

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА ФТИ 34.01.01
на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
по диссертации
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК
аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 20.05.2021 № 5

О присуждении Дубровину Роману Михайловичу,
гражданину Российской Федерации,
ученой степени кандидата физико-математических наук

Диссертация «Динамика решетки и спонтанные магнитодиэлектрические явления во фтороперовскитах» по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» принята к защите 5 марта 2021, протокол № 1, диссертационным советом ФТИ 34.01.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе Российской академии наук, расположенном по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул. д.26. Диссертационный совет утвержден приказом директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе № 75, прил. 1 от 12 июля 2019 г. и приказом ФТИ им. А.Ф. Иоффе от 19.01.2021 об изменении состава диссертационного совета ФТИ 34.01.01.

Соискатель Дубровин Роман Михайлович, 1991 г.р., в 2014 году окончил с отличием магистратуру Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по специальности «Электроника и наноэлектроника». В 2018 году окончил аспирантуру Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе по направлению 03.06.01 «Физика и астрономия». Экзамены по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» успешно сданы соискателем в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе. В настоящее время работает в должности исполняющего обязанности младшего научного сотрудника в лаборатории физики ферроиков Федерального государственного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Диссертация выполнена в лаборатории физики ферроиков и лаборатории оптических явлений в сегнетоэлектрических и магнитных кристаллах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель – Писарев Роман Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории оптических явлений в сегнетоэлектрических и магнитных кристаллах Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

1. Пятаков Александр Павлович, доктор физико-математических наук, профессор РАН, профессор кафедры физики колебаний Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, дал положительный отзыв на диссертацию. Отзыв содержит 5 замечаний:

- В диссертации в отношении сегнетоэлектриков употребляется термин «виртуальный сегнетоэлектрик», а в отношении мультиферроиков – «зарождающийся», в то время как в англоязычной литературе и те и другие называют “incipient”. С чем связан такой выбор?
- При классификации мультиферроиков их принято делить на два типа: в первых сегнетоэлектрическая поляризация имеет собственное происхождение, во вторых – индуцирована магнитным упорядочением. Применима ли такая классификация к зарождающимся мультиферроикам, и если применима, то каковы необходимые условия для реализации зарождающихся мультиферроиков второго типа (с магнитоиндуцированным смягчением моды)?
- В качестве еще одного пожелания хотелось бы увидеть сводную диаграмму зависимости ангармоничности от толеранс-фактора, подобную той, что приведена на рис. 26, но не только для кубических, а и для ромбических фтороперовскитов.
- В работе присутствуют небольшое количество опечаток, существенных для понимания физики явлений: с. 63 «Наибольшее абсолютное значение константы спин-фононного взаимодействия обнаружено для частоты ω_{3T0} »- этой моды нет среди активных в плане спин-фононного взаимодействия. Скорее всего, имелась в виду продольная мода « ω_{3L0} »; с. 85 «черные и зеленые линии – ... аппроксимации с учетом и без учета АФМ упорядочения, соответственно» — это противоречит принятым в данной работе обозначениям и, по всей видимости, опечатка.
- В работе также найдена одна грамматическая ошибка (с. 62 «демонстрируют уменьшения») и терминологическая неточность: с. 42 «пунктирные линии» - на самом деле, штриховые.

2. Сапега Виктор Федорович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории оптики полупроводников Физико-

технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, дал положительный отзыв на диссертацию. Отзыв содержит 4 замечания:

- Прежде всего, представляется неуместным использовать термин «косвенный обмен» для обозначения типа обменного взаимодействия в данном классе соединений. В научной литературе для обсуждаемого в диссертации типа обмена используется термин сверхобмен.
- При обсуждении зависимости частоты 2LO фонона в $KCoF_3$, приведённой на рис 20 утверждается, что ниже температуры Нееля для этого фонона наблюдается спин-фононный эффект, а его величина составляет 0.1. Однако, при рассмотрении расчетных зависимостей с учётом спин-фононного взаимодействия и без него можно видеть, что обе зависимости лежат в пределах экспериментальных ошибок.
- На рисунке 21б для магнитодиэлектрической константы ошибочно приведена отрицательная величина вместо положительной. Вместе с тем, необходимо отметить, что в тексте приведён правильный знак этой константы. Это же замечание относится к рисунку 6 автореферата.
- Наконец, в подписи к рисунку 25 вместо русского союза «и» используется английский «and».

