

Софийски Университет “Св. Климент Охридски”
Физически факултет
Катедра “Физика на кондензираната материя”

Мирослав Вергилов Абрашев

Раманова спектроскопия на
оксиди с перовскитоподобна структура

Автореферат

на
дисертация
за получаване на научната степен
“доктор на науките”

професионално направление
4.1 “Физически науки”

София, 2011 г.

Дисертационният труд съдържа 186 страници, 99 фигури, 42 таблици и 271 библиографски източника.

Съдържание

Увод	3
Глава 1: Експериментална част: Получаване и характеризиране на изследваните материали. Раманова спектроскопия	6
1.1 Получаване на изследваните материали	6
1.2 Характеризация на изследваните материали с различни експер. методи	6
1.2.1 Прахова дифрактометрия	6
1.2.2 Сканираща електронна микроскопия	6
1.2.3 Инфрочервена спектроскопия	7
1.3 Раманова спектроскопия	7
Глава 2: Типове кристални структури. Правила на отбор в Рамановите спектри	8
2.1 Слоисти купрати	10
2.2 Купрати със структура, съдържаща Si-O вериги или изолирани Si-O групи	12
2.3 Стехиометрични ABO_3 перовскити (манганити и рутенати)	15
Глава 3: Раманова спектроскопия на медни оксиди	18
3.1 Слоисти купрати от вида $YBa_2Cu_3O_7$	18
3.2 Други слоисти купрати	22
3.3 Квази 1-D купрати с кислороднодефицитна перовскитна структура	29
3.4 Купрати, съдържащи двойни SiO вериги	31
3.5 Купрати, съдържащи изолирани SiO групи	38
Глава 4: Раманова спектроскопия на манганови оксиди	43
4.1 Орторомбичен $YMnO_3$ и $LaMnO_3$	43
4.2 Ромбодричен $LaMnO_3$ и $LaAlO_3$	45
4.3 Легиран $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ – изследване на прехода метал-изолатор	49
4.4 Зарядово- и орбитално- подредена (COO) фаза в $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	51
4.5 Орторомбичен $CaMnO_3$. Модел, даващ връзка между интензивността на определени модове и структурните дисторсии	53
4.6 Ролята на JT дисторсии върху Рамановото разсейване на легирани манганити ...	59
Глава 5: Раманова спектроскопия на рутениеви оксиди	62
Заклучение и научни приноси	64
Списък на публикациите, включени в дисертацията	66
Литература	68

Увод

В настоящата дисертация са представени резултатите от изследванията на дисертанта и колективите, в които е участвал, в областта на Рамановата спектроскопия на оксиди с перовскитоподобна структура в периода 1992 – 2003 г. Интересът към този тип материали е от повече от 50 години. Причините за него се дължат на огромния брой вещества и техните изключително разнообразни структурни, електрични и магнитни свойства, изследването на които е довело до откриването и обяснението на много нови явления в съвременната физика. Ще изброя само няколко от тях:

а) Откриването и изследването на структурни фазови преходи от втори род и създаването на теория, обясняваща тези явления. Примери: $ATiO_3$ ($A = Ba, Sr$), $RAIO_3$ ($R = La, Pr, Nd$) [1]

б) Изследването на магнитните свойства и магнитните фазови преходи в перовските от типа AMO_3 ($A =$ редкоземни или алкалоземни елементи, $M =$ преходни метали) [2]

в) Фазови преходи от типа метал – изолатор [3]

г) Откриване на високотемпературната свръхпроводимост и търсене на вещества с рекордно висока критична температура ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) [4]

д) Откриване на колосалното магнитосъпротивление ($La_{1-x}Ca_xMnO_3$) [5]

е) Някои модерни направления във физиката на кондензираната материя като проводимост и магнетизъм в нискоразмерни структури (тип- $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$) [6], състояния със зарядово и орбитално подреждане ($La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$) [7].

Основните приноси на автора в представените изследвания са:

а) проучване на литературата по дадената тема

б) синтез на част от изследваните образци (детайли виж Глава 1)

в) провеждане на изследвания, използвайки Раманова спектроскопия

г) интерпретация на получените резултати

Проведени са изследвания на следните типове материали:

а) вещества с кристална структура от типа $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y-123)

б) други слоисти купрати (от типа Y-124, слоисти купрати, съдържащи олово или бисмут, както и слоисти перовскити с редуващи се медни и титанови слоеве)

в) вещества, съдържащи квазиедномерни Cu-O вериги

г) вещества, съдържащи изолирани една от друга CuO_4 структурни единици.

д) манганити с перовскитоподобна структура.

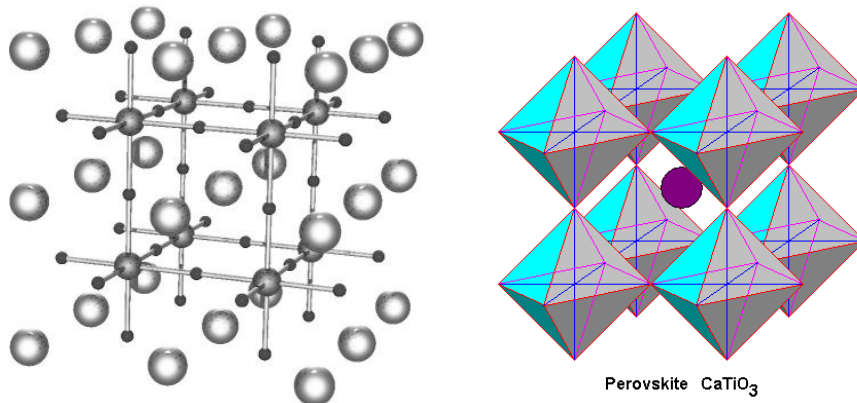
е) рутенати с перовскитоподобна структура.

На пръв поглед изброените вещества нямат почти нищо общо. За да се разбере връзката им в структурно отношение, трябва да се опише кристалната структура на идеалния перовскит ABO_3 и начините, по които могат да се получат от нея свръхструктури. Два типа представяния на кристалната структура на идеалния кубичен перовскит ABO_3 са дадени на Фиг.1.

От Фиг. 1 се вижда, че в елементарната клетка (проста кубична) има една формулна единица (т.е. 5 атома). B -атомите имат шесткратно кислородно обкръжение (октаедри), докато A -атомите имат 12-кратно обкръжение (кубооктаедър). От кристалохимична гледна точка в йонните кристали (каквито са перовскитите) разстоянията между йоните трябва да са сума на йонните радиуси [8] на съответните йони. Това означава, че йонните радиуси на A -атомите трябва да са по-големи от йонните радиуси на B -атомите. Въвежда се т. нар. *толеранс фактор* t :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

където r_A, r_B, r_O са съответно йонните радиуси на йоните в A и B позиции и кислорода.



Фиг.1 Кристална структура на идеалния кубичен перовскит ABO_3

За идеална кубична структура $t = 1$, при $t > 1$ не се образуват перовскитни структури, а при $t < 1$ се образуват деформирани перовскитни структури. Формално перовскитната структура трябва да изпълнява и условието за електроненетралност, т.е. сумата на положителните заряди на A - и B - йоните трябва да е 6. Тук ще се разглеждат само случаите на перовскити от типа $A^{3+}B^{3+}O_3$ и $A^{2+}B^{4+}O_3$. По-горе изброените изисквания за йонни радиуси и валентност изпълняват:

- за A -атоми – алкалоземни (Ca, Sr, Ba) или редкоземни (Y, La - Lu) елементи
- за B -атоми – преходни метали от 4-ти (Ti - Ni) или по-долни периоди на Менделеевата таблица.

Очевидно възможните перовскитни съединения са голям брой.

Начините за получаване на перовскитоподобни структури от идеалната кубична структура са поне 5:

а) при $t < 1$, поради несъответствието на дължините на $A-O$ и $B-O$ връзките, ъглите $B-O-B$ могат да станат различни от 180° като връзките $B-O$ връзките в един BO_6 октаедър да останат равни и перпендикулярни. Тази деформация на структурата може да се разглежда като завъртане на шарнирно свързани твърди BO_6 октаедри. Възможните свръхструктури са описани от Glazer [9]. Вследствие на завъртанията, елементарната клетка на свръхструктурата нараства няколко пъти (обикновено 2 или 4).

б) свръхструктури могат да се получат и при наличие на различно дълги $B-O$ връзки в един октаедър [например заради наличие на Ян-Телеров (JT) ефект].

в) при създаване на твърди разтвори, например от типа $(A_{1-x}A'_x)BO_3$ или $A(B_{1-x}B')O_3$. В такива системи при подреждането на атомите, заемащи една позиция (например A и A'), се получават свръхструктури с големина на елементарната клетка, зависеща от отношението на двата типа атоми.

г) при наличие на твърд разтвор на една позиция (например A) и на кислородни ваканции, свръхструктура може да се получи благодарение на подреждането само на кислородните ваканции, като атомите A и A' останат статистически разпределени.

д) значително по-сложни структури могат да се получат, когато части на перовскитната структура се редуват с части от други типове кристални структури (например от тип $NaCl$ или CaF_2). Такива съединения са почти всички видове високотемпературни свръхпроводници (слоистите купрати).

е) най-далечни родственици на перовскитите са съединения, чиято структура може да се разглежда като изградена от кислородно-дефицитни елементи на перовскитната структура (т.е. вместо BO_6 октаедри може да са BO_5 пирамиди или BO_4 квадрати).

Макар в структурно отношение посочените типове кристални структури да са много различни, те всички проявяват подобни физични свойства. Това се дължи на факта, че въпреки че тези съединения могат да се определят като йонни кристали, силните ковалентни $B-O$ връзки определят техните основни физични свойства.

Накратко ще се спра и на Рамановата спектроскопия като експериментален метод с неговите предимства и недостатъци. Една установка за измерване на Раманови спектри съдържа минимум следните компоненти:

а) източник на монохроматична светлина. В описаните по-нататък експерименти това са газови лазери (He-Ne, Ar или Ar-Kr), излъчващи във видимата област и работещи в непрекъснат режим.

б) монохроматори (спектрометри). Класическите Раманови спектрометри (тези доминиращи до средата на 1995 г.) са двойни или тройни монохроматори с дифракционни решетки. Няколкото монохроматора са необходими не толкова заради нуждата от голяма дисперсия, колкото от необходимостта да се потисне силното Рейлиевско разсейване (лазерната линия), което е няколко порядъка по-силно от Рамановия спектър. През последното десетилетие се наложиха опростени единични спектрометри, в които елементът, който отделя “лазерната линия” от Рамановите спектри, е т. нар. “super-notch” или “edge” филтър – многослоен филтър с много стръмни склонове в областта между пропускане и отражение. С този вид спектрометри могат да се измерват значително по-слабо интензивни Раманови спектри.

в) детектори - до 1980 г. доминиращи детектори бяха фотоелектронните умножители. Макар и досега те да имат рекордно отношение на измерваните най-силен към най-слаб сигнал (или сигнал/фон), тъй като при тях спектрите се набират “точка по точка”, това води до много голямо време на набирание на спектъра. В съвременните Раманови спектрометри за детектори се използват CCD-матрици (или техните предшественици – “диодни линейки”).

г) други оптични принадлежности – предмонохроматори (прибори за предварителна отделяне на “плазмените линии” от лазерната линия), микроскопи (за микро-Раманова спектроскопия), поляризатори, сиви филтри.

д) апаратура за измерване на температурни зависимости – оптични криостати.

Основните предимства на Рамановата спектроскопия са:

а) неразрушаващ образците метод – само при разумно използвани мощности на падащата лазерна светлина.

б) възможност да се изследват части от образеца с обем до няколко μm^3 (при микро-Рамановата спектроскопия, където размерът на лазерния сноп е от порядъка на 1-2 μm)

в) тъй като интензивността на Рамановите спектри не е директно свързана с количеството изследвано вещество, в определени случаи може да се регистрират нищожни концентрации на даден примес (с много силен спектър) в матрица от друго вещество (със слаб Раманов спектър).

г) възможност за получаване на различни спектри при различна ориентация на кристални образци, т.е. възможност за разпознаване на ориентация на кристали.

д) Рамановите спектри са чувствителни както към далечното, така и към близкото атомно подреждане във веществата.

Основните недостатъци на Рамановата спектроскопия са:

а) този метод е абсолютно неподходящ за изследване на неизвестни кристални структури. За интерпретацията на спектрите винаги е необходима някаква предварителна информация за кристалната структура.

б) възможността за наблюдаване в Рамановите спектри както на фонони (кванти на трептенията на кристалната решетка), така и на процеси на разсейване от други квазичастици, може да доведе до погрешна интерпретация на наблюдаваните линии.

в) дори и в случай на наблюдаване само на фонони, техния брой обикновено е по-малък от теоретично предсказания (използвайки симетрията на кристала). Това води до нееднозначност и несигурност в отнасянето на дадени линии в спектрите към конкретни фонони. Дори и след изследване на симетрията на наблюдаваните линии (използвайки поляризиращи Раманови спектри) този проблем се решава само частично. Затова

обикновено за да е убедителна интерпретацията на Рамановите спектри, анализът трябва да е придружен от пресмятания на динамиката на решетката и/или сравнението на изследваните спектри с такива на изоструктурни съединения.

г) липсата на бази данни за разпознаване на вещества по няколко наблюдавани линии в спектъра.

Глава 1: Експериментална част: Получаване и характеризиране на изследваните материали. Раманова спектроскопия

1.1 Получаване на изследваните материали

Част от образците са синтезирани от автора в технологичната лаборатория на кат. “Обща физика” на Физически факултет на СУ. Синтезирани са само керамики във въздух. Използвана е вертикална пещ с диапазон до 1200 °С. Температурата е контролирана с терморегулатор WILMER 33-p-02 (Полша) с диференциална термодвойка Pt-PtRh с точност 2 °С. Материалите са нагривани в Pt и Al₂O₃ тигли. За механичната обработка на образците са използвани топкова мелница (за добро смесване и фино разтрошаване на праховете) и преса (до 100 atm за правене на таблетки с цилиндрична форма и диаметър 1 cm). В дисертацията в таблици е представена най-важната информация за условията на синтеза на получените от автора и от други колеги образци.

1.2 Характеризация на изследваните материали с различни експер. методи

1.2.1 Прахова дифрактометрия

а) На една част от образците са измерени дифрактограми на рентгенови лъчи в лаб. “Рентгенова дифракция” към кат. “ФТТМЕ” на Физически факултет на СУ. Използваният прибор е URD-6 прахов дифрактометър. Използваните рентгенови лъчи са Cu K_α или Co K_α. Това се отнася за работи C1, C2, C3, C7, C10, C11, C13, C15, C16 и C20 (измерванията са извършени от Л. Бозуков) и C18, C20 (измерванията са извършени от М. Сърчев).

б) На друга част от образците са измерени дифрактограми на рентгенови лъчи в TCSUH, University of Houston, USA, в групата, ръководена от R. L. Meng. Използваният прибор е Rigaku DMaxIII/B със софтуер RIETA-94. Това се отнася за работи C17, C19, C22 и C27.

в) На образците в работи C8 и C9 са измерени дифрактограми на рентгенови лъчи в Institute of Materials Science, NCSR “Demokritos”, Athens, Greece от С. Mitros. Използваният прибор е Siemens D500 (Cu K_α) със софтуер RIETVELD.

г) На образците в работа C31 са измерени дифрактограми на рентгенови лъчи в School of Physics and Astronomy, University of Birmingham, UK от Р. А. Чакалов. Използваният прибор е Bruker D5000.

1.2.2 Сканираща електронна микроскопия

Сканиращата електронна микроскопия е използвана за определяне на елементния състав (концентрацията на химичните елементи) на образците. Измерванията (работи C1, C2, C3, C5, и C6) са извършени в БАН, ИПМ (по-късно ЦЛМК, а сега ИМК) от Ева Диолова. Използваният прибор е Philips SEM 515 сканиращ електронен микроскоп, EDAX 9100/72 рентгенов спектрометър и Si/Li детектор. Трябва да се отбележи, че с тази апаратура може да се измери елементния състав на образците само за химични елементи с атомен номер, по-голям от 10, т.е. не може да се измери кислородното съдържание в образците.

1.2.3 Инфрачервена спектроскопия

Измерванията на спектрите на отражение от полирани повърхности на изследваните образци са извършени от А. Р. Litvinchuk в две лаборатории:

а) Institut fur Festkorperphysik, Technische Universitat Berlin, Germany (работа C15) с прибор Bruker 066V Фурие спектрометър.

б) TCSUH, University of Houston, USA (работа C24) с прибор Bomem DA8 Фурие спектрометър.

Измерванията на спектрите на пропускане на изследваните образци в работа [C6] са извършени от М. Гюлмезов, кат. ФПП, ФзФ, СУ. Използваният прибор е инфрачервен Фурие-спектрометър Bomem DA3.

1.3 Раманова спектроскопия

По-долу изброените измервания на Раманови спектри са извършени от автора в следните лаборатории:

а) Лаборатория “Спектроскопия на кристали”, Физически факултет, СУ. Използван е троен Раманов спектрометър Microdil 28 (DILOR). Първите два монохроматора работят в режим на изваждаща се дисперсия (т. е. като честотен филтър, спиращ лазерната линия). Третият монохроматор осигурява честотен прозорец около 500 cm^{-1} . Източникът на лазерното лъчение е йонен аргонов лазер ILA-120 (DDR) като основно са използвани линиите 488.0 nm и 514.5 nm . Непосредствено след лазера на пътя на лъча е поставен филтър-монохроматор (премахващ плазмените линии на разряда в лазерната тръба). Спектрометърът има микроскоп (с обективи X10, X20, X50 и X100 и поляризатори), свиващ лазерния сноп до петно с размери $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ (при обектив X100). Допълнително намаляване на фона в спектрите, дължащо се на разсейване от съседни области от образца и светлина от други случайни източници, се извършва от пространствен филтър (диафрагма с диаметър $100\text{ }\mu\text{m}$). Детекторът е диодна линейка с 512 канала с водно охлаждане (използващо Пелтие ефект). Поради сравнително слабата чувствителност на спектрометъра и слабите Раманови спектри на изследваните образци (като правило $1\text{-}2$ порядъка по-слаби от F_{2g} мода на кристалния силиций) времето за набиране на един спектър (в зависимост от образца) е между 30 мин. и 2 ч. Това се отнася за работи от C1 до C12.

б) Institut fur Festkorperphysik, Technische Universitat Berlin, Germany. Използван е единичен Раманов спектрометър Labram (DILOR). При него филтрацията на лазерната линия от плазмени линии, както и отделянето на лазерната линия от Рамановия спектър, се осъществява с един единствен “super-notch” филтър (различен за различните лазерни линии). Спектрометърът има микроскоп (с обективи X10, X20, X50 и X100, както и обектив X80 с голямо работно разстояние за работа с криостат и поляризатори), свиващ лазерния сноп до петно с размери $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ (при обектив X100). Детекторът е CCD матрица с 1024 канала с въздушно охлаждане (използващо Пелтие ефект). По време на извършване на измерванията това бе комерсиално достъпния спектрометър с най-висока чувствителност, използван за Раманова спектроскопия. За източници на лазерно лъчение са използвани йонен аргонов лазер Spectra-Physics (488.0 nm и 514.5 nm), както и He-Ne лазер (632.8 nm). Това се отнася за работи C13, C15, C16, C18, C19, C20, C21, C24, C25, C28, C30 (частично).

в) Department of Applied Physics, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden. Използван е троен Раманов спектрометър DILOR XY800. Същият може да работи и в режим на единичен спектрометър (със “super-notch” филтър). Спектрометърът има микроскоп (с обективи X10, X20, X50 и X100 и поляризатори), свиващ лазерния сноп до петно с размери $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ (при обектив X100). За нискотемпературните измервания бе използван специален обектив (X80), позволяващ компенсиране на разфокусирането на снопа при преминаване през прозорчето на

криостата (чрез вградена в него допълнителна подвижна леща). Детекторът е CCD матрица с 2048 канала, охлаждащ се с течен азот. За източник на лазерно лъчение е използван йонен Ar-Kr лазер Spectra-Physics, излъчващ линии в диапазона от 458 nm до 676 nm. Това се отнася за работи C29, C31, C32 (частично) и C33 (частично).

Рамановите спектри в останалите работи (C22, C23, C26, C27, C30 (частично) и C32 (частично)) са измерени в TCSUH, University of Houston, USA от Милко Илиев. Използван е троен монохроматор S3000 (Jobin-Yvon), снабден с микроскоп и детектор (CCD матрица, охлаждаща се с течен азот). За източници на лазерно лъчение са използвани йонен аргонов лазер Spectra-Physics (488.0 nm и 514.5 nm) както и He-Ne лазер (632.8 nm).

Механичното полиране на повърхностите на изследваните образци (използвайки последователно диамантени пасти с намаляващ диаметър на зърната) и тяхното почистване с етанол в ултразвукова вана е извършено от Лиляна Георгиева (Ф₃Ф, СУ).

Глава 2: Типове кристални структури. Правила на отбор в Рамановите спектри

Пълното кристалографско описание на една кристална структура се дава с нейната елементарна клетка, параметрите на решетката, пространствената група на структурата и положенията (координатите) на всички атоми в елементарната клетка. За определяне на правилата на отбор на линиите, наблюдаващи се в Рамановите спектри и дължащи се на трептения на кристалната решетка (фонони), обаче е достатъчно да се знае само пространствената група на кристалната структура и групата на позиционна симетрия (множеството от тези операции на симетрия, при което при тяхното прилагане даден атом остава на същото място или се премества на разстояние – линейна комбинация от векторите на примитивната клетка) на атомите в елементарната клетка. Поради тази причина по-долу кристалните структури ще се описват по този съкратен начин.

Основно ще се обсъждат резултати, отнасящи се до еднофононно Раманово разсейване. Това разсейване е процес, при който падащ фотон с честота ν_i и импулс \vec{p}_i ражда (Стоксово разсейване) или поглъща (анти-Стоксово разсейване) фонон с честота ν_{ph} и квазиимпулс \vec{p}_{ph} . Разсеяният фотон има честота ν_s и импулс \vec{p}_s . В почти всички случаи експериментално се изследва само Стоксовото разсейване, тъй като е по-интензивно и има по-слаба температурна зависимост. От законите за запазване на енергията и квази-импулса следва:

$$h\nu_i = h\nu_s + h\nu_{ph} \quad (2)$$

$$\vec{p}_i = \vec{p}_s + \vec{p}_{ph} \quad (3)$$

Тъй като енергията на фононите е около 2 порядъка по-малка от тази на фотоните, то

$$h\nu_i \approx h\nu_s \quad (4)$$

следователно и

$$|\vec{p}_i| \approx |\vec{p}_s| \quad (5)$$

откъдето максималния квази-импулс на фонона е

$$|\vec{p}_{ph}|_{\max} \approx 2|\vec{p}_i| \quad (6)$$

Тъй като във видимата област дължината на вълната на светлината е много по-голяма от размерите на елементарната клетка на кристалите, то големината на вълновия вектор на родения фонон е много по-малка от размерите на зоната на Брилуен на кристала. Затова в еднофононното Раманово разсейване могат да се наблюдават само фонони от точката Γ на зоната на Брилуен (т.е. с вълнов вектор $\vec{k}_{ph} \approx 0$).

За да се разбере кои от съществуващите фонони в точката Γ на зоната на Брилуен могат да се наблюдават с Раманова спектроскопия, тези фонони първо трябва да се класифицират въз основа на симетрията на атомните трептения, на които те съответстват. Тази класификация е описана в множество учебници и обзори [10-13]. Тя се извършва като се прави т. нар. фактор-групов анализ на трептенията, табулиран в [11] и [12]. Достатъчно е да се знае пространствената група на кристала и групата на позиционна симетрия на даден атом и от по-горе цитираните таблици се намира броя и вида на неприводимите представяния на трептенията, които поражда този атом (по-точно, групата атоми, заемащи еквивалентни кристалографски позиции).

Знаейки броя и вида на неприводимите представяния на фононите, пак с помощта на по-горе цитираните таблици може да се определи кои фонони са Раманово-активни (т.е. може да се наблюдават при Раманово разсейване), кои - инфрачервено-активни (могат да се наблюдават при инфрачервено поглъщане) и кои са тихи (не участват в нито един от горните два процеса). Ако кристалната структура има център на инверсия (симетрия), то фонони от един тип не взимат участие едновременно в горните два процеса.

Информацията, че фонони от дадено неприводимо представяне могат да са Раманово-активни, не е достатъчна, защото разсейване от тях може да се наблюдава или не в зависимост от направлението и поляризацията на падащия и разсеяния фотони спрямо кристала. Пълната информация за правилата на отбор се дава от Рамановия тензор за фонони, принадлежащи към даден тип неприводимо представяне. При предположение, че енергията на падащия или разсеяния фотони не съвпада с електронни преходи в кристала (т.е. не се наблюдава резонансно Раманово разсейване), Рамановия тензор е симетричен:

$$R = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{12} & a_{22} & a_{23} \\ a_{13} & a_{23} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (7)$$

При кристали с център на инверсия, интензивността на разсеяната светлина зависи само от ориентацията на поляризацията (за линейно поляризирана светлина) на падащата и разсеяната светлина спрямо кристала. Ако направлението на поляризацията на падащата светлина се определя от единичния вектор \vec{e}_i , а направлението на поляризацията на разсеяната светлина се определя от единичния вектор \vec{e}_s , то интензивността I_s на разсеяната светлина ще е пропорционална на

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot R \cdot \vec{e}_s|^2 \quad (8)$$

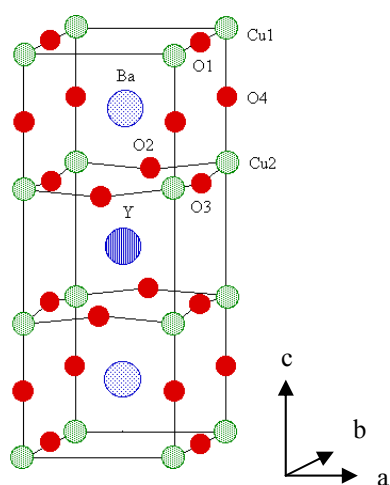
Същността на правилата на отбор при Рамановото разсейване се състои в това, че за високосиметрични кристали (от орторомбична симетрия нагоре) някои от елементите a_{ij} на тензора R са нули, докато между някои от ненулевите компоненти има прости алгебрични връзки (или са равни, или отношението им е известно). Така сравнявайки относителната интензивност на дадена линия в Раманови спектри, получени в различни геометрични конфигурации (при различна ориентация на поляризацията на падащата и разсеяната светлина спрямо кристала) при известна ориентация на кристала може да се определи симетрията на тази линия (типа неприводимо представяне на фононите, даващи принос за това разсейване). Обратно, при известна симетрия на линиите може да се определи ориентацията на кристала. В някои случаи дори могат да се определят едновременно както симетрията на линиите, така и ориентацията на кристала.

Теорията на групите не дава никаква информация за относителната интензивност на Раманови линии с еднаква симетрия, както и за честотата на тези линии. Това създава големи трудности при анализа на Рамановите спектри, чиято крайна цел е да се съпостави на всяка линия от спектъра конкретно атомно трептене. В някои случаи от теорията на групите може да се определи посоката на трептене на даден атом в

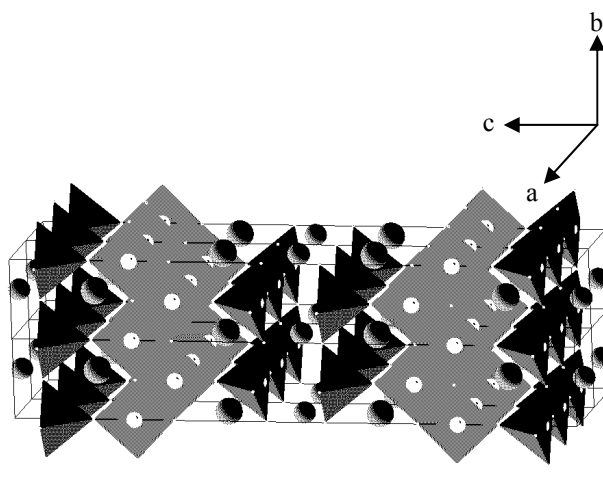
кристала. Това е възможно само, ако трептенето не е изродено, на даден тип атоми съответства само едно неприводимо представяне от този тип или симетрията е достатъчно висока. Във всички останали случаи теоретико-груповия анализ на Рамановите спектри трябва да се комбинира с числени пресмятания на динамиката на решетката (LDC) или трябва интуитивно да се предположат посоки на трептенето на атомите в този тип трептене, познавайки атомното обкръжение на този тип атоми, типовете химични връзки със съседните атоми, типичните форми на някои трептения в някои молекули и кластери и т.н. По-долу последователно накратко ще се опишат изследваните типове структури и Раманово-активните фонони в тях.

2.1 Слоисти купрати

Структурата на най-известния слоист купрат $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($0 < x < 1$) е дадена на Фиг. 2 (за $x = 0$). Открита е през 1987 г. [14]. Тя е “троен” перовскит (заради подреждането на Y и Ba в позиция A).



Фиг. 2 Елементарна клетка на $YBa_2Cu_3O_7$.



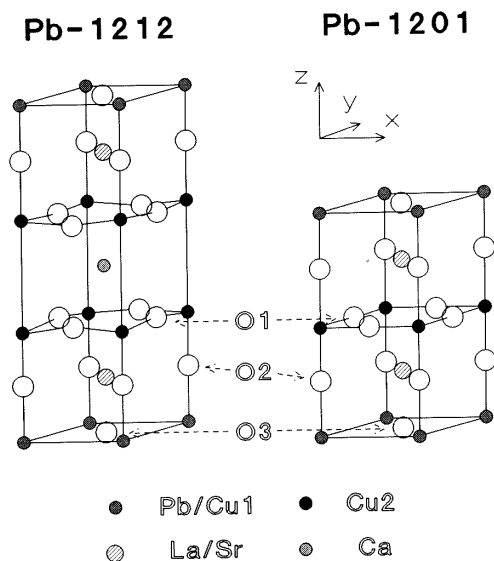
Фиг. 3 Кристална структура на $YBa_2Cu_4O_8$ (дадени са 4 елементарни клетки).

Cu-O-та подрешетка може да се опише като съставена от върхнодопиращи се $Cu_2(O_2O_3O_4)$ пирамиди, образуващи равнини от двете страни на итриевите атоми. Останалата част от Cu-O подрешетка са Cu_1O_1 вериги, насочени по оста y , намаляващи симетрията на структурата от тетрагонална до орторомбична. Докато с повишаване на температурата O_2 , O_3 и O_4 атомите са здраво свързани с решетката, над около $400^\circ C$ кислородните O_1 атоми могат както да прескачат на съседните вакантни позиции, така и да напускат структурата. Това води до наличието на множество дефектни структури и свърхструктури с междинно кислородно съдържание $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($0 < x < 1$). Фазови диаграми на зависимостта на кислородното съдържание ($7-x$) от температурата и парциалното кислородно налягане, както и информация за термодинамично (мета-) стабилните свърхструктури при междинно кислородно съдържание, са дадени в [15].

При удвояване на Cu-O-те вериги се получава съединението $YBa_2Cu_4O_8$ [16]. Поради отместването на двете Cu-O вериги една спрямо друга в направление y , кристалната структура има базоцентрирана решетка (виж Фиг. 3). В сравнение с $YBa_2Cu_3O_7$, в $YBa_2Cu_4O_8$ атомите мед Cu_{ch} и кислород O_{ch} от Cu-O вериги вече не се намират в център на инверсия и затова участват в Раманово-активни трептения (Таблица 5 в дисертацията).

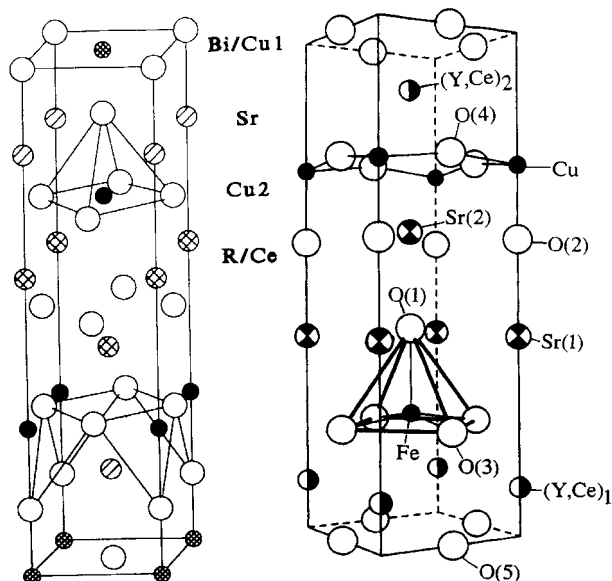
Други вещества с близка кристална структура са олово-съдържащите слоисти купрати от типа Pb-1201 и Pb-1212 (виж Фиг. 4). От изобразените на Фиг. 4 оловни купрати, се вижда, че те се различават единствено по броя проводящи Cu-O равнини

(съответно 1 и 2), а слой в “резервоара” е Pb-O, подреден тип-NaCl спрямо съседните Ba-O равнини, т.е. всеки Pb атом има шест най-близки съседни – кислородни атоми, а всеки кислороден атом от този слой (O3) има също 6 съседни (4 Pb и 2 Ba атоми). В Таблица 6 в дисертацията са дадени правилата на отбор за тези две структури.



Фиг.4 Кристална структура на $(\text{Pb,Cu})(\text{La,Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Pb-1212, ляво) и $(\text{Pb,Cu})(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_y$ (Pb-1201, дясно).

Кристална структура, подобна на 1212, но съдържаща допълнителен слой между Cu-O-те равнини, е 1222. Тук ще бъдат разгледани съединенията $(\text{Bi,Cu})\text{Sr}_2(\text{R,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$, ($\text{R} = \text{Y, Ho}$) като представители на този тип структура. Докато слой “резервоар” е пак тип NaCl, то слой $(\text{R,Ce})_2\text{O}_2$, разположен между двете Cu-O равнини, е от тип CaF_2 (т.е. R/Ce са в осемкратно кубично кислородно обкръжение, а кислородите – в четирикратно тетраедрично R/Ce обкръжение), (виж фиг. 5). Заради наличието на слоя $(\text{R,Ce})_2\text{O}_2$, елементарната клетка е обемноцентрирана. В Таблица 7 в дисертацията са дадени правилата на отбор за тези две структури. Йоните R/Ce и Bi/Cu1 заемат по случаен начин съответните кристалографски позиции.

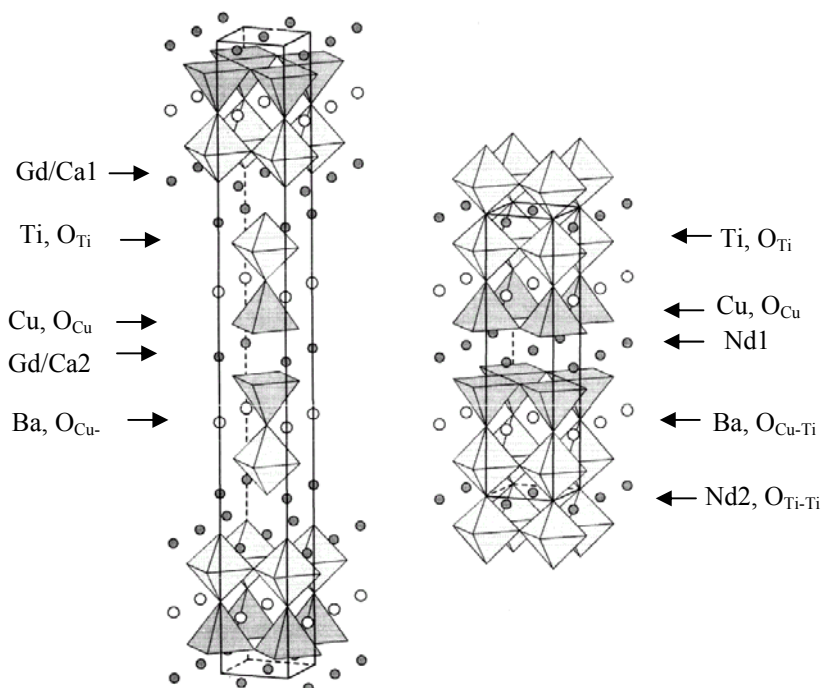


Фиг.5 Кристална структура на $(\text{Bi,Cu})\text{Sr}_2(\text{R,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$.

Фиг.6 Кристална структура на $(\text{Y,Ce})\text{Sr}_2\text{CuFeO}_8$.

Друга разглеждана структура, съдържаща двоен слой тип- CaF_2 , е $(\text{Y,Ce})\text{Sr}_2\text{CuFeO}_8$ (виж фиг. 6). Тя е от тип 0222. Тя прилича на т. нар. T^* структура, съставена от редуващи се слоеве La_2CuO_4 и Nd_2CuO_4 . Особеността е, че докато структурата T^* е centrosymetricна, то в разглежданата тук структура позициите на медните атоми са заети от 50% медни и 50% железни атоми. При неподредено заемане на тези позиции усреднената структура е изоструктурна на T^* ($P4/nmm$). Ако Fe-O и Cu-O равнини се редуват последователно, това намалява нейната симетрия до $P4mm$. В таблица 8 на дисертацията са дадени правилата на отбор за тези два крайни случая.

