Письма в ЖЭТФ, том 97, вып. 9, с. 624 – 629

Структурные и магнитные фазовые переходы в манганите $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ при высоком давлении

Н. Т. Данг[+], Д. П. Козленко[+], С. Е. Кичанов[+1)], Л. С. Дубровински[×2)], З. Джирак[°2)], Д. М. Левин[*], Е. В. Лукин[+], Б. Н. Савенко[+]*

[+] *Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна, Россия*

[*] *Тульский государственный университет, 300600 Тула, Россия*

[×] *Bayerisches Geoinstitute, University Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany*

[°] *Institute of Physics, Academy of Sciences, 16253 Prague, Czech Republic*

Поступила в редакцию 14 марта 2013 г.

После переработки 10 апреля 2013 г.

Кристаллическая и магнитная структуры и колебательные спектры манганита $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ исследованы методами рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии в диапазоне давлений до 25 ГПа и нейтронной дифракции в диапазоне до 4.5 ГПа. При $P \approx 2$ ГПа обнаружен магнитный фазовый переход из ферромагнитной фазы ($T_C = 273$ K) в антиферромагнитную фазу A-типа ($T_N = 152$ K), который характеризуется широкой барической областью магнитного фазового расслоения. Спектры рамановского рассеяния света $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ под давлением значительно отличаются от спектров изоструктурных допированных манганитов $A_{1-x}A'_xMnO_3$ (где A – редкоземельный, а A′ – щелочноземельный элементы) с меньшим средним ионным радиусом $\langle r_A \rangle$ катионов A и A′ и характеризуются отсутствием интенсивных растягивающих фононных мод. При $P \sim 7$ ГПа наблюдается структурный фазовый переход из орторомбической фазы с пространственной группой *Pnma* в орторомбическую фазу высокого давления с симметрией *Imma*. В области фазового перехода обнаружены аномалии барических зависимостей параметров и объема элементарной ячейки, а также частот фононных колебательных мод кристаллической решетки.

DOI: 10.7868/S0370274X13090099

Введение. Перовскитоподобные манганиты $A_{1-x}A'_xMnO_3$ (где A – редкоземельный, а A′ – щелочноземельный элементы) демонстрируют большое разнообразие уникальных физических явлений в зависимости от типа элементов A, A′ и степени легирования x. Среди них эффект колоссального магнетосопротивления, открывающий широкие перспективы использования манганитов в устройствах хранения информации и датчиках магнитного поля, переход диэлектрик–металл, зарядовое и орбитальное упорядочение, структурное и магнитное фазовое расслоение [1, 2]. Магнитные свойства манганитов определяются балансом двух конкурирующих взаимодействий: двойного обмена, связанного с выигрышем в кинетической энергии за счет переноса делокализованных электронов e_g в цепочках Mn^{3+}–O^{2-}–Mn^{4+} и способствующего ферромагнитному (ФМ) упорядочению магнитных моментов Mn, и антиферромагнитного (АФМ) сверхобмена между магнитными моментами Mn, сформированными локализованными t_{2g}-электронами [1, 2]. В соединениях с относительно большими значениями среднего радиуса $\langle r_A \rangle$ катионов A и A′ ($R_{1-x}Sr_xMnO_3$, $R_{1-x}Ba_xMnO_3$, где R = La, Pr, Nd) и при концентрациях $0.2 < x < 0.5$ двойной обмен является доминирующим взаимодействием. Это приводит к переходу из парамагнитного диэлектрического в ферромагнитное металлическое состояние при температуре Кюри, примерно равной температуре перехода диэлектрик–металл ($T_C \approx T_{IM}$). Максимальное значение T_C (T_{IM}) достигается при оптимальном уровне допирования $x \sim 0.3$ и уменьшается с уменьшением $\langle r_A \rangle$ [1, 2].

Недавние исследования показали, что воздействие внешнего высокого давления приводит к значительным изменениям физических свойств оптимально допированных манганитов, причем характер этих изменений сильно зависит от величины $\langle r_A \rangle$ [3–8]. Так, в соединении $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ с

1) e-mail: ekich@nf.jinr.ru

2) L. S. Dubrovinsky, Z. Jirák.

