

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И ИНДУЦИРОВАННЫЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКИМ ДАВЛЕНИЕМ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ScF_3

К. С. Александров^a, В. Н. Воронов^a, А. Н. Втюрин^b, С. В. Горяйнов^b,
Н. Г. Замкова^a, В. И. Зиненко^{a*}, А. С. Крылов^a

^a Институт физики им. Л. В. Киренского
Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии
Сибирского отделения Российской академии наук
, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 13 ноября 2001 г.

Методами поляризационной микроскопии и комбинационного рассеяния света обнаружены новые фазовые переходы под действием гидростатического давления в кубическом при нормальных условиях кристалле ScF_3 . Предполагаемые пространственные группы фаз высокого давления $R\bar{3}c$, $Z = 2$ и D_{2h}^{16} , $Z = 4$. Проведен неэмпирический расчет динамики решетки кристалла. Показано, что при нормальном давлении кубическая фаза является устойчивой вплоть до $T = 0$ К, а при приложении гидростатического давления в спектре колебаний появляется фонная ветвь (между точками R и M зоны Бриллюэна) с отрицательными значениями квадратов частот. Конденсация мягкой моды R_5 в граничной точке зоны Бриллюэна приводит к ромбоэдрическому искажению кубической структуры с удвоением объема элементарной ячейки. Вычисленные частоты предельных колебаний решетки ScF_3 в искаженной ромбоэдрической фазе вещественны; число и положение частот, активных в комбинационном рассеянии, согласуются с экспериментальными.

PACS: 61.50.Ks, 63.70.+h, 64.70 Kb, 78.30.-j

1. ВВЕДЕНИЕ

Фториды трехвалентных металлов MeF_3 с идеальной либо искаженной структурой $\alpha\text{-ReO}_3$ принадлежат к семейству перовскитоподобных соединений с общей формулой ABX_3 , в которых место одного из катионов вакантно (рис. 1). Подобно всем перовскитам, эти вещества испытывают последовательные фазовые превращения при внешних воздействиях. Наличие объемных полостей в структуре дает возможность достаточно гибкого изменения физических свойств этих кристаллов путем создания структурного беспорядка либо внесения примесей, что делает их интересными объектами для исследования механизмов фазовых переходов (см., напри-

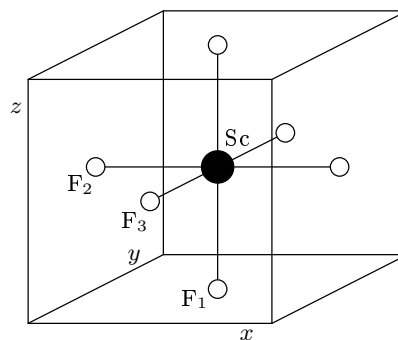


Рис. 1. Структура кубической фазы ScF_3

мер, [1]), а также открывает возможности их практических приложений [2, 3].

Среди других соединений с химической форму-

*E-mail: zvi@iph.krasn.ru

лой MeF_3 фторид скандия является, видимо, наименее изученным. Сведения о нем отсутствуют в наиболее полных обзорах, посвященных описанию структурных фазовых переходов в перовскитах [4, 5]. В базе структурных данных [6] приведены сведения о трех различных структурах ScF_3 при нормальных условиях: кубической, ромбоэдрической и ромбической — однако специальные исследования устойчивости этих фаз [7] показали, что ромбическая фаза при нормальных условиях является метастабильной; в то же время кубическая фаза вообще не была обнаружена.

Как отмечалось в [5, 8, 9], фазовая диаграмма этих кристаллов весьма чувствительна к структурным дефектам и примесям, что приводит к дополнительным трудностям при их исследовании. Кроме того, по крайней мере, некоторые из фазовых переходов в кристаллах этого семейства являются сегнетоэластическими [1, 4], и наличие ростовых напряжений в образцах, синтезированных при высоких температурах, также может существенно влиять на их поведение при изменении внешних условий.

Ранее авторами этой работы были проведены исследования спектра колебаний решетки кубической модификации ScF_3 при низких температурах вплоть до 4 К [10], однако фазовые переходы не были выявлены. Цель данной работы — исследование фазовых переходов в кристалле ScF_3 под давлением методом спектроскопии комбинационного рассеяния в сочетании с поляризационной микроскопией на образцах, синтезированных в условиях, обеспечивающих минимальные напряжения при их росте, и установление природы возникающей нестабильности решетки с использованием неэмпирических расчетов спектра частот колебаний решетки в рамках микроскопической модели ионного кристалла.

2. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ

Нам не удалось обнаружить в литературе методик выращивания монокристаллов ScF_3 , однако описан синтез и рост родственных монокристаллов фторидов железа и алюминия [11–13] из раствора в расплаве. Отметим, что эта методика позволяет существенно снизить температуру синтеза и тем самым уменьшить вероятность образования напряжений при росте. В качестве растворителя использовался фтористый литий. Были сделаны попытки использования других соединений, однако они привели

ли к образованию слишком мелких монокристаллов (менее 1 мм^3).

Раствор-расплав, содержащий 40 мол.% ScF_3 , в бескислородной атмосфере герметически запаивался в платиновой ампуле с толщиной стенок 0.2 мм. В течение 14 суток ампула опускалась в вертикальной трубчатой печи с аксиальным температурным градиентом 10–20 К/см из области 1400 К со скоростью 20 мм/сутки.

После охлаждения и вскрытия ампулы в ней был обнаружен образец цилиндрической формы. Нижняя прозрачная часть образца диаметром 10 мм и высотой до 7 мм не содержала видимых в микроскоп дефектов или включений. Выполненный рентгеноструктурный анализ показал соответствие полученного кристалла структуре кубической фазы ScF_3 с параметром элементарной ячейки $a_0 = 4.01 \text{ \AA}$ (сравнение выполнялось по данным [6]). Наблюдения в поляризационный микроскоп показали оптическую изотропность кристалла, что также согласуется с кубической симметрией.

3. ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Колебательное представление пространственной группы $Pm\bar{3}m$ кубической фазы для центра зоны Бриллюэна имеет вид

$$\Gamma_0 = F_{2u} + 3F_{1u}, \quad (1)$$

при этом все колебания неактивны в спектре комбинационного рассеяния.

Аналогичное разложение для ромбоэдрической структуры имеет вид

$$\Gamma_1 = A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + 2A_{1u} + 3A_{2u} + 5E_u \quad (2)$$

и для орторомбической:

$$\Gamma_2 = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} + 5A_u + 7B_{1u} + 5B_{2u} + 7B_{3u}. \quad (3)$$

В (2) и (3) выделены моды, активные в спектре комбинационного рассеяния.

Как видно из сравнения выражений (1)–(3), правила отбора для этих структур существенно различаются, и они должны легко диагностироваться по виду спектров комбинационного рассеяния.

Образцы ScF_3 в условиях высокого (до 9 ГПа) гидростатического давления при комнатной температуре исследовались на установке с алмазными наковальнями, аналогичной [14, 15], диаметр камеры с

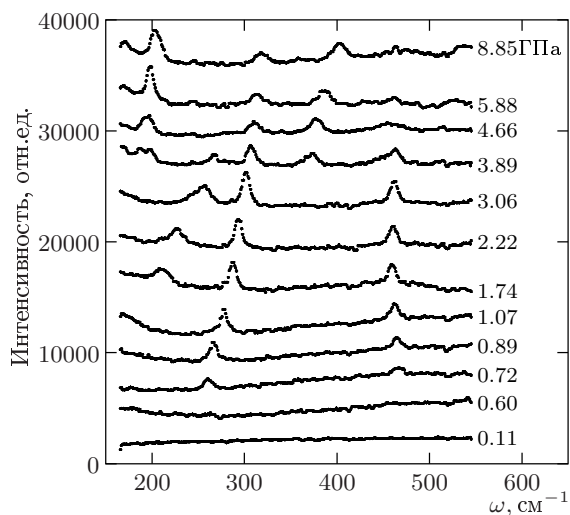


Рис. 2. Изменения спектра комбинационного рассеяния ScF_3 при повышении давления

образцом 0.25 мм, высота 0.1 мм. Давление с точностью 0.05 ГПа определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина [15, 16], микрокристалл которого помещался рядом с образцом. В качестве передающей давление среды использовались смеси этилового и метилового спиртов либо глицерин. Спектры комбинационного рассеяния возбуждались излучением Ar^+ -лазера (514.5 нм, 0.5 Вт) и регистрировались многоканальным спектрометром OMARS 89 (Dilor). В связи с малыми размерами образцов и сильным диффузным рассеянием регистрировалась высокочастотная (150–600 см^{-1}) часть спектра. Одновременно с помощью поляризационного микроскопа наблюдалась доменная структура и эффекты двулучепреломления в образце.

При нормальном давлении спектр комбинационного рассеяния в кристалле отсутствует, он оптически изотропен и хорошо затемняется в скрещенных поляризаторах (небольшое просветление поля возникает из-за возникновения анизотропных механических напряжений в алмазных наковальнях). При давлении 0.7 ГПа в спектре возникают две спектральные линии (260 см^{-1} и 465 см^{-1} , см. рис. 2); одновременно происходит просветление помещенного между скрещенными поляризаторами образца (рис. 3), что свидетельствует о возникновении оптической анизотропии. В некоторых образцах наблюдается разбиение на крупные (порядка 0.02–0.05 мм) домены нерегулярной формы. При дальнейшем повышении давления интенсивность этих линий монотонно возрастает, растет также частота линии

260 см^{-1} , достигая 300 см^{-1} при давлении 3.8 ГПа. В области низких частот появляется еще одна линия, монотонно смещающаяся от величины 180 см^{-1} при 1.4 ГПа до значения 260 см^{-1} при 3.8 ГПа. Одновременно наблюдается усиление эффекта двулучепреломления и изменение цветов интерференционной окраски образца, вызванное изменением формы оптической индикатрисы.

