

Индукцированный давлением фазовый переход в кубическом кристалле ScF_3

© К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.Н. Втюрин, А.С. Крылов, М.С. Молокеев,
М.С. Павловский, С.В. Горайнов*, А.Н. Лихачева*, А.И. Анчаров**

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

* Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

** Институт химии твердого тела Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

E-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 19 июня 2008 г.)

Методами дифракции синхротронного излучения, поляризационной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы индуцированные давлением фазовые переходы в кристалле ScF_3 . Фаза, существующая в области 0.6–3.0 ГПа, является оптически анизотропной, ее структура описывается пространственной группой $R3c$, $Z = 2$, 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. При 3.0 ГПа наблюдается переход в новую фазу, которая остается метастабильной при понижении давления. Полученные результаты интерпретируются с использованием *ab initio* метода в рамках подхода Гордона–Кима.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта СО РАН № 3.7.

PACS: 61.50.Ks, 63.70.+h, 64.70.kp, 78.30.Nv, 81.30.Dz

1. Введение

Фториды трехвалентных металлов MeF_3 с идеальной либо искаженной структурой $\alpha\text{-ReO}_3$ принадлежит 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 внешних воздействиях. 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 их физических свойств путем создания структурного беспорядка либо внесения примесей, что открывает возможности их практического применения [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 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 их исследования. 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

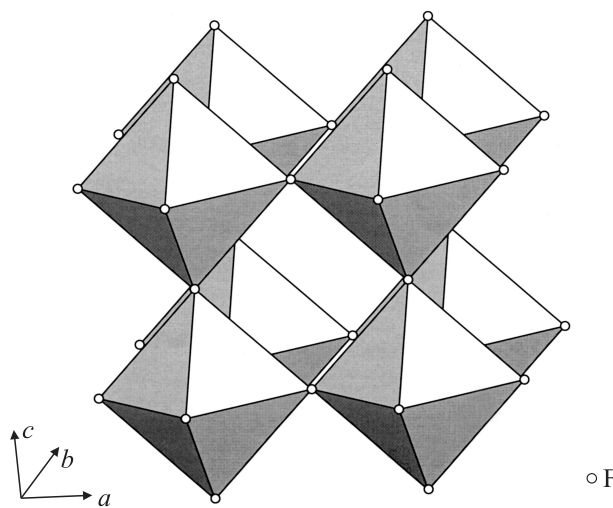


Рис. 1. Структура кубической фазы ScF_3 . Ионы скандия находятся в центрах октаэдров.

4K [10], однако они не выявили фазовых переходов. Позднее в [11] в рамках *ab initio* расчетов методом Гордона–Кима было предсказано, что кубическая фаза этого кристалла должна терять устойчивость при гидростатическом давлении, и признаки такого перехода были обнаружены методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Целью настоящей работы было исследование последовательности фазовых переходов в кристалле ScF_3 под давлением и структуры фазы высокого давления методами дифракции синхротронного излучения, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и поляризационной микроскопии, установление природы возникающей неустойчивости решетки с использованием неэмпирических расчетов в рамках микроскопической модели ионного кристалла.

2. Техника эксперимента

В качестве образцов использовались те же монокристаллы ScF_3 , что и в [11], выращенные из раствора в расплаве фтористого лития; методика выращивания подробно описана в [11]. Наблюдения с помощью поляризационного микроскопа показали, что образцы оптически изотропны (что согласуется с кубической симметрией фазы нормального давления) и не содержат видимых дефектов или включений. Выполненный рентгеноструктурный анализ показал соответствие их структуры кубической фазе ScF_3 с параметром элементарной ячейки $a_0 = 4.01 \text{ \AA}$ (сравнение осуществлялось по данным [6]).

