

Уравнение состояния и структурные фазовые переходы в железосодержащем лангасите $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при высоких гидростатических давлениях

И. С. Любутин¹⁾, А. Г. Гаврилюк, Ю. А. Давыдова, А. Г. Иванова, И. А. Троян, С. Н. Сульянов, С. С. Старчиков, С. Н. Аксенов⁺, К. В. Глазырин*

Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

⁺ Институт ядерных исследований РАН, 117312 Москва, Россия

*P02, Petra-III Deutsches Elektronen-Synchrotron, DESY, 22607 Hamburg, Germany

Поступила в редакцию 6 ноября 2014 г.

Проведены синхротронные рентгенографические исследования структурных свойств лангасита $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при высоких гидростатических давлениях (до 60 ГПа), создаваемых в камерах с алмазными наковальнями. При давлениях до 20 ГПа изучены мессбауэровские спектры поглощения ядер ^{57}Fe и рамановские спектры. Обнаружены два структурных фазовых перехода при $P \approx 5.5$ и 20 ГПа. При первом переходе происходит смещение легких атомов кислорода и повышается локальная симметрия $3f$ кислородных тетраэдров в окружении железа. При втором переходе сильно уменьшается параметр c элементарной ячейки и объем ячейки скачком падает на 8.6%. Значительное уменьшение параметра c при структурном переходе должно привести к существенному увеличению обменных взаимодействий между ионами железа в соседних плоскостях (ab), что объясняет колоссальное увеличение точки Нееля в этом кристалле при давлениях выше 20 ГПа.

DOI: 10.7868/S0370274X14240096

1. Введение. Кристаллы семейства лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) вызывают большой научный и практический интерес из-за их высоких пьезоэлектрических, акустооптических и лазерных характеристик [1, 2]. В последнее время привлекают внимание соединения данного типа, содержащие магнитные катионы [3–7]. Изучение механизма сосуществования электрического и магнитного параметров порядка в таких системах может привести к созданию новых мультиферроиков.

Кристаллы лангаситов с общей формулой $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ относятся к структурному типу $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ [8] и имеют слоистую тригональную структуру (пространственная группа $P321$; $Z = 1$). В этой нецентросимметричной структуре смешанные слои из тетраэдров C- и D-катионов чередуются вдоль оси z (c) со слоями из крупных катионов – A-восьмигранников (томсоновских кубов) и B-октаэдров (рис. 1). На основе структуры лангасита синтезирована серия соединений $\text{A}_3\text{MFe}_3\text{X}_2\text{O}_{14}$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{M} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$), содержащих магнитные ионы железа в тетраэдрических позициях $3f$ [1]. На рис. 1 показана кристалличе-

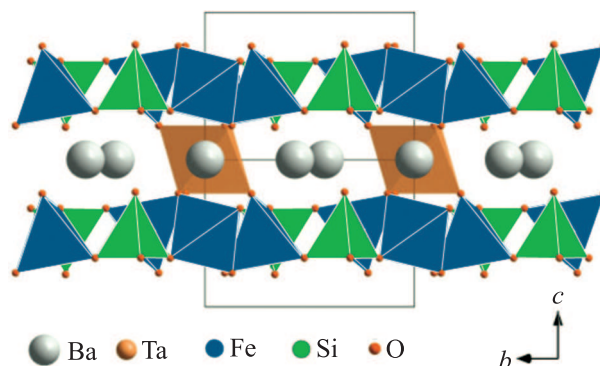


Рис. 1. (Цветной онлайн) Элементарная ячейка железосодержащего лангасита $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Ионы Fe^{3+} и Si^{4+} находятся в синих и зеленых кислородных тетраэдрах соответственно. Ионы Ba^{2+} (серого цвета) расположены в томсоновских кубах (не показаны), а ионы Ta^{5+} – внутри желтых октаэдров

ская структура соединения $\text{Ba}_3\text{NbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ [4, 9] с заменой Nb на Ta.

Недавно были выполнены подробные исследования магнитных свойств ряда кристаллов семейства железосодержащих лангаситов $\text{Ba}_3\text{MFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ($\text{M} = \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$) методом мессбауэровской спектро-

¹⁾e-mail: lyubutinig@mail.ru

скопии [10, 11]. Установлено, что ниже температуры Нееля T_N ионы железа образуют трехмерное магнитное упорядочение. Для разных катионов M значение T_N меняется в пределах 27–38 К. Для соединений с $M = Nb$ и Ta ниже T_N обнаружено расщепление позиций железа на две магнитные подрешетки. Это объясняется структурным фазовым переходом $R321 \rightarrow R3$, индуцируемым магнитным упорядочением [11]. При указанном переходе появление полярной оси третьего порядка создает условия для возникновения сегнетоэлектрического состояния. Такие соединения могут представить новый класс мультиферроиков, в которых сегнетоэлектричество индуцируется магнитным упорядочением [10, 11].

В кристалле $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ обнаружен эффект спиновой переориентации, причем с ростом температуры моменты железа в двух подрешетках вращаются в противоположных направлениях [10]. Исследования нейтронной дифракции в кристалле $Ba_3NbFe_3Si_2O_{14}$ данного семейства выявили, что ионы железа образуют треугольную магнитную решетку в плоскости (ab) и геликоидальную закрутку моментов при трансляции вдоль оси c [4].

В работах [12–14] проведен подробный теоретический анализ симметричных свойств кристаллов типа лангасита [12] и перовскита [13, 14] и описаны особенности фазовых переходов во фрустрированных магнетиках, приводящие к магнитоэлектрическим эффектам. На примере железосодержащих кристаллов лангасита с треугольной магнитной решеткой найдены условия возникновения геликоидальной магнитной структуры и установлена связь спиральной спиновой структуры с электрической поляризацией [12]. Показано, что выше T_N структура лангасита становится парамагнитной и параэлектрической. Сейчас большой интерес проявляется к проблеме кристаллографической [15] и магнитной [16–18] хиральности в этих соединениях.

Очень важной с практической точки зрения является проблема повышения точки Нееля в таких соединениях, например при приложении внешнего давления или за счет катионного замещения, которое может создавать “внутреннее” давление. Влияние давления на магнитоэлектрические эффекты в магнетиках с треугольной решеткой недавно рассматривалось в работах [19, 20]. Дополнительный интерес к этой проблеме возник после обнаружения громдого скачка величины T_N (от 27 до 120 К) в лангасите $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ при высоком давлении ($P > 20$ ГПа) [21]. Вопрос о связи магнитных свойств с кристаллической структурой в семействе лангаситов остается открытым.