Происходящие до значений 3.8 ГПа изменения обратимы и воспроизводятся на различных образцах, взятых из одной кристаллизации, а также с различными передающими давление жидкостями (рис. 4). В пределах указанной точности измерений какие-либо гистерезисные явления не наблюдаются. От образца к образцу, а также в зависимости от скорости изменения давления меняется вид доменной структуры, который в значительной степени определяется дефектами на границах образца; на хорошо ограненных микрокристаллах при медленном повышении давления удается получить монодоменное состояние.

При дальнейшем повышении давления (при 3.8 ГПа) происходит еще один переход. В кристалле формируется видимая под микроскопом сложная система большого числа мелких (менее 0.01 мм) доменов, на границах которых наблюдается сильное рассеяние света (рис. 5). Одновременно резко изменяется характер спектра комбинационного рассеяния — часть линий исчезает, возникает значительное число отдельных новых линий и полос, состоящих, очевидно, из нескольких близко расположенных контуров (рис. 3, 4). Отметим, что давление 3.8 ГПа, соответствующее точке перехода, хорошо согласуется с давлением перехода из ромбоэдрической в орторомбическую фазу исследуемого кристалла, наблюдавшегося авторами [8, 9]. При дальнейшем повышении давления высокочастотная (меньше 200 см^{-1}) часть спектра изменяется мало, тогда как ниже величины 200 см^{-1} наблюдаются сдвиг одного из колебаний в область более высоких частот, пересечение его с другим и, возможно, появление еще одной линии вблизи частоты 160 см^{-1} при давлениях выше 7 ГПа. Возникшая при переходе система доменных границ слегка модифицируется с увеличением давления; общее число доменов несколько уменьшается, однако полностью она не исчезает. Кристалл остается оптически анизотропным, хотя сильное рассеяние на доменных стенках затрудняет наблюдение связанных с этим эффектов.

Понижение давления для образца, находящегося в этой фазе, не приводит к обратному переходу

Рис. 3. Микрофотографии образца до (слева, 0.07 ГПа) и после (справа, 0.72 ГПа) первого фазового перехода. Поляризаторы микроскопа скрещены. Диаметр камеры 0.25 мм

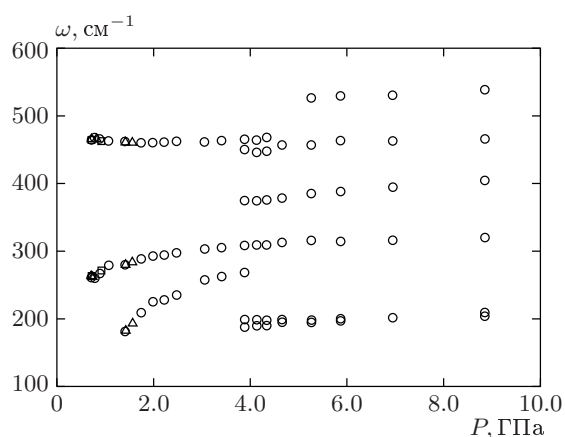


Рис. 4. Зависимости частот экспериментально обнаруженных линий от давления. Кружки — значения, полученные при повышении давления; квадраты и треугольники — значения, полученные на различных образцах при понижении давления для образца во второй фазе

ду (рис. 6). Система доменных границ и общий характер спектра сохраняются, хотя в низкочастотной части спектра наблюдается смягчение по крайней мере одного колебания, что может быть связано с возникновением неустойчивости решетки. При медленном, в течение нескольких часов, уменьшении давления от значения 1 ГПа вплоть до нормального давления удается сохранить образец — нижний спектр на рис. 6 измерен на образце, извлеченном из камеры, на воздухе. При более быстром сбросе давления ниже величины 1 ГПа происходит разрушение

кристалла (рис. 5в), что свидетельствует о наличии в образце сильных механических напряжений.

4. ДИНАМИКА РЕШЕТКИ

Для расчета спектра колебаний решетки кристалла ScF_3 использовалась неэмпирическая модель ионного кристалла, обобщающая приближение Гордона–Кима путем учета влияния кристаллической решетки на деформируемость и поляризуемость ионов [17]. Выражение для динамической матрицы записано в работе [18]. В рамках этой модели ранее была вычислена динамика решетки изоморфных ScF_3 кристаллов AlF_3 , GaF_3 и InF_3 в кубической фазе и было показано, что в спектре колебаний этих кристаллов отсутствуют мнимые частоты, что свидетельствует об устойчивости кубической фазы [8].