относительно небольшой величиной $\langle r_A \rangle$ обнаружен аномальный характер барических зависимостей температур T_C и T_{IM}, характеризующийся их резким увеличением с большим барическим коэффициентом $dT_C/dP \sim 10$ К/ГПа в диапазоне давлений $P < 4$ ГПа и значительным уменьшением этого коэффициента до < 2 К/ГПа при более высоких давлениях [1, 8]. Такое поведение сопровождалось необычным поведением ян-теллеровской растягивающей фононной моды кислородных октаэдров под давлением [4]. В противоположность этому в соединении $Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ наблюдалось уменьшение температуры Кюри под давлением с малой величиной барического коэффициента $dT_C/dP = -2.3$ К/ГПа [7]. В области низких температур как в $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$, так и в $Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ наблюдалось подавление исходной ферромагнитной фазы и появление антиферромагнитной фазы с А-типом магнитного упорядочения [5, 7] при $P \sim 1{-}2$ ГПа. В то же время в соединении $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ с большим значением $\langle r_A \rangle$ ФМ-фаза остается стабильной при воздействии высокого давления и температура Кюри возрастает с барическим коэффициентом $dT_C/dP = 4$ К/ГПа [9].

Микроскопические механизмы сильного различия влияния высокого давления на физические свойства оптимально допированных манганитов с разными значениями $\langle r_A \rangle$ остаются не до конца выясненными. Для их дальнейшего изучения в настоящей работе проведено комплексное исследование влияния внешнего высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры, а также на колебательные спектры манганита $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, имеющего промежуточное значение $\langle r_A \rangle$ относительно $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ и $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, методами рентгеновской дифракции, нейтронной дифракции и рамановской спектроскопии.

Описание эксперимента. Поликристаллический образец манганита $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ был приготовлен стандартным методом твердофазной реакции аналогично процедуре, описанной в работе [10].

Эксперименты по рентгеновской дифракции в диапазоне давлений до 25 ГПа при комнатной температуре проводились с помощью специального дифрактометра, состоящего из высокопоточного генератора рентгеновского излучения FRD (Mo K_α-излучение с $\lambda = 0.7115$ Å), фокусирующей оптической системы FluxMax и детектора Bruker APEX CCD. Для конвертации двумерных дифракционных данных в одномерные спектры использовалась программа Fit2D [11]. Образец помещался в камеру высокого давления с алмазными наковальнями [12] в рениевую гаскету с диаметром отверстия 150 мкм. Диаметр рабочей площадки наковален составлял 300 мкм. В качестве передающей давление среды использовалась смесь спиртов метанол–этанол в соотношении 4:1. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. Для дополнительной калибровки давления в камере к образцу подмешивалось небольшое количество порошка золота.

Спектры рамановского рассеяния света измерялись на спектрометре LabRam (NeHe лазер с длиной волны 632 нм, конфокальная щель 110 мкм и $\times 50$ объектив).

Эксперименты по нейтронной дифракции в диапазоне давлений до 4.5 ГПа и диапазоне температур 10–295 К проводились на спектрометре ДН-12 [13] импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна) с использованием камер высокого давления с сапфировыми наковальнями [14]. В качестве передающей среды к образцу добавлялся NaCl в объемном соотношении 3:1. Дифракционные спектры измерялись при углах рассеяния $2\theta = 90°$ и $45.5°$. Для данных углов рассеяния разрешение дифрактометра на длине волны $\lambda = 2$ Å составляло $\Delta d/d = 0.02$ и 0.025 соответственно. Характерное время измерения одного спектра 20 ч. Объем исследуемых образцов составлял $V \sim 2.5$ мм^3. Давление в камере измерялось по сдвигу линии люминесценции рубина с точностью 0.05 ГПа. Анализ дифракционных данных производился методом Ритвельда с помощью программ MRIA [15] и FullProf [16].

Полученные результаты и обсуждение. Рентгеновские дифракционные спектры манганита $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, полученные при различных давлениях и комнатной температуре, представлены на рис. 1. Дифракционные спектры $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, измеренные при нормальных условиях, соответствуют орторомбической кристаллической структуре симметрии *Pnma* [10, 17]. С повышением давления до $P \sim 7$ ГПа обнаружено практически полное исчезновение дифракционного пика (111) (рис. 1). Подобное поведение указывает на структурный переход в более высокосимметричную фазу *Imma*, который ранее наблюдался в родственном соединении $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ под давлением [18]. Анализ дифракционных данных $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в области $P > 7$ ГПа показал, что они согласуются с моделью орторомбической структуры симметрии *Imma.* Обе фазы, *Pnma* и *Imma*, имеют сходные перовскитоподобные структуры с параметрами элементарной