Эксперименты в условиях высокого (до 8 GPa) гидростатического давления при комнатной температуре выполнялись на установке с алмазными наковальнями, аналогичной [12,13], диаметр камеры с образцом 0.25 mm, высота 0.1 mm. Давление с точностью 0.05 GPa определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина [13,14], микрокристалл которого помещался рядом с образцом. В качестве передающей давление среды использовались тщательно обезвоженные смеси этилового и метилового спиртов, обезвоженный глицерин либо (при малых давлениях, исключающих кристаллизацию) дважды дистиллированная вода. Все экспериментальные результаты показали отсутствие зависимости от типа используемой среды, передающей давление.

Рентгенограммы поликристаллического образца ScF_3 были получены при комнатной температуре и давлениях 1.38; 2.1; 2.62 и 3.25 GPa, соответствующих области существования первой фазы высокого давления по данным [11], на порошковом дифрактометре с использованием синхротронного излучения ($\lambda = 0.36750 \text{ \AA}$) с двухкоординатным детектором MAR3450 (ускоритель ВЭПП-3), ИЯФ СО РАН, Новосибирск. Ячейка высокого давления помещалась на гониометрическую головку таким образом, чтобы фольга с образцом была перпендикулярна пучку, после чего производилось ее центрирование. Диаметр коллиматора рентгеновского пучка составлял 0.1 mm, поэтому фольга не попадала

под пучок и не давала нежелательного фона. В то же время на всех кадрах имелись яркие пятна, соответствующие рефлексам монокристалла алмаза. При помощи специальных маркеров в программе Fit2D [15] эти пятна были убраны со снимка, что исключало появление на дебаеграмме лишних пиков. Определение центра колец и интегрирование дебаеграмм также производилось при помощи программы Fit2D. Шаг по углу 2θ между соседними точками рентгенограммы составлял 0.01° . С использованием интегрированных дебаеграмм параметры ячейки кристалла определялись при помощи программы WTREOR [16]. Поиск структур производился с использованием программы FOX [17], параметры структуры уточнялись полнопрофильным методом Ритвельда с помощью программы WINPLOTR [18].

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались с помощью тройного спектрометра T64000 (Horiba-Jobin Yvon), в конфигурации микро-Раман, с матричной регистрацией, в геометрии рассеяния „назад“, с разрешением 0.3 cm^{-1} на пиксель. Ввиду сильного крыла упругого рассеяния, на которое накладывается спектр рассеяния воздуха, регистрация спектра проводилась в диапазоне $100\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$. Спектр возбуждался линиями аргонового лазера (Spectra Physics 2017, 514.5 nm, 100 mW). Одновременно проводилось наблюдение эффектов двулучепреломления. Для получения количественной информации о параметрах спектральных линий данные обрабатывались с помощью пакета PeakFit (SeaSolve Software Inc.) с использованием контура Фойгта для аппроксимации индивидуальных линий.

3. Структура фазы высокого давления

Типичная дебаеграмма и результаты ее обработки показаны на рис. 2. При всех давлениях, используемых в эксперименте, погасания соответствуют пространственным группам $R3c$ или $R\bar{3}c$. Структура с пространствен-

