

Спиновый кроссовер и магнитная P – T фазовая диаграмма гематита при высоких гидростатических давлениях и криогенных температурах

А. Г. Гаврилюк^{a,b,c}, В. В. Стружкин^d, А. А. Миронович^b, И. С. Любутин^{a1)}, И. А. Троян^{a,b,c}, П. Чоу^{e2)}, Я. Хао^{e2)}

^aИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

^bИнститут ядерных исследований РАН, 117312 Москва, Россия

^cБалтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, 236041 Калининград, Россия

^dGeophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, DC 20015 Washington, USA

^eHigh Pressure Collaborative Access Team, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Argonne, 60439 Illinois, USA

Поступила в редакцию 28 декабря 2017 г.

Магнитные свойства гематита α -Fe₂O₃ исследованы при высоком гидростатическом давлении методом синхротронной мессбауэровской спектроскопии NFS (Nuclear Forward Scattering) на ядрах железа. Временные NFS-спектры гематита измерялись в камере высокого давления с алмазными наковальнями в диапазоне давлений 0–72 ГПа и температур 36–300 К, с целью изучения магнитных свойств при фазовом переходе в области критического давления \sim 50 ГПа. Кроме того, при комнатной температуре изучены спектры комбинационного рассеяния света в диапазоне давлений 0–77 ГПа. В качестве среды, передающей давление, использовался Ne. При давлении \sim 48 ГПа обнаружено возникновение промежуточного электронного состояния, вероятно связанного со спиновым кроссовером в ионах железа Fe³⁺ при их переходе из высокоспинового состояния (HS, $S = 5/2$) в низкоспиновое (LS, $S = 1/2$). Установлено, что диапазон переходной области HS–LS кроссовера по давлению находится между 48 и 55 ГПа и почти не зависит от температуры. Этот удивительный результат совершенно отличается от других случаев спинового кроссовера в ионах Fe³⁺, наблюдавшихся в других кристаллах на основе оксидов железа. Как правило, переходная область спинового кроссовера возникает из-за эффекта термических флуктуаций между HS- и LS-состояниями в критической области давлений, и значительно сужается при охлаждении вследствие подавления термических возбуждений. По результатам измерений построена магнитная P – T фазовая диаграмма α -Fe₂O₃ при высоких давлениях и низких температурах в области спинового кроссовера.

DOI: 10.7868/S0370274X18040094

1. Введение. Гематит α -Fe₂O₃ является классическим антиферромагнитным широкозонным изолятором с сильными электронными корреляциями [1] и при нормальных условиях имеет кристаллическую структуру корунда R -3c [2]. Его фундаментальные электронные, магнитные и структурные свойства чрезвычайно важны как для понимания строения сильно коррелированных электронных систем, так и для исследований свойств внутренних слоев Земли, поскольку оксиды железа являются наиболее распространенными в составе минералов. Гематит широко исследовался при нормальных и высоких давлениях. При давлении порядка 50 ГПа в гематите

наблюдается сложный фазовый переход, окончательная природа которого до сих пор не выяснена. При этом переходе кардинально меняется кристаллическая структура [3–6], наблюдается коллапс магнитного момента [4, 7–10], который интерпретировался как результат спинового перехода иона Fe³⁺ из высокоспинового (HS, $S = 5/2$) в низкоспиновое (LS, $S = 1/2$) состояние. Также наблюдался переход диэлектрик – металл [11], который интерпретировался как переход Мотта–Хаббарда, вследствие подавления d - d электронных корреляций. Однако окончательного ответа на вопрос, что является первопричиной перехода и кардинального изменения его электронных, магнитных и структурных свойств нет до сих пор.

