина ϵ_b в NaNiF_3 монотонно уменьшается, переходя в насыщение в области низких температур. Как уже было отмечено, данное температурное поведение является типичным для ионных кристаллов. Относительные изменения при этом оказались порядка $\Delta\epsilon_b \approx -7.7\%$, а абсолютное значение при комнатной температуре составило $\epsilon_b = 7.9$, что близко к значению из инфракрасной спектроскопии в работе [140]. Следует отметить, что схожее температурное поведение $\epsilon(T)$ наблюдалось в поликристаллическом NaNiF_3 в пост-перовскитной ромбической фазе [144]. Столь радикальное отличие поведения ϵ_b в NaNiF_3 , NaCoF_3 и NaMnF_3 можно связать с частотой низкочастотного полярного B_{2u} фонона. Согласно таблице 5 данный фонон в NaMnF_3 имеет наименьшую частоту и наибольшую диэлектрическую силу, а в NaCoF_3 и NaNiF_3 его частота значительно увеличивается, и соответственно

диэлектрическая сила падает, как и влияние на ϵ_b , что и наблюдается в экспериментах.

При температурах Нееля $T_N = 74\text{ К}$ в NaCoF_3 и $T_N = 149\text{ К}$ в NaNiF_3 на зависимостях $\epsilon_b(T)$ наблюдается излом в обоих кристаллах, ниже которого диэлектрическая проницаемость испытывает уменьшение в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта, как продемонстрировано на рисунках 15b и с соответственно. Для определения величин этого эффекта экспериментальные температурные зависимости диэлектрической проницаемости вдоль оси b были экстраполированы при $T < T_N$ в предположении отсутствия магнитного упорядочения суперпозицией функций (19) и (18) с противоположными температурными тенденциями для NaCoF_3 , и с использованием выражения (18) в более простом случае NaNiF_3 . Полученные экстраполяции показаны синими кривыми на рисунках 15b и с. Разности между экспериментальными и экстраполирующими кривыми ниже T_N для обоих кристаллов хорошо описываются квадратом функции Бриллюэна (27), которым соответствуют зеленые линии на рисунках 15b и с. Относительная величина спонтанного магнитодиэлектрического эффекта вдоль оси b в NaCoF_3 оказалась сравнима с относительными изменениями диэлектрической проницаемости и составила $\Delta\epsilon_b^{\text{MD}} \approx -1.3\%$. В NaNiF_3 данная величина имеет значение порядка $\Delta\epsilon_b^{\text{MD}} \approx -0.4\%$. Можно предположить, что наблюдаемый эффект в NaCoF_3 и NaNiF_3 является проявлением спин-фононного взаимодействия низкочастотного B_{2u} фонона, аналогично случаю в изоструктурном NaMnF_3 . На величину спонтанного магнитодиэлектрического эффекта в свою очередь влияет отношение изменения частоты в результате спин-фононного взаимодействия к частоте фонона $\frac{\Delta\omega_{\text{TO}}^{\text{SP}}}{\omega_{\text{TO}}}$. В NaMnF_3 с $t = 0.78$ частота ω_{TO} мала, а относительные изменения велики, тогда как в NaCoF_3 с $t = 0.81$ и NaNiF_3 с $t = 0.83$ частота фонона существенно больше и изменения оказываются меньше, что в свою очередь приводит к тому, что величина спонтанного магнитодиэлектрического эффекта уменьшается с увеличением t , что и наблюдается в экспериментах.

В направлении $[101]$, перпендикулярном оси b , и обозначенном как ac , экспериментальная температурная зависимость $\epsilon_{ac}(T)$ в NaMnF_3 , NaCoF_3 и NaNiF_3 имеет схожий вид, как показано для трех кристаллов на вставках на рисунке 15. При охлаждении величина ϵ_{ac} монотонно падает, насыщаясь в области низких температур, относительные изменения при этом порядка $\Delta\epsilon_{ac} \approx -10\%$

в трех представленных кристаллах. Существенных изменений низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{ac} при антиферромагнитном упорядочении зафиксировано не было. Абсолютные значения при комнатной температуре оказались существенно меньше ϵ_b и составили $\epsilon_{ac} \approx 8.2$ в NaMnF_3 и $\epsilon_{ac} \approx 6.3$ в NaNiF_3 .

3.6 Краткие итоги

- Экспериментально показано, что ромбический *Pnma* антиферромагнитный фтороперовскит NaMnF_3 , обладающий наименьшим толеранс-фактором $t = 0.78$, является зарождающимся мультиферроиком, в котором низкочастотный полярный B_{2u} фонон существенно смягчается на $\approx 20 \text{ см}^{-1}$ при охлаждении.
- Установлено, что обнаруженная мягкая мода в NaMnF_3 демонстрирует сильную связь с магнитной подсистемой в результате динамической модуляции косвенного обменного взаимодействия, что проявляется в экспериментально наблюдаемых ниже $T_N = 66 \text{ К}$ спин-фононном взаимодействии и спонтанном магнитодиэлектрическом эффекте.
- Показано, что мягкая полярная мода, проявляющаяся в увеличении низкочастотной диэлектрической проницаемости при охлаждении, также наблюдается в изоструктурном NaCoF_3 ($t = 0.81$), тогда как в NaNiF_3 ($t = 0.83$) ее вклад в динамику решетки становится незначительным. При этом как в NaCoF_3 , так и в NaNiF_3 ниже T_N наблюдается спонтанный магнитодиэлектрический эффект.

Полученные экспериментальные результаты однозначно подтверждают существование подавленной геометрической сегнетоэлектрической неустойчивости в *Pnma* перовскитах, предсказанное теоретически в работах [4; 6]. Кроме того, можно предположить, что аналогичную зарождающуюся мультиферройность можно экспериментально обнаружить и в других $3d^n$ фтороперовскитах с небольшими значениями толеранс-фактора, например, в ян-теллеровских ромбическом *Pnma* NaFeF_3 ($t = 0.8$) [145] и триклинном $P\bar{1}$ NaCrF_3 ($t = 0.78$) [146]. Результаты данной главы наиболее полно отражены в работе [147], а также частично в работах [85; 86].

Глава 4. Динамика решетки и микроскопические механизмы спонтанного магнитодиэлектрического эффекта в KCoF_3 и RbCoF_3

4.1 Введение и мотивация

Диэлектрическая проницаемость ϵ является фундаментальной характеристикой кристалла и обладает высокой чувствительностью к структурным фазовым переходам [50; 148; 149] и мягким полярным модам [35—37; 150]. Также известно, что во многих магнитных кристаллах низкочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_0 чувствительна к спиновому упорядочению, в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта. Несмотря на то, что данный эффект экспериментально наблюдался во многих магнитных кристаллах, например в BaMnF_4 [27], K_2CoF_4 [45], MnO [32], MnF_2 [33; 34], EuTiO_3 [37], YMnO_3 [48], DyMn_2O_5 [49], EuZrO_3 [151] и некоторых других, при этом микроскопические механизмы этого явления недостаточно изучены.

Так в одной из наиболее цитируемых работ по магнитодиэлектрическому эффекту, его проявление в изоструктурных ферромагнетике SeCuO_3 с $T_C = 25$ К и антиферромагнетике TeCuO_3 с $T_N = 9$ К связывают с магнитными флуктуациями, вызывающими сдвиг частот оптических фононов [47]. Полагая, что поскольку эти два материала изоструктурны, а ϵ_0 в них крайне близки, то все отличия в температурном поведении низкочастотной диэлектрической проницаемости, в том числе в парамагнитной области, связаны с различными магнитными структурами [8]. Однако, как будет показано далее, динамика решетки даже простых кубических антиферромагнитных перовскитов может существенно отличаться, что в свою очередь может приводить к различному температурному поведению ϵ_0 . При этом наблюдаемый спонтанный магнитодиэлектрический эффект ниже T_N может быть объяснен проявлением спин-фононной связи без привлечения взаимодействия между магнитными флуктуациями и оптическими фононами.

4.2 Диэлектрические свойства и спонтанный магнитодиэлектрический эффект в KCoF_3 и RbCoF_3

Фтороперовскиты кобальта KCoF_3 и RbCoF_3 имеют структуру кубического перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ ($\#221$, O_h^1 , $Z = 1$), параметрами элементарной ячейки $a = 4.069$ и 4.127 \AA при комнатной температуре, и значениями толеранс-фактора $t = 0.94$ и 1.0 соответственно [58; 69; 70]. Элементарная ячейка содержит пять атомов, занимающих позиции Вайкоффа $1a$ $(0, 0, 0)$ для K и Rb, $1b$ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ для Co, и $3c$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ для F. Антиферромагнитное упорядочение в KCoF_3 при $T_N = 115 \text{ K}$ и в RbCoF_3 при $T_N = 101 \text{ K}$ сопровождается структурным фазовым переходом второго рода в тетрагональную фазу за счет магнитоструктурного искажения в результате спин-орбитального взаимодействия [70; 71]. Это приводит к образованию 90° антиферромагнитных и структурных доменов, в которых реализуется скомпенсированная 3D-Гейзенберговская антиферромагнитная структура со спинами ($S = \frac{3}{2}$), упорядоченными вдоль тетрагональной оси c [71; 152; 153]. Анализ неприводимых представлений с использованием программного пакета ISODISTORT [154] в предположении ферродисторсионного фазового перехода, то есть в центре зоны Бриллюэна, без изменения объема элементарной ячейки, позволил определить тетрагональную пространственную группу $P4/mmm$ ($\#123$, D_{4h}^1 , $Z = 1$). Стоит отметить, что данное тетрагональное искажение крайне мало с относительными изменениями $\frac{c-a}{a} \approx -3 \cdot 10^{-3}$ при низких температурах [70] и не приводит к какому-либо заметному расщеплению или активации фононов в многодоменных кристаллах [155–158]. Эти наблюдения позволяют считать анизотропию диэлектрических свойств незначительной в KCoF_3 и RbCoF_3 . Следует подчеркнуть, что необходимые поправки на тепловое расширение образцов при определении величины диэлектрической проницаемости из значений емкости были сделаны, используя данные из работы [70].

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_0 вдоль кубической оси показаны оранжевой линией на рисунках 17а и б для KCoF_3 и RbCoF_3 соответственно. Экспериментальные данные представлены только для частоты 100 кГц , поскольку исследованные фтороперовскиты являются

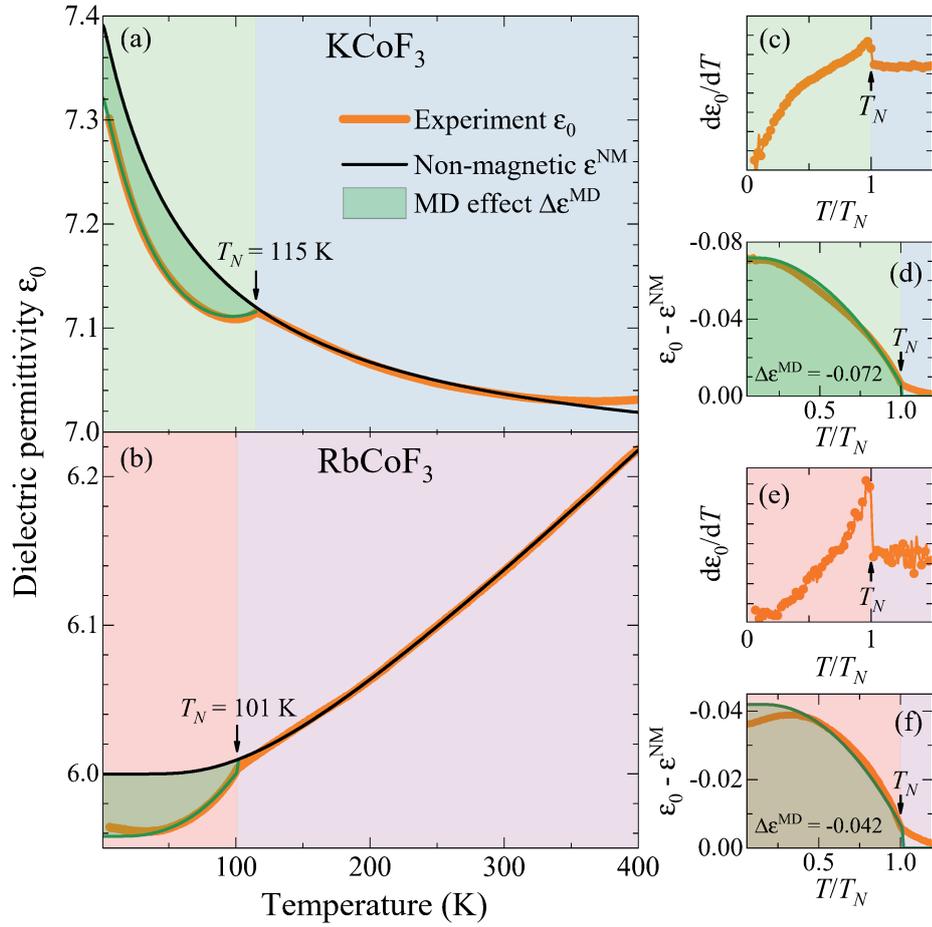


Рисунок 17 — Температурные зависимости (a), (b) низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 ; (c), (e) производная по температуре $d\epsilon_0/dT$; и (d), (f) спонтанный МД эффект $\Delta\epsilon_0^{\text{MD}}$ в KCoF_3 и RbCoF_3 соответственно. Оранжевыми линиями приведены экспериментальные данные. Черные линии — экстраполяции температурного поведения ϵ_0 в предположении отсутствия магнитного упорядочения. Зеленые линии соответствуют сдвигу диэлектрической проницаемости в результате спонтанного МД эффекта.

хорошими диэлектриками и заметная дисперсия не наблюдалась во всем диапазоне частот. Удивительно, но несмотря на то, что оба кристалла обладают схожими структурными, магнитными и оптическими свойствами, зависимости $\epsilon_0(T)$ демонстрируют радикально различное поведение. Диэлектрическая проницаемость в KCoF_3 испытывает непрерывный рост при охлаждении с относительными изменениями порядка $\Delta\epsilon_0 = \frac{\epsilon_0(5\text{ K}) - \epsilon_0(400\text{ K})}{\epsilon_0(400\text{ K})} \cdot 100\% \approx 3.9\%$ в исследованном интервале температур. Напротив, $\epsilon_0(T)$ в RbCoF_3 уменьшается при охлаждении, а относительные изменения составляют $\Delta\epsilon_0 \approx -4.1\%$. В обоих кристаллах наблюдаются четко выраженные изломы на производной по

температуре $d\varepsilon_0/dT$ при температуре T_N явно связанные с антиферромагнитным упорядочением, показанные на рисунках 17с и е. Абсолютные значения низкочастотной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре составляют $\varepsilon_0 = 7.04$ в KCoF_3 , что близко к значению, приведенному в работе [155], и $\varepsilon_0 = 6.14$ в RbCoF_3 .

Для того, чтобы определить изменение величины диэлектрической проницаемости при антиферромагнитном переходе зависимости $\varepsilon_0(T)$ были экстраполированы предполагая отсутствие магнитного упорядочения при $T < T_N$ с помощью выражений (19) для KCoF_3 и (18) для RbCoF_3 . Отклонения экспериментальных кривых от экстраполяции ниже T_N на рисунках 17а и б соответствуют магнитному вкладу, обусловленному спонтанным магнитодиэлектрическим эффектом $\Delta\varepsilon_0^{\text{MD}}$. Данные отклонения были аппроксимированы с использованием выражения (20), как показано зелеными линиями на рисунках 17d и f. Значения спонтанного магнитодиэлектрического эффекта составили порядка $\Delta\varepsilon^{\text{MD}} = -0.0718$ (-1.2%) в KCoF_3 и $\Delta\varepsilon^{\text{MD}} = -0.0411$ (-0.6%) в RbCoF_3 . Следует отметить, что несмотря на различное температурное поведение $\varepsilon_0(T)$ в этих двух кристаллах, спонтанный магнитодиэлектрический эффект в обоих из них имеет отрицательный знак.

Радикально различное температурное поведение низкочастотной диэлектрической проницаемости ε_0 в этих двух изоструктурных фтороперовскитах, по-видимому, указывает на наличие тонких особенностей в их динамике решетки. Для выявления основных механизмов, приводящих к столь контрастному поведению $\varepsilon_0(T)$, а также спонтанному магнитодиэлектрическому эффекту было выполнено детальное спектроскопическое исследование в дальнем инфракрасном диапазоне, описанное в следующем разделе.

4.3 Динамика решетки KCoF_3 и RbCoF_3

Теоретико-групповой анализ предсказывает для структуры кубического $Pm\bar{3}m$ перовскита 5 трижды вырожденных фононов

$$\Gamma_{\text{total}} = 4T_{1u} + T_{2u}, \quad (30)$$

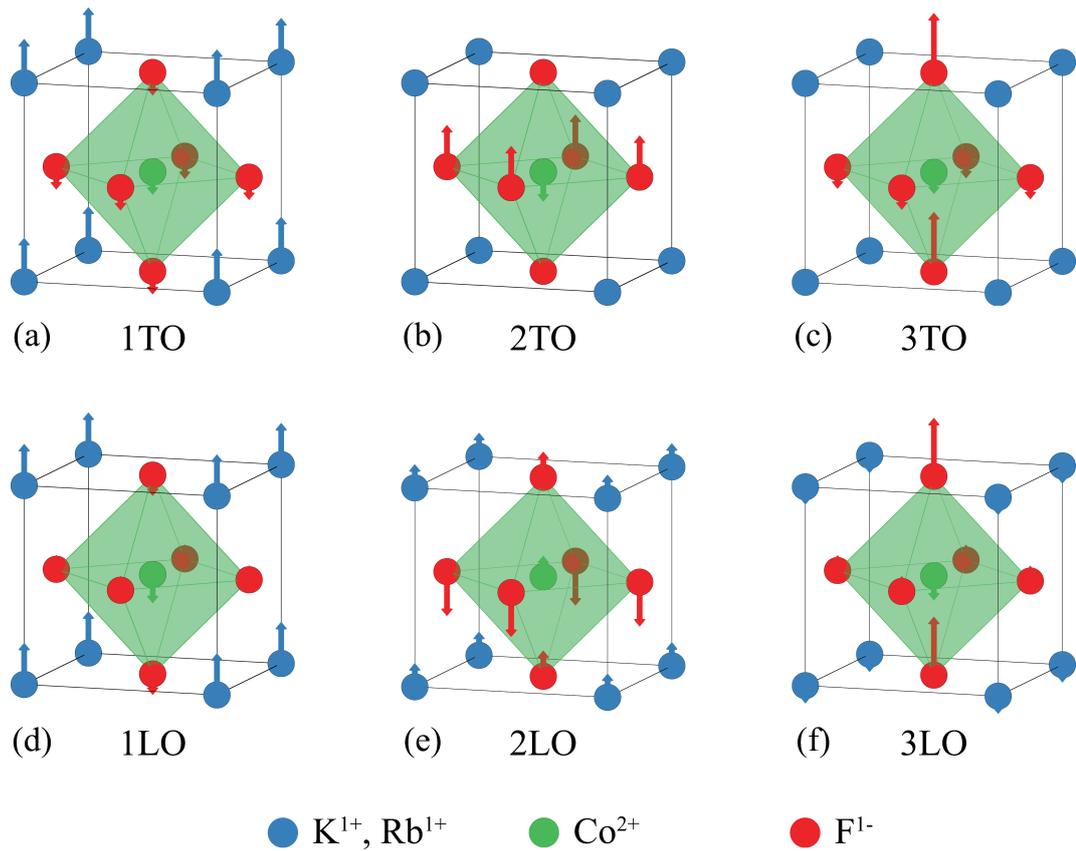


Рисунок 18 — Схематическое изображение ионных смещений в центре зоны Бриллюэна для поперечных (a) 1TO, (b) 2TO, (c) 3TO и продольных (d) 1LO, (e) 2LO и (f) 3LO фононов в кубических фтороперовскитах, согласно работе [159]. Длины стрелок нормированы на соответствующие рассчитанные смещения ионов. Рисунок был подготовлен с использованием программы VESTA [57].

среди которых T_{1u} — акустический фонон, T_{2u} — “тихий” фонон и 3 полярных оптических фонона $\Gamma_{IR} = 3T_{1u}$ [116]. Полярные фононы расщеплены кулоновским взаимодействием на поперечные TO и продольные LO.