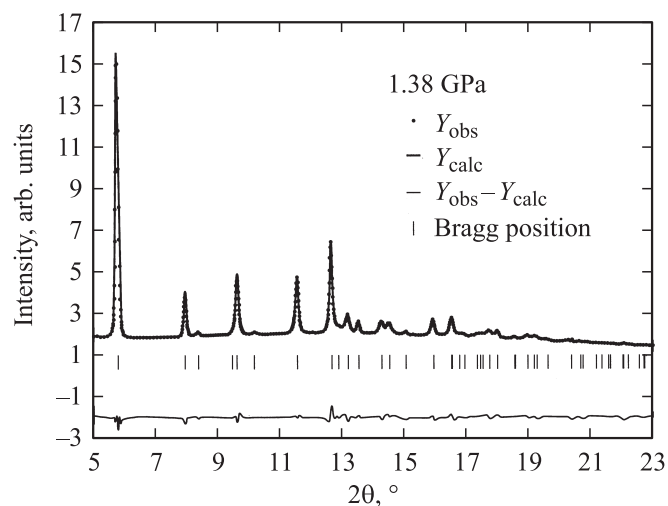
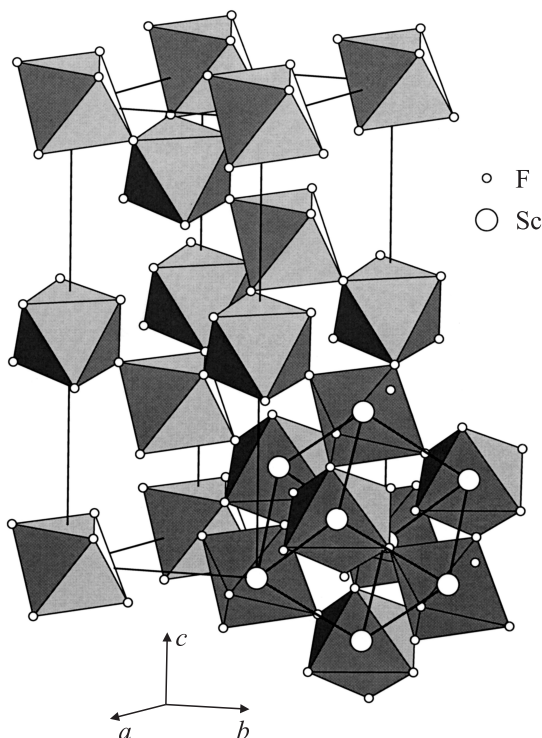


Рис. 2. Дебаеграмма ромбоэдрической фазы ScF_3 при давлении 1.38 GPa.

Таблица 1. Параметры сбора данных и результаты уточнения структуры ScF_3 в первой фазе высокого давления

Параметр	Давление, GPa			
	1.38	2.1	2.62	3.25
Пространственная группа	$R3c$	$R3c$	$R3c$	$R3c$
$a, \text{Å}$	5.30874(4)	5.24434(6)	5.07838(8)	5.04489(3)
$c, \text{Å}$	14.070555(4)	14.109255(7)	14.278027(7)	14.260591(3)
$V, \text{Å}^3$	343.421(2)	336.060(3)	318.896(4)	314.320(2)
Интервал углов $2\theta, ^\circ$	5–23	5–20	5–23	5–20
Число брэгговских рефлексов	53	35	51	33
Число уточняемых параметров	10	10	10	10
$R_{wp}, \%$	13.4	12.1	16.7	8.27
$R_B, \%$	5.95	13.4	9.76	6.40

ной группой $R3c$ (рис. 3) наилучшим образом описывает экспериментальную рентгенограмму, поэтому она и была выбрана для дальнейшего уточнения. Основные параметры сбора данных и результаты уточнения параметров структуры представлены в табл. 1.

**Рис. 3.** Структура ромбоэдрической фазы ScF_3 . Справа внизу показана ячейка кубической фазы.

В независимой части ячейки при поиске структуры было найдено два независимых атома, соответствующих атомам Sc и F. 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. Первым этапом уточнения обеих структур являлась подгонка пиков профиля, которая проводилась

в несколько этапов. Сначала уточнялись параметры ячейки, сдвиг нуля счетчика и первый коэффициент полинома, описывающего фон. Далее постепенно добавлялись профильные параметры U, V, W, X, Y и остальные коэффициенты полинома. В заключение уточнения профиля корректировались параметры асимметрии пиков. Вторым этапом было уточнение структуры. Уточнялись лишь координаты атома F и изотропные тепловые параметры обоих атомов. Затем была введена поправка на возможную преимущественную ориентацию зерен порошка. В качестве модели выбрана экспоненциальная функция $P_h = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_h^2)$, где G_1, G_2 — уточняемые параметры, α_h — угол между рассеивающим вектором и заданным направлением преимущественной ориентации зерен в обратном пространстве, подбираемым опытным путем. В нашем случае направление ориентации 001 приводит к минимуму значений R -факторов для всех рентгенограмм. Результаты уточнения структур представлены в табл. 2.