В настоящей работе проведены синхротронные рентгенографические (XRD) исследования структурных свойств поликристаллических образцов $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ (50 % ^{57}Fe) при высоких гидростатических давлениях (до 60 ГПа), создаваемых в камерах высокого давления с алмазными наковальнями. Кроме того, при высоких давлениях (до 17 ГПа) на лабораторной установке изучены мессбауэровские спектры поглощения ядер ^{57}Fe в этом соединении, а также рамановские спектры при росте давления и при разгрузке.

2. Методика эксперимента. Поликристаллические образцы $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ были синтезированы по керамической технологии из оксидов и солей исходных компонент [1]. Для мессбауэровских исследований железо в образцах было обогащено изотопом ^{57}Fe до 50 %. Предварительный рентгенофазовый анализ исходного образца подтвердил его монофазность и соответствие структуре $Ba_3TaFe_3Si_2O_{14}$ с параметрами элементарной ячейки $a = 8.538(2)$ и $c = 5.237(2)$ Å [1].

При высоких давлениях проведена серия XRD-экспериментов для образцов, помещенных в разные среды, передающие давление. Диаметр рабочей площадки алмазных наковален в камере составлял около 260 мкм, а диаметр отверстия в рениевой гаскете, куда помещался образец, варьировался от 100 до 70 мкм. Для измерений до $P = 20$ ГПа путем опрессовывания порошкообразного образца между алмазными наковальнями была изготовлена пластина толщиной ~ 6 мкм. Пластина размером около 25×25 мкм² помещалась в рабочий объем камеры диаметром около 100 мкм. Средой, передающей давление, служил неон. В оптическом микроскопе пластина была прозрачной и имела темно-желтый цвет. При измерениях до максимального давления (~ 60 ГПа) объем камеры заполнялся поликристаллическим образцом, а средой, передающей давление, служил гелий. Использование лучших квазигидростатических сред (гелий, неон) обеспечило минимальный градиент давления на образце в процессе измерения (типичное время одного измерения 10 с). Значение давления измерялось по сдвигу линии флюоресценции рубина [22], а также по уравнению состояния золота [23].

Рентгеновские дифрактограммы при высоких давлениях и комнатной температуре были сняты на синхротронной станции P02.2 (Extreme Condition Beamline P02.2) [24] на синхротроне третьего поколения в ПЕТРА-3 ДЕЗИ, расположенном в Гамбурге, Германия (Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), PETRA III, Hamburg, Germany). Фокусировка пучка

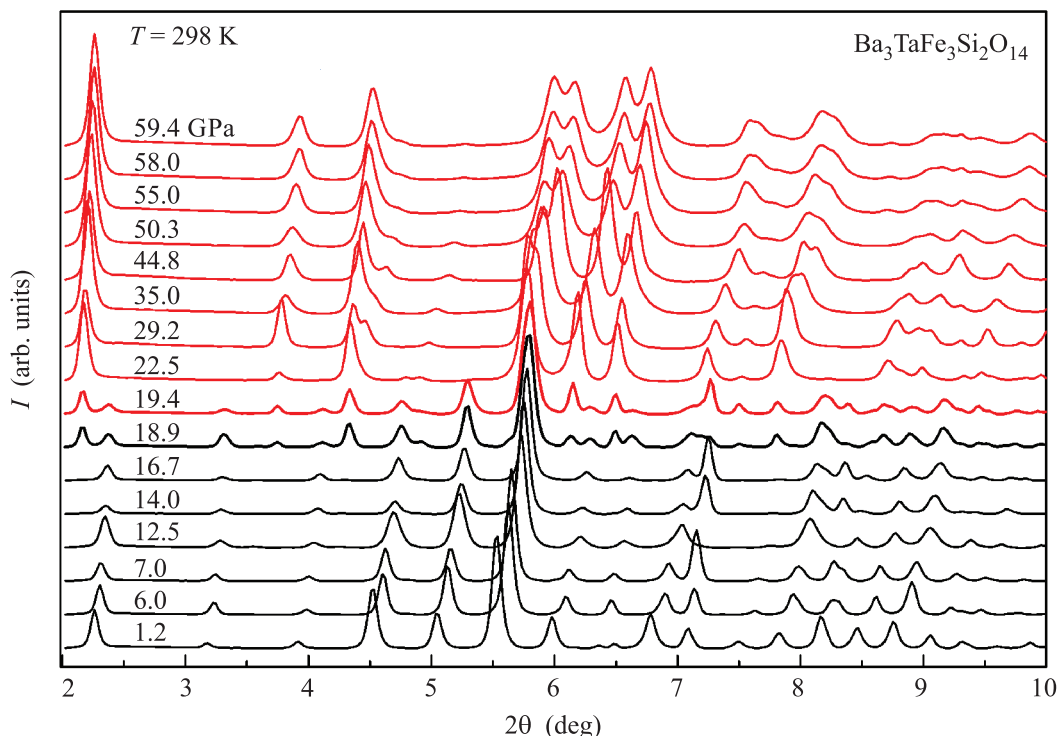


Рис. 2. Эволюция рентгеновских дифрактограмм лангасита $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ с увеличением давления при комнатной температуре. Среда, передающая давление, – гелий

синхротронного излучения (СИ) на образце составляла около $2 \times 2.2 \text{ мкм}^2$. При этом для очистки рентгеновского пучка от паразитного рассеяния использовалась 2-D щель (пинхола диаметром $\sim 8 \text{ мкм}$).

Дифрактограммы регистрировались на длине волны $\lambda = 0.289886 \text{ \AA}$ с помощью двумерного (*flat panel*) детектора Perkin Elmer (XRD 1621), расположенного на расстоянии 462.92 мм от исследуемого образца. Двумерные рентгено-дифракционные изображения были преобразованы в одномерные дифрактограммы с помощью программы FIT2D [25].

