

Структура и динамика решетки фазы высокого давления в кристалле ScF_3

© **К.С. Александров**¹, **Н.В. Воронов**¹, **А.Н. Втюрин**¹, **А.С. Крылов**¹, **М.С. Молокеев**¹,
А.С. Орешонков¹, **С.В. Горяйнов**², **А.Ю. Лихачева**², **А.И. Анчаров**³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Институт геологии и минералогии СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ Институт химии твердого тела СО РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2010 г.)

Методами дифракции синхротронного излучения и спектроскопии комбинационного рассеяния исследована фаза высокого давления в кристалле ScF_3 . Фаза, существующая в области 0.6–3.2 ГПа, является оптически анизотропной: ее структура описывается пространственной группой $R\bar{3}c$, $Z = 2$, переход связан с разворотом октаэдров ScF_6 вокруг оси третьего порядка. Определена зависимость параметров структуры и угла поворота от давления. Число линий спектра комбинационного рассеяния соответствует ожидаемому для данной структуры, выше фазового перехода наблюдается восстановление мягких мод.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта СО РАН № 3.7.

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 кристаллы испытывают последовательные фазовые превращения при изменении внешних условий (температуры, давления). Простота структуры делает их привлекательными модельными объектами для исследования механизмов фазовых переходов (см., например, [1]), а наличие объемных полостей в структуре дает возможность достаточно гибкого изменения физических свойств этих кристаллов путем создания структурного беспорядка либо внесения примесей, что открывает возможность разработки практических приложений на их основе [2,3].

Среди других соединений с химической формулой 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, полученных на порошковых образцах при нормальных условиях: кубической, ромбоэдрической и ромбической, однако в [7] было установлено, что ромбическая фаза при нормальных условиях является метастабильной; в то же время кубическая фаза вообще не была обнаружена. Выполненные на монокристалле ScF_3 исследования [8,9] показали, что устойчивой при нормальных условиях фазой является кубическая; в отличие от ряда других перовскитоподобных трифторидов [5] она

остается стабильной вплоть до гелиевых температур. В то же время при приложении гидростатического давления в монокристаллах ScF_3 наблюдался фазовый переход в ромбоэдрическую фазу [9], однако данные о ее пространственной группе и структуре, полученные в [10], противоречивы. В связи с этим в настоящей работе была поставлена задача исследования структуры фазы высокого давления ScF_3 и ее динамики решетки методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света.

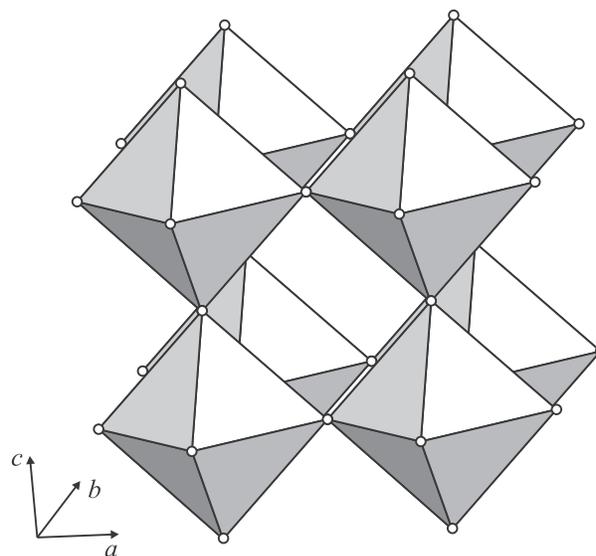


Рис. 1. Структура кубической фазы ScF_3 . Показаны только ионы фтора; ионы скандия находятся в центрах октаэдров ScF_6 .

