

СПОНТАННЫЙ МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ОСОБЕННОСТИ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ ВО ФТОРОПЕРОВСКИТАХ

*Р. М. Дубровин**, *Р. В. Писарев*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 19 февраля 2020 г.,
после переработки 19 февраля 2020 г.
Принята к публикации 6 марта 2020 г.

Представлены результаты экспериментального исследования температурных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости в группе магнитных фтороперовскитов с различными кристаллическими и магнитными структурами. Были изучены ромбические NaCoF_3 и NaNiF_3 , кубический RbFeF_3 , гексагональный RbNiF_3 и тетрагональные K_2CoF_4 и K_2NiF_4 . Анализ полученных результатов, в сочетании с нашими ранее опубликованными результатами по другим фтороперовскитам, был проведен с учетом влияния на динамику решетки спонтанного магнитодиэлектрического эффекта, отражающего роль спин-фононного взаимодействия, ангармонического вклада, приводящего к росту диэлектрической проницаемости при повышении температуры, и вклада от «скрытой» структурной нестабильности кристаллической решетки, проявляющегося в росте диэлектрической проницаемости при понижении температуры. Установлено, что относительные вклады этих трех основных механизмов в температурные изменения диэлектрической проницаемости существенно различаются во всех изученных фтороперовскитах, но при этом хорошо коррелируют со значениями коэффициента толерантности t , характеризующего соотношение между ионными радиусами и являющегося мерой устойчивости кристаллических структур в перовскитных материалах ABF_3 . Полученные результаты и их анализ свидетельствуют с большой убедительностью, что низкочастотная диэлектрическая спектроскопия является высокочувствительным методом для изучения особенностей динамики кристаллической решетки фтороперовскитов при магнитных и структурных фазовых переходах.

Статья для специального выпуска ЖЭТФ, посвященного 100-летию А. С. Боровика-Романова

DOI: 10.31857/S0044451020070172

1. ВВЕДЕНИЕ

Материалы, проявляющие взаимную связь между электрическими, магнитными, и деформационными степенями свободы, представляют большой интерес в физике конденсированных сред, поскольку открывают новые степени свободы в проявлении разнообразных и необычных линейных и нелинейных физических явлений, вызванных взаимодействиями между различными подсистемами. Наряду с фундаментальными задачами, такие материалы с перекрестными типами восприимчивостей представляют большой интерес для разработки разно-

образных многофункциональных технологических устройств, например, таких как перестраиваемые фильтры, электрические и магнитные датчики, преобразователи и многие другие. Такие материалы и структуры на их основе получили в литературе обобщающее название «мультиферроики и магнитоэлектрики», и состояние фундаментальных исследований и потенциальных практических применений освещено во многих обзорах [1–11]. Число публикаций за последние два десятилетия исчисляется тысячами и десятками тысяч, что отражает большой интерес широкого научного сообщества к этим материалам как с фундаментальной точки зрения, так и ввиду их потенциальных применений для создания многофункциональных устройств.

* E-mail: dubrovin@mail.ioffe.ru

Среди многочисленных исследований, отраженных в этих обзорах, наибольший интерес вызывают линейный магнитоэлектрический (МЭ) эффект, проявляющийся в возникновении электрической поляризации, пропорциональной внешнему магнитному полю, и обратный эффект, когда намагниченность линейно зависит от приложенного электрического поля [12–15]. Другим проявлением сильной линейной связи между магнитным параметром порядка и деформацией, в отличие от квадратичной магнитострикции, разрешенной по симметрии во всех магнитных кристаллах, является пьезомагнитный (ПМ) эффект [16–18]. Важно отметить, что эти два явления в силу пространственных и временных симметричных ограничений могут наблюдаться только в магнитоупорядоченной области, причем только при строго определенном типе спинового упорядочения, т. е. при определенной магнитной симметрии кристалла [12, 15, 19].

В этом отношении магнитоэлектрический (МД) эффект, являющийся эффектом более высокого порядка по отношению к магнитному полю и магнитному параметру порядка, не имеет столь строгих симметричных ограничений, как МЭ- и ПМ-эффекты. Наиболее часто под термином МД-эффект понимают изменения низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ под действием внешнего магнитного поля, который, строго говоря, следует называть как индуцированный МД-эффект. Данный эффект является четным по магнитному полю и может наблюдаться в парамагнитных и магнитоупорядоченных материалах. Заметим, что симметрия не накладывает ограничений на существование индуцированного МД-эффекта в диамагнитных кристаллах, но, насколько нам известно, такие исследования пока не проводились.

Другим важным проявлением связи между диэлектрической проницаемостью ϵ и магнитным параметром порядка является четный по параметру порядка спонтанный МД-эффект, который приводит к характерным изменениям ϵ вблизи и ниже температуры магнитного упорядочения. Связь между изменениями ϵ и магнитным полем, а также магнитным параметром порядка более подробно будет рассмотрена в разд. 2.2. Индуцированный и спонтанный МД-эффекты наблюдались в различных магнитных диэлектриках и полупроводниках, и некоторые примеры будут приведены ниже также в разд. 2.2.

Конечно, важно понимать, что нет никаких запретов расширить понятие МД-эффекта от статической и низкочастотной диэлектрической про-

ницаемости ϵ на спектральную область полярных оптических фононов и даже на более высокочастотную область прозрачности магнитных диэлектриков между фононными и электронными переходами. В этой спектральной области вклад фононов в диэлектрическую проницаемость быстро уменьшается по мере увеличения частоты и все большую роль начинают играть электронные переходы. Однако при учете электронных переходов приходится уже говорить не о МД-эффектах, а об индуцированных и спонтанных магнитооптических эффектах. В качестве примера исследований влияния магнитного упорядочения на действительную часть диэлектрической проницаемости в электронной области спектра (двупреломление и показатель преломления) можно привести работы по фтороперовскитам [20] и по фторидам со структурой рутила [21–23]. Исследования по электронному вкладу в диэлектрическую проницаемость магнитных кристаллов отражены в детальных обзорах [24, 25].

В данной статье будут приведены результаты экспериментального исследования температурных зависимостей низкочастотной диэлектрической проницаемости в ранее не изучавшихся магнитных фтороперовскитах AMF_3 и A_2MF_4 , обладающих различными кристаллическими и магнитными структурами. Анализ полученных результатов с привлечением ранее проведенных исследований других фтороперовскитов [26, 27] позволил провести надежное разделение вкладов в диэлектрическую проницаемость, обусловленных динамикой кристаллической решетки и спонтанным МД-эффектом.

2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МАГНЕТИКОВ

2.1. Диэлектрическая проницаемость кристаллов

Диэлектрическая проницаемость ϵ кристалла является фундаментальной характеристикой, связанной с динамикой решетки, которая в случае диэлектриков в широкой спектральной области определяются преимущественно оптическими полярными фононами в соответствии с выражением [28]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty \prod_j \frac{\omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega}, \quad (1)$$

где ω — частота, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость кристалла, ω_{jTO} , ω_{jLO} , γ_{jTO} и γ_{jLO} — соответственно поперечные (ТО) и продольные (ЛО) собственные частоты и затухания

j -го оптического полярного фонона. Произведение проводится по всем полярным фононам, активным в инфракрасной (ИК) области электромагнитного спектра. При этом вклад каждого отдельного j -го полярного фонона в статическую диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_j \Delta\varepsilon_j \quad (2)$$

определяется его диэлектрической силой $\Delta\varepsilon_j$, в выражение для которого входят только значения частот всех полярных фононов [29],

$$\Delta\varepsilon_j = \frac{\varepsilon_\infty}{\omega_{jTO}^2} \frac{\prod_k \omega_{kLO}^2 - \omega_{jTO}^2}{\prod_{k \neq j} \omega_{kTO}^2 - \omega_{jTO}^2}. \quad (3)$$

Без учета влияния магнитного упорядочения на динамику решетки температурное поведение частот фононов описывается ангармоническими приближениями с учетом трех- и четырехфононной релаксации [30, 31]

$$\omega_j(T) = \omega_{j0} + A_j \left(1 + \frac{2}{e^{\hbar\omega_{j0}/2k_B T} - 1} \right) + B_j \left(1 + \frac{3}{e^{\hbar\omega_{j0}/3k_B T} - 1} + \frac{3}{(e^{\hbar\omega_{j0}/3k_B T} - 1)^2} \right), \quad (4)$$

где ω_{j0} — частота j -го фонона без учета ангармонизма, A_j и B_j — постоянные, соответствующие трех- и четырехфононным процессам. В большинстве обычных диэлектриков без структурных, сегнетоэлектрических или магнитных фазовых переходов постоянные ангармонизма A и B имеют такой знак, при котором понижение температуры приводит к ужесточению (увеличению) частот фононов $\omega(T)$. Как следствие, при охлаждении кристалла статическая диэлектрическая проницаемость ε_0 уменьшается и ее температурная зависимость обычно описывается функцией Эйнштейна [32]

$$\varepsilon_0(T) = \varepsilon_0(0) + \frac{C}{e^{\hbar\omega^*/k_B T} - 1}, \quad (5)$$

где $\varepsilon_0(0)$ — значение диэлектрической проницаемости при нулевой температуре, ω^* — частота «эффективного» полярного оптического фонона, имеющего доминирующую силу осциллятора, а C является константой. Такой тип температурной зависимости диэлектрической проницаемости экспериментально наблюдается в большом числе ионных кристаллов [32–39].