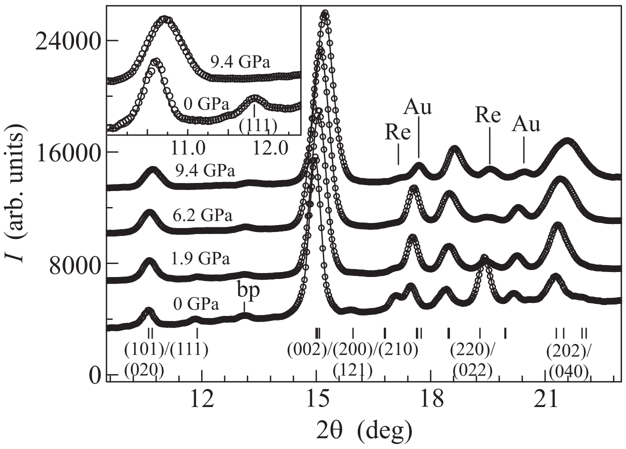

Рис. 1. Участки рентгеновских дифракционных спектров $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, полученных при различных давлениях и комнатной температуре. Показаны экспериментальные точки, рассчитанные профили, положения и индексы наиболее интенсивных рефлексов. Дополнительные дифракционные пики от гаскеты, золота и фона обозначены как Re, Au и bp соответственно

ячейки $a_p\sqrt{2}\times 2a_p\times a_p\sqrt{2}$ (где a_p – параметр идеальной перовскитной ячейки). Главное различие между ними состоит в разном характере поворота кислородных октаэдров по отношению к осям элементарной ячейки: $a^-b^+a^-$ для симметрии $Pnma$ и $a^-b^0a^-$ для $Jmma$ в терминологии работы [19]. Структурный фазовый переход $Pnma$–$Imma$ проявляется в виде изломов на барических зависимостях параметров и объема элементарной ячейки (рис. 2). Сжимаемость

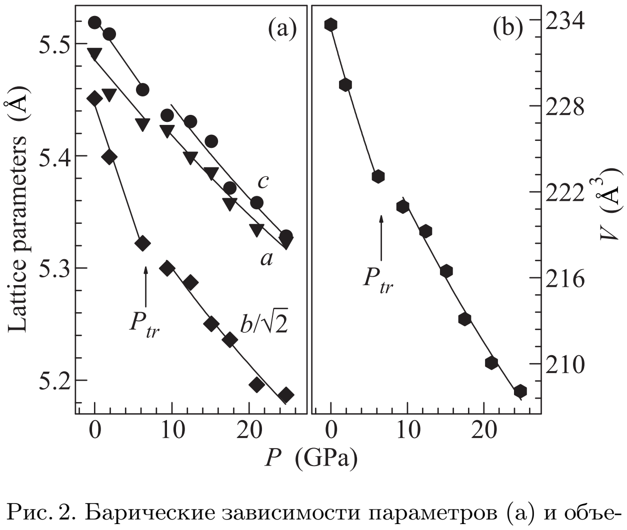

Рис. 2. Барические зависимости параметров (a) и объема (b) элементарной ячейки манганита $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$

элементарной ячейки анизотропна и характеризуется наиболее выраженным уменьшением параметра b (рис. 2).

Барическая зависимость объема элементарной ячейки (рис. 2) аппроксимировалась уравнением состояния Берча–Мурнагана [20]:

$$P = \frac{3}{2}B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3})\left[1 + \frac{3}{4}(B' - 4)(x^{-2/3} - 1)\right], \tag{1}$$

где $x = V/V_0$ – относительное изменение объема, V_0 – объем элементарной ячейки при $P = 0$, B_0 и B' – модуль всестороннего сжатия $B_0 = -V(dP/dV)_T$ и его производная по давлению $B' = (dB_0/dP)_T$. Полученные значения составили $B_0 = 120(5)$ ГПа, $B' = 4(1)$, $V_0 = 233.7(3)$ Å^3 для фазы $Pnma$ и $B_0 = 168(5)$ ГПа, $B' = 4(1)$, $V_0 = 233.2(3)$ Å^3 для фазы $Imma$. Величины модуля всестороннего сжатия сравнимы со значениями, полученными для близких по составу соединений $Pr_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ (144 ГПа), $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (167 ГПа), $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ (178 ГПа) [5, 7, 9].