Равновесное значение параметра решетки кристалла ScF_3 определялось по минимуму полной энергии кристалла как функции объема. Это значение вместе с экспериментальным приведено в табл. 1, где также показаны вычисленные значения поляризуемостей ионов скандия и фтора, высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и динамических зарядов Борна. Видно, что вычисленный параметр элементарной ячейки на 5% меньше экспериментального. Экспериментальное значение ϵ_∞ для этого кристалла нам, к сожалению, неизвестно, однако полученное значение типично для фторсодержащих перовскитов. Тензор эффективного заряда иона скандия изотропен в соответствии с симметрией позиции этого иона в кубической фазе, и его

Таблица 1. Результаты расчета основных физических параметров кубической фазы ScF₃

$a_0, \text{Å}$, эксп.	$a_0, \text{Å}$, расч.	Z_{Sc}^*	$Z_{\parallel\text{F}}^*$	$Z_{\perp\text{F}}^*$	$\alpha_{\text{Sc}},$ Å^3	$\alpha_{\text{F}},$ Å^3	ε_∞	$C_{11},$ ГПа	$C_{12},$ ГПа	$C_{44},$ ГПа	$B,$ ГПа
4.01	3.82	3.36	-0.71	-1.95	0.27	0.72	1.75	172.7	18.9	18.6	70.2

Рис. 5. Микрофотографии образца до (слева, 3.06 ГПа) и после (в центре, 3.89 ГПа) второго фазового перехода, а также после его разрушения при быстром снижении давления (0.1 ГПа)

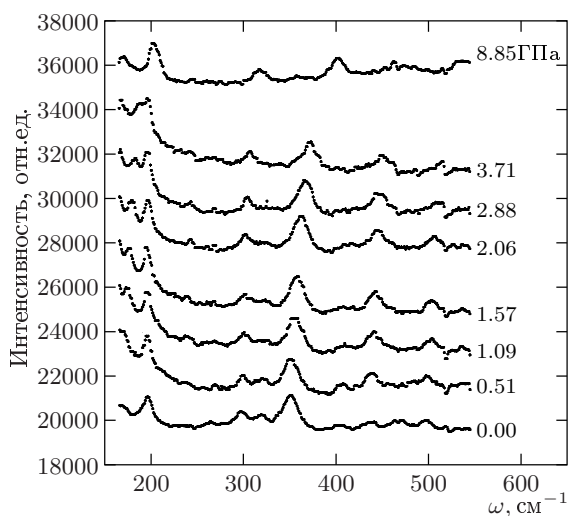


Рис. 6. Изменения спектра комбинационного рассеяния ScF₃ при понижении давления

значение близко к номинальному значению заряда иона (+3). Для иона фтора имеются две различные компоненты тензора, относящиеся соответственно к смещению иона фтора F параллельно ($Z_{\parallel\text{F}}^*$) и перпендикулярно ($Z_{\perp\text{F}}^*$) связи Sc-F.

Вычисленный спектр колебаний решетки ScF₃ в кубической фазе при объеме элементарной ячейки 52.1 Å³ (что соответствует приложенному давлению $P \approx 6$ ГПа) показан на рис. 7. В спектре колебаний нет мнимых частот (что объясняет стабильность структуры вплоть до температур 4 К), однако имеется слабо дисперсионная ветвь (между точками R и M в зоне Бриллюэна) с аномально низким значением частоты. В этой ветви колебаний трехкратно вырожденной моде R_5 в точке R и невырожденным модам в направлении $R \rightarrow M$ (включая точку M) соответствуют колебания, в которых смещаются ионы фтора [19]. Именно с конденсацией мод этой ветви колебаний связаны структурные фазовые переходы в большинстве галогенидов со структурой перовскита [4], в том числе и в кристаллах MeF₃ (Me = Al, Ga, In . . .) [1, 2].

Был проведен также расчет спектра колебаний решетки кубической фазы ScF₃ при неравновесных уменьшающихся значениях параметра элементарной ячейки, что соответствует приложению гидростатического давления к кристаллу. Величина давления оценивалась по численному дифференцированию полной энергии кристалла по объему, а также по вычисленному модулю всестороннего сжатия

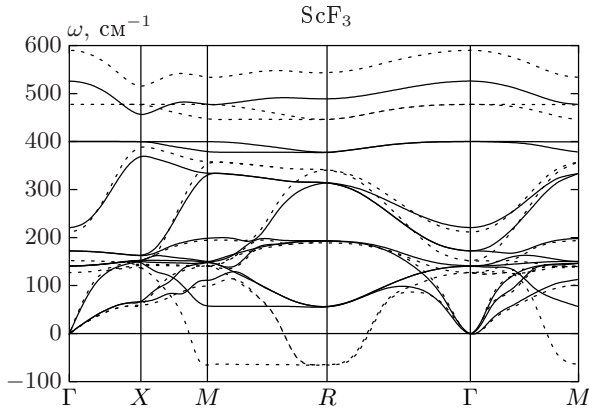


Рис. 7. Результаты расчета спектра фононов кубической фазы ScF₃. Сплошные линии — параметр ячейки $a = 7.22$ ат.ед. (нормальное давление), пунктир — $a = 7.06$ ат.ед.

