СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ“
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „ФИЗИКА НА КОНДЕНЗИРАНАТА МАТЕРИЯ И ФИЗИКА НА ПОЛУПРОВОДНИЦИТЕ“

Нено Димитров Тодоров

ФОНОНИ В ОКСИДИ СЪС СЛОЖНА КРИСТАЛНА СТРУКТУРА

ДИСЕРТАЦИЯ

за придобиване на образователната и
научна степен „доктор“

Професионално направление 4.1 „Физически науки“

Научен ръководител:
проф. дфн Мирослав Вергилов Абрашев

София 2013

Съдържание

Увод **1**

1 Синтез и характеризиране на $RBaCo_2O_{5+x}$ **15**
1.1 Кристална структура 15
1.2 Характеризиране на пробите 17

2 Динамика на решетката на α– и β– фази на $LiFe_5O_8$ **23**
2.1 Раманова спектроскопия на α–LFO 26
2.1.1 Резонансни ефекти 29
2.2 Раманова спектроскопия на β–LFO 31

3 Изследване на изоструктурни $YCrO_3$ и $YMnO_3$: ефекти от структурни дисторсии и двойникуване **35**

4 Честотна зависимост на квази-меки Раманово-активни модове в RBO_3 перовскити **49**

5 Раманова спектроскопия и пресмятане на динамиката на решетката на монокристали Sc_3CrO_6 **61**

Приноси **74**

Библиография **75**

Списък на публикациите **81**

Благодарности **82**

Увод

Семейството на перовскитите обхваща голям клас неорганични съединения с кристална структура на минерала перовскит – $CaTiO_3$. Многообразието от химични елементи, които формират перовскитни структури, способността им да създават катион– или анион–дефицитни структури, както и богато разнообразие от деформирани перовскитоподобни структури води до изключително широка гама от физични свойства и явления, което прави тези съединения изключително интересни.

Кристална структура на идеален перовскит

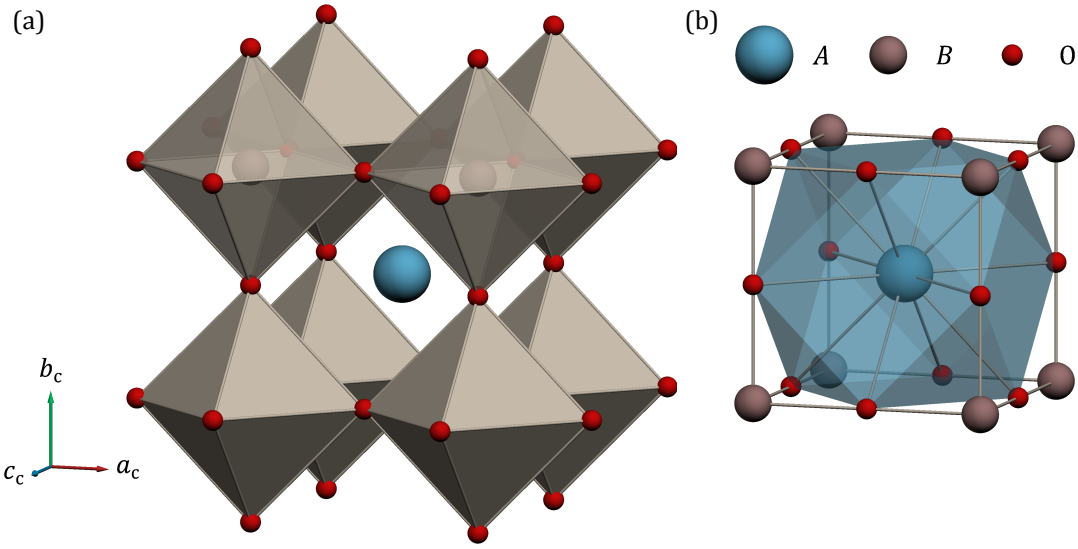
Кристалната структура на идеалния кубичен перовскит ABO_3 може да се представи, като върхнодопиращи се BO_6 октаедри [Фигура 1 (a)] и A катион в 12–кратно обкръжение, разположен в центъра на куба, формиран от осем такива октаедъра [Фигура 1 (b)]. Съединения с идеална кубична структура не се срещат много често, дори самият минерал перовскит е леко деформиран. Тези отклонения от идеалната кубична структура може да са в резултат на:

- ефекти, свързани с големината на йонния радиус на елементите;[1;2]
- различна дължина на B-O връзките в BO_6 октаедрите (ефект на Jahn-Teller);
- създаване на твърди разтвори от типа $(A_xA'_{1-x})BO_3$ или $A(B_xB'_{1-x})O_3$;
- подреждане на кислородни ваканции (напр. $A_nB_nO_{3n-x}$).

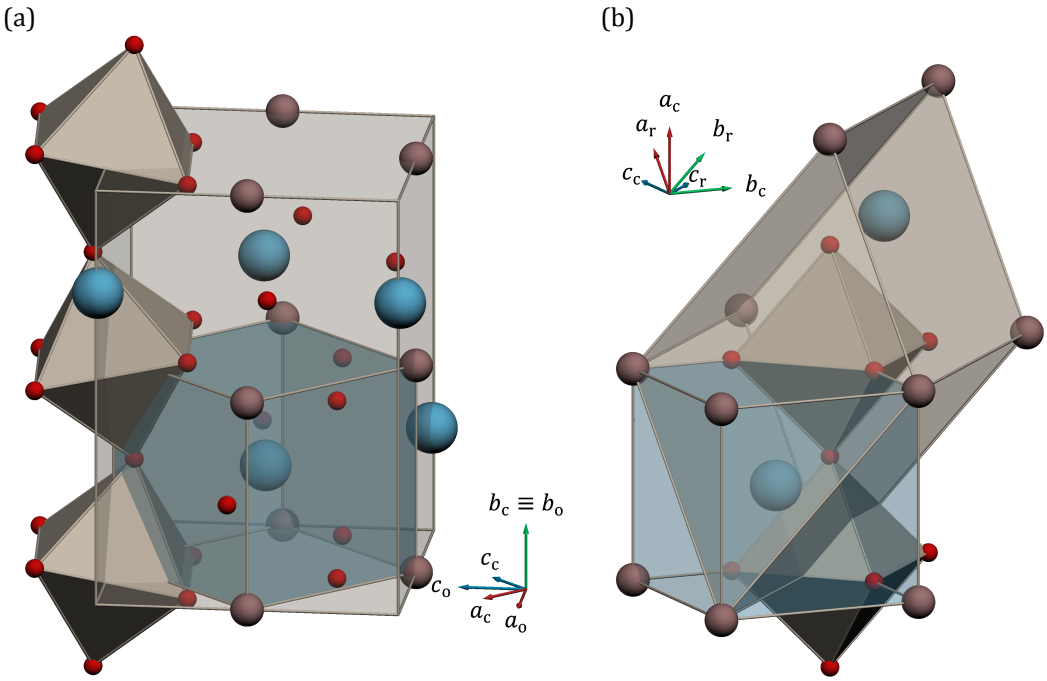
В повечето случаи, деформациите на дадено съединение са в следствие на комбинация на няколко различни ефекта. Разстоянието между атомите в йонните кристали, каквито са и перовскитите, е сума от йонните радиуси на съответните йони,[3] така параметърът на решетката на идеалния кубичен перовскит от една страна се дава с израза $\sqrt{2}(r_A + r_0)$, а от друга с $2(r_B + r_0)$, където r_A, r_B и r_0 са съответно йонните радиуси на йоните в A и B позиции и кислорода. Отношението:

$$t = \frac{r_A + r_0}{\sqrt{2}(r_B + r_0)},$$

въведено от Goldschmidt[4] се нарича толеранс-фактор и дава оценка за степента на деформация на съответния перовскит. Както се вижда за идеалната кубична структура $t = 1$, при $t > 1$, A катионът е прекалено голям или B катиона е прекалено малък и се образува хексагонална структура (например $BaNiO_3$). За стойности на t в интервала $(0.9, 1)$ все още се запазва кубичната структура



Фигура 1: Кристална структура на идеален перовскит ABO_3, с пространствена група на симетрия $Pm\bar{3}m$, в която атомните позиции са A – $1b$ $(1/2, 1/2, 1/2)$, B – $1a$ $(0, 0, 0)$ и O – $3d$ $(1/2, 0, 0)$, т.е. A и B катионите се намират съответно в 12– и 6–кратно кислородно обкръжение.



Фигура 2: Като следствие от завъртането на BO_6 октаедрите в идеалния перовскит, могат да се получат свръхструктури с понижена симетрия. (a) Елементарна клетка на структура тип–$GdFeO_3$ с пространствена група на симетрия $Pnma$. (b) Ромбоедрична елементарна клетка, в случая това е реалната структура на $LaAlO_3$ със симетрия $R\bar{3}c$. За сравнение е дадена и елементарната клетка на кубичен перовскит, както и взаимното разположение на осите в съответните базиси. Индексите c, o и r съответстват на кубичен, орторомбичен и ромбоедричен базис.

(например $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$), а при $0.71 < t < 0.9$, т.е. размера на A катиона намалява, BO_6 октаедрите се завъртат и се образуват деформирани перовскитоподобни структури, като най-често симетрията се понижава до орторомбична $Pnma$ [Фигура 2 (a)] или ромбоедрична $R\bar{3}c$ [Фигура 2 (b)].

Рамановата спектроскопия като експериментален метод

Ще се спрем накратко на същността, предимствата и недостатъците на Рамановата спектроскопия, като основен експериментален метод, използван в настоящата дисертация, при характеризиране на изследваните проби.

Нееластично разсейване на светлината

Нека разгледаме класическото описание на процеса на Рамановото разсейване, който по същество представлява нееластично разсейване на светлината от нееднородности в средата, с която тя взаимодейства. Дефекти, като дислокации в кристалите водят до статично разсейване, при което не се наблюдава промяна в честотата на разсеяната светлина. Флуктуации, зависещи от времето, например промяна на плътността на веществото в следствие на атомните трептения, обаче водят до динамично разсейване на светлината, при което честотата ѝ се променя. Нееластичното разсейване на светлината от акустични фонони е предсказано за пръв път през 1922 г. от Брилуен[5] (независими теоретични изследвания са правени и от Mandelstam,[6] но той публикува резултатите си четири години по-късно, през 1926 г.) Нееластично разсейване от молекулни трептения е наблюдавано за пръв път от Раман,[7;8] за което по-късно през 1930 г. той получава Нобелова награда по физика.

Когато плоска електромагнитна вълна с честота ω_i и вълнов вектор $\mathbf{k}_\mathrm{i}$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i}, \omega_\mathrm{i}) \cos(\mathbf{k}_\mathrm{i} \cdot \mathbf{r} - \omega_\mathrm{i} t)$$

се разпространява в безкрайна изотропна среда с електрична възприемчивост χ, в средата ще се индуцира поляризация $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i}, \omega_\mathrm{i}) \cos(\mathbf{k}_\mathrm{i} \cdot \mathbf{r} - \omega_\mathrm{i} t), \tag{1}$$

с честотата и вълнов вектор, като тези на падащата вълна, а амплитудата ѝ ще зависи от χ по следния начин:

$$\mathbf{P}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i}, \omega_\mathrm{i}) = \chi \mathbf{E}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i}, \omega_\mathrm{i}) \tag{2}$$

Когато средата се намира при определена крайна температура ще се наблюдават изменения на електрична възприемчивост, в резултат на топлинното движение на атомите в решетката, а нормалните координати $\mathbf{Q}(\mathbf{r}, t)$, свързани с

даден фонон, могат да се представят като плоска вълна

$$\mathbf{Q}(\mathbf{r},t) = \mathbf{Q}(\mathbf{q},\omega_0)\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_0 t)$$

с вълнов вектор $\mathbf{q}$ и честота ω_0 (т.е. $d\chi/d\mathbf{Q} \neq 0$). Ако предположим, че характерните електронни честоти, от които зависи χ, са много по-големи от ω_0 (т. нар. квазистатично или адиабатно приближение), може да разглеждаме χ като функция на $\mathbf{Q}$ и тъй като амплитудите на тези трептения при стайна температура са малки в сравнение с константата на решетката, χ може да се разложи в ред на Taylor по нормалните координати $\mathbf{Q}$:

$$\chi(\mathbf{k}_\mathrm{i},\omega_\mathrm{i},\mathbf{Q}) = \chi_0(\mathbf{k}_\mathrm{i},\omega_\mathrm{i}) + \left(\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{Q}}\right)_{\mathbf{Q}=0}\mathbf{Q}(\mathbf{r},t) + \ldots, \tag{3}$$

където χ_0 е електричната възприемчивост на средата в равновесие, а вторият член в равенство (3) описва скоростта на изменение на електрична възприемчивост по отношение на изменението на $\mathbf{Q}$. Като заместим равенства (3) и (2) в (1), може да изразим поляризацията в средата като

$$\mathbf{P}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q}) = \mathbf{P}_0(\mathbf{r},t) + \mathbf{P}_\mathrm{ind}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q}), \tag{4}$$

където

$$\mathbf{P}_0(\mathbf{r},t) = \chi_0(\mathbf{k}_\mathrm{i},\omega_\mathrm{i})\mathbf{E}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i},\omega_\mathrm{i})\cos(\mathbf{k}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r} - \omega_\mathrm{i}t) \tag{5}$$

описва трептене с честота равна на тази на падащата вълна, т.е. това е процес на еластично разсейване на светлината, а

$$\mathbf{P}_\mathrm{ind}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q}) = \left(\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{Q}}\right)_{\mathbf{Q}=0}\mathbf{Q}(\mathbf{r},t)\mathbf{E}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i},\omega_\mathrm{i})\cos(\mathbf{k}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r} - \omega_\mathrm{i}t) \tag{6}$$

е поляризация, породена от взаимодействието на светлината с фононите в кристала.