Согласно экспериментальным исследованиям [160], а также расчетам [133; 159; 161] динамики решетки кубических фтороперовскитов, низкочастотному поперечному 1TO фонону соответствуют колебания катионов K или Rb против октаэдра CoF_6 , как показано на рисунке 18a. Поперечный 2TO фонон с промежуточной частотой соответствует изгибной (bending) моде с противофазными колебаниями катиона Co^{2+} и четырех планарных анионов F^{1-} (смотри на рисунке 18b). Высокочастотный поперечный 3TO фонон является модой растяжения (stretching), представляющей преимущественно сонаправленное смещение двух апикальных ионов F^{1-} , как представлено на рисунке 18c. Отметим, что в

литературе имеется некоторая неоднозначность, связанная с кулоновским взаимодействием в отношении мод изгиба и растяжения во фтороперовскитах. Так, в работах [162; 163] 2ТО является модой растяжения, а 3ТО — изгиба, тогда как в работах [133; 159; 161] порядок приписания противоположный. Здесь используются нормальные моды в центре зоны Бриллюэна, соответствующие расчетам из первых принципов [159] и изображенные на рисунке 18. Поскольку спектры инфракрасного отражения содержат информацию не только о поперечных ТО, но и о продольных LO оптических фононах, на рисунках 18d–f изображены смещения для 1LO, 2LO и 3LO фононов соответственно. Стоит отметить, что в кубических перовскитах оксидах KNbO_3 , BaTiO_3 и SrTiO_3 , наоборот, изгибная мода имеет наименьшую частоту [135; 160]. Заметим, что на рисунке 18 для наглядности показаны смещения только вдоль одного из трех идентичных направлений.

На рисунках 19a и b зелеными кривыми приведены экспериментальные спектры инфракрасного отражения при комнатной температуре в KCoF_3 и RbCoF_3 соответственно. Спектры имеют схожий вид и демонстрируют три полосы отражения, соответствующие полярным фононам, в согласии с предсказаниями теоретико-группового анализа. Для того, чтобы получить количественную информацию о динамике решеток, данные спектры были аппроксимированы с помощью обобщенной осцилляторной модели диэлектрической функции (10), изображенной черными линиями на рисунках 19a и b. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальным спектром и аппроксимацией с небольшими отклонениями на полосах отражения высокочастотного фонона в окрестности 450 см^{-1} в KCoF_3 и 400 см^{-1} в RbCoF_3 . Предположительно эти отклонения связаны с многофононными процессами с участием 2ТО и 2LO фононов с границы зоны Бриллюэна, которые при суммировании дают возбуждение с нулевым волновым вектором, как указано в работе [164]. Рассчитанные спектры действительной $\epsilon_1(\omega)$ и мнимой $\epsilon_2(\omega)$ части комплексной диэлектрической функции $\epsilon(\omega)$ с использованием параметров модели, полученных при аппроксимации, приведены на рисунках 19c и d для KCoF_3 и RbCoF_3 соответственно.

Параметры фононов и высокочастотная диэлектрическая проницаемость ϵ_∞ , полученные при аппроксимации спектров инфракрасного отражения при комнатной температуре в диапазоне от 50 до 7500 см^{-1} , приведены в таблице 6.

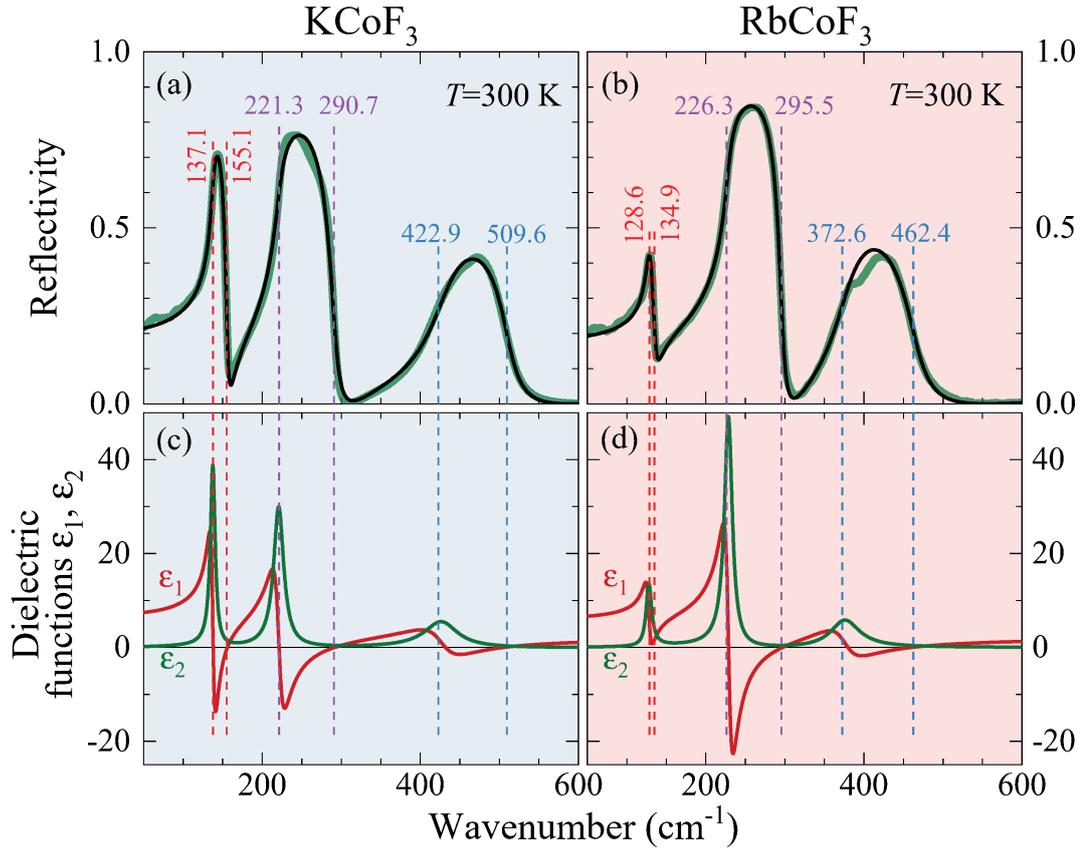


Рисунок 19 — Спектры инфракрасного отражения при комнатной температуре для фтороперовскитов (a) KCoF₃ и (b) RbCoF₃. Черные линии — результат аппроксимации с использованием обобщенной осцилляторной модели (10). Вертикальными пунктирными линиями отмечены частоты фононов (в см⁻¹). Действительные ε₁ и мнимые ε₂ части комплексных диэлектрических функции, полученных из аппроксимаций для (c) KCoF₃ и (d) RbCoF₃.

Таблица 6 — Параметры T_{1u} фононов в кубических фтороперовскитах KCoF₃ и RbCoF₃ при комнатной температуре: частоты ω_j (см⁻¹), затухания γ_j (см⁻¹), диэлектрические силы $\Delta\epsilon_j$, и эффективные плазменные частоты Ω_{jP} (см⁻¹).

Мода j	ω_{jTO}	γ_{jTO}	ω_{jLO}	γ_{jLO}	$\Delta\epsilon_j$	Ω_{jP}
KCoF ₃ ($\epsilon_\infty = 2.18$; $\epsilon_0^{\text{opt}} = 7.01$; $\Omega_{\Sigma P} = 515$)						
1	137.1	7.9	155.1	4.5	2.01	195
2	221.3	16.1	290.7	13.6	2.12	322
3	422.9	60.0	509.6	25.1	0.69	352
RbCoF ₃ ($\epsilon_\infty = 2.18$; $\epsilon_0^{\text{opt}} = 6.32$; $\Omega_{\Sigma P} = 497$)						
1	128.6	6.9	134.9	8.0	0.72	109
2	226.3	15.8	295.5	9.2	2.73	374
3	372.6	49.7	462.4	29.0	0.69	309

Полученные параметры находятся в удовлетворительном согласии с литературными данными для KCoF_3 [155; 156] и RbCoF_3 [113]. Частоты ω_1 фонона в RbCoF_3 меньше, чем в KCoF_3 , поскольку в этой моде катионы А смещаются относительно октаэдров CoF_6 , как показано на рисунках 18а и d, а ион Rb^{1+} тяжелее, чем ион K^{1+} . При этом отношение квадратов продольной и поперечной частот $\frac{\omega_{\text{ILO}}^2}{\omega_{\text{ITO}}^2}$ этого полярного фонона в KCoF_3 больше, чем в RbCoF_3 . Частоты фонона ω_2 , соответствующего моде растяжения F–Co–F (смотри рисунки 18b и e) имеют примерно одинаковые значения в обоих кристаллах. Значения частот ω_3 изгибной моды $\text{F}_2\text{–Co–F}_2$ (смотри рисунки 18c и f) хорошо коррелируют с параметром ячейки a , аналогично случаю других кубических фтороперовскитов [133]. Значения высокочастотной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре близко к $\epsilon_\infty = 2.18$ в обоих кристаллах.

Относительные спектры инфракрасного отражения были измерены при различных температурах в интервале от 5 до 320 К и нормированы на спектры при комнатной температуре. Аппроксимация нормированных спектров инфракрасного отражения позволила получить только абсолютные значения $\omega_{j\text{TO}}$ и $\omega_{j\text{LO}}$ частот ТО и LO фононов, поскольку значения высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и затуханий γ_j существенно зависят от абсолютных значений отражения. Температурные зависимости полученных частот всех полярных фононов показаны цветными кружками на рисунке 20 для KCoF_3 (слева) и RbCoF_3 (справа). В KCoF_3 частоты фононов охватывают диапазон от 130 до 522 см^{-1} , тогда как в RbCoF_3 от 128 до 473 см^{-1} . Высокочастотный фонон ω_3 обладает наиболее выраженными изменениями частот в заданном температурном интервале, по сравнению с другими фононами, как видно на рисунке 20. Частоты ТО и LO фонона ω_3 в обоих кристаллах имеют обычное температурное поведение, увеличиваясь на $\Delta\omega_{3\text{TO}} \approx 25 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\omega_{3\text{LO}} \approx 10 \text{ см}^{-1}$ при охлаждении в результате ангармонических процессов, приводящих к перенормировке собственных частот, и тепловому расширению ячейки, увеличивающему длины связей между катионами и анионами, и ослабляющему силовые постоянные [22; 25]. Стоит отметить, что столь сильное ужесточение частот ω_3 фонона наблюдалось прежде в других немагнитных кубических фтороперовскитах [133; 155; 156; 163; 165]. По-видимому, этот эффект связан с относительно большими смещениями ионов F^{1-} , как схематически показано на рисунках 18c и f. Частоты продольных фононов $\omega_{3\text{LO}}$ явно демонстрируют

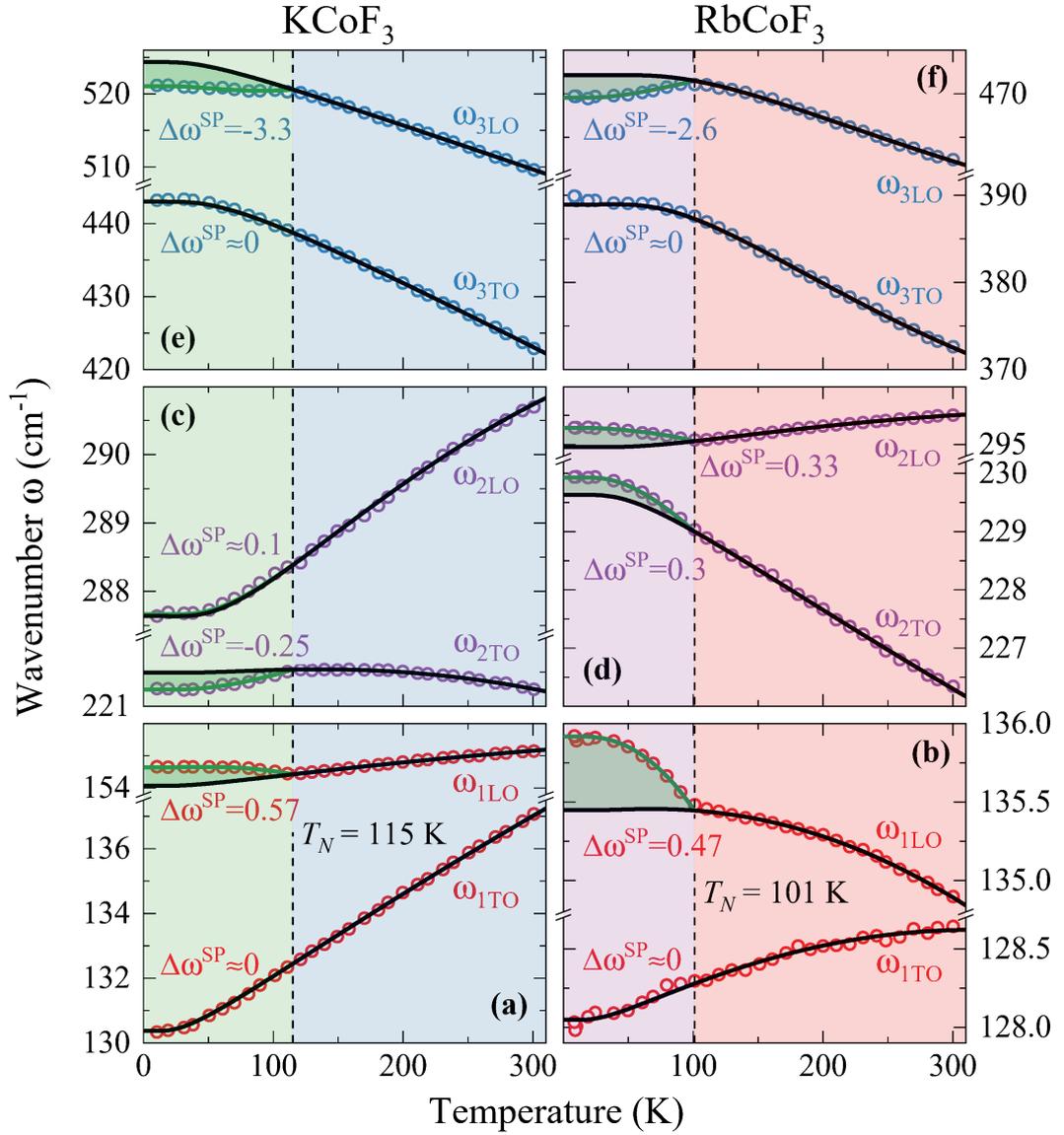


Рисунок 20 — Температурные зависимости частот фононов для (слева) KCoF_3 и (справа) RbCoF_3 . Кружками обозначены экспериментальные данные. Черные линии — экстраполяции частот фононов в предположении отсутствия магнитного упорядочения в соответствии с выражением (16). Зеленые линии — аппроксимации сдвигов частот в результате спин-фононного взаимодействия согласно выражению (27). Величины коэффициентов спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ приведены для всех фононов.

уменьшения ниже T_N в результате антиферромагнитного упорядочения, как показано на рисунках 20e и f, для KCoF_3 и RbCoF_3 соответственно. При этом частоты поперечных фононов $\omega_{3\text{TO}}$ не показывают каких-либо заметных изменений, связанных с магнитным упорядочением.

Частота $\omega_{2\text{TO}}$ фонона в KCoF_3 слегка ужесточается примерно на 0.5 см^{-1} при охлаждении и обладает отрицательным сдвигом ниже T_N , тогда как в RbCoF_3 увеличение составляет около 4 см^{-1} , при этом изменение в результате спин-фононного взаимодействия положительно, как показано на рисунках 20c и d соответственно. С другой стороны, частота $\omega_{2\text{LO}}$ фонона в KCoF_3 смягчается примерно на 4 см^{-1} , тогда как в RbCoF_3 данная величина уменьшается на 0.5 см^{-1} и наблюдается положительный сдвиг ниже T_N .

Наибольшее различие в динамике решетки между KCoF_3 и RbCoF_3 наблюдается в температурном поведении низкочастотного ω_1 фонона. В RbCoF_3 частоты очень мало меняются с температурой и $\omega_{1\text{TO}}$ смягчается на 0.6 см^{-1} , тогда как $\omega_{1\text{LO}}$ ужесточается на 1 см^{-1} с положительным частотным сдвигом ниже T_N , как показано на рисунке 20b. Напротив, частота $\omega_{1\text{TO}}$ в KCoF_3 демонстрирует сильное смягчение при охлаждении примерно на 7 см^{-1} без каких-либо изменений при антиферромагнитном упорядочении, как можно увидеть на рисунке 20a.

4.4 Спин-фононное взаимодействие в KCoF_3 и RbCoF_3

Для того, чтобы оценить сдвиги частот при антиферромагнитном переходе, зависимости $\omega(T)$ полярных фононов были экстраполированы при $T < T_N$, предполагая отсутствие магнитного упорядочения с помощью модели Балканского (16), как показано черными кривыми на рисунке 20. Отклонения экспериментальных частот от экстраполяций при температурах ниже T_N , в результате спин-фононного взаимодействия были аппроксимированы квадратом функции Бриллюэна (27), как показано зелеными кривыми на рисунке 20. Величины констант спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$, определяемых как вторые производные по пространственным координатам от обменных интегралов [166], приведены для всех фононов на рисунке 20. Стоит подчеркнуть, что

в кубических фтороперовскитах 180° косвенное обменное взаимодействие доминирует над всеми остальными [152; 167].

Важно отметить, что частотные сдвиги в результате спин-фононного взаимодействия наблюдаются только для ω_{1LO} , ω_{2TO} , ω_{2LO} и ω_{3LO} фононов в обоих кристаллах, как показано на рисунке 20. Для всех перечисленных фононов смещения ионов изменяют 180° угол косвенного обменного взаимодействия $Co^{2+}-F^{1-}-Co^{2+}$, что можно увидеть на рисунке 18, таким образом динамически модулируя обменное взаимодействие [163; 165]. Наибольшее абсолютное значение константы спин-фононного взаимодействия обнаружено для частоты ω_{3TO} , для которой $\Delta\omega^{SP} = -3.3 \text{ см}^{-1}$ в $KCoF_3$ и $\Delta\omega^{SP} = -2.6 \text{ см}^{-1}$ в $RbCoF_3$, как показано на рисунках 20e и f соответственно. Для других фононов $|\Delta\omega^{SP}| \approx 0.5 \text{ см}^{-1}$, что существенно ниже, чем для полярных фононов в других магнитных кристаллах [142; 168]. Низкочастотный продольный фонон ω_{1LO} имеет приблизительно равные значения констант спин-фононного взаимодействия, а именно $\Delta\omega^{SP} = 0.57 \text{ см}^{-1}$ в $KCoF_3$ и $\Delta\omega^{SP} = 0.67 \text{ см}^{-1}$ в $RbCoF_3$. Для продольного и поперечного фононов с промежуточной частотой в $RbCoF_3$ константа $\Delta\omega^{SP} \approx 0.3 \text{ см}^{-1}$ имеет положительный знак в обоих случаях, тогда как в $KCoF_3$ знак $\Delta\omega^{SP}$ для этих фононов противоположен, а именно для частоты ω_{2LO} константа спин-фононного взаимодействия мала и положительна $\Delta\omega^{SP} \approx 0.1 \text{ см}^{-1}$, тогда как для ω_{2TO} это параметр отрицателен $\Delta\omega^{SP} = -0.25 \text{ см}^{-1}$. На температурных зависимостях частот ω_{1TO} и ω_{3TO} фононов, которым соответствуют равные сонаправленные смещения ионов Co^{2+} и планарных F^{1-} , какие-либо заметные аномалии ниже T_N не наблюдаются, как можно увидеть на рисунке 20 для обоих кристаллов.