Анализ фаз высокого давления показал, что при фазовом переходе происходит поворот октаэдра ScF_6

Таблица 2. Координаты атомов и изотропные тепловые параметры ScF_3 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	1.28(9)
F	1.0	0.256(1)	0.314(3)	0.0892(8)	0.8(1)
$P = 2.1 \text{ GPa}$					
Sc	1.0	0	0	0	1.77(9)
F	1.0	0.284(5)	-0.075(3)	0.090(3)	1.2(1)
$P = 2.62 \text{ GPa}$					
Sc	1.0	0	0	0	0.5
F	1.0	0.303(2)	0.282(1)	-0.0926(7)	0.5
$P = 3.25 \text{ GPa}$					
Sc	1.0	0	0	0	1.17(5)
F	1.0	0.304(2)	-0.041(2)	0.080(1)	0.55(7)

вокруг оси третьего порядка, при этом октаэдр практически не искажается. Длины связей Sc–F находятся в интервале 1.9–2.1 Å, что согласуется с типичным значением 2.075 Å длины связи Sc–F при октаэдрическом окружении Sc ионами фтора.

4. 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 КР.

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.

При нормальном давлении спектр комбинационного рассеяния в кристалле отсутствует, он оптически изотропен и хорошо затемняется в скрещенных поляризаторах (небольшое просветление поля возникает из-за образования анизотропных механических напряжений в алмазных наковальнях). При давлении 0.6 ГПа в спектре возникают две слабые спектральные линии (263 и 437 см⁻¹, рис. 4); одновременно происходит просветление между скрещенными поляризаторами образца, что свидетельствует о появлении 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 263 см⁻¹, достигая 303 см⁻¹ при 3.0 ГПа. В области низких частот (144 см⁻¹ при 1.1 ГПа) появляется еще одна линия; начиная с 1.8 ГПа становится видно ее расщепление в дублет, компоненты которого монотонно смещаются до 200 и 243 см⁻¹ при 3.0 ГПа. Отметим, что при каждом изменении давления фокусировка возбуждающего излучения производится заново, так что корректно измерить соотношение интенсивностей компонент этого дублета не удается. Однако то, что это соотношение, очевидно, существенно изменяется при изменении юстировки, может служить свидетельством различия поляризаций этих линий. Зависимости частот обнаруженных линий от давления показаны на рис. 5.

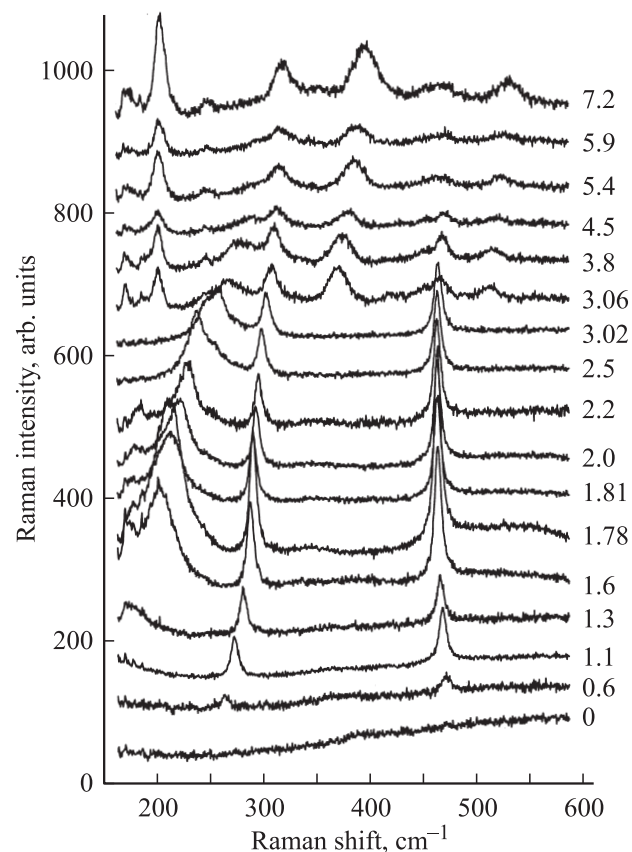


Рис. 4. Трансформация спектра комбинационного рассеяния при повышении давления (указано около кривых в ГПа).