¹⁾e-mail: lyubutinig@mail.ru

²⁾P. Chow, Y. Xiao

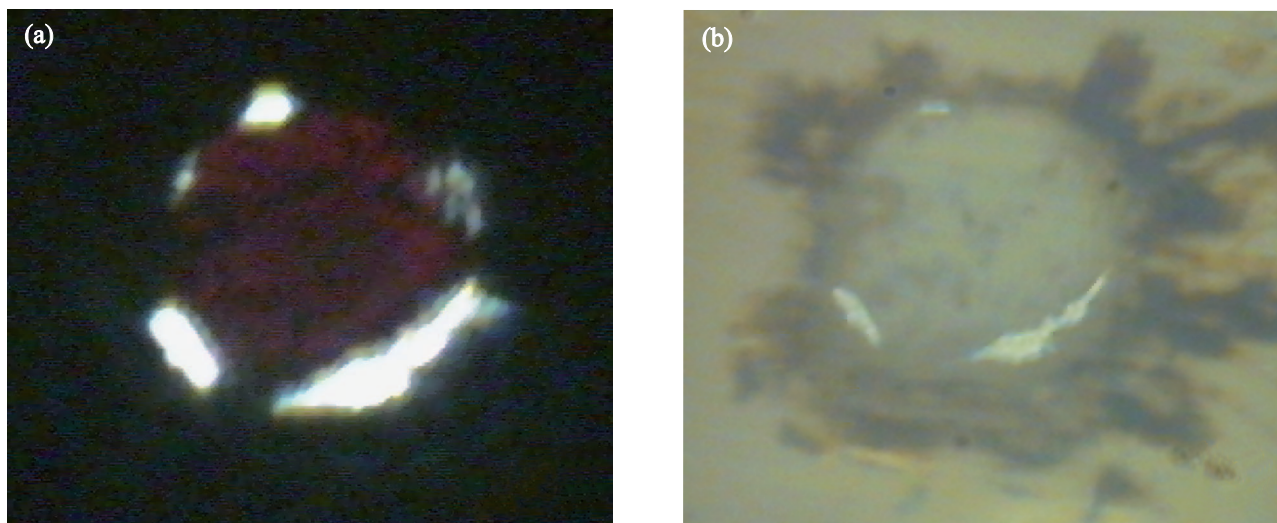


Рис. 1. (Цветной онлайн) Фотографии пластины образца α - $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ толщиной ~ 3 мкм в NFS эксперименте: (a) – подсветка на просвет, (b) – подсветка на отражение. Давление 8.22 ГПа, среда – гелий. При этом давлении образец все еще пропускает свет, что указывает на его диэлектрическое состояние

В данной работе представлены результаты исследований гематита методом синхротронной мессбауэровской спектроскопии (Nuclear Forward Scattering – NFS) и с помощью спектров комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) при высоких давлениях до 77 ГПа и температурах в диапазоне 36–298 К в камерах с алмазными наковальнями.

2. Методика эксперимента. Методом из расплава в расплаве были выращены объемные монокристаллы гематита α - $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$, в которых железо было обогащено изотопом Fe-57 до 96 %. Для рамановских исследований из объемного монокристалла выкалывалась пластина с характерными размерами $30 \times 30 \times 10$ мкм. Для NFS-исследований монокристаллы растирались в агатовой ступке в порошок с размером зерна меньше микрона. Затем порошок спрессовывался между алмазными наковальнями в пластинку толщиной порядка 3 мкм, и из нее выкалывался образец размером около $70 \times 70 \times 3$ мкм. В процессе обжатия пластинок между алмазными наковальнями их толщина контролировалась по интерференции света, проходящего между поверхностями наковален. Оптимальная толщина образца подбиралась по методике, разработанной ранее [12].

Исследования проводились в камерах с алмазными наковальнями, в основу конструкции которых положены идеи из работы [13]. В эксперименте использовались наковальни с плоскими рабочими площадками диаметром ~ 300 мкм. В прокладке (гаскете) из рения высверливалось отверстие диаметром около 150 мкм, которое служило рабочим объемом. Об-

разец помещался в рабочий объем камеры, который затем заполнялся гелием в случае мессбауэровского эксперимента, и неоном в случае рамановского эксперимента, сжатыми до давления около 2 кбар. При дальнейшем повышении давления примерно до 6 ГПа диаметр отверстия в гаскете быстро уменьшался до величины порядка 70–80 мкм и после этого практически не менялся до окончания эксперимента. Давление измеряли по сдвигу линии люминесценции рубина. Для этого, кроме образца, в камеру помещалось несколько кусочков рубина размером около 5 мкм, которые располагались на различных расстояниях от центра, чтобы иметь возможность оценить градиент давления. Установлено, что разброс давления даже при максимальной сжатии был не больше 0.2 ГПа, что свидетельствует об очень высокой степени гидростатичности применяемых сред. На рис. 1 приведена фотография сборки NFS-эксперимента при давлении 8.3 ГПа, на которой видно, что образец на просвет имеет вишневым цвет. Это указывает на то, что при этом давлении он все еще находится в диэлектрическом состоянии и пропускает свет.

Спектры NFS от ядер ^{57}Fe снимались на станции 16-ID-D на синхротроне APS (Advanced Photon Source, Аргонн, США) работающем в 24-банчевом режиме. Использовался гелиевый криостат, в котором камера высокого давления охлаждалась до температур 35–40 К. Характерная скорость накопления NFS-спектров составляла около 200 квантов/с, что позволило снимать качественные NFS-спектры в течение 10–20 мин. Это очень важно при исследова-