4.5 Природа особенностей диэлектрических свойств и спонтанного магнитодиэлектрического эффекта в $KCoF_3$ и $RbCoF_3$

Полученные температурные зависимости частот полярных фононов, приведенные на рисунке 20, открывают возможность выявления природы наблюдаемого спонтанного магнитодиэлектрического эффекта, а также различного поведения низкочастотной диэлектрической проницаемости в изоструктурных

КСоF₃ и RbСоF₃, показанного на рисунке 17. Статическая диэлектрическая проницаемость, полученная из инфракрасных спектров, при отсутствии каких-либо микроволновых возбуждений, должна быть равна низкочастотной диэлектрической проницаемости из измерений электрической емкости. Диэлектрические силы всех полярных фононов $\Delta\epsilon$, а также оптическая статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_0^{opt} были рассчитаны с использованием выражений (10) и (12) из частот фононов при различных температурах. Стоит отметить, что при расчете было использовано значение ϵ_∞ при комнатной температуре, для обоих материалов. В работе [169] было показано, что кубические фтороперовскиты характеризуются очень слабыми температурными изменениями ϵ_∞ , порядка $\Delta\epsilon_\infty \approx 5 \cdot 10^{-3}$ на интервале в 300 К, что позволило ими пренебречь.

Рассчитанные значения $\Delta\epsilon_j$ и ϵ_0^{opt} для полярных фононов при комнатной температуре в КСоF₃ и RbСоF₃ приведены в таблице 6. Первый и второй фононы в КСоF₃ имеют примерно одинаковое значение диэлектрической силы около $\Delta\epsilon_{1,2} \approx 2.0$, которое превосходит величину $\Delta\epsilon_3 \approx 0.7$ для третьего фонона. В RbСоF₃ диэлектрическая сила второго фонона $\Delta\epsilon_2 \approx 2.7$ существенно больше, чем у первого и третьего, обладающих приблизительно равными значениями $\Delta\epsilon_{1,3} \approx 0.7$. Рассчитанная статическая оптическая диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре составляет $\epsilon_0^{\text{opt}} = 7.01$ в КСоF₃ и $\epsilon_0^{\text{opt}} = 6.32$ в RbСоF₃. Эти величины близки к комнатным значениям измеренных низкочастотных диэлектрических проницаемостей ϵ_0 , обсуждавшихся ранее в разделе 4.2, а небольшая разница в абсолютных значениях, по-видимому, связана с неточностью определения площади и толщины исследованных образцов.

Температурные зависимости диэлектрических сил $\Delta\epsilon$ для всех фононов и ϵ_0^{opt} совместно с низкочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_0 показаны на рисунке 21. Поведение $\Delta\epsilon_2$ и $\Delta\epsilon_3$ очень похоже в КСоF₃ и RbСоF₃, как показано на рисунках 21a и b соответственно. При охлаждении значения $\Delta\epsilon_3$ слегка уменьшаются, а ниже T_N наблюдается отрицательный спонтанный магнитодиэлектрический эффект в обоих кристаллах. Диэлектрическая сила $\Delta\epsilon_2$, обладающая наибольшим значением при комнатной температуре, демонстрирует более сильное уменьшение при охлаждении, также сопровождаемое отрицательным спонтанным магнитодиэлектрическим эффектом при антиферромагнитном упорядочении, как видно на рисунках 21a и b. Совершенно иное поведение наблюдается для величины $\Delta\epsilon_1$, которая существенно возрастает и

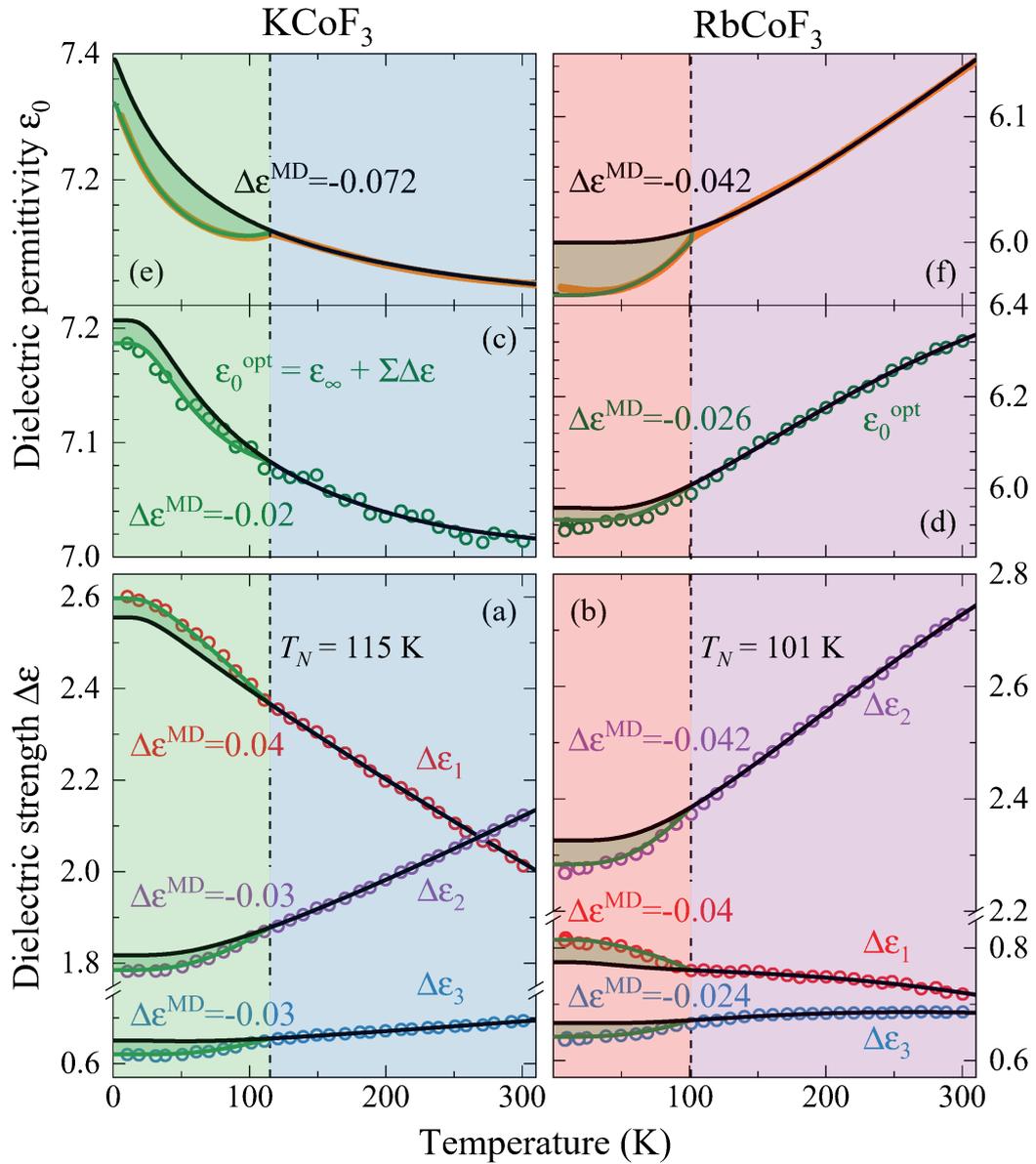


Рисунок 21 — Температурные зависимости диэлектрических сил $\Delta\epsilon_j$ для всех фононов $j = 1 - 3$ и для оптической статической диэлектрической проницаемости ϵ_0^{opt} в (a), (c) KCoF_3 и (b), (d) RbCoF_3 соответственно. Две верхние панели демонстрируют температурную зависимость низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 в (e) KCoF_3 и (f) RbCoF_3 . Цветные кружки соответствуют экспериментальным данным. Черные линии — экстраполяции в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения. Зеленые линии — результаты аппроксимации изменений, обусловленных спин-фононным взаимодействием.

имеет относительно большое значение в KCoF_3 , тогда как в RbCoF_3 увеличивается лишь незначительно. Причиной этого является смягчение фонона $\omega_{1\text{TO}}$ на 7 см^{-1} при охлаждении, приводящее к значительному увеличению отношения $\frac{\omega_{1\text{LO}}^2}{\omega_{1\text{TO}}^2}$ в KCoF_3 , в то время как аналогичное смягчение в RbCoF_3 существенно меньше, как показано на рисунке 20а и б. Стоит отметить, что при этом в обоих кристаллах на температурной зависимости $\Delta\epsilon_1$ наблюдаемый спонтанный магнитоэлектрический эффект имеет положительный знак.

На рисунках 21с и d показаны рассчитанные при помощи выражения (12) температурные зависимости оптической статической диэлектрической проницаемости ϵ_0^{opt} в KCoF_3 и RbCoF_3 соответственно. Для обоих кристаллов наблюдается качественное согласие между температурным поведением ϵ_0^{opt} и низкочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_0 , как показано на рисунках 21с–f. В KCoF_3 ϵ_0^{opt} растет при охлаждении во всем температурном диапазоне, тогда как в RbCoF_3 — непрерывно уменьшается. Данные наблюдения позволяют сделать важный вывод о том, что аномальный рост низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 при охлаждении в KCoF_3 связан с сильным ростом диэлектрической силы $\Delta\epsilon_1$ низкочастотного фонона. В RbCoF_3 такого эффекта не наблюдается и температурное поведение ϵ_0 преимущественно определяется изменениями $\Delta\epsilon_2$, которая уменьшается при охлаждении. Отметим, что некоторые количественные и качественные несоответствия между температурными зависимостями ϵ_0^{opt} и ϵ_0 , по-видимому, возникают при аппроксимации нормированных, а не абсолютных, спектров инфракрасного отражения, а также из-за отсутствия учета изменения геометрических размеров образца при охлаждении.

Для определения влияния спонтанного магнитоэлектрического эффекта на диэлектрические силы фононов и оптическую статическую диэлектрическую проницаемость были выделены ангармонический и магнитные вклады, используя уравнения (10), (12), (16) и (27) с параметрами, полученными из экстраполяции и аппроксимации температурных зависимостей частот фононов. Рассчитанные вклады соответственно показаны черными и зелеными кривыми на рисунке 21. Полученные коэффициенты спонтанного магнитоэлектрического эффекта порядка $|\Delta\epsilon^{\text{MD}}| \approx 0.03$ для диэлектрических сил всех фононов как в KCoF_3 , так и в RbCoF_3 . Параметр $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$ для диэлектрической силы $\Delta\epsilon_1$ низкочастотного фонона имеет положительный знак, тогда как для второго и

третьего фонона знак — отрицательный в обоих кристаллах, как показано на рисунках 21а и б. Полученная в результате суммирования параметров $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$ для всех фононов величина спонтанного магнитодиэлектрического эффекта для оптической статической диэлектрической проницаемости оказалась отрицательной, что согласуется с данными для низкочастотной диэлектрической проницаемости, приведенными на рисунках 21а и б. Отметим, что согласие между спонтанным магнитодиэлектрическим эффектом в случае оптической статической и низкочастотной диэлектрических проницаемостей является только качественным. Это связано с тем, что коэффициенты $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$ для каждого фонона имеют близкие абсолютные значения, но разные знаки в обоих кристаллах. Стоит также отметить, что температурные зависимости спонтанного магнитодиэлектрического эффекта для диэлектрических сил всех фононов хорошо описываются квадратом магнитного параметра порядка M^2 или функции Бриллюэна (21).

Диэлектрические свойства кристаллов в инфракрасной области в основном определяются фононами, и поэтому разумно предположить, что противоположное температурное поведение ϵ_0 в изоструктурных KCoF_3 и RbCoF_3 , показанные на рисунках 17а и б, по-видимому, связано с некоторыми тонкими различиями в динамике их решеток из-за различных ионных радиусов K^{1+} (1.33 Å) и Rb^{1+} (1.47 Å), которые приводят к различным значениям их толеранс-факторов t . Действительно, значение $t = 0.94$ для KCoF_3 находится точно в середине диапазона стабильности кубической структуры $0.88 < t < 1.00$, и его кристаллическая структура предполагается очень стабильной. Тем не менее, устойчивый рост $\epsilon_0(T)$ при охлаждении явно указывает на некоторые признаки сегнетоэлектрической неустойчивости. Замена K^{1+} (1.33 Å) на Na^{1+} (0.97 Å) приводит к тому, что NaCoF_3 является ромбическим антиферромагнетиком с $t = 0.81$. Напротив, значение $t = 1.00$ в RbCoF_3 попадает точно на границу между кубической и гексагональной кристаллическими структурами, но тем не менее кубическая структура сохраняется. Стоит отметить, что гексагональная кристаллическая структура реализуется при частичном замещении Co^{2+} (0.72 Å) ионами Mg^{2+} (0.66 Å) в ферримагнетике $\text{RbCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{F}_3$ [170].

Следует упомянуть, что аналогичный рост низкочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(T)$ при охлаждении наблюдается и в других кубических фтороперовскитах с близкими к KCoF_3 значениями толеранс-фактора t , подробно рассмотренных в главе 5. Напротив, уменьшение $\epsilon_0(T)$ при охлаждении

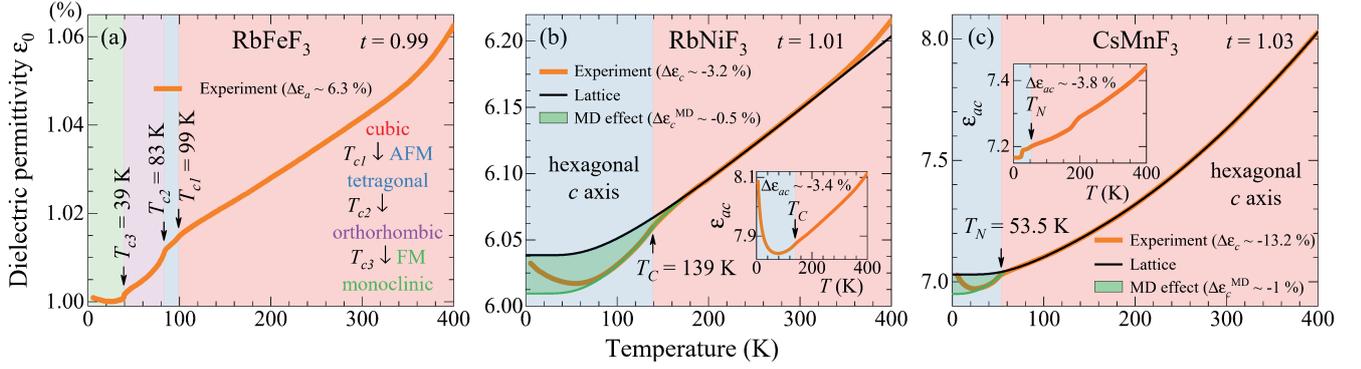


Рисунок 22 — Температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 во фтороперовскитах (a) RbFeF_3 ($t = 0.99$), обладающего несколькими структурными переходами, вдоль оси a в кубической фазе и гексагональных (b) ферримагнетике RbNiF_3 ($t = 1.01$) и (c) антиферромагнетике CsMnF_3 ($t = 1.03$) вдоль гексагональной оси c , измеренные на частоте 100 кГц. На вставках показаны зависимости $\epsilon_{ac}(T)$ в направлении, перпендикулярном оси c для гексагональных фтороперовскитов RbNiF_3 и CsMnF_3 . Оранжевые линии соответствуют экспериментальным данным. Черные линии — результаты экстраполяции в предположении отсутствия антиферромагнитного упорядочения, как описано в тексте. Зеленые линии — аппроксимации сдвигов в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта. Разности между немагнитным и магнитным поведением показаны зеленой заливкой. Температуры фазовых переходов, толеранс-факторы t , а также величины изменений диэлектрической проницаемости приведены на рисунке.

наблюдается и в других фтороперовскитах, с близкими к RbCoF_3 значениями t , как показано на рисунке 22. RbFeF_3 ($t = 0.99$) обладает кубической структурой перовскита при комнатной температуре с параметром элементарной ячейки $a = 4.174 \text{ \AA}$. Антиферромагнитное упорядочение ниже $T_{c1} = T_N = 99 \text{ K}$ сопровождается тетрагональным искажением $\frac{c}{a} > 1$ [171] аналогичным тому, которое наблюдается в KCoF_3 и RbCoF_3 . Дальнейшее понижение температуры приводит к еще двум структурным переходам в ромбическую при $T_{c2} = 83 \text{ K}$ и моноклинную при $T_{c3} = 39 \text{ K}$ фазы [171]. При этом ниже T_{c3} в RbFeF_3 наблюдается слабый магнитный момент [78; 171–173]. Все структурные и магнитные фазовые переходы в RbFeF_3 проявляются на зависимости $\epsilon_0(T)$ в виде изломов, как показано на рисунке 22a. Следует отметить, что столь высокая структурная неустойчивость RbFeF_3 по сравнению с RbCoF_3 вероятно вызвана влиянием

ян-теллеровского иона Fe^{2+} ($3d^6$). Так, фтороперовскит KCuF_3 ($t = 0.95$) с ян-теллеровским ионом Cu^{2+} даже при комнатной температуре кристаллизуется в тетрагональной пространственной группе $I4/mcm$ (#140, $Z = 4$) [69].

RbNiF_3 ($t = 1.01$) и CsMnF_3 ($t = 1.03$), в соответствии со значением толеранс-фактора, кристаллизуются в гексагональной структуре с пространственной группой $P6_3/mmc$ (#194, $Z = 6$) [79; 83], показанной на рисунке 3в. Однако, магнитные свойства этих кристаллов отличаются. RbNiF_3 ниже $T_C = 139$ К становится легкоплоскостным ферримагнетиком, в котором спины $S = 1$ ионов Ni^{2+} ($3d^8$) ферромагнитно упорядочиваются в позициях Вайкоффа 2a и 4f, а между позициями — антиферромагнитно, что приводит к результирующему магнитному моменту в базисной плоскости, перпендикулярной гексагональной оси c [81; 82; 174]. При этом CsMnF_3 является скомпенсированным антиферромагнетиком с температурой Нееля $T_N = 53.5$ К и спинами $S = \frac{5}{2}$ ионов Mn^{2+} ($3d^5$), упорядоченными параллельно в плоскости ac и антипараллельно между плоскостями [84].

На рисунках 22b и c показаны температурные зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(T)$ вдоль гексагональной оси c , а на вставках в направлении — перпендикулярном плоскости ac , в RbNiF_3 и CsMnF_3 соответственно. При понижении температуры $\epsilon_0(T)$ уменьшается в обоих кристаллах вплоть до температуры магнитного упорядочения, ниже которой наблюдается излом в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта. В области низких температур наблюдается хорошо выраженная тенденция к росту $\epsilon_0(T)$ как в RbNiF_3 и CsMnF_3 , так и в RbCoF_3 и RbFeF_3 (смотри рисунки 22 и 17), что возможно является указанием на смягчение низкочастотного полярного фонона в гексагональных фтороперовскитах. Стоит также отметить, что совершенно идентичное поведение спонтанного магнитодиэлектрического эффекта в ферримагнетике RbNiF_3 и антиферромагнетике CsMnF_3 свидетельствует о преобладающем вкладе схожих механизмов ангармонизма решетки и слабом влиянии характера магнитного упорядочения на эти механизмы. Таким образом, анализируя поведение $\epsilon_0(T)$ можно сделать вывод, что динамика решетки фтороперовскитов чрезвычайно чувствительна к величине толеранс-фактора t , как это предсказано при помощи расчетов из первых принципов в работе [6].