За да определим честотата и вълновия вектор на $\mathbf{P}_\mathrm{ind}$ заместваме $\mathbf{Q}(\mathbf{r},t)$ в (6) и като използваме, че $\cos\alpha\cos\beta = 1/2[\cos(\alpha+\beta) + \cos(\alpha-\beta)]$ записваме равенство (6) в следния вид:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_\mathrm{ind}(\mathbf{r},t,\mathbf{Q}) &= \left(\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{Q}}\right)_{\mathbf{Q}=0}\mathbf{Q}(\mathbf{q},\boldsymbol{\omega_0})\cos(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \omega_0 t)\mathbf{E}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i},\omega_\mathrm{i})\cos(\mathbf{k}_\mathrm{i}\cdot\mathbf{r} - \omega_\mathrm{i}t)\\ &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{Q}}\right)_{\mathbf{Q}=0}\mathbf{Q}(\mathbf{q},\boldsymbol{\omega_0})\mathbf{E}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i},\omega_\mathrm{i})\cos\left[(\mathbf{k}_\mathrm{i}-\mathbf{q})\cdot\mathbf{r} - (\omega_\mathrm{i}-\omega_0)t\right]\\ &+ \frac{1}{2}\left(\frac{\partial\chi}{\partial\mathbf{Q}}\right)_{\mathbf{Q}=0}\mathbf{Q}(\mathbf{q},\boldsymbol{\omega_0})\mathbf{E}_\mathrm{i}(\mathbf{k}_\mathrm{i},\omega_\mathrm{i})\cos\left[(\mathbf{k}_\mathrm{i}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r} - (\omega_\mathrm{i}+\omega_0)t\right].\end{aligned} \tag{7}$$

Така това сравнително просто класическо описание на взаимодействието на

плоска електромагнитна вълна с безкрайна среда ни дава възможност да оценим качествено механизма на Рейлиевското и Рамановото разсейване, а именно Рейлиевското разсейване може да се разглежда, като следствие на осцилации с честота ω_i, индуцирани от електричното поле на падащата вълна, която има същата честота. Рамановото разсейване е резултат на осцилации с честота $\omega_\mathrm{i} \pm \omega_0$, които се получават, когато падащата вълна с честота ω_i се модулира от атомните трептения с честота ω_0. Както се вижда $\mathbf{P}_\mathrm{ind}$ се състои от две вълни: Стоксово отместена с вълнов вектор $\mathbf{k}_\mathrm{S} = (\mathbf{k}_\mathrm{i} - \mathbf{q})$ и честота $\omega_\mathrm{S} = \omega_\mathrm{i} - \omega_0$ и анти-Стоксово отместена с вълнов вектор $\mathbf{k}_\mathrm{AS} = (\mathbf{k}_\mathrm{i} + \mathbf{q})$ и честота $\omega_\mathrm{AS} = \omega_\mathrm{i} + \omega_0$. Разликата между честотата на падащата вълна ω_i и тази на разсеяната (ω_S или ω_AS) дава т. нар. Раманово отместване. Зависимостта на интензитета на разсеяната светлина от Рамановото отместване представлява Рамановия спектър.

Раманов тензор и правила на подбор

За определянето на интензитета на лъчението при Рамановото разсейване нека вместо скалара χ да въведем тензор на електричната възприемчивост $\boldsymbol{\chi} = \{\chi_{ij}\}$, като за неговите компоненти аналогично на (3) можем да запишем:

$$\chi_{ij} = (\chi_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k}\right)_0 Q_k + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \chi_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)_0 Q_k Q_l + \dots, \tag{8}$$

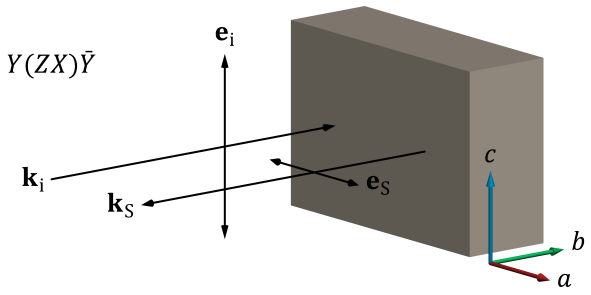
където се сумира по всички нормални координати Q, индексът 0 показва, че съответната стойност се взима при равновесие. $(\partial \chi_{ij}/\partial Q_k)_0$ е компонента на друг тензор от производните по нормалните координати на компонентите на тензора $\boldsymbol{\chi}$. Този тензор е известен още като Раманов тензор – $\mathcal{R}$. Компонентите на този тензор имат три индекса i, j и k, като първите два взимат стойности от 1 до 3, а k се изменя от 1 до $(3N - 3)$, където N е броят на атомите в примитивната клетка. С други думи k пробягва по всички оптични модове, за които $\mathbf{q} = 0$. За всеки отделен мод, Рамановият тензор представлява матрица 3×3, елементите на която се определят от производните на тензора $\boldsymbol{\chi}$.

Интензивността на резсеяното лъчение може да се пресметне, като се усредни по времето мощността на излъчване в следствие на индуцираната поляризация $\mathbf{P}_\mathrm{ind}$. При кристали с център на инверсия, каквито са всички изследвани в дисертацията кристали, тази интензивност ще зависи само от ориентацията на поляризацията на падащата и разсеяната светлина. Нека падащата светлина има поляризация с направление определено от единичния вектор $\mathbf{e}_\mathrm{i}$, а поляризацията на разсеяната светлина се задава с вектора $\mathbf{e}_\mathrm{S}$, тогава интензивността ѝ, I_s, ще е пропорционална на

$$I_\mathrm{s} \propto |\mathbf{e}_\mathrm{i} \cdot \mathcal{R} \cdot \mathbf{e}_\mathrm{s}|^2.$$

В зависимост от симетрията на кристала, някои от компонентите на Рамано-

вия тензор може да са нули, а отношението на ненулевите компоненти да бъде известно. Сравнявайки относителната интензивност на дадена линия от Рамановия спектър в различни геометрични конфигурации на разсейване, т.е. различна ориентация на поляризацията на падащата и разсеяната светлина, при известна ориентация на кристала може да се определи симетрията на линията. Обратното също е възможно, при известна симетрия на дадена линия би могло да се определи ориентацията на кристала. В това е и същността на правилата на подбор.



Фигура 3: Пример за означения на Порто в геометрия на обратно разсейване, където $\mathbf{k}_\mathrm{i} = -\mathbf{k}_\mathrm{S}$, а в случая на линейно поляризирана светлина $\mathbf{k}_\mathrm{i} \perp \mathbf{e}_\mathrm{i}$ и $\mathbf{k}_\mathrm{S} \perp \mathbf{e}_\mathrm{S}$.

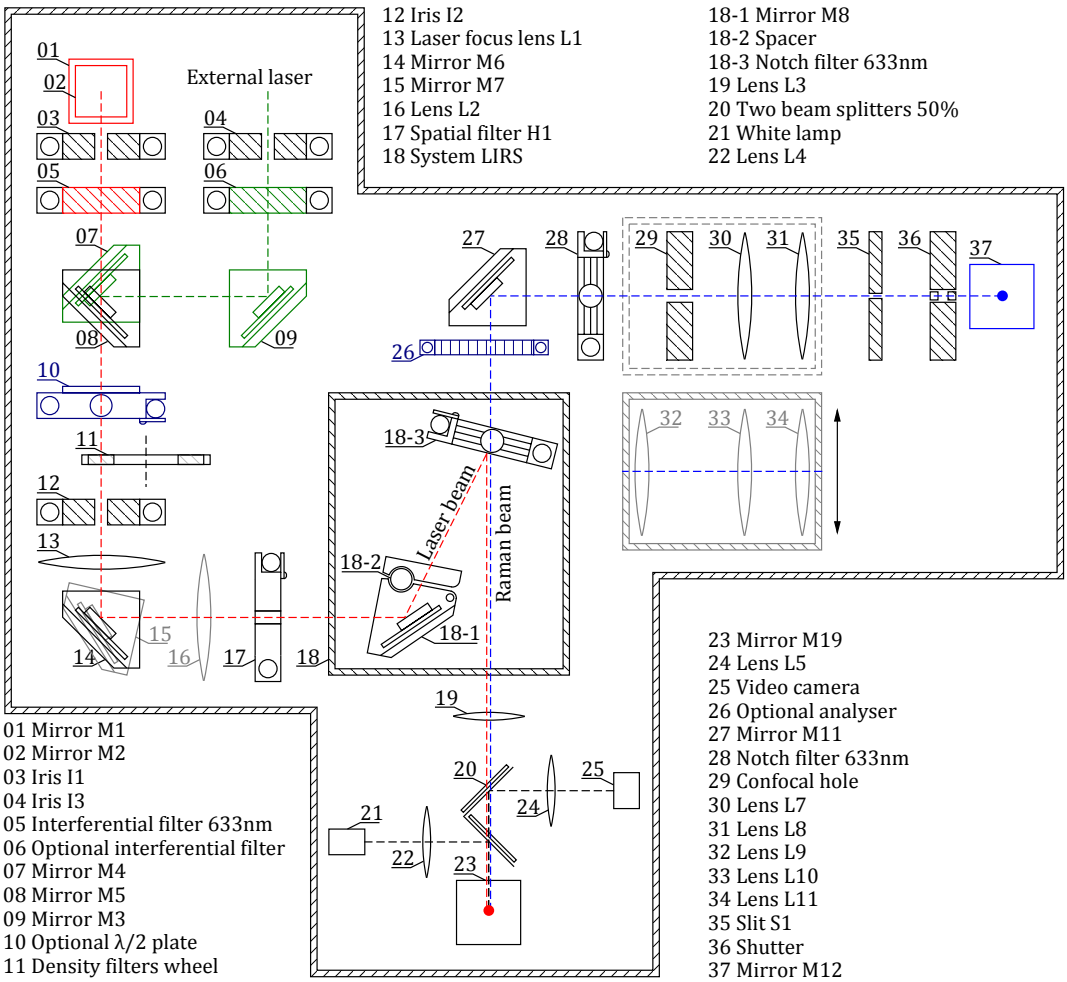
Често пъти в Рамановата спектроскопия за означаване на конкретна геометрична конфигурация на разсейване се използват т. нар. означения на Порто, които се състоят от четири букви $A(BC)D$, където всяка от тях има смисъл на:

- A – посоката на разпространение на падащата светлина ($\mathbf{k}_\mathrm{i}$);
- B – посоката на поляризацията на падащата светлина ($\mathbf{e}_\mathrm{i}$);
- C – посоката на поляризацията на разсеяната светлина ($\mathbf{e}_\mathrm{S}$);
- D – посоката на разпространение на разсеяната светлина ($\mathbf{k}_\mathrm{S}$).

С други думи тези означения показват ориентацията на кристала спрямо посоката на разпространение на лазерното лъчение, неговата поляризация, посоката, в която детектираме разсеяната светлина и нейната поляризация. Всички Раманови спектри, показани в дисертацията, са измерени в т. нар. геометрия на обратно разсейване, където $\mathbf{k}_\mathrm{i} = -\mathbf{k}_\mathrm{S}$, а използваното лазерно лъчение е с линейна поляризация (виж Фигура 3).

Експериментална установка

Както вече беше споменато по-горе, представените спектри са измерени в геометрия на обратно разсейване с помощта на микро-Раманов спектрометър HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR800 Visible, който се намира в лаборатория „Спектроскопия на кристали“ към катедра „Физика на кондензираната материя и физика на полупроводниците“ при ФзФ на СУ. Фигура 4 показва



Фигура 4: Принципна схема на устройството на микро-Раманов спектрометър HORIBA Jobin Yvon LabRAM HR800 Visible.

схематично устройството на прибора. Като цяло една установка за измерване на Раманови спектри се състои от:

- източник на монохроматично лъчение;
- оптична система, с която да се събира разсеяната светлина;
- спектрометър (спектрограф);
- детектор.

В конкретния случай като източник на монохроматична светлина е използван вградения в прибора He-Ne лазер с дължина на вълната 633 nm, както и външен Ar^+ лазер Coherent Innova 305, с използвани дължини на вълната 458, 488 и 515 nm. За фокусиране на лазерното петно върху изследваната проба се използва оптичен микроскоп Olympus BX41, който разполага с набор от обективи с увеличение от ×10, ×20, ×50 и ×100. Освен за фокусиране, обективите на микроскопа служат и за събиране на разсеяната светлина, от която трябва да се отдели лазерното лъчение. Това може да стане с помощта на двойни или

тройни монохроматори с дифракционни решетки, което позволява да се измерят Раманови линии много близо до лазерната линия. От друга страна използването на голям брой оптични елементи води до влошаване на чувствителността на прибора, затова все повече се използват т. нар. „edge“ филтри, които са много по-лесни за употреба и успешно подтискат лазерната линия, като пропускат до 85% от Рамановия сигнал, съответно съотношението сигнал/шум в спектъра е много по-добро. Недостатък на този вид филтри, е че с тях се наблюдават или само Стоквосово отместените или само анти-Стоксово отместените линии и не позволяват да се наблюдават линии, разположени много близо до лазерната линия. След като вече Рамановото лъчение е отделено чрез филтъра, то се изпраща към входа на спектрографа, където сферично огледало с фокусно разстояние 800 mm формира паралелен сноп, който се отразява към дифракционна решетка с 600 g/mm или 1800 g/mm. След дифракцията, максимумите от първи порядък се събират отново от сферично огледало и се фокусират върху детектора – CCD матрица с размер 1024 × 256 px. За да се подобри още повече съотношението сигнал/шум детекторът се охлажда от Пелтие елемент и работната му температура се понижава до −70 °C. В допълнение на това, с прибора може да се използва нагревателна установка Linkam TH600, която позволява пробата да бъде нагрята от стайна температура до 600 °C и да се получи температурната зависимост на спектрите. Поради високата температура, която може да повреди покритието на стандартните обективи, установката се използва в комбинация с обектив с голямо работно разстояние и увеличение ×50.

Основните предимства на Рамановата спектроскопия в сравнение с други експериментални техники са:

- недеструктивен метод (в зависимост от мощността на използвания лазер);
- пробите не се нуждаят от предварителна подготовка;
- в повечето случаи спектрите се измерват за много кратко време;
- могат да се изследват както твърди, така и течни образци;
- при използването на микро-Раманова установка, спектрите могат да бъдат получени от много малък обем от образеца;
- при измерване на поляризирани спектри дава възможност да се определи ориентацията на изследваните кристали и др.

Въпреки многото приложения Рамановата спектроскопия има своите недостатъци и ограничения, например:

- не е възможно да се изследват метали;
- не е подходяща при изследването на непознати кристали;

- рядко наблюдаваният брой модове отговаря на теоретично предсказания;
- освен разсейване от фонони може да се наблюдава разсейване и от други квазичастици, което много да усложни интерпретацията на спектрите;
- нежелани примесни фази може да имат много по-интензивен спектър и да маскират спектрите на изследваните материали;
- интензивността на Рамановото лъчение е много малка и това налага използването на много чувствителни детектори, както и оптимизиране на експеримента.