Нейтронные дифракционные спектры $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, полученные при различных давлениях и температурах, представлены на рис. 3.

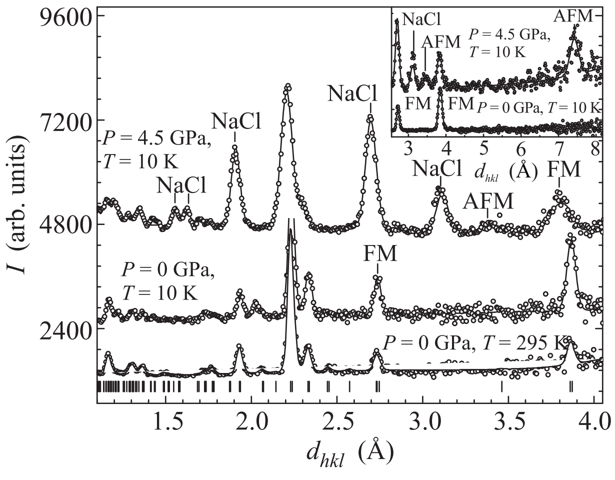

Рис. 3. Нейтронные дифракционные спектры $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, полученные при давлениях $P = 0$ и 4.5 ГПа и температурах $T = 295$ и 10 K (углы рассеяния $2\theta = 90°$ и 45.5°; вставка) и обработанные по методу Ритвельда. Показаны экспериментальные точки и вычисленный профиль (для $P = 0$ ГПа и $T = 10$ K). Вертикальными штрихами указаны рассчитанные положения структурных дифракционных пиков. Наиболее интенсивные АФМ-пики и пики с ФМ-вкладом помечены символами "AFM" и "FM". Показаны положения пиков NaCl, добавленного в небольшом количестве к образцу для дополнительной калибровки давления

При нормальном давлении и температурах ниже $T_C = 273$ K в нейтронных дифракционных спектрах наблюдалось появление магнитного вклада в интенсивность ядерных рефлексов (101)/(020) при $d_{hkl} \approx 3.88$ Å и (200)/(002)/(121) при $d_{hkl} \approx 2.75$ Å (рис. 3). Это свидетельствовало о возникновении ферромагнитного упорядочения. Величина упорядоченных магнитных моментов Mn составляет $\mu_{\rm FM} = 3.4(2)\mu_{\rm B}$ при $T = 10$ K, что хорошо согласуется с данными работы [17].

В орторомбической структуре симметрии *Pnma* кислородные октаэдры $Mn–O_6$ содержат три пары неэквивалентных связей Mn–O: связи Mn–O1 направлены вдоль оси *b*, связи Mn–O2a и Mn–O2b расположены в плоскости (*ac*). Длины связей Mn–O2a и Mn–O2b имеют близкие значения. Поэтому целесообразно исследовать барическое поведение их усредненного значения ⟨Mn–O2⟩. С увеличением давления происходит уменьшение длин связей Mn–O (рис. 4). При этом коэффициент линейной сжимаемости $k_{\text{Mn-O}i} = -(1/l_{\text{Mn-O}i})dl_{\text{Mn-O}i}/dP)_T$ $(i = 1, 2)$ для связи Mn–O1, $k_{\text{Mn-O1}} = 0.007$ ГПа$^{-1}$, существенно превышает значение для связи ⟨Mn–O2⟩, $k_{\langle\text{Mn-O2}\rangle} = 0.002$ ГПа$^{-1}$. Это свидетельствует о преимущественном анизотропном сжатии октаэдров вдоль кристаллографической оси *b*. Среднее значение валентного угла ⟨Mn–O–Mn⟩ увеличивается от 160.9° до 163.4° в диапазоне давлений 0–4.5 ГПа (рис. 4).

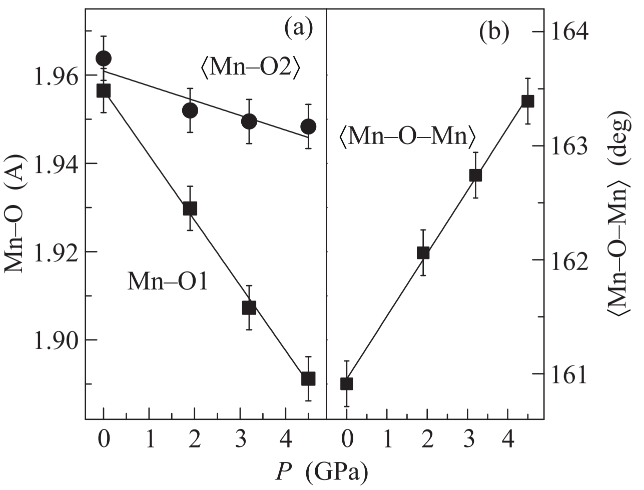

Рис. 4. Зависимости длин связей Mn–O1, ⟨Mn–O2⟩ и угла ⟨Mn–O–Mn⟩ для $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ от давления при $= 295$ K и их линейная интерполяция