Рядко срещана структура, в която последователно се редуват двойки M-O равнини от различен тип (в случая пирамидални Cu-O и октаедрични Ti-O), е $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ или R-2222 (R = La, Nd, Eu, Gd, Tb [17-19]) (виж фиг. 7). Тъй като нейната елементарна клетка съдържа четири прости перовскитни клетки, наредени по оста z, тази структура се нарича “четворен перовскит”, за първи път открита за оксида $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Sn}_2\text{O}_{11}$ [20]. Тъй като в тази структура медните йони са Cu^{2+} , тя е диелектрик. При опит за нейното легиране чрез заместване на R с Ca е получена нова структура – R-3222 [21]. Тя се получава от първата чрез вмъкване на допълнителен слой R/Ca-O между Ti-O равнини. Така образувания двоен слой $(\text{R/Ca})_2\text{O}_2$ е от тип NaCl, което води до обемноцентрирана елементарна клетка (виж фиг. 7). В таблица 9 на дисертацията са дадени правилата на отбор за тези две структури.

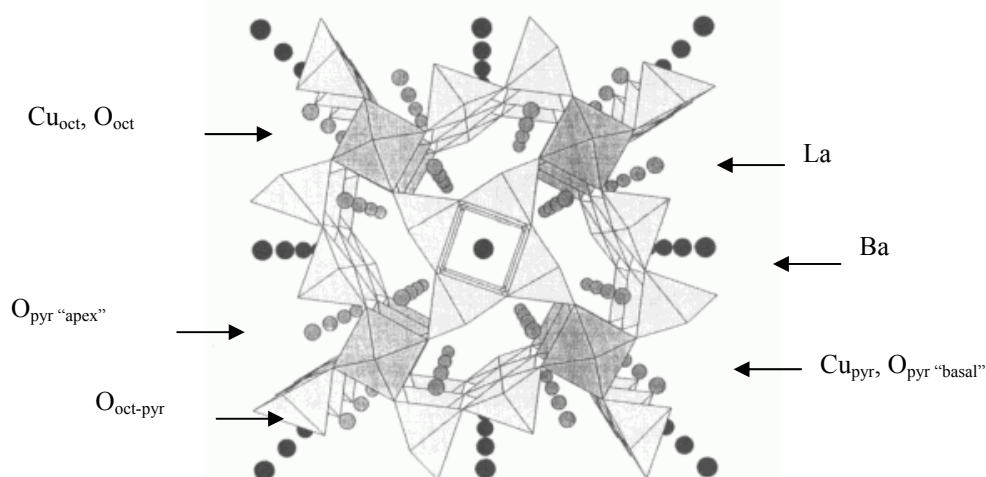


Фиг. 7. Кристална структура и елементарна клетка на $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ (Nd-2222, вдясно) и на $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$ (Gd-3222, вляво).

2.2 Купрати със структура, съдържаща Cu-O вериги или изолирани Cu-O групи

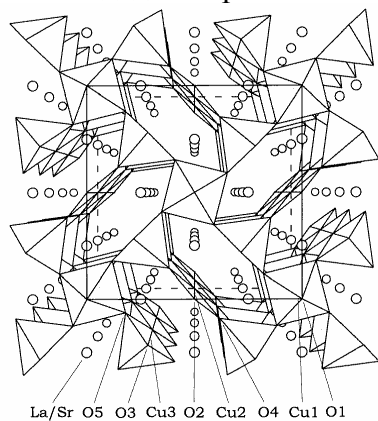
В някои кислородно-дефицитни перовскити (в частност купрати) подредването на кислородните ваканции може да доведе до образуване на Cu-O подрешетка със силно анизотропни квазиедномерни физични свойства. В такива случаи тя може да се разглежда като съставена от Cu-O вериги. Веригите може да са съставени от различни видове полиедри (октаедри, пирамиди или квадрати). От своя страна тези полиедри може да са свързани по различен начин помежду си (да имат общи върхове или общи ръбове). При наличие на различни видове вериги в една Cu-O подрешетка, те от своя страна може да се подредени помежду си по различен начин.

Първата разглеждана структура от този тип е $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$. Тя е открита преди откриването на високотемпературната свръхпроводимост [22] (виж фиг. 8).

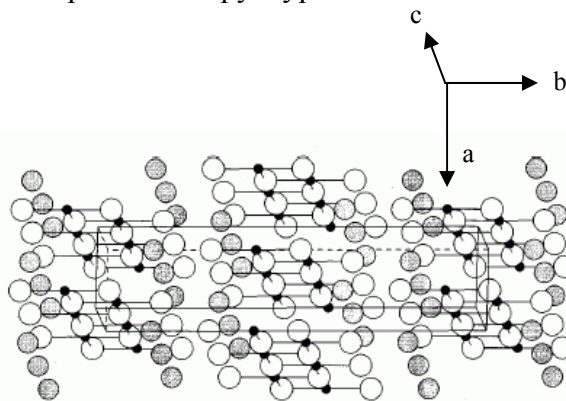


Фиг 8. Кристална структура на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ [23]. За по-добра видимост на верижната структура са нарисувани 12 елементарни клетки ($2a \times 2b \times 3c$).

Cu-O подрешетка е съставена от два вида вериги – октаедрични и пирамидални. Всяка октаедрична верига са допира до четири пирамидални, а всяка пирамидална – до една октаедрична и две пирамидални. В малките тунели между четири пирамидални вериги са разположени Ba атоми, а в двойните тунели, образувани от две октаедрични и четири пирамидални вериги – La атоми. За разлика от $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, кислородните атоми във веригите на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ са значително по-здраво свързани с решетката. Изследванията на кислородната абсорбция-десорбция във въздух и чиста кислородна атмосфера показват, че кислородната стехиометрия на това вещество остава стабилна почти до неговата температура на синтез ($\approx 1000^\circ\text{C}$) [22, 24]. В Таблица 10 на дисертацията са дадени правилата на отбор за тази структура.



Фиг. 9. Кристална структура на $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$.

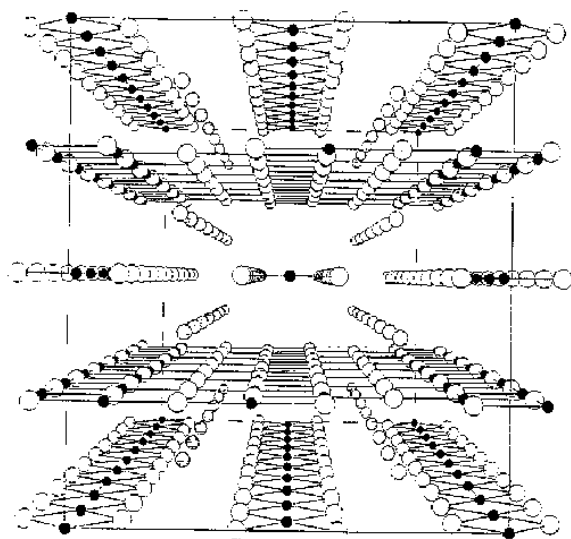


Фиг. 10. Кристална структура и елементарна клетка на $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($x = 0, 0.5$). Сивите кръгчета изобразяват La/Sr атоми, белите – O атоми, а малките черни – Cu атоми.

Подобна, но още по-сложна кристална структура има оксида $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$, ($1.6 < x < 2.0$) (виж фиг. 9). Тази тетрагонална структура съдържа три вида Cu-O вериги – октаедрични, пирамидални и квадратни. Всяка октаедрична верига е свързана с четири пирамидални, всяка пирамидална – с две октаедрични и една квадратна, а всяка квадратна – с две пирамидални. La и Sr йони заемат неподредено една и съща кристалографска позиция, т.е. перовскитната свръхструктура съществува само благодарение на подреждането на кислородните ваканции. Подобно на $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, с

промяната на концентрацията на Sr се променя електричната проводимост на структурата [25-27]. В Таблица 11 на дисертацията са дадени правилата на отбор за тази структура. Представители на вещества със структура, съдържаща изолирани една от друга Cu-O вериги, са $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ ($x = 0, 0.5$) (виж фиг. 10). Двойните вериги $Cu_2(O_{Cu})_2$ са подобни на тези в $YBa_2Cu_4O_8$, а двойният слой $(Sr/Ca)_2(O_{Sr})_2$ е с подредба тип NaCl. Структурата има орторомбична базоцентрирана решетка със симетрия $Cmcm$ [28, 29]. В Таблица 12 на дисертацията са дадени правилата на отбор за тази структура.

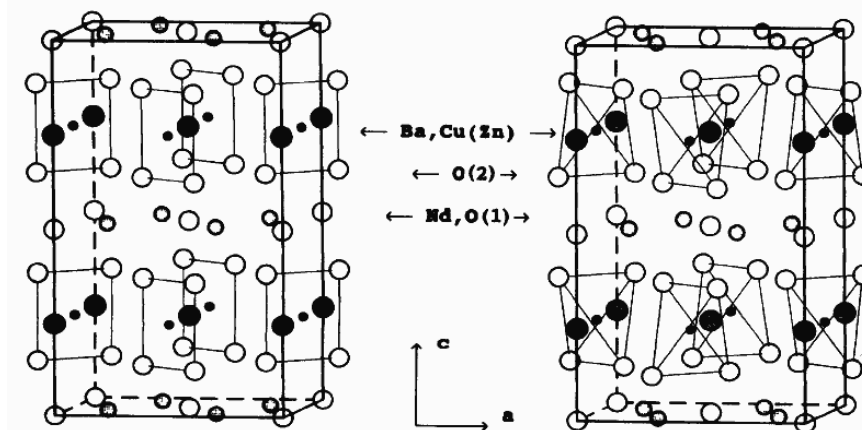
Оксид със сложна структура и интересни физични свойства е $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. Първоначално е идентифициран като “примесна фаза” в бисмутови високотемпературни свръхпроводящи керамики [15]. Кристалната му структура е орторомбична и в първо приближение се представя с пространствените групи $Ccsm$ или $Pcc2$. Може да се опише като две взаимно проникващи една в друга подрешетки. Първата е съставена от орторомбични $Sr_2Cu_2O_3$ слоеве (които съдържат Cu-O равнини, съставени от двойни връхнодопиращи се Cu_2O_3 вериги). Втората включва рядкосрещаните CuO_2 вериги (съставени от рѣбнодопиращи се Cu-O квадрати) [30, 31] (виж фиг. 11). Структурата може да се легира чрез заместване на Sr с Ca [30] (до $Sr_7Ca_7Cu_{24}O_{41}$), Y [32-34] или La [26] (до $Sr_9(R/Y)_5Cu_{24}O_{41}$). Приближеното описание с по-горе посочените пространствени групи се дължи на факта, че собствените параметри на двете Cu-O подрешетки са несъизмерими (при това отношението им зависи от легирането на структурата) и само приближено е изпълнено $7c_{Sr_2Cu_2O_3} \approx 10c_{CuO_2}$. В това приближение оксидът може да се запише още като $(Sr_2Cu_2O_3)_7(CuO_2)_{10}$. Поради големият брой атоми в елементарната клетка и още по-големият брой Раманово-активни модове (няколкостотин), стандартният теоретико-групов подход в този случай е неприложим. При разглеждане на двете решетки като независими, обаче може да се намерят типичните модове за тях.



Фиг. 11. Кристална структура и елементарна клетка на $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. Малките черни кръгчета са Cu атоми, големите бели кръгчета, свързани с Cu атоми, са кислородни атоми, а кръгчетата между равнините и веригите – Sr атоми.

Представители на оксидите, съдържащи изолирани Cu-O групи, са R_2BaCuO_5 (R - редкоземен елемент или Y) [35, 36]. За лантаниди с малък йонен радиус (R = Sm – Lu или Y), кристалната структура е орторомбична (простр. гр. $Pnma$, $Z = 4$) и съдържа изолирани CuO_5 пирамиди. В случая на лантаниди с голям йонен радиус (R = La, Nd), кристалите имат тетрагонална структура и съдържат изолирани CuO_4 квадрати (т. нар. “кафява фаза”) [37-39]. Последната структура е разгледана успоредно с подобната на нея Nd_2BaZnO_5 . Разликата между двете е, че изолираните ZnO_4 групи не са квадрати, а

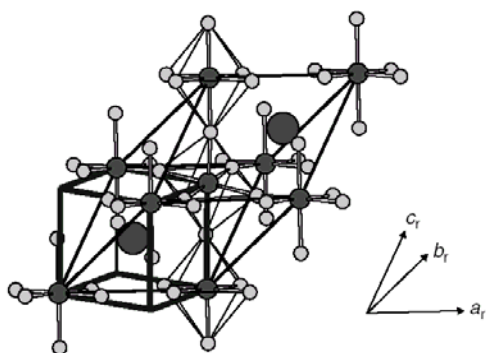
тетраедри (виж фиг. 12) [40]. В Таблица 13 на дисертацията са дадени правилата на отбор за тези две структури.



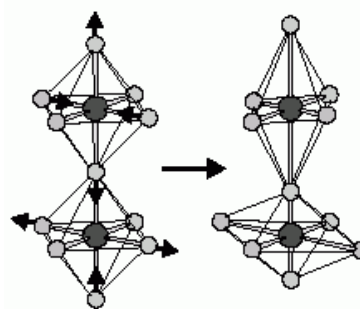
Фиг. 12. Кристална структура на $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ (вляво) и $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ (вдясно). За по-добро сравнение за $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ са дадени две съседни елементарни клетки по оста c .

2.3 Стехиометрични ABO_3 перовскити (манганити и рутенати)

С изключение на някои високотемпературни фази, стехиометричните перовскити нямат структурата на идеалния кубичен перовскит $Pm\bar{3}m$. Най-простите перовскитни свръхструктури са тези, в които се запазват формата и големината на VO_6 октаедрите, но тези октаедри в тях са завъртяни около центъра си на някакъв ъгъл. Такива структури могат да се разглеждат като съставени от шарнирно свързани твърди октаедри. Пълната класификация на този тип перовскитни свръхструктури е направена от Glazer [9]. В приближение на завъртания на малки ъгли, завъртането на един октаедър на ъгъл около произволна ос в пространствената решетка може да се разложи на завъртания по трите кубични оси на идеалния перовскит. Glazer въвежда означения, описващи типа завъртане (ротационна дисторсия), които в общия случай изглеждат така: $(a^\pm b^\pm c^\pm)$. Символите a, b, c показват големината на ъглите на завъртане около трите кубични оси $[100]_c, [010]_c$ и $[001]_c$, а индексите $+$ или $-$ показват дали два съседни октаедъра по дадената ос са завъртяни в една и съща посока (във фаза) или противоположни посоки (в противофаза). Еднакви букви в означението съответстват на равни ъгли на завъртане.



Фиг. 13. Кристална структура на LaAlO_3 . За сравнение са показани както нейната ромбоедрична елементарна клетка, така и кубичната клетка на идеалния перовскит.



Фиг. 14. Ян-Телерова дисторсия на Mn^{3+}O_6 октаедри.

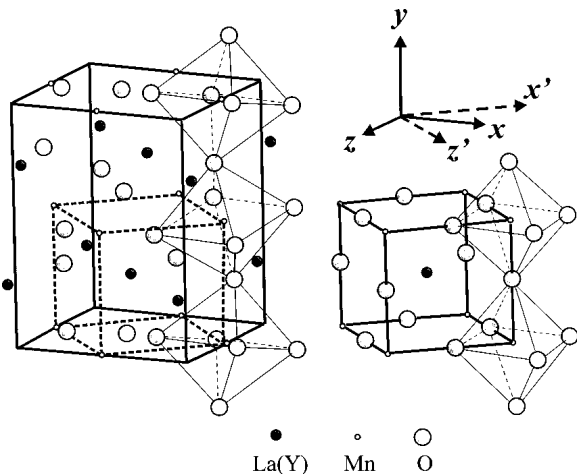
Една от най-простите свръхструктури от този тип е кристалната структура на LaAlO_3 [41]. В нея всеки AlO_6 октаедър е завъртян на един и същ ъгъл по направление $[111]_c$. Означението на Glazer за този случай е $(a^- a^- a^-)$. Структурата има ромбоедрична

симетрия $R\bar{3}c$ и елементарната клетка съдържа 2 формулни единици (виж фиг. 13). Симетрията на структурата изисква равенство на шестте В-О връзки във всеки октаедър.

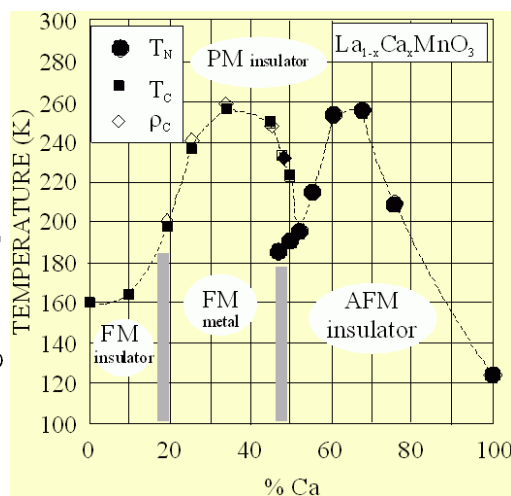
Изследванията с помощта на рентгенова дифракция показват, че LaMnO_3 , синтезиран на въздух, има същата ромбоедрична кристална структура (простр. гр. $R\bar{3}c$) [42]. Описанието с тази пространствена група обаче изпуска важна структурна особеност на този оксид. Тъй като Mn^{3+} е Ян-Телеров (JT) йон, заради JT ефект две двойки (противоположни) Mn-O връзки в MnO_6 октаедрите се скъсват, а други две двойки (също противоположни) Mn-O връзки се удължават [43, 44] (виж фиг. 14). Октаедърът продължава да е симетричен спрямо център на инверсия, разположен в Mn йон. Следователно ромбоедричният LaMnO_3 е случай на структура с подредени (кохерентни) ротационни дисторсии и неподредени (некохерентни) JT дисторсии. Правилата на отбор са дадени в Таблица 14 на дисертацията.

LaMnO_3 , синтезиран или отгряван в инертна атмосфера (N_2 или Ar) или във вакуум, кристализира в структура с орторомбична симетрия ($Pnma$, $\sqrt{2}a_c \times 2a_c \times \sqrt{2}a_c$, $Z = 4$, виж фиг. 15) [45]. Това е т. нар. структура тип GdFeO_3 . Ротационните дисторсии се описват със символа ($a^-b^+a^-$), т.е. всеки октаедър е подложен на два вида завъртания: 1) около оста $[010]_c$ на кубичния перовскит (която съвпада с оста y ($[010]_o$) в $Pnma$); 2) около ос по направление $[101]_c$ на кубичния перовскит (която съвпада с оста x ($[100]_o$) в $Pnma$). JT дисторсии променят Mn-O връзките в xz – равнината и са съвместими със симетрията на пространствената група $Pnma$, т.е. орторомбичният LaMnO_3 е случай на структура с едновременно подредени (кохерентни) ротационни и JT дисторсии. Правилата на отбор са дадени в Таблица 15 в дисертацията.

Разглежданите в глава 5 рутенати SrRuO_3 и CaRuO_3 са изоструктурни на орторомбичния LaMnO_3 и Раманово-активните фонони в тях се подчиняват на същите правила на отбор (табл. 15 в дисертацията).



Фиг. 15. Кристална структура и елементарна клетка на орторомбичен LaMnO_3 . За сравнение са дадени и елементарната клетка на идеалния кубичен перовскит, както и взаимното разположение на осите на орторомбичната (x, y, z) и кубичната ($x', y' = y, z'$) кристални решетки.



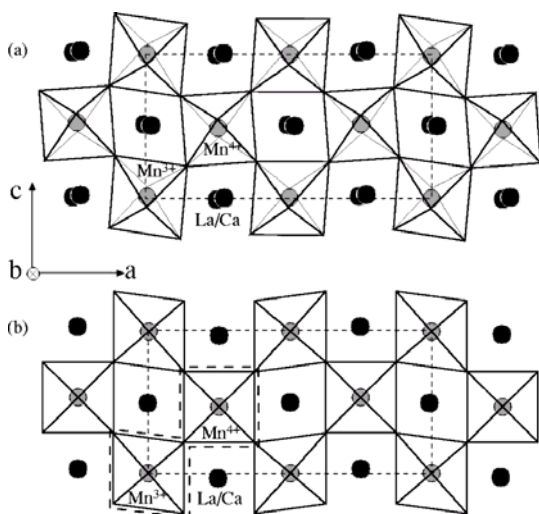
Фиг. 16. Фазова диаграма на електричните и магнитни свойства на $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($0 < x < 1$) в температурния интервал $100 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

При заместване на La с Ca, Sr или Ba, манганитите имат изключително разнообразни структурни, електрични и магнитни свойства [46]. По-долу ще се разглежда само случаят на субституция с Ca. При стайна температура $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ в целия диапазон на заместване ($0 < x < 1$) има орторомбична кристална структура $Pnma$ и е диелектрик и парамагнетик. При ниски температури, обаче се наблюдават фази с

различни електрични и магнитни свойства (виж фиг. 16). Механизмът на електричната проводимост в тези материали качествено се обяснява по следния начин: частично замествения с Са манганит може да се запише като $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Ca}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}^{2-}_3$. Електронната структура на последния запълнен електронен слой на йона Mn^{3+} е $(t_{2g}^3 e_g^1)$, а на Mn^{4+} - $(t_{2g}^3 e_g^0)$. Съществува вероятност, зависеща от ъгъла $\text{Mn}^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Mn}^{4+}$ (ъгълът между две Мп-О връзки с общ атом кислород в два съседни октаедъра, близък до 180° , номенящ се от структурните дисторсии), електрон да прескочи от Mn^{3+} на празната e_g орбитала на съседния Mn^{4+} . Тъй като с прескачането на електрона се движи и JT дисторсия, която той създава (Mn^{4+} не е JT йон), а и магнитните моменти на двата йона са различни, става очевидна силната връзка между структурните, електричните и магнитните свойства на манганитите.

Засиленото изследване на този тип материали през последните десет години се дължи именно на тази връзка, проявяваща се в явлението “колосално магнитосъпротивление” – силно намаляване на съпротивлението на материала при прилагането на външно магнитно поле при температури, близки до съвпадащите критични температури на преходите диелектрик – метал и парамагнетик – феромагнетик (за $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, $T_c \approx 260$ К, виж фиг. 16, [5]).

Интересен е и въпросът при какви условия тези квазисвободни електрони се локализируют така, че да образуват подредена свръхструктура, т.е. да образуват т. нар. зарядово- и орбитално-подредено състояние (COO, от “charge- and orbital-ordered state”). За първи път това състояние е открито в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ при температури под 150 К [7]. В тази свръхструктура всеки Mn^{3+} йон (с локализиран e_g електрон) има за съседни четири Mn^{4+} йона в равнината xz и два йона Mn^{3+} по направление $[010]$. От своя страна всеки Mn^{4+} йон има за съседни четири Mn^{3+} йона в равнината xz и два йона Mn^{4+} по направление $[010]$. Освен зарядово, структурата е подредена и орбитално, т. е. орбиталите, заемани от локализирания e_g електрон, са пространствено подредени в решетката. Свръхструктурата има моноклинна симетрия $P2_1/m$ и удвоен a параметър в сравнение с високотемпературната фаза $Pnma$ (виж фиг. 17). За целите на Рамановата спектроскопия за същата фигура е даден и опростен вариант на тази структура с премахнати ротационни дисторсии. Правилата на отбор за тези две структури са дадени в Таблица 16 в дисертацията.



Фиг. 17. Горe – (a): Кристална структура и елементарна клетка на COO $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Долу – (b) е дадена същата структура, но с премахнати ротационни дисторсии, в резултат на което в този случай тя има орторомбична $Pnma$ симетрия.

Глава 3: Раманова спектроскопия на медни оксиди

3.1 Слоисти купрати от вида $YBa_2Cu_3O_7$

От 15-те Раманово-активни фонона ($5A_g+10E_g$) в $YBa_2Cu_3O_7$, A_g фононите са значително по-интензивни в Рамановите спектри от E_g фононите, поради което по-нататък ще се дискутират само първите. 5-те A_g фонона представляват следните трептения: 1) чисто трептене на Ва йони с честота 118 cm^{-1} ; 2) чисто трептене на Си йони с честота 148 cm^{-1} ; 3) смесено трептене на O2 и O3 (в противофаза) с честота 335 cm^{-1} ; 4) смесено трептене на O2 и O3 (във фаза) с честота 435 cm^{-1} ; 5) чисто трептене на O4 с честота 502 cm^{-1} [47]. В тези пет мода атомите трептят по оста z (кристално направление [001]). Докато четири от модовете имат Раманови тензори от вида

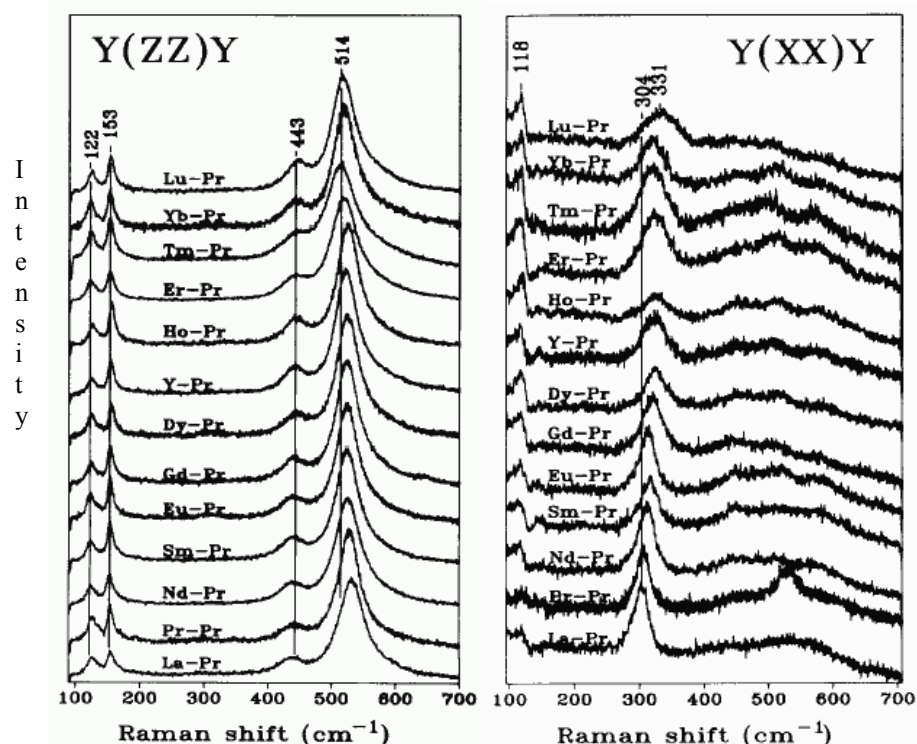
$$\begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}, \quad a \approx b \neq c, \quad \text{то за мода с честота } 335\text{ cm}^{-1} \quad a \approx -b, \quad c = 0. \quad \text{Това се дължи на}$$

слабата орторомбичност на структурата (дължаща се единствено на подредбата на кислорода O1 и ваканциите O5) и на факта, че при преход към тетрагоналната кислороднодефицитна структура този мод има B_{1g} симетрия. Затова той често са нарича “квази B_{1g} мод”. При сравняване на Рамановите спектри на цялата серия $RBa_2Cu_3O_7$ ($R = Y, \text{лантанид}$) се забелязват следните закономерности: линиите около $120, 150$ и 440 cm^{-1} слабо зависят от йонния радиус на R , докато другите са чувствителни към вида лантанид. С намаляване на йонния радиус на R честотата на “квази B_{1g} мода” се увеличава, докато тази на A_g мода на кислорода O4 намалява [48].

Интересен случай представлява $RBa_2Cu_3O_7$, $R = Pr$. Докато за всички останали лантаниди структурата е свръхпроводяща с $T_c \approx 90K$, то $PrBa_2Cu_3O_7$ остава полупроводник и антиферромагнетик при ниски температури [49]. За това изключение са предложени различни хипотези. Една от тях обяснява разликата с предположението, че Pr йони в структурата са Pr^{4+} йони, а не както всички останали редки земи (R^{3+}). В такъв случай допълнителния отдаден електрон от празеодимовия йон антилегира структурата и тя от структура с дупчеста проводимост се превръща в диелектрик. Това е т. нар. хипотеза “hole filling” [50]. Друга хипотеза обяснява разликата с особената електронна структура на Pr^{3+} , водеща до хибридизация на неговите орбитали с тези на $Cu-O$ подрешетка, в които се намират дупките и водеща до тяхната локализация [51]. В тази връзка интерес представлява и изследването на твърдите разтвори $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ ($R =$ рядка земя, $0 < x < 1$).

По-ранни изследвания с Раманова спектроскопия са направени за системата $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ ($0 < x < 1$) [52]. Установено е, че честотите на “квази B_{1g} ” мода (на O2 и O3) и на A_g мода на O4 зависят линейно от средния йонен радиус на $Y_{1-x}Pr_x$. Обаче, докато Yang *et al.* [53] докладват за двумодово поведение на “квази- B_{1g} ” мода в случая $x = 0.4, 0.6$, то Iliev *et al.* [54] и McCarty *et al.* [55] съобщават за едномодово поведение на същия мод за съответно $0 < x < 1$ и $x = 0.44$. Проблемите, свързани с поведението на Pr в системата R-123, както и вида поведение на “квази B_{1g} ” мода в тях бяха причина за изследване с Раманова спектроскопия на системата $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Lu$) [C8, K1]. 12-те керамични образци са съставени от микрокристали с типичната за слоистите купрати форма на плочки (кристалите растат по-бързо в посоки, успоредни на $Cu-O$ равнини) и големина до $20\text{ }\mu\text{m}$. Тяхната ориентация в двата важни за експеримента случаи бе разпозната по следния начин: микрокристали с правилна квадратна форма се очаква да бъдат с ориентация [001] (спрямо повърхността на керамиката), докато тези с форма на тесни правоъгълници – с ориентация [100]. Следва проверка как си променят цвета (яркостта) при въртене, когато се осветяват с линейно-поляризирана бяла светлина и се наблюдава отразената от

тях светлина през поляризатор с направление на пропускане, перпендикулярно на поляризацията на падащата светлина. Тези, които остават постоянно тъмни при въртене, са с ориентация от първия вид. Тези от втория вид си менят максимално яркостта през 45° , като когато са максимално тъмни, направлението на поляризация на светлината съвпада или е перпендикулярно на направление [001]. Тук и нататък ще се използват символите на Porto за описание на геометричната конфигурация на направлението и поляризацията на падащия и разсеяния лъч за даден вид Раманови спектри. Символите са от типа $a(bc)d$. Първата и последната буква показват съответно посоката на падащия и разсеяния лъч, докато втората и третата буква показват посоката на поляризация на линейно-поляризираната падаща и разсеяна светлина. При работа с микроскоп (микро-Раманова спектроскопия, така са мерени всички спектри в тази дисертация) е възможна само конфигурация на обратно разсейване (т.е. символът е от вида $a(bc)\bar{a}$, $\bar{a} \equiv -a$). Поради тази причина се използва и съкратения символ на Porto, съдържащ само средните две букви. Често геометричната конфигурация на падащия и разсеяния лъч се нарича “поляризация на спектъра”. В Рамановите спектри, измерени от микрокристали с коментираните два типа ориентации, A_g линиите могат да се наблюдават в конфигурации (xx) , (yy) , (zz) , но не и в (xz) (yz) . “Квази B_{1g} ” модът има особено поведение. Той може да се наблюдава в (xx) , (yy) и $(x'y')$, но не и в (zz) , $(x'x')$ и (xy) . С x , y , z , x' и y' се бележат съответно направления [100], [010], [001], [110] и [-110]. Измерените Раманови спектри са показани на фиг. 18.

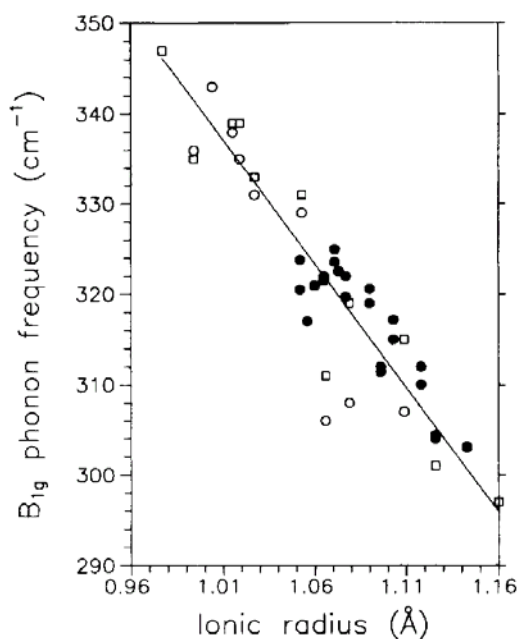


Фиг. 18. Раманови спектри на $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$, получени с $\lambda_L = 514.5$ nm при стайна температура в конфигурации на разсейване $y(zz)\bar{y}$ (вляво) и $y(xx)\bar{y}$ (вдясно).

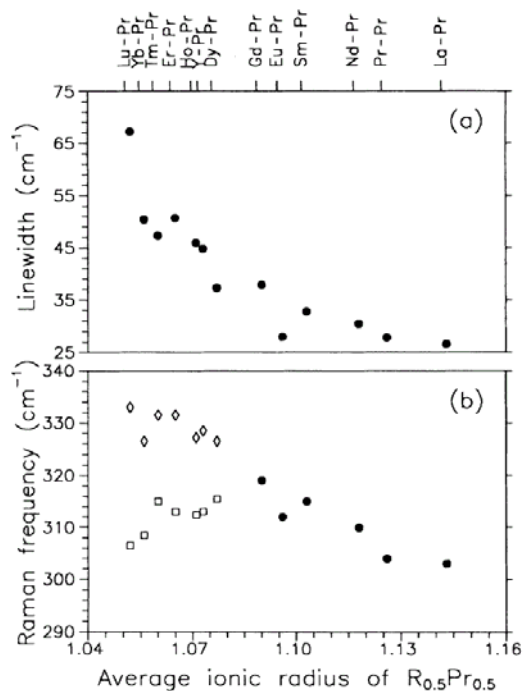
В zz поляризация се виждат линиите, съответстващи на четири от 5-те A_g фонона – 122 cm^{-1} (Ba), 153 cm^{-1} (Cu), 443 cm^{-1} (O2, O3 във фаза) и 514 cm^{-1} (O4). В xx поляризация се виждат само 2 от 5-те A_g фонона – 118 cm^{-1} (Ba) и $304 - 331\text{ cm}^{-1}$ (“квази B_{1g} ” O2, O3 в противофаза). Могат да се забележат две особености във втората серия спектри. Първата е, че положението и ширината на линията на “квази B_{1g} ” мода силно зависи от вида рядка земя. Втората е, че линията на Ba мод в xx поляризация има силно асиметрична форма, което води до отместване на видимия максимум спрямо положението му в zz спектрите с около 4 cm^{-1} . Асиметричната форма на тази линия се

наблюдава в $\chi\chi$ спектрите на всички образци. Сравнението на тази линия в двата типа спектри е показано на Фиг. 6 в [С8]. Такава асиметрична форма на линия в Раманов спектър се нарича Fano-форма и се дължи на интерференция между два вида разсейващи квазичастици – едните с дискретен спектър (в случай Ва фонони в точката Г от зоната на Брилуен), а другите с непрекъснат спектър (в повечето случаи квазисвободни заряди) [109]. Всички линии в спектъра са апроксимирани (“фитирани”) с Лоренциани, използвайки софтуера LabCalc. Резултатите са представени на Фиг. 5 в [С8]. На фиг. 19 е представена зависимостта на “квази- V_{1g} ” мода от усреднения йонен радиус в $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ (черни кръгчета) и $RBa_2Cu_3O_7$ (бели кръгчета [48] и квадрати).

Прави впечатление, че докато за образците $R_{0.5}Pr_{0.5}$ -123, съдържащи лантанид с голям йонен радиус, честотата нараства с намаляването на йонния радиус, качествено съвпадайки със зависимостта за R-123, то при тези, съдържащи лантанид с малък йонен радиус, честотата дори започва да намалява. Това поражда съмнения за валидността на едномодовото приближение. Последните се засилват и от прекалено голямата ширина на линията при фит с един Лоренциан (виж Фиг. 20a). При опит за фит на линията с два Лоренциана, за образците от $La_{0.5}Pr_{0.5}$ -123 до $Gd_{0.5}Pr_{0.5}$ -123 фитът е неустойчив или дава Лоренциани със съвпадащи честоти. За образците от $Dy_{0.5}Pr_{0.5}$ -123 до $Lu_{0.5}Pr_{0.5}$ -123, фитът дава два Лоренциана със стабилни и различни честоти (виж Фиг. 20b). Делението на образците в две групи се потвърждава и от измерванията на тяхната зависимост на електричното им съпротивление от температурата (виж Фиг. 2 в [С8]).



Фиг. 19. Зависимост на честотата на “квази- V_{1g} ” мода от усреднения йонен радиус в $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ (черни кръгчета) и $RBa_2Cu_3O_7$ (бели кръгчета [48] и квадрати).