Мессбауэровские спектры резонансного поглощения от ядер ^{57}Fe снимались при комнатной температуре на стандартном спектрометре MS-1104Em, работающем в режиме постоянного ускорения. Источник гамма-квантов ^{57}Co (Rh) активностью около 50 mCi находился при комнатной температуре. Значения изомерных сдвигов измерялись при комнатной температуре относительно стандартного поглотителя – тонкой фольги металлического $\alpha\text{-Fe}$. Компьютерный анализ спектров был выполнен с использованием программы Univem MS, входящей в состав программного обеспечения спектрометра MS-1104Em. Эксперимент проводился в режиме повышения (до 16 ГПа) и снижения давления. Диаметр рабочей площадки алмазных наковален в камере со-

ставлял около 500 мкм, а диаметр отверстия в рениевой гаскете, куда помещался образец, – около 170 мкм. Весь рабочий объем камеры заполнялся образцом, а средой, передающей давление, служила кремний-органическая жидкость ПЭС-5. В этих условиях градиент давления на образце был оценен равным около $\pm 1 \text{ ГПа}$. Во всем диапазоне давлений образец на просвет имел желтый свет. Дополнительно к мессбауэровским измерениям в данной сборке измерялась рентгеновская дифракция на лабораторной установке (дифрактометр STOE IPDS II с позиционно-чувствительным детектором), оборудованной молибденовым анодом ($\lambda = 0.71072 \text{ \AA}$).

Спектры комбинационного рассеяния света снимались при повышении (до 20 ГПа) и снижении давления на высокочувствительной рамановской установке с детектором CCD фирмы Princeton Instruments, охлаждаемым жидким азотом. При этом использовалось тестовое излучение криптонового лазера с длиной волны $\lambda = 647.1 \text{ нм}$. Диаметр рабочей площадки наковален составлял порядка 270 мкм, диаметр отверстия в гаскете – 70 мкм, среда – неон.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение. На рис. 2 показаны характерные рентгеновские дифрактограммы лангасита $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в интервале углов 2θ от 2 до 10° при различных давлениях P

до 60 ГПа. С ростом давления дифракционные пики смещаются в сторону больших углов. В различных областях давлений (например, при 5–6, 19–20 и 40–50 ГПа) хорошо видны качественные изменения дифрактограмм, сопровождающиеся расщеплением пиков или появлением новых пиков. Угловые положения пиков были получены интерполяцией функциями pseudo-Voigt. Параметры элементарной ячейки определялись по программе DICVOL [26].

На рис. 3 в увеличенном масштабе показаны выделенные области углов 2θ , в которых качественно наиболее ярко проявляется трансформация отдельных пиков. В области давлений 5–6 ГПа наблюдается переходное состояние, где старая и новая фазы сосуществуют. Это заметно по ярко выраженной асимметрии пиков (показано стрелками на рис. 3а). Асимметрия линий может быть вызвана как наложением близко расположенных линий новой и старой фаз, так и наличием расщепления основных пиков новой фазы. Возможным дополнительным подтверждением наличия слабо выраженного фазового перехода 1-го рода служит появление при $2\theta \approx 3.5^\circ$ слабого дифракционного пика с интенсивностью около 0.3% от главного максимума, который не исчезает до ~ 17 ГПа. Возможно также, что заметны не все дополнительные слабые пики новой фазы. Распределение интенсивностей пиков (или групп пиков) в целом не меняется (рис. 3а). Это указывает на сохранение основного мотива тяжелых атомов в структуре. Таким образом, переход обусловлен изменением положения легких атомов. Как будет показано ниже, этот вывод подтверждается данными мессбауэровских и рамановских измерений. Зависимость объема элементарной ячейки V от давления в области $P = (0-15)$ ГПа приведена на рис. 6а. На ней хорошо видна аномалия в области 5–6 ГПа.

В области $P = (18-20)$ ГПа наблюдаются появление пиков новой фазы и постепенное исчезновение пиков исходной фазы, что явно соответствует фазовому переходу первого рода (см. рис. 3б и 4). Ячейку новой фазы можно надежно описать в гексагональной установке. В области сосуществования двух фаз (при $P = 18.9$ ГПа, см. рис. 4) объемы ячеек исходной и новой фаз составили 282.5 и 258.2 \AA^3 соответственно. Таким образом, скачок объема элементарной ячейки равен 8.6%. Параметры ячейки при указанном давлении составили $a = 8.071(3)$ \AA , $c = 5.008(4)$ \AA для исходной фазы и $a = 8.868(17)$ \AA , $c = 3.791(15)$ \AA для новой фазы.

При $P = 29.2$ ГПа, когда примесь исходной фазы отсутствует, точные значения параметров ячейки новой фазы составили $a = 8.7873(15)$ \AA , $c =$