Совершенно другое температурное поведение диэлектрической проницаемости наблюдается в квантовых параэлектриках, например, таких как SrTiO₃ [40], CaTiO₃ [41], EuTiO₃ [42] и NaMnF₃ [26], в которых частота низкочастотного полярного фонона значительно смягчается (уменьшается) при понижении температуры, но вследствие квантовых флуктуаций структурный переход в полярную фазу не происходит, и зависимость частоты фонона в области низких температур насыщается. Увеличение ЛО–ГО-расщепления мягкого низкочастотного фонона при охлаждении приводит согласно уравнению (3) к увеличению его силы осциллятора и, соответственно, к сильному росту статической диэлектрической проницаемости, температурная зависимость которой хорошо описывается функцией Барретта [43]

$$\varepsilon_0(T) = \varepsilon_B + \frac{D_B}{(T_1/2) \operatorname{cth}(T_1/2T) - T_0}, \quad (6)$$

где T_0 — температура Кюри–Вейсса в классическом пределе, T_1 — температура, ниже которой квантовые флуктуации оказывают существенное влияние на динамику решетки, а ε_B и D_B — константы. Ниже при анализе экспериментальных результатов мы покажем, что для объяснения температурных изменений диэлектрической проницаемости фтороперовскитов требуется привлекать как ангармонизм в соответствии с функцией Эйнштейна (5), так и «скрытую» структурную нестабильность, описываемую функцией Барретта (6).

2.2. Магнитодиэлектрический эффект

Как было отмечено во Введении, следует четко разделять два основных типа МД-эффекта, что не всегда делается в некоторых работах. Под термином индуцированный МД-эффект понимают изменения низкочастотной диэлектрической проницаемости ε под действием внешнего магнитного поля. Этот эффект является четным по магнитному полю, и в наиболее чистом виде он может проявляться в парамагнитных и диамагнитных кристаллах, в которых он должен быть также квадратичным по полю. В литературе имеется достаточно большое количество работ по влиянию внешнего магнитного поля на низкочастотную диэлектрическую проницаемость магнитных материалов, что может составить предмет отдельного обзора. В нашей статье мы будем рассматривать только спонтанный МД-эффект, который наблюдается в отсутствие внешнего магнитного поля и проявляется в изменениях диэлект-

рической проницаемости ε при изменении температуры с акцентом на проявление этого четного по магнитному параметру порядка эффекта ниже температуры магнитного упорядочения. Следует отметить, что между индуцированным и спонтанным МД-эффектами имеется также важное различие с точки зрения их микроскопической природы — первый из них вызывается сдвигом частот полярных фононов под действием возмущения в виде приложенного внешнего магнитного поля, в то время как второй является следствием сдвига частот фононов под действием обменных взаимодействий, что мы обсудим ниже.

Магнитное упорядочение приводит к тому, что температурная зависимость диэлектрической проницаемости во многих случаях, но далеко не всегда, начинает существенно отклоняться от ангармонического поведения по модели Эйнштейна (уравнение (5)) или модели Барретта (уравнение (6)), и эти отклонения пропорциональны статической части спин-спиновой корреляционной функции $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$, ответственной за это упорядочение в соответствии с выражением [42, 44]

$$\varepsilon(T) = \varepsilon^0(T) + \Delta\varepsilon^{MD} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle, \quad (7)$$

где $\varepsilon^0(T)$ описывает температурное поведение диэлектрической проницаемости в предположении отсутствия магнитного упорядочения, а ε^{MD} — величина спонтанного МД-эффекта. Конечно, в магнитоупорядоченных материалах в достаточно сильных полях на спонтанный МД-эффект может также накладываться индуцированный МД-эффект.

В рамках теории молекулярного поля спонтанный МД-эффект можно записать в виде $(\langle S^z \rangle / S)^2$, где $\langle S^z \rangle$ описывает намагниченность подрешетки, дающей основной вклад в спин-спиновую корреляционную функцию, и которую можно рассчитать с использованием функции Бриллюэна [45]

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth} \left(\frac{2S+1}{S} x \right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth} \left(\frac{x}{2S} \right) = \frac{M}{M_0}, \quad (8)$$

где

$$x = \frac{3S}{S+1} \frac{M}{M_0} \frac{T_C}{T},$$

S — значение спина соответствующего магнитного иона, T — температура, T_C — температура магнитного упорядочения, M — спонтанная намагниченность и M_0 — полная намагниченность. Функция Бриллюэна (8) обращается в нуль при перехо-

де в парамагнитную фазу, однако во многих экспериментах можно наблюдать отклонение диэлектрической проницаемости от ангармонического поведения, что свидетельствует о влиянии ближнего магнитного порядка.

В работах [27, 46] было показано, что в случае магнитных диэлектриков спонтанный МД-эффект обусловлен спин-фононным взаимодействием. Магнитное упорядочение приводит к тому, что частоты некоторых фононов начинают существенно отклоняться от ангармонического поведения пропорционально статической части спин-спиновой корреляционной функции $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle$ в соответствии с выражением [47]

$$\omega(T) = \omega^0(T) + \Delta\omega^{SP} \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle, \quad (9)$$

где $\omega^0(T)$ — частота фонона в предположении отсутствия магнитного упорядочения, $\Delta\omega^{SP}$ — параметр, описывающий величину частотного сдвига при магнитном упорядочении. Следует отметить также важное экспериментальное наблюдение, что не все полярные фононы дают вклад в спонтанный МД-эффект, и спин-фононный вклад проявляется только для тех фононов, которые модулируют расстояние или угол сверхобменного взаимодействия, изменяя тем самым перекрытие атомных орбиталей, и при этом взаимодействие может быть разного знака [27, 46]. Сдвиг частот полярных фононов согласно формуле (3) приводит к изменению их диэлектрических сил, что, в свою очередь, проявляется в статической диэлектрической проницаемости в виде спонтанного МД-эффекта.

В отличие от физических явлений, имеющих симметричные ограничения относительно операций обращения пространства и времени, спонтанный МД-эффект разрешен во всех магнитных диэлектриках и полупроводниках ниже температуры магнитного упорядочения, и даже в ограниченной температурной области выше магнитного перехода за счет ближнего магнитного порядка. Спонтанный МД-эффект экспериментально наблюдался во многих магнитных материалах, например, BaMnF_4 [32], K_2CoF_4 [44], MnO [37], MnF_2 [38, 39], EuTiO_3 [42], SeCuO_3 [48], TeCuO_3 [48], YMnO_3 [49], DyMn_2O_5 [50], в том числе в некоторых фтороперовскитах: NaMnF_3 [26], KMnF_3 [51], RbMnF_3 [26], CsMnF_3 [26], KCoF_3 [27], RbCoF_3 [27]. Анализ этих работ показывает, что в большинстве магнитных материалов спонтанный МД-эффект имеет отрицательный знак, т. е. приводит к уменьшению значений статической диэлектрической проницаемости ниже температуры магнитного упо-