При высоком давлении ($P = 1.9$ ГПа) в области температур ниже $T_{\rm N} = 152(3)$ K наблюдалось появление новых магнитных рефлексов на $d_{hkl} \approx 3.44$ и 7.47 Å (рис. 3). Анализ экспериментальных данных показал, что новые рефлексы соответствуют появлению АФМ-фазы с упорядочением А-типа [1]. Магнитные моменты Mn в такой АФМ-структуре ориентированы параллельно друг другу в пределах плоскостей (*ac*). В соседних же плоскостях вдоль оси *b* направление моментов меняется на противоположное. При этом ферромагнитный вклад в интенсивность дифракционных пиков (101)/(020) и (200)/(002)/(121) также наблюдался, что свидетельствовало о сосуществовании ФМ- и АФМ-фаз. При давлении 4.5 ГПа и $T = 10$ K упорядоченный магнитный момент ионов Mn в ФМ-фазе составил $2.1(1)\mu_{\rm B}$. Магнитный же момент ионов Mn в АФМ-фазе составляет $\mu_{\rm AFM} = 1.8\mu_{\rm B}$. Рассчитанные на основе эффективных значений магнитных моментов при $P = 4.5$ ГПа и $T = 10$ K объемные доли ФМ и АФМ А-типа составили 58 и 42% соответственно.

Для определения зависимости температуры Кюри от давления в ФМ-фазе $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ температурные зависимости упорядоченного магнитного момента ионов Mn ФМ-фазы (рис. 5), интерполировались функцией, описывающей по-

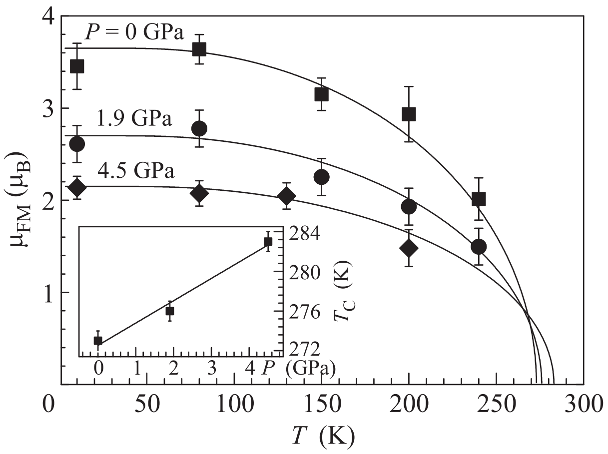

Рис. 5. Температурные зависимости эффективного магнитного момента ионов Mn ФМ-фазы при различных давлениях и их интерполяция функцией (2). На вставке – зависимость температуры Кюри от давления и ее линейная интерполяция

ведение магнитного момента ферромагнетика в приближении молекулярного поля [7]:

$$\frac{\mu_{\rm FM}}{\mu_{\rm FM(0)}} = B_S\left(\frac{3S}{S+1}\frac{\mu_{\rm FM}}{\mu_{\rm FM(0)}}\frac{T_{\rm C}}{T}\right), \qquad (2)$$

где B_S – функция Бриллюэна, S – спин ионов Mn ($S = 3/2$), $\mu_{\rm FM(0)}$ – магнитный момент при $T = 0$. В манганите $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ при повышении давления наблюдается тенденция к увеличению температуры Кюри $T_{\rm C}$ (вставка рис. 5). Оценочный барический коэффициент $dT_{\rm C}/dP$ составляет 2.2(3) K/ГПа. При этом температура Нееля АФМ-фазы $T_N = 152(3)$ К практически не изменяется под давлением.