Получаване и характеризиране на изследваните материали

В рамките на дисертацията са изследвани два вида образци, керамики от $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = La, Nd, Gd, Y и Ho) и монокристали от $\mathrm{LiFe_5O_8}$, $\mathrm{YCrO_3}$, $\mathrm{YMnO_3}$ и $\mathrm{Sc_3CrO_6}$. Освен Рамановата спектроскопия, залегнала като основен експериментален метод в дисертацията, за характеризиране на пробите са използвани и други методи:

- сканираща електронна микроскопия (SEM) – за определяна на елементния състав на всички образци, измерванията са извършени от доц. д-р Ст. Русев и гл. ас. д-р Г. Цуцуманова от катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектроника“ при ФзФ на СУ, с помощта на SEM Tescan LYRA, оборудван с енергодисперсионен рентгенов спектрометър (EDX; Bruker);
- монокристална дифрактометрия – за кристалографското характеризиране на монокристалите, измерванията са извършени от доц. д-р Р. Николова и доц. д-р Б. Шивачев от Институт по минералогия и кристалография, БАН, с помощта на Agilent Diffraction SuperNova Dual four-circle дифрактометър оборудван с CCD детектор Atlas;
- прахова рентгенова дифракция – за идентифициране на кристалните фази на керамиките, измерванията са извършени от ас. д-р Г. Авдеев от Институт по физикохимия, БАН, с помощта на дифрактометър Philips PW 1050 с Cu Kα източник.

Синтез на керамики от $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$

Керамиките от $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$, R = La, Nd, Gd, Ho и Y са синтезирани от автора в технологичната лаборатория на катедра „Обща физика“ при Физически факултет на СУ, по стандартна твърдотелна реакция:

$$3R_2\mathrm{O_3} + 6\mathrm{BaCO_3} + 4\mathrm{Co_3O_4} \rightarrow 6R\mathrm{BaCo_2O_5} + 6\mathrm{CO_2} + \mathrm{O}$$

Изходните вещества, прахове от $R_2\mathrm{O_3}$, $\mathrm{BaCO_3}$ и $\mathrm{Co_3O_4}$, са претеглени в стехиометрично съотношение за съответната $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ керамика с помощта

на електронна везна Acculab Atilon (точността на везната е ± 0.1 mg). След това праховете са смесени в топкова мелница в продължение на 30 мин. Лабораторията разполага с вертикална пещ с максимална температура 1200 °C. Температурата на пещта може да се регулира от програмируем терморегулатор Wilmer (Poland) с диференциална термодвойка Pt-PtRh с точност ± 2 °C. След хомогенизирането на праховете в топковата мелница, те са отгряти на два пъти за 48 ч във въздух в Al_2O_3 тигли при температури съответно 1000 °C и 1050 °C. Между двете отгрявания сместа повторно е разтрошена за 15 мин. С цел повишаване на механичната здравина на образците след второто отграяване получилият се прах е пресован с помощта на хидравлична преса Ernst Hammerschmidt DP 36 (DDR) в таблетки с диаметър 12 mm. Така получените таблетки са отгряти отново във въздух при 1050 °C за още 24 часа. Накрая половината от пробите в пещта са охладени от 1050 °C до 400 °C, със скорост на охлаждане 0.5 °C/min. Другата половина от образците бързо са охладени от 950 °C до стайна температура. Всички таблетки са полирани с диамантени пасти и след това са почистени в ултразвукова вана.

Израстване на монокристали от разтвор

Останалите образци, обект на изследване в дисертацията, са получени от други колеги. Монокристалите от $LiFe_5O_8$, $YCrO_3$ и Sc_3CrO_6 са израснати от проф. дфн М. Господинов (Институт по физика на твърдото тяло, БАН) и доц. д-р В. Маринова (Институт по оптически материали и технологии, БАН), а тези от $YMnO_3$ от Y.-Q. Wang (Texas Center for Superconductivity at University of Houston, USA).

Материали с висока разтворимост, която зависи от температурата, могат да лесно да бъдат израствани от разтвор. В зависимост от разтворителите и разтворимостта на разтваряните вещества има три метода за израстване на кристали от разтвор:

- кристализация от нискотемпературен разтвор,
- хидротермален метод,
- кристализация от високотемпературен разтвор.

При високотемпературни разтвори кристализация настъпва, когато изходните вещества разтворени в подходящ разтворител достигнат критична точка. Тези условия могат да се постигнат, когато разтворителя се изпари, когато разтвора се охлади или от пренасяне на разтвора от по-топъл към по-студен регион. Високотемпературният растеж на кристали може да бъдет разделен в две основни категории:

- израстване от еднокомпонентна система;
- израстване от многокомпонентна система.

Последният метод е широко използван за израстване на кристали на различни оксиди. Процедурата се изразява в награвяне на тигела, в който се затварят разтвора и флюса, до подходящата температура, при която всички компоненти се разтварят напълно. Тази температура се поддържа за определен период от време и след това температурата се понижава много бавно.[9]

Изследваните кристали от $LiFe_5O_8$ са израснати в Pt тигел, като са използвани два различни разтворителя, съответно кристалите са означени като LFO-M1 и LFO-M2. Разтворител в случай на LFO-M1 е $PbO : PbF_2 : LiCl : B_2O_3$, като съотношението $LiFe_5O_8$: *разтворител* е 1 : 7. Сместа е запечатана в тигела и в продължение на 48 часа се нагрява, при което се поддържа температура от 1200 ° C, след това бавно се охлажда със скорост 0.5 °C/h до 920 °C. В случай на LFO-M2 разтворител е Bi_2O_3 : LiF, а сместа $LiFe_5O_8$: *разтворител* е стопена при 1050 °C. Кристалният растеж е завършен по време на охлаждането на високотемпературния разтвор от 1050 до 850 °C с постоянна скорост от 0.5 °C/h. Повечето от получените кристали са с форма на октаедър с размери от 2−3 mm. Константите на решетката, определени от монокристална рентгенова дифрактометрия при стайна температура са 8.3339 Å за LFO-M1 и 8.3292 Å за LFO-M2. Тъй като е изследвана подредената и неподредената фаза на $LiFe_5O_8$ за получаване на неподредената β–фаза са използвани кристали от серията LFO-M1, като след отгряването им във въздух, в продължение на два часа при 880 или 900 °C, бързо са охладени в течен азот.

Монокристалите $YCrO_3$ също са кристализирали от високотемпературен разтвор в Pt тигли. Като изходни материали са използвани прахове от Y_2O_3 и Cr_2O_3. Синтезирането на стехиометричнен прах от $YCrO_3$ е извършено при 1100 °C в кислородна атмосфера за 48 часа. Като разтворители са използвани комплекси $PbF_2 : KF : B_2O_3$ в съотношение 0.75 : 0.23 : 0.02. Съотношението на $YCrO_3$ към разтворителителите е определено според фазовата диаграма[10;11] за системата Y_2O_3, Cr_2O_3 и PbF_2. Това съотношение варира от 1/3 до 1/4. 600 g от сместа се затварят полу-херметически в тигела, за да се предотврати изпарението на PbF_2 и KF, които имат високо налягане на наситените пари при температурата използвана при процеса на израстването. Температурата се повишава със скорост 50 °C/h до 1200 °C. За да се разтворят напълно отделните материали и да се постигне хомогенен разтвор, температурата от 1200 °C, се поддържа за 48 часа. След това тигелът бавно се охлажда със скорост 0.5 °C/h до 920 °C. При тази температура тигелът се изважда от пещта и се пробива дупка, през която разтворителят се излива. Получените кристали остава по дъното и стените на тигела.

При получаването на орторомбичните монокристали $YMnO_3$ е използвана стандартна твърдотелна реакция:

$$Y_2O_3 + Mn_2O_3 \rightarrow 2YMnO_3$$

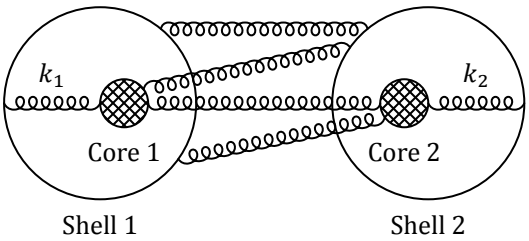
при което се получава хексагонален $YMnO_3$. Хексагоналата фаза се нагрява в продължение от 5 часа при температура от 1015 °C до 1030 °C и налягане от 35 kbar, при тези условия хексагоналаната фаза напълно се трансформира в орторомбична, по-подробно описание на синтеза може да бъде намерено в Ref. [12]. Химичният състав на получените кристали е потвърден със сканиращ електронен микроскоп. SEM-EDX наблюденията показват, че и двата типа кристали ($YCrO_3$, $YMnO_3$) са еднородни, като $Y : B = 1 : 1$ ($B = \mathrm{Cr, Mn}$) и не се наблюдават примеси.

Като изходни материали за израстването на Sc_3CrO_6 са използвани Sc_2O_3, Cr_2O_3, PbF_2 и KF, съответно с чистота 99.99%, 99.995% и 99.999%. Синтезирането на прах от Sc_3CrO_6 е извършено при 1100 °C в кислородна атмосфера за 48 часа. За да се провери дали изходните вещества са реагирали напълно, се използва прахова рентгенова дифрактометрия. Като разтворител е използвана смес от PbF_2 и KF в съотношение 1 : 4. Съотношението *прах* Sc_3CrO_6 : *разтворител* варира от 1 : 7 до 1 : 10. 600 g от крайната смес отново е затворена квазихерметически в Pt тигел, за да се предотврати изпарението на PbF_2 и KF. След това температурата се повишава със скорост от 50 °C/h до достигане на 1150 °C. За да се разтворят напълно компонентите на материалите и да постигне хомогенен разтвор, температурата от 1150 °C е поддържана в продължение на 48 часа, а впоследствие е понижена със скорост 1 °C/h до 900 °C. При крайната температура, тигелът е изваден от пещта, капакът е разпробит и разтворителят е излят, вече получените кристали остават на дъното и стените на тигела.

Пресмятане на динамиката на решетката

Често пъти в Рамановия спектър на дадено съединение броят на наблюдаваните линии е по-малък от теоретично предсказания (използвайки симетрията на кристала). Това води до нееднозначност при отнасянето на дадени линии в спектрите към конкретни атомни трептения. Дори и след определяне на симетрията на наблюдаваните линии (от поляризирани Раманови спектри) този проблем се решава само частично. В такива случаи, за да сме сигурни в интерпретацията на Рамановите спектри, може да се направи сравнение на изследваните спектри с такива на изоструктурни съединения, но това не винаги е възможно, затова анализът трябва да е придружен от пресмятания на динамиката на решетката (LDC – lattice dynamical calculations).

Пресмятанията на динамиката на решетката се извършват в рамките на модела на валентните обвивки, който е подходящ за перовскитоподобни структури като се има в предвид йонният характер на техните връзки. В този модел всеки атом се състои от твърдо ядро (core), което се намира в безмасова обвивка (shell) от валентни електрони, която може да се движи спрямо него. Взаимодействията между атомите схематично се представят като пружини, както е показано на Фигура 5. Важно е да се отбележи, че Кулоновият потенциал мо-



Фигура 5: Схематично представяне на взаимодействието между два атома в модела на валентните обвивки.

же да бъде включен във взаимодействията между атомите, като на обвивката се приписва определен заряд, в следствие на което при относителното ѝ отместване спрямо ядрото, δr_i, възниква диполен момент.[13] Тогава, ако обвивката има заряд q_i, а пружината, която ѝ свързва с ядрото има коефициент на еластичност k, то поляризуемостта на атома ще се дава със следния израз:

$$\alpha_i = \frac{q_i^2}{k}.$$

На това взаимодействие може да се съпостави енергията на деформирана пружина:

$$U_i^{\text{spring}} = \frac{1}{2} k \delta r_i^2, \tag{9}$$

а електростатичното взаимодействие между i-я и j-я атом ще има вида:

$$\begin{aligned} U_i^{\text{electr.}} = & \sum_j^N \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{r}_{\text{s}i} - \mathbf{r}_{\text{s}j}\right|} + \sum_j^N \frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{r}_{\text{c}i} - \mathbf{r}_{\text{c}j}\right|} \\ & + \sum_j^N \frac{Q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{r}_{\text{c}i} - \mathbf{r}_{\text{s}j}\right|} + \sum_j^N \frac{q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0 \left|\mathbf{r}_{\text{s}i} - \mathbf{r}_{\text{c}j}\right|}, \end{aligned} \tag{10}$$

където $i \neq j$, N е броят на атомите, $q_{i,j}$ са зарядите на обвивките, $Q_{i,j}$ са зарядите на ядрата, а $\mathbf{r}_{\text{s}i,j}$ и $\mathbf{r}_{\text{c}i,j}$ са съответно радиус-векторите на обвивката и на ядрото на i-я и j-я атом. По този начин, чрез взаимодействието между диполите се отчита влиянието на далекодействащите сили.

Прието е съсодействащите сили, ограничени само до най-близките съседи, да действат само върху обвивките (докато Кулоновият потенциал действа и на ядрата), като се описват от Buckingham потенциал – линейна комбинация от потенциал на Born-Mayer и van der Waals:

$$U_i^{\text{short}} = \sum_j^N \left[A \exp\left(-\frac{\left|\mathbf{r}_{\text{s}i} - \mathbf{r}_{\text{s}j}\right|}{\rho} \right) - \frac{C}{\left|\mathbf{r}_{\text{s}i} - \mathbf{r}_{\text{s}j}\right|^6} \right], \tag{11}$$

тук A, ρ и C са константи, специфични за всяка двойка обвивки i и j, и $i \neq j$.

Така в зависимост от силите, действащи върху обвивките, поляризуемостта се променя, което отговаря на промяна на k.

От уравнения (9), (10) и (11) се получава общата енергия на системата:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\left[U_i^{\text{electr.}} + U_i^{\text{short}} + 2U_i^{\text{spring}}\right],$$

която може да бъде минимизирана в зависимост от координатите на ядрата и съответстващите им обвивки.