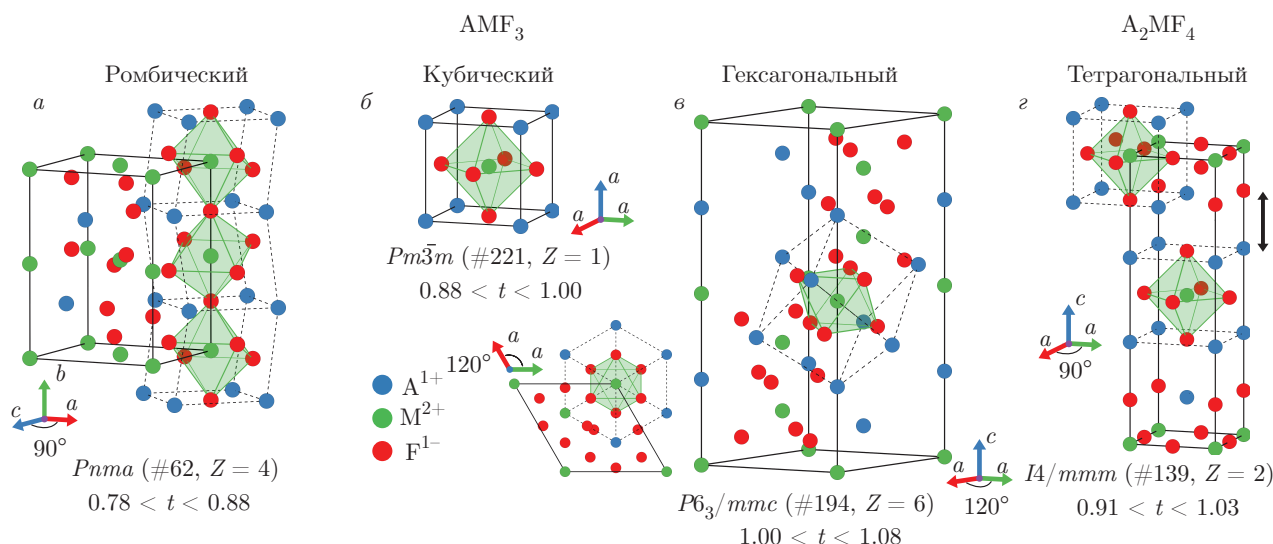


Рис. 1. (В цвете онлайн) Кристаллические структуры ромбического (а), кубического (б), гексагонального (в) фторперовскитов AMF_3 и тетрагонального слоистого фторперовскита A_2MF_4 (д, черной стрелкой показано направление чередования перовскитных слоев). Диапазоны значений коэффициента толерантности t для соответствующих структур показаны под рисунками. Изображения кристаллических структур получено с использованием программы VESTA [53]

рядочения, что не исключает, однако, возможности обнаружения противоположной тенденции. Как правило, изменения $\Delta\epsilon^{MD}$ по величине составляют несколько процентов относительно значения диэлектрической проницаемости при температуре магнитного упорядочения. Следует отметить, что индуцированный магнитным полем МД-эффект может наблюдаться как ниже, так и выше температуры магнитного упорядочения. Спонтанные МД-эффекты обычно несколько больше, чем индуцированные магнитным полем, поскольку определяются влиянием сильного обменного взаимодействия на частоты полярных фононов. Можно предполагать, что индуцированные МД-эффекты определяются квадратичным влиянием внешнего магнитного поля (а не обменного взаимодействия) на диэлектрические силы или сдвиг частот фононов, которое, естественно, должно быть существенно слабее. Можно заметить, что в пьезомагнитных кристаллах, в которых имеется линейная связь между деформацией и намагниченностью, следует ожидать, наряду с квадратичной, линейную зависимость сил осцилляторов от внешнего магнитного поля, вызванную обратным пьезомагнитным эффектом [13, 15, 16, 52, 53].

3. ФТОРОПЕРОВСКИТЫ

Перовскиты составляют большую группу минералов и искусственных материалов с богатым раз-

нообразием физических свойств, находящих многочисленные практические применения. Фторперовскиты составляют особую группу и характеризуются многими свойствами, отличающими их от других групп. Они обладают общей химической формулой AMF_3 , в которой A^{1+} — ион щелочного металла, а M^{2+} — ион двухвалентного металла. Почти сто лет назад для структурной характеристики перовскитов, кристаллизующихся в различных точечных и пространственных группах, был введен коэффициент толерантности Голдшмидта t , устанавливающий зависимость между кристаллической структурой и соотношениями между тремя ионными радиусами [54]:

$$t = \frac{r_A + r_F}{\sqrt{2}(r_M + r_F)}, \tag{10}$$

где r_A , r_M и r_F — ионные радиусы A^{1+} , M^{2+} и F^{1-} с учетом их координации. В применении ко фторперовскитам были установлены следующие основные соотношения [55]. Ромбической кристаллической структурой с пространственной группой $Pnma$ (#62, $Z = 4$) обладают соединения при $0.78 < t < 0.88$; кубическая структура $Pm\bar{3}m$ (#221, $Z = 1$) реализуется при $0.88 < t < 1.00$; гексагональная структура $P6_3/mmc$ (#194, $Z = 6$) реализуется при $1.00 < t < 1.08$ [55], как показано на рис. 1а–в. Следует заметить, что эти критерии не являются абсолютными и в ряде случаев они могут нарушаться, например, когда кроме чисто геометрических разме-

ров в межионное зарядовое взаимодействие активно вступают их электронные оболочки, как, например, для ян-теллеровского иона Cu^{2+} ($3d^9$).

Слоистые двумерные фтороперовскиты A_2MF_4 обладают тетрагональной кристаллической структурой с пространственной группой $I4/mmm$ (#139, $Z = 2$) и схожим с кубическими фтороперовскитами диапазоном значений коэффициента толерантности $0.91 < t < 1.03$ [55]. Кристаллическая структура данных материалов состоит из слоев кубических перовскитов, наложенных друг на друга вдоль тетрагональной оси c , как показано черной стрелкой на рис. 1г.

Важно отметить характерные отличия изученных нами фтороперовскитов от перовскитов-оксидов. Фтороперовскиты являются хорошими изоляторами с высоким удельным сопротивлением и со значениями тангенса угла диэлектрических потерь порядка 10^{-5} , что примерно на два–три порядка меньше, чем в типичных диэлектрических оксидных перовскитах. Существенным отличием фтороперовскитов от оксидов является их высокая оптическая прозрачность в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Можно полагать, что одним из важных факторов таких различий в электрических и оптических свойствах является то, что в магнитных фторидах ширина запрещенной электронной зоны лежит в диапазоне 7–8 эВ, в то время как в оксидах это значение обычно лежит в диапазоне 2–4 эВ.

Фтороперовскиты AMF_3 являются достаточно хорошо изученным классом материалов с точки зрения их магнитных и оптических свойств, но изучению динамики их решетки и особенно диэлектрических свойств уделялось значительно меньше внимания несмотря на то, что во многих из них, например, KMnF_3 [56], RbCaF_3 [57] и RbFeF_3 [58] имеют место структурные фазовые переходы разного типа. Важно отметить, сегнетоэлектричество не было экспериментально обнаружено ни в одном из приблизительно 70 синтезированных материалов этой группы [59, 60], что является существенным отличием фтороперовскитов от оксидных перовскитов. Лишь совсем недавно, в CsPbF_3 был обнаружен структурный переход в полярную фазу $R3c$ в результате стереохимической активности неподеленных электронных пар иона Pb^{2+} [60–62].

Тем не менее, в последние несколько лет появилась серия теоретических работ, предсказывающих сегнетоэлектрическую нестабильность в ромбических фтороперовскитах в кубической фазе, имеющую геометрическую природу и зависящую от коэффициента толерантности t [63, 64]. Предсказан-

ная сегнетоэлектрическая нестабильность недавно нашла яркое проявление в экспериментальном наблюдении аномального для фторидов роста низкочастотной диэлектрической проницаемости в ромбическом NaMnF_3 , обладающем наименьшим из известных фтороперовскитов значением коэффициента $t = 0.78$ [26]. Кроме того, было обнаружено, что в NaMnF_3 данная сегнетоэлектрическая нестабильность взаимодействует с магнитным упорядочением, что проявилось в виде спонтанного МД-эффекта.

Экспериментальные исследования решеточной динамики методом инфракрасной спектроскопии кубических немагнитных KZnF_3 [65], RbCaF_3 [65] и CsCaF_3 [65] и магнитных KCoF_3 [27] и RbCoF_3 [27] фтороперовскитов позволили выявить смягчение при охлаждении низкочастотного полярного фонона. Обнаруженное смягчение полярного фонона, которое приводит к росту низкочастотной диэлектрической проницаемости при охлаждении согласно уравнениям (3) и (2), по нашему мнению, является общим свойством кубических фтороперовскитов и следствием их «скрытой» структурной нестабильности. Стоит отметить, что данная «скрытая» нестабильность не приводит к структурным фазовым переходам ни в одном из описанных фтороперовскитов, а проявляется только в особенностях динамики решетки.

Таким образом, имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные результаты и теоретические предсказания служат весомым обоснованием для проведения дальнейших исследований ранее не изучавшихся фтороперовскитов с различными типами кристаллических структур и магнитного упорядочения, что и будет предметом данной работы.

4. ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы фтороперовскитов были выращены методом Чохральского раствор-расплав. Параметры решетки изучавшихся фтороперовскитов были определены методом рентгеновской дифракции и оказались в хорошем согласии с литературными данными. Образцы были подготовлены в форме плоскопараллельных пластин с ориентацией нормалей вдоль основных кристаллографических осей. Электрические контакты наносились на поверхность образцов с использованием серебряного лака с образованием конденсатора и затем отжигались в вакууме в течение часа при температуре

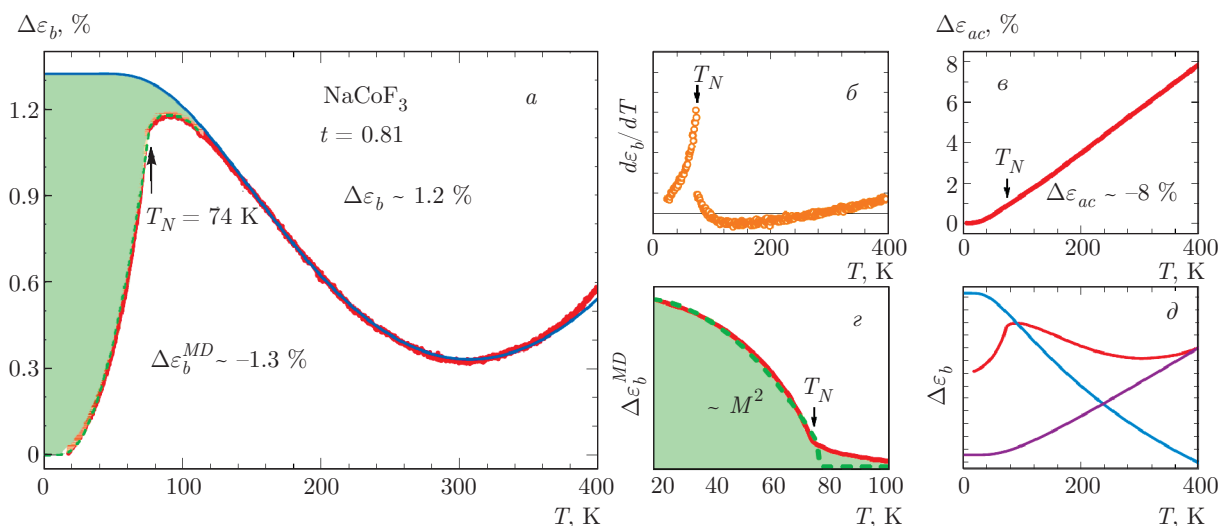


Рис. 2. (В цвете онлайн) Температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости ромбического фторперовскита NaCoF_3 ϵ_b вдоль оси b (а); производной $d\epsilon_b/dT$, на которой четко проявляется максимум, соответствующий T_N (б); диэлектрическая проницаемость ϵ_{ac} в направлении $[101]$ (в); спонтанный МД-эффект $\Delta\epsilon_b^{MD}$ вдоль оси b (г); разложение ϵ_b (красная линия) на составляющие, описываемые функциями Барретта (б) — синяя линия и Эйнштейна (5) — фиолетовая линия (д)

130 °С. Для хорошего теплового контакта образец с контактами приклеивался на холодный палец проточного гелиевого криостата Cryo CRC-102. Температурные измерения проводились при непрерывном нагреве со скоростью порядка 1 К в минуту в диапазоне от 5 до 400 К. Диэлектрическая проницаемость измерялась с помощью прецизионного измерителя RLC АКТАКОМ АМ-3028 на различных частотах в диапазоне от 20 Гц до 1 МГц. Следует отметить, что в отличие от перовскитов-оксидов исследованные образцы фторперовскитов не проявляли заметной дисперсии в изученном частотном диапазоне за исключением отдельных случаев и поэтому в данной статье будут приведены экспериментальные результаты только для частоты 100 кГц.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

5.1. NaCoF_3 и NaNiF_3

NaCoF_3 и NaNiF_3 обладают ромбической кристаллической структурой с пространственной группой $R\bar{3}m$ (#62, $Z = 4$) и весьма низкими значениями коэффициента толерантности, соответственно $t = 0.81$ и 0.83 , в сравнении с кубическими KCoF_3 и KNiF_3 [55,66,67]. Параметры элементарной ячейки при комнатной температуре и атмосферном давлении составляют $a = 5.612$, $b = 7.794$ и $c = 5.414$ Å для NaCoF_3 [66] и $a = 5.361$, $b = 7.688$ и $c =$

$= 5.524$ Å для NaNiF_3 [67]. Ромбическая кристаллическая структура получается в результате искажения кубического $Pm\bar{3}m$ перовскита путем поворота октаэдров MF_6 типа $a^-b^+a^-$ в нотации Глезера [68], а также их деформации и смещения катиона Na^{1+} из идеальной кубической позиции в плоскости ac [69], как изображено на рис. 1а. Ниже температуры Нееля $T_N = 74$ К в NaCoF_3 [70] и $T_N = 149$ К в NaNiF_3 [71] происходит антиферромагнитное упорядочение спинов ионов Co^{2+} ($3d^7$, $S = 3/2$) и Ni^{2+} ($3d^8$, $S = 1$) преимущественно вдоль оси c со слабым ферромагнитным моментом вдоль оси b вследствие взаимодействия Дзялошинского – Мориа (магнитная структура типа $A_xF_yG_z$ в нотации Берто [72]).

На рис. 2а красной линией обозначена экспериментальная температурная зависимость диэлектрической проницаемости ϵ_b вдоль оси b в NaCoF_3 , свидетельствующая о немонотонном и нехарактерном для обычных диэлектриков поведении в случае доминирования ангармонического вклада согласно уравнению (5). Относительные изменения диэлектрической проницаемости во всем температурном диапазоне оказались небольшими и составили всего $\Delta\epsilon_b \sim 1.2\%$. При охлаждении от высокой температуры наблюдается уменьшение ϵ_b , которое около $T = 310$ К плавно переходит в рост этой величины, что является следствием конкурен-

ции противоположных по тенденциям ангармонического вклада, описываемого уравнением (5) и вклада, вызванного «скрытой» структурной нестабильностью согласно уравнению (6) (показано синей линией). Спонтанный МД-эффект, связанный с антиферромагнитным упорядочением при $T_N = 74$ К характеризуется изломом на $\varepsilon_b(T)$, который более четко проявляется на производной $d\varepsilon_b/dT$ (см. рис. 2б). Ниже T_N наблюдается относительно значительное уменьшение диэлектрической проницаемости, которое естественно следует связать с МД-эффектом, как показано на рис. 2а. При этом отметим, что даже столь небольшие относительные изменения регистрируются с хорошей точностью и воспроизводимостью. Абсолютные значения диэлектрической проницаемости с приемлемой точностью определить не удалось в связи с малыми геометрическими размерами изучавшегося образца.

Для определения величины спонтанного МД-эффекта наблюдаемая сложная температурная зависимость диэлектрической проницаемости была аппроксимирована при температурах, превышающих T_N суперпозицией функций Барретта (6) и Эйнштейна (5), характеризуемых противоположными температурными тенденциями, как показано на рис. 2д соответственно синей и фиолетовой линиями. Разность между экспериментальной кривой и суперпозицией аппроксимирующих функций ниже T_N хорошо описывается квадратом функции Бриллюэна (8), как показано на рис. 2а и з штриховой зеленой линией. Относительная величина спонтанного МД-эффекта вдоль оси b в NaCoF_3 оказалась сравнима с относительными изменениями диэлектрической проницаемости и составила $\Delta\varepsilon_b^{MD} \sim -1.3\%$ (зеленая область на рис. 2а).

В направлении [101], перпендикулярном оси b , экспериментальная зависимость $\varepsilon_{ac}(T)$ в NaCoF_3 имеет характерный для ангармонического поведения вид, уменьшаясь при охлаждении на $\Delta\varepsilon_{ac} \sim -8\%$ и испытывая насыщение в области низких температур без каких либо заметных аномалий при T_N , как показано на рис. 2в. Столь сильные различия в поведении температурных зависимостей диэлектрической проницаемости вдоль неэквивалентных направлений ранее наблюдались в изоструктурном NaMnF_3 [26], что подчеркивает особую роль оси b в ромбических фтороперовскитах.

