

Эволюция рамановских и мессбауэровских спектров при высоких давлениях до 75 ГПа и фазовый переход в перовските CaSnO_3

Г. Н. Степанов⁺, С. С. Старчиков^{*}, С. Г. Ляпин⁺, А. Н. Гулютин⁺, И. С. Любутин^{*1)}

⁺Институт физики высоких давлений РАН, 142190 Троицк, Москва, Россия

^{*}Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 16 августа 2016 г.

При высоких давлениях до 75 ГПа исследованы спектры комбинационного рассеяния света и мессбауэровские спектры от ядер ^{119}Sn в перовските CaSnO_3 . В диапазоне давлений 0–40 ГПа установлено линейное увеличение частоты основных рамановских мод и монотонное уменьшение изомерного сдвига в мессбауэровских спектрах. Показано, что увеличение рамановских частот под давлением можно связать с изменением угла связи $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ в цепочках кислородных октаэдров SnO_6 вдоль оси c . В области давлений 40–55 ГПа наблюдается резкое изменение параметров рамановских и мессбауэровских спектров, указывая на структурные фазовые превращения, которые можно связать с переходом в пост-перовскитное состояние. Впервые получены рамановские спектры образцов CaSnO_3 со структурой ильменита.

DOI: 10.7868/S0370274X1619005X

1. Введение. При нормальных условиях станат кальция CaSnO_3 имеет две структурные модификации типа перовскита (пространственная группа P_{nma}) [1] и ильменита (пр. гр. $R3$ типа корунда) [2]. Перовскито-подобные соединения представляют большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, включая проблемы геофизики. После обнаружения у этих веществ переходов в так называемую пост-перовскитную структуру при высоких давлениях и температурах большое внимание геофизиков уделяется поиску аналогичного перехода в CaSnO_3 . При таком переходе меняются упругие и другие сейсмические свойства минералов в условиях нижней мантии Земли. В работе [3] теоретически предсказан переход минерала CaSnO_3 при давлении 12 ГПа в пост-перовскитную фазу типа CaIrO_3 (пр. гр. $Стсм$). Экспериментально такой переход в CaSnO_3 обнаружен при давлении 40 ГПа и температуре 2000 К [4]. Эти критические параметры значительно ниже, чем при аналогичном переходе в минерале MgSiO_3 (120 ГПа, 2500 К), содержание которого в мантии Земли предположительно очень высоко [5].

В редкоземельных ортоферритах RFeO_3 с ромбически искаженной структурой перовскита (пр. гр. $Pnma$) в области давлений 40–50 ГПа наблюдались фазовые превращения [6], которые сопровождалась переходами ионов железа Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние (“high spin” – “low spin

transition”) [7, 8]. При этом переходе величина диэлектрической щели, равная около 3 эВ при нормальном давлении, уменьшалась до значения 0.8 эВ, характерного для полупроводников [6, 9].

В настоящей работе при комнатной температуре и высоком давлении изучены рамановские (до 60 ГПа) и мессбауэровские (до 75 ГПа) спектры образцов CaSnO_3 с перовскитоподобной структурой. Также при нормальном давлении впервые получены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) от кристалла CaSnO_3 со структурой ильменита.

Образцы CaSnO_3 синтезированы в ИФВД РАН. Установлено, что при нормальном давлении рентгеновские дебаеграммы обеих модификаций (со структурой перовскита и ильменита), а также спектры КРС перовскитоподобного образца идентичны известным в литературе [1, 2, 10].

2. Методика и результаты экспериментов. Для получения высоких давлений в наших исследованиях применялась камера с алмазными наковальнями на основе системы поршень-цилиндр (рис. 1). Параллельность рабочей и опорной площадок алмазных наковален была получена по специальной методике, разработанной одним из авторов данной работы (С.Г.Н.). Диаметр рабочей площадки наковален составлял 250–300 мкм. В качестве среды, передающей давление, в области 0–28 ГПа использовался гелий, а в области давлений 30–75 ГПа – полиэтиленоксидная жидкость ПЭС-5. Давление измерялось по рубиновой шкале [11]. Измерения КРС спектров

¹⁾e-mail: lyubutinig@mail.ru



Рис. 1. (Цветной онлайн) Детали камеры высокого давления с алмазными наковальнями для измерения рамановских и мессбауэровских спектров

производились спустя 3–4 суток после очередного изменения усилия, приложенного к наковальням, и соответствующего изменения давления на образце. Это способствовало релаксации негидростатических компонент напряжения образца и более полному протеканию возможных фазовых превращений.