Таблица 1. Параметры сбора данных и результаты уточнения структуры ScF₃ в фазе высокого давления

Давление <i>P</i> , GPa	Пространственная группа	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	Интервал углов 2θ, °	Число брэгговских рефлексов	Число уточняемых параметров	<i>B</i> _{wp} , %	<i>R</i> _B , %
1.38	<i>R</i> $\bar{3}c$ / <i>R</i> 3 <i>c</i>	5.3089(1)	14.0704(5)	343.43(2)	5–23	53	8/10	13.7/13.4	6.22/5.95
2.1	<i>R</i> $\bar{3}c$ / <i>R</i> 3 <i>c</i>	5.2444(3)	14.1092(9)	336.07(4)	5–20	35	8/10	11.9/12.1	13.3/13.4
2.62	<i>R</i> $\bar{3}c$ / <i>R</i> 3 <i>c</i>	5.0785(4)	14.277(1)	318.90(5)	5–23	51	8/10	17.2/16.7	9.96/9.76
3.25	<i>R</i> $\bar{3}c$ / <i>R</i> 3 <i>c</i>	5.0449(1)	14.2605(5)	314.32(2)	5–20	33	8/10	8.29/8.27	6.78/6.40

2. Структура фазы высокого давления

Рентгенограмма поликристаллического образца ScF₃ была получена при комнатной температуре на порошковом дифрактометре с двухкоординатным детектором MAR3450 с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0.36750 \text{ \AA}$) ускорителя ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, Новосибирск).

Порошковые образцы ScF₃ в условиях гидростатического давления при комнатной температуре исследовались на установке с алмазными наковальнями, описанной в [11], диаметр камеры с образцов 0.25 mm, высота 0.1 mm. Давление определялось с точностью 0.05 GPa по сдвигу полосы люминесценции рубина, микрокристалл которого помещался в камеру. В качестве передающей среды использовались смеси этилового и метилового спиртов либо глицерин.

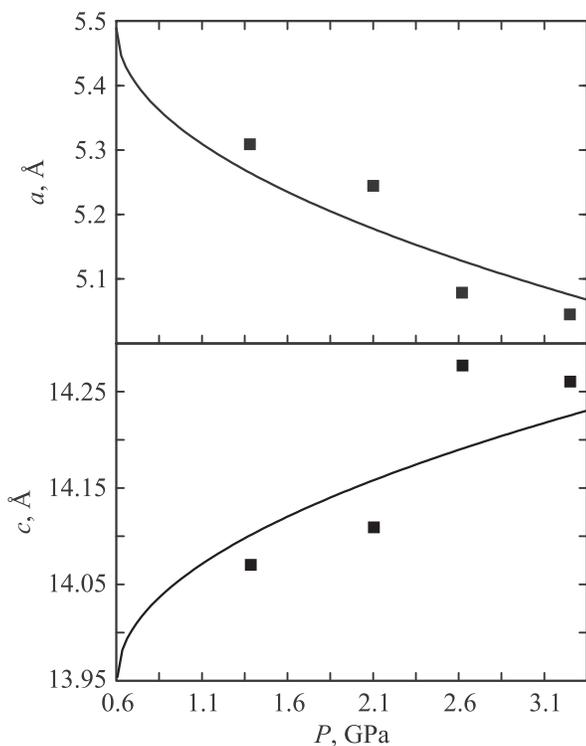


Рис. 2. Зависимости параметров ячейки ромбоэдрической фазы ScF₃ от давления. Экспериментальные данные интерполированы зависимостями вида $(P - P_0)^{1/2}$.

Поиск центра колец и интегрирование дебаеграмм производились при помощи программы Fit2D [12]; полученные дебаеграммы хорошо согласуются с приведенными в [10]. Параметры ячеек были определены при помощи программы WTREOR [13] и приведены в табл. 1; на рис. 2 показаны их зависимости от давления. Пространственные группы соединения при разных давлениях определены по погасаниям. Установлено, что при всех давлениях, используемых в эксперименте, погасания соответствуют пространственным группам *R*3*c* или *R* $\bar{3}c$. Поиск структур производился при помощи программы FOX [14]. Уточнение проводилось полнопрофильным методом Ритвельда при помощи программы WINPLOTR [15]. Основные параметры сбора данных и уточнения структуры представлены в табл. 1. Уточнение структуры было проведено в пространственных группах *R*3*c* или *R* $\bar{3}c$ с использованием одних и тех же экспериментальных данных. Было получено, что при переходе от группы *R*3*c* [10] к неполярной группе *R* $\bar{3}c$ профильные и интегральные факторы недостоверности в некоторых случаях немного увеличиваются, но одновременно уменьшается число уточняемых параметров (табл. 1) из-за смещения атома фтора из общей позиции в частную. Критерий Гамильтона [16] позволяет выполнить сравнение моделей структуры с различным числом уточняемых параметров; его использование дает вероятность 99.5% для модели с центросимметричной группой *R* $\bar{3}c$.