За минимизиране на енергията и оптимизиране на структурата използваме софтуерния пакет GULP,[14] с помощта на който може да бъде пресметната динамичната матрица, при диагонализиране на последната, собствените стойности дават честотите на фононите, а собствените вектори представляват нормираните атомни отмествания за всеки мод. От анализа на собствените вектори определяме симетрията (и вида) на конкретно трептене, което ни помага при анализирането на експериментално наблюдаваните честоти. Параметрите на потенциалите на взаимодействие в повечето изчисления са взаимствани от Lewis и Catlow.[15]

1 Синтез и характеризиране на $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = La, Nd, Gd, Y и Ho)

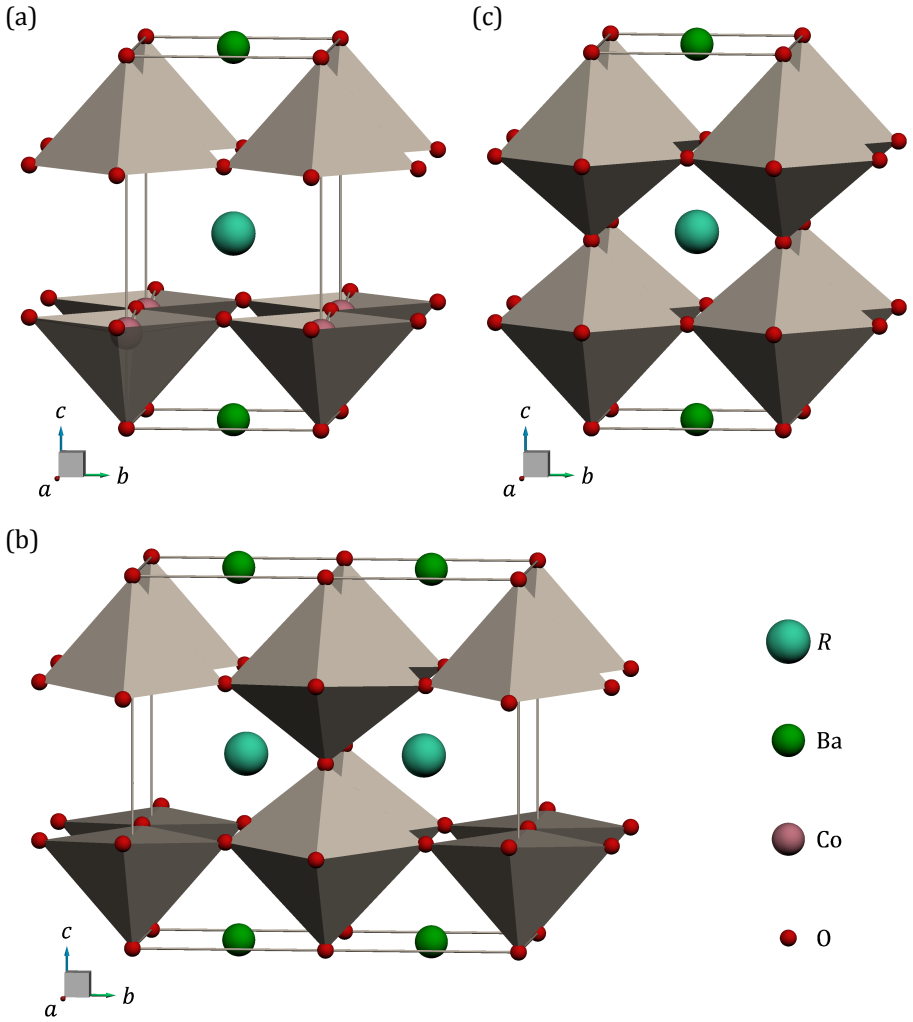
Керамики от двоен перовскит $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = La, Nd, Gd, Y и Ho) са синтезирани във въздух при различни условия на отгряване. Пробите се характеризирани с оптична микроскопия, прахова рентгенова дифракция, сканираща електронна микроскопия (SEM), енергийно-дисперсионен рентгенов анализ (EDX) и микро-Раманова спектроскопия. В случая на $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = Gd, Y и Ho) оптичната анизотропия на наблюдаваните микро-кристали е достатъчна, за да се определи тяхната ориентация и да се измерят поляризирани Раманови спектри от кристални повърхности с ориентация от типа (001) и (100). Поради факта, че някои от наблюдаваните примеси в керамиката имат много по-интензивни Раманови спектри в сравнение с тези на основната фаза, им е обърнато специално внимание с цел идентифицирането им. Обсъден е произходът на линиите, наблюдавани при поляризираните Раманови спектрите на $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = Gd, Y и Ho).

Перовскитоподобните оксиди и техните свръхструктури привличат интереса на изследователите в продължение на няколко десетилетия, заради многообразието от наблюдаваните в тях физични явления, както и техните разнообразни физични свойства. Достатъчно е да се отбележи наблюдаваните за пръв път структурни преходи от втори род в титанатите и алуминатите, откриването на свръхпроводимостта в слоистите купрати и колосалното магнитосъпротивление в манганитите. През последните години интересът към кобалтити с перовскитоподобна структура [т.е. съединения с химична формула $(R, A)\mathrm{CoO_{3-\delta}}$, където R е редкоземен елемент, а A е алкалоземен елемент, но за разлика от кубичните перовскити, където те са случайно подредени тук редкоземният и алкалоземният елемент се разпределят в отделни слоеве] също се е увеличил заради техните богати структурни, транспортни и магнитни фазови диаграми, в които може да се наблюдават преход метал – изолатор,[16] зарядово и орбитално подреждане,[17] гигантско магнитосъпротивление.[18] Могат да бъдат използвани като катоди за горивни клетки и мембрани заради високата мобилност на кислородните йони в тях.[19;20] Също така имат потенциал за развитие на приложения на базата на техните термоелектрични свойства.[21;22]

1.1 Кристална структура

Ще се спрем по-конкретно на двойните перовскити $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$, $0 \leq x \leq 1$, за които е известно, че в зависимост от вида на редкоземния елемент и условия на отгряване (температура и газова среда) могат да бъдат синтезирани

няколко подредени структури с различно кислородно съдържание, различна симетрия и елементарна клетка.[16;22] Кристалната структура на $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$



Фигура 1.1: Елементарната клетка за всяка от трите възможни структури на $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$: (a) тетрагонална ($P4/mmm$) при $x = 0$, (b) орторомбична ($Pmmm$) при $x = 0.5$ и (c) отново тетрагонална ($P4/mmm$) за $x = 1$.

е слоиста, като елементарната клетка се състои от тетрагонални равнини $[RO_x]$–$[CoO_2]$–$[BaO]$–$[CoO_2]$, последователно подредени по оста c. Елементарната клетка е показана на Фигура 1.1, като за:

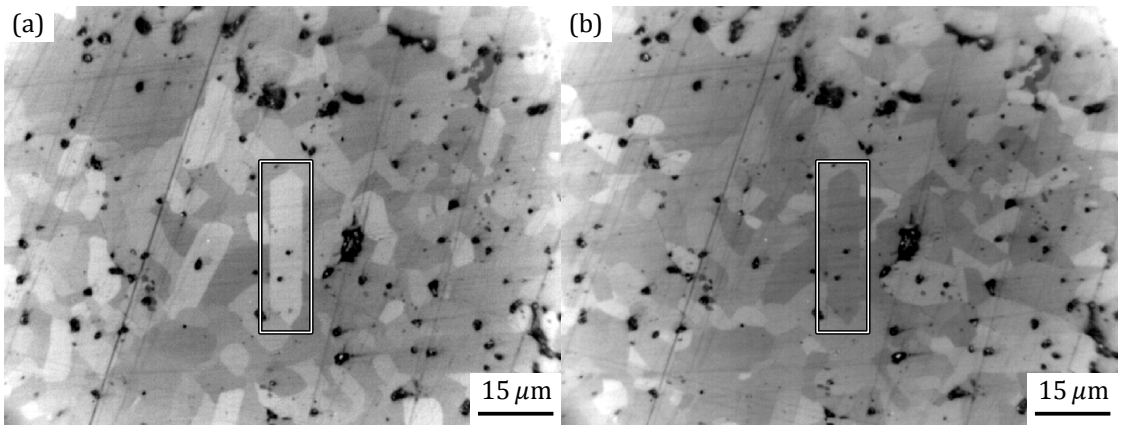
- $x = 0$ системата има проста тетрагонална структура с пространствена група на симетрия $P4/mmm$, при увеличаване на x елементарната клетка плавно нараства в направление на оста c и намалява в другите две направления – Фигура 1.1 (a);
- $x = 0.5$ кислородните ваканции се подреждат във вериги по оста a. Това води до удвояване на елементарната клетка по оста b и понижаване на симетрията до орторомбична $Pmmm$ – Фигура 1.1 (b);

- $x = 1$ системата отново е с тетрагонална структура в следствие на подреждането на R и Ba йони – Фигура 1.1 (c).

Променяйки кислородното съдържание, около стайна температура могат да се наблюдават фазови преходи метал – изолатор и феромагнетик – парамагнетик.[16] Голям брой експериментални методи са били използвани, за да се изследват структурните, транспортни и магнитни свойства, но работите, представящи резултати за Раманова спектроскопия на тези материали, са малко.[23]

1.2 Характеризиране на пробите

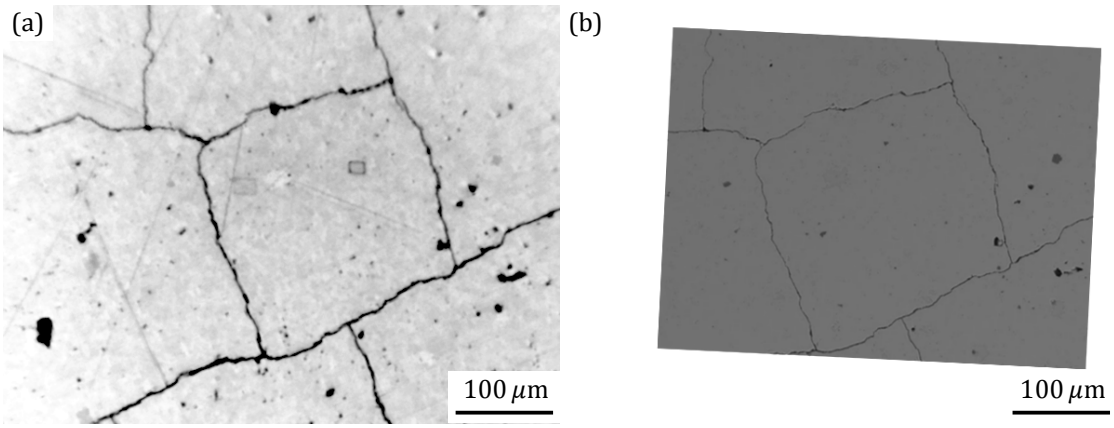
Изследваните проби са наблюдавани под оптичен микроскоп Olympus BX41, оборудван с обектив ×100, като част от микро-Раманов спектрометър LabRAM HR800 Visible. Рамановите спектри са измерени в конфигурация на обратно разсейване, като източник на възбуждане е използван He-Ne лазер (633 nm) с големина на лазерното петно върху пробата $1 - 2\ \mu$m. За да се предотврати прегряване на пробите са направени серия предварителни експерименти, от които е определена работната мощност на лазера – по-малка 1 mW. Елементен анализ на синтезираните проби е извършен с помощта на сканиращ електронен микроскоп (SEM; Tescan LYRA), оборудван с енергийно-дисперсионен рентгенов спектрометър (EDX Bruker). Кристалните фази са идентифицирани с прахова рентгенова дифракция (XRD) с помощта на дифрактометър Philips PW 1050 с Cu Kα източник и 2θ в интервала $20° - 90°$ при стъпка $0.03°$ и време за набиране на всяка стъпка 1 s. Получените данни са обработени с помощта на софтуера PowderCell .[24]



Фигура 1.2: Снимка от оптичен микроскоп на (a) $YBaCo_2O_{5+x}$ осветен с бяла линейно поляризирана светлина в равнина, перпендикулярна на оста z (най-дългата страна) на очертания кристал; (b) същия кристал, но поляризацията на светлина е в направление, успоредно на оста z (увеличение ×100).

При осветяване на поликристалните проби от $RBaCo_2O_{5+x}$ с линейно поляризирана светлина, под оптичен микроскоп, повърхността на пробите от

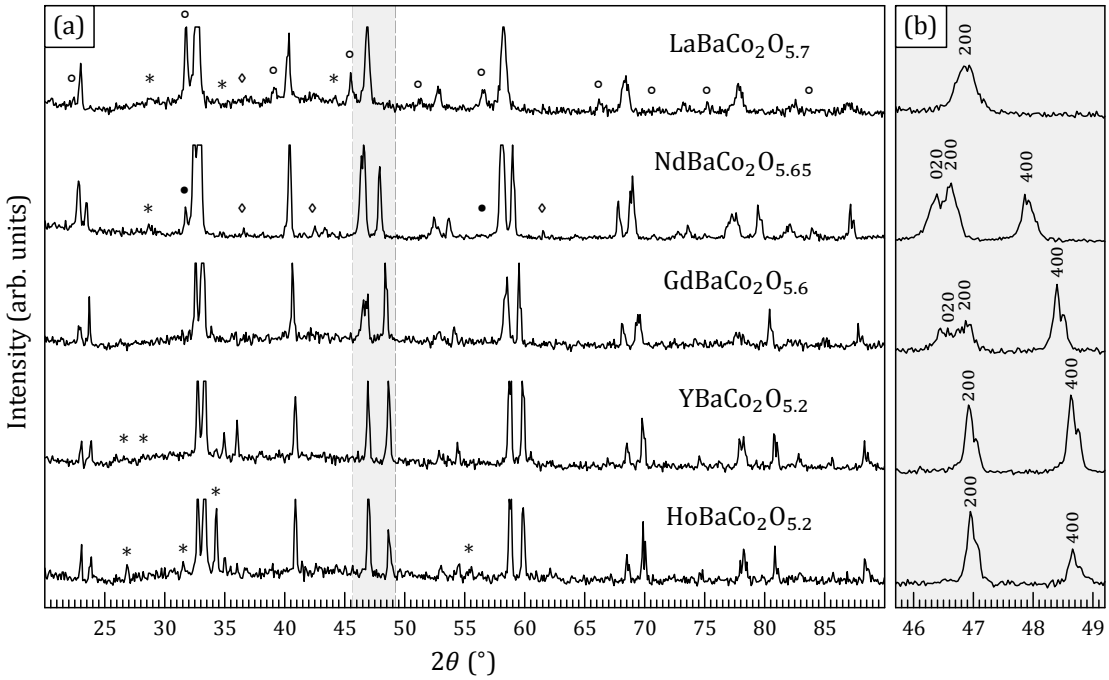
R = La и Nd изглежда оптически изотропна, микро-кристалите са неразличими и ориентацията им не може да бъде определена. За останалите проби може ясно да се наблюдава оптическата анизотропия на микро-кристали с правоъгълна форма, както е показано на Фигура 1.2 за образците от $YBaCo_2O_{5+x}$.На Фигура 1.3 са показани снимки направени с оптичен и електронен микроскоп на един и същ участък от повърхността на образец от $GdBaCo_2O_{5+x}$. Повърхността на лявата снимка изглежда нееднородна, което може да се дължи на наличието на примесни фази, но точно за този образец това не се потвърждава от първоначалния EDX анализ за определяне на химичния състав на получените керамики, за разлика от останалите образци, където се наблюдават примесни фази.



Фигура 1.3: Сравнение на (a) снимка на образец от $GdBaCo_2O_{5+x}$, направена с оптичен микроскоп и (b) същия образец, но снимката е направена със сканиращ електронен микроскоп при първоначалния елементен анализ на пробите.

Праховата дифрактометрия ни дава възможност да определим по-точно структурният състав на изследваните $RBaCo_2O_{5+x}$ проби. С помощта на софтуерен алгоритъм, варирайки параметри, зависещи от съответната фаза, симулираните дифрактограми могат да бъдат напаснати по експериментално получените данни. След прецизиране на получените резултати, пробите са индексирани като кубична за R = La, орторомбична за R = Nd, Gd и тетрагонална за R = Y и Ho, което е в съответствие с вече публикувани в литературата резултати.[20;25;26] От Фигура 1.4 може да се види, че освен основната фаза се наблюдава и перовскитоподобна фаза, определена като $RBa_2Co_3O_{9-x}$ за R = La и Nd. Тези вторични фази са потвърдени и от елементния анализа с EDX. Незначителни примеси съществуват и в Y– и Ho– проби.