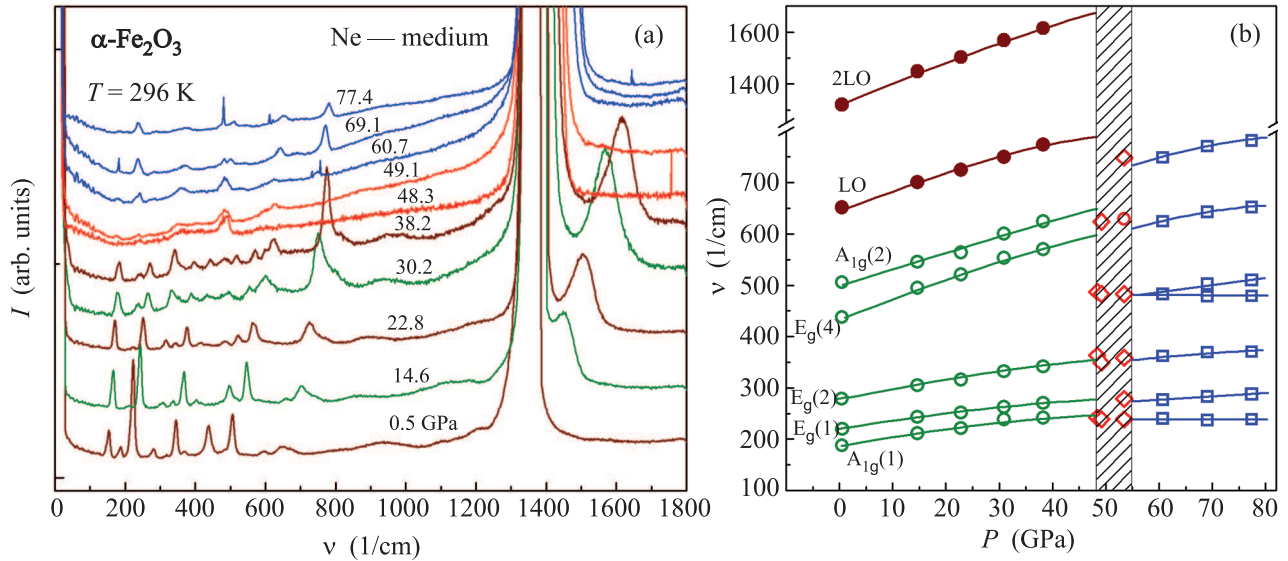


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Эволюция рамановских спектров кристалла гематита Fe_2O_3 с ростом давления в гидростатических условиях. (б) – Зависимость от давления рамановских частот. Идентификация колебательных мод в фазе низкого давления ($P < P_{\text{cr}}$) указана в соответствии с данными [15, 16]. Среда, передающая давление – неон. При давлении ~ 48 ГПа вид спектра кардинально изменяется, указывая на начало фазового перехода в гематите. Окончательно новый вид спектра устанавливается после 55 ГПа

нии фазовых диаграмм в критической P – T области, когда нужно накопить большое количество экспериментальных спектров за короткое время, отведенное на синхротроне. Давление в камере менялось снаружи криостата при комнатной температуре. Затем камера помещалась в криостат и охлаждалась до 35–45 К. После этого измерения спектров проводились при повышении температуры. В конце температурного цикла камера извлекалась из криостата, и в ней контролировалось давление. Затем вся процедура повторялась для следующего значения давления. Многократными контрольными измерениями установлено, что стабильность давления в камере при температурном циклировании составляет величину не хуже 1–2 ГПа. Полученные NFS-спектры обрабатывались с помощью программы MOTIF, разработанной Ю. Швыдько [14].

Рамановские спектры снимались при комнатной температуре на высокочувствительной рамановской установке с высоким пространственным разрешением, предназначенной для исследований при высоких давлениях в алмазных наковальнях. Для измерения использовался детектор с CCD-матрицей, охлаждаемой жидким азотом. Характерное время накопления рамановского спектра составляло 1–2 мин.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение. *Рамановская спектроскопия.* По эволюции рамановских спектров при высоких давлениях P до 77 ГПа мы определили значение критического давле-

ния фазового перехода P_{cr} в гематите при комнатной температуре в гидростатических условиях с использованием неона в качестве среды, передающей давление. Как видно из рис. 2, в области 48 ГПа форма спектра кардинально меняется, указывая на резкий переход. Мы наблюдали изменение спектров непосредственно во время измерения, что указывает на быструю кинетику фазового превращения (минуты) в области перехода. Следует отметить, что релаксационные процессы после подъема давления в камере достаточно длительные, и во время измерения давление “плывет” со временем. Наш эксперимент показывает, что даже такого малого изменения давления (в пределах 0.7 ГПа), которое произошло за две минуты измерений, оказалось достаточно для радикального изменения спектра (прямо “на глазах”).

Таким образом, по результатам рамановского эксперимента можно локализовать начало фазового перехода в области 48 ГПа с точностью не хуже 1 ГПа. Это принципиально отличается от результатов, полученных ранее в рамановском эксперименте в гематите, где в качестве среды использовался аргон [15]. Известно, что при давлении выше нескольких гигаПаскаль аргон становится достаточно жестким кристаллом и не является хорошей гидростатической средой. По-видимому, изменение рамановских спектров, наблюдаемое в работе [15] при 54 ГПа, является результатом сильной негидростатичности аргона.