Одновременно при повышении давления наблюдаются усиление эффектов двулучепреломления и изменение цветов интерференционной окраски образца, вызванное изменением формы оптической индикатрисы.

Происходящие до 3.0 ГПа изменения обратимы и воспроизводятся на различных образцах, взятых из одной кристаллизации, а также с различными передающими давление жидкостями. В пределах указанной точности измерений каких-либо гистерезисных явлений не наблюдается. 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 более 3.0 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. Одновременно резко изменяется характер спектра комбинационного рассеяния — возникает значительное число отдельных новых линий и полос, очевидно, состоящих из нескольких близко расположенных контуров (рис. 4, 5).

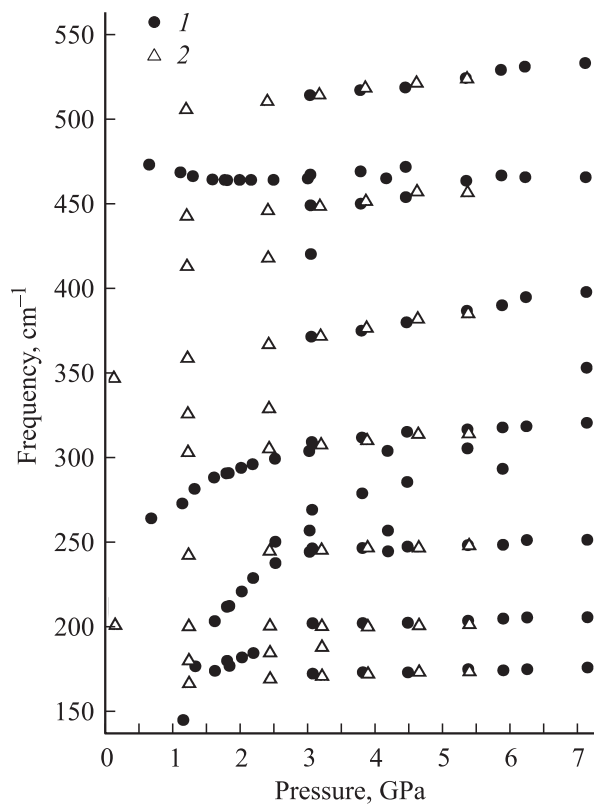


Рис. 5. Изменение частот линий спектра КР под давлением. 1 — сжатие, 2 — снижение давления из второй фазы высокого давления.

Отметим, что точка перехода 3.0 GPa хорошо согласуется с давлением перехода из ромбоэдрической в орторомбическую фазу исследуемого кристалла, наблюдавшимся авторами [8,9]. При дальнейшем повышении давления спектр изменяется мало — только увеличиваются сдвиг и расщепление компонент низкочастотного дублета, возникшего при предыдущем переходе.

Образовавшаяся при переходе система доменных границ слегка модифицируется с ростом давления; общее число доменов несколько уменьшается, однако полностью она не исчезает. Кристалл остается оптически анизотропным, хотя сильное рассеяние на доменных стенках и затрудняет наблюдение связанных с этим эффектов.

Понижение давления из этой фазы не приводит к обратному переходу. Система доменных границ и общий характер спектра сохраняются. При медленном, в течение нескольких часов, снижении давления от 1 GPa удается сохранить образец вплоть до нормального давления (в [11] отмечалось, что резкий сброс давления приводит к разрушению образца). Эта метастабильная фаза высокого давления сохраняется независимо от вида жидкости, используемой для передачи давления. Выдерживание образца под давлением при высокой (150°C) температуре в течение часа также не привело к каким-либо изменениям.