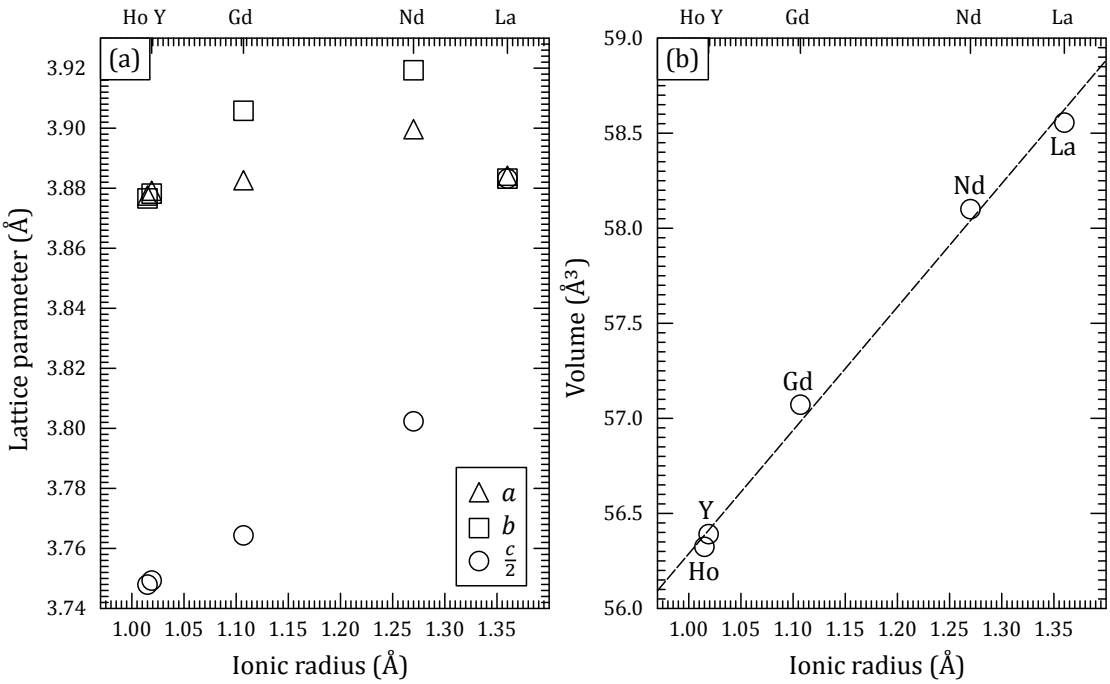
На Фигура 1.5 е представена зависимостта на параметъра на решетката и обема на елементарната клетка (нормирана към обема на елементарната клетка за идеален перовскит) от йонния радиус на редкоземния елемент. Сравнявайки получените резултати за параметрите на решетката и обема на елементарната клетка с вече публикувани в литературата такива, можем да



Фигура 1.4: Прахови рентгенограми на $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ (R = La, Nd, Gd, Y and Ho). Неопределените фази са означени с $*$. CoO е означен с $\diamond$. $\mathrm{RBa_2Co_3O_{9-x}}$ е означен с $\circ$ за R = La и $\bullet$ за R = Nd.

оценим съдържанието на кислород в различните $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ образци, а то е както следва: $x \approx 0.2$ за R = Ho и Y,[27;28] $x \approx 0.6$ за R = Gd[16] и $x \approx 0.65$ за R = Nd.[25;29] Използвайки известната емпирична зависимост на кислородното съдържание на от типа на редкоземния елемент при еднакви условия на отгряване, съдържанието на кислород в лантановата проба също може да бъде оценено като $x > 0.7$.[25;30] Накратко, можем да заключим, че основната фаза в Y– и Ho– проби е тетрагонална и бедна на кислород – $R\mathrm{BaCo_2O_{5.2}}$, в Gd– и Nd– проби е орторомбична – $R\mathrm{BaCo_2O_{5.6}}$, докато La–проба е богат на кислород неподреден кубичен перовскит $(\mathrm{La,Ba})\mathrm{CoO_{3-\delta}}$.

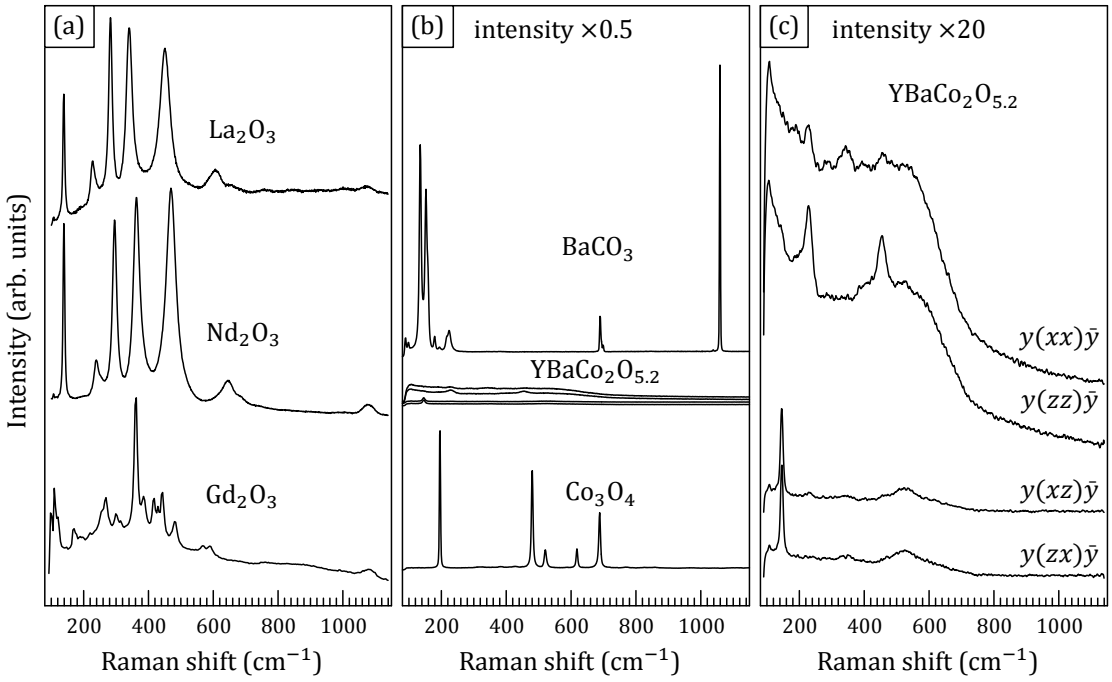
Тъй като всички атоми в идеалния стехиометричен кубичен перовскит се намират на позиции, които са център на инверсия, в него няма Рамановоактивни модове. По тази причина наблюдаваните Раманови линии в спектрите на перовскитоподобни материали може да са в следствие на подреждане на кислородни ваканции и/или от подреждане на различни атоми, които се намират на еднакви позиции в идеалния перовскит. В този случай симетрията на структурата намалява и елементарната клетка се увеличава. Като правило за всички слоисти перовскити, интензивността на линиите в Рамановите спектри обикновено е на порядък по-малка от спектрите на изходните материали. В нашия случай Рамановите линии на основната фаза могат лесно да бъдат „маскирани“ от спектрите на примесни фази дори от такива с незначителни концентрации. Поради тази причина внимателно сме измерили спектрите на всички изходни материали, като някои от тях са представени на Фигура 1.6 (a)



Фигура 1.5: Зависимостта на параметъра на решетката за $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ и обема на елементарната клетка от йонния радиус на редкоземния елемент (йонните радиуси за $\mathrm{La^{3+}}$ и $\mathrm{Nd^{3+}}$ са за 12–кратно обкръжение; $\mathrm{Gd^{3+}}$ е в 9–кратно обкръжение; $\mathrm{Y^{3+}}$ и $\mathrm{Ho^{3+}}$ за в 8–кратно обкръжение[3]).

и (b). Вижда се, че интензивността на спектрите на изходните материали (и възможните примеси фази) е много по-силна от спектрите на основната фаза Фигура 1.6 (c). Въпреки това, в спектрите на основната фаза не се наблюдават линии, които могат да бъдат отнесени към някои от примесните фази.

Сега можем да анализираме произхода на наблюдаваните линии в спектрите на тетрагоналния кислородно дефицитен $\mathrm{YBaCo_2O_{5,2}}$. Според анализа на фактор групата за тетрагоналната структура ($P4/mmm$, $x = 0$) има шест ($2A_{1g} + B_{1g} + 3E_g$) Раманово-активни, девет ($4A_{2u} + 5E_u$) инфрачервено активни, един (B_{2u}) тих, а останалите ($A_{2u} + E_u$) са акустични. За $x = 1$ има два допълнителни мода ($A_{2u} + E_u$), които отново са инфрачервено активни (виж Таблица 1.1). Следвайки правилата на подбор може да определим симетрията на наблюдаваните линии съответно като E_g за линиите 146 $\mathrm{cm^{-1}}$ и 521 $\mathrm{cm^{-1}}$ и A_{1g} за линиите 226 $\mathrm{cm^{-1}}$ и 455 $\mathrm{cm^{-1}}$. От допълнителни измервания от (001) ориентирани микро-кристали, линията на 344 $\mathrm{cm^{-1}}$ може да се определи, че има B_{1g} симетрия. На база на пресмятане на динамика на решетката за тетрагонален $\mathrm{NdBaCo_2O_5}$,[31] A_{1g} линията на 455 $\mathrm{cm^{-1}}$ и B_{1g} линията на 344 $\mathrm{cm^{-1}}$ съответстват на кислородни трептения във фаза и противофаза (двата вида трептения са по тетрагоналната ос z). Линии с такава симетрия и при тези честоти са типични за всички слоисти перовскити, съдържащи две M-O равнини в елементарната клетка. Тъй като Ba, Y и кислородните атоми по върховете на пирамидите са в център на инверсия, те не взимат



Фигура 1.6: Раманови спектри на началните съединения R_2O_3 (R = La, Nd, Gd) (a), $BaCO_3$ и Co_3O_4 (b) и $YBaCo_2O_{5+x}$ (c).

Таблица 1.1: Неприводими представяния за RBaCo$_2$O$_{5+x}$ ($P4/mmm$, № 123) в точката Г. Допълнителният кислород, на позиция 1c, води до наличие на два допълнителни инфрачервени мода, $A_{2u} + E_u$, за $x = 1$.

Атом	Wyckoff означения	Неприводими представяния
Nd	1a	$A_{2u} + E_u$
Ba	1b	$A_{2u} + E_u$
Co	2h	$A_{1g} + A_{2u} + E_u + E_g$
O1	1c	$A_{2u} + E_u$
O2	1d	$A_{2u} + E_u$
O3	4i	$A_{1g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2u} + 2E_u + 2E_g$

участие в Раманови-активни модове. Поради тази причина наблюдаваните линии могат да произхождат само от трептения на атомите от Co-O равнини. Сравнявайки наблюдаваните честоти – E_g на 146 cm^{-1} и A_{1g} на 226 cm^{-1} с изчислените в [31], те могат да бъдат определени като Co трептения съответно в xy равнината и по оста z. Широката E_g линия на 521 cm^{-1} е по-скоро дефектен мод, който отразява кислородната нестехиометрия. Поляризираните Раманови спектри, получени от (100) и (001) – ориентирани микро-кристали от Ho–керамика (не са представени тук) изглеждат качествено по същия начин. Следователно можем да заключим, че тези спектри са характерни за тетрагонална кислородно-дефицитна RBaCo$_2$O$_{5+x}$ структура.

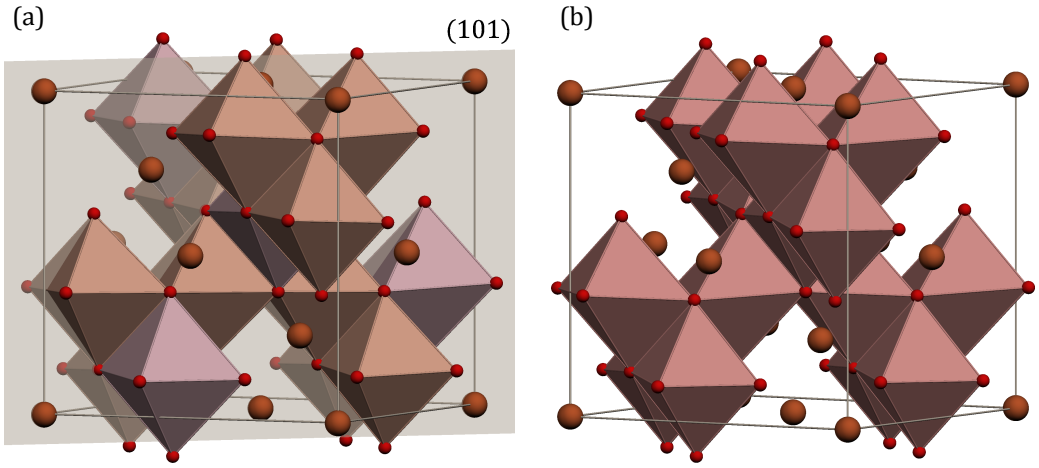
Образците на двуслойните перовскити $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$ са синтезирани и характеризирани. От зависимостта на параметрите на решетката от кислородното съдържание е оценено съдържанието на кислород в отделните проби. Поляризирани Раманови спектри от (100) и (001) – ориентирани микро-кристални повърхности са измерени и анализирани. Направен е опит за обяснение на произхода на наблюдаваните в тях линии.

2 | Динамика на решетката на α– и β– фази на $LiFe_5O_8$

Поляризирани Раманови спектри на обратен шпинел $LiFe_5O_8$ са изследвани за α– и β–фази, съответстващи на подредена и неподредена B–позиция. Симетрията на всички наблюдавани Раманови линии е определена, а от сравнението им с резултатите, получени от пресмятане на динамиката на решетката, някои от тях са съпоставени на модове, представящи специфични атомни трептения. Спектрите показват силно резонансно поведение, като усилването на някои еднофононни и на всички двуфононни линии може да се опише с Franck-Condon механизъм на възбуждане и затихване на електронен $d-d$ преход на Fe^{3+}. Неподредената β–фаза, получена чрез бързо охлаждане след отгряване при температура над нормалната за прехода порядък – безпорядък, се наблюдава заедно с остатъци от α–фазата.