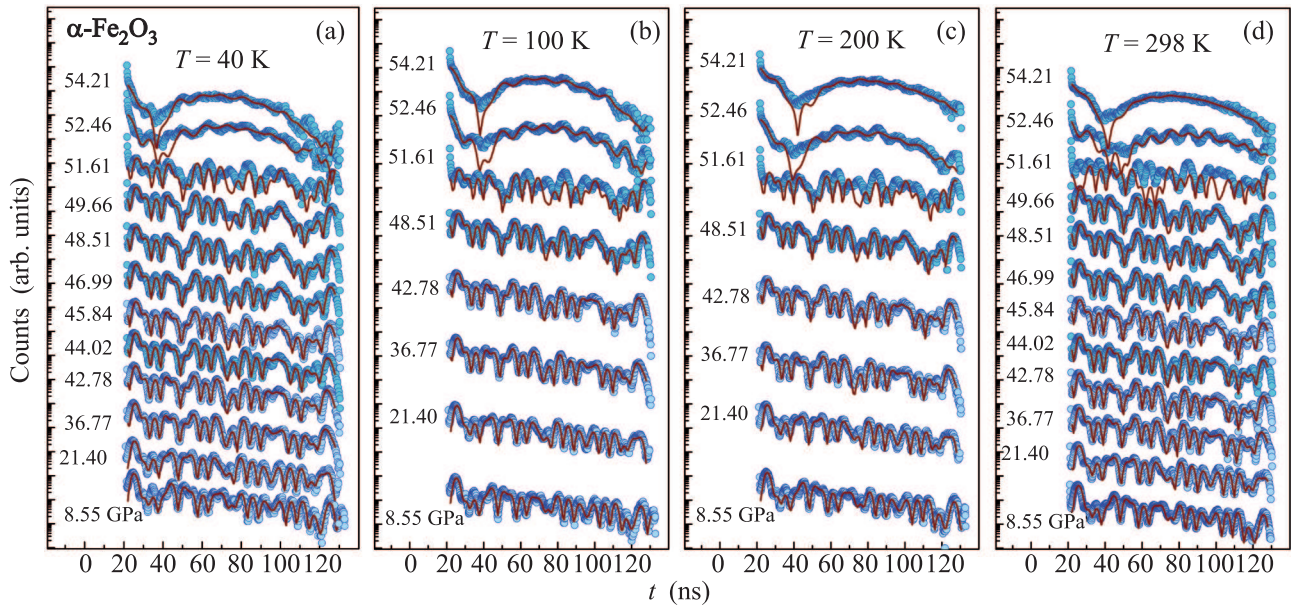


Рис. 3. (Цветной онлайн) Эволюция NFS-спектров в гидростатических условиях с ростом давления при различных температурах. Среда, передающая давление, – гелий. Сплошными линиями показана аппроксимация экспериментальных данных расчетными кривыми по программе MOTIF [14]

На рис. 2b показана зависимость от давления рамановских частот в нашем кристалле. Идентификация колебательных мод в фазе низкого давления ($P < P_{cr}$) указана в соответствии с данными [15, 16]. В диапазоне 48–55 ГПа наблюдается исчезновение большинства пиков и сильное подавление интенсивности оставшихся пиков. Особенно наглядно это видно на примере продольных оптических мод LO и 2LO, которые исчезают полностью. Выше 55 ГПа проявляется новый спектр от фазы высокого давления. Таким образом, из рамановского эксперимента следует, что переход при комнатной температуре начинается при 48 ГПа. В диапазоне 48–55 ГПа наблюдается некое переходное состояние, и при давлениях выше 55 ГПа стабилизируется фаза высокого давления.

Мессбауэровская спектроскопия. В порошкообразном образце гематита α - $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (^{57}Fe – 96 %) получена серия NFS-спектров в диапазонах давлений 0–55 ГПа и температур 36–298 К. Эксперимент проводился в гидростатических условиях, где в качестве среды использовался гелий. На рис. 3 приведены эволюции NFS-спектров с ростом давления для характерных температур 40, 100, 200 и 298 К. Точность стабилизации температуры при измерении спектра при каждом конкретном давлении составляла ± 1 К. Вариации значений температуры при разных давлениях лежат в пределах ± 6 К.

В области давлений $0 < P < 54$ ГПа наблюдаются высокочастотные квантовые биения магнит-

ной природы при всех фиксированных температурах (см. рис. 3). Однако выше 54 ГПа эти магнитные биения исчезают и возникают низкочастотные биения, характерные для электрического квадрупольного взаимодействия ионов железа в немагнитном состоянии. Исчезновение магнитных квантовых биений можно рассматривать как переход из магнитоупорядоченного в немагнитное состояние с коллапсом магнитного момента. На рис. 3 результаты аппроксимации экспериментальных данных с помощью программы MOTIF [14] показаны сплошными линиями. Рассчитанные температурные зависимости магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядрах железа Fe-57 для различных давлений приведены на рис. 4.

В диапазоне 48–55 ГПа наблюдается промежуточное состояние, в котором низкочастотные биения модулированы высокочастотными. Такое состояние характеризуется наличием двух компонент – магнитной и немагнитной. В переходной области 48–55 ГПа наблюдается постепенное перераспределение вклада от магнитной компоненты к немагнитной. При давлении 55 ГПа остается практически одна немагнитная компонента с параметром квадрупольного взаимодействия $\Delta \sim 1$ мм/с. Большая величина параметра Δ не характерна для высокоспинового (HS, $S = 5/2$) состояния ионов Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении [17]. Вероятно, это указывает на переход ионов железа в низкоспиновое (LS, $S = 1/2$) состояние [17].