5. Обсуждение результатов

Для расчета влияния давления на структуру и спектр колебаний решетки кристалла ScF_3 использовалась неэмпирическая модель ионного кристалла, обобщающая приближение Гордона–Кима с помощью учета влияния кристаллической решетки на деформируемость и поляризуемость ионов [19,20]. В ее рамках ранее [11] была смоделирована динамика решетки кубической фазы ScF_3 и изоморфных ему кристаллов AlF_3 , GaF_3 и InF_3 . Вычисленный в [11] спектр колебаний решетки ScF_3 в кубической фазе не содержит мнимых частот (что объясняет стабильность структуры вплоть до 4 К), однако в нем имеется слабо дисперсионная ветвь (между точками R и M зоны 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 [20]. Именно с конденсацией мод этой ветви колебаний связаны структурные фазовые переходы в большинстве галогенидов со структурой перовскита [4], в том числе и в кристаллах MeF_3 ($\text{Me} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \dots$) [1,2].

Для учета влияния давления на устойчивость и спектр колебаний решетки ScF_3 был выполнен аналогичный расчет при уменьшающихся значениях параметра элементарной ячейки. Связь давления и параметров ячейки оценивалась из численного дифференцирования полной энергии кристалла по объему, а также из вычисленного модуля всестороннего сжатия $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ через упругие постоянные, значения которых были рассчитаны в [11].

Наиболее существенные изменения расчетного спектра колебаний решетки кубической фазы при приложении к кристаллу гидростатического давления происходят в областях высоких и низких частот оптических мод колебаний. Высокочастотные моды колебаний при уменьшении объема несколько „ужесточаются“, и, наоборот, ветвь колебаний решетки (между точками R и M) зоны Бриллюэна с аномально низкими значениями частот при приложении давления „смягчается“, что приводит к неустойчивости кубической структуры кристалла. Причиной этого является быстрый рост ближних ион-ионных взаимодействий (главным образом диполь-дипольного взаимодействия ионов хлора) и, как следствие, нарушение их баланса с дальними кулоновскими взаимодействиями [11]. Наиболее „мягкой“ модой является трехкратно вырожденная мода R_5 , принадлежащая граничной точке $R = \frac{\pi}{a}(1, 1, 1)$ зоны Бриллюэна кубической фазы. Естественно предположить, что наблюдаемый при 0.6 GPa фазовый переход связан с конденсацией именно этой моды.

Смещения ионов фтора в трехкратно вырожденной моде R_5 соответствуют повороту октаэдра ScF_6 [20,21] вокруг оси третьего порядка кубической элементарной ячейки. Стабилизирующие решетку искажения структуры, связанные с конденсацией этой моды, соответствуют экспериментально обнаруженной структуре первой фа-

зы высокого давления (рис. 3). На рис. 6 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

$$\tilde{u}_{F_1}^x = -\tilde{u}_{F_1}^y = \tilde{u}_{F_2}^y = -\tilde{u}_{F_2}^z = -\tilde{u}_{F_3}^x = \tilde{u}_{F_3}^z = u, \quad (4)$$

$$\tilde{u}_{F_i}^\alpha = \frac{u_{F_i}^\alpha}{2a} \exp(i\mathbf{q}_R \mathbf{r}), \quad (5)$$

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, $\mathbf{q}_R = \frac{\pi}{a} (1, 1, 1)$. Видно, что минимуму полной энергии соответствует смещение ионов фтора $u \approx 0.025a$ (0.7 Å). Подобный расчет позволяет получить зависимость параметров структуры ромбоэдрической фазы от давления. На рис. 7 показана рассчитанная таким образом зависимость угла поворота октаэдра вокруг оси третьего порядка от давления; там же приведены экспериментальные значения, полученные с использованием данных табл. 2. Видно,