Феримагнитният шпинел $Li^{1+}_{0.5}Fe^{3+}_{2.5}O^{2-}_4$ или $LiFe_5O_8$ (LFO) е перспективен за различни приложения. Може да се използва като материал за акумулаторни литиеви батерии и като феримагнит с висока температура на Кюри (620 °C), може също така да намери употреба в магнитни устройства за съхранение на данни.[32;33] $LiFe_5O_8$ е интересен материал и поради специфичната подредба на Li^{1+} и Fe^{3+} в отношение 1 : 3 на октаедричната B–позиция, в резултат на което се получава $P4_132$ или $P4_332$ структура.[34;35] При температури над $720-750$ °C подреждането по B–позиция на Li и Fe йони се нарушава и те се разпределят на случаен принцип, така усреднената структура става $Fd\bar{3}m$ (виж Фигура 2.1). Раманови спектри, измерени от поликристални проби са докладвани от Aroca *et al.*,[36] Julien *et al.*[37] и Cook и Manley.[38] Тези резултати са в съгласие по отношение на честотите на Рамановите линии в подредената α–фаза, но не и по отношение на отнасянето на наблюдаваните модове към конкретни атомни трептения или определяне на симетрията им. В допълнение има известно объркване относно Рамановите спектри на неподредената β–фаза. Всъщност спектрите се различават значително един от друг и съдържат много повече линии от очакваните за $Fd\bar{3}m$ структура. Освен това, Рамановият спектър за β–фаза, докладван в [37], силно наподобява на α–Fe_2O_3,[39] а този в [38] е практически идентичен със спектъра на α–фазата. Инфрачервени (ИЧ) спектри на LFO в интервала $300-800$ cm^{-1} са измерени от Wolska *et al.*[40] Сравнение на ИЧ спектри на α– и β–фаза показва силно намаляване на част от абсорбционните линии в неподредената фаза. Въпреки това, броят им остава по-висок от очакваните четири ИЧ фонона за $Fd\bar{3}m$ структура.

Поляризираните Раманови спектри са измерени с помощта на микро-Раманови спектрометри JY T64000 и LabRAM HR800 Visible. Спектрите са измерени от (100) или (111) кристални повърхности при геометрия на обратно разсей-



Фигура 2.1: Общата формула на шпинела може да се запише във вида $(A_{1-x}B_x)[A_xB_{2-x}]O_4$, където йоните в кръглите скоби заемат тетраедрична позиция, а тези в квадратните скоби заемат октаедрична позиция. Степента на инверсия x, се определя от това каква част от B йоните заемат тетреаедрична позиция и може да се изменя от 0, за нормален, до 1, за обратен шпинел. (a) В случая на α–$LiFe_5O_8$ се наблюдава специфичната подредба на Li^{1+} и Fe^{3+} в отношение 1 : 3 на октаедричната позиция и структурата има симетрия $P4_332$. (b) При повишаване на температурата тази подредба се нарушава, октаедрите стават неразличими и симетрията на β–фазата става $Fd\bar{3}m$.

ване, като източник за възбуждане са използвани He-Ne и Ar^+ лазери с дължина на вълната съответно 633 nm (1.96 eV) и 515 nm (2.41 eV), 488 nm (2.54 eV) и 458 nm (2.71 eV). Симетрията на Рамановите линии е определена от правилата на подбор след като са измерени различни конфигурации разсейване, xx, xy, $x'x'$ и $x'y'$ от (100) повърхност. В тези означения първата и втората букви показват поляризацията съответно на падащата и разсеяната светлина, а x, y, x' и y' са успоредни на [100], [010], [110] и [$\bar{1}$10] кристалографски направления. Обозначенията HH и HV, използвани за спектрите от (111) повърхност, съответстват на успоредна и кръстосана поляризация на падащата и разсеяната светлина.

Таблици 2.1 и 2.2 обобщават резултатите от анализа за броя, симетрията и правилата на подбор за фононите от точка Г за α– ($P4_332$) и β– ($Fd\bar{3}m$) фазите на LFO. В α–фазата са позволени $6A_1 + 14E + 20F_2$ Раманово-активни мода, докато са β–фазата броя на разрешени Раманово-активни фонона е само пет ($A_{1g} + E + 3F_{2g}$). Броят на разрешените ИЧ модове в двете фази е съответно 21 и четири. Ето защо α– и β–фазите могат лесно да бъдат разграничени по техните Раманови и/или ИЧ спектри.

Пресметнати са нормалните трептения в точката Г за α–фазата $LiFe_5O_8$ в рамките на модела на валентните обвивки с помощта на софтуерния пакет GULP.[14] O^{2-} и Fe^{3+} йони са представени като съвкупност от поляризуемо ядро с обвивка от валентни електрони, докато Li^{1+} е само ядро. Параметрите за

Таблица 2.1: Wyckoff означения и неприводими представяния за нееквивалентните атомни позиции за подредената $P4_332$ (№ 212) и неподредената $Fd\bar{3}m$ (№ 227) структури на $LiFe_5O_8$.[41] Номерирането на нееквивалентните Fe и O позиции в $P4_332$ структурата следва това в Ref. [35].

$P4_332$ – подредена фаза		
Атом	Wyckoff означения	Неприводими представяния
Li	$4b$	$A_2 + E + 2F_1 + F_2$
Fe1	$12d$	$A_1 + 2A_2 + 3E + 5F_1 + 4F_2$
Fe2	$8c$	$A_1 + A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2$
O1	$8c$	$A_1 + A_2 + 2E + 3F_1 + 3F_2$
O2	$24e$	$3A_1 + 3A_2 + 6E + 9F_1 + 9F_2$
Класификация на модовете		
	$\Gamma_{\text{Raman}} =$	$6A_1 + 14E + 20F_2$
	$\Gamma_{\text{IR}} =$	$21F_1$
	$\Gamma_{\text{silent}} =$	$8A_2$
	$\Gamma_{\text{acoustic}} =$	F_1
$Fd\bar{3}m$ – неподредена фаза		
Атом	Wyckoff означения	Неприводими представяния
Li/Fe1	$16d$	$A_{2u} + E_u + 2F_{1u} + F_{2u}$
Fe2	$8a$	$F_{1u} + F_{2g}$
O	$32e$	$A_{1g} + A_{2u} + E_g + E_u +$ $+F_{1g} + 2F_{1u} + 2F_{2g} + F_{2u}$
Класификация на модовете		
	$\Gamma_{\text{Raman}} =$	$A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$
	$\Gamma_{\text{IR}} =$	$4F_{1u}$
	$\Gamma_{\text{silent}} =$	$A_{2u} + 2E_u + F_{1g} + 2F_{2u}$
	$\Gamma_{\text{acoustic}} =$	F_{1u}

потенциала на Born-Mayer за отделните двойки катион – анион са получени от оптимизиране на достъпните кристалографски данни за α–фаза $LiFe_5O_8$,[35] а тези за взаимодействието O-O са взаимствани от параметрите, използвани от Lewis и Catlow.[15] Зарядите на ядрата и обвивките, съответно Z и Y, както и силовата константа, която характеризира взаимодействието между ядрото и обвивката за O и Fe са оптимизирани така, че да се получи добро съответствие между пресметнатите и експериментално измерените в тази работа Раманови-

Таблица 2.2: Правила на подбор за Раманово-активните модове при различните конфигурации на разсейване за двете фази $P4_332/Fd\bar{3}m$.

Повърхност	Поляризация	A_1/A_{1g}	E/E_g	F_2/F_{2g}
(100)	xx	a^2	$4b^2$	0
(100)	$x'x'$	a^2	b^2	d^2
(100)	$x'y'$	0	$3b^2$	0
(100)	xy	0	0	d^2
(111)	HH	a^2	b^2	d^2
(111)	HV	0	b^2	$2d^2/3$

активни модове от точката Г и честотите на ИЧ модовете измерени в Ref. [40]. В Таблица 2.3 са представени крайните параметри, използвани при пресмятането на честотите. Сравнение между експерименталните и пресметнатите структурни данни за α–фазата е направено в Таблица 2.4.

Таблица 2.3: Параметри за потенциала, използвани в модела на валентните обвивки за α–фазата на LFO.

Атом	Z (|e|)	Y (|e|)	k (eV/Å^2)
Li	+1		
Fe1/Fe2	+2	+1	598.6
O1/O2	+0.813	−2.813	75.6
Атомна двойка	**A (eV)**	**ρ (Å)**	**C (eV × Å^6)**
Li-O	435.6	0.300	0
Fe1-O	995.3	0.336	0
Fe2-O	1072.9	0.336	0
O-O	22764.0	0.149	27.879

Пресмятанията за неподредената β–фаза са направени в приближение на „усреднен атом“, като в октаедричните позиции се поставя „фиктивен“ атом с маса $0.25m_{\mathrm{Li}} + 0.75m_{\mathrm{Fe}}$ и заряд +2.5, а съсодействащият потенциал на взаимодействие с кислородните обвивки е усреднен от потенциалите на взаимодействие между Li-O и Fe1-O, като са използвани същите коефициенти на пропорционалност, както при масата. Предполагаме, че едно такова приближение дава задоволително описание на високочестотните модове, представляващи предимно кислородни трептения.

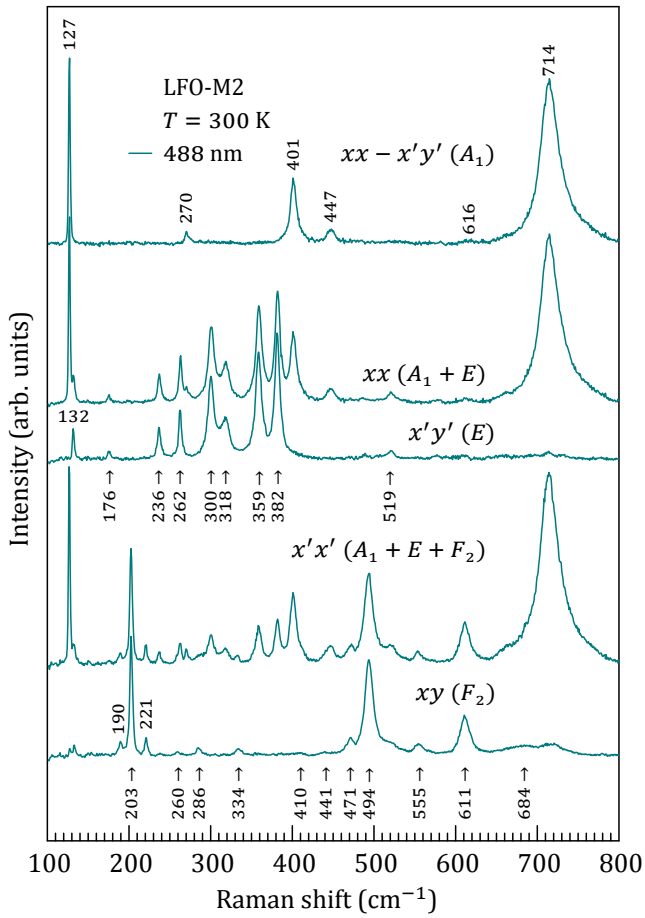
2.1 Раманова спектроскопия на α–LFO

Фигура 2.2 показва поляризирани Раманови спектри на LFO-M2, получени с лазер с дължина на вълната 488 nm (2.54 eV) при няколко конфигурации на

Таблица 2.4: Сравнение между експерименталните и пресметнатите структурни данни за α–фазата LFO.

Параметър	Експериментално	Пресметнато
a (Å)	8.3339	8.3342
Расзтояния (Å)		
Fe1-O1 (×2)	2.065	2.052
Fe1-O2 (×2)	1.959	1.921
Fe1-O2 (×2)	2.015	2.000
Fe2-O1 (×1)	1.914	1.952
Fe2-O2 (×3)	1.885	1.895
Li-O2 (×6)	2.109	2.146

разсейване. Най-горният спектър, където ясно се виждат само A_1 модове, е по-



Фигура 2.2: Поляризирани Раманови спектри на $LiFe_5O_8$ (LFO-M2), измерени от (100) повърхност с 488 nm възбуждане при 300 K.

лучен от изваждането на $x'y'$ (E) спектъра от xx $(A_1 + E)$. Очевидно е, че тези спектри са представителни за α–фазата. Всички A_1 Раманово разрешени фонони могат лесно да се идентифицират, с изключение на линията при 616 cm^{-1},

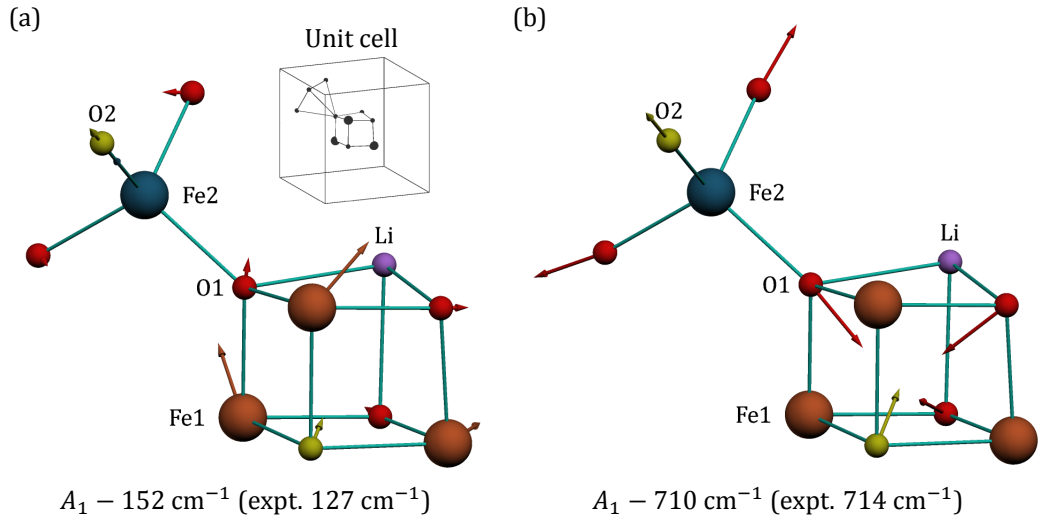
чиято интензивност нараства значително при възбуждане с по-голяма дължина на вълната (виж Фигура 2.5). Също така са наблюдавани девет от $14E$ и 13 от $20F_2$ мода. Можем да предположим, че интензивността на останалите E и F_2 модове е по-малка от тази, която може да бъде измерена с прибора. В Таблица 2.5 са представени експериментално измерените честоти за двете фази LFO, също така за сравнение са показани и пресметнатите такива, за всички Раманово-активни модове.

Таблица 2.5: Експериментално измерени (Expt.) и пресметнати (Calc.) честоти за Раманово-активните модове в $LiFe_5O_8$ (честотите са в cm^{-1}).