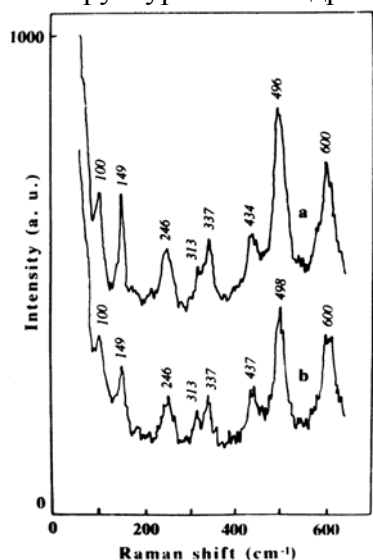


Фиг. 20. Зависимост на ширината на “квази- V_{1g} ” мода при фит с един Лоренциан (a) и честотите на същия мод (черни кръгчета) или на неговите две компоненти (квадрати и ромбове) при фит с два Лоренциана.

Образците, показващи едномодов режим за “квази- V_{1g} ” мода, при ниски температури имат полупроводникова зависимост на съпротивлението, докато тези с двумодов стават свръхпроводящи при температури около 20 К. Затова логичното обяснение е, че в структурата настъпва разделяне на две фази: първа, богата на Pr и втора, богата на другия лантанид. Размерите на двата вида домени са значително по-малки от 1 μm , тъй като няма вариации в интензивността на двете компоненти на “квази- V_{1g} ” линията при измервания в различни точки (при размер на лазерното петно

от порядъка на 1 μm). Потвърждение на тази хипотеза е, че честотите на двете компоненти на “квази- V_{1g} ” мода с увеличаването на разликата в йонните радиуси на двете редки земи се доближават до честотите на тези модове, наблюдавани в чистите R-123. Тя обяснява и наблюдаването на свръхпроводимост в двуфазните образци – фазата, бедна на Pr, е свръхпроводяща.

Работи [С4, С12] изследват проблемите на синтез на чисти и Са- заместени $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ образци. $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ за пръв път е получен през 1988 г. при използване на високо кислородно налягане [56]. Критичната температура на преход в свръхпроводящо състояние е $T_c = 80$ К. Въпреки, че тази температура е по-ниска от тази на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (93К), наличието на двойни Cu-O вериги в структурата стабилизира O1 и кислородното съдържание се запазва дори при високи температури (до 850 °С). Интересът към структурата значително се увеличава след като Cava *et al.* успява да синтезира Y-124 при стайно кислородно налягане [57]. Опити за повишаване на критичната температура са правени чрез допълнително легиране на структурата чрез заместване на високовалентни йони (Y^{3+}) с по-нисковалентни (например Ca^{2+}) [58]. Максималното получено повишаване на критичната температура е с около 10 К. Максималната получена разтворимост на Са в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ е 10 ат.%. Не съвсем изяснен остава въпросът къде точно в структурата се внедрява Са – на мястото на Ва или на мястото на Y.



Фиг. 21. Неполяризирани Раманови спектри на керамични (а) Са-легиран $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, и (б) чист $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. $\lambda_L = 514.5$ nm.

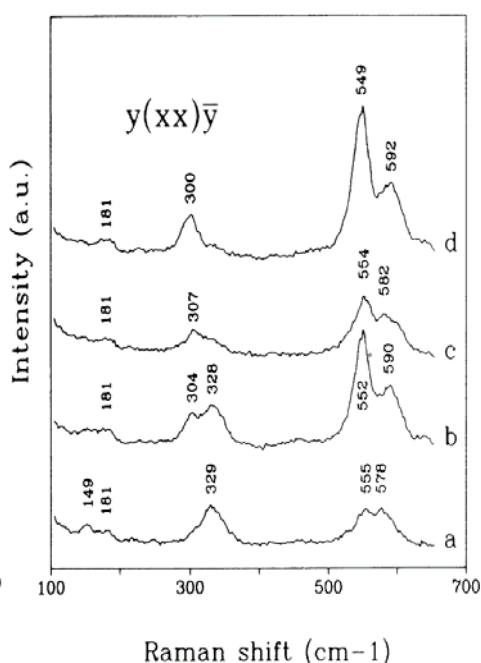
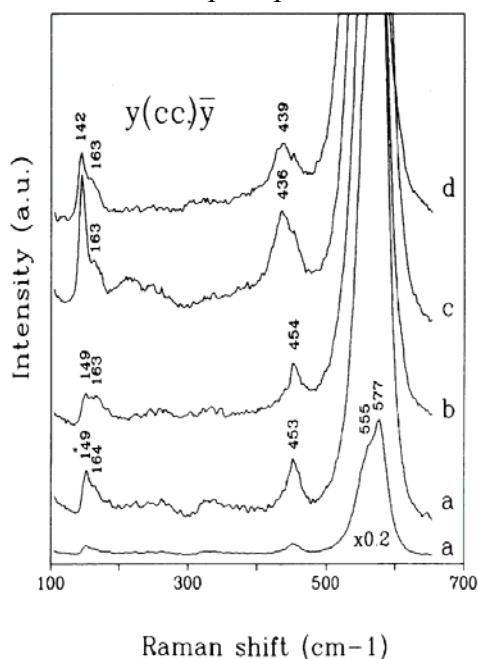
Изследваните от нас образци са получени от прахообразни Y_2O_3 , BaCO_3 , CaCO_3 и CuO , разтворени в азотна киселина. За да се тестват хипотезите за позицията на Са в структурата, образците са с два вида номинален състав: $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{YBa}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Cu}_4\text{O}_8$. За съжаление дифрактограмите и на двата типа образци освен основната Y-124 структура, показват наличието и на примесни фази: CuO и втора неизвестна фаза. Докато след допълнително отгряване от 100 h при 800 °С, линиите на CuO изчезват, втората фаза остава в крайния продукт (виж фиг.1 в [С4]). Поради ниската температура на синтез получените керамики са изключително дребнозърнести, което прави възможно получаването само на неполяризирани Раманови спектри. За чист и Са-легиран $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ те са сравнени на фиг. 21.

Рамановите спектри на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ са много подобни. Освен изброените по-горе за Y-123 $5A_g$ фона (които в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ имат позиции 100 cm^{-1} (Ва), 149 cm^{-1} (Cu2), 337 cm^{-1} (O2-O3 в противофаза), 434 cm^{-1} (O2-O3 във фаза) и 496 cm^{-1} (O4)), в спектрите на $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ се наблюдават две допълнителни A_g линии – A_g модът на Cu1 на 246 cm^{-1} и A_g модът на O1 на 600 cm^{-1} [59]. Спектрите, показани на Фиг. 29, са почти идентични помежду си и на публикуваните в [59]. Липсата на каквото и да е отместване на линията на Ва на 100 cm^{-1} категорично отхвърля хипотезата за разполагане на Са йони на позициите на Ва. Евентуалното заемане на позицията на Y от Са йони не може да бъде потвърдено директно, тъй като Y няма Раманово-активни

фонони. Повишаването с $2-3 \text{ cm}^{-1}$ на линиите около 435 и 500 cm^{-1} в Са-легирания $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ в сравнение с чистия $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, са косвени аргументи за заемане на позицията на Y от Са, водещо до допълнително легиране и наблюдаваното повишаване на критичната температура с 2 K .

3.2 Други слоисти купрати

След откриването на първия свръхпроводник, съдържащ олово (без бисмут), $\text{Pb}_2\text{CuSr}_2(\text{Y,Ca})\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ (Pb,Cu-3212) [60], интересът към този тип структури силно нарасна. Скоро са синтезирани и представители на други структурни типове – Pb-1212 и Pb-1201 [61]. Първоначалният интерес бе оправдан от факта, че Pb свръхпроводници са изоструктурни на силно отровните Tl свръхпроводници (рекордьори по стойности на критичната температура), и се очакваше те да ги заместят в евентуални приложения, ако проявяват същите свръхпроводящи свойства.



Фиг. 22. Поляризиран Раманови спектри на $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+y}$ микрокристали в $y(cc)\bar{u}$ поляризация. (a) $x = 0, \delta = 0$; (b) $x = 0, \delta = 0.1$; (c) $x = 0.35, \delta = 0$; (d) $x = 0.35, \delta = 0.1$. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$, y е успоредно на $a(b)$ оста.

Фиг. 23. Поляризиран Раманови спектри на $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+d}$ микрокристали в $y(xx)\bar{u}$ поляризация. (a) $x = 0, \delta = 0$; (b) $x = 0, \delta = 0.1$; (c) $x = 0.35, \delta = 0$; (d) $x = 0.35, \delta = 0.1$. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$, x и y са успоредни на a и b осите.

Докато в купратите, съдържащи двойни Pb-O равнини в слоя зарядов “резервоар”, Pb атоми са в $2+$ валентност, то в тези с една Pb/Cu-O равнина в този слой, Pb атоми са в $4+$ валентност и е възможен синтез на съединението на въздух. Поради тази причина изследванията са ограничени само до тези купрати. Разгледан е специалния случай на “самолегираните” купрати $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+y}$ ($x = 0, 0.35$), в които при промяна на x (Са-легиране), номиналният брой на свободните заряди в структурата трябва да се запазва. Двата крайни случая на експериментално достигнатото кислородно съдържание ($y \approx 0$ и $y \approx 0.1$) са получени чрез бавно отгряване до стайна температура и рязко охлаждане от температурата на синтез (виж Табл. 1). Сравнението с изчислените параметри на кристалната решетка от получените рентгенови дифрактограми (виж Фиг. 2 и Табл. 2 в [C1]) с данни от литературата [10] на образци с измерено чрез титруване кислородно съдържание потвърди направените предположения за кислородното съдържание. Измереният с електронен микропробен анализ химичен състав потвърди

заложеното номинално съдържание на образците, т.е. липса на летливост на Pb по време на синтеза. Измерените поляризирани Раманови спектри на 4-те образца са показани на Фиг. 22 и фиг. 23. Измерените честоти на наблюдаваните линии и техният произход са представени в таблица 1.

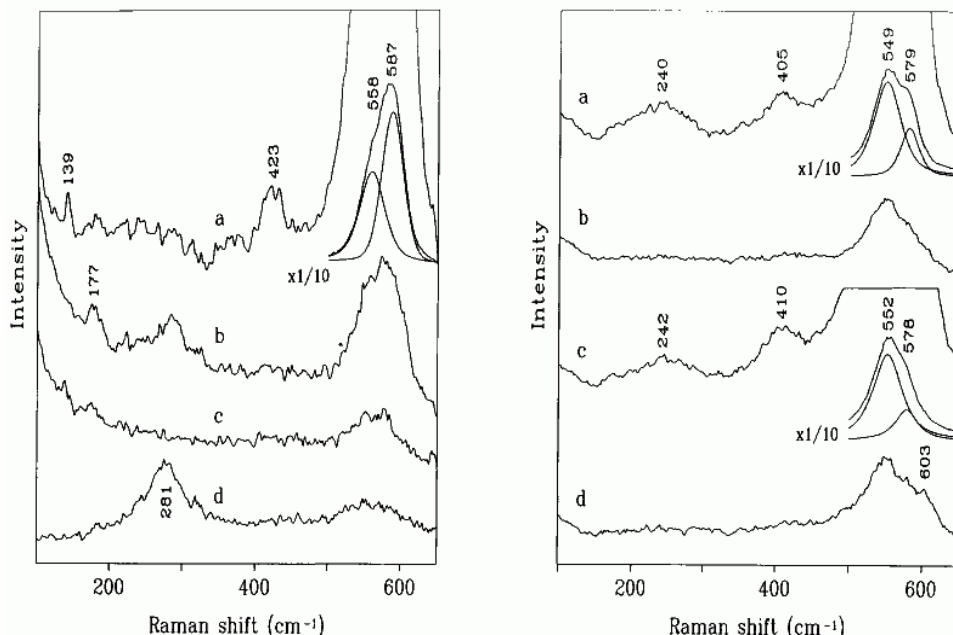
Таблица 1. Честоти на Рамановите модове в $(\text{Pb}_{(1+x)/2}\text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cu}_2\text{O}_{7+y}$. За сравнение са дадени и честотите в други високотемпературни свръхпроводници с подобна структура.

x	y	O(2)	O(4)	O(3)	O(1)A _{1g}	O(1)B _{1g}	Cu(2)	Sr	Sr	Pb
0	0	577	578	555	453	329	149	164	181	-
0	0.1	567	590	552	454	328	149	163	181	-
0.35	0	565	582	554	436	307	142	163	181	-
0.35	0.1	552	592	549	439	300	142	163	181	-
Pb-2213		570	-	480	430	325	150	240		90
Tl-1212		525	-	-	475	278	148	120Ba		-
Y-1237		502	-	-	435	435	148	120Ba		-

Други изследвани Pb слоисти купрати са разгледаните в [C3]. Pb-1201 структура от типа на разглежданата в [C1] (т.е. $\text{Pb}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Sr}_2\text{CuO}_{5+y}$) не може да съществува поради невъзможност за електронеутралност на елементарната клетка при очакваните валентности на химичните елементи в нея. Заместването на половината Sr с La прави възможно получаването на $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCuO}_{5+y}$. Оловното съдържание се записва с 0.6, тъй като това е номиналното съдържание на керамиката в началото на синтеза. При използваните температури и времена на синтез в този случай изпарението на Pb не е пренебрежимо. Pb-1212 аналогът на тази структура е $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCaCu}_2\text{O}_{7+y}$. Докато в чиста кислородна атмосфера могат да се синтезират еднофазни керамики от тези два купрата, то във въздушна атмосфера в керамиките освен желаната фаза се съдържат и примеси. Изследваните тук образци са синтезирани във въздух като са изследвани паралелно както фазата – слоист купрат, така и останалите примесни фази. Тъй като предварително не бяха известни нито състава, нито структурата на повечето от примесните фази, изследването е извършено едновременно комбинирайки три метода - Раманова спектроскопия, електронен микропробен анализ и прахова рентгенова дифрактометрия. Това е извършено по следния начин: първоначално са измерени Раманови спектри на много точки от различните фази, тези места са заснети на снимки, след което същите точки от образците са разпознати с точност до 2-3 μm на монитора на електронния микроскоп. Макар да изглежда тривиална, процедурата е много трудна поради липсата на запомняща позицията на точките електроника (за оптичния микроскоп) и фактът, че яркостта на една и съща фаза, наблюдавана с оптичен и електронен микроскоп, е коренно различна. В първия случай тя зависи от оптичните свойства на фазата и допълнително от нейната ориентация, докато във втория случай основно зависи от усреднената атомна маса на елементите в структурата. За керамиката с номинално съдържание $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCuO}_{5+y}$ около 80% бяха желаните купрат. Електронният микропробен анализ даде отношение на химичните елементи Pb:La:Sr:Cu = 0.5:1:1:1.5. В останалите 20% се включват три примесни фази: около 10 % $(\text{Sr}_9\text{La}_5)\text{Cu}_{24}\text{O}_x$ (тип 14-24-41), 5% перовскитна свръхструктура със състав $(\text{Sr}_{0.76}\text{La}_{0.20})(\text{Pb}_{0.60}\text{Cu}_{0.40})\text{O}_x$ и 5% друга несъдържаща олово перовскитна свръхструктура $(\text{La}_{5.4}\text{Sr}_{2.6})\text{Cu}_8\text{O}_y$ (тип 8-8-20). За керамиката с номинално съдържание $(\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCaCu}_2\text{O}_{7+y}$ фазата слоист купрат беше само 20%, при това с доста променен химичен състав - $(\text{Pb}_{0.4}\text{Cu}_{0.6})\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{1.2}\text{Ca}_{0.7}\text{Cu}_2\text{O}_x$. Основната фаза, в която са изкристализирали кристалите слоист купрат, е от тип 14-24-41 (тук със състав $(\text{Sr}_{5.3}\text{La}_{4.5}\text{Ca}_{4.2})\text{Cu}_{24}\text{O}_x$). В нея се наблюдават и останалите два вида примеси – оловосъдържащата перовскитна свръхструктура (тук със състав

($\text{Sr}_{0.48}\text{Ca}_{0.40}\text{La}_{0.18}$)($\text{Pb}_{0.60}\text{Cu}_{0.44}$) O_x като измереното отношение Pb:Cu слабо се мени), както и нов примес – $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{PbO}_4$. За сметка на него примесът от тип 8-8-20 тук отсъства.

Поляризираните Раманови спектри, получени от микрокристали Pb-1212, са показани на фиг. 24. Сравнявайки фиг. 24 с фиг. 22 и 23 се вижда, че и двете Pb-1212 структури имат близки Раманови спектри. По тези прилики може да се идентифицират линиите, наблюдавани в ($\text{Pb}_{0.6}\text{Cu}_{0.5}$) $\text{LaSrCaCu}_2\text{O}_{7+y}$ както следва: 139 cm^{-1} – A_{1g} Cu2, 177 cm^{-1} – A_{1g} La/Sr, 281 cm^{-1} – B_{1g} O1, 423 cm^{-1} – A_g O1, 558 cm^{-1} – забранен мод на O3, 587 cm^{-1} – A_g O2. Накратко ще се коментират само следните особености. Видно е, че при наличието само на Ca между Cu-O равнини, B_{1g} модът, подобно на този в други свръхпроводници, съдържащи само Ca между Cu-O равнини (285 cm^{-1} в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$, 278 cm^{-1} в $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ и 270 cm^{-1} в $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{6-y}$), пада до 281 cm^{-1} .



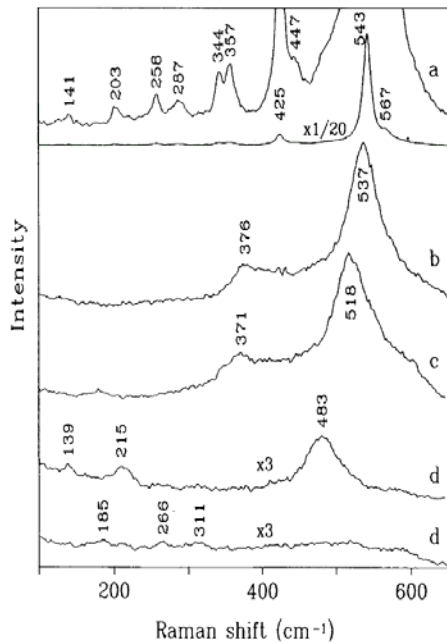
Фиг.24. (вляво) Поляризираните Раманови спектри на Pb-1212 микрокристали. Конфигурациите на разсейване са: (a) $a(cc)\bar{a}$, (b) $a(bb)\bar{a}$, (c) $c(a+b, a+b)\bar{c}$, (d) $c(a+b, a-b)\bar{c}$. $\lambda_L = 488.0\text{ nm}$. Показан е и фитът на двойната линия около 560 cm^{-1} .

Фиг. 25. (вдясно) Поляризираните Раманови спектри на Pb-1201 микрокристали. Конфигурациите на разсейване са: (a) $y(cc)\bar{y}$ (бързо охладен образец), (b) $y(xx)\bar{y}$ (бързо охладен образец), (c) $y(cc)\bar{y}$ (бавно охладен образец), (d) $y(xx)\bar{y}$ (бавно охладен образец). x, y са две неизвестни взаимно перпендикулярни направления в равнината (001). $\lambda_L = 488.0\text{ nm}$. Показани са и фитовете на двойната линия около 560 cm^{-1} .

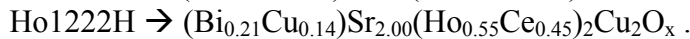
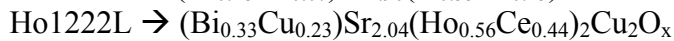
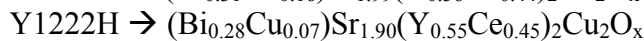
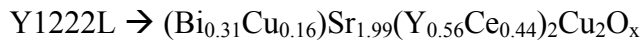
На фиг. 25 са представени поляризираните Раманови спектри на двата вида (според отгряването) образци Pb-1201. Отново се наблюдава двойна линия в района $550 - 580\text{ cm}^{-1}$, но в сравнение с Pb-1212, компонентите ѝ са с обратно отношение на интензивностите. В случая на бавно охлаждания образец, в xx се наблюдава допълнителна слаба линия на 603 cm^{-1} , която се свързва с допълнителен кислород на позиция O4. На фиг. 26 са дадени Рамановите спектри на наблюдаваните примесни фази (без тези на тип 14-24-41).

Следващите слоисти купрати, които ще бъдат разгледани, са от тип-1222 [C10] и тип-0222 [C9], т.е. съдържащи двоен слой тип- CeO_2 между Cu-O равнини. Структурата тип-1222 е реализирана за случая на образци (Bi,Cu) $\text{Sr}_2(\text{R,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{9-y}$, $\text{R} = \text{Y}$, Но, синтезирани при две различни температури (980°C (L) и 1050°C (H)). Сравняването на Y- и No-съдържащите образци най-лесно би идентифицирало техните трептения, тъй като от реда лантаниди, Но има най-близък йонен радиус до Y, и промяната на

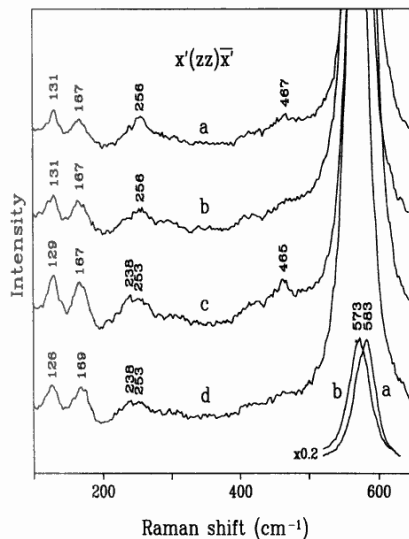
междуатомните разстояния, съответно честотите на трептенията на останалите атоми в двата образца, би била най-малка. Химичният състав, получен с електронен микропробен анализ (стехиометрията е нормирана към 2 за слоя тип-CeO₂) за 4-те образца, е следния:



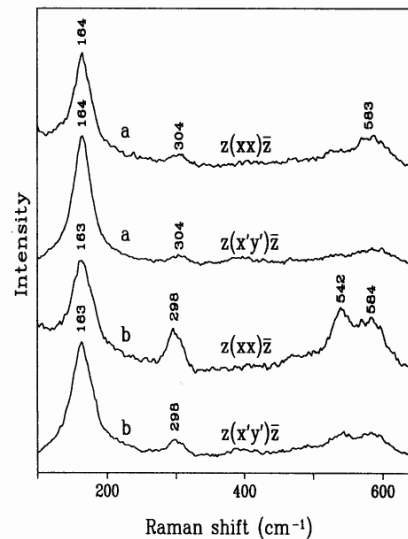
Фиг.26. Раманови спектри на: (a) Ca_{2-x}Sr_xPbO₄ (x < 0.06), (b) (Sr_{0.48}Ca_{0.40}La_{0.18})(Pb_{0.65}Cu_{0.29})O_x, (c) (Sr_{0.76}La_{0.20})(Pb_{0.60}Cu_{0.44})O_x, (d) (La_{8-x}Sr_x)Cu₈O_{20-y} (x = 2.6) за две перпендикулярни неидентифицирани направления.



Забелязва се, че докато в образците (L), синтезирани при по-ниска температура, ваканциите Bi/Cu са около 50%, то в образците (H), синтезирани при по-висока температура, ваканциите Bi/Cu достигат до 65%. Измерените поляризирани Раманови спектри от (110) и (001) повърхности на (Bi/Cu)-1222 микрокристали са показани съответно на Фиг. 27 и 28.



Фиг.27. zz – поляризирани Раманови спектри на (a) Y1222L, (b) Y1222H, (c) Ho1222L, (d) Ho1222H. λ_L = 488.0 nm. L и H отбелязва температурата на синтез.



Фиг. 28. Поляризирани Раманови спектри на: (a) Y1222L, (b) Y1222H в поляризации, показващи B_{1g} симетрията на линиите около 165 и 300 cm⁻¹ (от (001) повърхност). λ_L = 488.0 nm.

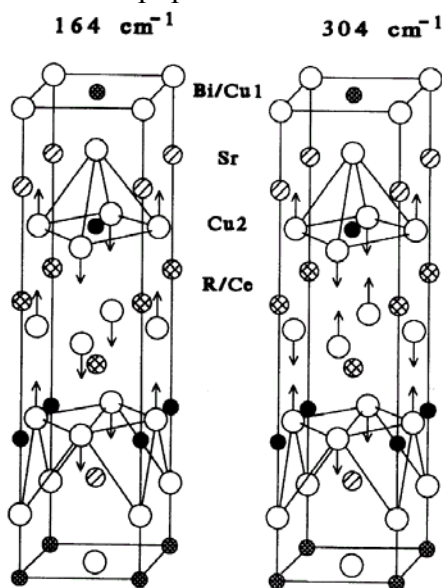
Линиите, виждащи се в *zz*-поляризация (Фиг. 27) са с A_{1g} симетрия и използвайки приликите с други слоеви купрати техният произход може да се определи по следния начин: 131 cm^{-1} – трептене на Cu_2 (във всички слоеви купрати този мод има честота около 140 cm^{-1}), 167 cm^{-1} – трептене на Sr (във вече разгледаните Pb-1212 купрати този мод е около 170 cm^{-1}), 465 cm^{-1} – трептене на O_{Cu} във фаза. За този мод е интересно, че е по-ясно изразен в образците, синтезирани при 980°C . Подобна чувствителност към кислородната стехиометрия проявява и неговия аналог в Y-123 .

Мод, който няма аналог в слоевите купрати с единичен слой атоми между Cu-O равнини, е трептенето в Bi/Cu-1222 на R/Ce атоми по z . Такова трептене обаче съществува в Nd_2CuO_4 (T' - фаза) и има честота около 230 cm^{-1} [62]. В нашия случай, заради голямата разлика между свойствата (маса, йонен радиус и заряд) на Y/No и Ce предварително не е ясно дали ще се наблюдава едно-фононно или дву-фононно поведение на техните трептения. Съдейки по поведението (голяма ширина и отместване към по-ниски честоти в No1222 в сравнение Y1222) на линията около 250 cm^{-1} може да се заключи, че трептенията на тези атоми имат едномодово поведение и слабо се различават по честота в сравнение с T' – фазата.

Най-голям интерес от гледна точка на Рамановата спектроскопия (и всъщност основната причина за изследването този тип купрати) е наличието на $2B_{1g}$ мода, произлизащи съответно от кислородните атоми на позиции O_{Cu_2} и $\text{O}_{\text{R/Ce}}$. В съединения, в които има само един B_{1g} мод и той се дължи на трептения на O_{Cu} в две съседни Cu-O равнини, то неговата честота варира между 270 и 350 cm^{-1} . Например, в структури, в които тези Cu-O равнини са разделени от Ca , този мод е винаги между 270 и 290 cm^{-1} : в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Bi-2212), $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$ (Tl-1212) и $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaCu}_2\text{O}_{6+y}$ (La-0212) съответно е на 285 , 278 и 270 cm^{-1} . В съединения с лантанид между в двете съседни Cu-O равнини, неговата честота силно зависи от йонния радиус на лантанида. Например, в $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ тя се променя от 297 cm^{-1} за $\text{R} = \text{La}$ до 347 cm^{-1} за $\text{R} = \text{Lu}$ [48]. За съединения, които имат само един B_{1g} мод и той се дължи на трептения на $\text{O}_{\text{R/Ce}}$, в зависимост от вида на рядката земя той може да се променя от 297 ($\text{R} = \text{Pr}$) до 347 cm^{-1} ($\text{R} = \text{Gd}$) (в $\text{R}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, T' - структура). Два B_{1g} мода трябва да се наблюдават и в 0222 (T^*) - структурата ($\text{Nd,Ce,Sr})_2\text{CuO}_4$. В единствената известна публикувана работа [63] по време на нашите изследвания, обаче е наблюдавана само една слаба линия с B_{1g} симетрия на 318 cm^{-1} без да може да се изясни нейния произход. Направено е и предположението, че двата мода са силно смесени. Тези трептения са показани на Фиг. 29. Спектрите, показани на Фиг. 28 напълно потвърждават тази хипотеза. Нискочестотният B_{1g} мод има честота около 165 cm^{-1} (нетипична за кислородно трептене в йонен кристал) и е втори по интензивност след A_{1g} мода на O_{Sr} , докато високочестотният B_{1g} мод има честота около 300 cm^{-1} .

Последната група изследвани слоеви купрати са “четворните” перовскити $\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ ($\text{R} = \text{Nd, Gd}$, R-2222), в които се редуват последователно слоеве от двойни Cu-O и двойни Ti-O равнини. Този тип структури са много рядко срещани, тъй като при заместване на Cu с друг преходен метал B в кислороднодефицитен перовскит от типа $(\text{A,A}')_n(\text{Cu,B})_n\text{O}_{3n-x}$, получените структури са (квази)кубични, в които Cu атоми и атомите на преходния метал B са или статистически разпределени, или образуват тримерно-подредена (тип NaCl) подрешетка [64]. Паралелно с тях ще се представят и резултатите за $\text{Gd}_2\text{CaBa}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{12}$ (Gd-3222), чиято структура се получава от тази на “четворния” перовскит чрез вмъкване на допълнителен $(\text{Gd,Ca})\text{-O}$ слой между двете Ti-O равнини. Докато при отгряване на 1070°C , керамиката Gd-3222 съдържа ясноизразени слоеви микрокристали с размери (по дължина) от порядъка на $10\text{ }\mu\text{m}$, достатъчно големи за микро-Раманова спектроскопия, то отгряването на “четворните” перовскити до значително по-високи температури (Gd-2222 до 1100°C , Nd-2222 до 1300°C), не доведе до получаване на аналогични слоеви анизотропни кристали. Разглеждането на изграждащите R-2222 керамиките микрокристали с оптичен микроскоп в поляризирана

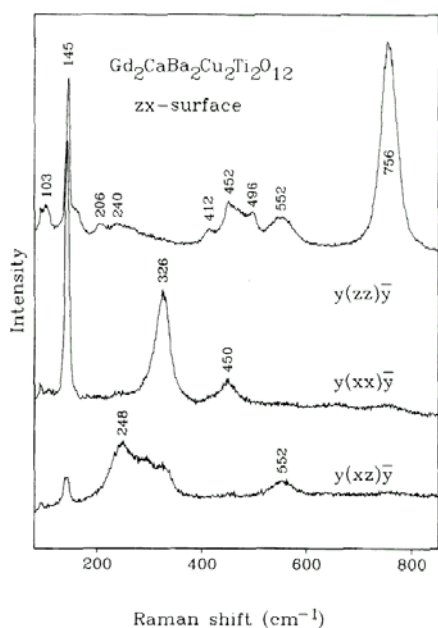
светлина показва, че те са оптично изотропни. Получените от тях Раманови спектри също не зависят от направлението на поляризацията на падащата светлина. Това е възможно, ако микрокристалите в керамиките на “четворните” перовскити са двойникувани (с размери на двойниците много по-малки от размерите на лазерното петно). Последното силно затруднява определянето на симетрията на наблюдаваните линии в Рамановите им спектри и още повече тяхната интерпретация.



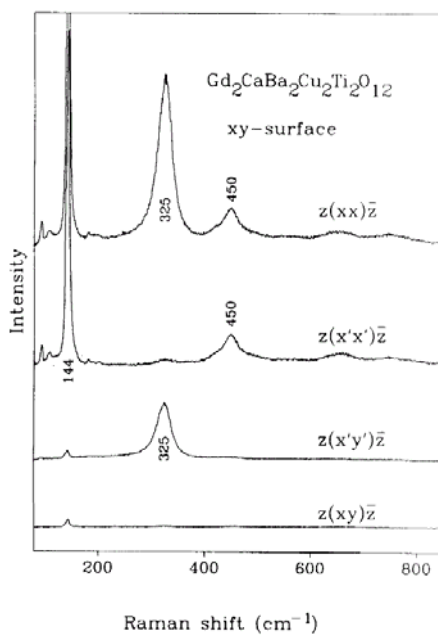
Фиг. 29. Формата на трептенията на двата B_{1g} мода в $Bi/Cu1222$ структура.

Поради тази причина първо ще се разгледат Рамановите спектри на $Gd-3222$, а получената от тях информация ще се използва за анализа на $R-2222$. Допълнително определянето на произхода на отделните линии в двете структури е сравнено и с пресмятания на динамиката на решетката (LDC). Те са извършени (тук и във всички останали случаи) от Валентин Попов (УЦКИТ и кат. ТФ, ФзФ, СУ). Изборът на подходящи параметри за модела, както и тяхната зависимост от заряда, йонния радиус, координационно число и други са дадени в оригиналната работа на В. Попов [65]. Измерените поляризиращи Раманови спектри от два типа микрокристални повърхности ((101) и (001)) от $Gd_2CaBa_2Ti_2Cu_2O_{12}$ керамика са представени на Фиг. 30 и 31.

Сравняването на експериментално измерените честоти на линиите с резултатите от LDC, както и предположения им произход, са дадени в таблица 19 на дисертацията. Слойт между двете $Cu-O$ равнини е подобен на $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (и всички слоеви купрати с две $Cu-O$ равнини), докато слойт между две съседни $Ti-O$ равнини е подобен на $Sr_3Ti_2O_7$ (слоист титанат с две $Ti-O$ равнини). Следните линии с A_{1g} симетрия имат директни аналози в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Това са линиите на 103 cm^{-1} (Ba), 145 cm^{-1} (Cu) и 450 cm^{-1} (O_{Cu} във фаза). Определянето на мода на “върховия” кислород (тук O_{Cu-Ti}) трябва да се прави внимателно тъй като неговата честота силно зависи от вида на катиона в изолиращия слой. Във всички случаи, обаче тази линия е най-силна от наблюдаваните в спектъра и доминира само в zz поляризация. В измерените спектри такава линия се вижда на 756 cm^{-1} . Силното увеличение на честотата на този мод може да се обясни с високия заряд (4+) и малкия йонен радиус (0.605 \AA) на Ti йон. Сравнение на подобните трептения в изоструктурните Sr_2TiO_4 и La_2CuO_4 показва “втвърдяването” им в Ti -оксид. Останалите A_g модове ще се определят чрез сравнение с техните аналози в $Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3$). Линията на 552 cm^{-1} се определя като мода на $O_{Gd/Ca}$. Същото трептение в Sr_2TiO_4 е на 578 cm^{-1} . Линията на 496 cm^{-1} се отнася към трептението на O_{Ti} (във фаза). Такава линия (близо до 500 cm^{-1}) се наблюдава и в спектрите на слоистите титанати с повече от една $Ti-O$ равнина ($Sr_3Ti_2O_7$ и $Sr_4Ti_3O_{10}$), но нейният произход там не се дискутира.



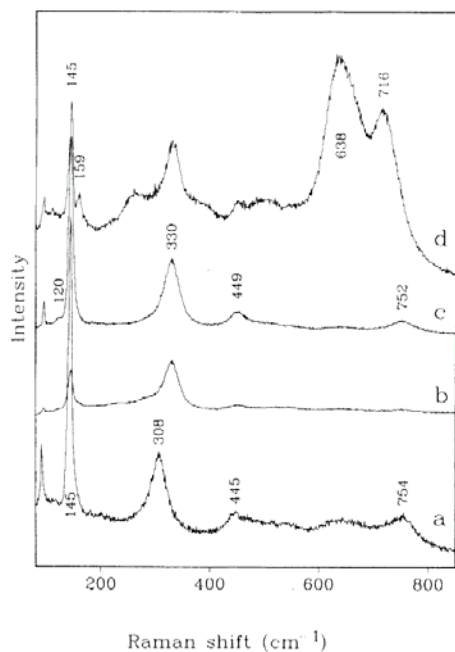
Фиг. 30. Поляризиран Раманови спектри от zx -повърхност на $Gd_2CaBa_2Ti_2Cu_2O_{12}$ микрокристал при стайна температура. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.



Фиг. 31. Поляризиран Раманови спектри от xy -повърхност на $Gd_2CaBa_2Ti_2Cu_2O_{12}$ микрокристал при стайна температура. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

Въпреки очакваните два V_{1g} мода, в спектрите се наблюдава само една линия с такава симетрия – на 325 cm^{-1} . LDC предсказва липсва на смесване между V_{1g} трептенията на O_{Cu} и O_{Ti} като наблюдаваната линия е близка до честотата на пресметнатия чист мод на O_{Cu} . Сравнително високата честота е в съгласие с факта, че макар съединението да се записва като $Gd_2CaBa_2Ti_2Cu_2O_{12}$, между двете $Cu-O$ равнини не се намират Ca йони, а твърд разтвор (Gd,Ca) като доминира Gd . Същото се отнася и за двойният слой $(Gd,Ca)_2O_2$ тип $NaCl$ между $Ti-O$ равнини.