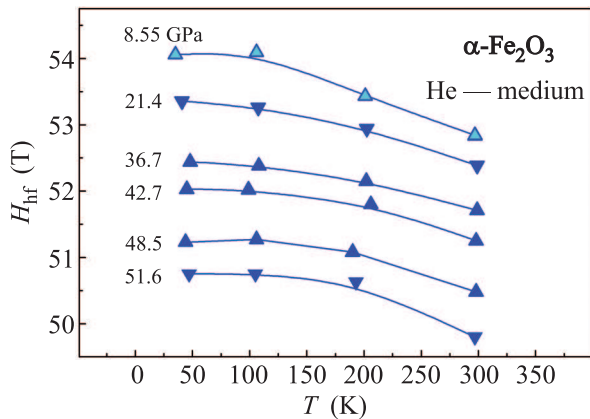


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурные зависимости магнитного сверхтонкого поля на ядре Fe-57 в гематите для различных давлений, рассчитанные из формы NFS-спектров по программе MOTIFF. Эксперимент проводился в гидростатических условиях со средой – гелий. Погрешность в определении поля H_{hf} находится в пределах размера символов

Таким образом, наиболее вероятным объяснением такого перехода является спиновой электронный переход ионов Fe^{3+} из высокоспинового в низкоспиновое состояние (спиновый кроссовер). Такой электронный переход наблюдался нами во многих оксидах железа [17–24]. Значение давления кроссовера, как правило, лежит в диапазоне 40–50 ГПа, что согласуется с диапазоном давлений в области коллапса магнитного момента в гематите.

Отличительной особенностью переходной области является тот факт, что ее диапазон практически не зависит от температуры и составляет ширину порядка 7 ГПа. Эффект независимости ширины промежуточного состояния в гематите от температуры, когда состояния HS и LS сосуществуют, является новым и пока непонятным. Дело в том, что исследования эффектов спинового кроссовера на других кристаллах [17, 24, 25] указывают, что ширина спинового перехода по давлению должна уменьшаться при понижении температуры. Сама переходная область возникает из-за термических флуктуаций между HS- и LS-состояниями вблизи критической точки P_{cr} , где спиновая щель между HS- и LS-термами становится малой [25]. Соответственно, ширина переходной области смешанного состояния должна падать с уменьшением температуры, как результат подавления термических возбуждений [17, 24, 25]. Этот новый эффект требует дальнейшего изучения.

Были также проведены измерения NFS-спектров при комнатной температуре в более широком диапазоне давлений – до 77 ГПа, в квазигидростатической

среде силиконового масла ПЭС-5. Эволюция спектров с ростом давления из этого эксперимента приведена на рис. 5а. Рассчитанные барические зависимости магнитного сверхтонкого поля H_{hf} и квадрупольного расщепления Δ показаны на рис. 5b и 5c соответственно. Резкое изменение этих параметров в области давлений 48–55 ГПа полностью соответствуют сценарию HS-LS кроссовера в гематите [17], и ширина переходной области не увеличивается по сравнению с низкотемпературными данными.

4. Заключение и выводы. Методом NFS синхротронной мессбауэровской спектроскопии изучена магнитная фазовая P – T диаграмма антиферромагнитного изолятора α - Fe_2O_3 при высоких давлениях и криогенных температурах. Мы наблюдали 6 характерных форм NFS-спектров, соответствующих различным соотношениям магнитной и немагнитной составляющих в спектрах гематита (см. рис. 6а). Тип спектра **I** соответствует чистой магнитной фазе с магнитным полем на ядре $H_{hf} \sim 50$ Тл. Тип **II** хорошо аппроксимируется моделью **I** с добавлением небольшого вклада от немагнитной фазы. Типы **III** и **IV** соответствуют середине переходной области, где оба вклада (магнитный и немагнитный) имеют сравнимую величину, с преобладанием одного из них. Например, видно, как в спектре **IV** превалируют низкочастотные биения немагнитной фазы, модулированные высокочастотными осцилляциями от магнитной фазы. Тип **V** соответствует краю переходной области, когда вклад от магнитной фазы, хотя еще и заметен, но намного меньше вклада от немагнитной фазы. И, наконец, тип **VI** соответствует области давлений, где присутствует только немагнитная фаза с квадрупольным расщеплением $\Delta \sim 1$ мм/с. Полученная фазовая диаграмма приведена на рис. 6b.

Очевидно, что в диапазоне 48–55 ГПа имеется переходная область (см. рис. 6b), которая может быть объяснена промежуточным состоянием при спиновом кроссовере HS \rightarrow LS в ионах Fe^{3+} . Ширина переходной области практически постоянна в диапазоне температур 40–295 К.