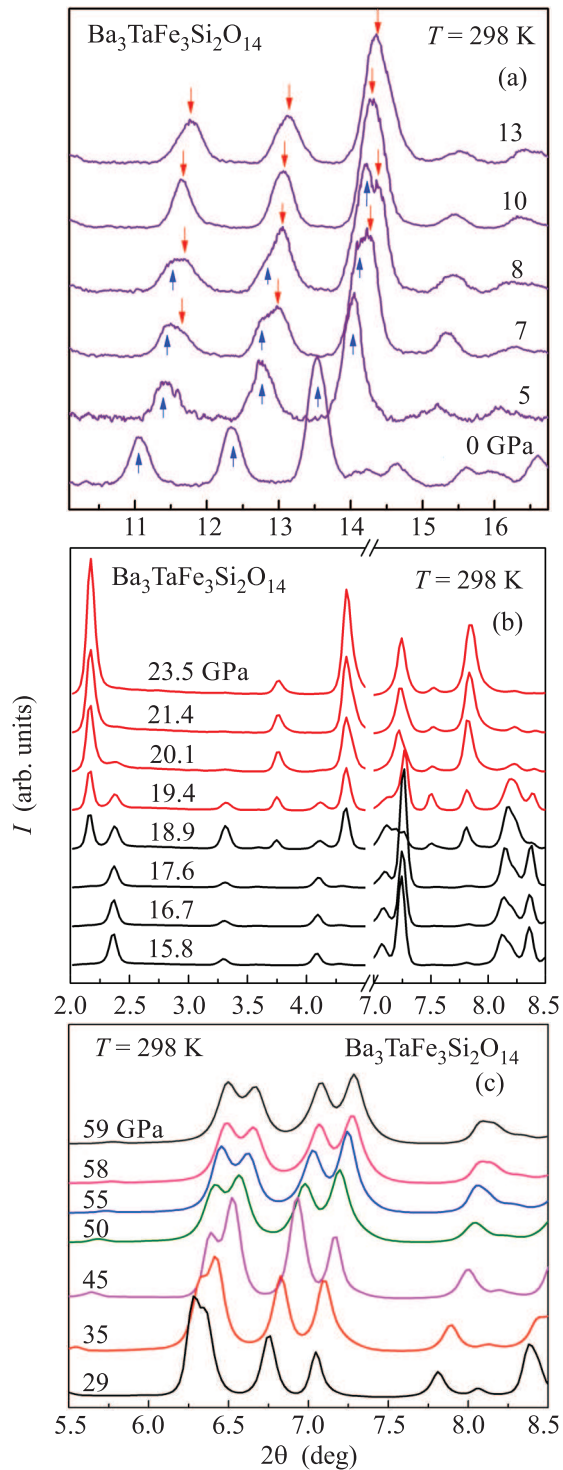


Рис. 3. (Цветной онлайн) Характерные участки дифрактограмм лангасита $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в интервале углов и давлений, где наиболее заметны изменения при фазовых переходах. На рис. а синими стрелками (\uparrow) показаны пики исходной фазы при $P < 5$ ГПа, а красными (\downarrow) – пики новой фазы при $P > 7$ ГПа

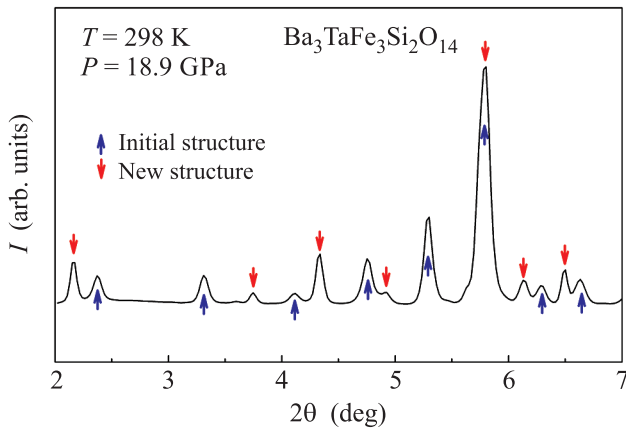


Рис. 4. (Цветной онлайн) Дифрактограмма лангасита $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при давлении 18.9 ГПа. Среда, передающая давление, – гелий. Синими стрелками (\uparrow) показаны пики исходной фазы, характерной для области давлений $6 \text{ ГПа} < P < 18 \text{ ГПа}$, а красными (\downarrow) – пики новой фазы

$= 3.7149(15) \text{ \AA}$ и $V = 248.4(0.05) \text{ \AA}^3$. Критерий достоверности индирования по Smith-Snyder $F_{15} = 284.5(.0023, 23)$. На дифрактограмме присутствуют все возможные для примитивной гексагональной ячейки пики до 13-го включительно. Это указывает на то, что новая фаза принадлежит пространственной группе, не имеющей погасаний в данном диапазоне d_{hkl} .

Зависимость параметров элементарной ячейки a и c от давления в лангасите $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ показана на рис. 5. Видно, что при структурном переходе в области $P \sim 20 \text{ ГПа}$ радикально меняются оба параметра: a увеличивается на 0.8 \AA , а c сокращается почти на 1.2 \AA . Не зная кристаллической структуры новой фазы, трудно предположить, как расположены оси a и c в новой ячейке. Однако очевидно, что новая кристаллическая ячейка значительно “сплюснута” по сравнению с исходной.

В области “низких” давлений ($P < 5 \text{ ГПа}$) зависимость $V(P)$ аппроксимировалась уравнением состояния в форме Берча–Мурнагана (рис. 6а):

$$P = \frac{3}{2} B_0 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \right] \times \left\{ \frac{3}{4} (B' - 4) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \right] - 1 \right\}, \quad (1)$$

где V_0 – объем элементарной ячейки при нормальном давлении, B_0 – модуль (коэффициент) всестороннего сжатия, B' – производная модуля B_0 по давлению. В результате аппроксимации получены следующие параметры: $B_0 = 85.0 \pm 2.3 \text{ ГПа}$, $B' = 4$ (фиксиро-

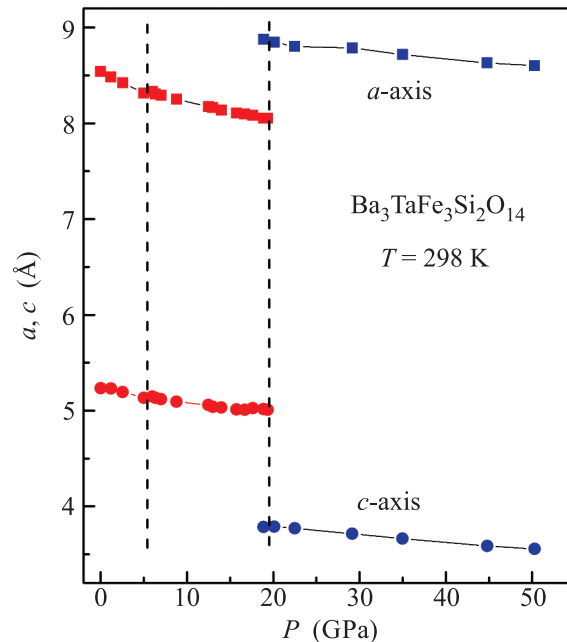


Рис. 5. (Цветной онлайн) Зависимости параметров элементарной ячейки a (квадраты) и c (кружки) от давления в лангасите $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Экспериментальные точки исходной фазы при $P < 20 \text{ ГПа}$ показаны красным цветом, а точки новой фазы при $P > 20 \text{ ГПа}$ – синим. Штриховыми линиями показаны области структурных фазовых переходов при $P \sim 5$ и $\sim 20 \text{ ГПа}$

ван), $V_0 = 330.9(0.07) \text{ \AA}^3$. Расчетное значение давления, при котором происходит структурный переход, оценено как $P_{\text{tr1}} \approx 5.45 \text{ ГПа}$.