Для описания формы пиков была выбрана функция Пирсона VII при 6.0 FWHM для уточнения профиля и 20.0 FWHM для окончательного уточнения структуры, где FWHM — средняя ширина пика на половине высоты. Все этапы уточнения были аналогичными описанным в работе [10]. Результаты уточнения структур представлены на табл. 2.

Анализ структуры фазы высокого давления показал, что при фазовом переходе происходит поворот октаэдра ScF₆ вокруг оси третьего порядка, при этом в октаэдре все восемь длин связей Sc–F остаются одинаковыми, а центр группы ScF₆ совпадает с центром инверсии. Длины связей Sc–F при разных давлениях изменяются в интервале 1.97–2.0 Å, что существенно уже интервала 1.9–2.1 Å, полученного при уточнении структуры с использованием группы *R*3*c* в [10] и близко к длине связи Sc–F при нормальных условиях (2.01 Å).

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры B_{iso} в ScF₃ при различных давлениях

Атом	Заселенность позиции	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
$P = 1.38 \text{ GPa}$					
Sc	1.0	0	0	0	1.32(9)
F	1.0	0.60125(3)	0.60125(3)	0.25	1.03(9)
$P = 2.1 \text{ GPa}$					
Sc	1.0	0	0	0	1.80(9)
F	1.0	0.6023(6)	0.6023(6)	0.25	0.6(1)
$P = 2.62 \text{ GPa}$					
Sc	1.0	0	0	0	0.24(6)
F	1.0	0.6336(7)	0.6336(7)	0.25	0.1(1)
$P = 3.25 \text{ GPa}$					
Sc	1.0	0	0	0	1.16(5)
F	1.0	0.6309(4)	0.6309(4)	0.25	0.59(7)

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 $R\bar{3}c$ имеет вид

$$\Gamma_{R\bar{3}c} = A_{1g} + 2A_{2g} + 3E_g + 2A_{1u} + 3A_{2u} + 5E_u \quad (2)$$

и для ромбоэдрической $R3c$

$$\Gamma_{R3c} = 4A_1 + 4A_2 + 8E. \quad (3)$$

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

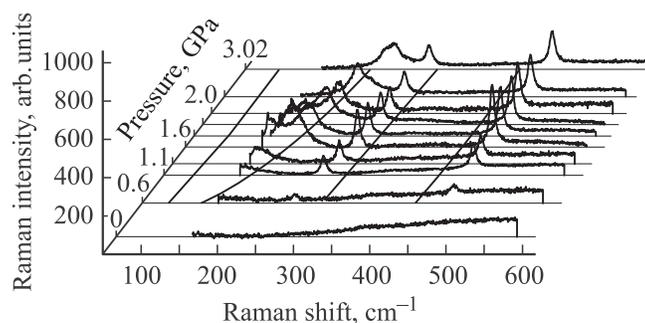


Рис. 3. Трансформация спектра комбинационного рассеяния при повышении давления. Кривые в горизонтальной плоскости — положения частот, полученные в результате модельного расчета.