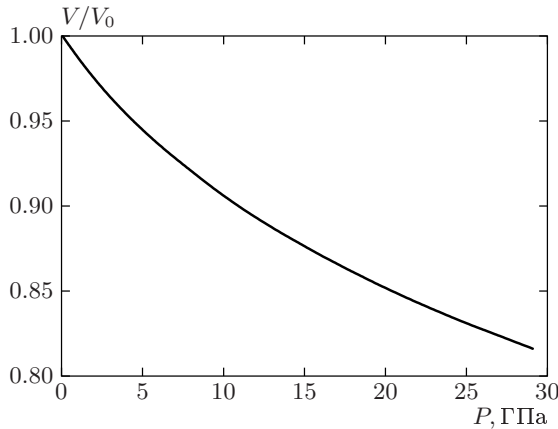


Рис. 8. Расчетное уравнение состояния ScF₃

$B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ через упругие постоянные, значения которых были получены по дисперсионной зависимости акустических ветвей колебаний при $\mathbf{q} \rightarrow 0$ (приведены в табл. 1). График уравнения состояния ScF₃ показан на рис. 8.

Наиболее существенные изменения спектра колебаний решетки при приложении к кристаллу гидростатического давления, как видно на рис. 7, происходят в областях высоких и низких частот оптических мод колебаний. Высокочастотные моды колебаний при уменьшении объема «ужестчаются» и, наоборот, ветвь колебаний решетки (между точками R и M) зоны Бриллюэна с аномально низкими значениями частот при нормальных условиях при приложении давления «смягчается», и кубическая структура кристалла становится неустойчивой.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показывают проведенные расчеты, в соответствии с имеющимися экспериментальными данными [10] кубическая фаза кристалла ScF₃ при нормальном давлении остается стабильной вплоть до $T = 0$ К. В то же время, как свидетельствуют результаты проведенного эксперимента и расчет динамики решетки, приложение гидростатического давления приводит к неустойчивости кубической фазы. Вычисления частот колебаний решетки при воздействии гидростатического давления показывают, что наиболее мягкой модой является трехкратно вырожденная мода R_5 , принадлежащая граничной точке $R = \pi/a (1,1,1)$ зоны Бриллюэна кубической фазы, и поэтому естественно предположить, что наблюдаемый при давлении равном примерно 0.7 ГПа фазовый переход связан с конденсацией именно этой моды.

На рис. 9 сплошной линией показана зависимость квадрата частоты моды $\omega^2(R_5)$ от объема. При уменьшении объема элементарной ячейки (увеличении давления) $\omega^2(R_5)$ линейно уменьшается и при $P \approx 2.5$ ГПа $\omega^2(R_5) = 0$ (см. рис. 9). Более низкое значение давления перехода, полученное в эксперименте, может быть связано с неидеальностью используемых образцов; согласно [8] структурные дефекты приводят к нестабильности кубической фазы.

Смещения ионов фтора в трехкратно вырожденной моде R_5 соответствует «повороту» октаэдра ScF₆ [19] вокруг пространственной диагонали кубической элементарной ячейки. В колебательное представление кристалла неприводимое представление R_5 входит один раз, и поэтому выражение для $\omega^2(R_5)$ через элементы динамической матрицы можно получить в аналитическом виде. При этом удается выделить вклад в частоту от кулоновского взаимодействия ионов ω_C^2 и, таким образом, оставшееся слагаемое ω_S^2 включает в себя короткодействующие и дальнедействующие диполь-дипольные вклады:

$$\omega^2(R_5) = \omega_C^2 + \omega_S^2. \tag{4}$$

Каждое из этих слагаемых можно, в свою очередь, разбить на две части, соответствующие различным элементам динамической матрицы кристалла:

$$\omega_C^2 = b_C - f_C, \quad \omega_S^2 = b_S - f_S, \tag{5}$$

$$b = D_{F_1-F_1}^{xx} \left(\mathbf{q} = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1) \right), \tag{6}$$

$$f = D_{F_1-F_2}^{yz} \left(\mathbf{q} = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1) \right), \tag{7}$$