Спектры КРС при комнатной температуре и давлениях до 30 ГПа были получены на микрорамановской установке на основе тройного решеточного спектрометра TriVista 555 с охлаждаемым жидким азотом CCD детектором и микроскопа Olympus VX51 с объективом “50×”. Для возбуждения спектров КРС использовалась линия 488 нм аргонового лазера. При более высоких давлениях измерения проводились на спектрометре Princeton Instruments Acton SP2500 с CCD детектором, охлаждаемым жидким азотом. Для возбуждения линий КРС применялись криптоновый лазер с длиной волны 647.1 нм и твердотельный лазер с длиной волны 473 нм. Спектральная ширина щелей была меньше 1.5 см^{-1} . Чтобы избежать перегрева образца, мощность лазера на образце не превышала 1 мВт.

Характерные спектры КРС представлены на рис. 2. В диапазоне давлений 0–26 ГПа, создаваемых в среде гелия, через наковальню наблюдается 7 линий в диапазоне частот от 100 до 800 см^{-1} . Установлено, что люминесценция и КРС от алмазной наковальни не накладывают принципиальных ограничений на поведение спектров от образца CaSnO_3 .

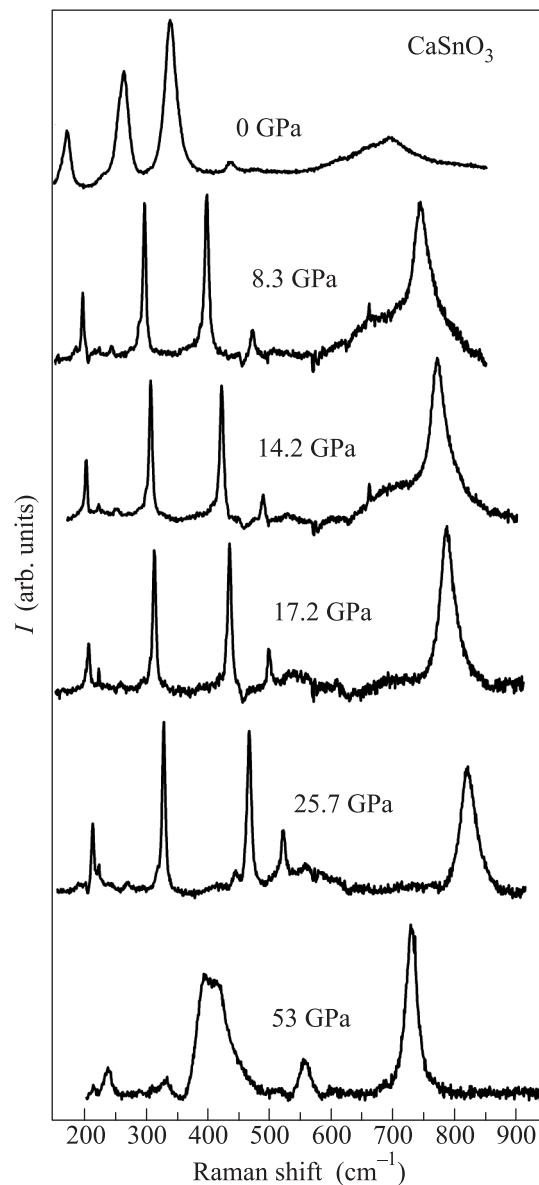


Рис. 2. Спектры КРС образца CaSnO_3 со структурой перовскита при различных давлениях

С ростом давления происходит линейный рост частот линий КРС (см. рис. 3 и табл. 1).

Для рамановских активных мод колебаний $A_g(3)$ и $A_g(5)$, у которых при нормальных условиях частоты равны $\nu_{10} = 183 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{20} = 278 \text{ см}^{-1}$, соответственно, мы получили барические коэффициенты $(d\nu_1/dp)/\nu_{10} = 0.0066 \text{ ГПа}^{-1}$ и $(d\nu_2/dp)/\nu_{20} = 0.0071 \text{ ГПа}^{-1}$. Эти моды $A_g(3)$ и $A_g(5)$ соответствуют колебанию кислородных октаэдров около направлений $[010]$ и $[101]$ в структуре перовскита, и их поведение с ростом давления подробно обсуждается ниже.