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» в положительном заключении, подписанном ведущим научным сотрудником лаборатории физики кристаллов НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, доктором физико-математических наук Голосовским Игорем Викторовичем и председателем проблемного совета НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, доктором физико-математических наук Сыромятниковым Арсением Владиславовичем и утвержденном заместителем директора по научной работе НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, указала, что содержание диссертации Дубровина Р. М. соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 01.04.07– «Физика конденсированного состояния», а диссертант Дубровин Р. М. заслуживает присуждения степени кандидата физико-математических наук. Заключение ведущей организации замечаний не содержит.

Выбор официальных оппонентов обосновывается тем, что оба они имеют ученую степень доктора наук, они работают в различных организациях, не имеют других ограничений, накладываемых п. 3.7 действующего Положения о присуждении ученых степеней. Выбранные оппоненты являются широко известными специалистами и обладают высоким уровнем компетентности в научной области, в которой выполнена диссертационная работа, что подтверждается их публикациями в рецензируемых научных журналах.

Выбор ведущей организации обосновывается тем, что «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» ведет активные исследования в области физики конденсированного состояния, магнитных явлений и спектроскопии сложных магнитных материалов. Д.ф.-м.н. Голосовский И. В. является признанным специалистом в исследованиях кристаллической и магнитной структуры обычных и наноструктурированных материалов методами упругого и неупругого рассеяния нейтронов. Д.ф.-м.н. Сыромятников А. В. является специалистом в теории твердого тела, магнитных свойства твердых тел и взаимодействия нейтронов с веществом. Кроме того, в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» имеется диссертационный совет Д 520.009.01 по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Основное содержание диссертации представлено в 4 научных статьях, индексируемых в международной системе цитирования Web of Science:

1. Unveiling hidden structural instabilities and magnetodielectric effect in manganese fluoroperovskites $AMnF_3$ / R. M. Dubrovin, S. A. Kizhaev, P. P. Syrnikov, J.-Y. Gesland, R. V. Pisarev // Phys. Rev. B. — 2018. — Vol. 98. — 060403(R).
2. Lattice dynamics and microscopic mechanisms of the spontaneous magnetodielectric effect in the antiferromagnetic fluoroperovskites $KCoF_3$ and $RbCoF_3$ / R. M. Dubrovin, N. V. Siverin, P. P. Syrnikov, N. N. Novikova, K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 100. — P. 024429.
3. Incipient multiferroicity in $Pnma$ fluoroperovskite $NaMnF_3$ / R. M. Dubrovin, L. N. Alyabyeva, N. V. Siverin, B. P. Gorshunov, N. N. Novikova, K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev // Phys. Rev. B. — 2020. — Vol. 101. — 180403(R).
4. 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.

На автореферат поступило 9 отзывов.

1. Отзыв ведущего научного сотрудника лаборатории теоретической физики Института Физики ФИЦ КНЦ СО РАН д.ф.м.н. проф. Аплеснина Сергея Степановича положительный, замечаний не содержит.
2. Отзыв доцента Высшей инженерно-физической школы ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» к.ф.м.н. Бурковского Романа Георгиевича положительный, содержит 1 замечание:
 - В некоторых местах, на мой взгляд, автор мог бы донести мысли и более конкретно, в частности — в области наиболее свежих и не до

конца устоявшихся на сегодняшний день идей. Зарождающийся мультиферроизм — интересная вещь, но до ознакомления с опубликованными работами автора довольно сложно понять, только по автореферату — что именно имеется в виду, поскольку термин довольно новый. То же самое — по части геометрической природы сегнетоэлектричества — термин неустоявшийся и может допускать неоднозначную трактовку, я бы приветствовал более четкую расшифровку того, что за ним скрывается.