Экспериментальная температурная зависимость диэлектрической проницаемости в NaNiF_3 ($t = 0.83$) вдоль оси b , показанная красной линией на рис. 3, радикально отличается от аналогичной зависимости для NaCoF_3 ($t = 0.81$), показанной на рис. 2а. Срав-

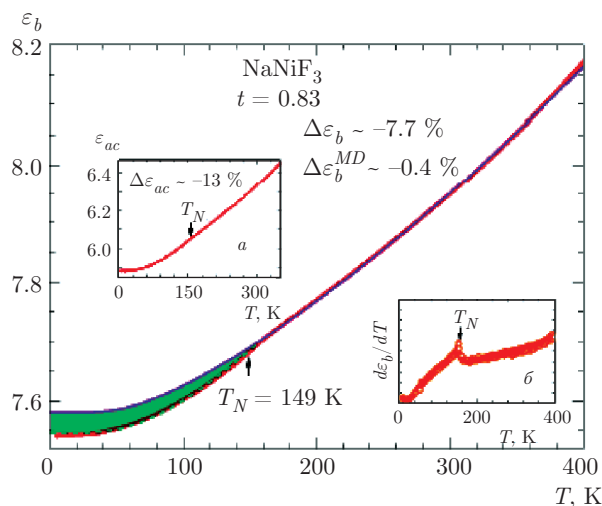


Рис. 3. (В цвете онлайн) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε_b вдоль оси b в ромбическом фтороперовските NaNiF_3 . На вставках показаны зависимость $\varepsilon_{ac}(T)$, измеренная в направлении [101] (а) и производная $d\varepsilon_b/dT$, на которой четко виден максимум, соответствующий T_N (б)

нение этих двух наблюдений показывает необычайно высокую чувствительность диэлектрической проницаемости вдоль оси b к небольшим на уровне единиц процентов изменениям коэффициента толерантности t . Величина ε_b монотонно уменьшается при охлаждении и испытывает насыщение в области низких температур. Относительные изменения при этом составляют $\Delta\varepsilon_b \sim -7.7\%$, а абсолютное значение при комнатной температуре составило $\varepsilon_b = 7.9$. При T_N наблюдается излом, который четко виден на производной, как показано на вставке б на рис. 3. Естественно связать этот излом со спонтанным МД-эффектом по аналогии с рассмотренным выше NaCoF_3 . Для определения величины спонтанного МД-эффекта экспериментальная зависимость $\varepsilon_b(T)$ была аппроксимирована при температурах выше антиферромагнитного упорядочения функцией Эйнштейна (5), как показано фиолетовой линией на рис. 3. Аналогично случаю NaCoF_3 , разность между экспериментальными данными и аппроксимирующей кривой ниже T_N хорошо описывается квадратом функции Бриллюэна (8), обозначенной штриховой зеленой линией на рис. 3. Величина спонтанного МД-эффекта в NaNiF_3 вдоль оси b составила $\Delta\varepsilon_b^{MD} \sim -0.4\%$ (зеленая область на рис. 3). Следует отметить, что в направлении [101] температурные зависимости ε_{ac} в NaNiF_3 и NaCoF_3 обладают схожим поведением, как видно на вставке а соответственно на рис. 3 и рис. 2в. Отметим, что

Таблица. Частоты ω_{1TO} и диэлектрические силы $\Delta\epsilon_1$ самого низкочастотного B_{2u} -фонона в ромбических фтороперовскитах с различными низкими значениями коэффициента толерантности t

Материал	t	ω_{1TO} , см ⁻¹	$\Delta\epsilon_1$
NaMnF ₃ [26]	0.78	52.2	13.7
NaCoF ₃ [75]	0.81	87.5	3.09
NaNiF ₃ [75]	0.83	108.5	0.502

близкое температурное поведение $\epsilon_0(T)$ также наблюдалось в поликристаллическом NaNiF₃ в постперовскитной ромбической фазе [73].

Можно уверенно полагать, что сильное различие в поведении $\epsilon_b(T)$ в изоструктурных NaCoF₃ и NaNiF₃ связано с различиями в динамике решетки. Как было рассмотрено выше в разд. 2.1, диэлектрическая проницаемость в кристаллах определяется частотами оптических полярных фононов. В таблице приведены литературные данные для частот и диэлектрических сил низкочастотного полярного фонона с симметрией B_{2u} , поляризованного вдоль оси b в ромбических фтороперовскитах NaMnF₃ [74], NaCoF₃ [75] и NaNiF₃ [75], обладающих близкими по величине значениями коэффициента толерантности, но существенно более низкими в сравнении с кубическими фтороперовскитами (см. рис. 1). Тем не менее, при относительно небольшом уменьшении коэффициента t существенным образом уменьшается частота ω_{1TO} и увеличивается диэлектрическая сила $\Delta\epsilon_1$ низкочастотного B_{2u} -фонона. Смягчение этого фонона, по нашему мнению, дает доминирующий вклад в наблюдаемое в NaMnF₃ «зарождающееся» сегнетоэлектричество, а изменение частоты фонона за счет антиферромагнитного упорядочения в результате спин-фононного взаимодействия приводит к спонтанному МД-эффекту, который экспериментально наблюдался в данном фтороперовските вдоль оси b [26, 76]. Все это дает нам основание предполагать, что наблюдаемый рост диэлектрической проницаемости ϵ_b вдоль оси b в NaCoF₃ также связан со смягчением того же самого низкочастотного фонона B_{2u} , но обладающего более высокой частотой по сравнению с NaMnF₃ (см. таблицу). Отметим еще раз, что сравнительно небольшие относительные изменения коэффициента t на уровне нескольких процентов приводят к существенным изменениям динамики решетки. В результате, частота B_{2u} фонона в NaNiF₃ еще больше возрастает, и его диэлектрическая сила, по-видимому, пере-

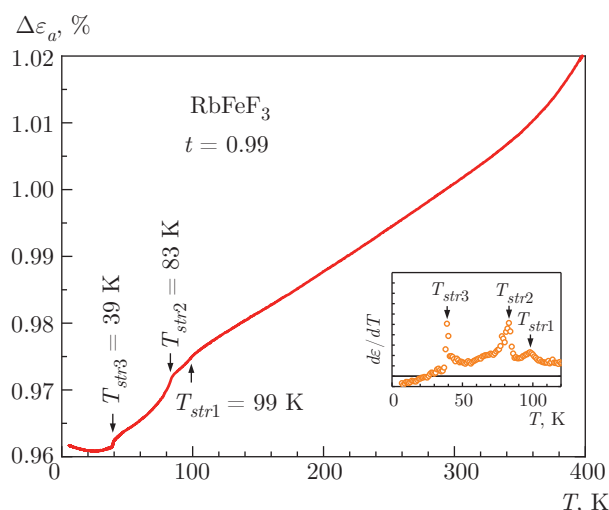


Рис. 4. (В цвете онлайн) Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости RbFeF₃ вдоль направления [100] в кубической фазе выше $T_N = 99$ К. Ниже этой температуры наблюдаемые изменения диэлектрической проницаемости отражают усредненные изменения по структурным и магнитным доменам, но структурные и магнитные переходы, тем не менее, хорошо проявляются на производной, показанной на вставке

стает доминировать в изменениях диэлектрической проницаемости, что приводит к полному исчезновению тенденции роста диэлектрической проницаемости при охлаждении в области низких температур (см. рис. 4). При этом спонтанный МД-эффект в NaCoF₃ и NaNiF₃ имеет предположительно спин-фононную природу, как и в случае NaMnF₃. Столь сильное различие в температурном поведении диэлектрической проницаемости ранее наблюдалось в кубических фтороперовскитах KCoF₃ и RbCoF₃, обладающих схожими структурными, магнитными и оптическими свойствами, но разными значениями коэффициента толерантности [27].

5.2. RbFeF₃

RbFeF₃ с коэффициентом толерантности $t = 0.99$ имеет при комнатной температуре и атмосферном давлении структуру кубического перовскита (см. рис. 1б) с параметром элементарной ячейки $a = 4.174$ Å [77], что находится вблизи верхнего диапазона стабильности кубической структуры [55]. При высоких температурах поведение диэлектрической проницаемости характеризуется типичной ангармонической зависимостью с относительными изменениями на уровне нескольких процентов, как показано на рис. 4, что аналогично таким же изменениям

в RbCoF_3 , имеющим близкое значение коэффициента $t = 1.00$ [27]. Антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 99$ К сопровождается фазовым переходом второго рода, приводящим к тетрагональному искажению ($c/a > 1$) [58] и к излому на зависимости диэлектрической проницаемости, что яснее подчеркивается в изменениях производной (вставка на рис. 4). Тетрагональный тип искажений при магнитном переходе характерен для некоторых других кубических антиферромагнитных перовскитов, например, KCoF_3 и RbCoF_3 [27]. Однако дальнейшее понижение температуры указывает на существенное отличие RbFeF_3 от этих двух кристаллов, поскольку приводит к двум структурным переходам первого рода в ромбическую при $T_{srt2} = 83$ К и моноклинную при $T_{srt1} = 39$ К фазы, как показано на рис. 4. При этом при $T < T_{srt1}$ в RbFeF_3 наблюдается слабый магнитный момент [58, 78–80]. Это сравнение с учетом также близости значений коэффициентов толерантности в RbFeF_3 и RbCoF_3 , позволяет связать столь высокую структурную неустойчивость RbFeF_3 с ян-теллеровским ионом Fe^{2+} ($3d^6$), когда в динамику кристаллической решетки дают вклад не только геометрические размеры ионов, но также и их электронная структура, стимулирующая дальнейшее понижение локальной и глобальной симметрии кристалла. В подтверждение этого предположения можно назвать фтороперовскит KCuF_3 ($t = 0.95$) с магнитным ян-теллеровским ионом Cu^{2+} ($3d^9$), который даже при комнатной температуре кристаллизуется в тетрагональную пространственную группу $I4/mcm$ (#140, $Z = 4$) [81].