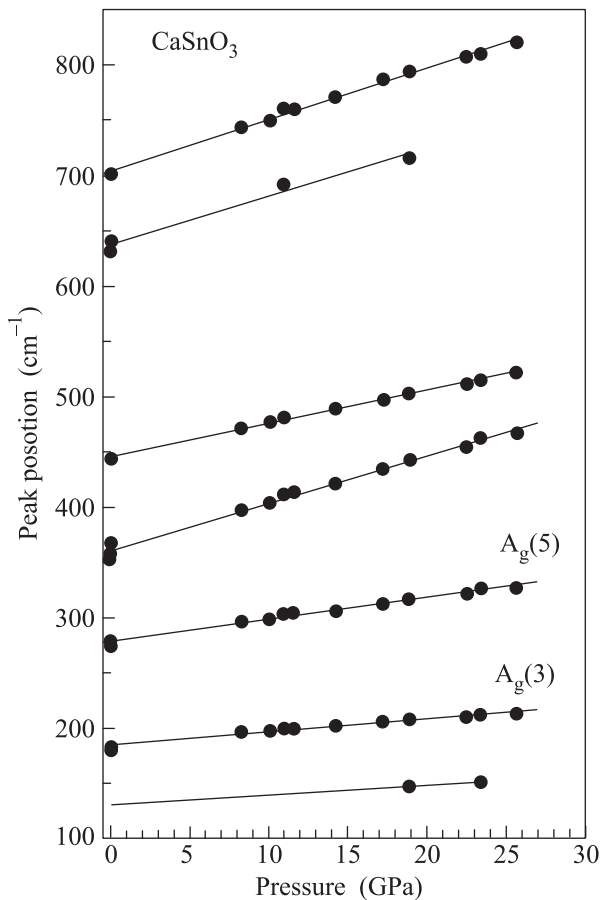


Рис. 3. Барическая зависимость частот КРС в образце CaSnO_3 в области давлений до 27 ГПа

Таблица 1. Рамановские частоты при нулевом давлении ν_0 для пяти характерных мод в спектрах КРС перовскитоподобного образца CaSnO_3 , поведение которых хорошо прослеживается до давления 30 ГПа, производные частот по давлению $(\partial\nu/\partial p)$ и относительное изменение частоты $[(1/\nu_0) \cdot \partial\nu/\partial p]$

Частота ν_0 (cm^{-1})	$\partial p/\partial p$ ($\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$)	$(1/\nu_0) \cdot \partial\nu/\partial p$ (ГПа^{-1})
183	1.21	0.0066
278	1.97	0.0071
360	4.23	0.0120
440	3.01	0.0068
703	4.66	0.0066

Исследования эффекта Мессбауэра на ядрах ^{119}Sn в перовските CaSnO_3 проводились на стандартном спектрометре MS-1104Em до давлений 75 ГПа. Источником гамма-излучения служил изотоп $^{119\text{m}}\text{Sn}$ в соединении CaSnO_3 . В исследуемом поликристаллическом образце CaSnO_3 олово было обогащено изотопом ^{119}Sn до 90%. Алмазные наковальни в камере высокого давления пропускают $\sim 80\%$ падающего излучения от изотопа $^{119\text{m}}\text{Sn}$ с

энергией гамма-квантов 23.8 кэВ. Источник находился при комнатной температуре, и изомерные сдвиги в исследуемом образце измерялись относительно источника. Во всем интервале давлений (от 0 до 75 ГПа) мессбауэровские спектры от образца CaSnO_3 состоят из одиночной линии, немного уширенной по сравнению с естественной шириной. При нормальном давлении ширина резонансной линии составляла около 1.4 мм/с. Использование соединения CaSnO_3 как в качестве источника (изотоп $^{119\text{m}}\text{Sn}$), так и в качестве поглотителя (изотоп ^{119}Sn) позволяет провести прецизионные измерения изомерного сдвига при высоких давлениях, поскольку линии излучения и поглощения не сдвинуты по энергии относительно друг друга.