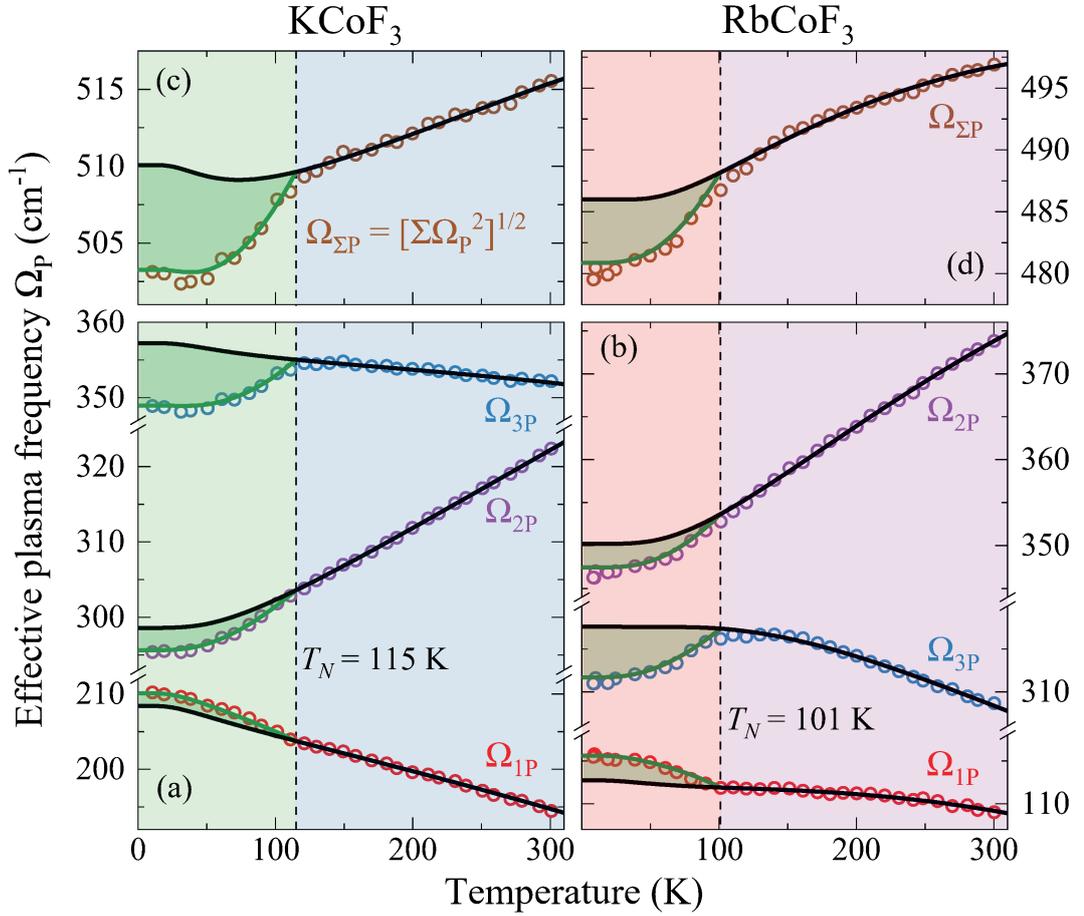
4.6 Эффективные ионные заряды в KCoF_3 и RbCoF_3 

Рисунок 23 — Температурные зависимости эффективных ионных плазменных частот Ω_{jP} для всех фононов $j = 1 - 3$ для (слева) KCoF_3 и (справа) RbCoF_3 . Цветные кружки соответствуют экспериментальным данным. Зеленые и черные линии показывают экстраполированные и аппроксимированные температурные зависимости эффективных плазменных частот в предположения отсутствия и наличия магнитного упорядочения соответственно.

Величина ионной плазменной частоты Ω_P фонона связана с LO-TO расщеплением и эффективными ионными зарядами с помощью выражения (24) [15; 117; 168]. Знание экспериментальных частот фононов позволило рассчитать эффективные плазменные частоты в KCoF_3 и RbCoF_3 используя выражение (24), которые пренебрегая термическим расширением кристаллов зависят только от эффективных ионных зарядов. На рисунке 23 цветными кружками приведены температурные зависимости Ω_{jP} для фононов с $j=1-3$ и их геометрической суммы $\Omega_{\Sigma P} = \sqrt{\sum_j \Omega_{jP}^2}$. В KCoF_3 значения при комнатной температуре Ω_P

увеличиваются с ростом частоты фонона, тогда как в RbCoF_3 величина Ω_{2P} несколько превышает Ω_{3P} и Ω_{1P} . Несмотря на то, что величины Ω_P при комнатной температуре существенно отличаются для разных фононов в KCoF_3 и RbCoF_3 , суммарные значения $\Omega_{\Sigma P}$ отличаются незначительно, как показано в таблице 6. Температурные зависимости вкладов ангармонизма и магнитного упорядочения в эффективные плазменные частоты, рассчитанные с использованием параметров аппроксимации частот фононов и диэлектрических сил, показаны на рисунке 23 черными и зелеными кривыми соответственно. Видно, что магнитное упорядочение влияет на эффективную плазменную частоту Ω_P фононов, аналогично случаям для диэлектрических сил $\Delta\epsilon$ фононов. Стоит отметить, что сдвиг частоты $\Omega_{\Sigma P}$ ниже T_N в результате магнитного упорядочения не связан с изменением объема элементарной ячейки, поскольку фазовый переход в KCoF_3 и RbCoF_3 не приводит к резкому изменению параметров решетки [70].

Предполагая, что эффективные заряды ионов Z равны номинальным значениям валентностей $\text{K}^{1+}/\text{Rb}^{1+}$, Co^{2+} и F^{1-} , были рассчитаны суммарные эффективные плазменные частоты используя выражение (24). При комнатной температуре величины этих частот составляют $\Omega_{\Sigma P} = 632 \text{ см}^{-1}$ в KCoF_3 и $\Omega_{\Sigma P} = 602 \text{ см}^{-1}$ в RbCoF_3 . Сравнивая рассчитанные величины $\Omega_{\Sigma P}$ с экспериментальными из таблицы 6 можно утверждать, что общая ионность обоих кристаллов очень близка, а именно 81.5% в KCoF_3 и 82.6% в RbCoF_3 , предполагая, что номинальные валентности дают 100% ионную связь. Два выражения (24) и (25) имеют три неизвестных параметра и поэтому не позволяют однозначно определить эффективные ионные заряды. Однако, из величины общей ионности можно сделать вывод, что эффективные заряды во фтороперовскитах KCoF_3 и RbCoF_3 , в отличие от перовскитов оксидов [119], немного меньше значений номинальных борновских зарядов и близки к соответствующим значениям в других кубических фтороперовскитах [118].

4.7 Краткие итоги

- Проведены экспериментальные исследования и анализ температурных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости в кубических антиферромагнетиках KCoF_3 и RbCoF_3 . Обнаружено различное температурное поведение, а именно рост диэлектрической проницаемости при охлаждении в KCoF_3 и падение в RbCoF_3 , сопровождаемые изменениями при антиферромагнитном упорядочении в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта.
- Детально исследована динамика решетки в центре зоны Бриллюэна методом инфракрасной спектроскопии отражения в широком интервале температур. Определены температурные зависимости ТО и LO частот полярных фононов и их диэлектрических сил для обоих фтороперовскитов.
- Показано, что аномальный рост диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(T)$ в KCoF_3 при охлаждении вызван уменьшением частоты на 7 см^{-1} низкочастотного полярного фонона $\omega_{1\text{ТО}}$.
- Установлено, что спонтанный магнитодиэлектрический эффект является проявлением спин-фононного взаимодействия, приводящего к сдвигу частот только тех ТО и LO фононов, которые изменяют 180° угол в цепочке Co-F-Co , тем самым динамически модулируя косвенное обменное взаимодействие.
- Выявлено, что общая ионность составляет 81.5% в KCoF_3 и 82.6% в RbCoF_3 , в предположении что номинальные заряды ионов дают 100% ионность. Сделан вывод о том, что эффективные ионные заряды в KCoF_3 и RbCoF_3 , в отличие от оксидных перовскитов [119], несколько меньше номинальных борновских зарядов и близки к аналогичным значениям в других кубических фтороперовскитах [118].

Представленное исследование показало, что в изоструктурных материалах, обладающих схожими структурными, магнитными и оптическими свойствами, динамика решетки может иметь существенные отличия, выражающиеся, в том числе в различном температурном поведении низкочастотной диэлектрической проницаемости. При этом наблюдаемое при антиферромагнитном упорядочении изменение диэлектрической проницаемости может быть

объяснено спин-фононным взаимодействием в центре зоны Бриллюэна. Результаты исследований, изложенные в данной главе, полностью содержатся в работе [134].

Глава 5. Внутренняя сегнетоэлектрическая неустойчивость в кубических фтороперовскитах

5.1 Введение и мотивация

Обнаружение сильно отличающегося поведения низкочастотных полярных фононов в кубических KCoF_3 ($t = 0.94$) и RbCoF_3 ($t = 1.0$), обладающих схожими магнитными, структурными и оптическими свойствами и отличающихся только значением толеранс-фактора t , совместно с результатами, полученными в ромбическом NaMnF_3 ($t = 0.78$), изложенные в главах 3 и 4, послужило мотивацией для дальнейшего экспериментального исследования динамики решетки в кубических фтороперовскитах, отличающихся значением толеранс-фактора t , KZnF_3 ($t = 0.95$), RbMnF_3 ($t = 0.96$), KNiF_3 ($t = 0.96$) и KMgF_3 ($t = 0.97$). Стоит отметить, что систематическое исследование динамики решетки немагнитных кубических фтороперовскитов RbCaF_3 , CsCaF_3 и KZnF_3 в широком диапазоне температур от 100 до 700 К методом инфракрасной спектроскопии отражения было предпринято в работе [133]. В результате этих исследований было выявлено смягчение низкочастотного полярного фонона, аналогично тому, что наблюдался в KCoF_3 и RbCoF_3 , что также подчеркивает нетривиальность динамики решетки кубических фтороперовскитов. Кроме того, в работах [163; 165] были предприняты попытки экспериментального выявления влияния антиферромагнитного упорядочения на динамику решетки в KNiF_3 , которые существенно затруднены большой погрешностью в определении частот полярных фононов из спектров инфракрасного пропускания при различных температурах.

В этой главе представлены результаты проведенных экспериментов взаимодополняющими методами диэлектрической и инфракрасной спектроскопии отражения указанных выше кубических фтороперовскитов в интервале температур от 5 до 320 К, а также их анализ и обобщение, совместно с результатами содержащимися в главах 3, 4 и литературе.

5.2 Динамика решетки кубических фтороперовскитов

Фтороперовскиты KZnF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 и KMgF_3 обладают кубической структурой с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметрами элементарной ячейки, приведенными в таблице 1. KZnF_3 и KMgF_3 являются диамагнетиками, тогда как RbMnF_3 и KNiF_3 — антиферромагнетики с температурами Нееля $T_N = 83.5$ [36] и 244.8 К [71] соответственно. Несмотря на то, что RbMnF_3 и KNiF_3 являются идеальными Гейзенберговскими антиферромагнетиками G -типа [71; 175] их магнитные свойства отличаются. В RbMnF_3 спины упорядочены вдоль направления типа [111] [175–177], тогда как в KNiF_3 — вдоль направления типа [100] [178]. Кроме того, важным отличием является то, что ионы Mn^{2+} не имеют орбитального момента ($3d^5$, $S = \frac{5}{2}$), в отличие от ионов Ni^{2+} ($3d^8$, $S = 1$) для которых оказывается важным учет спин-орбитального взаимодействия и величины одноосной анизотропии, которая в RbMnF_3 составляет $6 \cdot 10^{-6}$ [177], тогда как в KNiF_3 — $2.4 \cdot 10^{-5}$ [179]. Также стоит отметить, что в RbMnF_3 какого-либо понижения симметрии кристалла при антиферромагнитном упорядочении не наблюдается [180; 181], тогда как в KNiF_3 экспериментально наблюдалось незначительное тетрагональное искажение при антиферромагнитном упорядочении [182], которое, однако, опровергается в работе [179].

Измеренные спектры инфракрасного отражения при комнатной температуре показаны на рисунках 24а–d для кубических фтороперовскитов KZnF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 и KMgF_3 соответственно. Качественно спектры схожи с приведенным ранее на рисунках 19а и b для изоструктурных KCoF_3 и RbCoF_3 , а также с приведенными в литературе для KZnF_3 [156], RbMnF_3 [155; 156], KNiF_3 [156; 183] и KMgF_3 [156]. Наблюдаются три полосы отражения, соответствующие трем полярным фононам, в согласии с предсказаниями теории групп (30). Аппроксимации с использованием обобщенной осцилляторной модели диэлектрической функции (10) приведены черными линиями на рисунках 24а–d. Достигается хорошее согласие между аппроксимацией и экспериментом за исключением области максимума отражения высокочастотного фонона, как и в случае KCoF_3 и RbCoF_3 , предположительно в результате многофононных процессов, описанных в работе [164].

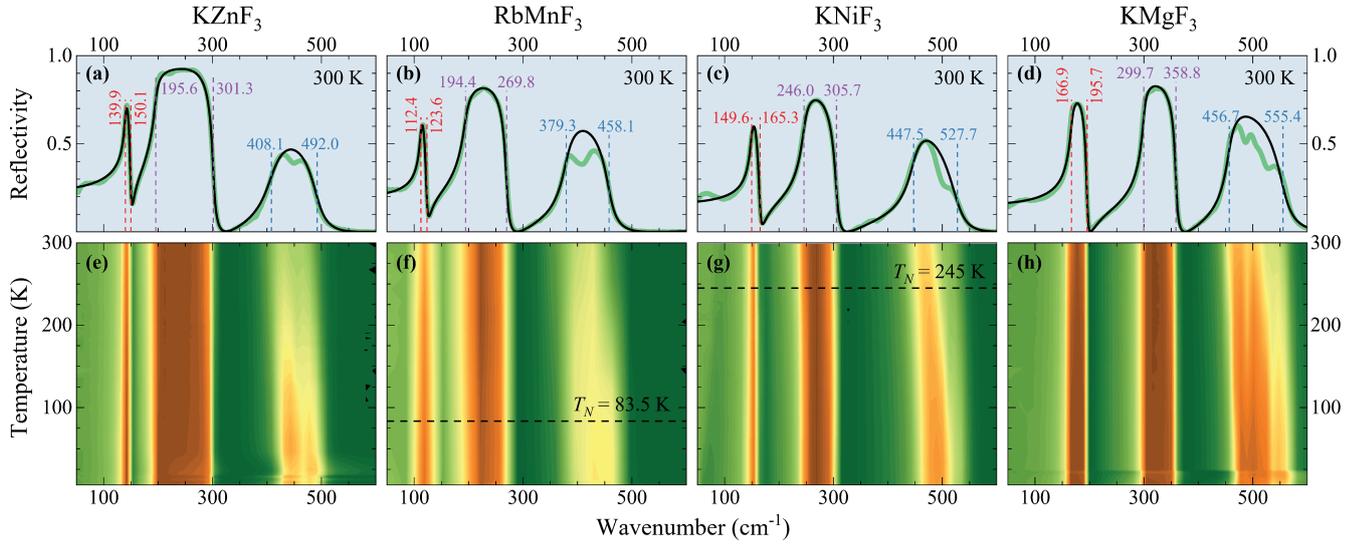


Рисунок 24 — Спектры инфракрасного отражения (a)–(d) при комнатной температуре и (e)–(h) температурные карты для кубических фтороперовскитов KZnF₃, RbMnF₃, KNiF₃ и KMgF₃ соответственно. Сплошные черные линии — результат аппроксимации с использованием обобщенной осцилляторной модели (10). Вертикальными цветными пунктирными линиями отмечены ТО и ЛО частоты фононов. Горизонтальными черными пунктирными линиями указаны температуры антиферромагнитного упорядочения T_N .

Полученные при аппроксимации частоты и затухания оптических полярных фононов при комнатной температуре в кубических фтороперовскитах приведены в таблице 7 и находятся в хорошем согласии с данными, приведенными в литературе [133; 155; 156; 183–185]. Кроме того, были определены значения статической оптической и высокочастотной диэлектрических проницаемостей ϵ_0^{opt} и ϵ_∞ , а также вычислены диэлектрические силы $\Delta\epsilon_j$ полярных фононов при помощи выражения (11). Стоит отметить, что в отличие от ромбических *RnTa* фтороперовскитов (смотри таблицу 5), четкой зависимости частоты $\omega_{1\text{TO}}$ и диэлектрической силы $\Delta\epsilon_1$ низкочастотного полярного фонона 1ТО от толеранс-фактора t нет. Прежде всего это связано с большим различием масс ионов K^{1+} (39.102 а. е. м.) и Rb^{1+} (85.47 а. е. м.), а также Mg^{2+} (24.305 а. е. м.) относительно $3d^m$ элементов, участвующих в колебаниях 1ТО фонона, как показано на рисунке 18а. При этом в ромбических фтороперовскитах масса элементарной ячейки изменяется незначительно.

На рисунках 24e–h представлены нормированные на максимальную интенсивность температурные карты инфракрасного отражения, измеренные в

Таблица 7 — Параметры полярных T_{1u} фононов в кубических фтороперовскитах KZnF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 и KMgF_3 при комнатной температуре: частоты ω_j (см^{-1}), затухания γ_j (см^{-1}), диэлектрические силы $\Delta\epsilon_j$, и эффективные плазменные частоты Ω_{jP} (см^{-1}).

Мода j	$\omega_{j\text{TO}}$	$\gamma_{j\text{TO}}$	$\omega_{j\text{LO}}$	$\gamma_{j\text{LO}}$	$\Delta\epsilon_j$	Ω_{jP}
KZnF_3 ($\epsilon_\infty = 2.17$; $\epsilon_0^{\text{opt}} = 8.6$; $\Omega_{\Sigma P} = 533$)						
1	139.9	5.0	150.1	5.3	1.89	192
2	195.6	8.5	301.3	7.1	3.98	390
3	408.1	37.3	492.0	30.8	0.57	308
RbMnF_3 ($\epsilon_\infty = 2.09$; $\epsilon_0^{\text{opt}} = 7.1$; $\Omega_{\Sigma P} = 465$)						
1	112.4	6.1	123.6	6.7	1.57	141
2	194.4	14.1	269.8	7.4	2.81	326
3	379.3	23.5	458.1	22.7	0.63	301
KNiF_3 ($\epsilon_\infty = 2.14$; $\epsilon_0^{\text{opt}} = 5.61$; $\Omega_{\Sigma P} = 498$)						
1	149.6	7.6	165.3	7.5	1.27	169
2	246.0	13.1	305.7	9.5	1.58	309
3	447.5	25.6	527.7	38.0	0.62	353
KMgF_3 ($\epsilon_\infty = 1.85$; $\epsilon_0^{\text{opt}} = 5.39$; $\Omega_{\Sigma P} = 525$)						
1	166.9	8.9	195.7	4.4	1.75	221
2	299.7	7.8	358.8	5.8	1.23	332
3	456.7	17.1	555.4	29.8	0.56	342

интервале от 5 до 300 К, для KZnF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 и KMgF_3 соответственно. Видно, что в исследованных кубических фтороперовскитах температурные изменения динамики решетки качественно близки. Сколько-нибудь заметные изменения наблюдаются только для высокочастотного полярного фонона, тогда как остальные фононы сдвигаются незначительно. Измеренные спектры при различных температурах были аппроксимированы с использованием обобщенной осцилляторной модели диэлектрической функции (10), как уже было описано ранее. Это позволило получить температурные зависимости частот поперечных $\omega_{j\text{TO}}$ и продольных $\omega_{j\text{LO}}$ фононов в исследованных кубических фтороперовскитах, приведенные на рисунке 25. Качественно температурное поведение частот фононов в исследованных кубических фтороперовскитах совпадает с приведенным на рисунке 20 для изоструктурных KCoF_3 и RbCoF_3 .