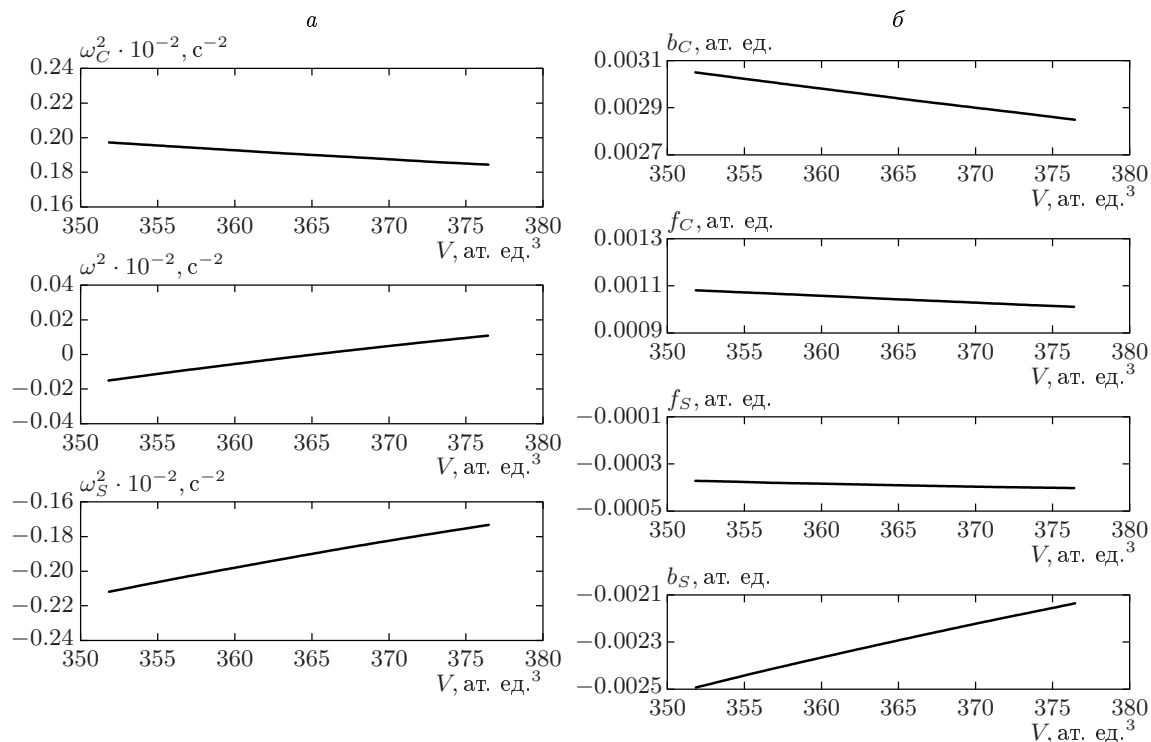


Рис. 9. Расчетная зависимость квадрата частоты мягкой моды R_5 (а) и определяющих ее элементов динамической матрицы (б) от объема элементарной ячейки

где b соответствует продольным, а f — поперечным силовым константам взаимодействия ионов фтора. Зависимость величин, входящих в выражения (4) и (5), от объема также показана на рис. 9. Видно, что кулоновский и короткодействующий вклады в $\omega^2(R_5)$ имеют разные знаки и при нормальном давлении положительный кулоновский вклад по абсолютной величине превышает отрицательный короткодействующий, обеспечивая таким образом устойчивость кубической фазы. По мере уменьшения объема ячейки оба вклада увеличиваются по абсолютной величине, но короткодействующая часть по абсолютной величине растет быстрее кулоновской, что и приводит к неустойчивости кубической фазы. На рис. 9б, где показана зависимость от объема кулоновского и короткодействующего вкладов в элементы динамической матрицы, видно, что увеличение отрицательного короткодействующего вклада в $\omega^2(R_5)$ связано, в основном, с более сильной зависимостью от объема короткодействующего и диполь-дипольного вкладов в диагональный элемент динамической матрицы $D_{F_1-F_1}^{xx}(\mathbf{q} = \pi/a(1, 1, 1))$. Отметим, что величина b_S и ее зависимость от давления определяются, главным образом, вкладом от

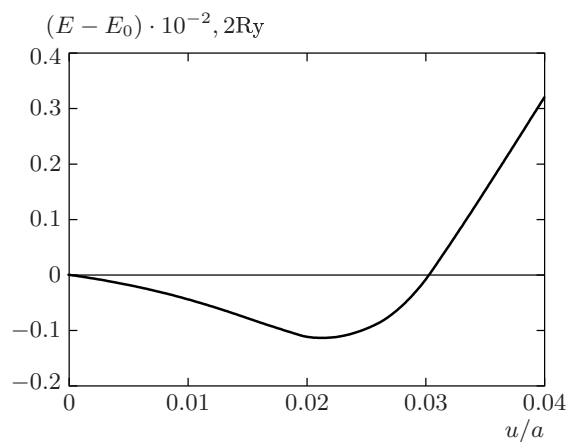


Рис. 10. Зависимость полной энергии кристалла с удвоенной элементарной ячейкой от величины смещений ионов фтора из положений равновесия кубической фазы: $E_0 = -2148.9854, 2Ry$ — полная энергия неискаженной фазы

дальнодействующих диполь-дипольных взаимодействий.