В мессбауэровских измерениях диаметр рабочей площадки алмазных наковален составлял ~ 300 мкм. В качестве материала гаскеты применялся рений. Исходная величина диаметра отверстия в гаскете составляла 100 мкм. Измерения начинались спустя сутки после изменения давления на образце, и каждый спектр снимался в течение 5–7 суток. Давление вблизи центра рабочего объема контролировалось в начале и в конце экспозиции с точностью не менее $\pm 3\%$. Разница давления в начале и конце экспозиции не превышала ошибки измерения.

На рис. 4 показана зависимость изомерного сдвига (IS) от давления. Установлено, что значение IS линейно уменьшается с давлением. В интерва-

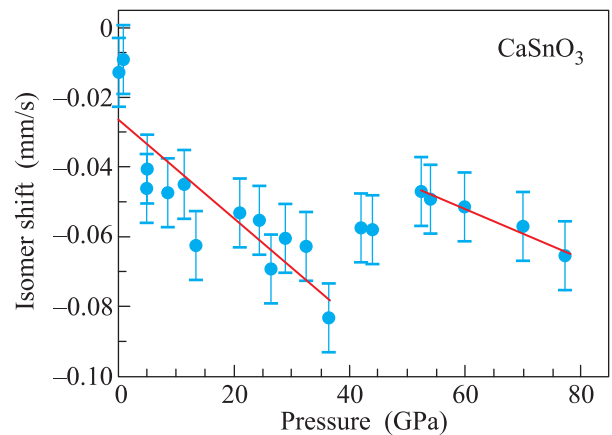


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость изомерного сдвига мессбауэровских спектров CaSnO_3 от давления

ле давлений 0–40 ГПа скорость изменения IS составляет -0.00142 мм/с/ГПа, а в интервале 50–75 ГПа уменьшение IS происходит со скоростью 0.00069 мм/с/ГПа. В то же время в интервале 40–50 ГПа и значение IS , наоборот, возрастает на величину 0.0309 мм/с (см. рис. 4).

Как показано в [12, 13], изменения изомерного сдвига ΔIS связаны и изменение электронной плотности $\Delta\rho(0)$ на ядрах олова – соотношением $\Delta IS = 0.0778 \Delta\rho(0)$. Отсюда мы получаем, что в интервале давлений 0–40 ГПа плотность электронов уменьшается на величину $0.65a_0^{-3}$, а в интервале 50–75 ГПа – на величину $0.22a_0^{-3}$. При давлениях 40–50 ГПа электронная плотность на ядрах олова наоборот возрастает на $0.4a_0^{-3}$. Здесь a_0 – радиус Бора [14].

Уменьшение плотности электронов на ядрах олова под давлением можно интерпретировать в рамках модели ионно-ковалентной связи олово-кислород [12]. В приближении МО ЛКАО валентные s -электроны в структуре CaSnO_3 экранированы p -электронами, которые вытесняют s -электроны из области ядра. Эффект экранировки увеличивается с ростом давления, что и приводит к уменьшению $\rho(0)$ [12].

В области ~ 40 – 50 ГПа наблюдается разрыв на монотонной зависимости изомерного сдвига от давления. Эта особенность может быть связана со структурным изменением в образце CaSnO_3 .

3. Обсуждение результатов. Кристалл CaSnO_3 относится к сильно коррелированным электронным системам [10, 15]. При нормальных условиях кристаллическая структура CaSnO_3 имеет ромбические искажения, в результате чего кислородные октаэдры SnO_6 наклонены по отношению друг к другу, и угол химической связи Sn-O-Sn через апикальный кислород вдоль оси c отклоняется от 180 градусов на $\varphi = 13^\circ 20'$ [1]. Искажения структуры оказывают большое влияние на свойства перовскитоподобных соединений. В частности, обнаружено, что у станатов ширина зоны проводимости уменьшается с ростом наклона кислородных октаэдров, что в свою очередь приводит к увеличению диэлектрической щели от 3.1 эВ в BaSnO_3 (имеет структуру перовскита) до 4.4 эВ в CaSnO_3 . В ряде экспериментальных и теоретических работ исследовались оптические свойства [16, 17] и рамановское рассеяние [6, 9] в перовскитоподобном CaSnO_3 .