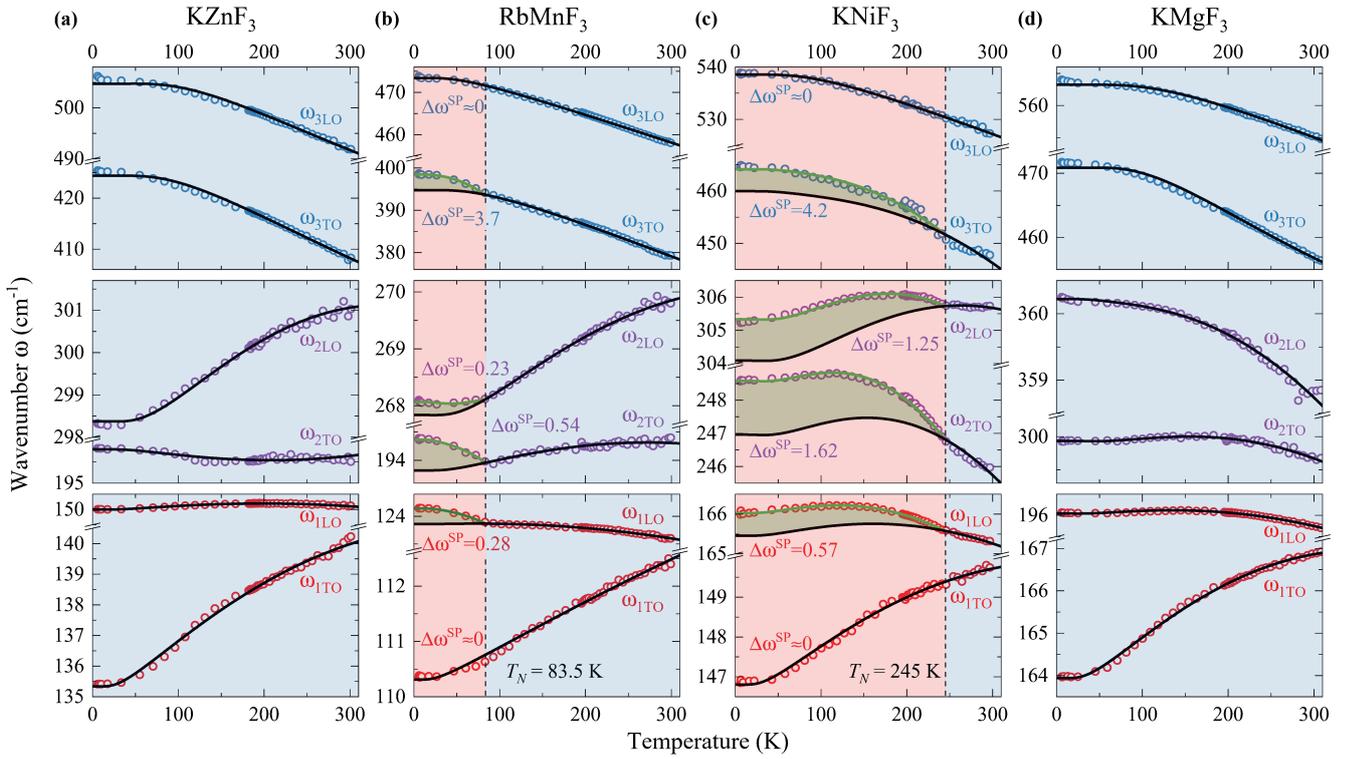


Рисунок 25 — Температурные зависимости частот ω_j полярных фононов $j=1-3$ в кубических фтороперовскитах (a) KZnF_3 , (b) RbMnF_3 , (c) KNiF_3 and (d) KMgF_3 . Антиферромагнитная фаза показана красной заливкой. Цветными кружками обозначены экспериментальные данные. Черные линии — экстраполяции частот фононов в предположении отсутствия магнитного упорядочения в соответствии с выражением (16). Зеленые линии — аппроксимации сдвигов частот в результате спин-фононного взаимодействия согласно выражению (27). Величины коэффициентов спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ приведены для антиферромагнетиков RbMnF_3 и KNiF_3 .

5.3 Мягкая мода в кубических фтороперовскитах

Удивительным оказывается то, что при охлаждении частота $\omega_{1\text{TO}}$ смягчается во всех исследованных кубических фтороперовскитах, как показано на нижних панелях рисунка 25. Как было отмечено ранее в разделе 1.1, такое температурное поведение частоты полярного фонона, но с гораздо большими относительными изменениями, характерно для виртуальных сегнетоэлектриков. Наблюдаемое отсутствие частотного сдвига фонона 1TO в результате спин-фононного взаимодействия ниже T_N в антиферромагнетиках RbMnF_3 и KNiF_3

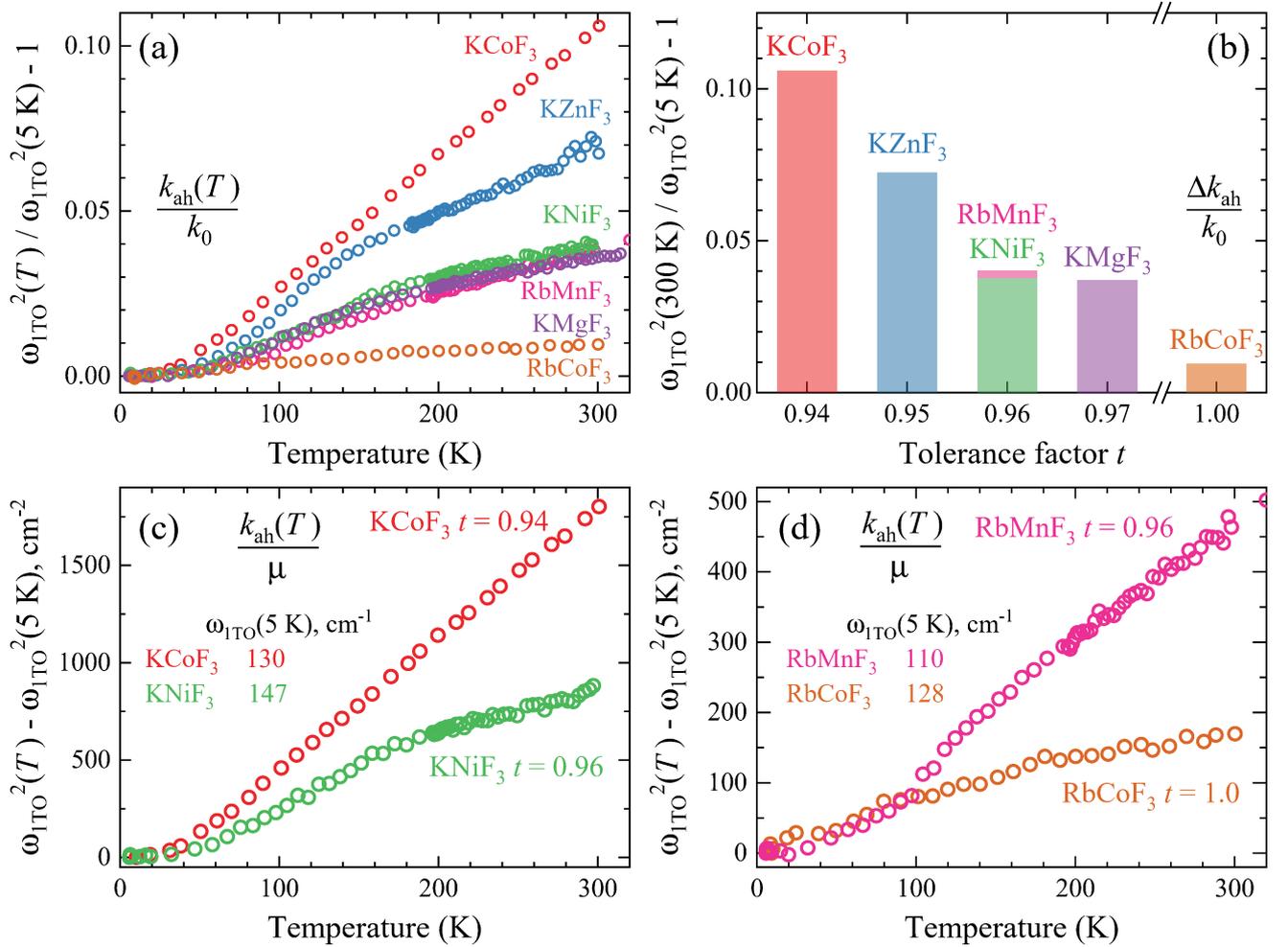


Рисунок 26 — (a) Температурная зависимость отношения квадратов частот $\frac{\omega_{\text{ITO}}^2(T)}{\omega_{\text{ITO}}^2(5\text{ K})} - 1 \propto \frac{k_{\text{ah}}(T)}{k_0}$ мягкого полярного фонона в кубических фтороперовскитах KCoF_3 , KZnF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 , KMgF_3 и RbCoF_3 . (b) Зависимость отношения квадратов частот $\frac{\omega_{\text{ITO}}^2(300\text{ K})}{\omega_{\text{ITO}}^2(5\text{ K})} - 1 \propto \frac{\Delta k_{\text{ah}}}{k_0}$ от значения толеранс-фактора t . Температурная зависимость разности квадратов частот $\omega_{\text{ITO}}^2(T) - \omega_{\text{ITO}}^2(5\text{ K}) \propto \frac{k_{\text{ah}}(T)}{\mu}$ в группах кубических фтороперовскитов (c) KCoF_3 , KNiF_3 и (d) RbMnF_3 , RbCoF_3 с близкими значениями приведенной массы μ , но отличающимися толеранс-факторами t .

также согласуется с результатами расчетов из первых принципов, выполненных для магнитных оксидов со структурой перовскита [186]. Схожее смягчение $\omega_{1\text{TO}}(T)$ наблюдалось в KCoF_3 и RbCoF_3 (смотри рисунок 20а и б).

Для удобства дальнейших рассуждений перейдем к обобщенной силовой постоянной k мягкой моды, которая связана с ее частотой, как $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$, где μ — приведенная масса элементарной ячейки кристалла. Согласно общим принципам теории динамики решетки [187] k можно представить в виде суммы гармонической k_0 , не зависящей от температуры, и зависящих от температуры квазигармонической $k_{\text{qh}}(T)$ и ангармонической $k_{\text{ah}}(T)$ силовых постоянных как $k(T) = k_0 + k_{\text{qh}}(T) + k_{\text{ah}}(T)$. Гармоническая обобщенная силовая постоянная k_0 определяется взаимной компенсацией дальнедействующего кулоновского взаимодействия короткодействующими силами отталкивания между ионами [188]. Ангармоническая обобщенная силовая постоянная k_{ah} обусловлена взаимодействием мягкой моды со всеми остальными ветвями фононного спектра [26]. Квазигармонический вклад k_{qh} , которым в случае кубических фтороперовскитов можно пренебречь [189], в свою очередь, связан с изменением расстояний между ионами в результате термического расширения кристалла.

На рисунке 26а показана температурная зависимость отношения квадратов частот $\frac{\omega_{1\text{TO}}^2(T)}{\omega_{1\text{TO}}^2(5\text{ K})} - 1 \propto \frac{k_{\text{ah}}(T)}{k_0}$ мягкого полярного фонона для всех исследованных кубических фтороперовскитов. Отношение $\frac{k_{\text{ah}}(T)}{k_0}$ для смягчающегося фонона 1ТО явно зависит от значения толеранс-фактора t таким образом, что чем меньше t , тем больше величина $\frac{\Delta k_{\text{ah}}}{k_0} \propto \frac{\omega_{1\text{TO}}^2(300\text{ K})}{\omega_{1\text{TO}}^2(5\text{ K})} - 1$, как показано на рисунке 26б. Тем не менее, согласованное поведение $\frac{k_{\text{ah}}(T)}{k_0}$ при изменении толеранс-фактора t ничего не говорит об индивидуальных изменениях параметров k_0 и $k_{\text{ah}}(T)$.

Для того, чтобы отдельно выявить зависимости гармонической k_0 и ангармонической $k_{\text{ah}}(T)$ обобщенных силовых постоянных от толеранс-фактора t были проанализированы температурные зависимости разности квадратов частот $\omega_{1\text{TO}}^2(T) - \omega_{1\text{TO}}^2(5\text{ K})$ в двух группах кубических фтороперовскитов KCoF_3 , KNiF_3 и RbMnF_3 , RbCoF_3 . Представление о зависимости гармонической

Таблица 8 — Частота $\omega_{1\text{TO}}$ мягкого полярного фонона в двух группах кубических $Pm\bar{3}m$ фтороперовскитов с близкими массами элементарной ячейки, но отличающимися значениями толеранс-фактора t .

Кубический фтороперовскит	t [58]	$\omega_{1\text{TO}}(5\text{ K}),$ см^{-1}
KMnF ₃	0.91	115 ^a
KCoF ₃	0.94	130
KNiF ₃	0.96	147
RbMnF ₃	0.96	110
RbFeF ₃	0.99	125 ^b
RbCoF ₃	1.0	128

a – В кубической фазе при комнатной температуре [155; 156].
 b – В кубической фазе при комнатной температуре [161].

обобщенной силовой постоянной k_0 от t можно получить сравнивая квадраты частоты $\omega_{1\text{TO}}^2(5\text{ K})$ при низкой температуре, когда влияние ангармонизма можно не учитывать, в группах кристаллов с крайне близкими обобщенными массами μ элементарной ячейки. В таблице 8 представлены частоты мягкого полярного фонона, полученные экспериментально при $T = 5\text{ K}$, в двух группах кубических фтороперовскитов KCoF₃, KNiF₃ и RbMnF₃, RbCoF₃, совместно с данными для KMnF₃ [155; 156; 190] и RbFeF₃ [161] при комнатной температуре. Так, согласно таблице 8 при понижении значения толеранс-фактора t уменьшается частота $\omega_{1\text{TO}}$ в каждой из двух групп. Указанное наблюдение позволяет сделать вывод о том, что в кубических фтороперовскитах обобщенная гармоническая постоянная k_0 уменьшается при понижении толеранс-фактора t . Кроме того, эти изменения, по-видимому, связаны с зависимостью от t межатомной силовой постоянной (interatomic force constant, IFC) иона А, наиболее сильно влияющей на обобщенную гармоническую силовую постоянную k_0 низкочастотного полярного T_{1u} фонона [191]. Также стоит отметить, что аналогичные изменения $k_0(t)$ экспериментально наблюдается и в ромбических $Pnma$ фтороперовскитах NaMnF₃, NaCoF₃ и NaNiF₃ через зависимость частоты мягкого фонона $\omega_{1\text{TO}}$ от t , как показано в таблице 5.

При повышении температуры наблюдается рост разности частот $\omega_{\text{ТO}}^2(T) - \omega_{\text{ТO}}^2(5\text{ К})$ мягкого полярного фонона, отражающий изменения $k_{\text{ah}}(T)$, в указанных группах материалов, как показано на рисунках 26b и с. При этом в кубических фтороперовскитах KCoF_3 ($t = 0.94$) и RbMnF_3 ($t = 0.96$) наблюдаемый рост $k_{\text{ah}}(T)$ при нагреве больше, чем в KNiF_3 ($t = 0.96$) и RbCoF_3 ($t = 1.0$), что свидетельствует о возрастании величины ангармонизма в кубических фтороперовскитах при уменьшении значения толеранс-фактора t .

Таким образом, можно сделать обобщающий вывод, что с понижением толеранс-фактора t в кубических фтороперовскитах AMF_3 уменьшается величина обобщенной гармонической k_0 силовой постоянной и увеличивается смягчение ангармонической $k_{\text{ah}}(T)$ силовой постоянной при охлаждении как следует из результатов проведенных экспериментов. Такие согласованные изменения явно указывают на существование внутренней сегнетоэлектрической неустойчивости кубических фтороперовскитов, зависящей от толеранс-фактора t , наиболее ярко проявившуюся в ромбическом NaMnF_3 с наименьшим значением $t = 0.78$. Кроме того, в обзоре [40] было замечено, что при переходе от нормальных диэлектриков к виртуальным и реальным сегнетоэлектрикам помимо смягчения частоты $\omega_{\text{ТO}}$ меняется еще и ее температурный коэффициент, что, по-видимому, не случайно, однако не имеет объяснения в рамках феноменологической теории решеточного ангармонизма [26; 192]

Стоит также отметить, что внутренняя структурная неустойчивость кубических фтороперовскитов обсуждалась в литературе и ранее. Так, в работах [189; 193; 194] экспериментально показано, что в кубических фтороперовскитах RbCaF_3 ($t = 0.88$), KMnF_3 ($t = 0.91$), CsCaF_3 ($t = 0.94$) и KZnF_3 ($t = 0.95$) частота акустического фонона смягчается в R точке зоны Бриллюэна при охлаждении. В RbCaF_3 и KMnF_3 , с небольшими значениями толеранс-фактора t , конденсация этой моды приводит к структурному переходу из кубической $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную $I4/m\bar{3}m$ фазу в результате поворота октаэдров MF_6 при $T_{c1} = 186$ и 196 К соответственно [193; 194]. Кроме того, аналогичные структурные переходы реализуются в виртуальных сегнетоэлектриках SrTiO_3 при 105 К [195] и EuTiO_3 при 250 К [196]. Таким образом, можно сделать вывод, что тенденция к структурной неустойчивости как в центре, так и на границе зоны Бриллюэна, наиболее сильно проявляющаяся при уменьшении значения толеранс-фактора t , является общим свойством кубических фтороперовскитов.

5.4 Спонтанный магнитодиэлектрический эффект и спин-фононное взаимодействие в кубических фтороперовскитах

В антиферромагнетиках RbMnF_3 и KNiF_3 ниже $T_N = 83.5$ и 245 К частоты полярных фононов $\omega_{1\text{LO}}$, $\omega_{2\text{TO}}$, $\omega_{2\text{LO}}$ и $\omega_{3\text{TO}}$ испытывают сдвиг в результате спин-фононного взаимодействия, как показано на рисунках 25b и с. Этот сдвиг в целом аналогичен тому, что наблюдался в KCoF_3 и RbCoF_3 (смотри рисунок 20) и обусловлен динамической модуляцией фононами 180° угла косвенного обменного взаимодействия, как подробно описано в разделе 4.4. При этом в RbMnF_3 и KNiF_3 спин-фононное взаимодействие наблюдается только для поперечного фонона с частотой $\omega_{3\text{TO}}$, тогда как в KCoF_3 и RbCoF_3 чувствительным к магнитному упорядочению оказывался продольный фонон с частотой $\omega_{3\text{LO}}$. Причиной такого различия может служить влияние сильно анизотропного иона Co^{2+} , обладающего максимальным орбитальным моментом среди $3d^n$ элементов, что приводит к понижению симметрии в результате магнитоструктурного перехода в KCoF_3 и RbCoF_3 , обусловленного спин-орбитальным взаимодействием [70].

Для определения величин констант спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ температурные зависимости частот $\omega_j(T)$ полярных фононов были экстраполированы при $T < T_N$ с помощью модели Балканского (16) дополненной функцией Бриллюэна (21), как подробно описано в разделе 4.4. Наблюдается хорошее согласие между аппроксимацией, показанной зелеными линиями, и экспериментальными данными, приведенными цветными кружками на рисунках 25. Полученные постоянные спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ для всех полярных фононов в RbMnF_3 и KNiF_3 приведены на рисунке 25.

Проведенный анализ позволил выявить, что величины констант спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ для фононов 1LO, 2TO и 2LO в KNiF_3 существенно больше, чем в RbMnF_3 , что можно связать с разницей в величинах обменных интегралов в RbMnF_3 $J = 4.7 \text{ см}^{-1}$ [197] и в KNiF_3 $J = 71 \text{ см}^{-1}$ [198], что проявляется в существенном отличии T_N . В свою очередь из литературы известно, что величина $\Delta\omega^{\text{SP}}$ пропорциональна производной от обменного интеграла J по вектору смещений ионов для данного фонона [127]. Кроме того, масса иона Rb^{1+} (85.5) существенно превышает массу K^{1+} (39.1), что также приводит к тому, что величина $\Delta\omega^{\text{SP}}$ в KNiF_3 больше, чем в RbMnF_3 [166].