При давлениях $P > 5 \text{ ГПа}$ экспериментальная зависимость $V(P)$ аппроксимировалась модифицированным уравнением Берча–Мурнагана:

$$P - 5.45 \text{ ГПа} = \frac{3}{2} B_5 \left(\frac{V}{V_5} \right)^{-5/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_5} \right)^{-2/3} \right] \times \left\{ \frac{3}{4} (B'_5 - 4) \left[1 - \left(\frac{V}{V_5} \right)^{-2/3} \right] - 1 \right\}, \quad (2)$$

где подстрочный индекс “5” указывает значения параметров, полученные выше структурного перехода в области 5 ГПа. Соответствующие расчетные значения равны $B_5 = 115.4 \pm 2.7 \text{ ГПа}$, $B'_5 = 4$ (фиксирован) и $V_5 = 307.6(0.06) \text{ \AA}^3$. Таким образом, при этом переходе объем ячейки падает на $\approx 1.6 \%$.

Зависимость объема ячейки лангасита $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ от давления в области второго структурного перехода (при $P_{\text{tr2}} \sim 20 \text{ ГПа}$) показана на рис. 6б. При $P > 20 \text{ ГПа}$ экспериментальные точки аппроксимировались уравнением состояния Берча–Мурнагана, модифицированным для

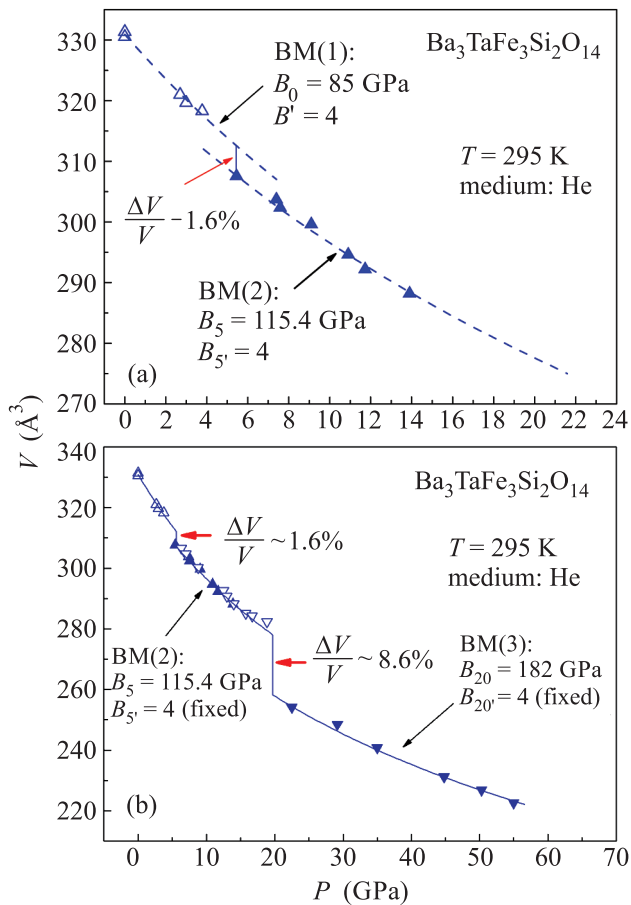


Рис. 6. Зависимости объема элементарной ячейки V от давления в лангасите $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в области первого структурного перехода при $P \sim 5$ ГПа (а) и в области второго структурного перехода при $P \sim 20$ ГПа (б). Линиями показана аппроксимация экспериментальных точек уравнениями состояния в форме Берча–Мурнагана. Среда, передающая давление, – неон (а) и гелий (б)

$P = 20$ ГПа. Полученные значения расчетных параметров равны $B_{20} = 182.2 \pm 3.0$ ГПа, $B'_{20} = 4$ (фиксирован) и $V_{20} = 258.2(0.07)$ \AA^3 . Таким образом, объем элементарной ячейки при этом переходе скачкообразно падает на $\approx 8.6\%$.

При давлениях в области $P \approx (40-50)$ ГПа на дифрактограммах (рис. 3с) заметно значительное перераспределение интенсивностей дифракционных пиков в области углов $2\theta = 5.5^\circ - 7^\circ$. Однако анализ положений пиков и автоиндексирование показали, что ячейка кристалла (основной мотив структуры) здесь остается прежней и нового фазового перехода не происходит.

Мессбауэровские спектры поглощения от ядер ^{57}Fe в лангасите $\text{Ba}_3\text{Ta}^{57}\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ снимались в камере высокого давления с алмазными наковальнями

в области давлений 0–16 ГПа при комнатной температуре. Средой, передающей давление, служило силиконовое масло ПЭС-5. На рис. 7 показаны две серии мессбауэровских спектров, полученных при повышении (рис. 7а) и при снижении (рис. 7б) давления. Во всей области давлений спектры имеют вид квадрупольных дублетов с параметрами, характерными для высокоспинового состояния ионов Fe^{3+} в оксидах. В исходном состоянии при нормальном давлении квадрупольное расщепление спектра составляет очень большую величину: $QS = 1.255$ мм/с. Это указывает на сильное искажение кислородного тетраэдра $3f$, занимаемого железом. Температурная зависимость этого параметра подробно исследовалась нами ранее [9]. В частности, было установлено, что в температурной области 30–300 К в лангасите $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ не наблюдается каких-либо структурных переходов.

На рис. 8 показана зависимость параметра QS от давления. В области $0 \text{ ГПа} < P < 5 \text{ ГПа}$ значение QS практически не меняется. Однако при $5 \text{ ГПа} < P < 7 \text{ ГПа}$ происходит довольно резкое и значительное снижение QS до величины 0.85 мм/с. Эта аномалия совпадает с первым структурным переходом, обнаруженным в рентгеновском эксперименте в области 5–6 ГПа.

Теоретические оценки [21, 27] показывают, что в этой области давлений для ионов Fe^{3+} в тетраэдрических узлах нельзя ожидать спинового кроссовера (перехода из высокоспинового состояния $S = 5/2$ в низкоспиновое состояние $S = 1/2$), который мог бы вызвать изменение параметра квадрупольного взаимодействия. Такие спиновые кроссоверы, индуцированные давлением, наблюдались в ряде оксидов с ионами Fe^{3+} [28–33] и Fe^{2+} [34–36] в кислородных октаэдрах. Поэтому обнаруженное в $\text{Ba}_3\text{Ta}^{57}\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ уменьшение величины QS указывает на повышение локальной симметрии в тетраэдрическом окружении железа, что должно быть связано со смещением соответствующих атомов кислорода.