Недавно в работе [10] исследовано влияние температуры на кристаллическую структуру и частоты КРС в CaSnO_3 с целью поиска перехода в постперовскитное состояние. При повышении температуры наблюдалось уменьшение искажений кристаллической структуры CaSnO_3 и приближение к структуре идеального перовскита. При этом наблюдалось лишь слабое смещение линий КРС для моды $A_g(3)$ [10]. Из температурной зависимости положения и ширины интенсивной линии КРС на частоте 360 см^{-1} при 295 К установлено приблизительно линейное по-

вышение частоты при охлаждении образца от 670 до 295 К . При этом разница в частотах этой линии при 295 и 670 К составляет $\sim 15 \text{ см}^{-1}$ [15]. В нашем эксперименте такой же прирост частоты достигается при давлении 3.5 ГПа (при комнатной температуре).

С другой стороны, по результатам структурных исследований [10] можно пересчитать температурное сжатие образца при охлаждении на эквивалентное изменение объема ячейки при приложении давления. Для этого мы воспользовались зависимостью объема ячейки CaSnO_3 от давления из работы [15] и получили величину давления $P \sim 2.0 \text{ ГПа}$, которая при комнатной температуре приведет к тому же уменьшению объема CaSnO_3 , что и понижение температуры образца в интервале 670 – 295 К .

Разница в этих оценках (3.5 и 2.0 ГПа) указывает на то, что структурные искажения кристалла CaSnO_3 при изменении температуры и с приложением внешнего давления не идентичны.

Причина искажений структуры CaSnO_3 заключается в том, что связи Sn-O сжаты, т.к. эффективный радиус октаэдрических пустот в слоях плотноупакованных ионов кислорода ($r_B = 0.56 \text{ \AA}$) меньше радиуса иона Sn^{4+} ($R_{\text{Sn}^{4+}} = 0.67 \text{ \AA}$), а связи Ca-O растянуты. Это вызывает повороты октаэдров SnO_6 вокруг их осей третьего порядка на угол φ . При внешнем давлении отношение объемов полиэдров CaO_{12} и SnO_6 ($V_{\text{Ca}}/V_{\text{Sn}}$) также отражается на структурных искажениях. Объем V_{Sn} меньше сжимается, чем V_{Ca} , и это приводит к вращению октаэдров SnO_6 , что увеличивает структурное искажение при внешнем давлении.

В процессе КРС возбуждаются колебания решетки. Как показано в работе [18], в ромбически искаженных перовскитах частоты раман-активных мод $A_g(3)$ и $A_g(5)$, которые соответствуют колебанию кислородных октаэдров около направлений $[010]$ и $[101]$, соответственно, пропорциональны φ . При изменении угла φ частоты $A_g(3)$ и $A_g(5)$ растут со скоростью 20 и $23 \text{ см}^{-1}/\text{град}$, соответственно.

Сравним теоретические зависимости, приведенные в работе [18], с нашими экспериментальными результатами по изменению частот $A_g(3)$ и $A_g(5)$ в CaSnO_3 под давлением. Для этого, прежде всего, надо оценить изменение угла φ с давлением.

Влияние давления на кристаллическую структуру CaSnO_3 изучалось рентгенографическими методами в работе [19] до 9 ГПа и в работе [20] до 7 ГПа . Результаты по изменению параметров решетки в CaSnO_3 могут быть использованы для оценки угла наклона кислородных октаэдров под давлением. Для расчета угла φ в работе [21] были пред-

ложены соотношения, связывающие угол φ с объемом элементарной ячейки V и параметрами решетки: $V = 32d^3 \cos^2 \varphi$, где $d = ab/4c$ – длина химической связи Sn–O [21].

Используя зависимость параметров решетки от давления при сравнительно малых давлениях [6, 16, 17] и экстраполяцию данных до 30 ГПа [12], мы получили оценку роста угла наклона октаэдров под давлением $(d\varphi/dp) = 0.058$ град/ГПа. Несмотря на невысокую точность экстраполяции, полученная оценка совпала с результатами более поздних измерений угла φ под давлением при рентгеноструктурном исследовании монокристаллических образцов [20].