Спектри, получени от “четворния” перовскит R-2222 ($R = Nd, Gd$), са представени на фиг. 32. Да се нализират неполяризиран спектри, съдържащи 4-5 линии, на структура, имаща 16 Раманово-активни мода, очевидно е трудно и формално абсолютно нееднозначно. Обаче, използвайки структурната прилика с Gd-3222 и вече анализиранияте негови спектри, както и резултатите от LDC, това може да бъде направено с голяма доза увереност. Първо, ще се представят аргументи, че всички наблюдавани линии с изключение на линията на 308 cm^{-1} в Nd-2222 (330 cm^{-1} в Gd-2222), са с A_{1g} симетрия. Използвайки хипотезата за фино двойникуване на зърната в изследваните керамики може да се сравни отношението на интензивностите на различните линии в спектрите в успоредна и кръстосана поляризации. Това отношение в случай на произволно ориентирани разсейващи центрове (например молекули в газове) трябва да бъде $3/4$ за V_{1g} и E_g модове и по-малко от $3/4$ за A_{1g} модове ($1/3$ за A_{1g} мод с $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \ll \alpha_{zz}$, $1/8$ за A_{1g} мод с $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \gg \alpha_{zz}$ и ≈ 0 за A_{1g} мод с $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} \approx \alpha_{zz}$ [66]). Сравняването на експериментално измереното отношение $I_{\perp} / I_{\parallel}$ на линията 308 cm^{-1} в Nd-2222 (330 cm^{-1} в Gd-2222) с тези (значително по-малки) на останалите линии, са сериозен аргумент за тяхната A_{1g} симетрия. След фиксиране на симетрията на линиите, сравнение със спектрите на Gd-3222 и резултатите от LDC, произходът на линиите в Gd-2222 (Nd-2222) е определен както следва: 120 cm^{-1} – Ba, 145 cm^{-1} – Cu, $449 (445) \text{ cm}^{-1}$ – O_{Cu} , $752 (754) \text{ cm}^{-1}$ – O_{Cu-Ti} .



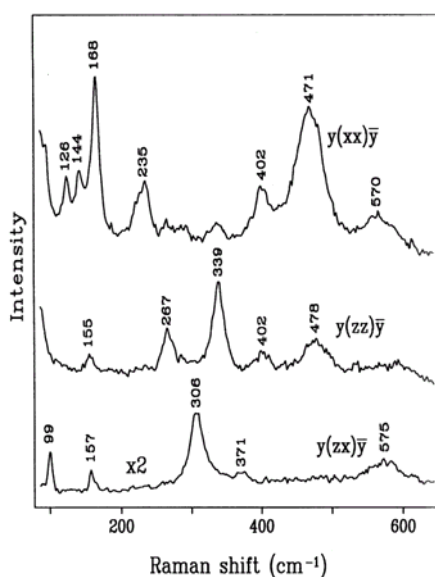
Фиг. 32. (а) Неполаризиран Раманов спектър, снет от зрънце $\text{Nd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$. (b), (c) Поляризиран Раманови спектри в успоредна и кръстосана поляризации, снети от зрънце $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$. (d) Неполаризиран Раманов спектър, снет от зрънце $\text{Gd}_2\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cu}_2\text{O}_{11}$ със силно деформирана или неподредена структура. $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

3.3 Квази 1-D купрати с кислороднодефицитна перовскитна структура

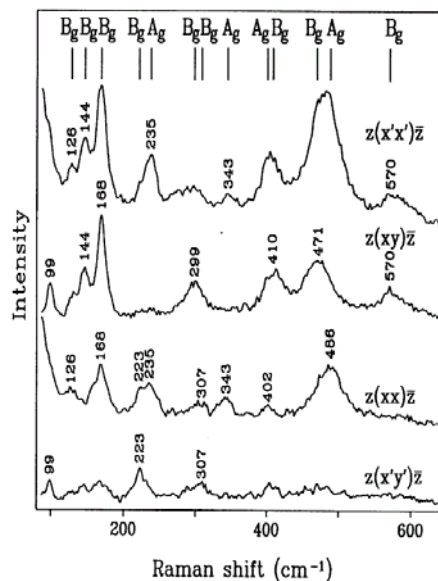
Разглежданите тук кислороднодефицитни перовскитни структури (съответно $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ и $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$), съдържащи мед-кислородни вериги, са описани в глава 3.3. Тъй като $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ съдържа също такъв тип вериги (квадратни) и има анизотропна електрична проводимост в равнината на Cu-O равнини, едно от обясненията е, че тази анизотропия се дължи на квазиедномерната проводимост на Cu-O вериги. Естествено е да се очаква, че легирани структури, съдържащи само такива вериги, биха могли да проявяват квази 1-D проводимост (и евентуално свръхпроводимост). $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ е такава структура, защото в нея Cu йони имат заряд +2.4. Електричните измервания показват, че проводимостта на тази структура е от порядъка на тази във високотемпературните свръхпроводници, но тя не е свръхпроводяща до 1.3 K [27]. Изследванията на тънък филм с такъв химичен състав, но с неподредени кислородни ваканции и кубична структура ($a = 3.8777 \text{ \AA}$), показват, че той също е метал [67]. Пресмятанятията на електронната зонна структура внушават, че близо до нивото на Ферми, зоните са по-скоро тримерни, а не едномерни [68]. Липсват изследвания на монокристали, потвърждаващи или отхвърлящи това предположение.

Получените от нас керамики, отгрявани по два различни начина (бързо отгряти от 950 °C и бавно отгряти за 12 h до стайна температура) имат леко различни параметри на кристалната решетка (съответно $a = 8.650 \text{ \AA}$, $c = 3.862 \text{ \AA}$ и $a = 8.662 \text{ \AA}$, $c = 3.868 \text{ \AA}$ [C11]). Рамановите им спектри, обаче са идентични. Това показва, че вероятно кислородната концентрация в тях се различава несъществено. Измерените поляризиран Раманови спектри от два типа микростални повърхности ((mn0) и (001)) от $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ керамика са представени на Фиг. 33 и 34. Сравнение на експериментално измерените и изчислените честоти на Раманово-активните модове е дадено в таблица 20 в дисертацията. Следващата разглеждана кислородно-дефицитна перовскитна структура е от тип $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$. Тя е получена при двете крайни концентрации на Sr, известни от литературата, ($x = 1.6$ и 2.0) и при двете крайни възможни различни кислородни концентрации (чрез бързо отгряване от температурата на синтез и чрез бавно отгряване за 12 h до стайна температура). Използваните по-долу съкращения показват La съдържание и начина на отгряване (например $\text{La}_{6.4}\text{S}$ е $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ – бавно “slowly” отгрят). Измерените параметри на кристалната решетка, използвайки

рентгенова дифракция на четирите типа керамики, са дадени в таблица 21 на дисертацията.



Фиг. 33. Поляризиран Раманови спектри от (mn0)-повърхност на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ микрокристал при стайна температура. Спектърът в кръстосана поляризация е умножен по 2. x и y са две произволни направления в ab равнината. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.

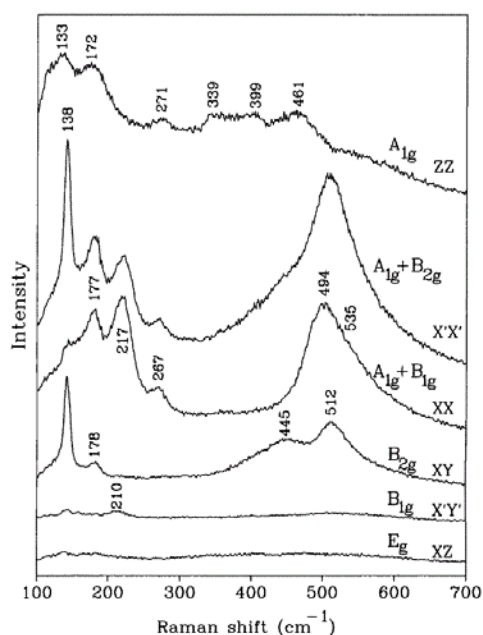


Фиг. 34. Поляризиран Раманови спектри от (001)-повърхност на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ микрокристал при стайна температура. Отбелязани са симетриите на линиите. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$

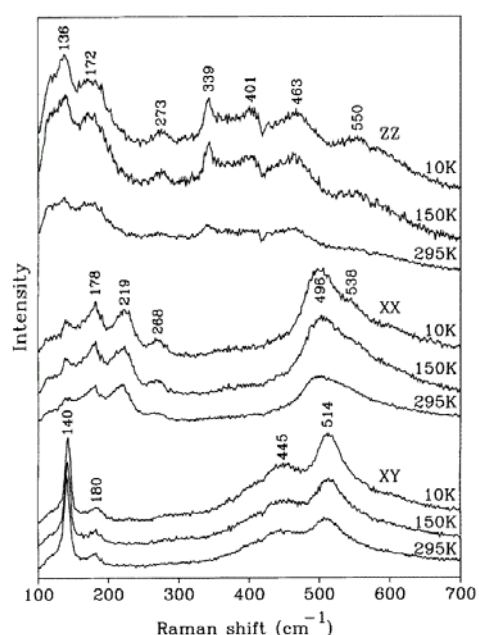
Докато $\text{La}_{6.4}\text{S}$ и $\text{La}_{6.4}\text{R}$ са еднофазни, то в $\text{La}_{6.0}\text{S}$ и $\text{La}_{6.0}\text{R}$ е идентифицирана (както от рентгеновите дифрактограми, така и с Раманова спектроскопия) вторична фаза – $\text{Sr}_{14-x}\text{La}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($x \approx 5$). Макар и в съгласие с известните данни от литературата (виж Фиг.2 в [C20]) измерените параметри на кристалната решетка са изненадващо близки. Рамановите спектри на 4-те образци са също идентични. Както и в случая на $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ това означава, че различните режими на охлаждане не дават съществено различна кислородна концентрация в тези два типа перовскитни структури. Затова образците $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-y}$ допълнително бяха отгрявани във вакуум.

В тетрагонални кристали обикновено е лесно да се разпознаят двата типа основни кристалографски равнини – (001) и (mn0). В този случай обаче поради равния брой Раманово-активни фонони с B_{1g} и B_{2g} симетрия (по 7 от всеки вид) е трудно да се различат направления [100] и [110] в (001) равнините. Затова бе предположено, че ръбовете на квадратните повърхности с ориентация (001) са успоредни на направленията от тип [110]. Това предположение бе подкрепено от резултатите от LDC.

Поляризиран Раманови спектри с най-важните поляризации са показани на фиг. 35. В тях се наблюдават една B_{1g} линия (слаба линия на 210 cm^{-1} в спектъра $x'y'$), четири B_{2g} линии на $138, 178, 445$ и 512 cm^{-1} (виж спектъра xy). Линии с E_g симетрия не се наблюдават. От спектъра xx са определени петте линии с A_g симетрия ($177, 217, 267, 494$ и 535 cm^{-1}) имайки предвид, че допълнително разрешените в този спектър B_{1g} линии имат пренебрежима интензивност. Спектърът $x'x'$ очевидно е сума на силните спектри xx (A_{1g}) и xy (B_{2g}). Сравнение на експериментално наблюдаваните и пресметнатите с LDC честоти на Раманово активните модове е представено в таблица 22 в дисертацията. За да се получат образци със значителен кислороден дефицит, части от образец $\text{La}_{6.4}\text{R}$ бяха отгрявани за 6 h при различни температури във вакуум и след това бавно охлаждани за 12 h до стайна температура.



Фиг. 35. Поляризиран Раманови спектри, получени от образец La_{6.4}S. Отбелязани са и техните поляризации. $\lambda_L = 632.8$ nm.



Фиг. 36. Поляризиран Раманови спектри при различни температури за образца La_{6.4}S. Конфигурациите на разсейване и симетрията на линиите са означени. $\lambda_L = 632.8$ nm.

В образците, отгрявани при 600 °C бяха регистрирани следи на вторична фаза CuO по присъствието на неполяризиран линии на 298, 341 и 632 cm⁻¹, характерични за тази фаза [69]. В отгритите образци при 450 °C, обаче не бяха открити следи от химично разлагане. Модификациите на Рамановите спектри на измерените микрокристали зависеха от тяхната големина.

От получените спектри, както и от наблюдаваните промени на цвета на микрокристалите могат да се направят следните изводи:

- Кислородният дефицит в микрокристалите е нееднороден. Той е по-голям в малките микрокристали, както и близо до повърхността на големите микрокристали, което явно се дължи на малката скорост на дифузия на кислородните йони от вътрешността към повърхността на микрокристалите.
- присъствието на двойници с различно кислородно съдържание в един микрокристал показва силна анизотропия на кислородната дифузия - тя е бърза по оста *c* заради присъствието на канали от ваканции. Промените на позициите на линиите в кислородно-дефицитните образци в сравнение с неотгритите във вакуум могат да се интерпретират като доказателство за наличие на кислородни ваканции в позиция O1 (коментар е даден в [C20]).

Силният фон (Фиг. 36) *zz* спектрите (по-висок по интензивност и от най-интензивните Раманови линии, наблюдавани в останалите поляризации) е доказателство за силната анизотропия на електричната проводимост на този тип структура. Някои от линиите, наблюдавани в тези спектри могат да се интерпретират като съответстващи на трептенията на Cu3 и O3, но с леко изместени честоти. Това изместване се дължи на Фано интерференция с наблюдавания континуум. Този факт е в полза на хипотезата, че свободните заряди се намират в веригите, съставени от Cu3 и O3 йони.

3.4 Купрати, съдържащи двойни CuO вериги

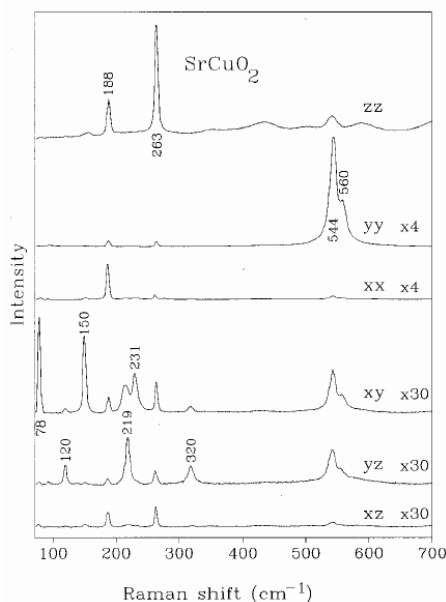
Интересът към стронциевите купрати значително се увеличи след синтезирането при високи налягания на тетрагоналния SrCuO₂ (купратът с най-проста кристална структура, съдържаща само Cu-O равнини и Sr йони между тях) и откриването на

свърхпроводимост в него при температури около 100 K [70]. При синтез на стайно налягане само три структури са възможни: Sr_2CuO_3 , ортогонална фаза на SrCuO_2 (съдържаща двойни Cu-O вериги) и $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [15]. SrCuO_2 съществува и като твърд разтвор $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) [15]. Образци от двата крайни члена на този твърд разтвор SrCuO_2 и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ са получени във вид на керамики. Микрокристалите в тях са с иглеста форма, отразяваща силната анизотропия на тази структура (съдържаща само двойни Cu-O вериги, виж Фиг. 10). Измерените поляризирани Раманови спектри са представени съответно на Фиг. 37 и 38.

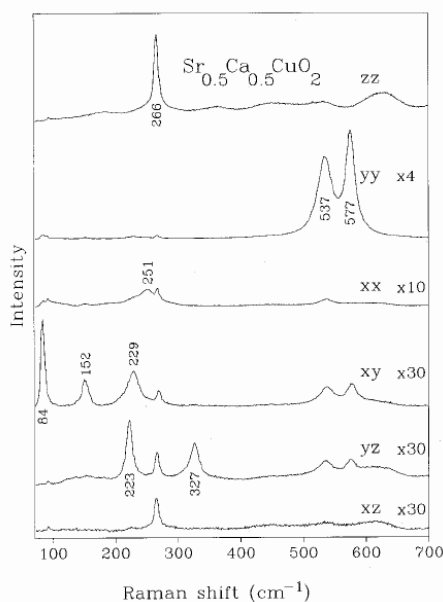
В случай на орторомбични кристали след анализ на техните Раманови спектри сравнително лесно се определят трите основни кристални направления ([100], [010] и [001]), без обаче да е ясно точното съответствие. В поляризации, успоредни на тези направления, трябва да се наблюдават само A_g модове (като линиите могат да са с различна интензивност). В кръстосаните поляризации трябва да се виждат само други линии (съответно с B_{1g} , B_{2g} и B_{3g} симетрия). В този случай кристалните направления в изследваните орторомбични кристали $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) са определени по следния начин:

а) предполага се, че оста c е успоредна на дългите ръбове на микрокристалите (успоредна на Cu-O вериги).

б) в единия тип кръстосана поляризация (xz) няма Раманово-разрешени модове (B_{2g}). Това идентифицира оста a .



Фиг. 37. Поляризирани Раманови спектри, получени от три типа различно ориентирани повърхности на SrCuO_2 микрокристали. За по-добро сравнение някои спектри са умножени с число, указано на фигурата. $\lambda_L = 632.8$ nm.



Фиг. 38. Поляризирани Раманови спектри, получени от три типа различно ориентирани повърхности на $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ микрокристали. За по-добро сравнение някои спектри са умножени с число, указано на фигурата. $\lambda_L = 632.8$ nm.

Измерените честоти на наблюдаваните в спектрите линии са съпоставени с изчислените честоти на Раманово-активните модове в Таблица 2.

Първо ще се дискутират четирите силни A_g линии. Техните честоти за SrCuO_2 съвпадат с представените в [71]. Най-нискочестотната линия на 188 cm^{-1} се отнася към Sr мод. Същият мод в $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ се очаква да има значително по-висока честота заради по-малката усреднена маса на йоните Sr/Ca. Съответната линия в $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ си наблюдава на 251 cm^{-1} . Това голямо отместване е в съгласие с подобното такова, наблюдавано в $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$, съдържащ същия тип Sr/Ca-O слоеве. В Sr_2CuO_3 този мод е на 205 cm^{-1} [71], докато в Ca_2CuO_3 той е на 311 cm^{-1} [72].

Таблица 2. Експериментални и изчислени честоти (в cm^{-1}) и техен произход в SrCuO_2 и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$.

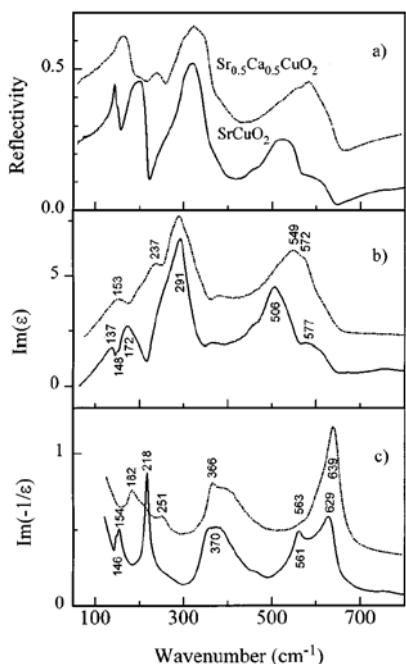
Тип	SrCuO_2		$\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$		Произход
	Експер.	Изчислени	Експер.	Изчислени	
A_g	188	178	251	213	Sr/Ca
A_g	263	263	266	255	Cu
A_g	544	530	537	527	O_{Sr}
A_g	560	547	577	548	O_{Cu}
B_{1g}	78	75	84	83	Либрационнно (външно за Cu-O вериги)
B_{1g}	150	151	152	160	Cu
B_{1g}	---	173	---	178	$O_{\text{Cu}}, O_{\text{Sr}}$ в противофаза
B_{1g}	231	266	229	278	O_{Sr}
B_{3g}	120	116	---	138	Sr/Ca
B_{3g}	219	219	223	229	Cu
B_{3g}	320	352	327	361	O_{Sr}
B_{3g}	---	539	---	562	O_{Cu}

Силната линия в двете съединения (съответно на 263 cm^{-1} и 266 cm^{-1}) е Cu A_g мод. Неговият аналог в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, вещество съдържащо същите двойни Cu-O вериги, е на 248 cm^{-1} [59]. Трудно е да се определи точно произхода на двете високочестотни A_g линии, тъй като те са много близки по честота. Обикновено линии с еднаква симетрия и близки честоти съответстват на силно смесени трептения. Основавайки се на извършените LDC по-нискокочестотната линия се определя като O_{Sr} трептене, а по-високочестотната – като O_{Cu} трептене. Шест от общо осемте недиагонални модове са регистрирани в xu и yz спектрите. Съгласно LDC линиите на 150 (152) и 219 (223) cm^{-1} в SrCuO_2 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$) са съответно B_{1g} и B_{3g} трептения на Cu атоми. Линиите, наблюдавани при 231 (229) cm^{-1} и 320 (327) cm^{-1} в SrCuO_2 ($\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$), ние отнасяме съответно към O_{Sr} B_{1g} и O_{Sr} B_{3g} модове. Относително голямата разлика в честотите на тези две трептения се дължи на факта, че първото трептене е перпендикулярно на Cu-O вериги, докато второто е успоредно на тях. O_{Sr} атоми могат да се разглеждат като “върхови” за Cu-O вериги подобно на O4 в $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и $\text{RBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (R – рядка земя). Линията на 120 cm^{-1} в SrCuO_2 е определена като B_{3g} Sr мод.

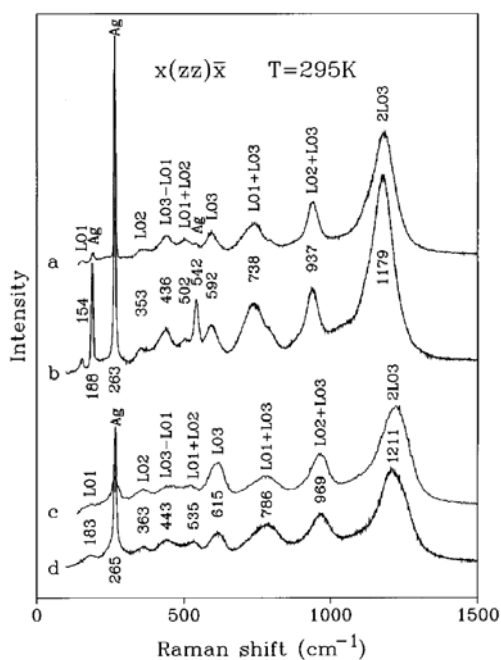
Във връзка с разглежданите по-нататък допълнителни линии, наблюдавани в zz спектрите, накратко ще се представят и резултатите от изследването на образците с помощта на инфрачервена спектроскопия. Получените спектри на отражение и изчислените от тях чрез Крамерс-Крониг анализ имагинерна част на диелектричната проницаемост $\text{Im}(\epsilon)$ и функцията на загубите $\text{Im}(-1/\epsilon)$ са представени на Фиг. 39. Въпреки невъзможността за определяне на симетрията на модовете от експерименталния спектър на отражение, чрез анализ и сравнение с изчислените от LDC честоти на модовете и тяхното TO/LO разцепване, както и по разликите им в двата типа образци, е предложена схема на отнасяне на всички наблюдавани ивици. Тя е дадена в Таблица 24 на дисертацията. По-подробен анализ и сравнение с данни от структуроподобни купрати е даден в [C15].

Подробното изучаване в широк честотен диапазон (до 3000 cm^{-1}) на поляризираните Раманови спектри на SrCuO_2 и $\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$ показва, че само в една (zz , успоредна на Cu-O вериги) от шестте качествено различни поляризации се наблюдават допълнителни многобройни ивици. Тяхната ширина е значително по-голяма от тази на линиите на еднофононното Раманово разсейване. Раманови спектри, получени от двата типа образци с две лазерни линии са представени на Фиг. 40. На Фиг. 41 е представена температурната зависимост на спектрите на SrCuO_2 за две различни лазерни линии. Такова допълнително разсейване е наблюдавано многократно в слоисти и верижни

непроводящи купрати. То се наблюдава само в поляризация, успоредна на Cu-O равнини (вериги) и при енергия на възбуждащите фотони, близка до т. нар. “charge-transfer gap” (за тези материали около 1.8 – 2.0 eV).



Фиг.39.(а) Спектри на отражение в далечната инфрачервена област при стайна температура на SrCuO₂ (плътна линия) и Sr_{0.5}Ca_{0.5}CuO₂ (пунктирна линия). Честотна зависимост на имагинерната част на диелектричната проницаемост Im(ε) (b) и функцията на загубите Im(-1/ε) (c). За по-голяма яснота кривите за Sr_{0.5}Ca_{0.5}CuO₂ са отместени с 0.2 (b) и 0.3 (c).



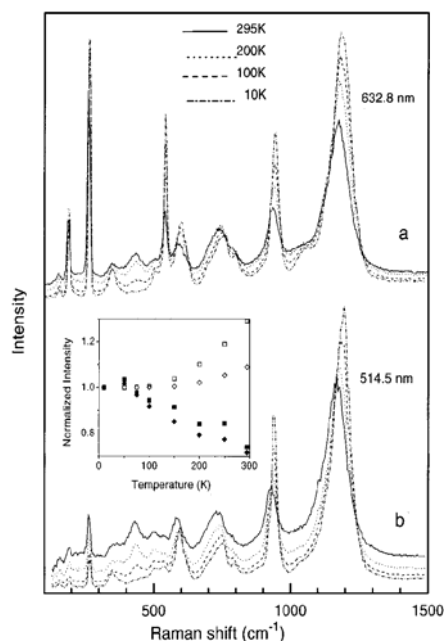
Фиг. 40. $x(zz)\bar{x}$ Раманови спектри, получени при стайна температура от: a) SrCuO₂, $\lambda_L = 514.5$ nm; b) SrCuO₂, $\lambda_L = 632.8$ nm; c) Sr_{0.5}Ca_{0.5}CuO₂, $\lambda_L = 514.5$ nm; d) Sr_{0.5}Ca_{0.5}CuO₂, $\lambda_L = 514.5$ nm.

Предположенията за произхода на това разсейване, обаче са най-различни и противоречиви. Sugai [73] показва, че в случая на La_{2-x}Sr_xCuO₄ това разсейване намалява с нарастването на концентрацията x на Sr (легирането) и интерпретира тази зависимост като индикация за по-ниската симетрия на нелегирания ($x = 0$) материал. Neuen *et al.* [74] изследвайки еднофононната област на Рамановите спектри на YBa₂Cu₃O₆ при резонансни условия установява, че всички честоти на допълнително наблюдаваните линии съвпадат с честотите на само инфрачервено-активните E_u LO фонони.

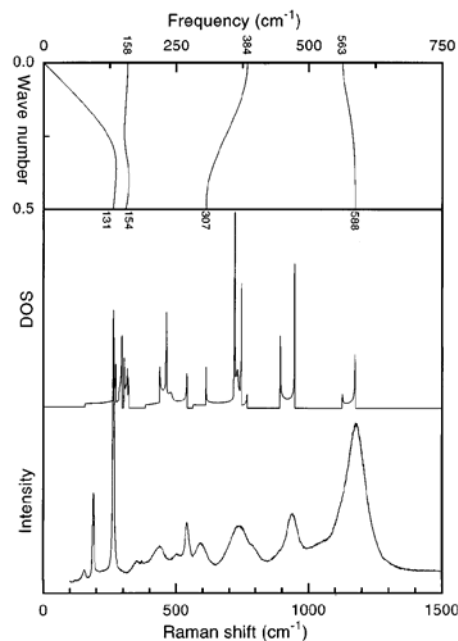
Внимателното разглеждане на честотите на допълнителните линии, наблюдавани в спектрите, показани на Фиг. 40, показва, че всички честоти могат да се представят като обертонове и комбинации на три характеристични за всяко от съединенията честоти (виж таблица 3). Лесно може да се забележи, че трите характеристични честоти са много близки до определените честоти на трите B_{1u} LO фонони чрез анализ на Крамерс-Крониг от спектъра на отражение в далечната инфрачервена област (FIR) и с изчислените честоти на B_{1u} LO фононите от LDC. Интересно е, че измежду общо 9 инфрачервено-активни фонони ($3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$) само трите B_{1u} LO дават принос в Рамановото разсейване. Това, което различава тези три фонона от останалите 6 е, че само те са трептения в посока на Cu-O вериги (z - направление).

Така направеното предположение за произхода на това допълнително Раманово разсейване е в съгласие с обяснението, дадено от Neuen *et al.* [74] в случая на слоисти купрати. Този факт ни дава основание да твърдим, че забраненото разсейване на LO фонони в случая на непроводящи купрати е общо явление за тях и не зависи от

размерността на Cu-O подрешетка (квази 2-D или квази 1-D). И в двата случая участват само LO фонони, дължащи се на трептения на атоми от Cu-O подрешетка, успоредни съответно на равнините или веригите (т.е. силно модулиращи Cu-O връзки).



Фиг. 41. $x(zz)\bar{x}$ Раманови спектри на SrCuO_2 при различни температури за: а) $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$; б) $\lambda_L = 514.5 \text{ nm}$. Включената картинка е температурната зависимост на интензивността на линиите 937 cm^{-1} (квадратчета) и 1179 cm^{-1} (ромбчета). Празните и запълнените символи са съответно теоретичните и експерименталните стойности.



Фиг. 42. (горе) Изчислени дисперсионни криви в $z(0,0,k)$ направление на четирите B_{1u} фонана. (срета) Изчислена комбинационна плътност на състоянията, образувана само от четирите B_{1u} фонана. (долу) $x(zz)\bar{x}$ Раманов спектър на SrCuO_2 , $T = 295 \text{ K}$, $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

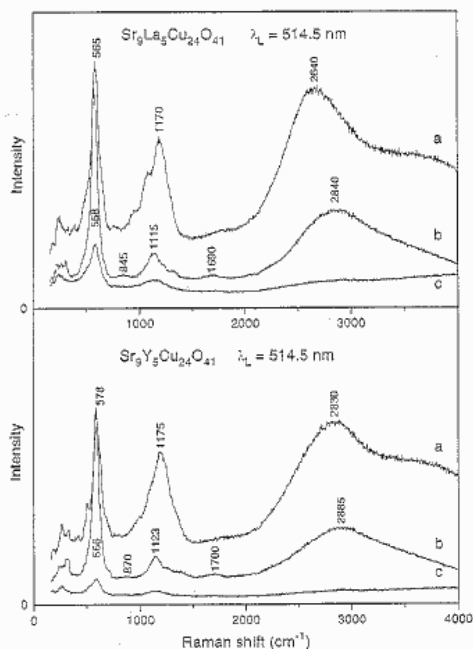
Таблица 3. Честоти (в cm^{-1}) на наблюдаваните в zz спектрите и забранени в еднофононно Раманово разсейване линии, сравнени с определените честоти на B_{1u} LO фононите чрез анализ на Крамерс-Крониг от спектъра на отражение в далечната инфрачервена област (FIR) и с изчислените честоти на B_{1u} LO фононите от LDC. В скоби са дадени комбинациите от експериментално наблюдаваните еднофононни честоти.

произход	SrCuO_2			$\text{Sr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{CuO}_2$		
	Експ. Раман	FIR	LDC	Експ. Раман	FIR	LDC
LO1	154	154	158	183	182	174
LO2	353	370	384	363	366	403
LO3	592	561	563	615	563	588
LO3-LO1	436 (438)			443 (432)		
LO1+LO2	502 (507)			535 (546)		
LO1+LO3	738 (746)			786 (798)		
LO2+LO3	937 (945)			969 (978)		
2LO3	1179 (1184)			1211 (1230)		

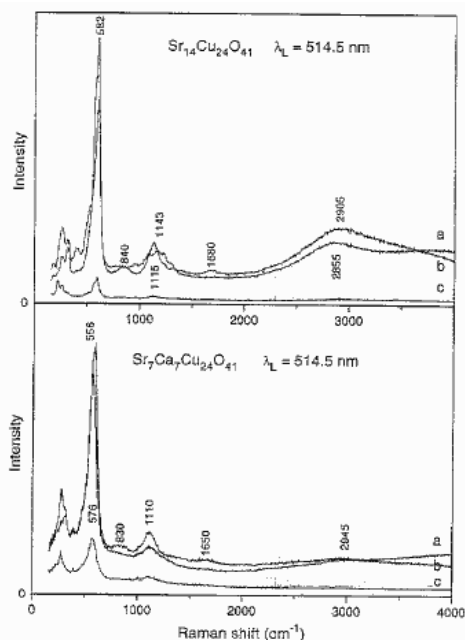
Двойните Cu-O вериги в случая на орторомбичната структура тип SrCuO_2 не могат да се легират. В структурата тип $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, която съдържа равнини от връхнодопиращи се двойни Cu-O вериги, това е възможно. Освен тези равнини, тя съдържа и CuO_2 вериги от ръбнодопиращи се Cu-O квадрати. Между тях са

разположени Sr йони. Тъй като в тази структура средния заряд на Cu йони е +2.25, то тя може да се резглежда като самолегирана. Заместването на Sr^{2+} йони от 3+ йони (Y и лантаниди) в $Sr_{14-x}R_xCu_{24}O_{41}$ се ограничава от условието валентността на медта да остава по-голяма от 2 (т.е. $x \leq 6$). Транспортните свойства на тази структура силно зависят от вида и степента на легиране. Докато максимално легираните с рядка земя $Sr_{14-x}R_xCu_{24}O_{41}$ ($x \approx 6$) са диелектрици, проводимостта в нелегираната структура е няколко порядъка по-голяма [34, 6]. Заместването на Sr с Ca води до допълнително увеличение на проводимостта. Наблюдавана е и свръхпроводимост в $Sr_{0.4}Ca_{13.6}Cu_{24}O_{41}$ под 12 K при налягане 3 GPa [75]. Промяната на проводимостта на материала при заместването на Ca със Sr се обяснява с прехвърляне на заряди от непроводящите CuO_2 вериги (където тези заряди са локализирани) в проводящите Cu_2O_3 равнини [76], т.е. предложен е механизъм, аналогичен на този в $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Следващи изследвания с помощта на оптични методи [77] и ядрен магнитен резонанс [78] потвърждават тази хипотеза.

Тук се представят и обсъждат поляризирани Раманови спектри на два проводящи ($Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ и $Sr_7Ca_7Cu_{24}O_{41}$) и два непроводящи ($Sr_9La_5Cu_{24}O_{41}$ и $Sr_9Y_5Cu_{24}O_{41}$) образци. Техните спектри, снети с две лазерни линии (514.5 nm и 632.8 nm) са дадени на фиг. 43, 44, 45 и 46. Изследваният спектрален диапазон ($100 - 4000\text{ cm}^{-1}$) на Рамановите спектри формално може да се раздели на три области: “еднофононна” ($100 - 700\text{ cm}^{-1}$), “двуфононна” ($700 - 1400\text{ cm}^{-1}$) и “нефононна” ($1400 - 4000\text{ cm}^{-1}$).



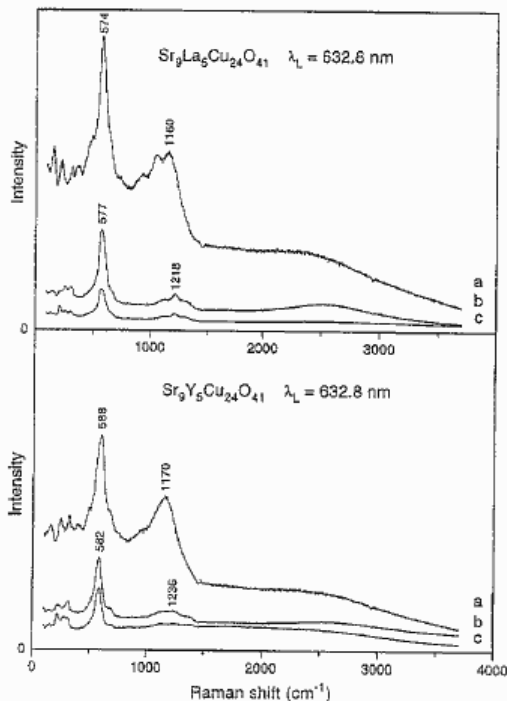
Фиг. 43. Раманови спектри в поляризация успоредна на трите кристални оси на $Sr_9La_5Cu_{24}O_{41}$ (горе) и $Sr_9Y_5Cu_{24}O_{41}$ (долу). (a) zz , (b) xx , (c) yy . $\lambda_L = 514.5\text{ nm}$.



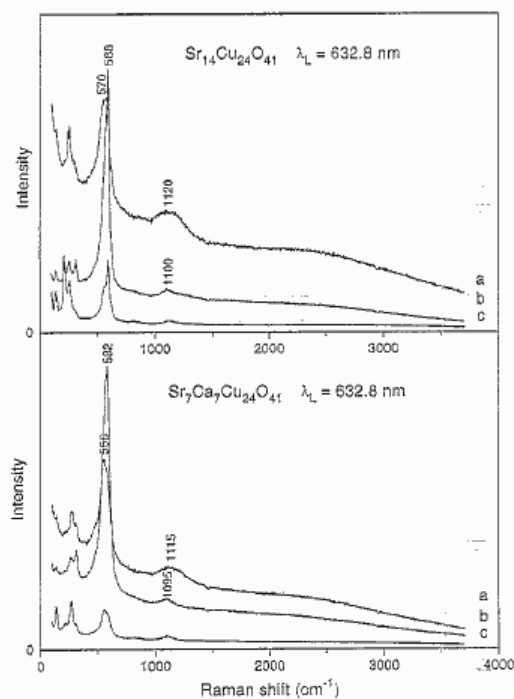
Фиг. 44. Раманови спектри в поляризация успоредна на трите кристални оси на $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ (горе) и $Sr_7Ca_7Cu_{24}O_{41}$ (долу). (a) zz , (b) xx , (c) yy . $\lambda_L = 514.5\text{ nm}$.