Искажения структуры, связанные с конденсацией трехкратно вырожденной моды R_5 , приводят к

Таблица 2. Соотношения совместности и значения частот колебаний кубической и ромбоэдрической фаз. (В скобках приведены экспериментально измеренные значения частот)

Кубическая фаза		Ромбоэдрическая фаза	
Частота, см ⁻¹	Симметрия колебания	Симметрия колебания	Частота, см ⁻¹
590	$F_{1u}-LO$	A_{2u}	557
477	$F_{1u}-TO$	E_u	442
154	$F_{1u}-LO$	A_{2u}	210
211	$F_{1u}-TO$	E_u	164
126	F_{2u}	A_{1u}	148
		E_u	132
542	R_1	A_{2g}	513
341	R_{10}	A_{1u}	327
		E_u	330
445	R_3	E_g	412 (465)
188	R_4	A_{2g}	190
		E_g	198 (260)
65 <i>i</i>	R_5	A_{1g}	79 (180)
		E_g	34

ромбоэдрическому искажению структуры кристалла и стабилизируют решетку. На рис. 10 приведена зависимость полной энергии кристалла с удвоенной элементарной ячейкой при приложении давления $P = 6$ ГПа от величины смещений ионов фтора из положений равновесия кубической фазы:

$$\tilde{u}_{F_1}^x = -\tilde{u}_{F_1}^y = \tilde{u}_{F_2}^y = -\tilde{u}_{F_2}^z = -\tilde{u}_{F_3}^x = \tilde{u}_{F_3}^z = u, \quad (8)$$

$$\tilde{u}_{F_i}^\alpha = \frac{u_{F_i}^\alpha}{2a} \exp(i\mathbf{qRr}), \quad (9)$$

где a — параметр ячейки кубической фазы, $\mathbf{r} = m_1\mathbf{a}_1 + m_2\mathbf{a}_2 + m_3\mathbf{a}_3$ — вектор трансляции, $\mathbf{qR} = \pi/a(1, 1, 1)$. Видно, что минимуму полной энергии соответствует смещение ионов фтора $u \approx 0.025a$ (0.7 \AA).

В табл. 2 приведены значения рассчитанных предельных частот колебаний в ромбоэдрической фазе, координаты атомов в которой соответствуют полученным величинам смещений ионов фтора. Там же для сравнения приведены значения частот в точках $\Gamma(\mathbf{q} = (0, 0, 0))$ и $R(\mathbf{q} = \pi/a(1, 1, 1))$ неискаженной кубической фазы и показаны соотношения совместности.

После перехода в спектре должны активироваться четыре линии (см. (2)); две из них (A_{1g} и E_g) соответствуют восстанавливающейся мягкой моде, расщепленной после перехода, поэтому они имеют низкие частоты, которые должны существенно зависеть от давления. Три экспериментально обнаруженные выше $P = 0.7$ ГПа линии (их частоты приведены в табл. 2 в скобках) хорошо согласуются с этим описанием; самая низкочастотная из этих линий заметно смещается с давлением вверх, а появляющееся низкочастотное крыло, видимо, относится ко второй восстанавливающейся моде, лежащей ниже частоты 150 см^{-1} . Наблюдается удовлетворительное согласие рассчитанных и экспериментально полученных частот. Отметим, что положение линий также хорошо коррелирует с частотами спектров комбинационного рассеяния ромбоэдрических фаз фторидов ряда других трехвалентных металлов [20]. В целом это позволяет заключить, что первая фаза высокого давления является ромбоэдрической с пространственной группой $R3c$, $Z = 2$.

Вторая точка перехода, при давлении 3.8 ГПа, хорошо совпадает с наблюдавшимся ранее [9] переходом из ромбоэдрической в ромбическую (D_{2h}^{16} ,

$Z = 4$) фазу. С этим согласуется и резкое увеличение числа линий в спектре комбинационного рассеяния (3). В [9] отмечалось наличие сильного диффузного рентгеновского рассеяния выше этой точки перехода, которое постепенно уменьшается при повышении давления. Это хорошо коррелирует с возникновением развитой системы доменных стенок, наблюдаемых в микроскоп, и ростом размеров доменов при повышении давления. Согласуется с результатами [9] и характер этого перехода (преимущественно первого рода), а также наличие очень большого гистерезиса при понижении давления.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе выполнены экспериментальные исследования и численные расчеты динамики решетки в кристалле ScF_3 под действием гидростатического давления.