Природа переходного состояния пока не совсем ясна. Если это результат электронного перехода типа спинового HS \rightarrow LS кроссовера, следовательно величина спиновой щели между HS- и LS-термами ($\Delta E = E_{HS} - E_{LS}$) нелинейно зависит от температуры. В этом случае требуется уточнение теоретической модели термических флуктуаций между HS- и LS-состояниями вблизи квантовой критической точки ($P = P_{cr}$, $T = 0$ К) [25].

Другим возможным объяснением постоянной ширины переходной зоны может быть наличие в кри-

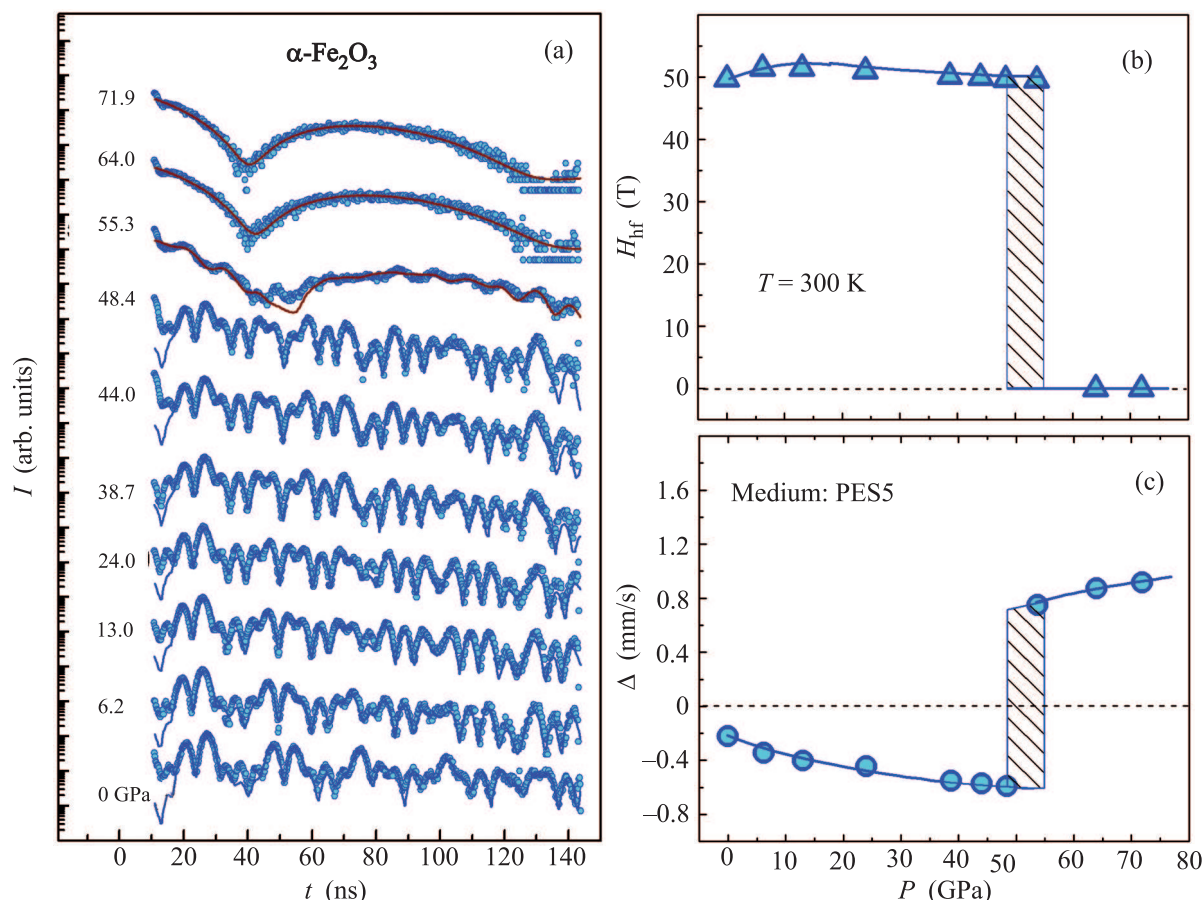


Рис. 5. (Цветной онлайн) (a) – Зависимость спектров NFS в гематите от давления при комнатной температуре в квазигидростатической среде ПЭС-5. Барическая зависимость: (b) – магнитного сверхтонкого поля H_{hf} на ядрах железа и (c) – квадрупольного расщепления Δ

сталле смеси двух фаз с разной кристаллической структурой, возникшими в результате структурного перехода при 48 ГПа. При этом структурный переход происходит с гистерезисом. С ростом давления содержание структурной фазы высокого давления растет и достигает 100 % при 55 ГПа.

До конца этот вопрос остается неясным, и можно приводить аргументы в пользу как одного, так и другого механизма. Например, электронный тип перехода в гематите наблюдался в непрерывном характере перехода диэлектрик–металл с такой же шириной переходной области в экспериментах по сопротивлению [11].