Из сопоставления величины угла φ с изменением частот мод $A_g(3)$ и $A_g(5)$ под давлением [18] можно рассчитать изменение этих частот для CaSnO_3 при высоком давлении. Для раман-активной моды колебаний $A_g(3)$ мы получили скорость изменения частоты $(d\nu_1/dp)/\nu_{10} = 0.0063$ ГПа $^{-1}$, а для моды $A_g(5)$ это значение равно $(d\nu_2/dp)/\nu_{20} = 0.0049$ ГПа $^{-1}$. Совпадение расчетных значений с нашими экспериментальными данными для частоты $A_g(3)$ имеет место с точностью 5%, а для моды $A_g(5)$ с точностью 30%. Таким образом, приведенные выше расчетные оценки изменения частот мод $A_g(3)$ и $A_g(5)$ [18] качественно совпадают с нашими точными экспериментальными данными.

При высоком давлении происходит уменьшение расстояний между ионами, что является причиной изменения потенциальной энергии взаимодействия ионов в кристалле и вызывает изменение частот линий КРС. Структурные искажения также приводят к изменению изомерного сдвига мессбауэровских спектров, т.к. изменение длины связей Sn–O в октаэдре SnO_6 и углов связи Sn–O–Sn в цепочках октаэдров вдоль оси c приведет к изменению электронной плотности на ядрах олова. В рассматриваемом диапазоне давлений происходит относительно малое уменьшение расстояний между ионами, что приводит к малому изменению параметров кристаллической ячейки [22]. Поэтому приближенно эти изменения можно описать линейными функциями давления.

Проведенный анализ показывает, что поведение рамановских частот под давлением в большей степени связано с изменением угла φ , тогда как спектры КРС менее чувствительны к вариациям температуры, при которых происходит равномерное изменение всех кристаллографических параметров.

Наши дальнейшие исследования спектров КРС в CaSnO_3 в интервале давлений 30–45 ГПа показыва-

ют линейное повышение частот линий КРС, при этом амплитуды линий уменьшаются до значений шумового сигнала детектора. В области давлений свыше 50 ГПа снова появляются четкие линии с большой амплитудой (рис. 2), однако набор рамановских частот совершенно отличен от того, что присутствует при более низких давлениях.

Спектр КРС при 53 ГПа показан на рис. 2. При давлении выше 50 ГПа возникают слабая линия в области 240 см $^{-1}$, sdвоенная линия в области 409 см $^{-1}$, линия в области 555.4 см $^{-1}$ и интенсивная линия в области 730 см $^{-1}$ (см. рис. 2). Слабые линии в области 200 см $^{-1}$ связаны с возможной интерференцией света от наковален и от оптического фильтра. Явление кардинальной перестройки набора линий КРС при давлениях свыше 50 ГПа наблюдалось нами в двух независимых экспериментах, проведенных с различными образцами CaSnO_3 и в двух разных камерах высокого давления. Поэтому этот эффект можно считать надежно установленным.

Причиной нестабильности перовскито-подобных кристаллов при увеличении давления может быть достижение предельной величины угла φ [4]. Кристаллохимический анализ структурного ряда с общей формулой ABO_3 [23] показал, что идеальная структура кубического перовскита (CaTiO_3) может быть преобразована в структуру ромбоэдрического гематита-корунда ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) простым поворотом октаэдров $[\text{BO}_6]$, если неизменны межионные расстояния B–O. Ромбические искажения связаны с уменьшением угла связи B–O–B от $\varphi = 180^\circ$ в перовските до $\sim 132^\circ$ в гематите [23]. Редкоземельные ортоферриты RFeO_3 описываются тем же механизмом структурных превращений [7, 8] и серия $\text{LaFeO}_3\text{-LuFeO}_3$ занимает промежуточное положение ($157^\circ > \varphi > 142^\circ$) между крайними членами ряда. Уменьшение угла связи приводит к ослаблению обменного взаимодействия Fe–O–Fe, что проявляется в уменьшении точки Нееля T_N и величины сверхтонкого магнитного поля H^{Sn} на ядрах примесных ионов олова [7, 24–27].