5.3. RbNiF_3

RbNiF_3 с коэффициентом толерантности $t = 1.01$ [55] обладает гексагональной структурой, изображенной на рис. 1в, которая описывается пространственной группой $P6_3/mmc$ (#194, $Z = 6$) и имеет параметры элементарной ячейки $a = 5.840$ и $c = 14.308$ Å при комнатной температуре [82, 83]. Эта структура аналогична гексагональному титанату бария BaTiO_3 , который, как хорошо известно, в параэлектрической области кристаллизуется также в кубической структуре. Гексагональная структура радикально отличается от кубического и низкосимметричных искаженных перовскитов, и в частности, в ней магнитные ионы Ni^{2+} ($3d^8$) занимают две неэквивалентные позиции Вайкоффа $2a$ и $4f$. Неожиданным оказалось наблюдение в RbNiF_3 перехода в ферримагнитное состояние типа легкая плоскость при температуре Кюри $T_C = 139$ К, поскольку по-

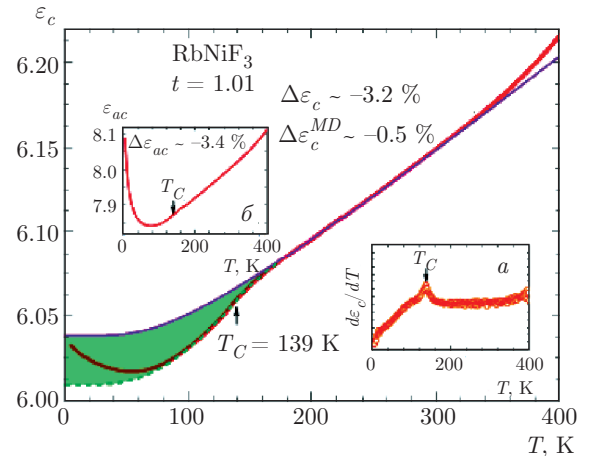


Рис. 5. (В цвете онлайн) Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в ферримагнетике RbNiF_3 вдоль гексагональной оси c . На вставке a показана температурная зависимость производной вдоль этой оси; на вставке b показана температурная зависимость диэлектрической проницаемости в направлении, перпендикулярном оси c . Зеленая область показывает оценку величины МД-эффекта в предположении его квадратичной зависимости от намагнитченности. Рост диэлектрической проницаемости вдоль обоих направлений в области низких температур, причем более сильный в направлении, перпендикулярном гексагональной оси c , можно предположительно связать со слабой «скрытой» структурной нестабильностью

давляющее большинство других фтороперовскитов являются скомпенсированными антиферромагнетиками или слабыми ферромагнетиками. Магнитная структура RbNiF_3 образована таким образом, при котором спины $S = 1$ ионов Ni^{2+} упорядочиваются в позициях $2a$ и $4f$ ферромагнитно, а между позициями — антиферромагнитно, что приводит к результирующему ферримагнитному моменту в базисной плоскости, перпендикулярной гексагональной оси c [84–86]. Необычность ферримагнетизма в RbNiF_3 подчеркивается еще таким наблюдением, что изоструктурный CsMnF_3 ($t = 1.03$) [87] является скомпенсированным антиферромагнетиком [88].

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в RbNiF_3 вдоль гексагональной оси c показана на рис. 5, а на вставке b приведена эта зависимость в направлении, перпендикулярном плоскости ac . В области высоких температур обе эти зависимости характеризуются типичным ангармоническим поведением в соответствии с формулой Эйнштейна (5). При температуре Кюри $T_C = 139$ К наблюдается излом на обеих зависимостях, что хорошо иллюстрируется вставкой

а на рис. 5 для производной. При температурах ниже 60 К имеется хорошо выраженная тенденция к росту диэлектрической проницаемости на относительном уровне единиц процентов, что может служить неким указанием на слабую «скрытую» структурную нестабильность гексагональной структуры. Интересным оказывается сравнение температурных зависимостей диэлектрической проницаемости вдоль оси c гексагональных ферримагнетика RbNiF_3 и антиферромагнетика CsMnF_3 [26] — они оказываются совершенно идентичными, что свидетельствует о преобладающем вкладе в эти изменения аналогичных механизмов ангармонизма и о слабом влиянии характера магнитного упорядочения на эти механизмы.

5.4. K_2CoF_4 и K_2NiF_4

K_2CoF_4 и K_2NiF_4 кристаллизуются в тетрагональной пространственной группе $I4/mmm$ (#139, $Z = 2$) с параметрами элементарной ячейки при комнатной температуре $a = b = 4.073$, $c = 13.087$ Å, и $a = b = 4.012$, $c = 13.076$ Å, соответственно [89]. На рис. 1*г* изображена кристаллическая структура этих материалов, которая состоит из двумерных слоев перовскитных ячеек, разделенных попарно вдоль тетрагональной оси c слоями KF. Ниже температуры Нееля $T_N = 107$ К [90] для K_2CoF_4 и $T_N = 97.1$ К [91] для K_2NiF_4 эти материалы становятся двумерными изинговскими антиферромагнетиками, в которых спины упорядочены вдоль тетрагональной оси c .

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости K_2CoF_4 вдоль оси c ранее изучалась только на частоте 800 Гц и лишь вблизи $T_N = 107$ К в узком температурном интервале 80–130 К [44], что, по-нашему мнению, не позволило провести корректную оценку общей тенденции в температурных изменениях. На рис. 6 приведены наши результаты по температурным зависимостям диэлектрической проницаемости вдоль оси a , т. е. перпендикулярно тетрагональной оси c при различных частотах от 100 кГц до 1 МГц. При температурах вблизи 200 К наблюдается резкое изменение низкотемпературного поведения и при дальнейшем нагревании наблюдается рост ϵ_a , сопровождающийся заметной частотной дисперсией. Важно отметить, что столь существенная дисперсия наблюдалась только в K_2CoF_4 , которая по всей видимости связана с двумерностью его кристаллической структуры и, кроме того, предположительно может быть связана

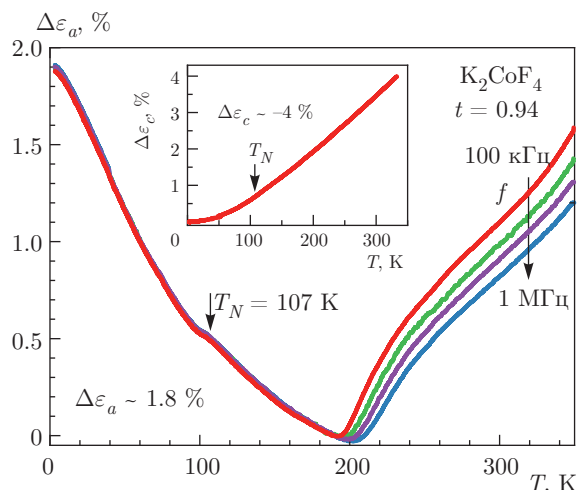


Рис. 6. (В цвете онлайн) Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости ϵ_a вдоль оси a в слоистом тетрагональном фтороперовските K_2CoF_4 . На вставке показана зависимость $\epsilon_c(T)$ вдоль оси c , и в этом случае в противоположность ϵ_a никакой частотной дисперсии не было обнаружено

с ионной проводимостью вдоль структурно «рыхлых» слоев KF в отличие от плотноупакованных перовскитных слоев в KCoF_3 .