Впервые наблюдаемый экспериментально структурный фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую фазу при давлении 0.7 ГПа согласуется с результатами неэмпирического расчета спектра колебаний решетки: в вычисленном спектре кристалла при нормальном давлении отсутствуют мнимые частоты, что свидетельствует об устойчивости структуры; однако в спектре колебаний существует ветвь (между точками R и M зоны Бриллюэна) с аномально низкими частотами. С уменьшением объема элементарной ячейки, что соответствует увеличению давления, частоты, соответствующие этой ветви, понижаются, и при достаточно высоком давлении решетка становится неустойчивой. Причиной этого понижения частот и, соответственно, возникновения неустойчивости решетки является нарушение баланса кулоновских взаимодействий, с одной стороны, и суммы короткодействующих и диполь-дипольных — с другой.

Вычисленный спектр образующейся в результате перехода искаженной ромбоэдрической фазы хорошо согласуется с экспериментальным. В экспериментальном спектре комбинационного рассеяния наблюдается восстановление одной мягкой моды; частота второй ожидаемой мягкой моды, видимо, находится ниже исследованного частотного диапазона и наблюдается только ее крыло.

Давление и общий характер второго исследованного фазового перехода из ромбоэдрической в ромбическую фазу совпадают с наблюдавшимися ранее [9]; впервые получен спектр комбинационного

рассеяния этой фазы высокого давления. Переход является преимущественно переходом первого рода и сопровождается сильными гистерезисными эффектами; образование сложной системы доменных стенок, видимо, является причиной сильного диффузного рентгеновского рассеяния (о котором сообщалось в [9]) в этой фазе. Механизм перехода во вторую фазу высокого давления, ее структура и динамика решетки требуют дополнительных исследований.

Авторы благодарны А. П. Шебанину за содействие в проведении экспериментальных измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 00-02-17792 и 00-15-96790), а также частично INTAS 97-10177.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ph. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, J. L. Fourquet, M. Leblanc, and R. Burriel, *J. Phys. Condens. Matter* **2**, 5663 (1990).
2. K. Rotereau, Ph. Daniel, and J. Y. Gesland, *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 969 (1998).
3. K. Rotereau, Ph. Daniel, A. Desert, and J. Y. Gesland, *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 1431 (1998).
4. К. С. Александров, А. Т. Анистратов, Б. В. Безносиков, Н. В. Федосеева, *Фазовые переходы в кристаллах АВХ₃*, Наука, Новосибирск (1981).
5. D. Babel and A. Tressaud, in *Inorganic Solid Fluorides*, Academic Press, London (1985), p. 77.
6. Powder Diffraction Data, nos. 75-0877, 46-1243, 44-1096, 43-1145, 32-0989, 17-0836. Int. Center Diffraction Data, USA (1999).
7. М. М. Александрова, Н. А. Бенделиани, В. Д. Бланк, Т. И. Дюжева, *Неорганические материалы* **26**, 1028 (1990).
8. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, *ФТТ* **42**, 1310 (2000).
9. Н. А. Бенделиани, Э. Я. Атабаева, В. М. Аготков, *Неорганические материалы* **19**, 816 (1983).
10. K. S. Aleksandov, V. N. Voronov, A. Bulou, A. Robert, P. Daniel, and B. Hennion, *Abstracts of 6th Japan-CIS Symposium on Ferroelectricity*, Noda, Japan (1998), p. 152.
11. В. М. Wanklyn, *J. Crystal Growth* **5**, 279 (1969).

12. В. М. Wanklyn, J. Mater. Sci. **14**, 1447 (1979).
13. В. А. Тимофеева, *Рост кристаллов из растворов-расплавов*, Наука, Москва (1978).
14. Q. Wang, G. Ripault, and A. Bulou, Phase Transitions **53**, 1 (1995).
15. S. V. Goryainov and I. A. Belitsky, Phys. Chem. Minerals **22**, 443 (1995).
16. R. G. Munro, G. J. Piermarini, S. Block, and W. V. Holzapfel, J. Appl. Phys. **57**, 165 (1985).
17. О. В. Иванов, Е. Г. Максимов, ЖЭТФ **108**, 1841 (1995).
18. В. И. Зиненко, Н. Г. Замкова, С. Н. Софронова, ЖЭТФ **111**, 1742 (1998).
19. R. Cowley, Phys. Rev. **134**, 981 (1964).
20. P. Daniel, A. Bulou, M. Rossieau, J. Nouet, and M. Leblanc, Phys. Rev. B **42**, 10545 (1990).