Величина барического коэффициента температуры Кюри в $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ значительно меньше по сравнению с $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ (12 К/ГПа) и близка к $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (4 К/ГПа). Это указывает на слабое влияние эффектов электрон-фононного взаимодействия на магнитные свойства. В рамках модели двойного обмена без учета эффектов электрон-фононного взаимодействия для манганитов температура Кюри определяется шириной зоны носителей заряда: $T_C \sim W \sim \cos^2\varphi/l^{3.5}$ [6], где φ и l – средние значения валентного угла Mn–O–Mn и длины связи Mn–O. Полученные барические зависимости этих структурных параметров (рис. 4) позволяют рассчитать значение барического коэффициента температуры Кюри: $(dT_C/dP)_c = 5$ К/ГПа. По порядку величины оно сравнимо с экспериментальным значением.

Интересно отметить, что при исследованиях транспортных свойств $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ в диапазоне давлений до 1 ГПа [21] была получена значительная величина барического коэффициента для перехода диэлектрик–металл: $dT_{IM}/dP = 20$ К/ГПа. Как правило, в манганитах барические коэффициенты dT_C/dP и dT_{IM}/dP имеют близкие значения. Такая разница может быть обусловлена различиями в синтезе образцов, исследованных в настоящей работе и в работе [21]. На это указывает существенно меньшее значение температуры Кюри для образца, исследованного в работе [21] ($T_C = 250$ К), по сравнению с настоящим образцом ($T_C = 273$ К).

Причиной наблюдаемой нестабильности ФМ-состояния и появления нового АФМ-состояния А-типа в $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ под давлением может являться преимущественное анизотропное сжатие кислородных октаэдров вдоль кристаллографической оси b. Недавние исследования показали, что такой эффект вызывает увеличение заселенности $d(x^2-z^2)$ e_g-орбиталей по сравнению с заселенностью $d(3y^2-r^2)$ e_g-орбиталей ионов Mn [22, 6]. Это приводит к усилению АФМ сверхобменных взаимодействий вдоль направления преимущественного сжатия и создает предпочтительные условия для формирования АФМ-состояния А-типа.

Спектры рамановского рассеяния света $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, полученные при различных давлениях при комнатной температуре, представлены на рис. 6. В области давлений $P < 7$ ГПа в них присутствуют два пика, расположенные на $\nu \sim 440$ и $570\,\text{см}^{-1}$, которые соответствуют изгибающей моде (B) симметрии A_g и антисимметричной растягивающей моде (AS) симметрии B_{1g} [23]. Следует

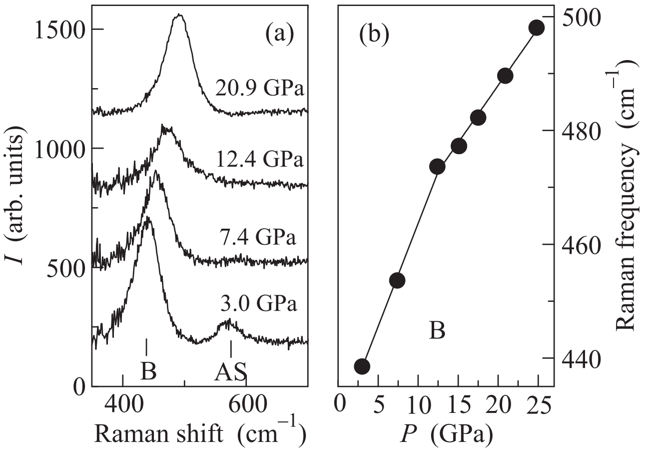

Рис. 6. (a) – Рамановские спектры манганита $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ при различных давлениях и комнатной температуре. (b) – Зависимость частоты изгибающей моды B от давления

отметить, что подобный характер рамановских спектров близок к $CaMnO_3$ [22], в котором отсутствуют ян-теллеровские структурные искажения, и значительно отличается от родственных допированных соединений $A_{1-x}A'_xMnO_3$ (где A = La, Pr, A′ = Ca) с меньшим значением $\langle r_A \rangle$, в которых наблюдаются интенсивные пики растягивающих фононных мод на $\nu \sim 500$ и $620\,\text{см}^{-1}$, связанные с локальными ян-теллеровскими структурными искажениями [24]. Такое различие может быть обусловлено тем, что в $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ под давлением температуры Кюри и перехода диэлектрик–металл становятся близкими к комнатной температуре. Это приводит к значительному ослаблению электрон-фононного взаимодействия и подавлению структурных ян-теллеровских искажений. В области структурного фазового перехода *Pnma*–*Imma* наблюдаются подавление интенсивности AS-моды и изменение наклона барической зависимости B-моды (рис. 6). Рассчитанные коэффициенты линейной сжимаемости изгибающей колебательной моды $k_\nu = -(1/\nu_0)(d\nu/dP)|_T$ составили 0.0087 и 0.0045 ГПа$^{-1}$ для фаз *Pnma* и *Imma* соответственно.