Ниже температуры 200 К частотная дисперсия $\epsilon_a(T)$ полностью отсутствует, как видно на рис. 6, и при охлаждении наблюдается рост диэлектрической проницаемости на относительную величину $\Delta\epsilon_a \sim 1.8\%$. Такое низкотемпературное поведение в целом аналогично наблюдавшемуся в родственном по химическому составу кубическом трехмерном фтороперовските KCoF_3 , в котором рост диэлектрической проницаемости составил порядка 4% [27]. В KCoF_3 никакой частотной дисперсии во всем температурном диапазоне вплоть до $T = 400$ К не наблюдалось. Сравнение низкотемпературного поведения диэлектрической проницаемости в этих двух кристаллах позволяет сделать качественное заключение, что переход от трехмерной кубической перовскитной структуры KCoF_3 к тетрагональной структуре K_2CoF_4 с двумерными перовскитными слоями, разделенными слоями KF, снижает «скрытую» структурную нестабильность примерно в два раза, но тем не менее она частично сохраняется. При температуре Нееля $T_N = 107$ К наблюдается небольшой излом, характерный для спонтанного МД-эффекта (см. рис. 6), но выделить надежно на фоне этих изменений МД-эффект не представляется возможным. В направлении вдоль тетрагональной оси c ,

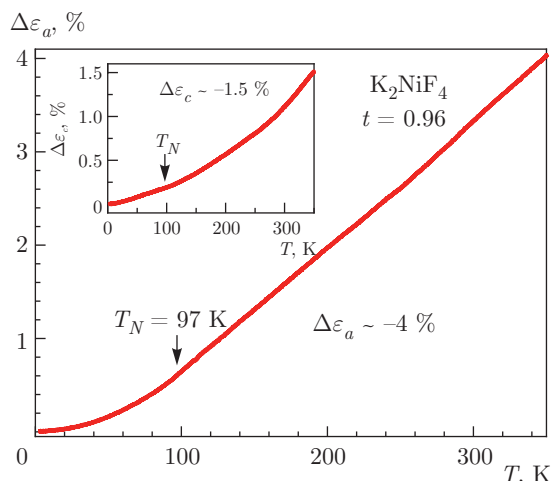


Рис. 7. (В цвете онлайн) Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости ε_a вдоль оси a в слоистом тетрагональном фторперовските K_2NiF_4 . На вставке показана температурная зависимость $\varepsilon_c(T)$ вдоль оси c

т. е. перпендикулярно перовскитным слоям, температурная зависимость ε_c имеет совершенно другое поведение, как показано на вставке на рис. 6. Она характеризуется типичным ангармоническим уменьшением проницаемости при охлаждении в соответствии с уравнением Эйнштейна (5), а относительные изменения во всем температурном интервале составляют около $\Delta\varepsilon_c \sim -4\%$. В области низких температур происходит насыщение $\varepsilon_c(T)$ и поэтому ни о какой «скрытой» структурной нестабильности в отличие от $\varepsilon_a(T)$ говорить не приходится. Каких-либо заметных особенностей при T_N для $\Delta\varepsilon_c$ выявлено не было.

Результаты по изучению температурной зависимости диэлектрической проницаемости K_2NiF_4 вдоль оси a приведены на рис. 7, а на вставке показана эта зависимость для оси c . Какого-либо роста диэлектрической проницаемости при понижении температуры вдоль обоих направлений обнаружено не было. Тем не менее стоит отметить, что согласно нашим предварительным результатам при переходе от двумерного тетрагонального перовскита к трехмерному кубическому перовскиту $KNiF_3$ ($t = 0.96$) низкотемпературная тенденция к росту диэлектрической проницаемости при охлаждении сохраняется. Эти наблюдения и сравнение с рис. 6 позволяют сделать вывод, что относительно небольшие изменения коэффициента толерантности t от 0.96 до 0.94 приводят к хорошо выраженным тенденциям к «скрытой» структурной нестабильности в низко-

температурном поведении диэлектрической проницаемости, отражающем реальные изменения в динамике кристаллической решетки.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты, представленные в данной работе для шести фторперовскитов с различными кристаллическими и магнитными структурами, свидетельствуют с большой убедительностью, что низкочастотная диэлектрическая спектроскопия является чувствительным методом для изучения особенностей динамики кристаллической решетки при магнитных и структурных фазовых переходах. В сочетании с ранее опубликованными работами по кубическим $KCoF_3$, $RbCoF_3$ [27], $RbMnF_3$ [26], ромбическому $NaMnF_3$ [26] и гексагональному $CsMnF_3$ [26], большой набор имеющихся результатов позволяет сделать ряд обобщающих выводов относительно нескольких вкладов в диэлектрическую проницаемость, а именно, спонтанного МД-эффекта, ангармонических эффектов и эффектов «скрытой» структурной нестабильности во фторперовскитах. Соотношение между этими тремя основными вкладами в динамику кристаллической решетки хорошо прослеживается по мере изменений коэффициента толерантности t , который в простой форме отражает соотношение между геометрическими размерами трех ионов, входящих в состав конкретного фторперовскита AMF_3 .

Исследование кубических фторперовскитов $KCoF_3$ [27], $RbCoF_3$ [27], $RbMnF_3$ [26], а также $RbFeF_3$ позволяет сделать важный вывод о связи между температурной зависимостью низкочастотной диэлектрической проницаемости и значениями коэффициента толерантности t , описываемого уравнением (10). Два члена этой группы $RbFeF_3$ (см. рис. 4) и $RbCoF_3$ [27] с близкими значениям, соответственно $t = 0.99$ и 1.0 , характеризуются температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, в которой доминируют ангармонический и спонтанный МД-вклады без существенных признаков «скрытой» структурной нестабильности. Вклад ангармонизма доминирует также при значениях коэффициента толерантности $t > 1.0$ в гексагональном ферромагнетике $RbNiF_3$ с $t = 1.01$, (см. рис. 5), и в антиферромагнетике $CsMnF_3$ с $t = 1.03$ [26]. Тем не менее стоит отметить, что в $RbNiF_3$ наблюдается заметный рост диэлектричес-

кой проницаемости при понижении температуры вдоль двух главных кристаллографических направлений, что мы предположительно можем связать с тем, что значение $t = 1.01$ очень близко к границе между кубическим и гексагональным перовскитами около значения $t = 1.00$ (см. рис. 1б и в).

Характер температурных изменений диэлектрической проницаемости начинает существенно изменяться при понижении коэффициента толерантности до значений $t = 0.94$ и 0.96 соответственно в KCoF_3 и RbMnF_3 . Температурные зависимости диэлектрической проницаемости при низких температурах демонстрируют существенный рост, особенно в KCoF_3 , для которого показано, что он вызывается смягчением при $f = 7 \text{ см}^{-1}$ низкочастотного полярного фонона [27]. Данное наблюдение, по нашему мнению, свидетельствует о «скрытой» структурной нестабильности фтороперовскитов даже в кубической фазе. Эта тенденция к росту «скрытой» структурной нестабильности усиливается при дальнейшем уменьшении коэффициента толерантности t , когда кубическая структура переходит в ромбическую. Как можно видеть на рис. 3, в NaNiF_3 ($t = 0.83$) ангармонический вклад доминирует вдоль всех основных кристаллографических направлений, но никакого низкотемпературного роста диэлектрической проницаемости как свидетельства «скрытой» структурной нестабильности не наблюдается. Дальнейшее совсем небольшое уменьшение коэффициента толерантности до значения $t = 0.81$ в NaCoF_3 существенно изменяет температурную зависимость диэлектрической проницаемости вдоль оси b в силу того, что низкотемпературный рост (уравнение Барретта (6)) оказывается сравнимым с ангармоническим вкладом (уравнение Эйнштейна (5)). На фоне конкурирующих вкладов находит четкое проявление спонтанный МД-эффект, показанный зеленым цветом на рис. 2а. Дальнейшее небольшое уменьшение коэффициента толерантности до значения $t = 0.78$ в NaMnF_3 приводит к сильному росту диэлектрической проницаемости при понижении температуры и существенному относительному увеличению МД-эффекта, что позволяет назвать этот кристалл потенциальным мультиферроиком [26, 76]. Можно предположить, что аналогичные явления могут проявиться и в других магнитных $3d^n$ -фтороперовскитах с малыми значениями коэффициента толерантности, например, в ромбическом NaFeF_3 ($3d^6$, $t = 0.80$) [92] и в триклинном NaCrF_3 ($3d^4$, $t = 0.78$) [93], но о каких-либо диэлектрических исследованиях этих кристаллов нам неизвестно.

Благодарности. Авторы выражают благодарность П. П. Сырникову (ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН), предоставившему для исследований некоторые монокристаллы фтороперовскитов. В исследовании также использовались кристаллы, выращенные С. В. Петровым (ИФП РАН).

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00457).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис, УФН **137**, 415 (1982).
2. M. Fiebig, J. Phys. D **38**, R123 (2005).
3. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, Nature **442**, 759 (2006).
4. H. Schmid, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 434201 (2008).
5. K. F. Wang, J.-M. Liu, and Z. F. Ren, Adv. Phys. **58**, 321 (2009).
6. N. A. Spaldin, S.-W. Cheong, and R. Ramesh, Physics Today **63**, 38 (2010).
7. А. П. Пятаков, А. К. Звездин, УФН **182**, 593 (2012).
8. Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, Rep. Prog. Phys. **77**, 076501 (2014).
9. S. Dong, J.-M. Liu, S.-W. Cheong et al., Adv. Phys. **64**, 519 (2015).
10. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier et al., Nat. Rev. Mater. **1**, 16046 (2016).
11. A. V. Kimel, A. M. Kalashnikova, A. Pogrebna et al., Phys. Rep. **852**, 1 (2020).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред, Теоретическая физика*, т. VIII, Наука, Москва (1982).
13. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **37**, 881 (1959).
14. Д. Н. Астров, ЖЭТФ **40**, 1035 (1961).
15. R. R. Birss, *Symmetry and Magnetism*, North-Holland, Amsterdam (1964).
16. И. Е. Дзялошинский, ЖЭТФ **33**, 807 (1957).
17. А. С. Боровик-Романов, ЖЭТФ **38**, 1088 (1960).
18. A. S. Borovik-Romanov, Ferroelectrics **162**, 153 (1994).