3. Отзыв заведующего кафедрой низких температур и сверхпроводимости Физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова д.ф.м.н. проф. Васильева Александра Николаевича положительный, замечаний не содержит.
4. Отзыв главного научного сотрудника, заведующего лабораторией нейтронных исследований ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН д.ф.м.н. проф. Вахрушева Сергея Борисовича положительный, замечаний не содержит.
5. Отзыв старшего научного сотрудника Института Физики СО РАН д.ф.м.н. Еремина Евгения Владимировича положительный, замечаний не содержит.
6. Отзыв главного научного сотрудника лаборатории теоретической физики Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН д.ф.м.н. проф. Куркина Михаила Ивановича положительный, содержит 1 замечание:
 - Единственное место в тексте автореферата, которое я не понял, связано с упоминанием на стр. 8 температуры Кюри $T_C \approx -40$ К при обсуждении свойств антиферромагнетика NaMnF_3 .
7. Отзыв заведующего лабораторией теоретической физики Института физики металлов УрО РАН д.ф.м.н. Меньшенина Владимира Васильевича положительный, содержит 2 замечания:
 - При рассмотрении подавления сегнетоэлектрической неустойчивости поворотами октаэдров в NaMnF_3 не хватает определения набора вращений октаэдров для согласования с симметричным рассмотрением.
 - Спин-фононное взаимодействие со смягченной B_{2u} фононной модой изменяет косвенное обменное взаимодействие путем изменения угла и относительных расстояний в цепочке Mn-F-Mn. Однако в кобальтовых фтороперовскитах существенным оказывается только изменения угла связи в цепочке Co-F-Co. Не ясно, почему в этом случае изменение относительных расстояний не играет роли.
8. Отзыв профессора кафедры теоретической и математической физики Уральского федерального университета д.ф.м.н. Москвина Александра Сергеевича положительный, замечаний не содержит.
9. Отзыв ведущего научного сотрудника, и.о. заведующего лабораторией диэлектрической спектроскопии магнитных материалов ИОФ РАН к.ф.м.н. Мухина Александра Алексеевича положительный, замечаний не содержит.

Диссертационный совет отмечает, что в рамках выполненных соискателем исследований получен ряд новых результатов, важных для развития физики конденсированного состояния, а именно физики сложных антиферромагнетиков и мультиферроиков. В частности:

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 $\omega \approx 7 \text{ см}^{-1}$ 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 TO и LO фононов, которые изменяют 180° угол связи в цепочке $Co-F-Co$, тем самым динамически модулируя косвенное обменное взаимодействие.

7. Установлено, что в кубических фтороперовскитах KCoF_3 , KZnF_3 , RbMnF_3 , KNiF_3 , KMgF_3 и RbCoF_3 низкочастотный оптический полярный T_{1u} фонon смягчается при охлаждении, что, в свою очередь, проявляется в росте низкочастотной диэлектрической проницаемости. При этом относительные величины уменьшения частоты фонона ω_{1TO} , 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 значениями $0.78 < t < 0.88$, кристаллизующимися в ромбической $Pnma$ 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.

Научная новизна и практическая значимость работы обусловлены тем, что впервые обнаружено, что ромбический $Pnma$ фтороперовскит NaMnF_3 является зарождающимся (incipient) мультиферроиком, в котором антиферромагнитное упорядочение сосуществует и взаимодействует с мягкой полярной модой. Экспериментально показано, что обнаруженная мягкая полярная мода, или обусловленный ею рост диэлектрической проницаемости при охлаждении, наблюдаются и в других ромбических, а также кубических фтороперовскитах и коррелирует с величиной толеранс-фактора t . Также 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. Полученные фундаментальные результаты могут быть использованы для создания устройств антиферромагнитной спинтроники для хранения и обработки информации на основе мультиферройных фтороперовскитов, обладающих низкими диэлектрическими потерями.

Достоверность представленных в диссертации результатов подтверждена применением современных взаимодополняющих экспериментальных спектроскопических методов, воспроизводимостью и согласованностью

полученных результатов, а также системностью проводимых исследований с использованием монокристаллов высокого качества. Полученные результаты получили апробацию на международных и российских конференциях и опубликованы в ведущих журналах по физике конденсированного состояния.

Все представленные в диссертации результаты получены непосредственно автором или при его активном участии. Личный вклад автора состоял в проведении взаимодополняющих экспериментов по методикам диэлектрической спектроскопии, поляризационной спектроскопии инфракрасного отражения и терагерцовой спектроскопии с временным разрешением. Постановка задач и анализ полученных результатов осуществлялись автором совместно с научным руководителем.

Диссертация Дубровина Р. М. является законченным научным исследованием, вносящим существенный вклад в развитие такого актуального направления современной физики конденсированного состояния, как спектроскопия сложных магнитных материалов и сегнетоэлектриков.

На заседании 20 мая 2021 года диссертационный совет принял решение присудить Дубровину Р. М. ученую степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – «физика конденсированного состояния».

При проведении открытого голосования диссертационный совет в количестве 13 человек, из них 12 докторов по специальности 01.04.07 «Физика конденсированного состояния», участвовавших в заседании, из 18 человек, входящих в состав совета, проголосовали за – 13, против – 0, воздержались – 0.

Председатель
диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Кусраев Юрий Георгиевич

Ученый секретарь
диссертационного совета
PhD

Калашникова Александра Михайловна

20 мая 2021 г.