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

Спектры комбинационного рассеяния от неориентированных монокристаллов возбуждались излучением лазера Ar⁺ (514.5 nm, 0.2 W) и регистрировались многоканальным спектрометром T-64000 (Horiba-Jobin-Yvon); для получения высокого гидростатического давления и его измерения использовались те же методика и аппаратура, что и при рентгеноструктурных исследованиях. В связи с малыми размерами образцов и сильным диффузным рассеянием регистрировалась высокочастотная (150–600 cm⁻¹) часть спектра. Одновременно производилось наблюдение доменной структуры и эффектов двулучепреломления в образце с помощью поляризационного микроскопа.

При нормальном давлении спектр комбинационного рассеяния в кристалле отсутствует, он оптически изотропен и хорошо затемняется в скрещенных поляризаторах (небольшое просветление поля при приложении давления возникает из-за анизотропных механических напряжений в алмазных наковальнях). При давлении 0.6 GPa в спектре возникают две слабые спектральные линии (263 и 473 cm⁻¹, рис. 3); одновременно происходит просветление помещенного между скрещенными поляризаторами образца, что свидетельствует о возникновении оптической анизотропии. В некоторых образцах наблюдается разбиение на крупные (порядка 0.02–0.05 mm) домены нерегулярной формы. При дальнейшем повышении давления интенсивность наблюдаемых линий монотонно возрастает, низкочастотная линия смещается от 263 cm⁻¹ до 303 cm⁻¹ при 3.0 GPa. В области низких частот появляется также линия 144 cm⁻¹ при 1.1 GPa, которая монотонно смещается до 243 cm⁻¹ при 3.0 GPa. Отметим, что при каждом изменении давления фокусировка возбуждающего излучения производится заново, так что корректно измерить соотношение интенсивностей линий не удается.

4. Обсуждение результатов

Ранее [10] для расчета влияния давления на структуру кристалла ScF₃ и нахождения спектра колебаний решетки использовалась неэмпирическая модель ионного кристалла, обобщающая приближение Гордона–Кима с учетом влияния кристаллической решетки на деформируемость и поляризуемость ионов. Однако расчет дал несколько заниженные значения частот по сравнению с экспериментом.

В настоящей работе для расчета межйонных взаимодействий были использованы эмпирические модели потенциалов, реализованные в программном продукте LADY [17]. С помощью этого пакета был выполнен анализ различных моделей потенциала; оказалось, что уже достаточно простая и распространенная модель

Таблица 3. Параметры потенциала межатомного взаимодействия

Связь	$\lambda, 10^{-18} \text{ J}$	$\rho, \text{ \AA}$	z_F
$P = 1.38 \text{ GPa}$			
Sc–F	1630	0.20031	–0.7
F–F	151	0.283	–0.7
$P = 2.1 \text{ GPa}$			
Sc–F	1640	0.199	–0.7
F–F	178	0.281	–0.7
$P = 2.65 \text{ GPa}$			
Sc–F	1623	0.20063	–0.7
F–F	185	0.283	–0.7
$P = 3.25 \text{ GPa}$			
Sc–F	1637	0.199	–0.7
F–F	211	0.281(4)	–0.7

Таблица 4. Частоты колебаний, активных в спектре комбинационного рассеяния ромбоэдрической фазы ScF_3 (в cm^{-1})

Давление $P, \text{ GPa}$	Симметрия колебаний			
	A_{1g}	E_g	E_g	E_g
1.38	173(170)	100	289(289)	420(460)
2.1	176(230)	97.3(160)	299(290)	425(456)
2.62	222.1(240)	113.4	300.2(300)	413(450)
3.25	222.3(260)	109.5	309.2(305)	418.1(455)

Примечание. Указаны расчетные и экспериментальные (в скобках) значения.

„жестких ионов“ является состоятельной при описании данного кристалла.