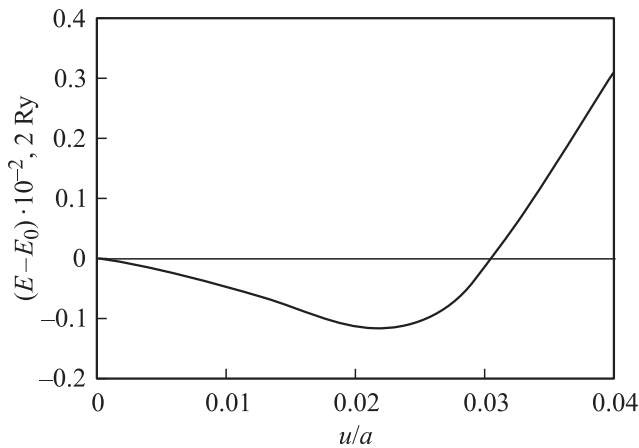


Рис. 6. Зависимость полной энергии кристалла с удвоенной элементарной ячейкой от величины смещений ионов фтора из положений равновесия кубической фазы. $E_0 = -2148.9854$ (в единицах 2 Ry) — полная энергия неискаженной фазы.

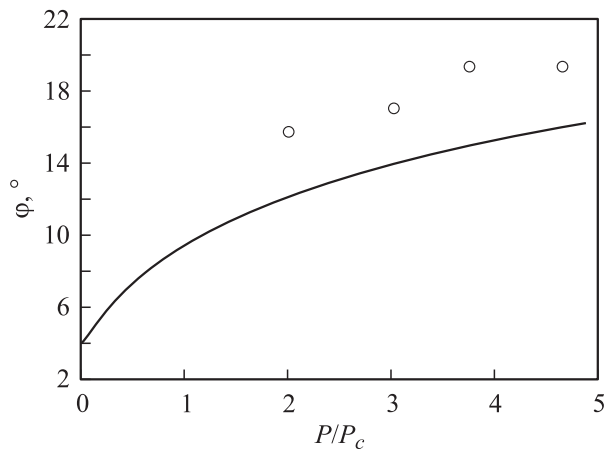


Рис. 7. Зависимость угла поворота октаэдра ScF₆ от давления в ромбоэдрической фазе ScF₃. Кривая — расчет, точки — экспериментальные измерения.

Таблица 3. Частоты колебаний, активных в спектре КР ромбоэдрической фазы ScF₃ (в см⁻¹)

Симметрия колебаний	Эксперимент	Расчет	Кубическая фаза
E_g	180	82	$65i (R_5)$
E_g	300	225	$188 (R_4)$
E_g	460	398	$445 (R_3)$
A_{1g}	240	148	$65i (R_5)$

что качественно эти зависимости совпадают, хотя расчет дает несколько заниженные значения деформации решетки кристалла.

Как и ожидалось (2), в спектре КР ромбоэдрической фазы активируются четыре колебания — их частоты вдали от точки перехода представлены в табл. 3. Там же показаны частоты соответствующих мод, рассчитанные в рамках того же подхода [11,20], и для сравнения расчетные (по [11]) значения частот соответствующих мод в кубической фазе. Видно согласие расчетных и экспериментальных величин. Расчет несколько занижает значения частот, но это вполне можно объяснить меньшими расчетными искажениями решетки по сравнению с экспериментом. Отметим, что положение линий также хорошо коррелирует с частотами спектров КР ромбоэдрических фаз фторидов ряда других трехвалентных металлов [22]. В целом это позволяет заключить, что спектр КР первой фазы высокого давления подтверждает, что она является ромбоэдрической, пр. гр. $R3c$, $Z = 2$.

Вторая точка перехода, 3.0 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 КР (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. С результатами [9] также согласуются существенно первородный характер этого перехода и очень большой гистерезис при понижении давления.