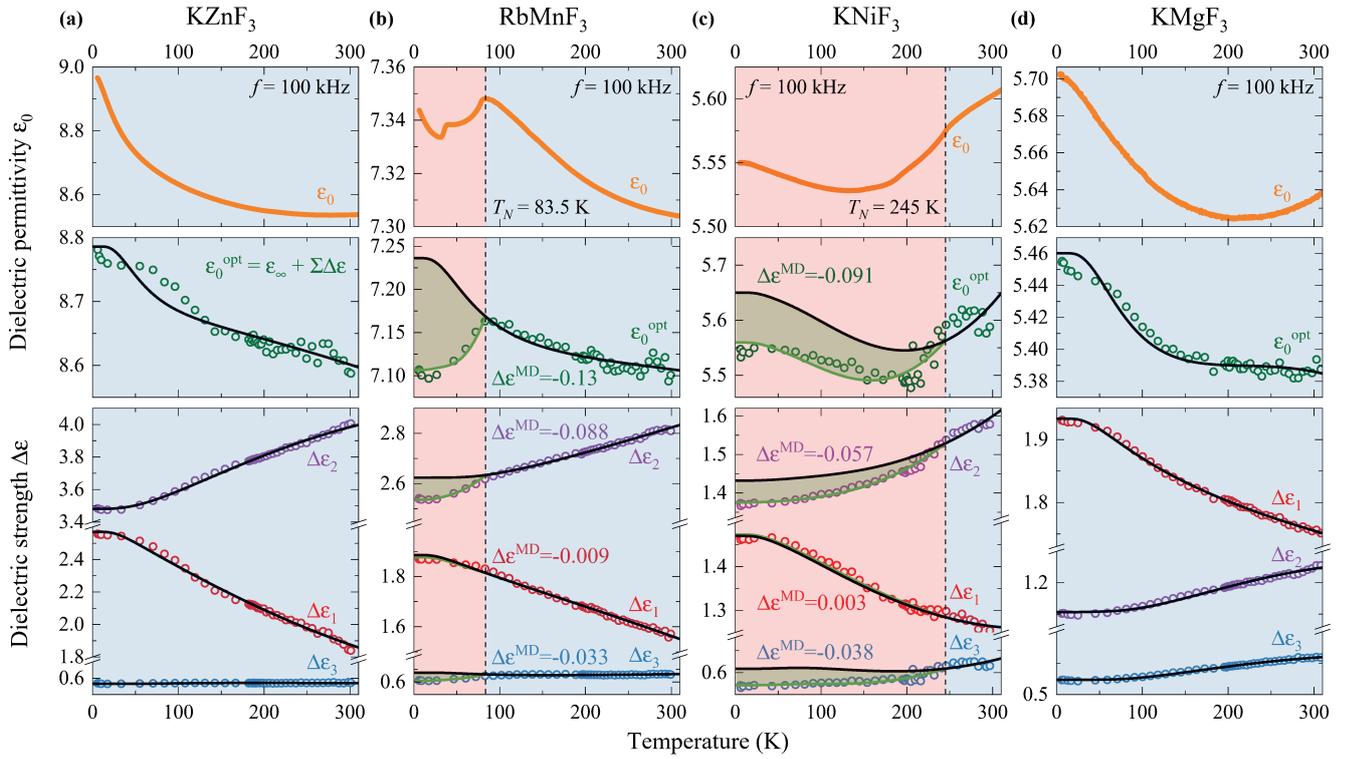


Рисунок 27 — Температурные зависимости (нижние панели) диэлектрических сил $\Delta\epsilon_j$ для полярных фононов $j=1-3$, (средние панели) оптической статической диэлектрической проницаемости ϵ_0^{opt} и (верхние панели) низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 в кубических фтороперовскитах (a) KZnF_3 , (b) RbMnF_3 , (c) KNiF_3 и (d) KMgF_3 . Антиферромагнитная фаза показана красной заливкой. Цветными кружками приведены данные, рассчитанные из эксперимента. Черные соответствуют экстраполяциям в предположении отсутствия магнитного упорядочения. Зеленые линии — результаты аппроксимации изменений в результате спонтанного магнитодиэлектрического эффекта $\Delta\epsilon^{\text{MD}}$.

Для высокочастотного фонона ЗТО константы $\Delta\omega^{\text{SP}}$ имеют большую величину, но отличаются незначительно в RbMnF_3 и KNiF_3 , что, по-видимому, связано с сильной ангармоничностью этого фонона, приводящей к большим изменениям частот при охлаждении, наблюдающимся во всех исследованных кубических фтороперовскитах, как показано на рисунках 20 и 25).

На нижних панелях рисунка 27 представлены температурные зависимости диэлектрических сил $\Delta\epsilon_j$ полярных фононов $j=1-3$ в изученных фтороперовскитах, полученные при помощи выражения (11). Цветные кружки соответствуют экспериментальным данным, тогда как черные линии — экстраполяции в предположении отсутствия магнитного упорядочения, а зеленые

линии — аппроксимации, учитывающей спин-фононное взаимодействие, как было подробно описано в разделе 4.5. Качественно представленные зависимости совпадают с приведенными на рисунке 21a и b для изоструктурных KCoF_3 и RbCoF_3 . Во всех исследованных кубических фтороперовскитах диэлектрическая сила $\Delta\varepsilon_1$ низкочастотного полярного фонона растет при охлаждении, тогда как $\Delta\varepsilon_{2,3}$ — уменьшаются, как показано на нижних панелях рисунка 27.

В антиферромагнетиках RbMnF_3 и KNiF_3 спин-фононное взаимодействие приводит к наблюдаемому спонтанному магнитодиэлектрическому эффекту $\Delta\varepsilon^{\text{MD}}$ ниже T_N , имеющему разные знаки для $\Delta\varepsilon_1$ и $\Delta\varepsilon_{2,3}$, как указано на нижних панелях на рисунках 27b и c. Стоит отметить, что абсолютные значения $\Delta\varepsilon_{1,2}^{\text{MD}}$ в RbMnF_3 больше, чем в KNiF_3 , несмотря на то, что спин-фононное взаимодействие проявляется сильнее для указанных фононов в KNiF_3 , чем в RbMnF_3 . Причиной этого служит то, что величина и знак $\Delta\varepsilon^{\text{MD}}$ полярного фонона, согласно выражению (11), определяется относительным изменением отношения квадратов частот $\frac{\omega_{\text{LO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2}$ в результате спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ как указанного фонона, так и остальных.

Температурные зависимости оптической статической диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0^{\text{opt}}(T)$, рассчитанные с помощью выражения (12) для исследованных кубических фтороперовскитов, представлены на средних панелях рисунка 27. Зелеными кружками приведены значения, полученные из экспериментальных данных, черные и зеленые линии — экстраполяции и аппроксимации с учетом и без учета антиферромагнитного упорядочения соответственно. Для сравнения на верхних панелях рисунка 27 приведены зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0(T)$, измеренные на частоте 100 кГц для изученных кубических фтороперовскитов. Наблюдается хорошее качественное согласие между зависимостями $\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon_0^{\text{opt}}(T)$ для всех изученных кристаллов. В KZnF_3 во всем интервале исследованных температур и в парамагнитной фазе RbMnF_3 при охлаждении наблюдается рост ε_0 в результате увеличения $\Delta\varepsilon_1$ вызванного смягчением $\omega_{1\text{TO}}$, как показано на рисунках 27a и b. При этом в KNiF_3 и KMgF_3 наблюдается сложная зависимость $\varepsilon_0(T)$, при которой с охлаждением диэлектрическая проницаемость сначала падает в области высоких температур, а затем растет. Такое сложное поведение $\varepsilon_0(T)$ возникает за счет взаимной компенсации диэлектрических сил $\Delta\varepsilon_1(T)$ и $\Delta\varepsilon_{2,3}(T)$ имеющих разный температурный ход, как видно на рисунках 27c и d. В области

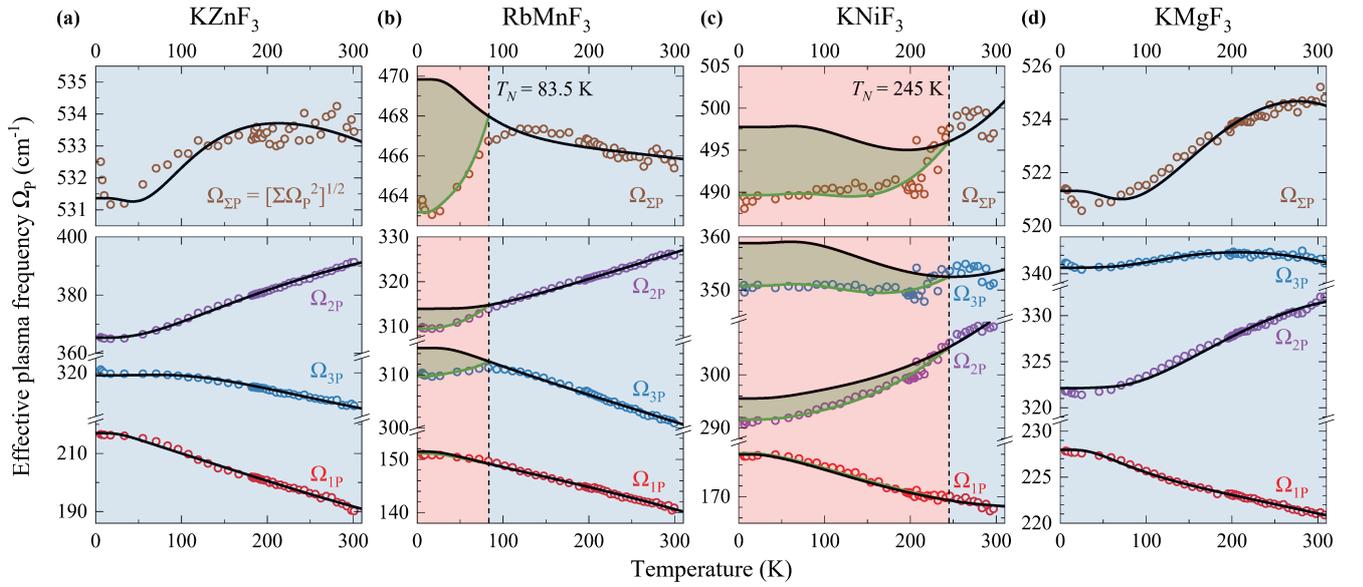


Рисунок 28 — Температурные зависимости (нижние панели) эффективных ионных плазменных частот Ω_{jP} для полярных фононов $j=1-3$ и (верхние панели) суммарной плазменной частоты $\Omega_{\Sigma P}$ в кубических фтороперовскитах (a) KZnF_3 , (b) RbMnF_3 , (c) KNiF_3 и (d) KMgF_3 . Антиферромагнитная фаза показана красной заливкой. Цветными кружками приведены данные, рассчитанные из эксперимента. Черные и зеленые линии — экстраполированные и аппроксимированные зависимости плазменных частот в предположении отсутствия и наличия антиферромагнитного упорядочения соответственно.

высоких температур поведение $\Delta\epsilon_{2,3}(T)$ преобладает над $\Delta\epsilon_1(T)$, тогда как в области низких температур ситуация обратная. Аналогичное поведение $\epsilon_0(T)$ наблюдалась ранее в ромбическом фтороперовските NaCoF_3 вдоль оси b , как показано на рисунке 15b. Кроме того, стоит отметить, что относительные изменения $\epsilon_0(T)$ в KNiF_3 , RbMnF_3 , KMgF_3 , а также в NaMnF_3 существенно меньше, чем в KCoF_3 и KZnF_3 . Таким образом следует подчеркнуть, что динамика решетки в кубических фтороперовскитах является крайне чувствительной к значению толеранс-фактора t .

5.5 Эффективные ионные заряды в кубических фтороперовскитах

В таблице 7 приведены значения эффективных плазменных частот Ω_{jP} и $\Omega_{\Sigma P} = \sqrt{\sum_j \Omega_{jP}^2}$, рассчитанные с помощью выражения (24) с использованием

ТО и LO частот полярных фононов, измеренных при комнатной температуре. Рассчитанные в предположении номинальных значений эффективных зарядов ионов $A^{1+}M^{2+}F_3^{1-}$ эффективные частоты составляют $\Omega_{\Sigma P} = 625 \text{ см}^{-1}$ в $KZnF_3$, 571 см^{-1} в $RbMnF_3$, 639 см^{-1} в $KNiF_3$ и 701 см^{-1} в $KMgF_3$. Отношение экспериментальных и рассчитанных эффективных плазменных частот позволяют оценить общую ионность кристаллов, которая составляет 85% в $KZnF_3$, 81% в $RbMnF_3$, 78% в $KNiF_3$ и 75% в $KMgF_3$, что очень близко к значениям, полученным для $KCoF_3$ и $RbCoF_3$.

Как уже было отмечено в разделе 3.2, экспериментальные эффективные плазменные частоты $\Omega_{\Sigma P}$ совместно с условием электронейтральности элементарной ячейки (25) не позволяют однозначно определить эффективные заряды ионов во фтороперовските. Однако, низкочастотную моду во фтороперовскитах AMF_3 можно рассматривать как внешнее (external mode) колебание жесткого комплекса MF_3 относительно A катионов, и тем самым считать систему бинарной [199]. При этом уравнения (24) и (25) принимают вид

$$\omega_{jLO}^2 - \omega_{jTO}^2 = \frac{\epsilon_\infty}{\pi V \epsilon_{\text{vac}}} \left[\frac{(Z_A^* e)^2}{m_A} + \frac{(Z_{MF_3}^* e)^2}{m_{MF_3}} \right], \quad (31)$$

$$Z_A^* + Z_{MF_3}^* = 0, \quad (32)$$

из которого можно определить Z_A^* и $Z_{MF_3}^*$. Затем подставляя Z_A^* в уравнения (24) и (25) можно найти значения Z_M^* и Z_F^* . Однако, полученные таким образом эффективные ионные заряды сильно отличаются от значений, приведенных в литературе [6; 118], что, по-видимому, связано с существенной ролью ангармонизма во фтороперовскитах, проявляющегося во взаимодействии между модами.

Согласно правилу сумм эффективная суммарная плазменная частота $\Omega_{\Sigma P}$ не зависит от температуры с точностью до изменения объема элементарной ячейки [200]. Кроме того, в случае отсутствия взаимодействия между модами плазменные частоты Ω_{jP} фононов $j=1-3$ также не зависят от температуры [200]. На верхних панелях рисунка 28 показано, что во всех исследованных кубических фтороперовскитах $\Omega_{\Sigma P}$ изменяется незначительно. При этом эффективные плазменные частоты Ω_{jP} всех полярных фононов $j=1-3$ в $KZnF_3$, $RbMnF_3$ и $RbCoF_3$, а также $j=1, 2$ в $KCoF_3$, $KNiF_3$ и $KMgF_3$ существенно зависят от температуры, как показано на нижней панели рисунков 28 и 23. Это указывает на связь мягкой моды с другими высокочастотными фононами, преимущественно

с $j = 2$, в результате чего часть диэлектрической силы $\Delta\varepsilon_1$ перекачивается из $\Delta\varepsilon_2$ аналогично случаю, ранее наблюдававшемуся в EuTiO_3 [200; 201].

5.6 Краткие итоги

- Проведено детальное исследование динамики решетки в центре зоны Бриллюэна в кубических фтороперовскитах KZnF_3 ($t = 0.95$), RbMnF_3 ($t = 0.96$), KNiF_3 ($t = 0.96$) и KMgF_3 ($t = 0.97$) в широком интервале температур методами низкочастотной диэлектрической и инфракрасной спектроскопии отражения. Определены температурные зависимости ТО и LO частот $\omega(T)$ и диэлектрических сил $\Delta\varepsilon(T)$ полярных фононов и диэлектрической проницаемости $\varepsilon_0(T)$.
- Экспериментально выявлено, что в исследованных кубических фтороперовскитах при понижении толеранс-фактора t наблюдаются согласованные изменения обобщенных *гармонической* k_0 и *ангармонической* $k_{\text{ah}}(T)$ силовых постоянных мягкой полярной моды, а также их отношения $\frac{k_{\text{ah}}(T)}{k_0}$. Эти изменения приводят к тому, что частота $\omega_{1\text{ТО}}(T)$ смягчается при охлаждении во всех исследованных кубических фтороперовскитах, причем тем больше, чем меньше величина толеранс-фактора t .
- Установлено, что параметры спин-фононного взаимодействия $\Delta\omega^{\text{SP}}$ в KNiF_3 существенно больше, чем в RbMnF_3 , что, по-видимому, связано с большей величиной антиферромагнитного обменного интеграла J . При этом величины спонтанного магнитодиэлектрического эффекта $\Delta\varepsilon^{\text{MD}}$ определяются относительными изменениями отношения квадратов частот $\frac{\omega_{\text{LO}}^2}{\omega_{\text{ТО}}^2}$ в результате спин-фононного взаимодействия, на которое $\Delta\omega_{\text{ТО}}^{\text{SP}}$ и $\Delta\omega_{\text{LO}}^{\text{SP}}$ влияют по-разному.

Многочисленные экспериментальные работы [189; 193; 194] указывают на то, что кубические фтороперовскиты имеют тенденцию к структурной неустойчивости, зависящей от толеранс-фактора t , и проявляющейся в уменьшении частоты акустического фонона в R точке зоны Бриллюэна при охлаждении.

Во фтороперовскитах с небольшими значениями толеранс-фактора RbCaF_3 ($t = 0.88$) и KMnF_3 ($t = 0.91$) описанная неустойчивость реализуется в структурном переходе из кубической $Pm\bar{3}m$ в тетрагональную $I4/mcm$ фазу, который наблюдается также в виртуальных сегнетоэлектриках SrTiO_3 [195] и EuTiO_3 [196]. Полученные в данной главе экспериментальные результаты явно указывают на то, что в кубических фтороперовскитах также существует тенденция к сегнетоэлектрической неустойчивости, проявляющейся в смягчении $\omega_{1\text{TO}}$ при охлаждении, через соответствующие согласованные изменения обобщенных гармонической k_0 и ангармонической $k_{\text{ah}}(T)$ силовых постоянных мягкой моды, величина которых коррелирует со значением толеранс-фактора t . При этом в кубических фтороперовскитах AMF_3 внутренняя сегнетоэлектрическая неустойчивость имеет геометрическую природу [6], в отличие от перовскитов оксидов SrTiO_3 и EuTiO_3 .

Заключение

Основные результаты работы заключаются 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 $Rnma$ фтороперовските $NaMnF_3$, характеризующимся минимальным значением толеранс-фактора $t = 0.78$, низкочастотный оптический полярный B_{2u} фонон аномально смягчается на $\approx 20 \text{ см}^{-1}$ при охлаждении от 293 до 5 К, 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 магнитодиэлектрическом эффекте ниже $T_N = 66 \text{ К}$. 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 $\epsilon_0(T)$ 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 магнитодиэлектрический эффект при антиферромагнитном упорядочении.

5. Выявлено, что рост диэлектрической проницаемости $\epsilon_0(T)$ 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 магнитодиэлектрический эффект, экспериментально обнаруженный в KCoF_3 и RbCoF_3 , является проявлением спин-фононного взаимодействия, приводящего к сдвигу частот только тех оптических полярных ТО и ЛО 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 диэлектрической проницаемости. При этом относительные величины уменьшения частоты фонона $\omega_{1\text{ТО}}$, а также роста низкочастотной диэлектрической 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 сегнетоэлектрической неустойчивости в кубических фтороперовскитах, величина которой зависит от значения толеранс-фактора t . Во фтороперовскитах с малыми значениям $0.78 < t < 0.88$, кристаллизующимися в ромбической *Rnma* структуре, сегнетоэлектрическая 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 сегнетоэлектрическая неустойчивость проявляется в виде смягчения низкочастотного T_{1u} фонона при охлаждении.

Благодарности

В первую очередь, выражаю свою признательность и благодарность научному руководителю Р. В. Писареву за неоценимый вклад в профессиональное становление, уделенное время и неформальный подход к науке. Благодарю П. П. Сырникова и Ж.-И. Гесланда (J.-Y. Gesland) за предоставленные высококачественные монокристаллы фтороперовскитов, без которых данная работа была бы невозможна. Выражаю благодарность К. Н. Болдыреву за помощь, поддержку и передачу бесценного экспериментального опыта. Благодарю весь коллектив, а также сотрудников прошлых лет лаб. физики ферроиков и лаб. оптических явлений в сегнетоэлектрических и магнитных кристаллах ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН за неизменную отзывчивость, многочисленные и плодотворные обсуждения возникающих проблем и передачу экспериментального опыта. Отдельной благодарности заслуживает зав. лаб. А. М. Калашникова за неоценимый вклад в создание и поддержку творческой и комфортной атмосферы в лаборатории. Выражаю признательность А. К. Таганцеву, А. И. Соколову Р. Г. Бурковскому и А. К. Гарсиа-Кастро (A. C. Garcia-Castro) за полезные обсуждения вопросов, связанных с темой диссертации. Особую благодарность и признательность выражаю М. А. Елистратовой, а также моим родителям И. И. и М. М. Дубровиным за неоценимую поддержку во всех моих начинаниях. Благодарю всех своих соавторов, в особенности Н. В. Сиверина, а также сотрудников вспомогательных служб ФТИ им. А. Ф. Иоффе, кто сделал настоящую работу возможной.

Кроме того, выражаю благодарность Правительству Российской Федерации, программа П220 [Мегагрант № 14.В25.31.0025], Российскому научному фонду [Грант № 16-12-10456], Российскому фонду фундаментальных исследований [Гранты № 19-02-00457, 16-52-00127, 15-02-04222], за финансовую поддержку исследований, результаты которых в итоге вошли в диссертацию.