Заключение. Результаты настоящей работы показывают, что воздействие высокого давления ($P \approx \approx 2$ ГПа) вызывает в $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ подавление исходного ФМ-состояния и формирование нового АФМ-состояния А-типа, обусловленное анизотропным одноосным характером сжатия кислородных октаэдров. В области давлений $P \sim (2-4.5)$ ГПа наблюдается магнитное фазовое расслоение. При сжатии объемная доля АФМ-фазы постепенно увеличивается. В ФМ-фазе температура Кюри увеличивается с положительным барическим коэффициентом 2.2 К/ГПа, который существенно меньше значений для изоструктурных манганитов с меньшими $\langle r_A \rangle$.

Рамановские спектры $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ существенно отличаются от спектров изоструктурных соединений с меньшим значением $\langle r_A \rangle$ и характеризуются отсутствием интенсивных растягивающих фононных мод кислородных октаэдров, связанных с локальными ян-теллеровскими искажениями.

При давлении $P \approx 7$ ГПа в $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ происходит структурный фазовый переход в новую орторомбическую модификацию симметрии *Imma*. В области перехода наблюдаются особенности в барических зависимостях параметров решетки и изгибающей фононной моды кислородных октаэдров.

1. *Colossal Magnetoresistance Oxides* (ed. by Y. Tokura), Gordon and Breach, N.Y., 2000, p. 358.
2. J. M. D. Coey, M. Viret, and S. von Molnar, Adv. Phys. **48**, 167 (1999).
3. P. Postorino, A. Congeduti, P. Dore et al., Phys. Rev. Lett. **91**, 175501 (2003).
4. A. Congeduti, P. Postorino, E. Caramagno et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 1251 (2001).
5. Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов, В. И. Воронин и др., Письма в ЖЭТФ, **82**, 501 (2005).
6. V. Laukhin, Phys. Rev. B **56**, R10009 (1997).
7. Д. П. Козленко, Т. А. Чан, А. В. Труханов и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 619 (2011).
8. M. Baldini, L. Capogna, and M. Capone, J. Phys.: Condens. Matter **24**, 045601 (2012).
9. D. P. Kozlenko, I. N. Goncharenko, B. N. Savenko, and V. I. Voronin, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 6755 (2004).
10. K. Knizek, Z. Jirák, E. Pollert, and F. Zounova, J. Solid State Chem. **100**, 292 (1992).
11. A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland et al., High Press. Res. **14**, 235 (1996).
12. N. A. Dubrovinskaia and L. S. Dubrovinsky, Rev. Sci. Instrum. **74**, 3433 (2003).
13. V. L. Aksenov, A. M. Balagurov, V. P. Glazkov et al., Physica B **265**, 258 (1999).
14. В. П. Глазков, И. Н. Гончаренко, Физика и техника высоких давлений **1**, 56 (1991).
15. V. B. Zlokazov and V. V. Chernyshev, J. Appl. Cryst. **25**, 447 (1992).
16. J. Rodriguez-Carvajal, Physica B **192**, 55 (1993).
17. W. Boujelben, A. Chiekh-Rouhou, M. Ellouze, and J. C. Joubert, Phys. Stat. Sol. a **177**, 503 (2000).
18. Д. П. Козленко, Т. А. Чан, С. Е. Кичанов и др., Письма в ЖЭТФ **92**, 654 (2010).
19. A. M. Glazer, Acta Crystallogr. B **28**, 3384 (1972).
20. F. J. Birch, J. Geophys. Res. **91**, 4949 (1986).
21. И. В. Медведева, К. Мартен, Ю. С. Берсенев, Физика металлов и металловедение **97**, 55 (2004).
22. Z. Fang, I. V. Solovyev, and K. Terakura, Phys. Rev. Lett. **84**, 3169 (2000).
23. M. V. Abrashev, J. Backstrom, L. Borjesson et al., Phys. Rev. B **65**, 184301 (2002).
24. M. N. Iliev, M. V. Abrashev, and J. Laveriere, Phys. Rev. B **73**, 064302 (2006).