В “нефононната област” се вижда широка ивица с максимум около 3000 cm^{-1} . Тя има следните характеристики: (а) има A_g симетрия и се появява само в zz и xx поляризации (в кръстосаните поляризации сигналът е слаб и тези спектри не са показани); (б) интензивността на тази ивица е силна в непроводящите образци, умерена в $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ и практически изчезва в $Sr_7Ca_7Cu_{24}O_{41}$; (в) Тя се наблюдава при възбуждане с $\lambda_L = 514.5\text{ nm}$, докато при възбуждане с $\lambda_L = 632.8\text{ nm}$ в тази честотна област се наблюдава само монотонно намаляващ фон. (г) ивицата в zz спектрите е асиметрична с характерна високочестотна “опашка”. (д) За всеки от образците максимумът на ивицата в xx спектрите се намира при по-високи честоти, отколкото в zz спектрите.

Сравнение с Рамановите спектри на тетрагонални слоисти купрати – високотемпературни свръхпроводници и техните непроводящи аналози води до очевидното заключение, че наблюдаваната силна ивица в “нефононната” област се дължи на двумагнно разсейване. Използвайки това сравнение могат да се направят следните общи заключения: (а) пълното изчезване на ивицата в $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ е доказателство за допълнителното легиране на Cu_2O_3 равнините. Това е аргумент в полза на хипотезата за прехвърляне на заряди от веригите в равнините при заместване с Ca. (б) Изчезването на двумагнния пик в спектрите на непроводящите $\text{Sr}_9\text{R}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Y}$) при използване на червено възбуждане има същото резонансно поведение както в тетрагоналните слоисти купрати [79]. Обаче между слоистите тетрагонални купрати и изследваната тук 14-24-41 структура има съществени разлики.



Фиг. 45. Раманови спектри в поляризация успоредна на трите кристални оси на $\text{Sr}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (горе) и $\text{Sr}_9\text{Y}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (долу). (a) zz , (b) xx , (c) yy . $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.



Фиг. 46. Раманови спектри в поляризация успоредна на трите кристални оси на $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (горе) и $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (долу). (a) zz , (b) xx , (c) yy . $\lambda_L = 632.8 \text{ nm}$.

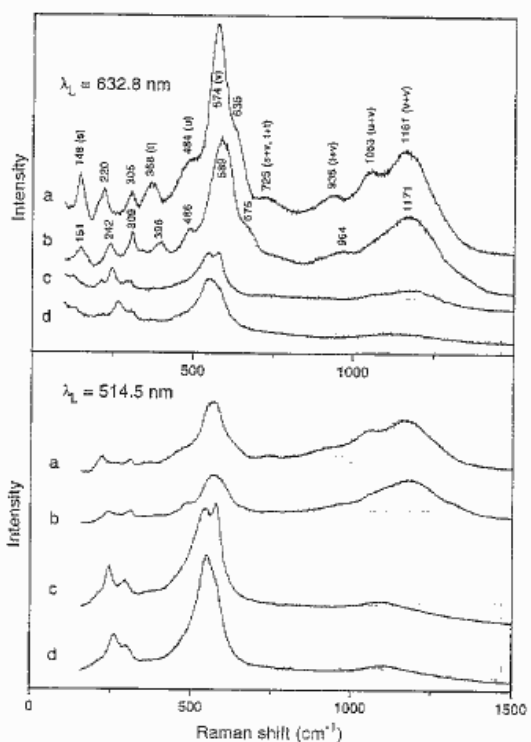
Последната принадлежи към т. нар. “spin-ladder” (“спинови стълбици”) материали [80]. Магнитните свойства на тези материали се определят от отношението J'/J , където J и J' са стойностите на антиферомагнитните обменни взаимодействия между два съседни спина по посока на стълбицата и перпендикулярно на нея. Това отношение е оценено на $J'/J = 0.8$ и $J \approx 1100 \text{ K}$ в случая на подобни Cu_2O_3 равнини в по-простата структура SrCu_2O_3 [81]. Приемайки, че както и в случая на тетрагонални слоисти купрати, и в този случай двумагнния пик трябва да се намира на честота около три пъти стойността на обменния интеграл, то съответно неговата позиция в zz спектрите трябва да е приблизително равна на $3J$, а в xx спектрите – на $3J'$. Трябва да се отбележи, че честотата на двумагнния пик в zz и xx спектрите корелира с разстоянието между два съседни медни атома съответно в z и x направление. Докато константите на решетката a и b корелират с усреднените йонни радиуси на йоните на Sr-позиция, то константата на решетката c е по-къса в проводящите образци, което може да се види от табл. 4. Това скъсяване на междуатомните разстояния в Cu-O равнини при легиране е добре известно в случая на тетрагоналните слоисти купрати.

Както бе споменато в Глава 2.2, стандартният теоретико-групов анализ на правилата на отбор за еднофононно Раманово разсейване в структурата 14-24-41 не е

особено полезен, тъй като поради големият брой атоми в елементарната клетка, той предсказва наличието на няколко активни Раманово-активни фонони.

Таблица 4. Константи на решетката на изследваните материали от тип $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

материал	a (Å)	b (Å)	$c/7$ (Å)
$\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	11.480	13.422	3.940
$\text{Sr}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	11.432	13.234	3.983
$\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	11.380	12.971	3.910
$\text{Sr}_9\text{Y}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	11.326	12.935	3.950



Фиг. 46А. Раманови спектри в zz поляризация на: (а) $\text{Sr}_9\text{La}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, (б) $\text{Sr}_9\text{Y}_5\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, (с) $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, (д) $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. $\lambda_L = 632.8$ nm (горе) и $\lambda_L = 514.5$ nm (долу). За по-добро сравнение спектрите са отместени вертикално.

В случая обаче, ако се разгледат двете Cu-O подрешетки поотделно, всяка от тях има сравнително проста стеноцентрирана $Fm\bar{3}m$ структура с малка елементарна клетка, съответно $a \times b \times c_{chain}$ и $a \times b \times c_{plane}$. Такъв подход води до наличието само на $4A_g + 4B_{1g} + 3B_{2g} + B_{3g}$ Раманово-активни модове. От тях само четирите A_g са разрешени в xx , yy и zz поляризации. От тях два съответстват на “дишащи” (“breathing”) кислородни трептения на CuO_2 вериги и Cu_2O_3 равнини и могат да се отнесат към силния двоен пик между 550 и 600 cm^{-1} [СЗ], наблюдаван в “еднофононната” област (виж Фиг. 46А). С по-горе представените резултати се потвърждава хипотезата за пренос на заряд между равнини и вериги в структурата от тип $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, както и хипотезата за произхода на допълнително наблюдаваните в Рамановите спектри линии.

3.5 Купрати, съдържащи изолирани CuO групи

Рядък случай на структура, съдържаща изолирани Cu-O групи, е R_2BaCuO_5 ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$). В литературата бяха известни само неполяризираните Раманови спектри на тези вещества. *Varan et al.* [82] провеждат анализ на произхода на наблюдаваните линии в Рамановите спектри, използвайки молекулен подход за една CuO_4 без да отчитат нейната симетрия в кристала. *Loo, Burns and Xidis* [83] публикуват същите спектри без коментар. Измерените от нас поляризираните Раманови спектри на $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ тетрагонални микрокристали са представени съответно на Фиг. 47 и Фиг. 48. Определените симетрии на наблюдаваните линии са представени в Таблица 5. Линиите

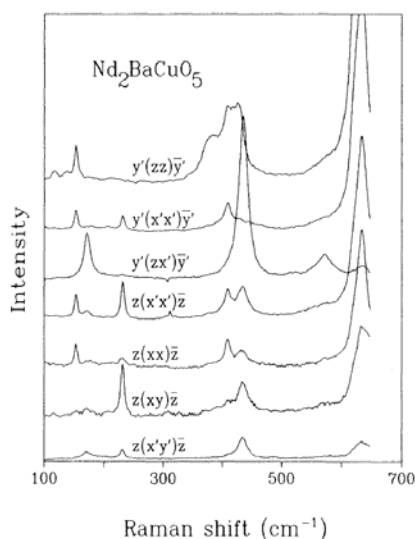
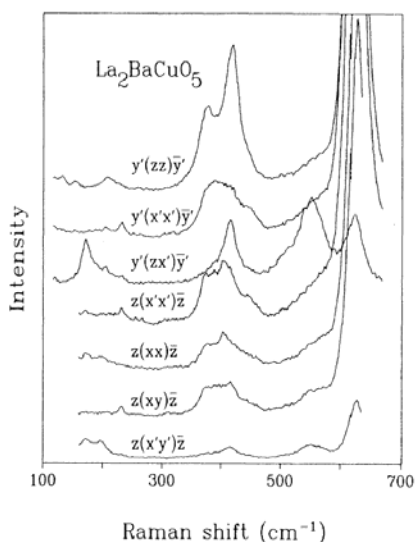
могат да се разделят на три групи: такива, които имат точна симетрия, такива, чиято симетрия е суперпозиция на две неприводими представяния, и такива, които нямат точно определена симетрия (виждат се във всички видове спектри). Специален интерес представляват линиите, чиято симетрия е суперпозиция на две неприводими представяния. Те могат да бъдат интерпретирани като разсейване на фонони със съвпадащи честоти. Такива фонони се наблюдават в молекулярни кристали и представляват трептения на групи атоми (молекули), които в рамките на една група са идентични по форма, но се различават по фаза в съседни групи. Тези фонони се наричат Давидови двойници [11]. В разглежданата тук структура има такива групи атоми тъй като елементарната клетка съдържа 2 CuO_4 квадрата. В такъв случай може да се приложи т. нар. “molecular-site group analysis”. Трептенията в кристала, в които участват избраните атомни групи, ще приличат на тези в изолирана молекула MO_4 с тетрагонална D_{4h} симетрия. Формата на Раманово-активните модове в R_2BaCuO_5 е дадена на Фиг. 49. Резултатите от проведения молекулярно-позиционен групов анализ са представени в Таблица 6. Сравнявайки експерименталните (Фиг. 47, 48 и табл. 5) и теоретичните (Фиг. 63 и табл. 6) резултати се забелязва, че само две двойки модове от очакваните Давидови двойници са едновременно Раманово-активни – съответно линиите на 634 и 375 cm^{-1} (за $\text{La } 2:1:1$) и 626 и 410 cm^{-1} (за $\text{Nd } 2:1:1$), имащи едновременно $A_{1g} + B_{2g}$ симетрия.

Таблица 5. Честоти, симетрии и произход на наблюдаваните линии в Рамановите спектри на $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ и $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$.

Линия	Nd211	La211	Симетрия	Произход
1	634	627	$A_{1g}+B_{2g}$	O2 Давидови двойници
2	572	554	E_g	O2
3	436	418	E_g	O2
4	410	375	$A_{1g}+B_{2g}$	O2 Давидови двойници
5	231	231	B_{2g}	R
6		196	B_{1g}	R
7	173	173	E_g	R
8	152	154	A_{1g}	R
	410-430	375-415	Дефектна ивица	
	384	389	Дефектна линия	
	139	133	Дефектна линия	

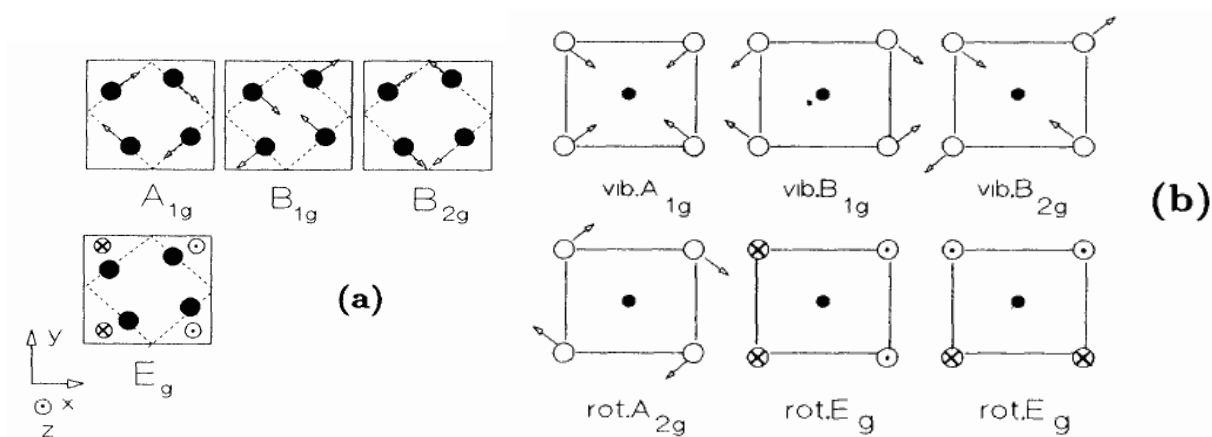
Тези две двойки модове произхождат съответно от дишащото “breathing” и ножичното “scissors-like” трептения на трептения на CuO_4 групи. Произходът на останалите наблюдавани модове е определен както следва (виж табл. 5): четирите нискочестотни линии с различни симетрии съответстват на четирите Раманово-активни мода на рядката земя (La, Nd). Останалите два високочестотни мода с E_g симетрия (554 и 418 cm^{-1} за $\text{La } 2:1:1$ и 572 и 436 cm^{-1} за $\text{Nd } 2:1:1$) произхождат съответно от антисиметричното B_{2g} и ротационното E_g CuO_4 молекулно трептение.

Възможността за провеждането на молекулярно-позиционен групов анализ в този случай значително да облекчава определянето на произхода на линиите в Рамановите спектри, както и проверка на успешността на този метод при групи с друга симетрия, ни накарва да направим сравнително изследване на $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ и на $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$. Кристалните структури на тези две вещества са много близки. Те имат еднаква симетрия на слоевете Nd-O, еднакво разположение на Ba атоми като единствено се различава симетрията на групите MO_4 – тетрагонална (D_{4h}) за групите CuO_4 и кубична (T_d) за групите ZnO_4 (виж Фиг. 12).



Фиг. 47. Поляризиран Раманови спектри, получени от $x'z$ (горните 3 спектри) и от xy (долните 4 спектри) повърхности на $\text{La}_2\text{BaCuO}_5$ микрокристали. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.

Фиг. 48. Поляризиран Раманови спектри, получени от $x'z$ (горните 3 спектри) и от xy (долните 4 спектри) повърхности на $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$ микрокристали. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.



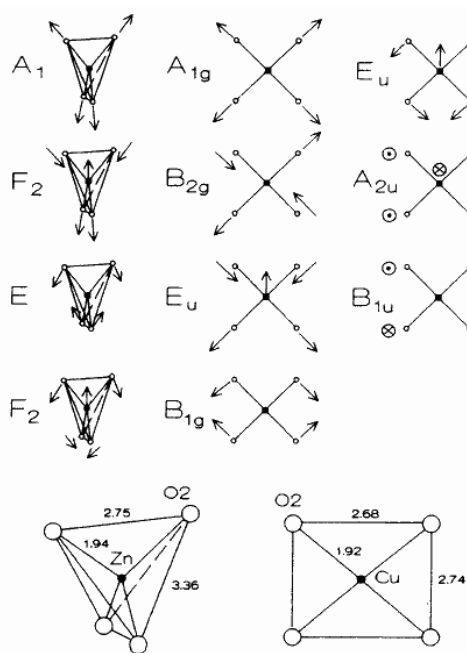
Фиг. 49. Форми на Раманово-активните модове за La(Nd) атоми в елементарната клетка (a) и на тези модове на CuO_4 молекула, които съответстват на Раманово-активни модове на O_2 в R_2BaCuO_5 кристал (b).

Сравнение на видовете модове, типични за двата вида групи, е направено на Фиг. 50. Получените поляризиран Раманови спектри от двата важни за определянето на симетрията на линиите типа повърхности са дадени на Фиг. 51 и 52. Тъй като в случая на $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ съществуват Давидови двойници, единият от които е Раманово-активен, а другият – активен в инфрачервено поглъщане, то изясняването на произхода в линиите в Рамановите спектри би помогнало и за анализа на ивиците в спектрите на инфрачервено поглъщане. На Фиг. 53 са представени инфрачервени спектри на пропускане за Nd_2BaMO_5 ($M = \text{Zn}, \text{Cu}$). На таблица 7 са представени сравнителни корелационни таблици на модовете на MO_4 в двете структури.

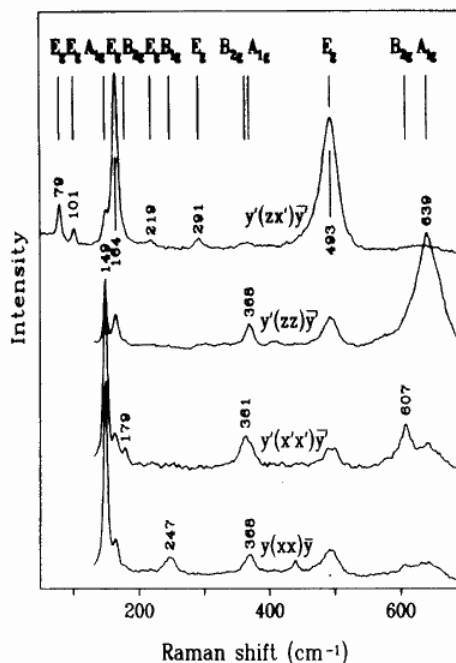
Тъй като масите и йонните радиуси на Cu^{2+} и Zn^{2+} са близки, от табл. 7 се вижда, че честотите на близките по форма модове са близки, въпреки различната симетрия на двете MO_4 групи. Детайли за линиите съответстващи на фононите, несвързани с MO_4 групите е представено в [С6].

Таблица 6. Корелационна таблица, свързваща модовете на свободна CuO_4 молекула и модовете на CuO_4 група в R_2BaCuO_5 ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$) кристал. $z_{\text{mol}} \equiv x_{\text{cryst}} = y_{\text{cryst}}$; $x_{\text{mol}} \equiv z_{\text{cryst}}$.

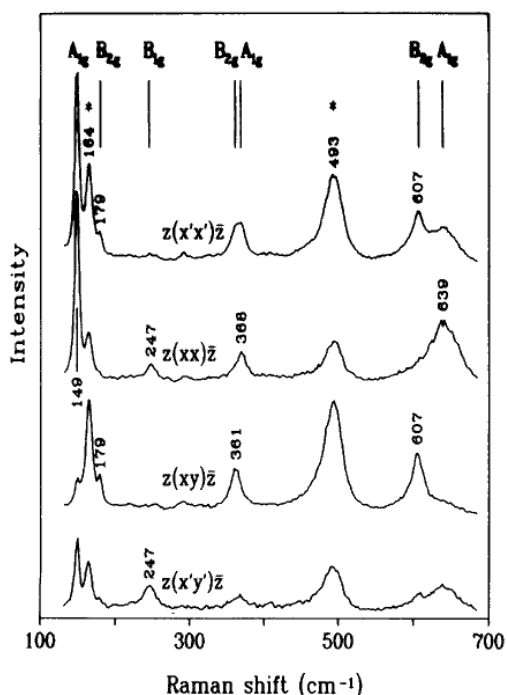
Модове на свободна CuO_4 молекула	Позиционна симетрия на молек. в крист. D_{2h}	Симетрия на кристала D_{4h}	Симетрия на модовете в кристала и техният молекулярен произход
Int. $1A_{1g}$	A_g	$A_{1g} - 2A_{1g}$	Int. ($A_{1g} + B_{2g}$)
Rot. $1A_{2g}$	A_u	$A_{2g} - 1A_{1g}$	Rot. E_g
Tr. + Int. $2A_{2u}$	B_{1g}	$A_{1u} - 1A_{1u}$	Int. B_{1u}
Int. $1B_{1g}$	B_{2g}	$A_{2u} - 3A_{2u}$	$2\text{Int. } E_u + \text{tr. } E_u$
Int. $1B_{1u}$	B_{3g}	$B_{1g} - 1B_{1g}$	Rot. E_g
Int. $1B_{2g}$	B_{1u}	$B_{2g} - 2B_{2g}$	Int. ($A_{1g} + B_{2g}$)
Rot. $1E_g$	B_{2u}	$B_{1u} - 3B_{1u}$	$2\text{Int. } E_u + \text{tr. } E_u$
Tr. + $2\text{Int. } 3E_u$	B_{3u}	$B_{2u} - 1B_{2u}$	Int. B_{1u}
		$E_g - 3E_g$	Int. $B_{2g} + \text{rot. } A_{2g} + \text{rot. } E_g$
		$E_u - 5E_u$	$2\text{Int. } E_u + \text{tr. } E_u + \text{tr. } A_{2u} + \text{int. } A_{2u}$



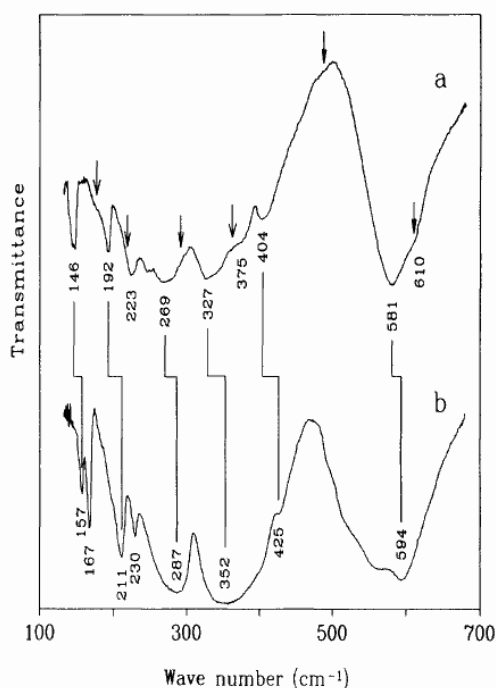
Фиг. 50. Модове на свободни ZnO_4 (с T_d симетрия) и CuO_4 (с T_d симетрия) молекули. Разстоянията (в \AA) за MO_4 групи ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$) в Nd_2BaMO_5 кристали са взети от [16, 197].



Фиг. 51. Поляризиран Раманови спектри, получени от $x'z$ (110) и от xz (010) повърхности на $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ микрокристали. Симетрията на линиите е означена. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.



Фиг. 52. Поляризиран Раманови спектри, получени от xu (001) повърхност на $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ микрокристали. Симетрията на линиите е означена. Позициите на E_g линии, забранени за тези поляризации, са отбелязани със звездички. $\lambda_L = 488.0 \text{ nm}$.



Фиг. 53. Инфрочервени спектри на пропускане на (a) $\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$ и (b) $\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$. Ивиците, които съответстват на модове на O(1) и Nd, са свързани с линии. Със стрелки са означени честотите на Раманово-активните фонони, които имат ИЧ-активни Давидови двойници.

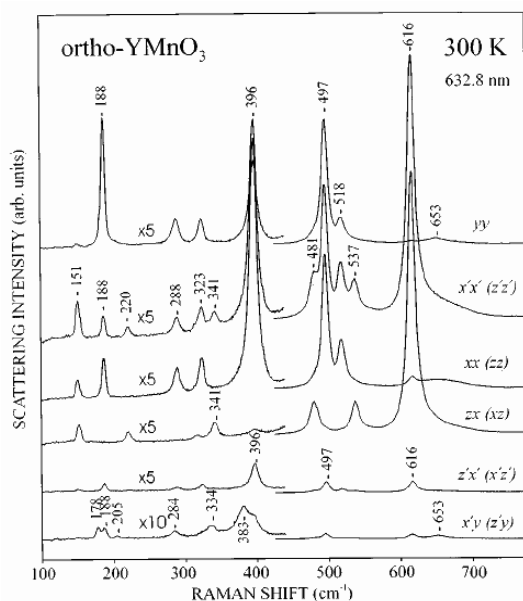
Таблица 7. Корелационни таблици, свързващи модовете на свободни ZnO_4 (CuO_4) групи и модовете на Zn (Cu) и O(2) атомите в Nd_2BaMO_5 ($M = \text{Zn}, \text{Cu}$) кристали. (int., rot., tr. означават съответно вътрешни, ротационни и транслационни за MO_4 групите модове). Модовете са наредени вертикално по вид (и намаляваща честота) като хоризонтално в двете таблици съответстват модове с близка форма.

$\text{Nd}_2\text{BaZnO}_5$				$\text{Nd}_2\text{BaCuO}_5$					
Симет р. на своб. молек. T_d	Позиционн а симетрия D_{2d}	Симетри я на кристала D_{4h}	Наблюдаван а линия Раман. ИЧ (cm^{-1})		Симет р. на своб. молек. D_{4h}	Позиционн а симетрия D_{2d}	Симетри я на кристала D_{4h}	Наблюдаван а линия Раман. ИЧ (cm^{-1})	
Int. A_1	Int. A_1	$A_{1g} + B_{1u}$	639		Int. A_{1g}	Int. A_g	$A_{1g} + B_{2g}$	634	
					Int. B_{2g}	Int. B_{2g}	E_g	572	
Int. F_2	Int. B_2	$A_{2u} + B_{2g}$	607	610	Int. E_u	Int. B_{3u}	$A_{2u} + B_{1u}$		564
	Int. E	$E_g + E_u$	493	?		Int. B_{2u}	E_u		514
Int. E	Int. A_1	$A_{1g} + B_{1u}$	368		Int. B_{1g}	Int. A_g	$A_{1g} + B_{2g}$	410	
	Int. B_1	$A_{1u} + B_{1g}$	247						
Int. F_2	Int. B_2	$A_{2u} + B_{2g}$	361	375	Int. E_u	Int. B_{3u}	$A_{2u} + B_{1u}$		350
	Int. E	$E_g + E_u$	291	?		Int. B_{2u}	E_u		350
					Int. A_{2u}	Int. B_{1u}	E_u		230
Rot. F_1	Rot. A_2	$A_{2g} + B_{2u}$			Rot. E_g	Int. A_u	$A_{1u} + B_{2u}$		
	Rot. E	$E_g + E_u$	219	223		Rot. B_{3g}	$A_{2g} + B_{1g}$?	
					Rot. B_{2g}	E_g	?		
					Rot. A_{2g}	Rot. B_{1g}	E_g	436	
Tr. F_2	Tr. B_2	$A_{2u} + B_{2g}$	179	?	Tr. E_u	Tr. B_{3u}	$A_{2u} + B_{1u}$?
	Tr. E	$E_g + E_u$	101	?		Tr. B_{2u}	E_u		167
					Tr. A_{2u}	Tr. B_{1u}	E_u		?

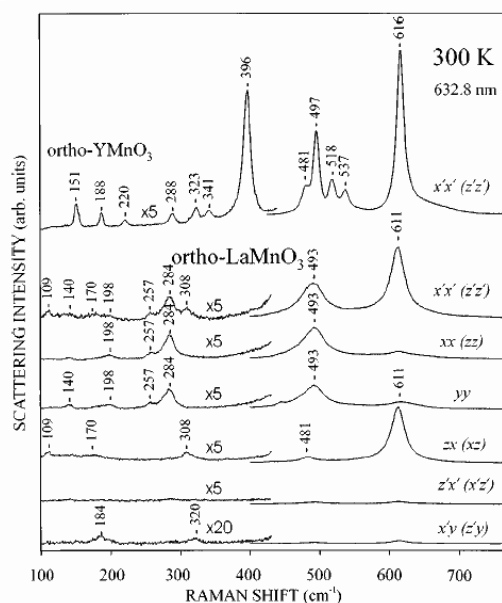
Глава 4: Раманова спектроскопия на манганови оксиди

4.1 Орторомбичен $YMnO_3$ и $LaMnO_3$

Орторомбичната фаза на $YMnO_3$ може да се синтезира при нагряване при високо налягане на предварително получена хексагонална слоиста фаза $YMnO_3$ [84]. Предоставените ни кристали (TCSUH, Houston) бяха с размери от порядъка на 5 – 10 μm . От тях бяха подбрани такива с форма на правоъгълен паралелепипед. Поляризираните спектри в успоредна и кръстосана поляризация бяха измерени с поляризация на лазерната линия успоредна или под ъгъл 45° на всеки от ръбовете им. Типичните спектри са представени на Фиг. 54. Образците $LaMnO_3$ бяха получени следвайки технологията, описана в [85]. Типичните спектри са представени на Фиг. 55.



Фиг. 54. Поляризираните Раманови спектри на орторомбичен $YMnO_3$, получени в различни конфигурации на разсейване. Лявата част на спектрите е умножена по число, дадено на фигурата.

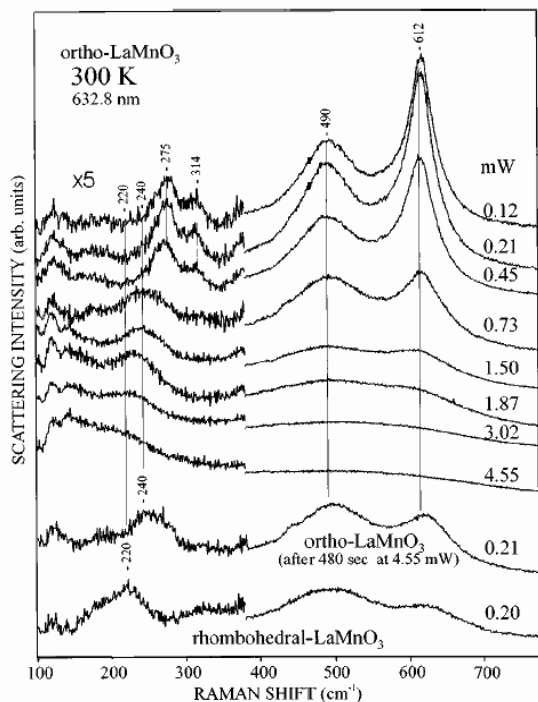


Фиг. 55. Поляризираните Раманови спектри на орторомбичен $LaMnO_3$ (пр. гр. $Rnma$), получени в различни конфигурации на разсейване. Горне за сравнение е даден $x'x'$ спектъра на $YMnO_3$. Лявата част на спектрите е умножена по число, дадено на фигурата.

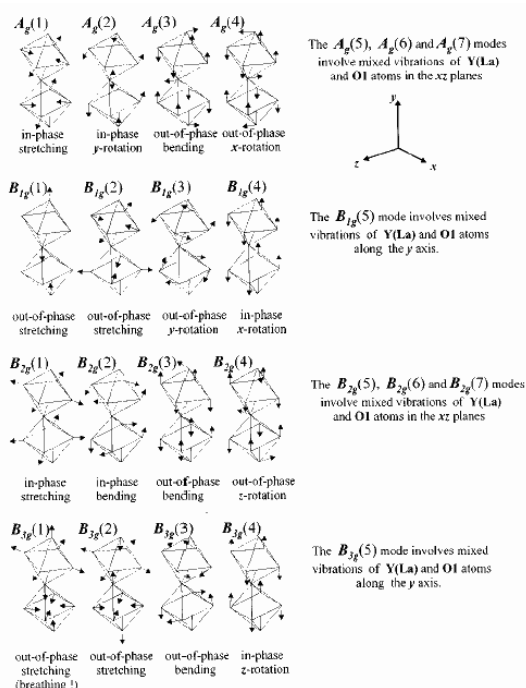
Ориентацията на стените на микрокристалите и кристалните направления, лежащи в тях, бяха разпознати използвайки предположението, че стените на микрокристалите в приближение на кубична структура са от тип $\{100\}$ – типично за всички перовскити. Това идентифицира y оста (равнината (010)). Другите две кристални оси x и z са под ъгъл 45° на ръбовете на стените с ориентация от типа $\{010\}$. Това предположение е напълно потвърдено от наблюдаваните поляризационни свойства на линиите в Рамановите спектри.

Интересна особеност на тези материали е силната им чувствителност към локално прегряване. Докато спектрите на $YMnO_3$ са снети с мощност на образеца под 2 mW, то за получаване на спектри без ефекти на прегряване в случая на $LaMnO_3$ мощността трябваше да бъде под 0.2 mW (!). Зависимостта на Рамановите спектри от използваната мощност и предизвиканата локална структурна трансформация от орторомбична към ромбоедрична фаза под действие на лазерното лъчение е показана на Фиг. 56. Първият извод от получените спектри на $RMnO_3$ ($R = La, Y$) е, че спектрите от

тип xx и zz са абсолютно еднакви, сигурен знак за фино двойникуване на кристалите в xz равнината (двойниците имат успоредни y оси и разменени x и z оси).



Фиг. 56. Раманови спектри на орторомбичен LaMnO_3 ($Pnma$), получени с нарастваща лазерна мощност. Рамановият спектър на ромбоедричен ($R\bar{3}c$) също е даден. Лявата част на спектрите е умножена по число, дадено на фигурата.



Фиг. 57. Раманово-активни фонони за RZO_3 материали с $Pnma$ структура (тип GdFeO_3).

Това прави невъзможно различаването на модове със симетрия B_{1g} и B_{3g} . Правилата на отбор в различните използвани конфигурации на разсейване са следните: $x'x'(z'z') \rightarrow A_g + B_{2g}$; $x'z'(z'x') \rightarrow A_g$ (слаб); $yy, xx(zz) \rightarrow A_g$; $y'x'(x'y') \rightarrow B_{1g} + B_{3g}$; $xz(zx) \rightarrow B_{2g}$. Така наблюдаваните линии са разделени в четири групи в зависимост от тяхната симетрия (виж табл. 8). От литературата [86] бяха намерени всички надеждни поляризиращи Раманови спектри и честотите на линиите в тях са също съпоставени с наблюдаваните за RMnO_3 ($R = \text{La, Y}$) (виж табл. 8).

Получаването на формата на трептенията в този тип структура не е тривиално тъй като от симетрични съображения ограниченията за направлението на трептене на даден тип атом в даден тип мод са много слаби:

а) трептенията на R и O1 са ограничени в равнината xz за A_g и B_{2g} модовете и по направление на оста y за B_{1g} и B_{3g} модовете.

б) за направлението на трептенията на O2 атомите във всички модове няма никакви ограничения, тъй като те заемат най-общо (C_1) положение в елементарната клетка.

Използвайки всички тези съображения бяха конструирани формите на всичките 24 Раманово-активни мода (виж Фиг. 57). Направените пресмятания на динамиката на решетката (LDC) в по-голямата част напълно потвърдиха предсказаната форма. LDC не потвърди, обаче очакваното смесване на трептенията на R и O1 и затова на Фиг. 57 те са дадени като “чисти” модове. Тук ще се коментират само два мода, оказали се важни в по-нататъшните изследвания на този тип материали. Единият мод е $B_{2g}(1)$, дишащ за $\text{MnO}(2)_4$ квадрати, във фаза за две съседни Mn-O (010) равнини и даващ най-интензивна линия в спектрите (съответно на 611 cm^{-1} в LaMnO_3 и 616 cm^{-1} в YMnO_3). Другият е

Ag(4), ротационен за MnO₆ октаедри, с ос на въртене по оста x. Този мод има формата на едната (по-голямата) от двете статични дисторсии от ротационен тип (в означенията на Glazer от тип (a⁻0a⁻)).

Таблица 8. Експериментални стойности на честотите на Рамановите линии за различни RZO₃ материали с *Pnma* структура. Резултатите от LDC за RMnO₃ (R = La,Y) също са дадени. Предположението за формата на трептението е дадена като условно в скобите е или направлението на трептене, или номера на мода съгласно Фиг. 57. Симетрията на линиите с B_{1g} или B_{3g} е определена единствено чрез сравнение с LDC.

Мод	YMnO ₃ Експ.	YMnO ₃ LDC	LaMnO ₃ Експ.	LaMnO ₃ LDC	форма	YAlO ₃ [86]	YCrO ₃ [86]	GdAlO ₃ [86]	ErFeO ₃	HoFeO ₃
A _g	151	104	140	81	R(x)	150	156	141	112	109
A _g	188	147	198	162	R(z)	197	188	158	140	139
A _g	288	223	257	246	A _g (2)	278	282	260	273	270
A _g	323	304		263	O1(x)	345	346	326	345	340
A _g	396	407	284	326	A _g (4)	412	429	390	434	425
A _g	497	466	493	480	A _g (3)		492	480	505	495
A _g	518	524		582	A _g (1)	553	566	562		
B _{1g}	205	181	184	182	R(y)					
B _{1g}	284	288		254	B _{1g} (3)	270	272	246	264	
B _{1g}	383	342		347	B _{1g} (4)	403	413		365	
B _{1g}		413		575	B _{1g} (2)	555				
B _{1g}		593		693	B _{1g} (1)					
B _{2g}	151	137	109	123	R(z)	157			112	
B _{2g}	220	162	170	150	R(x)	219	223	161	163	159
B _{2g}	317	285		218	B _{2g} (4)					
B _{2g}	341	393	308	369	O1(z)	283	318	285	322	
B _{2g}	481	470	481	464	B _{2g} (3)		502	480	505	
B _{2g}	537	583		509	B _{2g} (2)	552				
B _{2g}	616	617	611	669	B _{2g} (1)					
B _{3g}	178	145		158	R(y)	197	176	157		
B _{3g}	336	363	320	343	B _{3g} (4)					
B _{3g}		390		462	B _{3g} (3)	470	487	472	481	
B _{3g}		476		603	B _{3g} (2)	540	569	568		
B _{3g}		610		692	B _{3g} (1)					

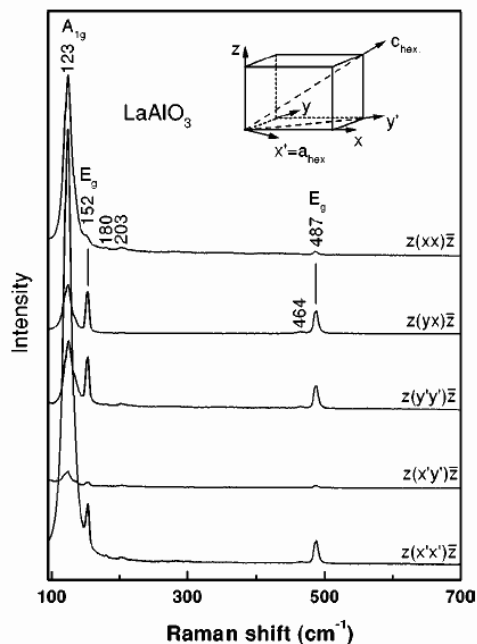
Неговата честота значително се различава в двата изследвани материала (съответно на 284 cm⁻¹ в LaMnO₃ и 396 cm⁻¹ в YMnO₃). Както се вижда от Фиг. 56, тя значително се променя в условия на лазерно прегряване (намалява с увеличаване на температурата) и остава значително по-ниска в ромбедричния LaMnO₃ (около 220 cm⁻¹).