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, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89. — P. 104107.
7. Large magnetodielectric effects in orthorhombic HoMnO_3 and YMnO_3 / B. Lorenz, Y. Q. Wang, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 70. — P. 212412.
8. Magnetodielectric effects at magnetic ordering transitions / G. Lawes, T. Kimura, [et al.] // Prog. Solid. State Ch. — 2009. — Vol. 37. — P. 40.
9. *Киттель, Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. — М.: Наука, 1978.
10. *Fox, M.* Optical Properties of Solids / M. Fox. — Oxford University Press, 2001.
11. *Born, M.* Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light / M. Born, E. Wolf. — Cambridge University Press, 2003.
12. *Тимофеев, В. Б.* Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур / В. Б. Тимофеев. — Лань, 2014.

13. *Berreman, D. W.* Adjusting Poles and Zeros of Dielectric Dispersion to Fit Reststrahlen of PrCl_3 and LaCl_3 / D. W. Berreman, F. C. Unterwald // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 174. — P. 791.
14. *Gervais, F.* Anharmonicity in several-polar-mode crystals: adjusting phonon self-energy of LO and TO modes in Al_2O_3 and TiO_2 to fit infrared reflectivity / F. Gervais, B. Piriou // J. Phys. C. — 1974. — Vol. 7. — P. 2374.
15. *Gervais, F.* Long-wavelength phonons in the four phases of $\{\text{N}(\text{CH}_3)_4\}_2\text{CuCl}_4$ and effective charges / F. Gervais, H. Arend // Z. Phys. B. — 1983. — Vol. 50. — P. 17.
16. *Lyddane, R. H.* On the Polar Vibrations of Alkali Halides / R. H. Lyddane, R. G. Sachs, E. Teller // Phys. Rev. — 1941. — Vol. 59. — P. 673.
17. Long-Wavelength Longitudinal Phonons of Multi-Mode Crystals / I. F. Chang, S. S. Mitra, [et al.] // Phys. Status Solidi B. — 1968. — Vol. 28. — P. 663.
18. Synchrotron radiation-based far-infrared spectroscopic ellipsometer with full Mueller-matrix capability / T. N. Stanislavchuk, T. D. Kang, [et al.] // , Rev. Sci. Instrum. — 2013. — Vol. 84. — P. 023901.
19. *Häussler, K.* Far-Infrared Reflectivity of Optical Magnons in FeF_2 and CoF_2 / K. Häussler, A. Lehmeier, L. Merten // Phys. Status Solidi B. — 1982. — Vol. 111. — P. 513.
20. *Häussler, K. M.* Infrared Spectra of Magnetic Excitations in CoF_2 / K. M. Häussler // Phys. Status Solidi B. — 1981. — Vol. 105. — K81.
21. *Halley, J. W.* Observation and Theory of New Line in Far-Infrared Absorption in Antiferromagnetic FeF_2 / J. W. Halley, I. Silvera // J. Appl. Phys. — 1966. — Vol. 37. — P. 1226.
22. *Balkanski, M.* Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon / M. Balkanski, R. F. Wallis, E. Haro // Phys. Rev. B. — 1983. — Vol. 28. — P. 1928.
23. *Klemens, P. G.* Anharmonic Decay of Optical Phonons / P. G. Klemens // Phys. Rev. — 1966. — Vol. 148. — P. 845.

24. *Menéndez, J.* Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge, and α -Sn: Anharmonic effects / J. Menéndez, M. Cardona // Phys. Rev. B. — 1984. — Vol. 29. — P. 2051.
25. *Lan, T.* Phonon anharmonicity of rutile TiO₂ studied by Raman spectrometry and molecular dynamics simulations / T. Lan, X. Tang, B. Fultz // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85. — P. 094305.
26. *Вакс, В. Г.* Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков / В. Г. Вакс. — “Наука”, 1973.
27. Magnetoelectric phenomena in BaMnF₄ and BaMn_{0.99}Co_{0.01}F₄ / D. L. Fox, D. R. Tilley, [et al.] // Phys. Rev. B. — 1980. — Vol. 21. — P. 2926.
28. *Lowndes, R. P.* Dielectric constants of ionic crystals and their variations with temperature and pressure / R. P. Lowndes, D. H. Martin // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1970. — Vol. 316. — P. 351.
29. *Bartels, R. A.* Pressure and Temperature Dependence of the Static Dielectric Constants of KCl, NaCl, LiF, and MgO / R. A. Bartels, P. A. Smith // Phys. Rev. B. — 1973. — Vol. 7. — P. 3885.
30. The temperature variation of the dielectric constant of “pure” CaF₂, SrF₂, BaF₂, and MgO / M. Wintersgill, J. Fontanella, [et al.] // J. Appl. Phys. — 1979. — Vol. 50. — P. 8259.
31. *Vassiliou, J. K.* Pressure and temperature dependence of the static dielectric constants and elastic anomalies of ZnF₂ / J. K. Vassiliou // J. Appl. Phys. — 1986. — Vol. 59. — P. 1125.
32. *Seehra, M. S.* Dielectric anomaly in MnO near the magnetic phase transition / M. S. Seehra, R. E. Helmick // Phys. Rev. B. — 1981. — Vol. 24. — P. 5098.
33. *Seehra, M. S.* Anomalous changes in the dielectric constants of MnF₂ near its Néel temperature / M. S. Seehra, R. E. Helmick // J. Appl. Phys. — 1984. — Vol. 55. — P. 2330.
34. *Seehra, M. S.* Effect of temperature and antiferromagnetic ordering on the dielectric constants of MnO and MnF₂ / M. S. Seehra, R. E. Helmick, G. Srinivasan // J. Phys. C. — 1986. — Vol. 19. — P. 1627.

35. *Müller, K. A.* SrTiO₃: An intrinsic quantum paraelectric below 4K / K. A. Müller, H. Burkard // Phys. Rev. B. — 1979. — Vol. 19. — P. 3593.
36. Perovskite CaTiO₃ as an incipient ferroelectric / V. V. Lemanov, A. V. Sotnikov, [et al.] // Solid State Commun. — 1999. — Vol. 110. — P. 611.
37. *Katsufuji, T.* Coupling between magnetism and dielectric properties in quantum paraelectric EuTiO₃ / T. Katsufuji, H. Takagi // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 64. — P. 054415.
38. *Kvyatkovskii, O. E.* Quantum effects in incipient and low-temperature ferroelectrics (a review) / O. E. Kvyatkovskii // Phys. Solid State. — 2001. — Vol. 43. — P. 1401.
39. *Barrett, J. H.* Dielectric Constant in Perovskite Type Crystals / J. H. Barrett // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 86. — P. 118.
40. *Квятковский, О. Е.* Микроскопическая теория динамики решетки и природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах / О. Е. Квятковский, Е. Г. Максимов // УФН. — 1988. — Т. 154. — С. 3.
41. *Вендик, О. Г.* Модель сегнетоэлектрической моды / О. Г. Вендик // ФТТ. — 1972. — Т. 14. — С. 989.
42. *Rechester, A. B.* Contribution to the theory of second-order phase transitions at low temperatures / A. B. Rechester // Sov. Phys. JETP. — 1971. — Vol. 33. — P. 782.
43. *Хмельницкий, Д. Е.* Фазовый переход типа смещения в кристаллах при низких температурах / Д. Е. Хмельницкий, В. Л. Шнеерсон // ФТТ. — 1971. — Т. 13. — С. 832.
44. *Birss, R. R.* Symmetry and magnetism / R. R. Birss. — North-Holland Amsterdam, 1964.
45. *Hatta, I.* Dielectric constant of antiferromagnet K₂CoF₄ near its Néel temperature / I. Hatta, N. Sugimoto // J. Phys. Soc. Japan. — 1980. — Vol. 49. — P. 1000.
46. *Darby, M. I.* Tables of the Brillouin function and of the related function for the spontaneous magnetization / M. I. Darby // Br. J. Appl. Phys. — 1967. — Vol. 18. — P. 1415.

47. Magnetodielectric effects from spin fluctuations in isostructural ferromagnetic and antiferromagnetic systems / G. Lawes, A. P. Ramirez, [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2003. — Vol. 91. — P. 257208.
48. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal $RMnO_3$ ($R=Y, Yb, \text{ and } Lu$) / T. Katsufuji, S. Mori, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2001. — Vol. 64. — P. 104419.
49. Colossal Magnetodielectric Effects in $DyMn_2O_5$ / N. Hur, S. Park, [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 93. — P. 107207.
50. *Kizhaev, S. A.* Structural and magnetic phase transitions in $KMnF_3$ / S. A. Kizhaev, L. A. Markova // Phys. Solid State. — 2011. — Vol. 53. — P. 1851.
51. *Ortega-San-Martin, L.* Introduction to Perovskites: A Historical Perspective / L. Ortega-San-Martin // Revolution of Perovskite: Synthesis, Properties and Applications / ed. by N. S. Arul, V. D. Nithya. — Springer Singapore, 2020. — P. 1.
52. *Barth, T.* Die Kristallstruktur von Perovskit und verwandten Verbindungen / T. Barth // Norsk Geologisk Tidsskrift. — 1925. — Vol. 8. — P. 201.
53. *Náray-Szabó, S. v.* Der Strukturtyp des Perowskites $CaTiO_3$ / S. v. Náray-Szabó // Naturwissenschaften. — 1943. — Vol. 31. — P. 202.
54. Thermoelastic Properties of $MgSiO_3$ -Perovskite: Insights on the Nature of the Earth's Lower Mantle / R. Wentzcovitch, B. Karki, [et al.] // Phys. Rev. Lett. — 2004. — Vol. 92. — P. 018501.
55. *Johnsson, M.* Crystallography and Chemistry of Perovskites / M. Johnsson, P. Lemmens // Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. — Wiley Online Library, 2007.
56. *Smith, E. H.* Interplay of Octahedral Rotations and Lone Pair Ferroelectricity in $CsPbF_3$ / E. H. Smith, N. A. Benedek, C. J. Fennie // Inorg. Chem. — 2015. — Vol. 54. — P. 8536.
57. *Momma, K.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data / K. Momma, F. Izumi // J. Appl. Crystallogr. — 2011. — Vol. 44. — P. 1272.

58. *Babel, D.* Structural chemistry of octahedral fluorocomplexes of the transition elements / D. Babel // Structure and Bonding. — Springer, 1967. — P. 1.
59. *Goldschmidt, V. M.* Die Gesetze der Krystallochemie / V. M. Goldschmidt // Naturwissenschaften. — 1926. — Vol. 14. — P. 477.
60. *Ratuszna, A.* Structure of NaMnF_3 at Room Temperature / A. Ratuszna, K. Majewska, T. Lis // Acta Crystallogr., C. — 1989. — Vol. 45. — P. 548.
61. *Katrusiak, A.* Phase transitions and the structure of NaMnF_3 perovskite crystals as a function of temperature and pressure / A. Katrusiak, A. Ratuszna // Solid State Commun. — 1992. — Vol. 84. — P. 435.
62. Perovskite-to-postperovskite transitions in NaNiF_3 and NaCoF_3 and disproportionation of NaCoF_3 postperovskite under high pressure and high temperature / H. Yusa, Y. Shirako, [et al.] // Inorg. Chem. — 2012. — Vol. 51. — P. 6559.
63. Magnetic Structure of NaCoF_3 / Z. Friedman, M. Melamud, [et al.] // Phys. Rev. B. — 1970. — Vol. 2. — P. 179.
64. *Hidaka, M.* The crystal structure of NaNiF_3 / M. Hidaka, M. Ono // J. Phys. Soc. Japan. — 1977. — Vol. 43. — P. 258.
65. Magnetic Structure of NaNiF_3 / A. Epstein, J. Makovsky, [et al.] // Phys. Rev. — 1968. — Vol. 174. — P. 560.
66. A high-energy monochromatic laue (monolaue) X-ray diffuse scattering study of KMnF_3 using an image plate / A. Gibaud, D. Harlow, [et al.] // J. Appl. Crystallogr. — 1997. — Vol. 30. — P. 16.
67. *Carpenter, M. A.* Magnetoelastic coupling and multiferroic ferroelastic/magnetic phase transitions in the perovskite KMnF_3 / M. A. Carpenter, E. K. H. Salje, C. J. Howard // Phys. Rev. B. — 2012. — Vol. 85. — P. 224430.
68. Nuclear and magnetic structures of KMnF_3 perovskite in the temperature interval 10 K–105 K / K. S. Knight, D. D. Khalyavin, [et al.] // J. Alloys Compd. — 2020. — P. 155935.
69. *Okazaki, A.* The crystal structures of KMnF_3 , KFeF_3 , KCoF_3 , KNiF_3 and KCuF_3 above and below their Néel temperatures / A. Okazaki, Y. Suemune // J. Phys. Soc. Japan. — 1961. — Vol. 16. — P. 671.

70. *Julliard, J.* Analyse radiocristallographique de la distorsion magnétostrictive dans les antiferromagnétiques KCoF_3 , RbCoF_3 et TlCoF_3 / J. Julliard, J. Nouet // Rev. Phys. Appl. — 1975. — Vol. 10. — P. 325.
71. *Oleaga, A.* Critical behaviour of magnetic transitions in KCoF_3 and KNiF_3 perovskites / A. Oleaga, A. Salazar, D. Skrzypek // J. Alloys Compd. — 2015. — Vol. 629. — P. 178.
72. *Knight, K. S.* Low temperature, high pressure thermo-physical and crystallographic properties of KZnF_3 perovskite / K. S. Knight, C. L. Bull, P. McIntyre // Mater. Chem. Phys. — 2017. — Vol. 199. — P. 393.
73. *Hoppe, R.* Über Fluoromanganate der Alkalimetalle / R. Hoppe, W. Liebe, W. Dähne // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1961. — Vol. 307. — P. 276.
74. *Nathans, R.* Inelastic Magnetic Scattering from RbMnF_3 in the Neighborhood of its Néel Point / R. Nathans, F. Menzinger, S. J. Pickart // J. Appl. Phys. — 1968. — Vol. 39. — P. 1237.
75. *Knox, K.* Perovskite-like fluorides. I. Structures of KMnF_3 , KFeF_3 , KNiF_3 and KZnF_3 . Crystal field effects in the series and in KCrF_3 and KCuF_3 / K. Knox // Acta Crystallogr. — 1961. — Vol. 14. — P. 583.
76. Growth of pure and doped KMgF_3 single crystals / A. Darabont, C. Neamtu, [et al.] // J. Cryst. Growth. — 1996. — Vol. 169. — P. 89.
77. Preparation, Single Crystal Growth, and Crystallographic Properties of FeF_2 , RbFeF_3 , and CsFeF_3 / M. Kestigian, F. D. Leipziger, [et al.] // Inorg. Chem. — 1966. — Vol. 5. — P. 1462.
78. *Wang, F. F. Y.* Neutron Diffraction Study of RbFeF_3 / F. F. Y. Wang, D. E. Cox, M. Kestigian // Phys. Rev. B. — 1971. — Vol. 3. — P. 3946.
79. *Weidenborner, J. E.* Structures of ferrimagnetic fluorides of ABF_3 type. I. RbNiF_3 / J. E. Weidenborner, A. L. Bednowitz // Acta Crystallogr., B. — 1970. — Vol. 26. — P. 1464.
80. Прозрачный гексагональный ферримагнетик RbNiF_3 / Г. А. Смоленский, В. М. Юдин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 1966. — Т. 3. — С. 416.
81. Magnetic and optical properties of transparent RbNiF_3 / M. W. Shafer, T. R. McGuire, [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 1967. — Vol. 10. — P. 202.

82. *Als-Nielsen, J.* Neutron-Scattering Study of Spin Waves in the Ferrimagnet RbNiF_3 / J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, H. J. Guggenheim // *Phys. Rev. B.* — 1972. — Vol. 6. — P. 2030.
83. *Zalkin, A.* Crystal structure of CsMnF_3 / A. Zalkin, K. Lee, D. H. Templeton // *J. Chem. Phys.* — 1962. — Vol. 37. — P. 697.
84. *Lee, K.* Magnetic Properties of the Hexagonal Antiferromagnet CsMnF_3 / K. Lee, A. M. Portis, G. L. Witt // *Phys. Rev.* — 1963. — Vol. 132. — P. 144.
85. Unveiling hidden structural instabilities and magnetodielectric effect in manganese fluoroperovskites AMnF_3 / **R. M. Dubrovин**, S. A. Kizhaev, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 98. — 060403(R).
86. **Дубровин, Р. М.** Спонтанный магнитодиелектрический эффект и особенности динамики решетки во фтороперовскитах / **Р. М. Дубровин**, Р. В. Писарев // *ЖЭТФ.* — 2020. — Т. 158, 1(7). — С. 198.
87. *Kapusta, J.* Revised structural phase transitions in the archetype KMnF_3 perovskite crystal / J. Kapusta, P. Daniel, A. Ratuszna // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59. — P. 14235.
88. *Kizhaev, S. A.* Two-dimensional nature of fluctuations in KMnF_3 deduced from measurement data of the dielectric constant / S. A. Kizhaev, G. A. Smolenskii, A. K. Tagantsev // *JETP Lett.* — 1986. — Vol. 43. — P. 572.
89. *Rittenmyer, K.* Temperature dependence of the dielectric constant of KMnF_3 / K. Rittenmyer, A. S. Bhalla, L. E. Cross // *Ferroelectrics Lett.* — 1989. — Vol. 9. — P. 161.
90. *Toulouse, J.* The effect of the lithium defect on the 186 K structural phase transition of KMnF_3 / J. Toulouse, X. Wang, J. Nouet // *Ferroelectrics.* — 1990. — Vol. 104. — P. 379.
91. Инфракрасная фурье-спектметрия / А. И. Ефимова, В. Б. Зайцев [и др.]. — Физический факультет МГУ, 2008.
92. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy / R. Ulbricht, E. Hendry, [et al.] // *Rev. Mod. Phys.* — 2011. — Vol. 83. — P. 543.

93. *Машкович, Е. А.* Методы терагерцового эксперимента / Е. А. Машкович. — Нижегородский госуниверситет, 2015.
94. Raman scattering study and lattice-dynamics investigation of the NaMnF_3 perovskite / P. Daniel, M. Rousseau, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 51. — P. 12337.
95. *Gesland, J. Y.* Growth of large KZnF_3 single crystals by the Czochralski method / J. Y. Gesland // *J. Cryst. Growth.* — 1980. — Vol. 49. — P. 771.
96. Exciton and Exciton-Magnon Absorption in Antiferromagnetic CsMnF_3 / A. I. Belyaeva, V. V. Eremenko, [et al.] // *Sov. Phys. JETP.* — 1970. — Vol. 31.
97. *Lufaso, M. W.* Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPUDS / M. W. Lufaso, P. M. Woodward // *Acta Crystallogr., B.* — 2001. — Vol. 57. — P. 725.
98. Multiferroic quantum criticality / A. Narayan, A. Cano, [et al.] // *Nat. Mater.* — 2019. — Vol. 18. — P. 223.
99. Metal-free three-dimensional perovskite ferroelectrics / H.-Y. Ye, Y.-Y. Tang, [et al.] // *Science.* — 2018. — Vol. 361. — P. 151.
100. *Snaith, H. J.* Present status and future prospects of perovskite photovoltaics / H. J. Snaith // *Nat. Mater.* — 2018. — Vol. 17. — P. 372.
101. *Liu, H.* A brief review on perovskite multiferroics / H. Liu, X. Yang // *Ferroelectrics.* — 2017. — Vol. 507. — P. 69.
102. The evolution of multiferroics / M. Fiebig, T. Lottermoser, [et al.] // *Nat. Rev. Mater.* — 2016. — Vol. 1. — P. 16046.
103. *Cheong, S.-W.* Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity / S.-W. Cheong, M. Mostovoy // *Nat. Mater.* — 2007. — Vol. 6. — P. 13.
104. *Khomskii, D. I.* Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / D. I. Khomskii // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2006. — Vol. 306. — P. 1.
105. Magnetic control of ferroelectric polarization / T. Kimura, T. Goto, [et al.] // *Nature.* — 2003. — Vol. 426. — P. 55.