Переход перовскитов в пост-перовскитную фазу также связывают с предельным значением угла φ [4, 28–30]. Недавно в работе [4] показано, что такой переход в CaSnO_3 может произойти, если угол наклона октаэдров SnO_6 увеличится примерно до 23–25°, что может произойти при давлении около 35 ГПа. Эти оценки указывают, что обнаруженные нами аномалии рамановских и мессбауэровских спектров скорее всего также связаны с переходом CaSnO_3 в пост-перовскитную фазу.

В работе [4] образование пост-перовскитной фазы в CaSnO_3 было зафиксировано при давлении 40 ГПа и температуре 2000 К, однако эта фаза оставалась метастабильной при снижении температуры и давления до нормальных значений. Наши эксперименты указывают, что переход в пост-перовскитную фазу в CaSnO_3 под давлением может быть получен и при комнатной температуре.

В дополнение, для сравнения КРС спектров двух структурных модификаций CaSnO_3 (перовскита и ильменита) нами измерены рамановские спектры образцов CaSnO_3 со структурой ильменита (см. рис. 5). Насколько нам известно, ранее такие спектры не изучались. При комнатной температуре и нормальном

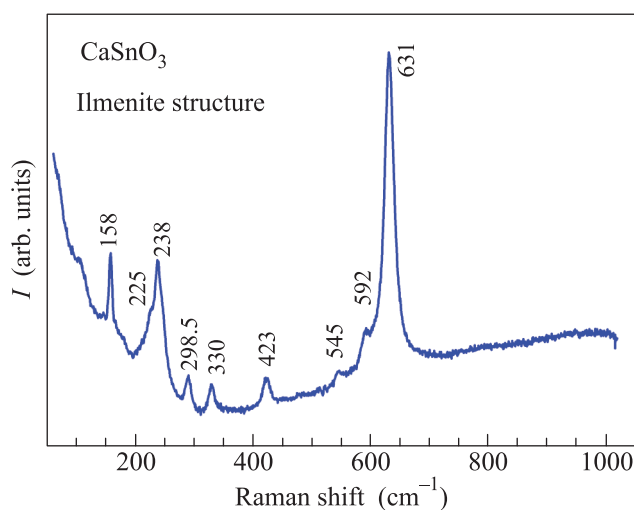


Рис. 5. (Цветной онлайн) Спектр комбинационного рассеяния света в образце CaSnO_3 со структурой ильменита при нормальном давлении. При комнатной температуре наблюдаются 9 линий КРС при частотах 158, 225, 238, 289.5, 330, 423, 545, 592 и 631 cm^{-1}

давлении наблюдались 9 линий КРС на частотах 158, 225, 238, 289.5, 330, 423, 545, 592 и 631 cm^{-1} . По поведению спектров КРС с повышением температуры мы установили, что образцы CaSnO_3 со структурой ильменита претерпевают необратимое превращение в перовскитоподобную структуру при нагреве до $\sim 700^\circ\text{C}$. По данным рентгеноструктурных исследований [1] такой переход наблюдался при $\sim 900^\circ\text{C}$.

4. Заключение. Установлено, что структурные искажения кристалла CaSnO_3 при изменении температуры и с приложением внешнего давления не идентичны. В диапазоне давлений 0–40 ГПа увеличение рамановских частот под давлением в основном связано с изменением углов связи Sn–O–Sn в цепочках кислородных октаэдров SnO_6 вдоль оси c. Спектры КРС менее чувствительны к вариациям

температуры, при которых происходит равномерное изменение всех кристаллографических параметров. С ростом давления обнаружена особенность в поведении изомерного сдвига мессбауэровских спектров в диапазоне 40–50 ГПа и полная перестройка набора линий КРС при давлении ~ 50 ГПа, что свидетельствует о фазовом переходе в CaSnO_3 в этой области давлений. По всей вероятности, это переход в пост-перовскитную структуру, предсказанный теоретически [3] и наблюдавшийся при высокой температуре [4]. Для выяснения деталей новой структуры мы планируем проведение рентгеноструктурных исследований этого кристалла при высоких давлениях.

Работа поддерживается грантами РНФ # 16-12-10464 и РФФИ # 14-02-00483.