В пользу природы этого перехода из-за смеси двух фаз с различной кристаллической структурой могут указывать, например, недавние тщательные исследования в гематите фазовой диаграммы при высоких давлениях и температуре [26]. Данные эксперименты показали очень сложный характер фазовых, электронных и структурных состояний и переходов, которые сами авторы назвали “загадочны-

ми”. Таким образом, причина независимости ширины переходной области от температуры требует дальнейшего теоретического и экспериментального изучения.

Другим важным вопросом, требующим исследования, является природа магнитного состояния гематита в фазе высокого давления выше 55 ГПа. В диапазоне температур 40–300 К эта фаза является немагнитной, но неясно, парамагнитная она или диамагнитная. В низкоспиновом состоянии ион Fe^{3+} обладает ненулевым спином ($S = 1/2$), и может проявлять магнитные свойства при низких температурах. Однако при спиновом кроссовере система одновременно переходит из диэлектрического состояния в металлическое, и вопрос о зонном магнетизме остается открытым. Следовательно, требуются мессбауэровские эксперименты при температурах ниже 40 К и давлениях выше 55 ГПа.

В целом, результаты данного исследования очень важны как для физики систем с сильной корреляцией электронов, так и для геофизики, где гематит

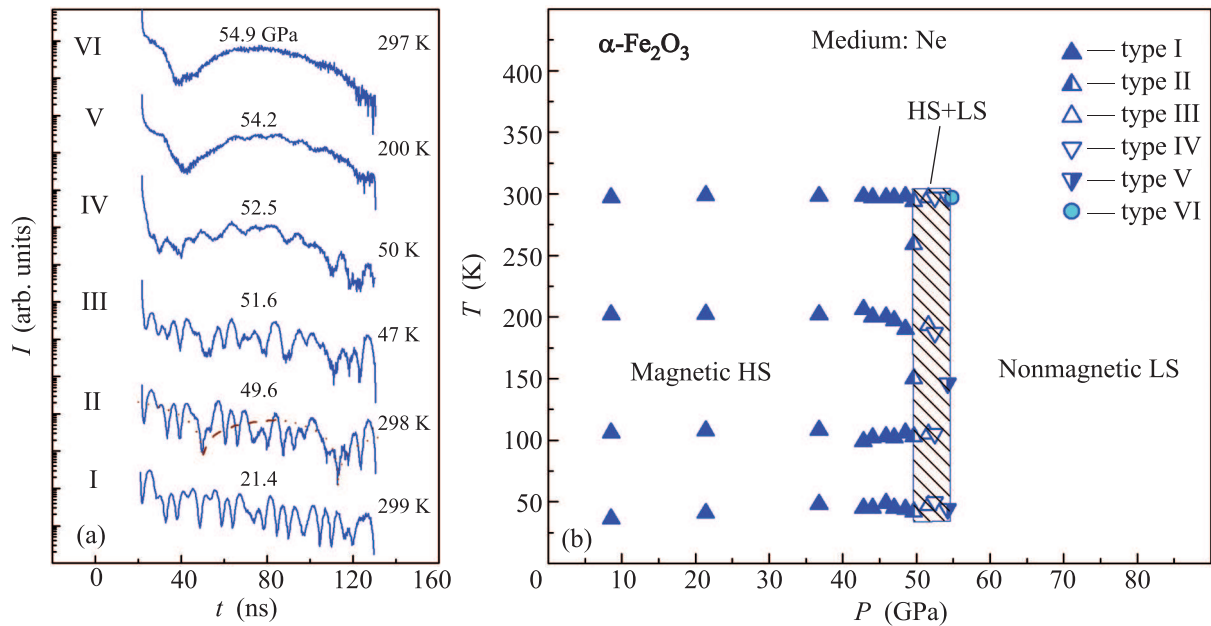


Рис. 6. (Цветной онлайн) (a) – Характерные NFS-спектры гематита, наблюдаемые в эксперименте при разных давлениях и температурах. Тип спектра **I** соответствует чистой магнитной фазе. Тип **II** – к доминирующей магнитной фазе добавляется небольшой вклад от немагнитной фазы. Типы **III** и **IV** – соответствуют середине переходной области, в которой вклады от магнитной и немагнитной фаз имеют сравнимую величину, которая варьируется при небольшом изменении P и T . В частности, в спектре **IV** преобладают низкочастотные биения немагнитной фазы, модулированные высокочастотными осцилляциями от магнитной фазы. Тип **V** – это край (граница) переходной области, где немагнитная фаза доминирует, но вклад от магнитной фазы еще заметен. Тип **VI** – относится к области давлений, где присутствует только немагнитная фаза при всех температурах от 36 до 297 К. (b) – Фазовая диаграмма антиферромагнитного изолятора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в гидростатических условиях в P - T области температур 36–300 К и давлений 0–56 ГПа. Среда, передающая давление – неон

рассматривается как одна из основных составляющих мантии Земли.