При снижении давления до нормального значение параметра QS восстанавливается до исходной величины без заметного гистерезиса (см. рис. 7б и 8). Следовательно, этот структурный переход является обратимым.

Для дополнительного исследования структурных переходов были измерены спектры комбинационного рассеяния света в лангасите $\text{Ba}_3\text{Ta}^{57}\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ при высоких давлениях (до 20 ГПа). На рис. 9 приведена эволюция рамановских спектров с ростом давления (рис. 9а), а также построены барические зависимости энергий наиболее интенсивных пиков (рис. 9б).

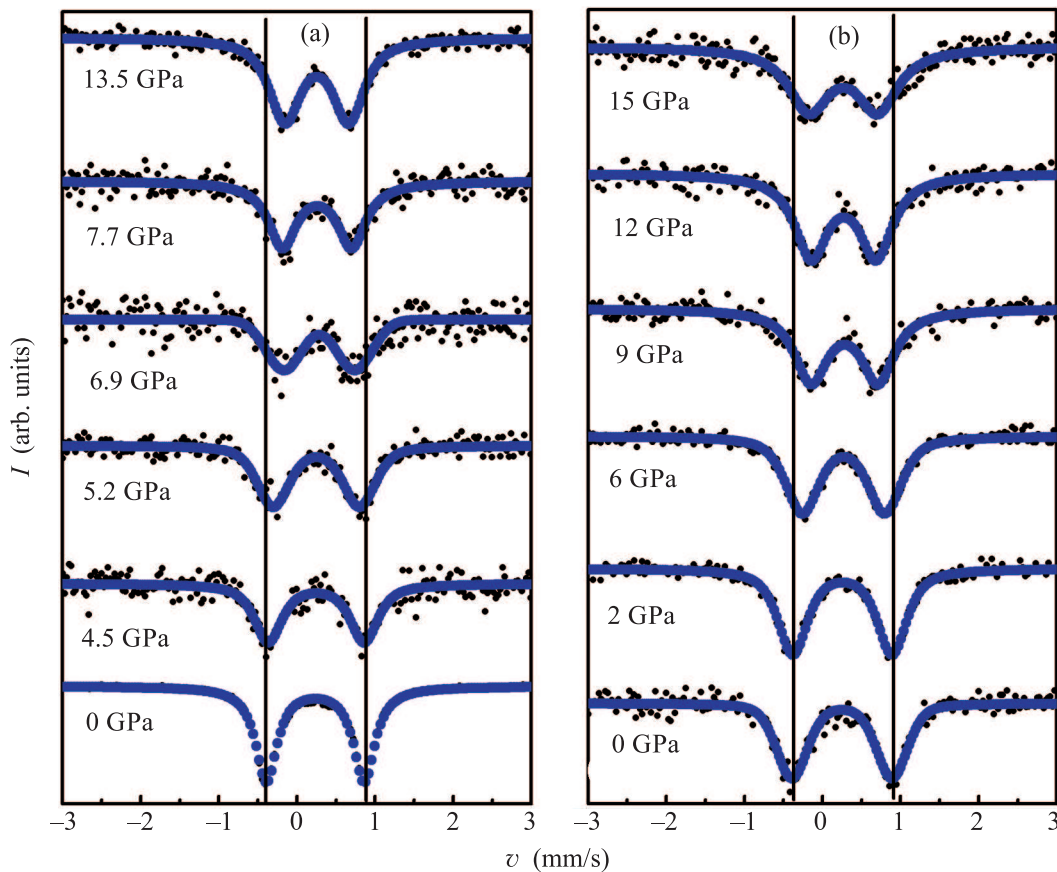


Рис. 7. Мессбауэровские спектры поглощения от ядер ^{57}Fe в лангасите $\text{Ba}_3\text{Ta}^{57}\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$, измеренные в камере высокого давления с алмазными наковальнями, в режиме повышения (а) и снижения (б) давления при комнатной температуре. Среда, передающая давление, – ПЭС-5

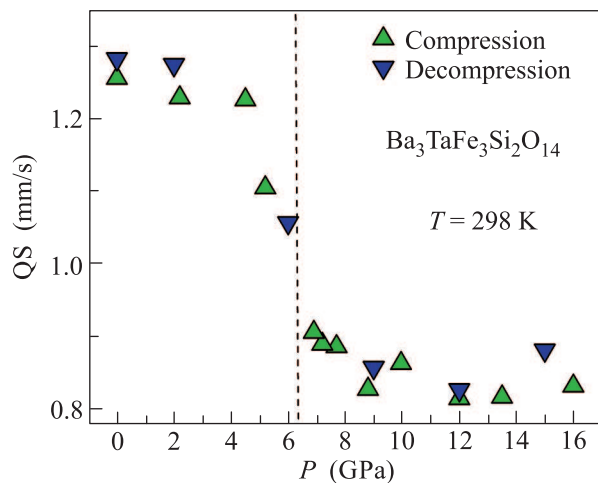


Рис. 8. (Цветной онлайн) Зависимость параметра квадрупольного расщепления QS от давления в лангасите $\text{Ba}_3\text{Ta}^{57}\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$. Зеленые и синие треугольники соответствуют режиму повышения и снижения давления

Обнаружено, что при $P \sim 6$ ГПа спектр существенно изменяется (некоторые пики “сливаются”), что подтверждает наличие структурного перехода. При

$P \sim 20$ ГПа все линии сильно уширяются и спектр становится “рамено-аморфным”. Это указывает на существенное измельчение кристаллитов при структурном переходе первого рода с большим скачком плотности кристалла.