6. Заключение

Таким образом, в настоящей работе выполнены экспериментальные исследования и численные расчеты структуры и динамики решетки в кристалле ScF₃ под действием гидростатического давления.

Структура обнаруженной экспериментально при давлении выше 0.6 ГПа по данным рентгеноструктурного анализа и спектроскопии КР ромбоэдрической фазы согласуется с результатами неэмпирического расчета. Переход под действием гидростатического давления возникает в результате нарушения баланса ближних

диполь-дипольных и дальних кулоновских взаимодействий ионов и связан с поворотом октаэдров ScF_6 вокруг оси третьего порядка. Выше перехода в спектре КР наблюдается восстановление двух мягких фоновых мод.

Давление и общий характер второго обнаруженного при 3.0 GPa фазового перехода (предположительно из ромбоэдрической в ромбическую фазу) совпадают с наблюдавшимися ранее авторами [9]. Переход является существенно первородным, сопровождается значительными гистерезисными эффектами; образование сложной системы доменных стенок, видимо, становится причиной сильного диффузного рентгеновского рассеяния в этой фазе, о котором сообщалось в [9].

Авторы благодарят В.И. Зиненко за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Ph. Daniel, A. Bulou, M. Rousseau, J. Nouet, 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). 266 с.
- [5] D. Babel, A. Tressaud. In: *Inorganic solid fluorides* / Ed. P. Hagenmuller. Academic Press, London ets. (1985). P. 77.
- [6] Powder Diffraction Data, N 75-0877, 46-1243, 44-1096, 43-1145, 32-0989, 17-0836. Int. Center Diff. Data, USA (1999).
- [7] М.М. Александрова, Н.А. Бенделиани, В.Д. Бланк, Т.И. Дюжева. *Неорган. материалы* **26**, 1028 (1990).
- [8] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова. *ФТТ* **42**, 1310 (2000).
- [9] Н.А. Бенделиани, Э.Я. Агабаева, В.М. Аготков. *Неорган. материалы* **19**, 816 (1983).
- [10] K.S. Aleksandrov, V.N. Voronov, A. Bulou, A. Robert, P. Daniel, B. Hennion. Abstracts of 6th Japan CIS Symposium on Ferroelectricity. Noda, Japan (1998). P. 152.
- [11] К.С. Александров, В.Н. Воронов, А.Н. Втюрин, С.В. Горяинов, Н.Г. Замкова, В.И. Зиненко, А.С. Крылов. *ЖЭТФ* **121**, 1139 (2002).
- [12] Q. Wang, G. Ripault, A. Bulou. *Phase Trans.* **53**, 1 (1995).
- [13] S.V. Goryainov, I.A. Belitsky. *Phys. Chem. Minerals* **22**, 443 (1995).
- [14] R.G. Munro, G.J. Piermarini, S. Block, W.B. Holzapfel. *J. Appl. Phys.* **57**, 165 (1985).
- [15] A.P. Hammersley. FIT2D: An Introduction and Overview. ESRF Internal Report, ESRF97 HA02T (1997).
- [16] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl. *J. Appl. Cryst.* **18**, 367 (1985).
- [17] V. Favre-Nicolin, R. Cerný. *J. Appl. Cryst.* **35**, 734 (2002).
- [18] T. Roisnel, J. Rodrigues-Carvajal. Proc. Eur. Powder Diffraction Conf. (EPDIC-7) **378–381**, 118 (2001).
- [19] О.В. Иванов, Е.Г. Максимов. *ЖЭТФ* **108**, 1841 (1995).
- [20] В.И. Зиненко, Н.Г. Замкова, С.Н. Софронова. *ЖЭТФ* **111**, 1742 (1998).
- [21] R. Cowley. *Phys. Rev.* **134**, 981 (1964).
- [22] P. Daniel, A. Bulou, M. Rossieau, J. Nouet, M. Leblanc. *Phys. Rev. B* **42**, 10 545 (1990).