Эта модель описывает взаимодействие изолированных сферических ионов с зарядом z_i . Потенциальная функция представлена как сумма кулоновского потенциала и потенциала ближнего взаимодействия ионов

$$V^{\text{RIM}}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{z_i z_j}{r_{ij}} + U(r_{ij}). \quad (4)$$

В качестве потенциала ближнего взаимодействия использовался потенциал Бор–Майера

$$U(r_{ij}) = \lambda e^{(-r_{ij}/\rho)}, \quad (5)$$

где r_{ij} — межатомное расстояние, λ, ρ — параметры потенциала ближнего парного взаимодействия ионов. Далее для расчетов удобно от параметров λ, ρ перейти к параметрам A и B

$$A = \frac{\partial^2 U}{\partial r^2}, \quad B = \frac{1}{r} \frac{\partial U}{\partial r}, \quad (6)$$

откуда

$$\frac{A}{B} = -\frac{r}{\rho}. \quad (7)$$

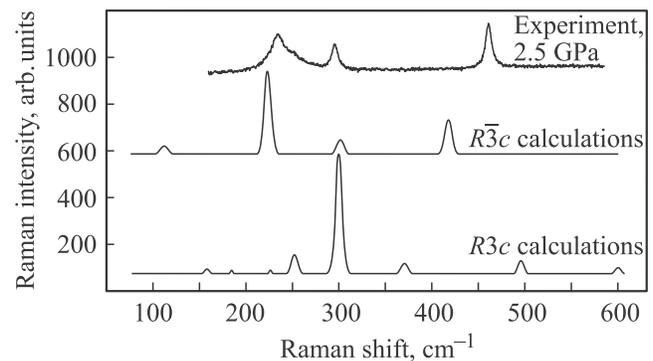
Ранее в [18] было установлено, что для изоморфных ScF_3 трифторидов MeF_3 ($Me = \text{Al, Cr, Ga, V, Fe, In}$) отношение A/B принимает значения в интервале от -9.5 до -11.5 , а заряд иона фтора z_F (в единицах заряда электрона) — в интервале от -0.644 до -0.701 . С использованием этих данных в качестве исходных экспериментальных спектров комбинационного рассеяния при 2.1 GPa и структурных параметров, экстраполированных к этому давлению, при учете условий устойчивости решетки при нормальном и высоком гидростатическом давлении были получены параметры расчетной модели. Полученные таким образом значения λ, ρ и z_F для кристалла ScF_3 представлены в табл. 3.

С использованием пакета LADY был произведен расчет спектров исследуемого кристалла при различных давлениях; полученная в результате зависимость частот линий, активных в спектре комбинационного рассеяния, показана на рис. 3, а численные значения — в табл. 4. Видно хорошее согласие рассчитанных величин с экспериментальными.

Для сравнения были проведены аналогичные расчеты для фазы высокого давления $R3c$. На рис. 4 приведено сравнение экспериментального спектра с расчетными для фаз $R\bar{3}c$ и $R3c$. Как видно из рисунка, число и положение спектральных линий в последнем случае даже качественно не согласуются с экспериментом.

Вычисленный при тех же параметрах взаимодействия спектр колебаний решетки ScF_3 в кубической фазе при нормальном давлении не содержит мнимых частот, что объясняет стабильность структуры, однако в нем имеется слабо дисперсионная низколежащая ветвь (между точками R и M зоны Бриллюэна). Этой трехкратно вырожденной моде R_5 соответствуют смещения ионов фтора, связанные с поворотами октаэдров ScF_6 вокруг осей третьего порядка кубической структуры. Уменьшение параметра кубической элементарной ячейки, соответствующее повышению давления, приводит к снижению частоты этой дисперсионной ветви.

С использованием полученных параметров потенциала был выполнен расчет плотности энергии кристалла