4. Заключение. Возможные варианты фазовых переходов в соединениях семейства лангасита обсуждались в работе [8]. Было установлено, что в некоторых лангаситах с понижением температуры происходит сильное увеличение диэлектрической проницаемости ϵ_{33} . Это может быть связано с низкотемпературным структурным фазовым переходом [2]. В нашем образце $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ мессбауэровская спектроскопия не обнаружила структурных превращений в области температур 30–300 К [9]. Структурный переход из тригональной симметрии (sp. gr. $P321$) в моноклинную (sp. gr. $A2-C2$) наблюдался при низкой температуре в $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ и при высоком давлении (около 14 ГПа) в лангаситах $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ [8]. Наши исследования лангасита $\text{Ba}_3\text{TaFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ не выявили перехода в моноклинную структуру вплоть до давлений 60 ГПа. Мы обна-

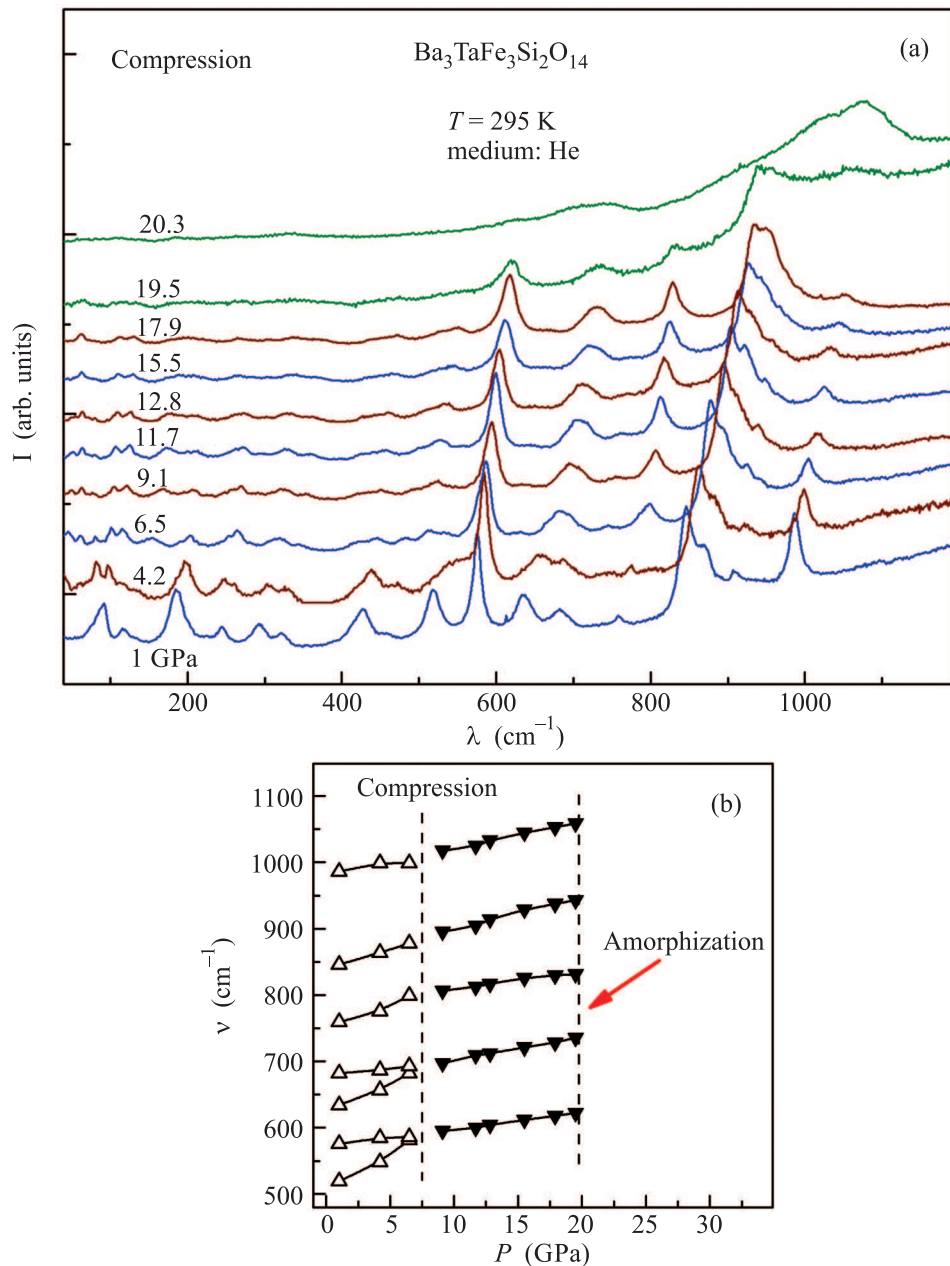


Рис. 9. Эволюция спектров комбинационного рассеяния света с ростом давления (а) и барическая зависимость энергий наиболее интенсивных пиков (б)

ружили два структурных перехода первого рода при ≈ 5.5 и ≈ 20 ГПа. Первый из них, по-видимому, обусловлен смещением легких атомов, тогда как основной мотив тяжелых атомов в структуре сохраняется. При этом происходит повышение локальной симметрии $3f$ кислородных тетраэдров в окружении железа. При втором структурном превращении лангасит переходит в новую гексагональную фазу. При этом параметры a и c элементарной ячейки сильно меняются и объем ячейки падает на 8.6%. С точки зрения магнитных свойств сильное уменьшение параметра c

при структурном переходе в области $P_{tr2} \approx 20$ ГПа должно привести к существенному увеличению обменных взаимодействий между ионами железа в соседних плоскостях (ab). Это может объяснить обнаруженное недавно [21] в данном кристалле колоссальное увеличение точки Нееля при давлениях выше 20 ГПа.

Мы благодарим Б.В. Милля и П.Г. Наумова за приготовление образцов железосодержащих лангаситов, обогащенных изотопом ^{57}Fe . Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант # 14-02-00483а), про-

граммы ОФН РАН “Сильно коррелированные электронные системы” и гранта поддержки ведущих научных школ НШ-1130.2014.5. А.Г.Гаврилюк благодарит за поддержку программу ОФН РАН “Физика элементарных частиц, фундаментальная ядерная физика и ядерные технологии”. The valuable help of Dr. Peter Liermann at beamline P02.2 of DESY (PETRA-III, Hamburg, Germany) is gratefully acknowledged.