α–$LiFe_5O_8$ $P4_332$						β–$LiFe_5O_8$ $Fd\bar{3}m$					
A_1		E		F_2		A_{1g}		E_g		F_{2g}	
Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.	Expt.	Calc.
127	152	132	148		147						
		176	169	190	183						
			198	203	213					201	253
		236	222	221	224						
					249						
		262	286	260	254						
270	294			286	283						
		300	312	334	309						
		318	328		385			360	286		
		359	360		392						
401	412	382	383	410	404						
447	462		407	441	456						
				471	464						
				494	500					494	476
		519	518		503						
			533	555	567						
616	595		567	611	601					609	598
			646		636						
				684	683						
714	710				715	712	697				

За разлика от правия шпинел със симетрия $Fd\bar{3}m$, където поради високата симетрия следват много ограничения, за атомните отмествания, при $P4_332$ симетрията атомните отмествания не могат да бъдат представени така лесно. Въпреки това за най-интензивните модове със симетрия A_1 те са сравнител-

но прости и могат да се визуализират на базата на направените пресмятания (виж Фигура 2.3). За най-ниско честотния мод, пресметнат на 152 cm^{-1} (експе-

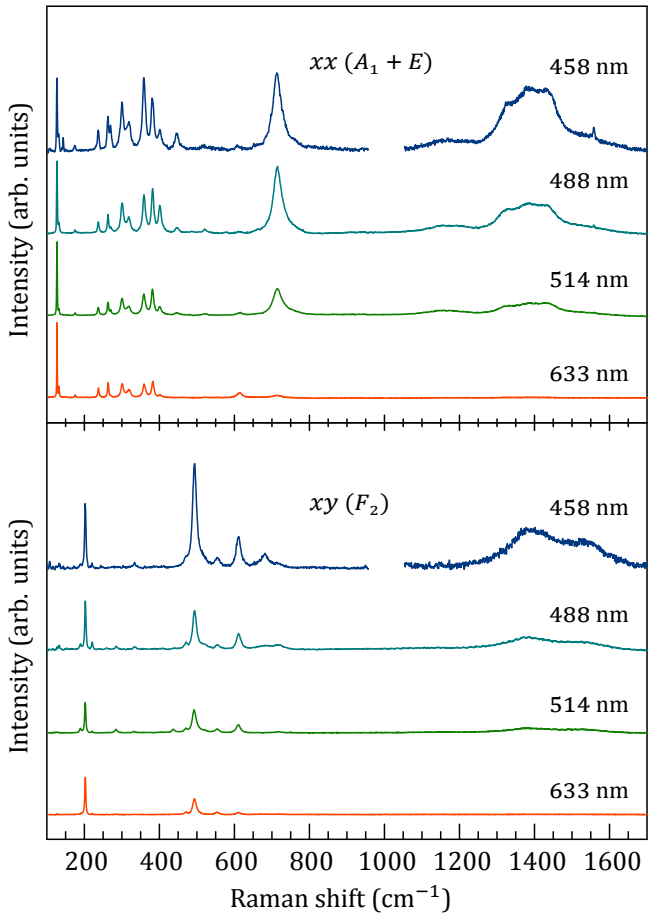


Фигура 2.3: Атомни отмествания за най-интензивните A_1 нормални модове за α-фазата ($P4_332$) на LFO

риментално измерен на 127 cm^{-1}), железните Fe2 и кислородните O1 атоми (и двата вида заемат позиция $8c$) се движат по направление ⟨111⟩, O2 атомите почти следват направление ⟨100⟩, а Fe1 се отместват по посока на ⟨110⟩. Това е „винтообразно“ движение, което може да се представи като транслация и ротация около Fe2-O1 връзката на FeO_4 тетраедъра. Най-високо честотния A_1 мод, пресметнат на 710 cm^{-1} (експериментално измерен на 714 cm^{-1}), който съответства на A_g мода в структурата на правия шпинел е „дишащ“ за FeO_4 тетраедъра, а катионната подрешетка остава неподвижна. Движението на Li атоми е забранено в A_1 модовете защото се намират в център на инверсия.

2.1.1 Резонансни ефекти

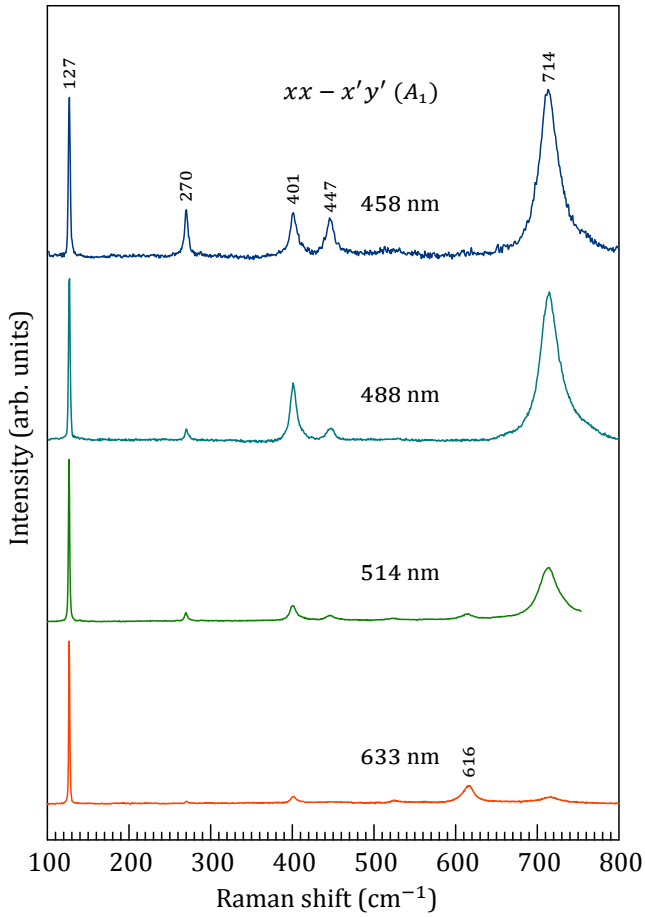
От направените измервания се вижда, че относителната интензивност на Рамановите линии силно зависи от енергията на възбуждащото лъчение. На Фигури 2.4 и 2.5 са показани за сравнение съответно xx, xy и A_1 спектри от образеца LFO-M2, получени с лазери с дължина на вълната 633 nm (1.96 eV), 515 nm (2.41 eV), 488 nm (2.54 eV) и 458 nm (2.71 eV). Спектрите са нормирани по пиковата интензивност на A_1 линията на 127 cm^{-1}. Относителната интензивност на A_1 пика на 714 cm^{-1} и тази на двуфононните модове в интервала 1300 − 1600 cm^{-1} е много ниска в спектрите, получени с лазер с дължина на вълната 633 nm (1.96 eV), но силно нарастват с увеличаване на енергията на възбуждащото лъчение и дори започват да доминират в спектъра. Това наблюдение съвпада с вече докладвани резултати за различие на Раманови спектри на $LiFe_5O_8$ при измервания с лазери с дължини на вълната, съответно, 785 nm (1.58 eV) и 515 nm (2.41 eV).[36]



Фигура 2.4: xx ($A_1 + E$) и xy (F_2) спектри от LFO-M2 кристали, измерени с лазери с различна дължина на вълната при температура 300 K. Всички спектри са нормирани по пиковата интензивност на A_1 мода на 127 cm^{-1}.

Правдоподобно обяснение за резонансното Раманово разсейване при $LiFe_5O_8$ може да се направи на база на сравнението му с друг ферит, $Bi_2Fe_4O_9$, който съдържа както $Fe^{3+}O_4$ тетраедри, така и $Fe^{3+}O_6$ октаедри, и показва почти същото резонансно поведение.[42] Въз основа на предполагаемата електронната структура на $Bi_2Fe_4O_9$, характеристиките на спектрите при еднофононно и двуфононно Раманово разсейване се обясняват с ефекта на Franck-Condon, приложен за възбуждане и затихване на $d - d$ електронните преходи в Fe^{3+} йони.

Във времевия мащаб на фононните трептения $d - d$ електронният преход по същество е мигновен, което означава, че веднага след прехода позициите на атомите не се променят и са същите, както в първоначалното състояние. Крайното състояние, обаче, изисква различно равновесно положение, което се постига чрез излъчване на фонон. Процесът на Franck-Condon се проявява в повишаване на интензивността на еднофононните Раманови линии, представляващи участващите фонони и появата на многофононни линии, които ги възпроизвеждат. Теоретичните аспекти на този вид разсейване са обсъдени

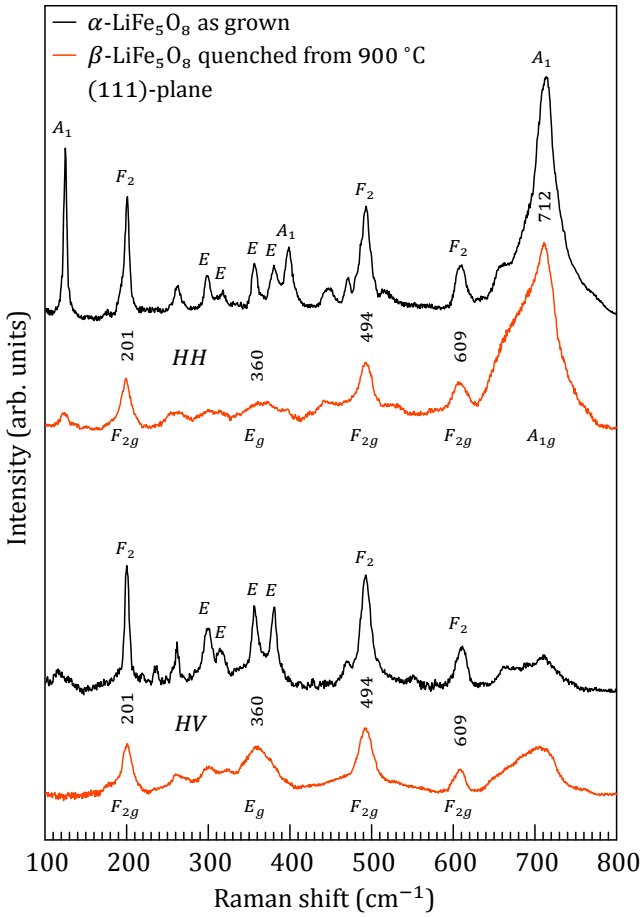


Фигура 2.5: A_1 спектри на LFO-M2 измерени с различна енергия на възбуждане. Всички спектри са нормирани по пиковата интензивност на A_1 мода на 127 cm^{-1}.

подробно от Allen и Perebeinos[43;44] в случая на $LaMnO_3$. $d - d$ преходите на Fe^{3+} в LFO предизвикани от фотони с енергия от 1.9 до 2.8 eV са добре познати.[45–47] Има слаба линия на поглъщане при 2.4 eV, съответстваща на преходи от основно $^6S(A_{1g})$ към възбудено $^4G(^4A_{1g}, ^4E_g)$ състояние на $Fe^{3+}(d^5)$, отделено от октаедричното кристално поле; и по-силна линия при 2.56 eV, съответстваща на $^6S(A_{1g}) \rightarrow {}^4G(^4A_1, ^4E)$ преходи в тетрагонално обкръжение не Fe^{3+}. Енергията на фотоните от 1.96 eV (633 nm) не е достатъчна, за да се възбуди Fe^{3+} и по този начин да се задейства механизмът на Franck-Condon. Това обяснява много по-слабата интензивност в спектрите с това възбуждане на A_1 (714 cm^{-1}) линията, представляваща трептене „във фаза“ на кислородите в $Fe^{3+}O_4$ тетраедри, както и незначителната интензивност на съответното двуфононно разсейване.

2.2 Раманова спектроскопия на β–LFO

Неподредената β–фаза с произволно разпределени Li^{1+} и Fe^{3+} йони на октаедрична позиция съществува при високи температури (над 735 − 750 °C) или след бързо охлаждане на образци от LFO.[34] Във втория случай обаче, не е ясно

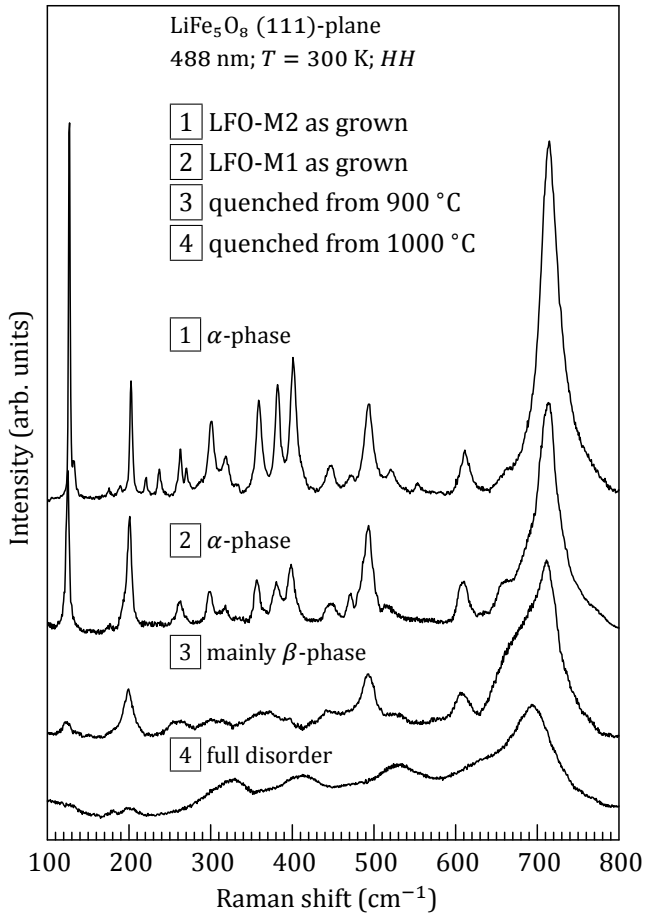


Фигура 2.6: Сравнение на HH и HV спектрите на α– и β–фазите на монокристали LFO-M1, получени от (111) повърхност с 488 nm възбуждане при стайна температура.

дали безпорядъкът е пълен или само частичен. Вече докладваните в литературата неполяризирани Раманови спектри на β-LFO [37;38] са доста противоречиви по две отношения, от една страна не съответстват един на друг, а от друга са наблюдавани много по-голям брой Раманово-активни линии от очакваните за $Fd\bar{3}m$ структурата. По-внимателен анализ на спектъра, показан в Ref. [37] показва, че той действително отговаря на спектъра на α–Fe_2O_3, който се формира с нагряване на LFO, а спектъра на β–LFO представен в Ref. [38] е практически идентичен с този на α–LFO.

Изследвано е α – β превръщането с LFO-M1 кристали, отгряти при 900 °C и бързо охладени в течен азот. Рамановите спектри, получени от (111) повърхност преди отгряването (α–фаза) и след отгряване и бързо охлаждане (β–фаза) са сравнени на Фигура 2.6. Правилата на подбор за разсейване от (111) равнина за α– и β–фазите позволяват да се наблюдават $E(E_g)$ и $F_2(F_{2g})$ модове в успоредна (HH) и кръстосана (HV) поляризация, докато $A_1(A_{1g})$ модовете се наблюдават само в HH спектрите.