**Рис. 4.** Сравнение расчетных спектров комбинационного рассеяния для фаз $R3c$ и $R\bar{3}c$ с экспериментальным.

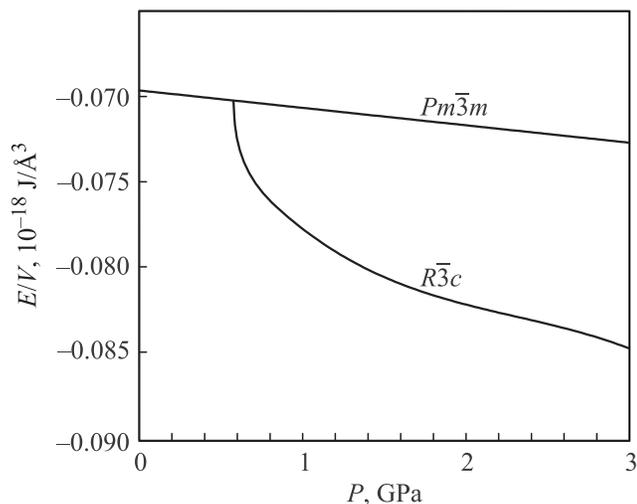


Рис. 5. Зависимости плотности энергии кубической $Pm\bar{3}m$ и ромбоэдрической $R\bar{3}c$ решеток ScF_3 от давления.

ScF_3 в зависимости от давления для кубической и ромбоэдрической $R\bar{3}c$ структур; результаты расчета показаны на рис. 5. Полученные зависимости свидетельствуют о том, что для данного соединения при давлении выше 0.6 GPa энергетически более выгодной становится ромбоэдрическая структура $R\bar{3}c$. Отметим, что при этом давлении ни частота упомянутой выше дисперсионной ветви R_5 , ни частоты низколежащих колебаний A_{1g} и E_g не обращаются в нуль (хотя и заметно понижаются при приближении к этому давлению); следовательно, эта точка соответствует фазовому переходу первого рода.

5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе произведено уточнение структуры и выполнены численные расчеты динамики решетки в кристалле ScF_3 под действием гидростатического давления.

Структура фазы, обнаруженной экспериментально при давлении выше 0.6 GPa по данным рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния, описывается пространственной группой $R\bar{3}c$. Переход под действием гидростатического давления возникает в результате нарушения баланса дальних кулоновских и ближних взаимодействий ионов и связан с поворотом октаэдров ScF_6 вокруг оси третьего порядка. Расчет в рамках эмпирической модели показывает, что обнаруженная точка соответствует фазовому переходу первого рода.

Список литературы

- [1] Ph. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J.L. Fourquet, M. Leblanc, R. Burriel. *J. Phys.: Cond. Matter* **2**, 5663 (1990).
- [2] K. Rotereau, Ph. Daniel, J.Y. Gesland. *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 969 (1998).

- [3] K. Rotereau, Ph. Daniel, A. Desert, J.Y. Gesland. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 1431 (1998).
- [4] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, Б.В. Безносиков, Н.В. Федосеева. Фазовые переходы в кристаллах ABX_3 . Наука, Новосибирск (1981).
- [5] D. Babel, 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 Diffr. Data, USA* (1999).
- [7] М.М. Александрова, Н.А. Бенделиани, В.Д. Бланк, Т.И. Дужева. *Неорган. материалы* **26**, 1028 (1990).
- [8] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ФТТ* **42**, 1310 (2000).
- [9] К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.Н. Втюрин, С.В. Горяинов, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко, А.С. Крылов. *ЖЭТФ* **121**, 1139 (2003).
- [10] К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, М.С. Молокеев, М.С. Павловский, С.В. Горяинов, А.Ю. Лихачева, А.И. Анчаров. *ФТТ* **51**, 764 (2009).
- [11] S.V. Goryainov, I.A. Belitsky. *Phys. Chem. Minerals* **22**, 443 (1995).
- [12] A.P. Hammersley. FIT2D: An intyroduction and overview. ESRF Internal Report. ESRF97HA02T. Grenoble (1997).
- [13] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl. *J. Appl. Cryst.* **18**, 367 (1985).
- [14] V. Favre-Nicolin. R. Černý. *J. Appl. Cryst.* **35**, 734 (2002).
- [15] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal. *Mater. Sci. Forum* **378–381**, 118 (2001).
- [16] W.C. Hamilton. *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965).
- [17] M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications. E14-2001-159. Dubna (2001).
- [18] P. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, M. Leblanc. *Phys. Rev. B* **42**, 10 545 (1990).