4.2 Ромбедричен LaMnO₃ и LaAlO₃

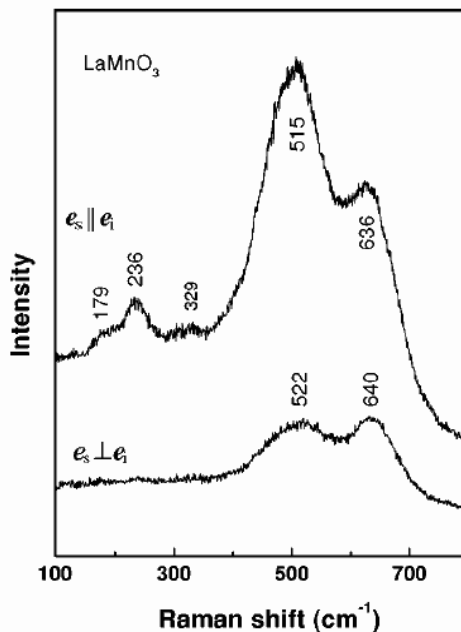
Ромбедричната фаза на LaMnO₃ предизвиква специален интерес, тъй като част от легираните манганити R_{1-x}A_xMnO₃ (R – лантанид, A – Ba, Sr), проявяващи колосално магнитосъпротивление около температурата на прехода си метал-изолатор, имат тази структура. Тъй като LaMnO₃ е диелектрик, може да се очаква, че Ян-Телеровите (JT) дисторсии на MnO₆ октаедри ще дадат принос във фононните спектри. Поради изключително слабите интензивности и ниските стойности на лазерна мощност, при които се наблюдава локално прегряване, до момента на нашето изследване добри поляризираны Раманови спектри на LaMnO₃ не бяха получени, а за наблюдаваните широки слаби ивици в неполяризираните спектри беше предположено, че се дължат на двуфононно разсейване. [87] Ние решихме да изследваме паралелно LaAlO₃ и LaMnO₃

тъй като първият има идеална $R\bar{3}c$ структура (шест равни Al-O връзки в AlO_6 октаедри), докато заради JT дисторсии различните по дължина Mn-O връзки в MnO_6 октаедри са случайно разпределени в Mn-O подрешетка.

Монокристалът $LaAlO_3$, с който разполагахме, е плочка ($5 \times 5 \times 0.5$) mm³ с ръбове, успоредни на квазикубичните кристалографски оси. Разглеждането му под микроскоп, използвайки линейно поляризирана бяла светлина, показва, че монокристалът съдържа двойници с ширина около 20 μm , достатъчно големи за да могат да се наблюдават Раманови спектри от един двойник. Получените поляризиращи спектри от един от тях са показани на Фиг. 58.



Фиг. 58. Поляризиращи Раманови спектри в различни конфигурации на разсейване, получени от $LaAlO_3$ двойник с квазикубична [100] повърхност. Чертежът показва символите, използвани за различните кристални направления. $\lambda_L = 632.8$ nm.



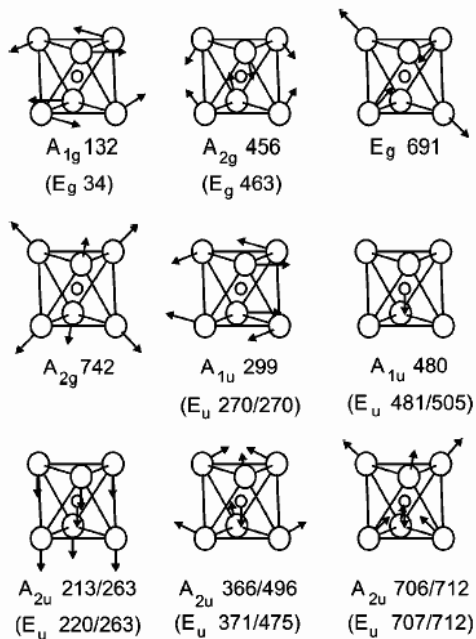
Фиг. 59. Раманови спектри в успоредна и кръстосана поляризация получени от зърно $LaMnO_3$ с неизвестна ориентация. $\lambda_L = 632.8$ nm.

Тъй като използваните направления на падащата и разсеяната светлина не съвпадат с хексагоналните оси на ромбедричната кристална структура, с помощта на табулираните Раманови тензори в хексагоналния базис [11]:

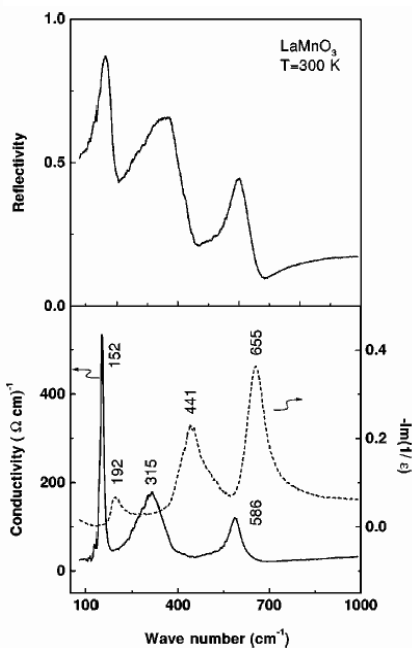
$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, E_{g,1} = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, E_{g,2} = \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

бяха пресметнати очакваните интензивности в експериментално достъпните конфигурации на разсейване (виж таблица 9). Силните линии на 123, 152 и 487 cm^{-1} доминират в наблюдаваните спектри. Използвайки направените LDC (виж табл. 10 и Фиг. 60) може да се определи симетрията и произхода на тези линии по следния начин: 123 cm^{-1} – A_{1g} (въртене на AlO_6 октаедри около хексагоналната $[001]_h$ ос), 152 cm^{-1} – E_g (чисто La трептене в хексагоналната $(001)_h$ равнина), 487 cm^{-1} – E_g (чисто кислородно деформационно трептене на AlO_6). Формата на трептенията е дадена на Фиг. 60. Линия, съответстваща на E_g мода с изчислена честота 691 cm^{-1} , не е наблюдавана, което показва, че тя има изключително слаба интензивност. Петият последен очакван Раманово-активен E_g мод (въртене на AlO_6 октаедри около ос, перпендикулярна на хексагоналната $[001]_h$ ос) с изчислена честота 34 cm^{-1} е прекалено близо до лазерната

линия и не може да се наблюдава с използваният единичен спектрометър LabRAM. Тя обаче е наблюдавана в пионерската работа на Scott [88] с честота 33 cm^{-1} .



Фиг. 60. Изчислени форма и честота на оптичните фонони в LaAlO_3 . Нарисуван е само един октаедър. Хексагоналната c ос (успоредна на C_3) е вертикална. Заради близката форма на двойките модове, произлизащи от трикратно изродени модове в кубичната перовскитна структура, са дадени формите само на неизродените A -тип модове.



Фиг. 61. Спектър на отражение в далечната инфрачервена област на LaMnO_3 (горе) и пресметнатите от него имагинерна част на диелектричната проницаемост и функцията на загубите $[-\text{Im}(1/\epsilon)]$ (долу).

Таблица 9. Очаквана интензивност на Раманово-активните модове на LaAlO_3 в еспериментално достъпните конфигурации на разсейване.

Симетрия	Поляризация				
	$xx \equiv yy$	xy	$x'x'$	$y'y'$	$x'y'$
A_{1g}	$\frac{1}{9}(2a+b)^2$	$\frac{1}{9}(b-a)^2$	a^2	$\frac{1}{9}(a+2b)^2$	0
E_g	$\frac{1}{9}(1+\sqrt{3})(c+\sqrt{2}d)^2$	$\frac{1}{9}(-2c+\sqrt{2}d)^2$	c^2	$\frac{1}{9}(-c+2\sqrt{2}d)^2$	$\frac{1}{3}(c+\sqrt{2}d)^2$

Поляризираны спектри на LaMnO_3 са получени от полираната повърхност на керамичен образец, съдържащ изотропни зърна с неправилна форма. Опитите да се получат различни спектри съответно в успоредна и кръстосана поляризация от различни зърна и ориентации бяха неуспешни. Това може да се обясни с фино двойникуване с размери на двойниците, по-малки от размера на лазерното петно ($1-2 \mu\text{m}$). Получените два типа спектри (съответно в успоредна и кръстосана поляризация) са представени на Фиг. 59. За да се избегнат ефекти на локално прегряване, използваната лазерна мощност бе ограничена до 0.2 mW . Както и в случая на орторомбичен LaMnO_3 , използването на по-големи мощности води до поява в спектрите на силен фон, отместване на линиите към по-ниски честоти и намаляване на тяхната интензивност. В Рамановите спектри се наблюдават общо 5 линии – $179, 236, 329, 520$ и 640 cm^{-1} . Първото впечатление е, че спектрите наподобяват много повече тези на орторомбичния LaMnO_3 , отколкото на изоструктурния LaAlO_3 . Използвайки направените LDC изглежда лесно четири (тези на $179, 236, 520$ и 640 cm^{-1}) от наблюдаваните пет линии да се свържат с четири от

очакваните 5 Раманово-активни мода – [изчислените с честоти 163 cm^{-1} (La E_g мод), 249 cm^{-1} (ротационния A_{1g} мод), 468 cm^{-1} (чисто кислородният деформационен E_g мод) и 646 cm^{-1} (чисто кислороден валентен E_g мод)]. По-нататък, обаче ние ще се аргументираме, че последните два високочестотни мода (на 520 и 640 cm^{-1}) имат различен произход.

Таблица 10. Изчислени честоти (в cm^{-1}) на четните (горната половина) и нечетните (долната половина) модове в ромбоедричните LaAlO_3 и LaMnO_3 и техният произход. Съответстващите модове от R- и Г-точката на кубичната структура $Pm\bar{3}m$ са дадени в последната колона. Модовете със симетрия A_{2g} и A_{1u} са тихи.

LaAlO_3			LaMnO_3			Произход	Модове в $Pm\bar{3}m$
A_{1g}	A_{2g}	E_g	A_{1g}	A_{2g}	E_g		
132		34	249		42	Ротационен	$F_{2u}(R)$
	158	163		139	163	La	$F_{1u}(R)$
	456	463		441	468	Деформационен	$F_{1u}(R)$
		691			646	Валентен (antistr.)	$E_u(R)$
	742			716		Валентен (“дишащ”)	$A_{2u}(R)$
A_{1u}	A_{2u} TO/LO	E_u TO/LO	A_{1u}	A_{2u} TO/LO	E_u TO/LO		
480		481/505	320		317/326	Al/Mn	$F_{2g}(R)$
	213/263	220/263		162/216	180/213	(Al/Mn+O) La	$F_{1u}(G)$
	366/496	371/475		310/465	357/488	Деформационен	$F_{1u}(G)$
	706/712	707/712		641/645	642/645	Валентен	$F_{1u}(G)$
299		270/270	361		240/241	Торзионен	$F_{2u}(G)$

Първо ще се спрем на единствения мод с A_{1g} симетрия, разрешен в $R\bar{3}c$ фазата. Формата на това трептение има същата форма както ромбоедричната дисторсия, правеща от идеалния $Pm\bar{3}m$ перовскит реалната $R\bar{3}c$ структура. С нарастването на температурата (и с доближаването ѝ до температурата на структурния преход от втори род към кубичната фаза) честотата на този мод трябва да намалява до нула, т.е. този мод е един от двата “меки” мода. Следователно докато на останалите модове, промяната на честотата ще корелира с промяната на дължините на А-О и В-О връзките, то честотата на “мекия” A_{1g} мод ще корелира с ъгъла на ромбоедричната дисторсия. Ние отнасяме линията на 236 cm^{-1} в спектрите на LaMnO_3 към този мод по следните причини:

- резултатите от LDC дават изчислена честота 249 cm^{-1}
- ъгълът на статичното завъртане на октаедрите α е свързано просто с x параметъра на позицията на кислорода ($x, \bar{x} + 0.5, 0.25$) в ромбоедричната структура [89]:

$$x = \frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \tan \alpha \right) \quad (4.1)$$

и може лесно да бъде пресметнат от достъпните кристалографски данни. Сравнението на честотите на този мод в изследваните LaAlO_3 (123 cm^{-1}) и LaMnO_3 (236 cm^{-1}) наистина корелира със стойностите на x и съответно ъгъла α в двете фази. В LaAlO_3 $x = 0.475$ [73], а в LaMnO_3 $x = 0.443$ [74], откъдето за ъгъла на завъртането на октаедрите в двете структури се получава съответно $\alpha \approx 5^\circ$ и $\alpha \approx 11^\circ$.

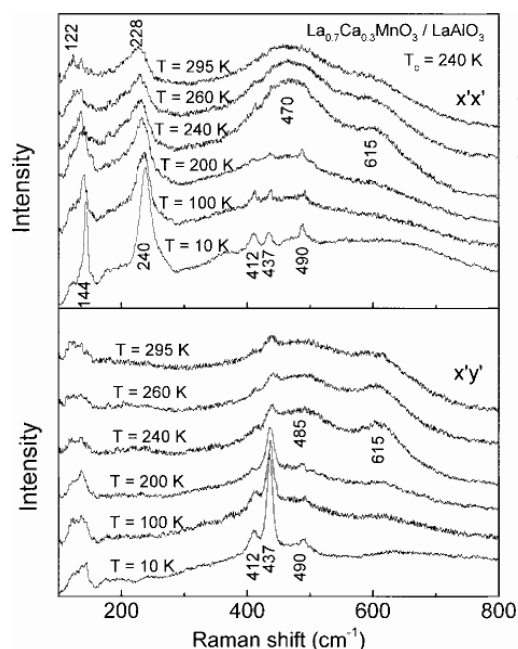
Връщайки се на двете относително интензивни линии около 520 и 640 cm^{-1} , ще се аргументираме, че въпреки наличието на близки пресметнати честоти на два E_g мода, тези две линии не могат да се свържат с Раманово-разрешени модове. Първо, в сравнение с A_{1g} линията тяхната интензивност е много по-голяма. В спектрите на LaAlO_3 се наблюдава точно обратното. Второ, в спектрите на легирани $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3$) интензивността на тези линии силно намалява с нарастването на съдържанието на Sr. Трето, в Рамановите спектри на тънки филми $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$,

отложени върху LaAlO_3 , тези две линии се виждат само в диелектричната високотемпературна фаза като под температурата на прехода метал-изолатор ($T_c = 260\text{K}$) те изчезват напълно [C25]. Симетрията на ромбодричната кристална структура ($R\bar{3}c$) налага равенство на шестте Mn-O връзки. Обаче октаедрите MnO_6 заради наличието на Mn^{3+} йони са деформирани в диелектричната фаза заради JT ефект [44]. Пряка връзка между степента на JT дисторсии на тези октаедри и проводимостта и магнитните свойства на структурата са наблюдавани от Booth *et al.* [90]. Следователно може да се приеме, че интензивността на тези две линии корелира със степента на JT дисторсии и те могат да се разглеждат като активирани от тези дисторсии, а иначе са забранени в идеалната $R\bar{3}c$ структура. Тъй като по позиция са много близки до двете най-силни линии в орторомбичния LaMnO_3 , то може да се приеме, че техният произход е дължи на валентни и деформационни кислородни трептения [C21].

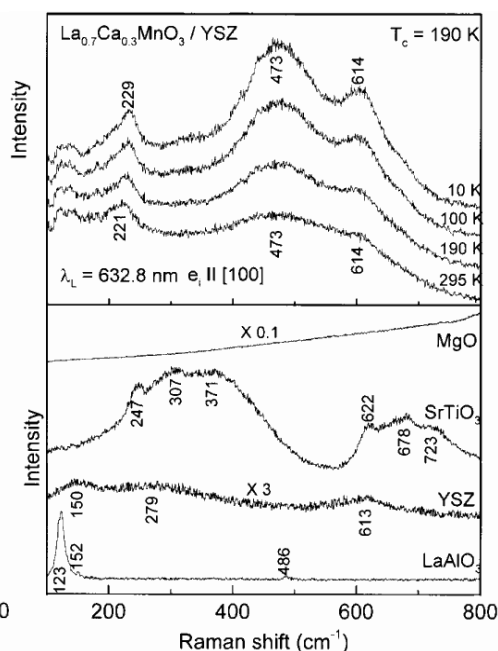
4.3 Легиран $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ – изследване на прехода метал-изолатор

Тук ще се дискутират резултатите, получени от изследването с Раманова спектроскопия на 4 серии тънки филми $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, отложени върху четири вида подложки (LaAlO_3 , SrTiO_3 , YSZ и MgO). Пълните изследвания на техните структурни, електрични и магнитни свойства са дадени в [91]. С понижаване на температурата легираната $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ структура (в кристални или керамични образци) минава през съвпадащи по температура парамагнитен (PM) – феромагнитен (FM) и изолатор-метал преходи, като температурата на прехода зависи от степента на легиране с Ca. При $x = 0.3$ критичната температура е максимална (около 260 K, виж фиг. 16). При тънки $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ филми, обаче кристалната им структура, както и техните физични свойства се влияят от типа подложка. Сравняването на поляризираните Раманови спектри при стайна температура, получени от четирите типа филми показва, че филмите върху LaAlO_3 и SrTiO_3 са монокристални и ориентирани в квазикубично приближение, докато останалите - върху YSZ и MgO – поликристални (при тях Рамановите спектри са едни и същи независимо от ориентацията на поляризацията на падащата светлина). Това корелира с факта, че докато в случая на LaAlO_3 разликата между параметрите на решетката между филма и подложката е 1.8 %, то в случая на MgO тя достига до 9.0 %. В случая на филмите, отложени върху SrTiO_3 и MgO , прецизни температурни зависимости на Рамановите спектри не можаха да бъдат измерени. Причината е, че поради дефокусирането на лазерния лъч от прозорчето на криостата, в измерените спектри доминираше сигнал от силните спектри на подложките (виж Фиг. 63). Температурни зависимости на Рамановите спектри на останалите два типа филми - $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ върху LaAlO_3 и YSZ са показани на Фиг. 62 и 63. В Рамановите спектри на високотемпературната диелектрична парамагнитна фаза на $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ доминират три линии: около 230, 480 и 680 cm^{-1} . Внимателното разглеждане на поляризираните спектри, показани на Фиг. 62, показва, че интензивността на тези три линии в образеца $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{LaAlO}_3$ (наблюдават се в различни поляризации) – около 470, 485 и 610 cm^{-1} зависи силно от електричното съпротивление на образците. С понижаване на температурата интензивността на тези линии нараства, достига максимум при критичната температура около 240 K и след това бързо намалява в нискотемпературната проводяща феромагнитна фаза, следвайки изменящото се по същия начин електрично съпротивление на образеца. В поликристалния $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ образец, който при ниски температури преминава във феромагнитна фаза (с $T_c = 190\text{K}$), но остава с големи стойности на електричното съпротивление, интензивността на тези линии плавно нараства с намаляване на температурата, следвайки аналогичното нарастване на електричното съпротивление (Фиг. 63). От сравнението на тези два случая може да се направи категоричния извод, че степента на JT дисторсии корелира с електричното

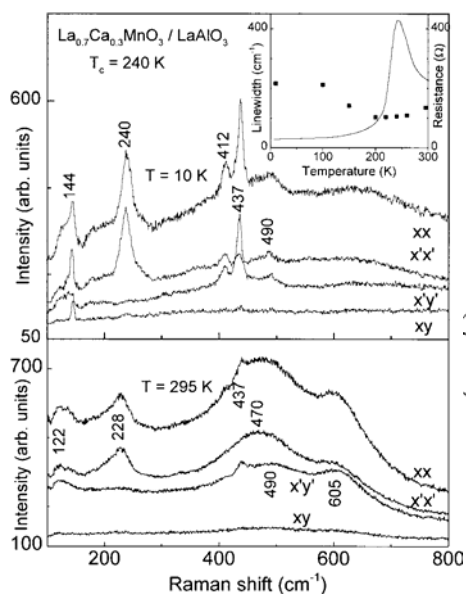
съпротивление на структурата, но не и с наличието или липсата на магнитно подреждане, в съгласие с резултатите на Bilinge *et al.* [92].



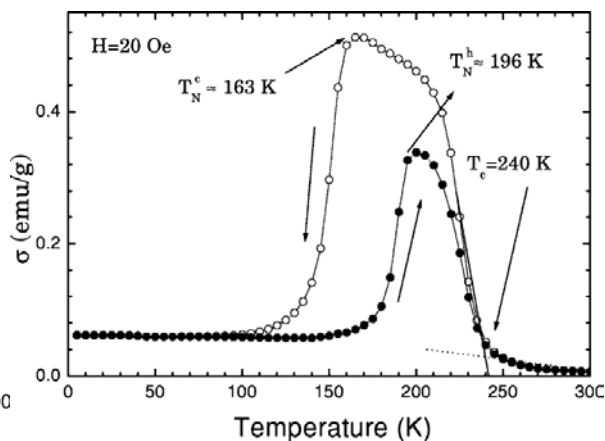
Фиг. 62. Поляризиран Раманови спектри при различни температури на ориентиран $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_c = 240$ K) филм, отложен върху LaAlO_3 . Конфигурациите на разсейване са означени на фигурата. Линията между 122 и 144 cm^{-1} се дължи на LaAlO_3 .



Фиг. 63. Раманови спектри при различни температури на поликристален $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_c = 190$ K) филм, отложен върху YSZ. Раманови спектри при стайна температура на използваните подложки. Поляризацията на падащият лъч е успоредна на кубичното [100] направление. Без анализатор.



Фиг. 64. Поляризиран Раманови спектри при 10 K (горе) и 295 (долу) на ориентиран $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($T_c = 240$ K) филм, отложен върху LaAlO_3 . Линията между 122 и 144 cm^{-1} се дължи на LaAlO_3 . Малката фигура показва температурната зависимост на ел. съпротивление на филма (непрекъсната линия) и ширината на линията около 610 cm^{-1} (квадратчета).



Фиг. 65. Зависимост на намагнитеността от температурата (при охлаждане и нагряване) при постоянно магнитно поле $H = 20$ Oe за $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$.

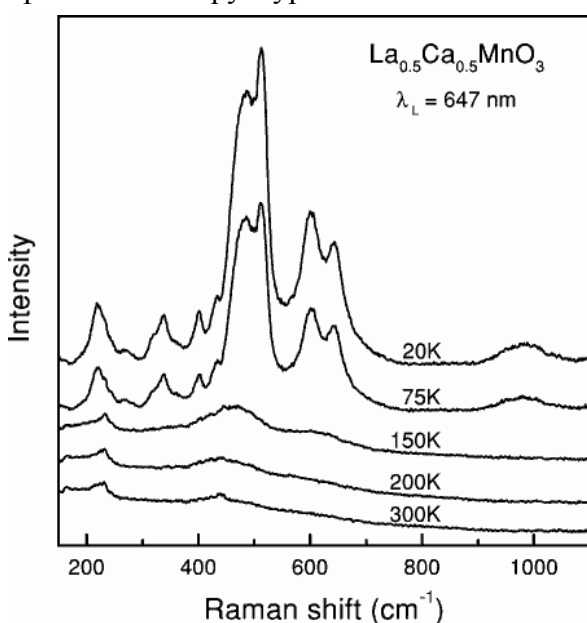
Ширината на линиите около 470, 485 и 610 cm^{-1} има ясно изразен минимум при T_C (Фиг. 64). Тази зависимост е обяснена в рамките на прост модел (автор на модела е В. Г. Иванов, съавтор в [C25], за детайли виж дисертацията).

Следва да се отбележи значителното намаляване на ширината на линията около 230 cm^{-1} под T_C (виж Фиг. 62 и 64). По наше мнение приемливо обяснение за стесняването на линията е нарастването на структурната кохерентност (подобряването на далечния порядък) при изчезването на динамичните JT дисторсии.

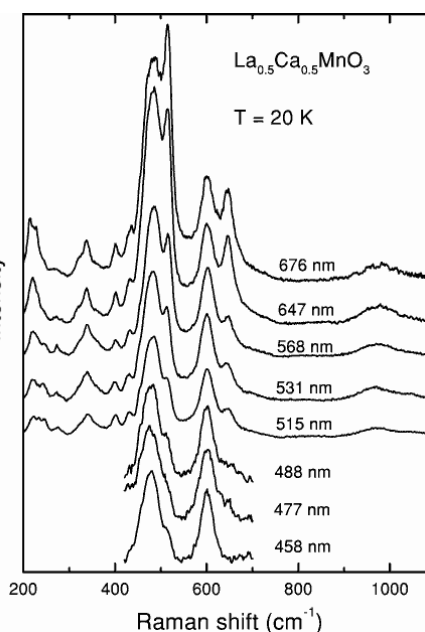
4.4 Зарядово- и орбитално- подредена (COO) фаза в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$

Тук се представят резултатите от изследванията на Рамановите спектри на микрокристали $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. С понижаване на температурата образецът преминава последователно през два прехода (виж Фиг. 16 и Фиг. 65). Първият преход е от високотемпературна парамагнитна към феромагнитна фаза с $T_C = 240$ К. Вторият преход е от междинната феромагнитна фаза към нискотемпературната антиферомагнитна диелектрична фаза, която е зарядово и орбитално (COO) подредена (виж Фиг. 16). Температурата T_N на този преход има хистерезис и е в интервала 163 - 196 К в зависимост от това дали образецът се охлажда или нагрява.

Зависимостта на Рамановите спектри от температурата (при охлаждане) е показана на Фиг. 66. Между стайна температура и 150 К спектрите съдържат три широки линии около 230, 450 и 610 cm^{-1} . Тези спектри са типични за диелектричните високотемпературни неподредени фази на легирани манганити и почти не зависят от кристалната структура.



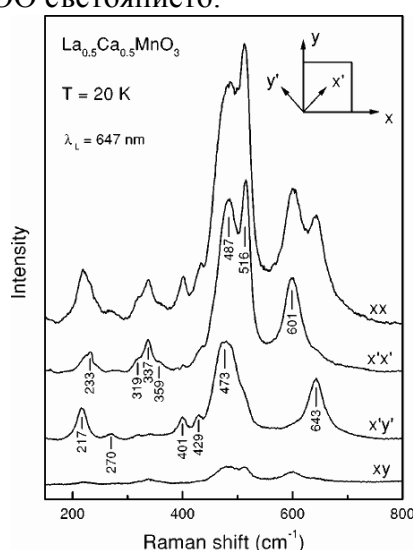
Фиг. 66. Раманови спектри при различни температури (при охлаждане), получени от ориентирана повърхност на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ микрокристал. Поляризацията на падащия лъч е успоредна на квазикубичното [100] направление. Без анализатор. $\lambda_L = 647.1$ nm.



Фиг. 67. Раманови спектри при 20 К получени от ориентирана повърхност на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ микрокристал с различни дължини на вълната на лазерното възбуждане. Поляризацията на падащия лъч е успоредна на квазикубичното [100] направление. Без анализатор.

Нискочестотната линия около 230 cm^{-1} се дължи на “мекия” мод от ротационен тип, чиято честота е мярка за големината на ротационната дисторсия (усреднения ъгъл на завъртане на октаедрите) [C25]. Присъствието на останалите две високочестотни ивици около 450 и 610 cm^{-1} е свързано с наличието на JT октаедрични дисторсии. Те могат да се интерпретират като “забранени” модове. Под 150 К се наблюдават спектри,

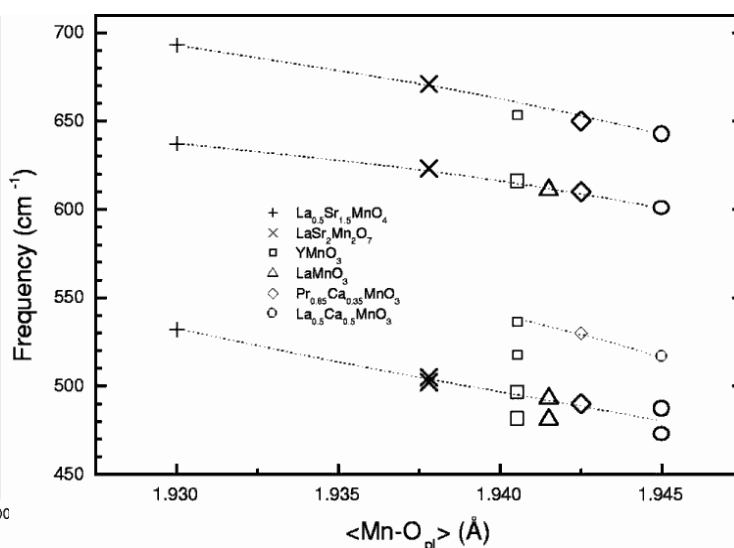
съдържащи много и добре изразени линии. Тяхната интензивност плавно нараства с намаляване на температурата като следва хистерезиса на FM-COO прехода, в съгласие с наблюденията на Granado *et al.* [93]. При ниски температури относителната интензивност и позиции на линиите съвпада със спектрите, публикувани в [93]. За оптимално наблюдаване на линиите в Рамановите спектри са използвани различни лазерни линии на $\text{Ar}^+ - \text{Kr}^+$ лазер от целия видим диапазон. Получените спектри са показани на Фиг. 67. Вижда се, че интензивността на линиите на 516 и 643 cm^{-1} плавно намалява с нарастването на енергията на възбуждащите фотони. Интензивността на останалите линии практически не зависи от дължината на вълната на лазерната линия в интервала 1.8 eV (676 nm) – 2.4 eV (515 nm). Зависимостта на спектрите от дължината на вълната на лазерната линия може да се обясни поне по два различни начина. Единият е, че двете линии при 516 и 643 cm^{-1} са резонансно усилен при нискоенергетично възбуждане. Алтернативно обяснение е, че с нарастването на енергията на възбуждащите фотони е възможно електрон от Mn^{3+} , поглъщайки фотон да преодолее бариерата за скок на празна орбитала на съседен Mn^{4+} , с което локално да се разруши COO състоянието.



Фиг. 68. Поляризиран Раманови спектри при 20 K получени от ориентирана повърхност на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ микрокристал. Конфигурацията на разсейване за всеки спектър е дадена. $x(y)$ и $x'(y')$ съвпадат с квазикубичните $[100]$ и $[110]$ направление. $\lambda_L = 647.1 \text{ nm}$.

На фиг. 68 са представени поляризиран Раманови спектри, получени от ориентирана квазикубична (001) квадратна повърхност на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ микрокристал. Двойките спектри $(xx)-(x'x')$ и $(xy)-(x'y')$ са съществено различни – сигурен белег, че е изследван ориентиран микрокристал. От друга страна опитите да се получат различни (xx) и (yy) [или $(x'x')$ и $(y'y')$] бяха несполучливи. Последното е индикация за фино двойникуване в мащаб – размерите на лазерното петно. Линиите, които се наблюдават, могат да се разделят на две групи. Лините на $233, 319, 337, 359, 487, 516$ и 601 cm^{-1} се наблюдават с равни интензивности в xx и $x'x'$ поляризация и практически липсват в xy и $x'y'$ спектри. Другата група включва линиите на $217, 270, 401, 429, 473$ и 643 cm^{-1} , които се наблюдават в xx и $x'y'$ поляризация, но ги няма в $x'x'$ и xy спектри.

Групово-теоретичният анализ на Раманово-активните модове в COO $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ е представен в табл. 16 в дисертацията. Техният брой (54) е значително по-голям от броя на експериментално наблюдаваните линии (13). Практически е невъзможно до се анализират трептенията в структура с толкова ниска симетрия (моноклинна, $P2_1/m$), с такъв голям брой Раманово-активни фонони и с доста малки



Фиг. 69. Зависимост на честотите на най-интензивните линии в манганити от усредненото Mn-O_{pl} разстояние. По-малките символи означават линии с по-слаба интензивност.

ограничения за правилата на отбор. Може да се забележи, че част от най-интензивните линии в $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ имат съответстващи по честота линии в COO слоисти манганити (виж Фиг. 69). Естествено е да се предположи, че и в двете групи вещества тези линии се появяват в спектрите благодарение на зарядовото и орбитално подреждане в слоевете Mn-O. Затова вместо да се разглеждат трептенията в точната структура, могат да се разглеждат трептенията в една опростена по-високосиметрична структура, която има само COO , но в която липсват дисторсиите на октаедрите от ротационен тип (виж Фиг. 17). В тази опростена структура (простр. гр. $Pnma$, $a \approx 2\sqrt{2}a_p, b \approx a_p, c \approx \sqrt{2}a_p$) има значително по-малък брой Раманово-активни модове ($7A_g + 2B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$). Чрез подходящо смесване на нормалните координати на различните типове атоми (за да се получат типични за октаедрите форми на трептене [232]) се конструираха предполагаемите форми на трептене на Раманово-активните модове. Те са представени на Фиг. 84 в дисертацията. От сравнението на очакваните с експериментално наблюдаваните интензивности позволява да се направи заключението, че в спектрите няма линии с B_{1g} и B_{3g} симетрия. Линиите на 217, 270, 401, 429, 473 и 643 cm^{-1} са с B_{2g} симетрия, а линиите на 233, 319, 337, 359, 487, 516 и 601 cm^{-1} са с A_g симетрия. Използвайки зависимостите от Фиг. 69 и предположената форма на модовете на Фиг. 84 в дисертацията и знаейки вече симетрията на линиите, може да се направят конкретни предположения за техния произход.

4.5 Орторомбичен CaMnO_3 . Модел, даващ връзка между интензивността на определени модове и структурните дисторсии

Тук ще се представят изследванията на трети представител на твърдия разтвор $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 - \text{CaMnO}_3$. Въпреки, че двата крайни члена – LaMnO_3 и CaMnO_3 са изоструктурни и се описват с една и съща пространствена група – $Pnma$, техните Раманови спектри се различават силно (сравни например Фиг. 55 и Фиг. 70). Това поражда въпроса защо са толкова различни интензивностите на съответни модове в двете вещества. Отговорът е търсен в малките структурни разлики в двете кристални решетки. Развит е модел, в който структурата тип- GdFeO_3 се получава от структурата на идеалния кубичен перовскит ($Pm\bar{3}m$), чрез едновременно действие на четири основни дисторсии – два вида ротации на октаедрите, JT – дисорсия и т. нар. A-shift. Последната дисторсия е въведена за пръв път от нас. Дефинирано е и количественото измерване на тези дисторсии. Чрез анализ на съответните модове в реалната структура и четирите по-прости кристални структури, в които съществуват само по-една от по-горе изброените дисторсии е показано, че за 20 от 24-те Раманово-активни модове на реалната структура съществува съответен мод само в една от по-простите структури. Пренебрегвайки ефектите от евентуално резонансно Раманово разсейване, може да се очаква, че интензивността на тези Раманово-активни линии ще се определя главно от големината само на една основна дисторсия. Така са обяснени разликите в Рамановите спектри на тези перовскити.

Изследвани са два вида образци CaMnO_3 – дребнозърнеста кермика и тънки епитаксиално отложени филми CaMnO_3 върху LaAlO_3 и SrTiO_3 подложки. Чрез изследвания с дифракция на рентгенови лъчи е показано, че и двата филма в квазикубично приближение са ориентирани, като този върху LaAlO_3 е с по-добро качество. Изчислените константи на решетката са в добро съгласие с данните от поликристални образци [94]. Поляризиран Раманови спектри, получени за четири конфигурации на разсейване (xx , xy , $x'x'$ и $x'y'$, където x , y , x' , y' са успоредни съответно на кубичните $[100]$, $[010]$, $[110]$ и $[-110]$ направления на подложката) и за четири линии (488, 515, 568 и 647 nm) на Ar-Kr лазер са представени на Фиг. 70. Двойките спектри $xx - x'x'$ и $xy - x'y'$ са съществено различни, доказателство, че изследваните филми са ориентирани. Обаче, опитите да се измерят различни двойки различни спектри $xx - uu$

(или $x'x' - y'y'$) пропаднаха, което показва, че филмите са фино двойникувани в мащаб – размерът на лазерното петно.