106. Role of Lone-Pairs in Driving Ferroelectricity of Perovskite Oxides: An Orbital Selective External Potential Study / Y. Shen, J. Cai, [et al.] // *Adv. Theory Simul.* — 2019. — P. 1900029.
107. Ferroelectricity in perovskitelike NaCaF_3 predicted ab initio / P. J. Edwardson, L. L. Boyer, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 1989. — Vol. 39. — P. 9738.
108. Ab initio predictions of ferroelectric ternary fluorides with the LiNbO_3 structure / F. Claeysens, J. M. Oliva, [et al.] // *Chem. Commun.* — 2003. — No. 19. — P. 2440.
109. Electronic properties of NaCdF_3 : A first-principles prediction / C.-G. Duan, W. N. Mei, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 69. — P. 033102.
110. *Berastegui, P.* A low-temperature structural phase transition in CsPbF_3 / P. Berastegui, S. Hull, S. G. Eriksson // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2001. — Vol. 13. — P. 5077.
111. *Garcia-Castro, A. C.* Strain-Engineered Multiferroicity in $Pnma$ NaMnF_3 Fluoroperovskite / A. C. Garcia-Castro, A. H. Romero, E. Bousquet // *Phys. Rev. Lett.* — 2016. — Vol. 116. — P. 117202.
112. *Shane, J. R.* Antiferromagnetic Resonance in NaMnF_3 / J. R. Shane, D. H. Lyons, M. Kestigian // *J. Appl. Phys.* — 1967. — Vol. 38. — P. 1280.
113. Vibrational spectra of hexahalogenometallates. Part II. The infra-red spectra of some cubic and orthorhombic perovskite fluorides / A. P. Lane, D. W. A. Sharp, [et al.] // *J. Chem. Soc. A.* — 1971. — P. 94.
114. *Brown-Acquaye, H. A.* The single crystal polarized vibrational spectra of NaMnF_3 and NaCoF_3 and the assignment to their correct space group / H. A. Brown-Acquaye, A. P. Lane // *J. Inorg. Nucl. Chem.* — 1981. — Vol. 43. — P. 3143.
115. High-pressure transitions in NaZnF_3 and NaMnF_3 perovskites, and crystal-chemical characteristics of perovskite–postperovskite transitions in ABX_3 fluorides and oxides / M. Akaogi, Y. Shirako, [et al.] // *Phys. Earth Planet. Inter.* — 2014. — Vol. 228. — P. 160.
116. Bilbao crystallographic server: useful databases and tools for phase-transition studies / E. Kroumova, M. I. Aroyo, [et al.] // *Phase Trans.* — 2003. — Vol. 76. — P. 155.

117. *Scott, J. F.* Raman Spectra and Lattice Dynamics of α -Berlinite (AlPO_4) / J. F. Scott // Phys. Rev. B. — 1971. — Vol. 4. — P. 1360.
118. *Wakamura, K.* Empirical relationship between effective ionic charges and optical dielectric constants in binary and ternary cubic compounds / K. Wakamura, T. Arai // Phys. Rev. B. — 1981. — Vol. 24. — P. 7371.
119. *Zhong, W.* Giant LO-TO splittings in perovskite ferroelectrics / W. Zhong, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt // Phys. Rev. Lett. — 1994. — Vol. 72, issue 22. — P. 3618—3621.
120. *Gale, J. D.* The general utility lattice program (GULP) / J. D. Gale, A. L. Rohl // Mol. Simul. — 2003. — Vol. 29. — P. 291.
121. *Rabone, J. A. L.* Interatomic potential models for natural apatite crystals: incorporating strontium and the lanthanides / J. A. L. Rabone, N. H. De Leeuw // J. Comput. Chem. — 2006. — Vol. 27. — P. 253.
122. *Garcia-Castro, A. C.* First-principles study of vibrational and noncollinear magnetic properties of the perovskite to postperovskite pressure transition of NaMnF_3 / A. C. Garcia-Castro, A. H. Romero, E. Bousquet // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90. — P. 064113.
123. *Gupta, H.* A lattice dynamical investigation for the zone-centre phonon frequencies of the NaMnF_3 perovskite / H. Gupta, P. Ashdir, C. Rawat // J. Phys. Chem. Solids. — 1996. — Vol. 57. — P. 1857.
124. *Gupta, H.* Phonons in NaMnF_3 perovskite using a rigid ion model / H. Gupta, C. Rawat, P. Ashdir // Physica B Condens. Matter. — 1997. — Vol. 229. — P. 416.
125. *Baltensperger, W.* Influence of magnetic order in insulators on optical phonon frequency / W. Baltensperger, J. S. Helman // Helv. Phys. Acta. — 1968. — Vol. 41. — P. 668.
126. *Wesselinowa, J. M.* Anharmonic effects in ferromagnetic semiconductors / J. M. Wesselinowa, A. T. Apostolov // J. Phys. Condens. Matter. — 1996. — Vol. 8. — P. 473.
127. *Fennie, C. J.* Magnetically Induced Phonon Anisotropy in ZnCr_2O_4 from First Principles / C. J. Fennie, K. M. Rabe // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Vol. 96. — P. 205505.

128. *Cottam, M. G.* Spin-phonon interaction in transition-metal difluoride antiferromagnets: Theory and experiment / M. G. Cottam, D. J. Lockwood // *Low Temp. Phys.* — 2019. — Vol. 45. — P. 78.
129. *Bousquet, E.* Non-collinear magnetism in multiferroic perovskites / E. Bousquet, A. Cano // *J. Phys. Condens. Matter.* — 2016. — Vol. 28. — P. 123001.
130. Unconventional spin-phonon coupling via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction / J. Son, B. C. Park, [et al.] // *npj Quantum Mater.* — 2019. — Vol. 4. — P. 17.
131. *Zhong, W.* Competing Structural Instabilities in Cubic Perovskites / W. Zhong, D. Vanderbilt // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Vol. 74. — P. 2587.
132. First-principles study of structural and vibrational properties of SrZrO₃ / S. Amisi, E. Bousquet, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 064112.
133. *Ridou, C.* The temperature dependence of the infrared reflection spectra in the fluoperovskites RbCaF₃, CsCaF₃ and KZnF₃ / C. Ridou, M. Rousseau, F. Gervais // *J. Phys. C.* — 1986. — Vol. 19. — P. 5757.
134. Lattice dynamics and microscopic mechanisms of the spontaneous magnetodielectric effect in the antiferromagnetic fluoroperovskites KCoF₃ and RbCoF₃ / **R. M. Dubrovin**, N. V. Siverin, [et al.] // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 100. — P. 024429.
135. Infrared dielectric response of relaxor ferroelectrics / J. Hlinka, J. Petzelt, [et al.] // *Phase Transit.* — 2006. — Vol. 79. — P. 41.
136. *Glazer, A. M.* The Classification of Tilted Octahedra in Perovskites / A. M. Glazer // *Acta Crystallogr., B.* — 1972. — Vol. 28. — P. 3384.
137. *Ederer, C.* Origin of ferroelectricity in the multiferroic barium fluorides BaMF₄: A first principles study / C. Ederer, N. A. Spaldin // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74. — P. 024102.
138. The origin of ferroelectricity in magnetoelectric YMnO₃ / B. B. Van Aken, T. T. M. Palstra, [et al.] // *Nat. Mater.* — 2004. — Vol. 3. — P. 164.

139. *Ogawa, S.* Weak ferromagnetism of NaNiF_3 / S. Ogawa // J. Phys. Soc. Japan. — 1960. — Vol. 15. — P. 2361.
140. *Karamyan, A. A.* The vibrational spectrum and the dispersion of optical constants for the crystals NaCoF_3 and NaNiF_3 / A. A. Karamyan // Phys. Status Solidi A. — 1973. — Vol. 16. — P. 419.
141. Room temperature ferroelectricity in fluoroperovskite thin films / M. Yang, A. KC, [et al.] // Sci. Rep. — 2017. — Vol. 7. — P. 7182.
142. Elastic and magnetic effects on the infrared phonon spectra of MnF_2 / R. Schleck, Y. Nahas, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 82. — P. 054412.
143. *Young, K. F.* Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids / K. F. Young, H. P. R. Frederikse // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1973. — Vol. 2. — P. 313.
144. High-pressure stability relations, crystal structures, and physical properties of perovskite and post-perovskite of NaNiF_3 / Y. Shirako, Y. G. Shi, [et al.] // J. Solid State Chem. — 2012. — Vol. 191. — P. 167.
145. Perovskite to postperovskite transition in NaFeF_3 / F. L. Bernal, K. V. Yusenko, [et al.] // Inorg. Chem. — 2014. — Vol. 53. — P. 12205.
146. Structural and magnetic characterization of the elusive Jahn-Teller active NaCrF_3 / F. L. M. Bernal, J. Sottmann, [et al.] // Phys. Rev. Mater. — 2020. — Vol. 4. — P. 054412.
147. Incipient multiferroicity in $Pnma$ fluoroperovskite NaMnF_3 / **R. M. Dubrovin**, L. N. Alyabyeva, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2020. — Vol. 101. — 180403(R).
148. *Whatmore, R. W.* Structural phase transitions in lead zirconate / R. W. Whatmore, A. M. Glazer // J. Phys. C. — 1979. — Vol. 12. — P. 1505.
149. *Hidaka, M.* Structural phase transitions of RbCaF_3 / M. Hidaka, S. Maeda, J. S. Storey // Phase Trans. — 1985. — Vol. 5. — P. 219.
150. Quantum electric-dipole liquid on a triangular lattice / S.-P. Shen, J.-C. Wu, [et al.] // Nat. Commun. — 2016. — Vol. 7. — P. 10569.
151. Magnetodielectric effect in EuZrO_3 / T. Kolodiazhnyi, K. Fujita, [et al.] // Appl. Phys. Lett. — 2010. — Vol. 96. — P. 252901.

152. Magnetic structures of 3d transition metal double fluorides, $KMeF_3$ / V. Scaturin, L. Corliss, [et al.] // Acta Crystallogr. — 1961. — Vol. 14. — P. 19.
153. Stress induced linear dichroism of antiferromagnetic perovskites: $KNiF_3$, $KCoF_3$ and $RbCoF_3$. I.—Magnetic origin and evidence for domain twin-walls movements / J. Ferré, B. Briat, [et al.] // J. Phys. France. — 1976. — Vol. 37. — P. 503.
154. ISODISPLACE: a web-based tool for exploring structural distortions / H. T. Stokes, D. M. Hatch, [et al.] // J. Appl. Crystallogr. — 2006. — Vol. 39. — P. 607.
155. *Axe, J. D.* Infrared Dielectric Dispersion of Several Fluoride Perovskites / J. D. Axe, G. D. Pettit // Phys. Rev. — 1967. — Vol. 157, issue 2. — P. 435—437.
156. *Perry, C. H.* Infrared Studies of Some Perovskite Fluorides. I. Fundamental Lattice Vibrations / C. H. Perry, E. F. Young // J. Appl. Phys. — 1967. — Vol. 38. — P. 4616.
157. *Young, K. F.* Temperature and Pressure Dependence of Dielectric Constant of Cadmium Fluoride / K. F. Young, H. P. R. Frederikse // J. Appl. Phys. — 1969. — Vol. 40. — P. 3115.
158. Excitations in $KCoF_3$ -I. Experimental / T. M. Holden, W. J. L. Buyers, [et al.] // Journal of Physics C: Solid State Physics. — 1971. — Vol. 4, no. 14. — P. 2127.
159. *Persson, K.* Materials Data on $KZnF_3$ (SG:221) by Materials Project / K. Persson. — 2014. — An optional note.
160. *Harada, J.* Determination of the normal vibrational displacements in several perovskites by inelastic neutron scattering / J. Harada, J. D. Axe, G. Shirane // Acta Crystallogr., A. — 1970. — Vol. 26. — P. 608.
161. *Nakagawa, I.* Transverse and longitudinal lattice frequencies and interionic potential in some AMF_3 perovskite fluoride crystals / I. Nakagawa // Spectrochim. Acta A. — 1973. — Vol. 29. — P. 1451.
162. *Nakagawa, I.* Infrared and Raman spectra and lattice vibrations of some ionic crystals: fluorides and oxides / I. Nakagawa // Appl. Spectrosc. Rev. — 1974. — Vol. 8. — P. 229.

163. Temperature dependence of lattice vibration frequencies of KNiF_3 in connection with antiferromagnetism / Y. Tomono, T. Takaoka, [et al.] // J. Phys. Soc. Japan. — 1990. — Vol. 59. — P. 579.
164. *Young, E. F.* Infrared Studies of Some Perovskite Fluorides. II. Multiphonon Spectra / E. F. Young, C. H. Perry // J. Appl. Phys. — 1967. — Vol. 38. — P. 4624.
165. Influence of magnetic ordering on the lattice vibration of KNiF_3 / K. Sintani, Y. Tomono, [et al.] // J. Phys. Soc. Japan. — 1968. — Vol. 25. — P. 99.
166. Magnetic ordering effects in the Raman spectra of $\text{La}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$ / E. Granado, A. García, [et al.] // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60. — P. 11879.
167. *De Jongh, L.* On the exchange interactions in some 3*d*-metal ionic compounds: I. The 180° superexchange in the 3*d*-metal fluorides $X\text{MF}_3$ and $X_2\text{MF}_4$ ($X = \text{K, Rb, Tl}$; $M = \text{Mn, Co, Ni}$) / L. De Jongh, R. Block // Physica B+C. — 1975. — Vol. 79. — P. 568.
168. Polar phonons and spin-phonon coupling in HgCr_2S_4 and CdCr_2S_4 studied with far-infrared spectroscopy / T. Rudolf, C. Kant, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 76. — P. 174307.
169. Observation of isotropic magnetic contribution to the refractive index of $AB\text{F}_3$ -type cubic crystals / P. A. Markovin, R. V. Pisarev, [et al.] // Solid State Commun. — 1976. — Vol. 19. — P. 185.
170. *Shafer, M. W.* Preparation and properties of ferrimagnets in the RbMgF_3 - RbCoF_3 system / M. W. Shafer, T. R. McGuire // J. Phys. Chem. Solids. — 1969. — Vol. 30. — P. 1989.
171. *Testardi, L. R.* Magnetic and Structural Transformations in RbFeF_3 / L. R. Testardi, H. J. Levinstein, H. J. Guggenheim // Phys. Rev. Lett. — 1967. — Vol. 19. — P. 503.
172. *Someya, Y.* Mössbauer Study of the Perovskite Compound RbFeF_3 : Magnetic Structure in the Intermediate Temperature Region, $39\text{ K} < T < 87\text{ K}$ / Y. Someya, A. Ito, S. Morimoto // J. Phys. Soc. Japan. — 1981. — Vol. 50. — P. 1883.

173. *Someya, Y.* Mössbauer Study of the Perovskite Compound RbFeF_3 : Magnetic Structure in the Phase below 39 K and Temperature Dependence of Hyperfine Parameters below the Néel Temperature / Y. Someya, A. Ito // J. Phys. Soc. Japan. — 1981. — Vol. 50. — P. 1891.
174. Прозрачный гексагональный ферримагнетик RbNiF_3 / Г. А. Смоленский, В. М. Юдин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. — 1966. — Т. 3, № 10. — С. 416.
175. Magnetic anisotropy of antiferromagnetic RbMnF_3 / J. C. López Ortiz, G. A. Fonseca Guerra, [et al.] // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90. — P. 054402.
176. *Teaney, D. T.* Discovery of a Simple Cubic Antiferromagnet: Antiferromagnetic Resonance in RbMnF_3 / D. T. Teaney, M. J. Freiser, R. W. H. Stevenson // Phys. Rev. Lett. — 1962. — Vol. 9. — P. 212.
177. *Freiser, M. J.* Field-Independent Longitudinal Antiferromagnetic Resonance / M. J. Freiser, P. E. Seiden, D. T. Teaney // Phys. Rev. Lett. — 1963. — Vol. 10. — P. 293.
178. *Hirakawa, K.* Magnetic Anisotropy of KCoF_3 and KNiF_3 / K. Hirakawa, T. Hashimoto, K. Hirakawa // J. Phys. Soc. Japan. — 1961. — Vol. 16. — P. 1934.
179. Antiferromagnetic resonance in the cubic perovskite KNiF_3 / H. Yamaguchi, K. Katsumata, [et al.] // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 59. — P. 6021.
180. *Teaney, D. T.* Critical Point of the Cubic Antiferromagnet RbMnF_3 / D. T. Teaney, V. L. Moruzzi, B. E. Argyle // J. Appl. Phys. — 1966. — Vol. 37. — P. 1122.
181. *Windsor, C. G.* Spin waves in RbMnF_3 / C. G. Windsor, R. W. H. Stevenson // Proc. Phys. Soc. — 1966. — Vol. 87. — P. 501.
182. Magnetostriction measurements on the model Heisenberg antiferromagnet KNiF_3 / D. G. Money, D. M. Paige, [et al.] // J. Magn. Magn. Mater. — 1980. — Vol. 15. — P. 603.
183. *Balkanski, M.* Infrared Lattice Vibrations of KNiF_3 from Reflection Data at 300° and 90° K / M. Balkanski, P. Moch, M. K. Teng // J. Chem. Phys. — 1967. — Vol. 46. — P. 1621.

184. *Hunt, G. R.* Far-infrared reflectance and transmittance of potassium magnesium fluoride and magnesium fluoride / G. R. Hunt, C. H. Perry, J. Ferguson // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 134. — A688.
185. *Hofmeister, A. M.* Comparison of infrared reflectance spectra of fluoride perovskites / A. M. Hofmeister, K. Billups // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy.* — 1991. — Vol. 47, no. 11. — P. 1607—1617.
186. *Lee, J. H.* Large spin-phonon coupling and magnetically induced phonon anisotropy in SrMO_3 perovskites ($M = \text{V, Cr, Mn, Fe, Co}$) / J. H. Lee, K. M. Rabe // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 104440.
187. *Борн, М.* Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Х. Кунь. — М.: ИЛ, 1958. — С. 488.
188. *Блинц, Р.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки / Р. Блинц, Б. Жекш. — Мир, 1975.
189. Anharmonicity in fluoperovskites / C. Ridou, M. Rousseau, [et al.] // *J. Phys. C.* — 1984. — Vol. 17. — P. 1001.
190. *Karamyan, A. A.* Optical vibrations and force field of perovskite cubic-type crystals / A. A. Karamyan // *Opt. Spectrosc.* — 1979. — Vol. 47. — P. 398.
191. *Garcia Castro, A. C.* Study and Characterization of Magnetic and Multiferroic Materials by First-Principles Calculations : PhD thesis / Garcia Castro Andrés Camilo. — Université de Liège, Liège, Belgique, 2016.
192. *Брус, А.* Структурные фазовые переходы / А. Брус, Р. Каули. — Мир, 1984.
193. Lattice dynamics, lattice instabilities and phase transitions in fluoride perovskites / N. Lehner, H. Rauh, [et al.] // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* — 1982. — Vol. 15, no. 32. — P. 6545.
194. *Rousseau, M.* The 193 K phase transition in RbCaF_3 : I Lattice dynamics / M. Rousseau, J. Nouet, R. Almairac // *J. Phys. France.* — 1977. — Vol. 38. — P. 1423.
195. *Okazaki, A.* Determination of the Crystal Structure of Perovskites with the Space Group $I4/mcm$ / A. Okazaki, M. Ono // *J. Phys. Soc. Japan.* — 1978. — Vol. 45. — P. 206.

196. Studies of the antiferrodistortive transition in EuTiO_3 / B. J. Kennedy, G. Murphy, [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. — 2014. — Vol. 26. — P. 495901.
197. Determination of zone-boundary magnon energy and damping in RbMnF_3 by means of light scattering experiments / F. Barocchi, P. Mazzinghi, [et al.] // Solid State Commun. — 1978. — Vol. 25. — P. 241.
198. *Chinn, S. R.* Two-Magnon Raman Scattering in KNiF_3 / S. R. Chinn, H. J. Zeiger, J. R. O'Connor // J. Appl. Phys. — 1970. — Vol. 41. — P. 894.
199. *Gervais, F.* Effective charges in binary and ternary oxide compounds / F. Gervais // Solid State Commun. — 1976. — Vol. 18. — P. 191.
200. Magnetodielectric effect and optic soft mode behaviour in quantum paraelectric EuTiO_3 ceramics / S. Kamba, D. Nuzhnyy, [et al.] // EPL. — 2007. — Vol. 80. — P. 27002.
201. Polar phonon mixing in magnetoelectric EuTiO_3 / V. Goian, S. Kamba, [et al.] // Eur. Phys. J. B. — 2009. — Vol. 71. — P. 429.