Работа была выполнена, главным образом, при поддержке гранта РФФ # 16-12-10464. При подготовке зарядки образцов для эксперимента использовалось оборудование ЦКП “Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины” Института ядерных исследований РАН. Работа также поддерживалась грантом РФФИ # 17-02-00766. Часть этой работы была выполнена в секторе HPCAT (бимлайн 16-IDD) синхротрона APS (Advanced Photon Source, Аргоннская национальная лаборатория, США). Работа HPCAT поддерживается Министерством энергетики США (DOE-NNSA) в соответствии с грантом DE-NA0001974, а также частично финансируется фондом NSF. Синхротрон APS является научно-исследовательским подразделением Министерства энергетики США (DOE) и управляется офисом Аргоннской национальной лаборатории по контракту # DE-AC02-06CH11357 в интересах Министерства энергетики США. В части выращивания монокристаллов гематита работа

выполнена в ИКРАН при поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение # 007-ГЗ/ЧЗ363/26).

1. J. Hubbard, Proc. R. Soc. London A **277**, 237 (1964).
2. *Transition Metal Oxides*, ed. by P. A. Cox, Oxford, Clarendon (1992).
3. T. Yagi and S. Akimoto, in *High Pressure Research in Geophysics*, ed. by S. Akimoto and M. Manghnani, Kluwer Academic, Tokyo (1982), p. 81.
4. T. Suzuki, T. Yagi, A. Akimoto, A. Ito, S. Morimoto, and S. Syono, in *Solid State Physics under Pressure*, ed. by S. Minomura, KTK Scientific Publishers, Tokyo, (1985), p. 149.
5. J.S. Olsen, C. Cousins, L. Gerward, H. Jhans, and B. Sheldon, Phys. Scr. **43**, 327 (1991).
6. G. Rozenberg, L. Dubrovinsky, M. Pasternak, O. Naaman, T.L. Bihan, and R. Ahuja, Phys. Rev. B **65**, 064112 (2002).
7. J. Badro, V. Struzhkin, J.-F. Shu, R. Hemley, H.-K. Mao, C. Kao, J.-P. Rueff, and G. Shen, Phys. Rev. Lett. **83**, 4101 (1999).

8. Y. Syono, A. Ito, S. Morimoto, S. Suzuki, T. Yagi, and S. Akimoto, *Solid State Commun.* **50**, 97 (1984).
9. S. Nasu, K. Kurimoto, S. Nagatomo, S. Endo, and F. Fujita, *Hyperfine Interact.* **29**, 1583 (1986).
10. M. Pasternak, G. Rozenberg, G. Machavariani, O. Naaman, R. Taylor, and R. Jeanloz, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4663 (1999).
11. M. P. Pasternak, G. K. Rozenberg, G. Y. Machavariani, O. Naaman, R. D. Taylor, and R. Jeanloz, *Phys. Rev. Lett.* **82**(23), 4663 (1999).
12. A. G. Gavriliuk, J. F. Lin, I. S. Lyubutin, and V. V. Struzhkin, *JETP Lett.* **84**(3), 190 (2006).
13. A. G. Gavriliuk and V. V. Struzhkin, *Rev. Sci. Instrum.* **80**, 043906 (2009).
14. Y. V. Shvyd'ko, *Phys. Rev. B* **59**, 9132 (1999).
15. S.-H. Shim and T. S. Duffy, *American Mineralogist* **87**, 318 (2002).
16. M. J. Massey, U. Baier, R. Merlin, and W. H. Weber, *Phys. Rev. B* **41**(11), 7822 (1990).
17. I. S. Lyubutin and A. G. Gavriliuk, *Phys.-Usp.* **52**(10), 989 (2009).
18. I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, A. G. Gavriliuk, and V. V. Struzhkin, *Phys. Rev. B* **79**(8), 085125 (2009).
19. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, M. Y. Hu, and H. K. Mao, *JETP Lett.* **82**(4), 243 (2005).
20. A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, I. S. Lyubutin, V. A. Sarkissian, and S. G. Ovchinnikov, *JETP Lett.* **100**(4), 688 (2005).
21. I. S. Lyubutin, A. G. Gavriliuk, I. A. Trojan, and R. A. Sadykov, *JETP Lett.* **82**(11), 702 (2005).
22. I. S. Lyubutin, A. G. Gavriliuk, K. V. Frolov, J.-F. Lin, and I. A. Trojan, *JETP Lett.* **90**(9), 617 (2009).
23. I. S. Lyubutin, J. F. Lin, A. G. Gavriliuk, A. A. Mironovich, A. G. Ivanova, A. L. Vasilyev, and V. V. Roddatis, *Amer. Mineralogist* **98**, 1803 (2013).
24. A. G. Gavriliuk, V. V. Struzhkin, I. S. Lyubutin, S. G. Ovchinnikov, M. Y. Hu, and P. Chow, *Phys. Rev. B* **77**, 155112 (2008).
25. 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).
26. E. Bykova, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, M. Bykov, C. McCammon, S. V. Ovsyannikov, H.-P. Liermann, I. Kupenko, A. I. Chumakov, R. Rueffer, M. Hanfland, and V. Prakapenka, *Nature Commun.* **7**, 10661 (2016).