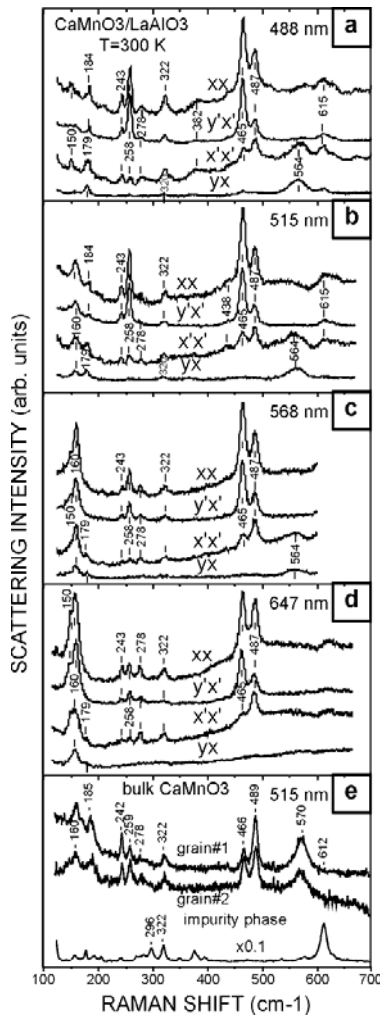
Определянето на симетрията на линиите в спектрите не е тривиално заради наличието на двойникуване. Отчитайки наличието на шест възможни ориентации на двойниците и правейки аналогични предположения, както в случая на приближената $Pnma$ структура на нискотемпературната COO фаза на $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ [еднакво количество от всеки вид (т.е. липса на текстура), оптично квази-изотропна структура (слаба зависимост на показателя на пречупване от кристалното направление)], бяха изчислени очакваните относителни интензивности на Раманово-активните модове от всеки тип симетрия в използваните конфигурации на разсейване (виж Табл. 35 в дисертацията). Както се вижда от тази таблица линиите със симетрии B_{1g} и B_{3g} са неразличими и трябва да се наблюдават само в $x'x'$ и xy конфигурации. B_{2g} линиите трябва да се наблюдават в конфигурациите xx , $x'y'$ и $x'x'$ с интензивности с отношения 4:3:1, а в xy са забранени. За A_g линиите отношенията на интензивностите в конфигурациите xx , $x'y'$ и $x'x'$ могат да варират в зависимост от големината на ненулевите компоненти на Рамановия им тензор. Използвайки табл. 35 в дисертацията, наблюдаваните линии, представени на фиг. 70 могат да се разделят по симетрия както следва: 564, 320 и 179 cm^{-1} - B_{1g} или B_{3g} , 465 и 258 cm^{-1} - B_{2g} , 615, 487, 438, 382, 322, 278, 243, 184, 169 и 150 cm^{-1} - A_g . Тук ще представим едно обяснение за връзката между структурните дисторсии в перовскитите със структура тип- $GdFeO_3$ и интензивността на линиите в техните Раманови спектри. Стехиометричните $CaMnO_3$ и $LaMnO_3$ кристализират в по-горе посочената структура с пространствена група $Pnma$ (D_{2h}^{16} , по. 62). Структурата може да се разглежда като ороторомбично-изкривена свърхструктура на идеалния кубичен перовскит ABO_3 като нейната клетка ($\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$) съдържа четири формулни единици (елементарни клетки на идеалния перовскит, виж фиг. 15). $La(Ca)$, Mn , $O1$ и $O2$ заемат позиции със симетрия съответно C_s^{xz} , C_i , C_s^{xz} и C_1 .

Mn йони не участват в 24-те ($7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$) Раманово-активни трептения. Заради сравнително високосиметричните групи на позиционна симетрия 5 от общо 12 атомни координати на атомите в примитивната клетка са фиксирани. Така $Pnma$ структурата може да се разглежда като имаща 7 степени на свобода (функция на 7 променливи) [$La(Ca) - 2$, $Mn - 0$, $O1 - 2$, $O2 - 3$]. Атомните координати могат да бъдат пренаписани във форма, в която променливите са разликата между истинската координата и кординатата в идеалната кубична структура. Така тези променливи могат да се разглеждат като малки пертурбации. Промяната само на една от тези променливи обаче води до кристални структури с изкривявания без прост (или никакъв) физически смисъл. Тези променливи обаче могат да се групират в четири групи по такъв начин, че новите “променливи” (по-нататък наричани “основни дисторсии”) и получените свърхструктури имат добре дефинирани кристални дисторсии.

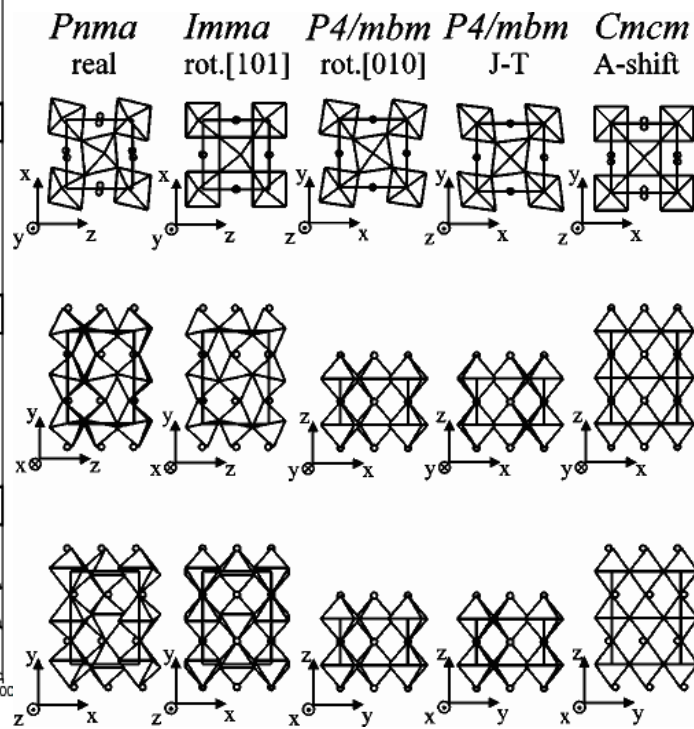
Първата основна дисторсия $D_{[101]}$, която включва три от променливите, представлява завъртане на MnO_6 октаедрите (предполагайки, че са твърди) около кубичната ос $[101]$. Получената структура е ороторомбична (простр. гр. $Imma$) с обемноцентрирана елементарна клетка ($\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$) (виж табл. 11 и фиг. 71). Количествената мярка на $D_{[101]}$ е ъгълът на ротация, равен на $2\sqrt{2}|z_{O1}|$ (или $4\sqrt{2}|y_{O2}|$). Тъй като тетраедрите са твърди, $|z_{O1}| = 2|y_{O2}|$.

Втората основна дисторсия $D_{[010]}$ е завъртане на MnO_6 октаедрите (предполагайки че са твърди) около кубичната ос $[010]$. Получената структура е тетрагонална (простр. гр. $P4/mbm$) с проста елементарна клетка ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times a_p$ в тетрагоналния базис). Мярката за $D_{[010]}$ е отново ъгълът на ротация като при малки дисторсии той е равен на

$2|x_{O2} - z_{O2}|$ (в орторомбичния $Pnma$ базис). Кристалографските причини за тези дисторсии от ротационен тип са йонните радиуси на А-атомите (La или Ca) и Mn-атоми, при които толеранс фактора t (виж ф-ла 1) не е равен на 1 (за идеална кубична структура).



Фиг. 70. Поляризираны Раманови спектри, получени при стайна температура от CaMnO_3 филм, отложен върху LaAlO_3 с различни лазерни линии: (a) 488 nm, (b) 515 nm, (c) 568 nm, (d) 647 nm. x, y, x', y' са успоредни съответно на $[100], [010], [110]$ и $[-110]$. На панелът (e) са представени неполяризираны спектри от CaMnO_3 керамика и съдържаща се в нея неизвестна примесна фаза.



Фиг. 71. Структурата тип- GdFeO_3 и четирите по-прости структури, съдържащи само по една от предположените основни дисторсии.

Третата основна дисторсия D_{JT} е такава деформация на MnO_6 октаедрите, че $\text{Mn}(\text{O}_2)_4$ квадратите се трансформират в ромбове. Получената структура е тетрагонална (простр. гр. $P4/mbm$) с проста елементарна клетка ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times a_p$). Количествената мярка на D_{JT} е дефинирана като относителната разлика на две съседни Mn-O2 връзки, равна на $\Delta d_{\text{Mn-O}_2} / \langle d_{\text{Mn-O}_2} \rangle$. При малки дисторсии тя е равна на $2|x_{O2} + z_{O2}|$ (в орторомбичния $Pnma$ базис). В случая на Mn^{3+} йони (LaMnO_3) физичната причина за тази дисторсия е Ян-Телеровия ефект, дължащ се на присъствието на един електрон в изродената e_g орбитала на Mn^{3+} йон.

Четвъртата основна дисторсия $D_{A\text{-shift}}$ е отместване на А-атомите от техните места в идеалния перовскит в x направление (в $Pnma$ базис). Количествено тя се дефинира чрез стойността на $2x_A$. Получената структура е орторомбична (простр. гр. $Cmcm$) с базоцентрирана елементарна клетка ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$) (в друг орторомбичен базис в сравнение с този, използван в случая на $Pnma$, виж табл. 11 и фиг. 71). Произходът на това отместване може да бъде разбрано ако се разглежда кислородното обкръжение на А-атомите. В идеалния перовскит А-атомите са свързани с кислородите чрез 12 равни по дължина връзки. Първите три основни дисторсии, разгледани по-горе, така променят кислородното обкръжение на А-атомите, че във всички случаи новите А-О връзки по дължина са разпределени по двойки (за $Imma$ това е вярно, ако $z_A = z_{O1}$). Основната дисторсия $D_{A\text{-shift}}$ така трансформира кислородното обкръжение, че съответно двете противоположни А-О връзки, лежащи в x -направление (в $Pnma$ базис) стават съответно най-късата и най-дългата.

Таблица 11. Означение на Уайкоф, група на позиционна симетрия и позиции на атомите в истинската кристална структура ($Pnma$) и в четирите по-прости кристални структури, съдържащи само по една от четирите основни дисторсии (дадени в скоби). Ориентацията на кристалните оси е стандартна за всяка пространствена група. За по-добро сравнение на елементарните клетки във всички случаи Mn е в началото на координатната система. Атомните позиции са пренаписани във форма, където x , y и z са малки параметри.

Простр. група, основна дисторсия и елем. клетка	A = La, Ca	B = Mn	O(1) apex	O(2) plane
$Pnma$ (истинска) $\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$	4c C_s^{xz} $x_A, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + z_A$	4a C_i 0,0,0	4c C_s^{xz} $x_{O(1)}, \frac{1}{4}, z_{O(1)}$	8d C_1 $\frac{1}{4} + x_{O(2)}, y_{O(2)}, \frac{1}{4} + z_{O(2)}$
$Imma$ (rot. [101]) $\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$	4c C_{2v}^z $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + z_A$	4a C_{2h}^x 0,0,0	4e C_{2v}^z $0, \frac{1}{4}, z_{O(1)}$	8g C_2^y $\frac{1}{4}, y_{O(2)}, \frac{1}{4}$
$P4/mbm$ (rot. [010]) $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times a_p^a$	2c D_{2h}' $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	2a C_{4h} 0,0,0	2b C_{4h} $0, 0, \frac{1}{2}$	4g C_{2v}' $\frac{1}{4} + x_{O(2)}, \frac{1}{4} - x_{O(2)}, 0$
$P4/mbm$ (JT) $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times a_p^{a,b}$	2b C_{4h} $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	2d D_{2h}' 0,0,0	2c D_{2h}' $0, 0, \frac{1}{2}$	4g C_{2v}' $\frac{1}{4} + x_{O(2)}, \frac{1}{4} + x_{O(2)}, 0$
$Cmcm$ (A – отместване) $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times a_p^a$	4c C_{2v}^y $\frac{1}{2}, y_A, \frac{1}{4}$	4a C_{2h}^x $0, y_{O(1)}, \frac{1}{4}$	4c C_{2v}^y $0, y_{O(1)}, \frac{1}{4}$	8d C_i $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0$

^a x , y и z в тази клетка съответстват на z , x , и y осите в клетката на $Pnma$.

^b нестандартен базис

В таблица 12 са пресметнати основните дисторсии (използвайки структурни данни от литературата) за някои перовскити, близки до CaMnO_3 . Докато $D_{[101]}$, $D_{[010]}$ и $D_{A\text{-shift}}$ в тези вещества са близки (ако се изключи YMnO_3), то D_{JT} в тях се променя значително. Следвайки работата на Daniel *et al.* [95] и използвайки връзките между трансляционните вектори на кристалната решетка на орторомбичната GdFeO_3 -тип структура (с простр. гр. $Pnma$, разглеждана като слабо деформирана) и векторите на решетката на идеалния кубичен перовскит, се вижда, че вибрационните модове от

точката $\Gamma_o(0,0,0)$ на зоната на Брилуен на орторомбичната структура съответстват модове от точките $\Gamma_c(0,0,0)$, $R_c(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $M_c(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ и $X_c(0, \frac{1}{2}, 0)$ на зоната на Брилуен на кубичната структура.

Таблица 12. Сравнение на стойностите на основните дисторсии в различни перовскити.

перовскит	$D_{[101]}$		$D_{[010]}$	D_{JT}	$D_{A-shift}$
	$2\sqrt{2} z_{O(1)} $	$4\sqrt{2} y_{O(2)} $	$2 x_{O(2)} - z_{O(2)} $	$2 x_{O(2)} + z_{O(2)} $	$2x_A$
YMnO ₃ (300K)	0.4302	0.3366	0.1984	0.0268	0.1610
LaMnO ₃ (300K)	0.2107	0.2172	0.1620	0.0644	0.0980
LaMnO ₃ (798K)	0.1943	0.2184	0.1204	0.0120	0.0434
La _{0.75} Ca _{0.25} MnO ₃ (240K)	0.1839	0.1908	0.1058	0.0030	0.0428
La _{0.75} Ca _{0.25} MnO ₃ (20K)	0.1810	0.1880	0.1056	0.0028	0.0426
CaMnO ₃ (300K)	0.1865	0.1900	0.1503	0.0012	0.0666
CaGeO ₃ (300K)	0.1714	0.1810	0.1346	0.0026	0.0566

Таблица 13. Корелационна таблица между модовете в зоната на Брилуен на кубичната ($Pm\bar{3}m$) структура, съответстващи на Раманово-активни модове в истинската орторомбична ($Pnma$) структура и техните съответстващи модове в по-простите структури, съдържащи само по една основна дисторсия. Последната колона съдържа изчислените честоти на Раманово-активните модове в CaMnO₃.

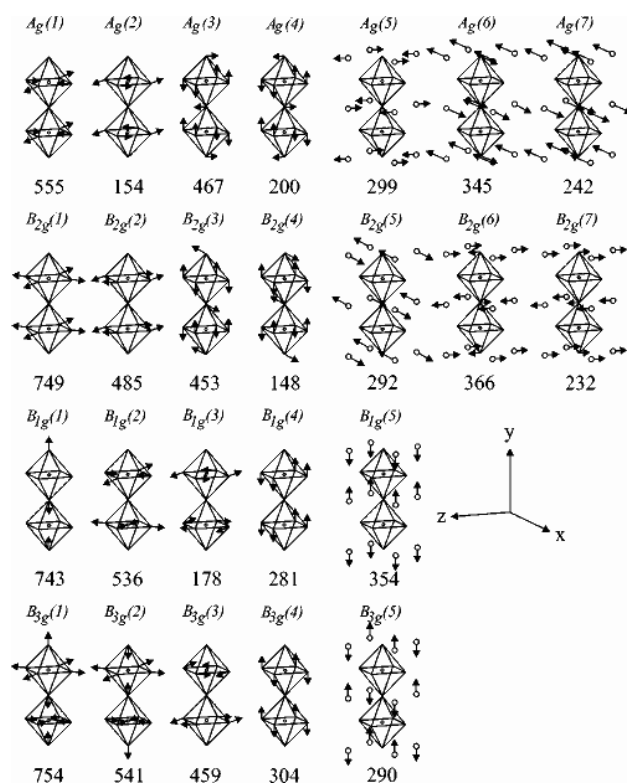
Симетрия в $Pm\bar{3}m$	Симетрия в $Pnma$	Съответстващи модове в по-простите структури				Изчислени честоти в CaMnO ₃ (cm ⁻¹)
		$Imma$ rot.[101]	$P4/mbm$ rot.[010]	$P4/mbm$ JT	$Cmcm$ A-shift	
R_1	$B_{3g}(1)$	B_{3g}	-	-	-	754
M_1	$B_{2g}(1)$	-	-	B_{2g}	-	749
X_1	$B_{1g}(1)$	-	-	-	B_{3g}	743
M_3	$A_g(1)$	-	B_{1g}	A_{1g}	-	555
R_{12}	$B_{3g}(2)$	B_{3g}	-	-	-	541
	$B_{1g}(2)$	B_{1g}	-	-	-	536
M_4	$B_{2g}(2)$	-	B_{2g}	-	-	485
R_{12}'	$A_g(3)$	A_g	-	-	-	467
	$B_{3g}(3)$	B_{3g}	-	-	-	459
	$B_{2g}(3)$	B_{2g}	-	-	-	453
X_5	$B_{2g}(6)$	-	-	-	B_{1g}	366
	$A_g(6)$	-	-	-	A_g	345
X_1	$B_{1g}(5)$	-	-	-	B_{3g}	354
M_5	$B_{3g}(4)$	-	E_g	E_g	-	304
	$B_{1g}(4)$	-	-	-	-	281
R_{25}'	$A_g(5)$	A_g	-	-	-	299
	$B_{2g}(5)$	B_{2g}	-	-	-	292
	$B_{3g}(5)$	B_{3g}	-	-	-	290
X_5	$A_g(7)$	-	-	-	A_g	242
	$B_{2g}(7)$	-	-	-	B_{1g}	232
R_{15}'	$A_g(4)$	A_g	-	-	-	200
	$B_{1g}(3)$	B_{1g}	-	-	-	178
	$B_{2g}(4)$	B_{2g}	-	-	-	148
M_5	$A_g(2)$	-	A_{1g}	B_{1g}	-	154

R_c , M_c и X_c са точки от повърхността на зоната. Раманово-активните модове в орторомбичната $Pnma$ структура (само част от всички модове от точката $\Gamma_o(0,0,0)$) произхождат само от точките R_c , M_c и X_c и корелационната таблица е представена в табл. 13.

Резултатите от LDC за CaMnO_3 са дадени в табл. 13 и фиг. 72. Използвайки тези пресмятания е определено точното съответствие между Раманово-активните $Pnma$ модове и кубичните модове от границата на кубичната зона на Брилуен (за номерацията на орторомбичните модове виж фиг. 72).

От данните в табл. 13 могат да се направят следните общи изводи. Първо, честотите на $Pnma$ модове, произхождащи от разцепен изроден кубичен мод, са близки. Това узаконява подходът основните дисторсии в структурата тип- GdFeO_3 да се разглеждат като малки пертурбации. Вторият извод е, че 20 от общо 24-те Раманово-активни $Pnma$ модове имат съответстващ мод *само в една* от простите структури. Следователно, пренебрегвайки евентуални резонансни ефекти, интензивността на тези 20 мода може да се използва за мярка на големината на основната дисторсия, активираща дадена група модове.

Отнасяне на наблюдаваните линии в Рамановите спектри към конкретни модове, използвайки резултати от LDC, е направено в табл. 14.



Фиг. 72. Форми на Раманово-активните модове в структура тип GdFeO_3 (в частния случай на CaMnO_3). Означенията на модовете следват [C19].

Както се вижда от табл. 14, силните линии в Рамановите спектри на CaMnO_3 съответстват на модове, активирани от $D_{[101]}$ и $D_{A\text{-shift}}$ основни дисторсии. Ситуацията е коренно различна в LaMnO_3 , където най-интензивната линия $B_{2g}(1)$ на 611 cm^{-1} е активирана от D_{JT} . Линията, съответстваща на $B_{2g}(1)$ мода, дори не се наблюдава в CaMnO_3 . Обяснението на този факт е просто, отчитайки стойностите на основните дисторсии в двете структури (виж табл. 12): големината на основната дисторсия D_{JT} в LaMnO_3 е почти 50 пъти по-голяма, отколкото в CaMnO_3 . Така се оправдават по-ранните

ни предположения [C24,C25], че интензивността на линията около 610 cm^{-1} се управлява от JT дисторсии.

Таблица 14. Сравнение на изчислените и експериментално измерените честоти на Раманово-активните модове в CaGeO_3 , CaMnO_3 и LaMnO_3 . Номерацията на модовете следва [C21] и Фиг. 72. Числата с “болд” шрифт съответстват на Раманови линии с най-голяма интензивност. Основните дисторсии, активиращи даден мод, са дадени в последната колона.

Симетрия на мода и номерация	CaGeO_3		CaMnO_3		LaMnO_3		Активираща Дисторсия
	Изч.	Експ.	Изч. [C31]	Експ. [C31]	Изч. [C21]	Експ. [C21]	
$A_g(1)$	507	-	555	-	582	-	rot.[010], JT
$A_g(3)$	480	-	467	487	480	493	rot.[101]
$A_g(6)$	329	328	345	322	263	-	A-shift
$A_g(5)$	292	284	299	278	162	198	rot.[101]
$A_g(7)$	257	265	242	243	81	140	A-shift
$A_g(4)$	169	171	200	184	326	284	rot.[101]
$A_g(2)$	147	151	154	160	246	257	rot.[010], JT
$B_{2g}(1)$	524	-	749	-	669	611	JT
$B_{2g}(2)$	497	526	485	-	509	-	rot.[010]
$B_{2g}(3)$	372	-	453	465	464	481	rot.[101]
$B_{2g}(6)$	297	-	366	-	369	308	A-shift
$B_{2g}(5)$	250	-	292	-	150	170	rot.[101]
$B_{2g}(7)$	225	248	232	258	123	109	A-shift
$B_{2g}(4)$	161	162	148	-	218	-	rot.[101]
$B_{1g}(1)$	557	-	743	-	693	-	A-shift
$B_{1g}(2)$	413	-	536	-	575	-	rot.[101]
$B_{1g}(5)$	387	358	354	-	182	184	A-shift
$B_{1g}(4)$	351	237	281	-	347	-	rot.[010], JT
$B_{1g}(3)$	230	184	178	179	254	-	rot.[101]
$B_{3g}(1)$	568	-	754	-	692	-	rot.[101]
$B_{3g}(2)$	500	496	541	564	603	-	rot.[101]
$B_{3g}(3)$	429	380	459	-	462	-	rot.[101]
$B_{3g}(4)$	329	-	304	320	343	320	rot.[010], JT
$B_{3g}(5)$	179	-	290	-	158	-	rot.[101]

4.6 Ролята на JT дисторсии върху Рамановото разсейване на легирани манганити

Кристалната структура на легираните манганити с перовскитна структура $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ (A – тривалентен лантанид или Y, A' – двувалентен алкалоземен елемент) се различава от структурата на идеалния перовскит по наличието в нея на ротационни дисторсии на MnO_6 октаедри и деформационни JT дисторсии за същите октаедри и обикновено се описва приближено с пространствените групи $Pnma$ (за $A' = \text{Ca}$) и $R\bar{3}c$ (за $A' = \text{Sr, Ba}$). На микроскопично ниво обаче, структурата има точна трансляционна симетрия само в някои частни случаи – орторомбичната ($Pnma$) фаза на двата крайни члена LaMnO_3 и CaMnO_3 , както и зарядово- и орбитално-подредената моноклинна ($P2_1/m$) фаза на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. В общия случай локалната структура на $A_{1-x}A'_x\text{MnO}_3$ се различава от усреднената такава (определена с дифракционни методи) заради случайното разпределение по възлите на еквивалентните позиции на по-горе споменатите пространствени групи на A^{3+} и A^{2+} от една страна, и Mn^{3+} и Mn^{4+} йони.

Транслационната симетрия в този случай е едно приближение и ефектите от атомния безпорядък може да се окажат съществени.

Случайното разпределение на Mn^{3+} и Mn^{4+} йони по B позициите определя електронния транспорт и магнитните свойства на структурата. Mn^{3+}/Mn^{4+} зарядов и орбитален безпорядък води и до структурен безпорядък. Последният са състои в различие на дължините на връзките Mn-O в случайно разпределените $Mn^{3+}O_6$ и $Mn^{4+}O_6$ октаедри. Този факт е потвърден (включително и за нискотемпературната проводяща фаза) експериментално чрез различни експериментални методи – дифракция на рентгенови лъчи, неутронно разсейване и фотоемисия в $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ и подобния на него слоист $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$.

Структурният безпорядък зависи силно от степента на легиране (x) и температурата. Неговата динамика се определя от електронни процеси като прескачането на валентен електрон от Mn^{3+} към Mn^{4+} (hopping), неговата локализация в диелектричната парамагнитна фаза или неговата делокализация в проводящата феромагнитна фаза.

Рамановата спектроскопия е ефикасен метод за изследване на структурния безпорядък, включително и динамичния такъв. В Рамановите спектри от първи порядък на идеален кристал се наблюдават тесни линии, които съответстват на Раманово-разрешени модове от центъра (точката Γ) на зоната на Брилуен и в зависимост от своята симетрия притежават определени правила на отбор, наблюдавани в спектрите с различна геометрия на разсейване. В другия краен случай на аморфен материал такива правила на отбор не се наблюдават. В този случай Рамановия спектър качествено съответства на еднофононната плътност на състоянията на кристалното състояние на същото вещество. Легираните перовскитоподобни манганити са пример за наличие на частичен структурен безпорядък. Докато A (La/Ca) и B (Mn) подрешетки с добро приближение имат транслационна симетрия, то кислородната подрешетка заради по-горе изброените дисторсии е силно неподредена. В сравнение с Рамановите спектри на идеален кристал, в случая на частичен безпорядък може да се очакват следните ефекти: а) уширяване на някои линии, съответстващи на разрешено фононно разсейване от първи порядък; б) активиране в спектрите на допълнителни линии (забранени в случая на идеален кристал; в) поява на допълнителни ивици, съответстващи на фононна плътност на състоянията.

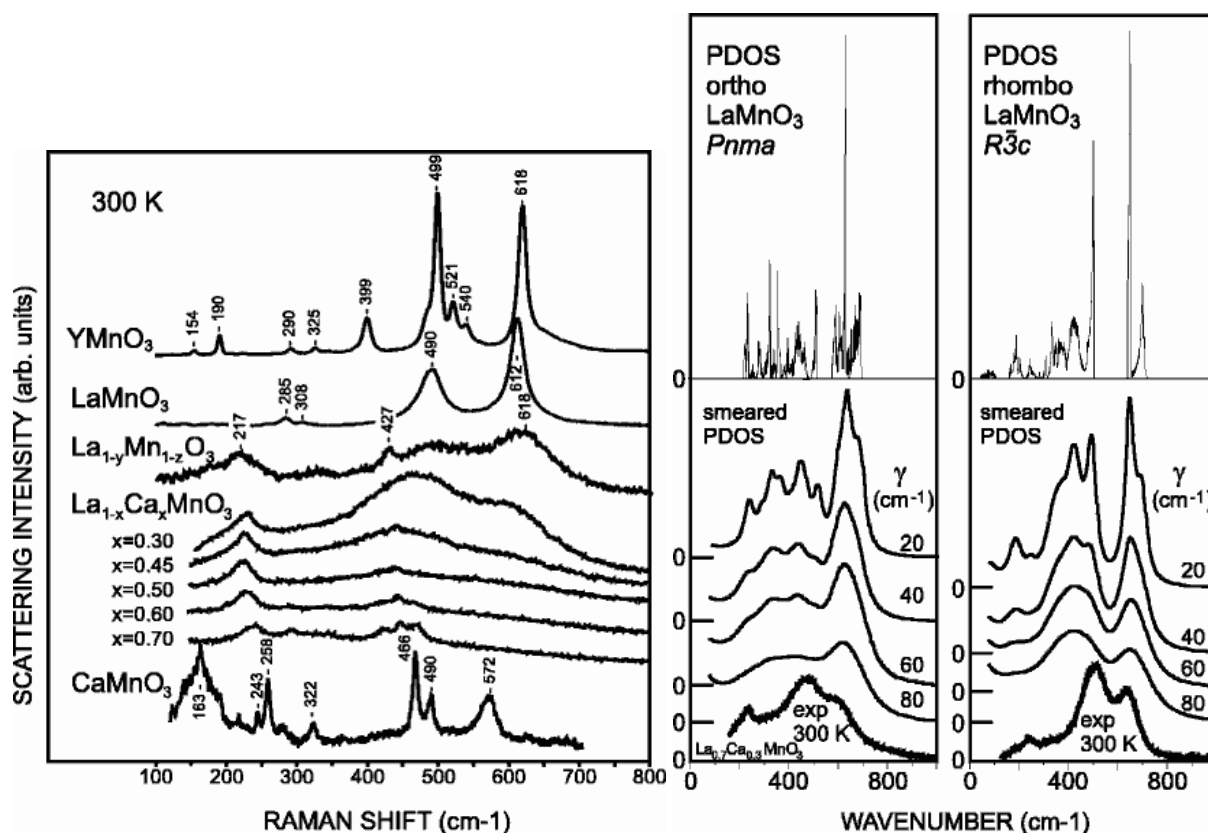
Зависимости на Рамановите спектри на $R_{1-x}A_x^{2+}MnO_3$ (R – лантанид, A – Ca, Sr, Ba, $0 \leq x \leq 1$) от температурата и легирането са публикувани в няколко работи [87, 93, C25, C27]. Като правило, спектрите съдържат две или три широки ивици с позиции, близки до тези на силните Раманови линии на $RMnO_3$ с $Pnma$ структура. Ширината на тези ивици обаче, почти не се променя в широк температурен диапазон и е прекалено голяма за да се обясни с температурно уширение. Заради близостта по честоти до Раманово-активните линии с най-силна интензивност в $RMnO_3$ с $Pnma$ структура, тези ивици са отнесени като техни съответстващи. Алтернативно за техен произход са предложени двуфононно разсейване или активиране на Раманово-забранени модове [203, 206].

На фиг. 73 са сравнени Рамановите спектри на орторомбичните $LaMnO_3$, $YMnO_3$ и $CaMnO_3$, ромбоедричния катионно-дефицитен $La_{1-x}Mn_{1-z}O_3$ и легирани $La_{1-x}Ca_xMnO_3$. Вижда се, че линиите в спектрите на $LaMnO_3$, $YMnO_3$ и $CaMnO_3$ са значително по-тесни от тези в другите материали. В $CaMnO_3$ има само Mn^{4+} йони и там няма JT дисторсии. $LaMnO_3$ и $YMnO_3$ съдържат само Mn^{3+} йони с JT дисторсии на тяхното кислородно обкръжение, но там тези дисторсии са подредени (съвместими с орторомбичната $Pnma$ структура). Трите най-силни линии в Рамановия спектър на $LaMnO_3$ са на 612 cm^{-1} (B_{2g}), 490 cm^{-1} (A_g) и 285 cm^{-1} (A_g) и съответстват съответно на валентни, деформационни и ротационни модове [C19]. Както се вижда от фиг. 73, частичното заместване на La с Ca

драстично променя Рамановите спектри. За $x < 0.5$ спектрите съдържат две много широки ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) ивици около $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ и една по-тясна ($\sim 15 - 20 \text{ cm}^{-1}$) около $200 - 250 \text{ cm}^{-1}$.

Общото между тези вещества е безпорядъкът в тяхната кислородна подрешетка заради съществуването едновременно на Mn^{3+} и Mn^{4+} на еквивалентни кристалографски позиции, както и на JT дисторсии, несъвместими със симетрията на ромбоедричната структура. Тъй като трансформацията на линиите от тесни (съответстващи на модове от т. Г) в широки ивици корелира с появата на безпорядък в кислородната подрешетка, то логично е да се предположи, че те са дължат на разсейване, активирано от този безпорядък. Подобен безпорядък се наблюдава и в стехиометричния орторомбичен LaMnO_3 при високи температури.

Прието е, че формата на ивиците в Рамановите спектри, дължащи се на структурен безпорядък, качествено отразява фононната плътност на състоянията (PDOS), изчислена от фононните дисперсионни криви за подреден кристал.



Фиг. 73. Сравнение на Раманови спектри на YMnO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1-y}\text{Mn}_{1-z}\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.3, 0.45, 0.5, 0.6, 0.7$) и CaMnO_3 при стайна температура.

Фиг. 74. Сравнение на частичната PDOS (горе) и уширената частична PDOS за $\gamma = 20, 40, 60$ и 80 cm^{-1} (долу) на орторомбичната (ляво) и ромбоедричната (дясно) LaMnO_3 с Рамановите спектри на орторомбичен $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и ромбоедричен LaMnO_3

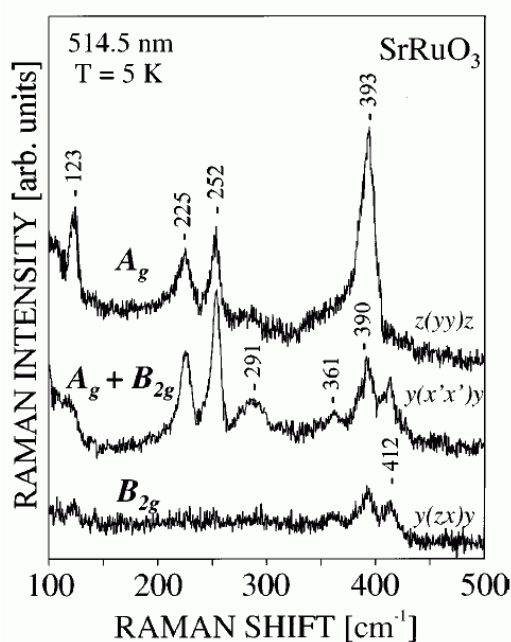
Сравнение на частичната (отчитаща само трептения с участие на кислородни атоми) PDOS за орторомбичен и ромбоедричен LaMnO_3 (получени от Валентин Попов) с Рамановите спектри на орторомбичен $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и ромбоедричен LaMnO_3 е дадена на фиг. 74. Вижда се, че експериментално наблюдаваните ивици са значително по-широки от изчислените ширини на фононните клонове. Затова вместо PDOS $\rho(\omega)$ може да се използва т.нар. уширена (“smeared”) PDOS $\rho_s(\omega)$. Въвеждането на уширена PDOS физически е естествено поради крайното време на живот на фононите. Така

пресметнатите уширени PDOS с избрани $\gamma = 20, 40, 60$ и 80 cm^{-1} също са дадени на фиг. 74. Вижда се, че за $\gamma = 40 \text{ cm}^{-1}$ има най-добро съответствие между формата на изчислените уширени PDOS и експерименталните спектри.

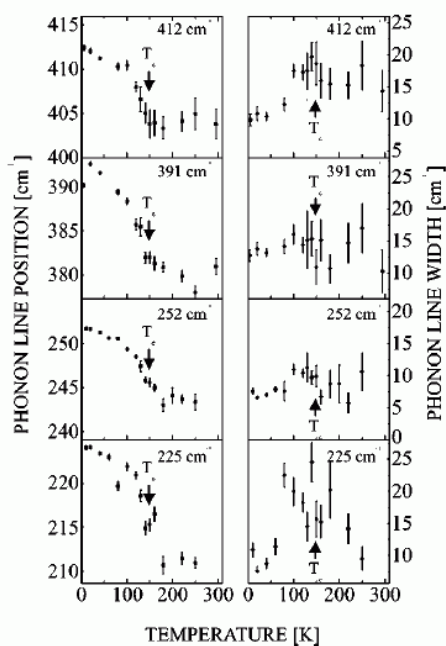
Глава 5: Раманова спектроскопия на рутениеви оксиди

Рутениевите оксиди са по-слабо изследвани в сравнение с медните и мангановите оксиди. Въпреки това интересът към тях нараства по няколко причини. В Sr_2RuO_4 бе открита свръхпроводимост [96]. Докато изоструктурния и изовалентен CaMnO_3 е диелектрик, то CaRuO_3 и SrRuO_3 са проводници с неизяснен докрай механизъм на електронния транспорт [97]. Твърдите разтвори $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$ могат да се използват като бариери в Джозефсонови контакти или като електроди в епитаксиални хетероструктури. Докато под температури $\sim 150 \text{ K}$ SrRuO_3 е феромагнетик, то данните за магнитните свойства на CaRuO_3 при ниски температури са противоречиви. Докато в [98] се твърди, че до 30 mK CaRuO_3 остава парамагнитен метал, то според [99] основното състояние е феро- (или фери-)магнитно, а съгласно [100] – антиферомагнитно. И в двете вещества няма нискотемпературен структурен преход. Данни за Рамановите спектри на CaRuO_3 не бяха известни, а за SrRuO_3 – една работа с публикувани неполяризиращи Раманови спектри [101].