19. S. V. Gallego, J. Etxebarria, L. Elcoro et al., *Acta Crystallogr., Sect. A* **75**, 438 (2019).
20. P. A. Markovin, R. V. Pisarev, G. A. Smolensky et al., *Solid State Commun.* **19**, 185 (1976).
21. I. R. Jahn and K. Bittermann, *Sol. St. Comm.* **13**, 1897 (1973).
22. П. А. Марковин, Р. В. Писарев, *ЖЭТФ* **77**, 2461 (1979).
23. А. С. Боровик-Романов, Н. М. Крейнс, Я. Пачес, *ЖЭТФ* **77**, 2477 (1979).
24. Г. А. Смоленский, Р. В. Писарев, И. Г. Синий, *УФН* **116**, 231 (1975).
25. J. Ferré and G. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.* **47**, 513 (1984).
26. R. M. Dubrovin, S. A. Kizhaev, P. P. Syrnikov et al., *Phys. Rev. B* **98**, 060403(R) (2018).
27. R. M. Dubrovin, N. V. Siverin, P. P. Syrnikov et al., *Phys. Rev. B* **100**, 024429 (2019).
28. F. Gervais and B. Piriou, *J. Phys. C* **7**, 2374 (1974).
29. F. Gervais and H. Arend, *Z. Phys. B* **50**, 17 (1983).
30. M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
31. T. Lan, X. Tang, and B. Fultz, *Phys. Rev. B* **85**, 094305 (2012).
32. D. L. Fox, D. R. Tilley, J. F. Scott et al., *Phys. Rev. B* **21**, 2926 (1980).
33. R. P. Lowndes and D. H. Martin, *Proc. R. Soc. London, Ser. A: Math. Phys. Sci.* **316**, 351 (1970).
34. R. A. Bartels and P. A. Smith, *Phys. Rev. B* **7**, 3885 (1973).
35. M. Wintersgill, J. Fontanella, C. Andeen et al., *J. Appl. Phys.* **50**, 8259 (1979).
36. J. K. Vassiliou, *J. Appl. Phys.* **59**, 1125 (1986).
37. M. S. Seehra and R. E. Helmick, *Phys. Rev. B* **24**, 5098 (1981).
38. M. S. Seehra and R. E. Helmick, *J. Appl. Phys.* **55**, 2330 (1984).
39. M. S. Seehra, R. E. Helmick, and G. Srinivasan, *J. Phys. C* **19**, 1627 (1986).
40. K. A. Müller and H. Burkard, *Phys. Rev. B* **19**, 3593 (1979).
41. V. V. Lemanov, A. V. Sotnikov, E. P. Smirnova et al., *Sol. St. Comm.* **110**, 611 (1999).
42. T. Katsufuji and H. Takagi, *Phys. Rev. B* **64**, 054415 (2001).
43. J. H. Barrett, *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952).
44. I. Hatta and N. Sugimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1000 (1980).
45. M. I. Darby, *Br. J. Appl. Phys.* **18**, 1415 (1967).
46. R. Schleck, Y. Nahas, R. P. S. M. Lobo et al., *Phys. Rev. B* **82**, 054412 (2010).
47. M. Cottam and D. Lockwood, *Low Temp. Phys.* **45**, 78 (2019).
48. G. Lawes, A. P. Ramirez, C. M. Varma et al., *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257208 (2003).
49. T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki et al., *Phys. Rev. B* **64**, 104419 (2001).
50. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 107207 (2004).
51. С. А. Кижаев, Л. А. Макарова, *ФТТ* **53**, 1754 (2011).
52. T. Moriya, *J. Phys. Chem. Sol.* **11**, 73 (1959).
53. K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
54. V. M. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **14**, 477 (1926).
55. D. Babel, in *Structural Chemistry of Octahedral Fluorocomplexes of the Transition Elements*, ed. by C. K. Jørgensen, J. B. Neilands, R. S. Nyholm, D. Reinen, and R. J. P. Williams, *Structure and Bonding*, Vol. 3, Springer, Berlin, Heidelberg (1967), p. 1.
56. J. Kapusta, P. Daniel, and A. Ratuszna, *Phys. Rev. B* **59**, 14235 (1999).
57. M. Hidaka, S. Maeda, and J. S. Storey, *Phase Transitions* **5**, 219 (1985).
58. L. R. Testardi, H. J. Levinstein, and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 503 (1967).
59. J. F. Scott and R. Blinc, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 113202 (2011).
60. E. H. Smith, N. A. Benedek, and C. J. Fennie, *Inorg. Chem.* **54**, 8536 (2015).
61. P. Berastegui, S. Hull, and S. G. Eriksson, *J. Phys.: Cond. Matt.* **13**, 5077 (2001).

62. G. Roma, A. Marrognier, and J. Even, arXiv: cond-mat/2001.08908.
63. A. C. Garcia-Castro, N. A. Spaldin, A. H. Romero et al., Phys. Rev. B **89**, 104107 (2014).
64. A. C. Garcia-Castro, A. H. Romero, and E. Bousquet, Phys. Rev. B **90**, 064113 (2014).
65. C. Ridou, M. Rousseau, and F. Gervais, J. Phys. C **19**, 5757 (1986).
66. H. Yusa, Y. Shirako, M. Akaogi et al., Inorg. Chem. **51**, 6559 (2012).
67. S. Ogawa, J. Phys. Soc. Jpn. **15**, 2361 (1960).
68. A. M. Glazer, Acta Crystall. B **28**, 3384 (1972).
69. A. Ratuszna, K. Majewska, and T. Lis, Acta Crystall. C **45**, 548 (1989).
70. Z. Friedman, M. Melamud, J. Makovsky et al., Phys. Rev. B **2**, 179 (1970).
71. A. Epstein, J. Makovsky, M. Melamud et al., Phys. Rev. **174**, 560 (1968).
72. E. Bousquet and A. Cano, J.Phys.: Condens. Matter **28**, 123001 (2016).
73. Y. Shirako, Y. G. Shi, A. Aimi et al., J. Solid State Chem. **191**, 167 (2012).
74. H. A. Brown-Acquaye and A. P. Lane, J. Inorg. Nucl. Chem. **43**, 3143 (1981).
75. A. A. Karamyan, Phys. Stat. Soli. (a) **16**, 419 (1973).
76. R. M. Dubrovin, L. N. Alyabyeva, N. V. Siverin et al., Phys. Rev. B **101**, 180403(R) (2020).
77. M. Kestigian, F. D. Leipziger, W. J. Croft et al., Inorg. Chem. **8**, 1462 (1966).
78. F. F. Y. Wang, D. E. Cox, and M. Kestigian, Phys. Rev. B **3**, 3946 (1971).
79. Y. Someya, A. Ito, and S. Morimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1883 (1981).
80. Y. Someya and A. Ito, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 1891 (1981).
81. A. Okazaki and Y. Suemune, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 176 (1961).
82. V. W. Rüdorff, J. Känder, and D. Babel, Z. Anorg. Allgem. Chem. **317**, 261 (1962).
83. J. E. Weidenborner and A. L. Bednowitz, Acta Cryst. B **26**, 1464 (1970).
84. Г. А. Смоленский, В. М. Юдин, П. П. Сырников и др., Письма в ЖЭТФ **3**, 416 (1966).
85. M. W. Shafer, T. R. McGuire, B. E. Argyle et al., Appl. Phys. Lett. **10**, 202 (1967).
86. J. Als-Nielsen, R. J. Birgeneau, and H. J. Guggenheim Phys. Rev. B **6**, 2030 (1972).
87. A. Zalkin, K. Lee, and D. H. Templeton, J. Chem. Phys. **37**, 697 (1962).
88. Y. Yamaguchi and T. Sakuraba, J. Phys. Soc. Jpn. **38**, 1011 (1975).
89. D. Babel and E. Herdtweck, Z. anorg. allg. Chem. **487**, 75 (1982).
90. D. J. Breed, K. Gilijamse, and A. R. Miedema, Physica **45**, 205 (1969).
91. R. J. Birgeneau, F. DeRosa, and H. J. Guggenheim, Sol. St. Comm. **8**, 13 (1970).
92. F. L. Bernal, K. V. Yussenko, J. Sottmann et al., Inorg. Chem. **53**, 12205 (2014).
93. F. L. M. Bernal, J. Sottmann, D. S. Wragg et al., arXiv:cond-mat/2001.04144.