1. A. Vegas, M. Vallet-Regi, J. M. Gonzalez-Calbet, and M. A. Alario-Franco, *Acta Cryst. B* **42**, 167 (1986).
2. B. Durand, *J. Appl. Cryst.* **11**, 289 (1978).
3. T. Tsuchiya and J. Tsuchiya, *Am. Mineral* **91**, 1879 (2006).
4. S. Tateno, K. Hirose, N. Sata, and Y. Ohichi, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **181**, 54 (2010).
5. M. Murakami, K. Hirose, K. Kawamura, N. Suto, and Y. Ohichi, *Science* **304**, 885 (2004).
6. P. McMillan and N. Ross, *J. Chem. Minerals* **16**, 21 (1988).
7. А. Г. Гаврилюк, Г. Н. Степанов, И. С. Любутин, А. С. Степин, И. А. Троян, В. А. Сидоров, В. Palosz, S. Stel'makh, and M. Winzenick, *ЖЭТФ* **117**(2), 375 (2000).
8. A. G. Gavriiliuk, G. N. Stepanov, I. S. Lyubutin, A. S. Stepin, I. A. Ttojan, and V. A. Sidorov, *Hyperfine Interactions* **126**, 305 (2000).
9. M. Tarrida, H. Larguem, and M. Madon, *Phys. Chem. Minerals* **36**, 403 (2009).
10. S. A. T. Redfern, C.-J. Chen, J. Kung, O. Chaix-Pluchery, J. Kreisel, and E. K. H. Salje, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 425401 (2011).
11. P. I. Dorogokupets and A. R. Oganov, *Phys. Rev. B* **75**, 024115 (2007).
12. Г. Н. Степанов, *ФТТ* **48**(7), 1216 (2006).
13. B. B. Dunlop and G. M. Kalvius, *Theory of isomer shifts, in Mossbauer Isomer Shifts*, ed. by G. J. Shenoy and F. E. Wagner, North-Holland, Amsterdam (1978), ch. 6b, p. 15.
14. P. E. Lippens, *Phys. Rev. B* **60**, 4576 (1999).
15. J. Kung, Y.-J. Lin, and Gh.-M. Lin, *J. Chem. Phys.* **135**, 224507 (2011).
16. J. M. Heriques, E. W. S. Caetano, V. N. Freire, J. F. P. da Costa, and E. L. Albuquerque, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 106214 (2007).

17. E. Moreiza, J.M. Henriques, D.L. Azevedo, E.W.S. Caetano, V.N. Freir, and E.L. Albuquerque, *J. Solid State Chem.* **184**, 921 (2011)
18. O. Chaix-Pluchery and J. Kreisel, *Phys. Transit.* **84**, 542 (2011).
19. J. Kung and R. J. Angel, *Phys. Chem. Minerals* **28**, 35 (2001).
20. J. Zhao, N.L. Ross, and R.J. Angel, *Phys. Chem. Minerals* **31**, 299 (2004).
21. M. O'Keeffe, B. G. Hyde, and J.-O. Bovin, *Phys. Chem. Minerals* **4**, 299 (1979).
22. N. L. Ross and R. J. Angel, *Am. Mineral.* **84**, 277 (1999).
23. И. С. Любутин, Т. В. Дмитриева, А. С. Степин, *ЖЭТФ* **115**(3), 1070 (1999); *JETP* **88**, 590 (1999).
24. I.S. Lyubutin, T.V. Dmitrieva, A.S. Stepin, A.G. Gavriiliuk, G.N. Stepanov, I.A. Ttojan, and V. A. Sidorov, *Известия АН, сер. Физ.* **65**, 969 (2001).
25. G.N. Stepanov, A.G. Gavriiliuk, and I.S. Lyubutin, in *High Pressure Science and Technology – 1993*, AIP PRESS (1994), p. 1481.
26. А. Г. Гаврилюк, И. А. Троян, Р. Беллер, М. И. Еремец, И. С. Любутин, Н. Р. Серебряная, *Письма в ЖЭТФ* **77**(11), 747 (2003).
27. И. С. Любутин, *Метод диамагнитного ядерного зонда в исследованиях магнитных свойств кристаллов (обзор)*, в кн.: *Физическая кристаллография, сер. Проблемы современной кристаллографии*, Наука, М. (1992), 365 стр.
28. H. D. Megow, *Proc. Phys. Soc.* **58**, 133 (1946).
29. Е. Г. Фесенко, *Семейство перовскита и сегнетоэлектричество*, Атомиздат, М. (1972), 257 с.
30. A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).