Бяха изследвани тънки филми SrRuO_3 (с дебелина $\approx 3000 \text{ \AA}$), епитаксиално израснали върху (100)- и (110)- ориентирани SrTiO_3 подложки чрез импулсно лазерно отлагане. Поради силното поглъщане на светлината във проводящия SrRuO_3 , дебелината на филмите е достатъчна за да няма принос от силния спектър на подложката SrTiO_3 (виж Фиг. 63) в Рамановите спектри на филмите.



Фиг. 75. Поляризиращи Раманови спектри, получени при $T = 5 \text{ K}$ от различно ориентирани тънки филми SrRuO_3 , епитаксиално израснали върху SrTiO_3 в различни конфигурации на разсейване.



Фиг. 76. Температурна зависимост на честотата и ширината на четири от наблюдаваните Раманови линии в спектъра на SrRuO_3 .

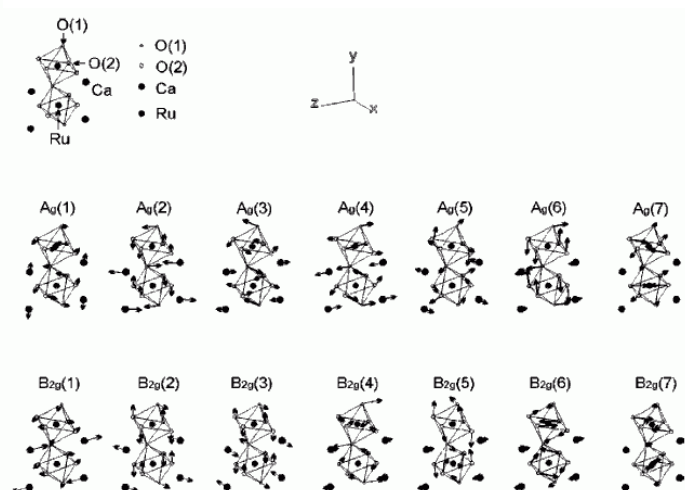
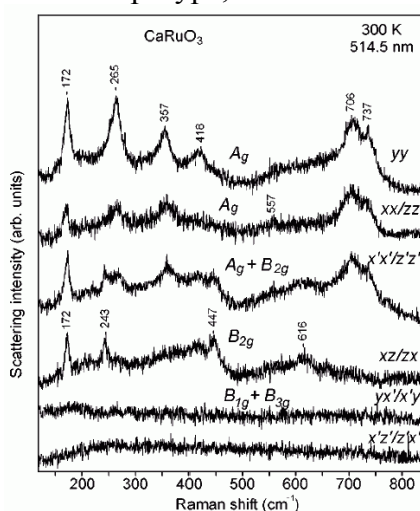
Поляризиращи Раманови спектри, получени от двата вида различно ориентирани филми при температура $T = 5 \text{ K}$ са представени на Фиг. 75. В спектъра с поляризация

$z(y\bar{y})\bar{z}$, където могат да се наблюдават само модове със симетрия A_g , се регистрират линии на 123, 225, 252 и 393 cm^{-1} . В спектъра $z(y\bar{y})\bar{z}$ (непоказан на фигурата), където също са разрешени само модове със A_g симетрия, линията на 123 cm^{-1} е с нищожна интензивност. Наблюдава се нова линия на 291 cm^{-1} .

В SrRuO_3 се наблюдава фазов преход от парамагнитно към феромагнитно състояние при $T_c \approx 148$ К. За да изследваме този ефект бяха измерени Рамановите спектри на (010)- ориентирания филм при температури в интервала 5 – 300 К. Резултатите са резюмирани на Фиг. 76. Първо трябва да се отбележи, че при магнитният фазов преход в SrRuO_3 не се извършва структурен фазов преход. В SrRuO_3 нови линии не се наблюдават, но за сметка на това настъпват промени на параметрите с промяна на температурата, корелиращи с температурата на магнитния преход. Въпреки, че Ru атоми не участват в Раманово-активни модове, такива промени могат да се очакват, тъй като магнитните взаимодействия между Ru атоми са последствие от кислородните “върхови” атоми, чиито трептения $A_g(4)$ и $B_{2g}(5)$ (виж Фиг. 95 в дисертацията) модулират ъгъла Ru-O-Ru. Съгласно LDC тези трептения имат честоти 350 и 391 cm^{-1} , а експериментално са измерени съответно на 391 и 393 cm^{-1} .

Както се вижда обаче от Фиг. 76, освен тези линии, линиите на 252 и 225 cm^{-1} (включващи главно трептения на Sr атоми) също търпят значително “втвърдяване” на честотата под температурата на прехода. Това може да означава или по-сложен механизъм на магнитните взаимодействия, или силно смесване (участие на повече атоми) в последните два мода. В [C23] е дадено и качествено обяснение (В. Иванов) на наблюдавания максимум на ширината на линиите при температурата на Кюри.

Изследвани са и монокристали от CaRuO_3 . Тяхната стехиометрия е потвърдена чрез SEM-EDX. Установено е, че повечето от монокристалите съдържат 6 ориентационни варианти, подобни на наблюдаваните в орторомбичните манганити [234]. Някои от монокристалите обаче съдържат само два вида двойници с разменени a и c оси, което ги прави удобни за Раманова спектроскопия. Такъв кристал е закрепен на игла и чрез нейното въртене е възможно да се получат спектри с поляризация на падащата светлина по направления [100], [001], [010], [101] и [10-1], отбелязани по-нататък като x, z, y, x' и z' . Поляризиран Раманови спектри от CaRuO_3 , получени при стайна температура, са показани на Фиг. 77.

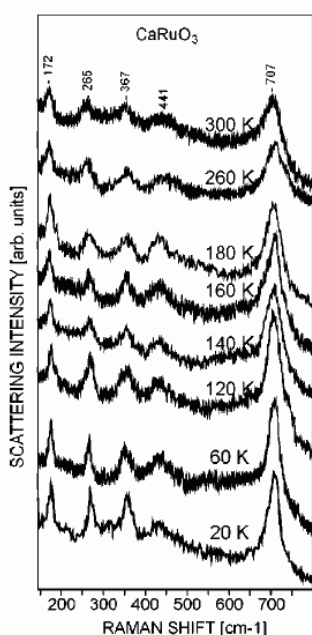


Фиг. 77. Раманови спектри на CaRuO_3 , получени при стайна температура в различни конфигурации на разсейване.

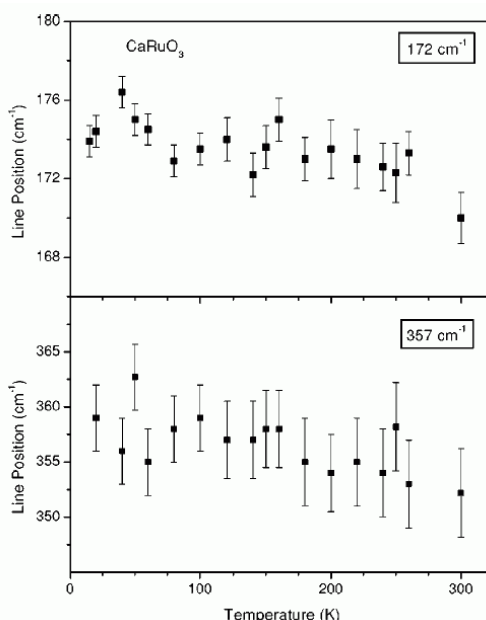
Фиг. 78. Формите на атомните трептения за A_g и B_{2g} модовете в CaRuO_3 съгласно направените пресмятания на динамиката на решетката (LDC). Честотите на модовете са дадени в Табл. 42 в дисертацията.

Линиите на 172, 265, 357, 418, 557, 706 и 737 cm^{-1} имат A_g симетрия, а тези на 172, 243, 447 и 616 cm^{-1} имат B_{2g} симетрия (наблюдават се само в $x'x'/z'z'$ и xz/zx спектри. В спектрите с поляризация yx'/yz' и $x'y/z'y$ не се наблюдават линии, което означава, че линиите със симетрия B_{1g} и B_{3g} са с нищожна интензивност. Резултатите от пресмятанята на динамиката на решетката са представени на Фиг. 78 и Табл. 42 в дисертацията.

На фиг. 79 са преставени неполяризирани Раманови спектри на CaRuO_3 , снети при различни температури. Температурните зависимости на честотата за две от най-интензивните линии (172 и 357 cm^{-1}) са дадени на Фиг. 80. За разлика от SrRuO_3 , където температурната зависимост на честотата на всички наблюдавани линии има особеност при температурата на Кюри, то в случая на CaRuO_3 не може да се твърди, че се наблюдава такава особеност при някаква температура. Последният факт е в подкрепа на хипотезата, че в CaRuO_3 не настъпва далечно магнитно подреждане в изследвания температурен диапазон.



Фиг. 79. Неполяризирани Раманови спектри на CaRuO_3 , получени при различни температури между 20 и 300 K.



Фиг. 80. Температурна зависимост на честотата на двете най-интензивни линии в CaRuO_3 .

Заклучение и научни приноси

В дисертацията са описани резултати от изследвания на различни типове оксиди с перовскитоподобна структура, в които водещият експериментален метод е Рамановата спектроскопия. Значителна част от изследваните материали са синтезирани от автора. Предварително образците са характеризирани с различни методи като прахова дифрактометрия, сканираща електронна микроскопия и инфрачервена спектроскопия. Почти всички Раманови спектри са получени от автора. За интерпретацията на наблюдаваните линии и особености на спектрите в някои от случаите са използвани и резултати от пресмятанята на динамиката на решетката. По-значимите резултати могат да се резюмират както следва (хронологично):

- Получени са нови резултати в следните групи слоисти купрати: Pb-1201 и Pb-1212 – описание на Раманово-активните фонони в тях и техните зависимости от кислородна стехиометрия и химичен състав, както и Раманови спектри на техните примесни фази; $\text{R}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y}$, лантанид) – двуфазно

поведение в случая на лантаниди с малък йонен радиус, обясняващо наличието на свръхпроводимост в тях; слоисти купрати, съдържащи слой тип- CaF_2 – обяснение на произхода на нискочестотния кислороден B_{1g} мод; купрати, съдържащи Cu-O и Ti-O равнини – получени са техните Раманови спектри като произходът на линиите в тях е определен чрез сравнение на отделни части на елементарната им клетка с тази на чисти слоисти медни и титанови оксиди.

- Купрати с изолирани CuO_4 групи – произходът на линиите в Рамановите спектри е обяснен, използвайки модела на молекулния кристал – наблюдавани са линии с различна симетрия и еднаква честота (“Давидови двойници”).
- Перовскити с квазиедномерна проводимост: $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ и $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-x}$ – получени са техните Раманови спектри, изследвани са ефектите на кислородно съдържание.
- Купрати, съдържащи Cu-O вериги (тип SrCuO_2) – определени са честотите и симетрията, както и произходът на наблюдаваните линии в спектрите. Обяснен е и произходът на забраненото Раманово разсейване при поляризация на падащата и разсеяната светлина, успоредна на Cu-O вериги – наблюдаваните линии се дължат на 3 LO фонони (атомни трептения, създаващи електричен диполен момент по направление на Cu-O вериги) и техните комбинации.
- Анализирани са Рамановия спектър на сложния купрат $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, съдържащ Cu_2O_3 равнини и CuO_2 вериги. За първи път е наблюдавано двумагнно разсейване от Cu-O равнини, различни от тези в “класическите” (квази)тетрагонални купрати.
- Получени са Рамановите спектри на слоистия хексагонал YMnO_3 . Линиите са анализирани чрез сравнение на реалната кристална структура с повисокосиметричната високотемпературна фаза.
- За първи път са получени и анализирани поляризиращи Раманови спектри на орторомбичните YMnO_3 и LaMnO_3 (тип- GdFeO_3) – посочени са основните експериментални проблеми: двойникуване и лазерно прегряване. Представена е очакваната форма на всички Раманово-активни модове.
- Чрез сравнение на Рамановите спектри на изоструктурните ромбоедрични LaAlO_3 и LaMnO_3 за пръв път е показано, че най-силните ивици в Рамановите спектри на тези манганити се дължат на забранени модове, активирани от некохерентни Ян-Телерови дисторсии на MnO_6 октаедри.
- Изследвани са промените в Рамановите спектри на легиран $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ при температури около прехода метал-изолатор. Показано е, че Ян-Телеровите дисторсии изчезват в нискотемпературната проводяща фаза.
- Изследвани са ефектите на зарядово и орбитално подреждане (COO) върху Рамановите спектри на $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$. Обяснен е произходът на новите линии, появяващи се в нискотемпературната COO-фаза, използвайки опростена кристална структура, отчитаща само COO и пренебрегваща ротационните дисторсии.
- Получени са поляризиращи Раманови спектри на CaMnO_3 . Решен е проблемът с двойникуването като са получени правила на отбор за Рамановите линии в случай на двойникуване. Въведено е опростено кристалографско описание на структурата тип- GdFeO_3 чрез въвеждане на четири основни дисторсии – две ротационни, една Ян-Телерова, и една тип А-отместване. При това описание е показано, че интензивността на почти всички линии в Рамановите спектри зависи само от една дисторсия. Последното прави възможно да се следят фини промени в кристалната структура чрез промените в Рамановите спектри.

- Изследвани са рутенати като е намерена корелация между някои от параметрите на линиите в Рамановите спектри и наблюдаването (или не) на далечно магнитно подляждане при ниски температури.
- Показано е, че в най-общия случай на произволно легирани манганити ($\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$) наблюдаваните ивици в Рамановите спектри корелират с частичната еднофононна плътност на състоянията (само с кислородно участие).

Списък на публикациите, включени в дисертацията

Статии в списания

- C1. "Raman Spectroscopy of $(\text{Pb}_{(1+x)/2} \text{Cu}_{(1-x)/2})\text{Sr}_2 (\text{Y}_{1-x} \text{Ca}_x)\text{Cu}_2 \text{O}_{7+y}$ ($x = 0; 0.35$)"
M. V. Abrashev, M. N. Iliev and L. N. Bozukov
Physica C **200** (1992) 189 - 194.
- C2. "Raman-active phonons in $\text{R}_2 \text{BaCuO}_5$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Nd}$)"
M. V. Abrashev, G. A. Zlateva and E. Dinolova
Phys. Rev. B **47** (1993) 8320 - 8323.
- C3. "Micro-Raman, SEM and X-ray characterization of $(\text{Pb}_{0.5} \text{Cu}_{0.5})\text{LaSrCa}_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_x$ ($n = 1, 2$) ceramics"
M. V. Abrashev, V. N. Hadjimitov, E. Dinolova, and L. N. Bozukov
Physica C **215** (1993) 421 - 428.
- C4. "Preparation of a Calcium-substituted Copper-rich Yttrium Barium Copper Oxide Superconductor from a spray-dried nitrate precursor"
G. Gyurov, I. Khristova, P. Peshev and M. V. Abrashev
Mat. Res. Bull. **28** (1993) 1067 - 1074
- C5. "Morphological and compositional changes of the target surface during RF magnetron sputtering of the Y-Ba-Cu-O system"
R. Chakalov and M. V. Abrashev
Physica C **223** (1994) 173 - 178.
- C6. "Optical Phonons in $\text{Nd}_2 \text{BaMO}_5$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$)"
M. V. Abrashev, G. A. Zlateva, M. N. Iliev, and M. Gyulmezov
Phys. Rev. B **49** (1994) 11783 - 11788.
- C7. "Raman-active Phonons in $\text{R}_2 \text{BaMO}_5$ (R - rare earth, $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$)"
M. V. Abrashev, G. A. Zlateva, and M. N. Iliev
Proc. Suppl. of Balkan Physics Letters **2** (1994) 538 - 542.
- C8. "Raman Study of $\text{R}_{0.5} \text{Pr}_{0.5} \text{Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Rare Earth}$)"
G. G. Bogachev, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, N. Poulakis, E. Liarokapis, C. Mitros, A. Koufoudakis, and V. Psyharis
Phys. Rev. B **49** (1994) 12151 - 12158.
- C9. "Mossbauer, Crystal Structure, Magnetic and Raman Study of $(\text{Y}, \text{Ce})_2 \text{Sr}_2 \text{CuFeO}_8$ Isomorphic with T^* Structure Superconductors"
M. Pissas, C. Mitros, D. Niarchos, A. Kostikas, A. Simopoulos, M. Abrashev, V. Hadjimitov, and M. N. Iliev
Phys. Rev. B **50** (1994) 10157.
- C10. "Raman Study of the 1222 Compound $(\text{Bi}, \text{Cu})\text{Sr}_2 (\text{R}, \text{Ce})_2 \text{Cu}_2 \text{O}_{9-x}$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{Ho}$)"
M. V. Abrashev, V. N. Hadjimitov, L. N. Bozukov, and M. N. Iliev
Solid State Commun. **93** (1995) 563.
- C11. "Raman-active phonons in $\text{La}_4 \text{BaCu}_5 \text{O}_{13}$: polarized Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations"
M. V. Abrashev and V. N. Popov
J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 4967.
- C12. "Preparation of a $\text{YBa}_2 \text{Cu}_4 \text{O}_8$ high-temperature superconductor from a spray dried nitrate precursor"
G. Gyurov, I. Khristova, and M. V. Abrashev

- J. Mater. Sci. Lett. **15** (1996) 1559 - 1561.
- C13. *"Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations of mixed copper-titanium oxides"*
M. V. Abrashev, C. Thomsen, V. N. Popov, and L. N. Bozukov
Physica C **274** (1997) 141 - 148.
- C14. *"Optical properties of Nd^{3+} in $Nd_2 BaZnO_5$ "*
B. Dareys, P. Thurian, M. Dietrich, M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, C. Thomsen, A. de Andres, and S. Taboada
Phys. Rev. B **55** (1997) 6871 - 6879.
- C15. *"Optical phonons in the orthorhombic double-chain $Sr_{1-x} Ca_x CuO_2$ ($x = 0, 0.5$)"*
M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, C. Thomsen, and V. N. Popov
Phys. Rev. B **55** (1997) 9136 - 9141.
- C16. *"Frohlich-interaction induced multi-phonon Raman scattering in $SrCuO_2$ and $Sr_{0.5} Ca_{0.5} CuO_2$ "*
M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, C. Thomsen and V. N. Popov
Phys. Rev. B **55** (1997) R8638 - R8641.
- C17. *"Raman and infrared-active phonons in hexagonal $YMnO_3$: Experiment and lattice dynamical calculations"*
M. N. Iliev, H. G. Lee, V. N. Popov, M. V. Abrashev, A. Hamed, R. L. Meng, and C. W. Chu
Phys. Rev. B **56** (1997) 2488 - 2494.
- C18. *"Doping Effects in the $Sr_{14} Cu_{24} O_{41}$ - type structure: A Raman scattering study"*
M. V. Abrashev, C. Thomsen and V. N. Popov
Physica C **280** (1997) 297 - 303.
- C19. *"Raman Spectroscopy of Orthorhombic Perovskite-Like $YMnO_3$ and $LaMnO_3$ "*
M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H. G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu
Phys. Rev. B **57** (1998) 2872 - 2877.
- C20. *"Raman-active phonons in the quasi-one dimensional conductor $La_{8-x} Sr_x Cu_8 O_{20-y}$ ($x = 1.6, 2.0$): polarized Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations"*
M. V. Abrashev, C. Thomsen, and V. N. Popov
J. Phys.: Condens. Matter **10** (1998) 1643 - 1654.
- C21. *"Raman-active phonons in orthorhombic $YMnO_3$ and $LaMnO_3$ "*
M. N. Iliev, M. V. Abrashev, H. G. Lee, V. N. Popov, Y. Y. Sun, C. Thomsen, R. L. Meng, and C. W. Chu
J. Phys. Chem. Solids **59** no. 10 - 12 (1998) 1982 - 1984.
- C22. *"Raman spectroscopy of $YSr_2 Cu_3 O_{7+y}$ "*
H. G. Lee, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, M. N. Iliev, S. H. Xu, and C. W. Chu
J. Phys. Chem. Solids **59** no. 10 - 12 (1998) 1994 - 1996.
- C23. *"Raman spectroscopy of $SrRuO_3$ near the paramagnetic-to-ferromagnetic phase transition"*
M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, H.-G. Lee, C. L. Chen, M. L. Dezaneti, C. W. Chu, V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, and V. N. Popov
Phys. Rev. B **59** (1999) 364 - 368.
- C24. *"Comparative study of optical phonons in the rhombohedrally distorted perovskites $LaAlO_3$ and $LaMnO_3$ "*
M. V. Abrashev, A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, R. L. Meng, V. N. Popov, V. G. Ivanov, R. A. Chakalov, and C. Thomsen
Phys. Rev. B **59** (1999) 4146 - 4153.
- C25. *"Raman Study of the Variations of the Jahn-Teller Distortions through the Metal-Insulator Transition in Magnetoresistive $La_{0.7} Ca_{0.3} MnO_3$ Thin Films"*
M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, M. N. Iliev, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, and C. Thomsen
phys. stat. sol. (b) **215** (1999) 631 - 636.
- C26. *"Raman Scattering Study of Heavily Oxygenated $YSr_2 Cu_3 O_{7+y}$ and $AuBa_2 YCu_2 O_{7+y}$ Superconductors"*
A. P. Litvinchuk, M. N. Iliev, H. G. Lee, M. V. Abrashev, L. M. Dezaneti, B. R. Hickey, Y. Y. Xue, and C. W. Chu
Physica C **341-348** (2000) 2205 - 2208.
- C27. *"Raman Monitoring of Dynamical Jahn-Teller Distortions in Rhombohedral Antiferromagnetic $LaMnO_3$ and Ferromagnetic Magnetoresistive $La_{0.93} Mn_{0.98} O_3$ "*

- M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, H. G. Lee, W. H. McCarroll, M. Greenblatt, R. L. Meng, and C. W. Chu
Physica C **341-348** (2000) 2257 - 2258.
- C28. "Investigations of the crystal distortions in perovskites using Raman spectroscopy"
 M. V. Abrashev, V. G. Ivanov and M. N. Iliev
Balkan Physics Letters **9** (2001) 188 – 192.
- C29. "Raman spectroscopy of the charge- and orbital-ordered state in $La_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$ "
 M. V. Abrashev, J. Bäckstrom, L. Börjesson, M. Pissas, N. Kolev, and M. N. Iliev
Phys. Rev. B **64** (2001) 144429.
- C30. "Raman phonons and Jahn-Teller bands in perovskite-like manganites"
 Milko N. Iliev and Miroslav V. Abrashev
J. Raman Spectrosc. **32** (2001) 805 - 811.
- C31. "Raman spectroscopy of $CaMnO_3$: Mode assignment and relationship between Raman line intensities and structural distortions"
 M. V. Abrashev, J. Backstrom, L. Borjesson, V. N. Popov, R. A. Chakalov, N. Kolev, R. –L. Meng, and M. N. Iliev
Phys. Rev. B **65**, 184301 (2002).
- C32. "Raman spectroscopy of $CaRuO_3$ "
 N. Kolev, C. L. Chen, M. Gospodinov, R. P. Bontchev, V. N. Popov, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. G. Hadjiev, and M. N. Iliev
Phys. Rev. B **66**, 014101 (2002).
- C33. "Role of Jahn-Teller disorder in Raman scattering of mixed-valence manganites"
 M. N. Iliev, M. V. Abrashev, V. N. Popov, and V. G. Hadjiev
Phys. Rev. B **67**, 212301 (2003).

Доклади на конференции, публикувани в пълен текст

- K1. "Conductivity-Independent Fano-Effect of the $Ba(A_2)$ Phonon in $R_{0.5}Pr_{0.5}Ba_2Cu_3O_7$ "
 M. N. Iliev, G. Bogachev, M. Abrashev, V. Ivanov, E. Liarokapis, and N. Poulakis
 "Anharmonic Properties of High- T_c Cuprates", Proceedings of the International Workshop on Anharmonic Properties of High T_c Cuprates, Bled, Slovenia, 1-6 September, 1994, World Scientific, Singapore (1995), p. 271 - 274.
- K2. "Raman spectroscopy of $SrRuO_3$ "
 M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, H.-G. Lee, C. L. Chen, M. L. Dezaneti, C. W. Chu, V. G. Ivanov, M. V. Abrashev, and V. N. Popov
 Proc. of the XIVth International Conference on Raman Spectroscopy, ed. by A. M. Heyens (John Wiley & Sons, Chichester - New York, 1998), p. 566.

Литература

- [1] J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **46**, 83 (1974).
 [2] John B. Goodenough, *Phys. Rev.* **100**, 564 (1955).
 [3] Masatoshi Imada, Atsushi Fujimori, and Yoshinori Tokura, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 1039 (1998).
 [4] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64** (2), pp. 189-193 (1986).
 [5] P. Schiffer, A. P. Ramirez, W. Bao, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3336 (1995).
 [6] S. A. Carter, B. Batlogg, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., and T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1378 (1996).
 [7] C. H. Chen and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4042 (1996).
 [8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
 [9] A. M. Glazer, *Acta Crystallogr. B* **28**, 3384 (1972).
 [10] А. Ансельм, "Введение в теорию полупроводников", "Наука", Москва (1978).
 [11] Г. Н. Жижин, Б. Н. Маврин, В. Ф. Шабанов, "Оптические колебательные спектры кристаллов", "Наука", Москва (1984).
 [12] D. I. Rousseau, R. P. Bauman, S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
 [13] P. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors", "Springer-Verlag" Berlin (1999).
 [14] P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1891 (1987).
 [15] P. Karen, O. Braaten and A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **46**, 805 (1992).

- [16] R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, B. Batlogg, and L. W. Rupp, *Physica C* **159**, 372 (1989).
- [17] A. Gormezano and M. T. Weller, *J. Mater. Chem.* **3**, 771 (1993).
- [18] M. R. Palacin, A. Fuertes, N. Casan-Pastor, and P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **6**, 54 (1994).
- [19] M. R. Palacin, A. Fuertes, N. Casan-Pastor, and P. Gomez-Romero, *J. Solid State Chem.* **119**, 224 (1995).
- [20] M. T. Anderson, K. P. Poepplmeier, J.-P. Zhang, H.-J. Fan, and L. D. Marks, *Chem. Mater.* **4**, 1305 (1992).
- [21] A. Fukuoka, S. Adachi, T. Sugano, X.-J. Wu, and H. Yamauchi, *Physica C* **231**, 372 (1994).
- [22] C. Michel, L. Er-Racho and B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* **20**, 667 (1985).
- [23] C. Michel, L. Er-Racho, M. Hervieu, J. Pannetier, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **68**, 143 (1987).
- [24] P.K. Davies and C. M. Katzan, *J. Solid State Chem.* **88**, 368 (1990).
- [25] N. Murayama, S. Sakaguchi, F. Wakai, E. Sudo, A. Tsuzuki, and A. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L55 (1988).
- [26] D. M. De Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, G. P. J. Geelen, and C. Langereis, *J. Solid State Chem.* **80**, 276 (1989).
- [27] T. Tamegai and Y. Iye, *Physica C* **159**, 181 (1989).
- [28] Chr. L. Teske and Hk. Muller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **379**, 234 (1970).
- [29] Y. Matsushita, Y. Oyama, M. Hasegawa, and H. Takei, *J. Solid State Chem.* **114**, 289 (1994).
- [30] E. M. McCarron, M. A. Subramanian, J. C. Calabrese, and R. L. Harlow, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1355 (1988).
- [31] T. Siegrist, L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, and J. V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.* **23**, 1429 (1988).
- [32] R. S. Roth, C. J. Rawn, J. D. Whitley, C. K. Chiang, and W. K. Wong-Ng, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 395 (1989).
- [33] D. M. De Leeuw, C. A. H. A. Mutsaers, G. P. J. Geelen, H. C. A. Smoorenburg, and C. Langereis, *Physica C* **152**, 508 (1988).
- [34] M. Kato, T. Adachi, Y. Koike, *Physica C* **265**, 107 (1996).
- [35] C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **43**, 73 (1982).
- [36] C. Michel and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **49**, 150 (1983).
- [37] C. Michel, L. Er-Racho, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **39**, 161 (1981).
- [38] D. Dube, B. Champagne, and Y. Le Page, *Mater. Lett.* **8**, 283 (1989).
- [39] F. Mizuno, H. Masuda, and I. Hirabayashi, in *Studies of High Temperature Superconductors*, edited by Anant Narlikar (Nova Science, New York, 1992).
- [40] C. Michel, L. Er-Racho, and B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **42**, 176 (1982).
- [41] C. de Rango, G. Tsoucaris, and C. Zelwer, *Acta Crystallogr.* **20**, 590 (1966).
- [42] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, *Phys. Rev. B* **55**, 14 987 (1997).
- [43] P. G. Radaelli, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, and B. Batlogg, *Phys. Rev. B* **54**, 8992 (1996).
- [44] P. G. Radaelli, G. Iannone, M. Marezio, H. Y. Hwang, S-W. Cheong, J. D. Jorgensen, and D. N. Argyriou, *Phys. Rev. B* **56**, 8265 (1997).
- [45] M. A. Gilleo, *Acta Crystallogr.* **10**, 161 (1957).
- [46] *“Colossal Magnetoresistive Oxides”*, edited by Yoshinori Tokura, *Advances in Condensed Matter Physics*, Vol. 2 (Gordon and Breach, Amsterdam, 2000).
- [47] C. Thomsen, in *Light Scattering in Solids VI*, edited by M. Cardona and G. Gunterodt, *Topics in Applied Physics*, Vol. 68 (Springer Verlag, Berlin, 1991), p. 285.
- [48] H. J. Rosen, R. M. Macfarlane, E. M. Engler, V. Y. Lee, and R. D. Jacowitz, *Phys. Rev. B* **38**, 2460 (1988).
- [49] H. B. Radousky, *J. Mater. Res.* **7**, 1917 (1992).
- [50] J. L. Peng, P. Klavins, R. N. Shelton, H. B. Radousky, P. A. Hahn, and L. Bernardes, *Phys. Rev. B* **40**, 4517 (1989).
- [51] P. Vasek, P. Svoboda, E. Pollert, D. Zemanova, A. Kufudakis, Ch. Mitros, H. Gamari-Seale, and D. Niarchos, *Physica C* **196**, 94 (1992).
- [52] H. B. Radousky, K. F. McCarty, J. L. Peng, and R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* **39**, 12 383 (1989).
- [53] I.-S. Yang, G. Burns, F. H. Dacol, and C. C. Tsuei, *Phys. Rev. B* **42**, 4240 (1990).
- [54] M. Iliev, G. Zlateva, P. Nozar, and P. Stastny, *Physica C* **191**, 477 (1992).
- [55] K. F. McCarty, J. Z. Liu, Y. X. Jia, R. N. Shelton, and H. B. Radousky, *Phys. Rev. B* **46**, 11 958 (1992).
- [56] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Julek, S. Rusiecki, and B. Bucher, *Nature* **336**, 660 (1988).
- [57] R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck, B. Batlogg, L. W. Rupp, R. M. Fleming, A. C. W. P. James, and P. Marsh, *Nature* **338**, 328 (1989).
- [58] T. Miyatake, S. Gotoh, N. Koshizuka, and S. Tanaka, *Nature* **341**, 41 (1989).
- [59] E. Heyen, R. Liu, C. Thomsen, R. Kremer, M. Cardona, J. Karpinski, E. Kaldis, and R. Rusiecki, *Phys. Rev. B* **41**, 11058 (1990).
- [60] R. J. Cava, B. Batlogg, J. J. Krajewski, L. W. rupp, L. F. Shneemeyer, R. B. van Docer, P. Marsch, W. F. Peck Jr, P. K. Galagher, S. H. Glaum, L. H. Marshall, R. C. Farrow, J. V. Waszczak, R. Hull, and P. Trevor, *Nature* **336**, 211 (1988).
- [61] H. W. Zandbergen, W. T. Fu, J. M. van Ruitenbeck, L. H. de Jongh, G. van Tendeloo, and S. Amelinckx, *Physica C* **159**, 81 (1989).

- [62] E. T. Heyen, R. Liu, M. Cardona, S. Piol, R. J. Melville, D. McK. Paul, E. Morán and M. A. Alario-Franco, *Phys. Rev. B* **43**, 2857 - 2865 (1991).
- [63] A. P. Litvinchuk et al., *Phys. Rev. B* **43**, 13060 (1991).
- [64] M. T. Anderson, K. B. Greenwood, G. A. Taylor, and K. R. Poeppelmeier, *Prog. Solid St. Chem.* **22**, 197 (1993).
- [65] V. N. Popov, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1625 (1995).
- [66] G. Herzberg, in *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Vol. II, (Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1945), p.245.
- [67] R. Desfeux, J. F. Hamet, B. Mercey, C. Simon, M. Herveu, and B. Raveau, *Physica C* **221**, 205 (1994).
- [68] F. Herman, R. V. Kasowski and W. Y. Hsu, *Phys. Rev. B* **37**, 2309 (1988).
- [69] J. Chrzanowski and J. C. Irwin, *Solid State Communic.* **70**, 11 (1989).
- [70] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda, and Y. Bando, *PhysicaC* **185-189**, 523 (1991).
- [71] O. V. Misochko, S. Tajima, C. Urano, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. B* **53**, 14 733 (1996).
- [72] G. A. Zlateva, V. N. Popov, M. Gyulmezov, L. N. Bozukov, and M. N. Iliev, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 8543 (1992).
- [73] S. Sugai, *Phys. Rev. B* **39**, 4306 (1989).
- [74] E. T. Heyen, J. Kircher, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **45**, 3037 (1992).
- [75] M. Uehara, T. Nagata, J. Akimitsu, H. Takahashi, N. Mori, and K. Kinoshita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 2764 (1996).
- [76] M. Kato, H. Chizawa, Y. Koike, T. Nojii, and Y. Saito, *Physica C* **235-240**, 1327 (1994).
- [77] T. Osafune, N. Motoyama, H. Eisaki, and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1980 (1997).
- [78] K. Kumagai, S. Tsuji, M. Kato, Y. Koike, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1992 (1997).
- [79] G. Blumberg, P. Abbamonte, M. V. Klein, W. C. Lee, D. M. Ginsberg, L. L. Miller, and A. Zibold, *Phys. Rev. B* **53**, R11 930 (1996).
- [80] E. Dagotto and T. M. Rice, *Science* **271**, 618 (1996).
- [81] A. W. Sandvik, E. Dagotto, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B* **53**, R2934 (1996).
- [82] E. J. Baran, A. E. Lavat, R. Saez Puche, and A. Salinas Sanchez, *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 1087 (1992).
- [83] B. H. Loo, D. H. Burns, and A. L. Xidis, *Mod. Phys. Lett.* **B3**, 1401 (1989).
- [84] A. Waintal and J. Chenavas, *C. R. Seances Acad. Sci., Ser. B* **264**, 168 (1967).
- [85] I. G. Krogh Andersen, E. Krogh Andersen, P. Norby, and E. Skou, *J. Solid State Chem.* **113**, 320 (1994).
- [86] M. Udagawa, K. Kohn, N. Koshizuka, and T. Tsushima, *Solid State Commun.* **16**, 779 (1975).
- [87] V. B. Podobedov, A. Weber, D. B. Romero, J. P. Rice, and H. D. Drew, *Phys. Rev. B* **58**, 43 (1998).
- [88] J. F. Scott, *Phys. Rev. B* **183**, 823 (1969).
- [89] Zheng Wen-Chen, *J Phys.: Condens. Matter* **7**, 4499 (1995).
- [90] C. H. Booth, F. Bridges, G. H. Kwei, J. M. Lawrence, A. L. Cornelius, and J. J. Neumeier, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 853 (1998).
- [91] E. S. Vlahov, R. A. Chakalov, R. I. Chakalova, K. A. Nenkov, K. Dorr, A. Handstein, and K. -H. Muller, *J. Appl. Phys.* **83**, 2152 (1998).
- [92] S. J. L. Bilinge, R. G. Di Francesco, G. H. Kwei, J. J. Neumeier, and J. D. Thompson, *Phys. Rev. B* **77**, 715 (1996).
- [93] E. Granado, N. O. Moreno, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **58**, 11 435 (1998).
- [94] K. R. Poeppelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, and W. B. Yelon, *J. Solid State Chem.* **45**, 1625 (1982).
- [95] Ph. Daniel, M. Rousseau, A. Desert, A. Ratuszna, and F. Ganot, *Phys. Rev. B* **51**, 12 337 (1995).
- [96] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, *Nature (London)* **372**, 532 (1994).
- [97] L. Klein, J. S. Dodge, C. H. Ahn, G. J. Snyder, T. H. Geballe, M. B. Beasley, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2774 (1996).
- [98] T. C. Gibb, R. G. Greatrex, N. N. Greenwood, and P. Kaspi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **97**, 1253 (1973).
- [99] T. Kiyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Michor, and G. Hilscher, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 307 (1998).
- [100] J. M. Longo, P. M. Raccah, and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **39**, 1327 (1968).
- [101] D. Kirillov, Y. Suzuki, L. Antognazza, K. Char, I. Bozovic, and T. H. Geballe, *Phys. Rev. B* **51**, 12 825 (1995).