1. B. V. Mill, E. L. Belokoneva, and T. Fukuda, Russian J. Inorg. Chem. **43**, 1168 (1998) [Zh. Neorg. Khim. **43**, 1270 (1998)].
2. B. V. Mill and Yu. V. Pisarevsky, in: *Pros. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp.*, Kansas City, Missouri, USA (2000), p. 133.
3. J. Robert, V. Simonet, B. Canals, R. Ballou, P. Bordet, P. Lejay, and A. Stunault, Phys. Rev. Lett. **96**, 197205 (2006).
4. K. Marty, V. Simonet, E. Ressouche, R. Ballou, P. Lejay, and P. Bordet, Phys. Rev. Lett. **101**, 247201 (2008).
5. V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, A. S. Prokhorov, and B. V. Mill, Sol. State Phenomena **152–153**, 299 (2009).
6. K. Marty, V. Simonet, P. Bordet, R. Ballou, P. Lejay, O. Isnard, E. Ressouche, F. Bourdarot, and P. Bonville, J. Magn. Magn. Mater. **321**, 1778 (2009).
7. K. Marty, P. Bordet, V. Simonet, M. Loire, R. Ballou, C. Darie, J. Kljun, P. Bonville, O. Isnard, P. Lejay, B. Zawilski, and C. Simon, Phys. Rev. B **81**, 054416 (2010).
8. E. L. Belokoneva and N. V. Belov, Doklady Akademii Nauk SSSR **260**, 1363 (1981).
9. H. D. Zhou, L. L. Lumata, P. L. Kuhns, A. P. Reyes, E. S. Choi, N. S. Dalal, J. Lu, Y. J. Jo, L. Balicas, J. S. Brooks, and C. R. Wiebe, Chem. Mater. **21**, 156 (2009).
10. I. S. Lyubutin, P. G. Naumov, and B. V. Mill', Euro Phys. Lett. **90**, 67005 (2010).
11. I. S. Lyubutin, P. G. Naumov, B. V. Mill', K. V. Frolov, and E. I. Demikhov, Phys. Rev. B **84**, 214425 (2011).
12. S. A. Pikin and I. S. Lyubutin, Phys. Rev. B **86**, 064414 (2012).
13. I. S. Lyubutin and S. A. Pikin, J. Phys.: Cond. Matter **25**, 236001 (2013).
14. С. А. Пикин, И. С. Любутин, Письма в ЖЭТФ **96**, 257 (2012) [JETP Lett. **96**, 240 (2012)].
15. А. П. Дудка, Б. В. Милль, Кристаллография **59**, 759 (2014).
16. V. Simonet, M. Loire, and R. Ballou, Eur. Phys. J. Special Topics **213**, 5 (2012).
17. L. Chaix, S. de Brion, F. Levy-Bertrand, V. Simonet, R. Ballou, B. Canals, P. Lejay, J. B. Brubach, G. Creff, F. Willaert, and P. Roy, PRL **110**, 157208 (2013).
18. N. Lee, Y. J. Choi, and S.-W. Cheong, Appl. Phys. Lett. **104**, 072904 (2014).
19. T. Aoyama, A. Miyake, T. Kagayama, K. Shimizu, and T. Kimura, Phys. Rev. B **87**, 094401 (2013).
20. С. А. Пикин, Письма в ЖЭТФ **99**, 457 (2014).
21. A. G. Gavriliuk, I. S. Lyubutin, S. S. Starchikov, A. A. Mironovich, S. G. Ovchinnikov, I. A. Trojan, Y. Xiao, P. Chow, S. V. Sinogeikin, and V. V. Struzhkin, Appl. Phys. Lett. **103**, 162402 (2013).
22. H. K. Mao, J. Xu, and P. M. Bell, J. Geophys. Research **91**(B5), 4673 (1986).
23. D. L. Heinz and R. Jeanloz, J. Appl. Phys. **55**, 88 (1984).
24. H.-P. Liermann, W. Morgenroth, A. Ehnes, A. Berghauser, B. Winkler, H. Franz, and E. Weckert, J. Phys. Conf. Ser. **215**, 012029 (2010).
25. A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, High Press. Res. **14**, 235 (1996).
26. A. Boultafand and D. Louer, J. Appl. Cryst. **37**, 724 (2004).
27. К. А. Лобач, С. Г. Овчинников, Т. М. Овчинникова, Особенности переходов диэлектрик-металл под высоким давлением в кристаллах со спиновыми кроссоверами 3d-ионов в тетраэдрическом окружении, ЖЭТФ **147**(1) (2015).
28. А. Г. Гаврилюк, С. А. Харламова, И. С. Любутин, И. А. Троян, С. Г. Овчинников, А. М. Поцелуйко, М. И. Еремец, Р. Беллер, Письма в ЖЭТФ **80**(6), 482 (2004) [A. M. Gavrilyuk, S. A. Kharlamova, I. S. Lyubutin, I. A. Trojan, S. G. Ovchinnikov, A. M. Potselyuko, M. I. Eremets, and R. Boehler, JETP Lett. **80**(6), 426 (2004)].
29. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, M. Y. Hu, and H. K. Mao, Письма в ЖЭТФ **82**(4), 243 (2005) [JETP Lett. **82**(4), 224 (2005)].
30. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, Р. А. Садыхов, Письма в ЖЭТФ **82**(11), 797 (2005) [I. S. Lyubutin, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, and R. A. Sadykov, JETP Lett. **82**(11), 702 (2005)].
31. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин, С. Г. Овчинников, С. А. Харламова, Л. Н. Безматерных, М. Y. Hu, Письма в ЖЭТФ **84**(9), 610 (2006) [JETP Lett. **84**(9), 518 (2006)].
32. А. Г. Гаврилюк, И. С. Любутин, В. В. Стружкин, Письма в ЖЭТФ **86**(8), 604 (2007) [A. G. Gavriliuk, I. S. Lyubutin, and V. V. Struzhkin, JETP Lett. **86**(8), 532 (2007)].
33. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, В. В. Стружкин, Письма в ЖЭТФ **88**(8), 601 (2008) [JETP Lett. **88**, 524 (2008)].
34. И. С. Любутин, А. Г. Гаврилюк, К. В. Фролов, J. F. Lin, И. А. Троян, Письма в ЖЭТФ **90**(9), 681 (2009) [I. S. Lyubutin, A. G. Gavriliuk, K. V. Frolov, J.-F. Lin, and I. A. Trojan, JETP Lett. **90**(9), 617 (2009)].
35. I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. A. Mironovich, A. G. Gavriliuk, P. G. Naumov, J.-F. Lin, S. G. Ovchinnikov, S. Sinogeikin, P. Chow, Y. Xiao, and R. J. Hemley, PNAS **110**(18), 7142 (2013).
36. I. S. Lyubutin, J.-F. Lin, A. G. Gavriliuk, A. A. Mironovich, A. G. Ivanova, V. V. Roddatis, and A. L. Vasiliev, American Mineralogist **98**, 1803 (2013).