Както се вижда от Фигура 2.6, след отгряване при 900 °C, последвано от бързо охлаждане, част от линиите в спектъра на α–фазата изчезват или силно на-



Фигура 2.7: HH спектри, измерени от (111) повърхност на LFO-M1 и LFO-M2 кристали, непосредствено след израстването им (спектри $\boxed{1}$ и $\boxed{2}$) и на LFO-M1 кристали след отгряване и бързо охлаждане от 900 °C и 1000 °C (спектри $\boxed{3}$ и $\boxed{4}$).

маляват въпреки това пет от линиите, тези на 201 cm^{-1} (F_{2g}), 360 cm^{-1} (E_g), 494 cm^{-1} (F_{2g}), 609 cm^{-1} (F_{2g}), и 712 cm^{-1} (A_{1g}), с изключение на лекото им уширение, остават по-малко засегнати. Броят и поляризационните свойства на тези линии са в съответствие с тези на β–фазата, получени от съображения за симетрия. Пресметнатите стойности на трите най-високо честотни Рамано-ви мода за $Fd\bar{3}m$ структурата съответстват много добре на честотите на експериментално наблюдаваните линии (виж дясната част на Таблица 2.5), но E_g и нискочестотните F_{2g} модовете се отклоняват значително. Този факт може да се обясни с чувствителността на по-ниско честотните трептения от атомното обкръжение, тъй като според нашите пресмятания, E мода на 360 cm^{-1} и F_2 мода на 203 cm^{-1} в $P4_332$ структурата има значително участие на Li йони.

Наличието на остатъци от α–фазата след отгряване и бързо охлаждане от 880 °C и 900 °C, температури много по-високи от нормалната температура на прехода порядък – безпорядък, не е неочаквано, тъй като според симетрийния анализ на Haas[48] преход от втори род на шпинел с подредба 1 : 3 на B–позиция към неподредена структура не е възможен, което означава, че дока-

то се осъществява процеса на безпорядък, системата е в т. нар. „mixed–phase regime“, т.е. докато в някои части на системата преходът е завършил, в други все още не е. Случайното разпределение на Li^{1+} и Fe^{3+} в мащаба на далечното подреждане, потвърдено от рентгенова дифракция, не е задължително да се запази и при близкото подреждане, където домени от подредени и неподредени Li/Fe йони могат да съществуват едновременно.[49] Очевидно това е и случаят при бързо охлаждане на LFO след отгряване при 900 °C. Безпорядъкът, обаче, се увеличава и променя характера си с частично изпаряване на литий и кислород при отгряване при температура 1000 °C и по-висока. В този случай, поради значително изкривяване на кислородната подрешетка, транслационната симетрия се нарушава и се активират фонони, забранени при наличие на транслационна симетрия, което води до значително изменение на спектъра. Рамановият спектър в този случай отразява плътността на фононните състояния. Разликата между Рамановите спектрите на LFO след нагряване и бързо охлаждане от 900 °C и 1000 °C е показан на Фигура 2.7.

В заключение можем да кажем, че от експерименталното и теоретичното изследване на Рамановите спектри на обратен шпинел $LiFe_5O_8$ за подредена α– и неподредена β–фази са идентифицирани всички наблюдавани фонони. Зависимостта на относителната интензивност на Рамановите линии от енергията на възбуждащото лъчение може да се обясни със значителния принос на механизма на Franck-Condon при процеса на Раманово разсейване. В неподредената по B позиция β–фаза, получена чрез нагряване и бързо охлаждане, се наблюдава известно количество и от подредената фаза. Отгряването при високи температури ($\geq$ 1000 °C), обаче, води до значителни промени на спектрите, вероятно поради изпаряване на Li и увеличаване на общия безпорядък.

3 Сравнително Раманово изследване на изоструктурни $YCrO_3$ и $YMnO_3$: ефекти от структурни дисторсии и двойникуване

Поляризирани Раманови спектри на изоструктурни орторомбични $YCrO_3$ и $YMnO_3$ монокристали са измерени при еднакви условия, като за източник на възбуждащото лъчение са използвани лазери с различна дължина на вълната във видимата област. Симетрията на наблюдаваните линии е определена и те са отнесени към определени атомни трептения с помощта на направените пресмятания на динамиката на решетката. Честотите на линиите с един и същ произход и в двете вещества са близки, обаче интензивността им се различава значително. Докато различната интензивност на модовете, активирани вследствие на изкривяване на октаедрите от ефекта на Jahn-Teller, може да се обясни с различната степен на тази деформация в двете съединения, то причината за намалената интензивност на други линии в нискочестотната област в Рамановите спектри на $YMnO_3$ вероятно се дължи на финото двойникуване на кристала.

Интересът към перовскитоподобни оксиди на преходни метали като ABO_3 се поддържа от десетилетия поради многото атрактивни явления, наблюдавани при тези съединения. Сред тях са структурни фазови преходи от втори род, високотемпературна свръхпроводимост, колосално магнитосъпротивление, зарядово и орбитално подреждане, сложни магнитни свойства и много други. Като правило структурните, електричните и магнитните свойства на тези съединения са силно взаимосвързани. Те могат да бъдат „контролирани“ чрез промяна на дължината на A-O и B-O връзките, което съответства на промяна на толеранс-фактора $t = (r_A + r_O)/\sqrt{2}(r_B + r_O)$, където r_O, r_A и r_B са съответно йонните радиуси на кислорода и атомите в A– и B–позиции. В зависимост от стойността на t, повечето от тези съединения кристализират в свръхструктури на идеалния кубичен перовскит (пространствена група на симетрия $Pm\bar{3}m$) с $R\bar{3}c$ или $Pnma$ симетрия. Понижаването на симетрията може да стане по много начини в зависимост от завъртането на BO_6 октаедрите, което води до различно обкръжение на катионите в A–позиция. За описание на възможните конфигурации се използва моделът въведен от Glazer,[50] в който свръхструктурите могат да бъдат получени от идеалния кубичен перовскит чрез накланяне (ротации) на октаедрите около едно или повече от основните кристалографски направления в него. Glazer получава 23 системи, показани в Таблица 3.1, които обхващат 15 пространствени групи, като според тези означения ромбоедричната $R\bar{3}c$ структура е от вида $(a^-a^-a^-)$, а орторомбичната $Pnma$ структура е от тип $(a^-b^+a^-)$.

Рамановата спектроскопия е мощна експериментална техника за изучаването на перовскитоподобни оксиди. Поради факта, че в идеалната кубична перовскитна структура не се наблюдават Раманово-активни модове, всички наблюдавани линии в спектъра на реалния перовскит се дължат на отклонения от реалната структура. Например, както е показано в новаторската работа на Scott,[51] един от Раманово-активните модове наблюдавани в редкоземни алуминати с $R\bar{3}c$ структура се дължи на завъртането на октаедъра около оста [111].

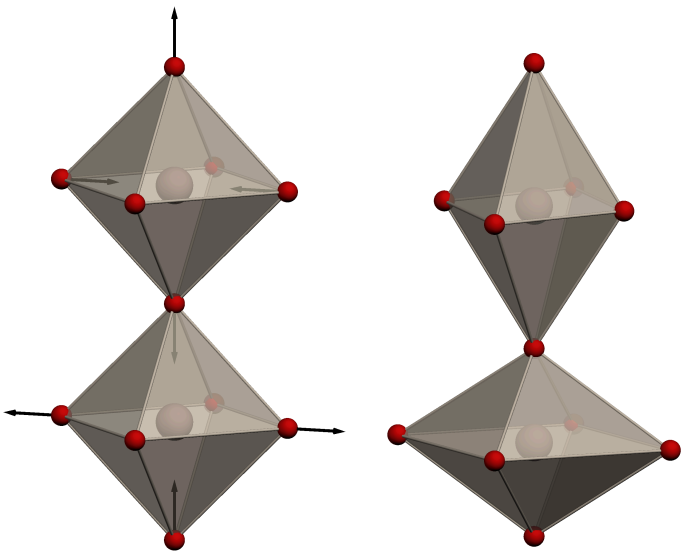
Таблица 3.1: Списък на възможните системи, получени с прости завъртания, според Glazer.[50]

№	Символ	Решетка	Квази-кубични параметри	Пространствена група
системи с три завъртания, клетка $2a_c \times 2b_c \times 2c_c$				
1	$a^+b^+c^+$	I	$a_c \neq b_c \neq c_c$	$Immm$ (№ 71)
2	$a^+b^+b^+$	I	$a_c \neq b_c = c_c$	$Immm$ (№ 71)
3	$a^+a^+a^+$	I	$a_c = b_c = c_c$	$Im3$ (№ 204)
4	$a^+b^+c^-$	P	$a_c \neq b_c \neq c_c$	$Pmmm$ (№ 59)
5	$a^+a^+c^-$	P	$a_c = b_c \neq c_c$	$Pmmm$ (№ 59)
6	$a^+b^+b^-$	P	$a_c \neq b_c = c_c$	$Pmmm$ (№ 59)
7	$a^+a^+a^-$	P	$a_c = b_c = c_c$	$Pmmm$ (№ 59)
8	$a^+b^-c^-$	A	$a_c \neq b_c \neq c_c, \alpha \neq 90°$	$A2_1/m11$ (№ 11)
9	$a^+a^-c^-$	A	$a_c = b_c \neq c_c, \alpha \neq 90°$	$A2_1/m11$ (№ 11)
10	$a^+b^-b^-$	A	$a_c \neq b_c = c_c, \alpha \neq 90°$	$Pnma$ (№ 62)
11	$a^+a^-a^-$	A	$a_c = b_c = c_c, \alpha \neq 90°$	$Pnma$ (№ 62)
12	$a^-b^-c^-$	F	$a_c \neq b_c \neq c_c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$F\bar{1}$ (№ 2)
13	$a^-b^-b^-$	F	$a_c \neq b_c = c_c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$I2/a$ (№ 15)
14	$a^-a^-a^-$	F	$a_c = b_c = c_c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$R\bar{3}c$ (№ 167)
системи с две завъртания, клетка $2a_c \times 2b_c \times 2c_c$				
15	$a^0b^+c^+$	I	$a_c < b_c \neq c_c$	$Immm$ (№ 71)
16	$a^0b^+b^+$	I	$a_c < b_c = c_c$	$I4/m$ (№ 78)
17	$a^0b^+c^-$	B	$a_c < b_c \neq c_c$	$Bmmb$ (№ 63)
18	$a^0b^+b^-$	B	$a_c < b_c = c_c$	$Bmmb$ (№ 63)
19	$a^0b^-c^-$	F	$a_c < b_c \neq c_c, \alpha \neq 90°$	$F2/m11$ (№ 12)
20	$a^0b^-b^-$	F	$a_c < b_c = c_c, \alpha \neq 90°$	$Imcm$ (№ 74)
системи с едно завъртане, клетка № 21 - $2a_c \times 2b_c \times c_c$, № 22 - $2a_c \times 2b_c \times 2c_c$				
21	$a^0a^0c^+$	C	$a_c = b_c < c_c$	$C4/mmb$ (№ 127)
22	$a^0a^0c^-$	F	$a_c = b_c < c_c$	$F4/mmc$ (№ 140)

Таблица 3.1: *продължение*

		система без завъртания, клетка $a_c \times b_c \times c_c$		
23	$a^0a^0a^0$	P	$a_c = b_c = c_c$	$Pm3m$ (№ 221)

Този мод може да се разглежда като „мек мод“ и неговата честота клони към нула, когато температурата клони към критичната температура на структурния фазов преход от втори род. Iliev *et al.*[52] са показали, че в случая на ред-



Фигура 3.1: Деформация на MnO_6 октаедрите в $YMnO_3$ в следствие на ефекта на Jahn-Teller, при който две срещуположни Mn-O връзки се скъсяват, а други две също срещуположни двойки се удължават.

коземни манганити с орторомбична $Pnma$ структура, две от наблюдаваните линии в Рамановите спектри произхождат от модове с форма, съответстваща на накланянето на октаедрите в структурата. Макар че при тези съединения не се наблюдава фазов преход от втори род към по-високосиметрична фаза, честотата на тези линии се изменя пропорционално с изменение на ъгъла на наклона.

Въпреки това, моделът на твърди октаедри не е подходящ, когато B йонът е Jahn-Teller (JT) йон (какъвто е Mn^{3+}). В манганитите ефектът на JT води до наличието на два вида Mn-O връзки с доста различна дължина, което силно деформира MnO_6 октаедрите (виж Фигура 3.1). Поради тази причина, за да се обясни връзката между интензивността на Рамановите модове и структурните дисторсии в орторомбичните манганити, може да бъде предложен структурен модел, в който реалната $Pnma$ структура се получава от идеалната кубична $Pm\bar{3}m$ структура при едновременното действие на четири прости дисторсии.[53]

Следвайки означенията в Ref. [53] първата от тези дисторсии, $D_{[101]}$, пред-

ставлява завъртане на MnO_6 октаедрите около кубичната ос [101]. Така се получава орторомбична структура с пространствена група на симетрия $Imma$. Втората основна дисторсия $D_{[010]}$ отново е завъртане на MnO_6 октаедрите, но този път около кубичната ос [010], при което се получава тетрагонална структура с пространствена група на симетрия $P4/mbm$. Количествената мярка и за двете дисторсии е ъгълът на ротация, който може да се дефинира по следния начин:

$$D_{[101]} = \arctan\left(2\left|x_{O2} - z_{O2}\right|\right) \quad \text{и} \tag{3.1}$$

$$D_{[010]} = \arctan\left(\frac{2\sqrt{2}\left|z_{O1}\right| + 4\sqrt{2}\left|y_{O2}\right|}{2}\right), \tag{3.2}$$

където x_{O2}, z_{O2}, z_{O1} и y_{O2} са отклоненията на дробните координати на кислородните атоми O1 и O2 от позициите им в идеализираната структура без съответния тип дисторсия.[53]

Третата дисторсия D_{JT} е деформация на MnO_6 октаедрите, при която две от Mn-O2 връзките се скъсяват, а другите две се удължават, т.е. $Mn(O2)_4$ квадратите се трансформират в ромбове (виж Фигури 3.1 и 3.2). Както и в предния случай, така и тук получената структура е тетрагонална, с пространствена група на симетрия $P4/mbm$. Количествената мярка на D_{JT} се дефинира като относителната разлика на две съседни Mn-O2 връзки, $\Delta d_{\text{Mn-O2}}/\langle d_{\text{Mn-O2}}\rangle$. При малки дисторсии, в орторомбичен $Pnma$ базис, се дава с израза:

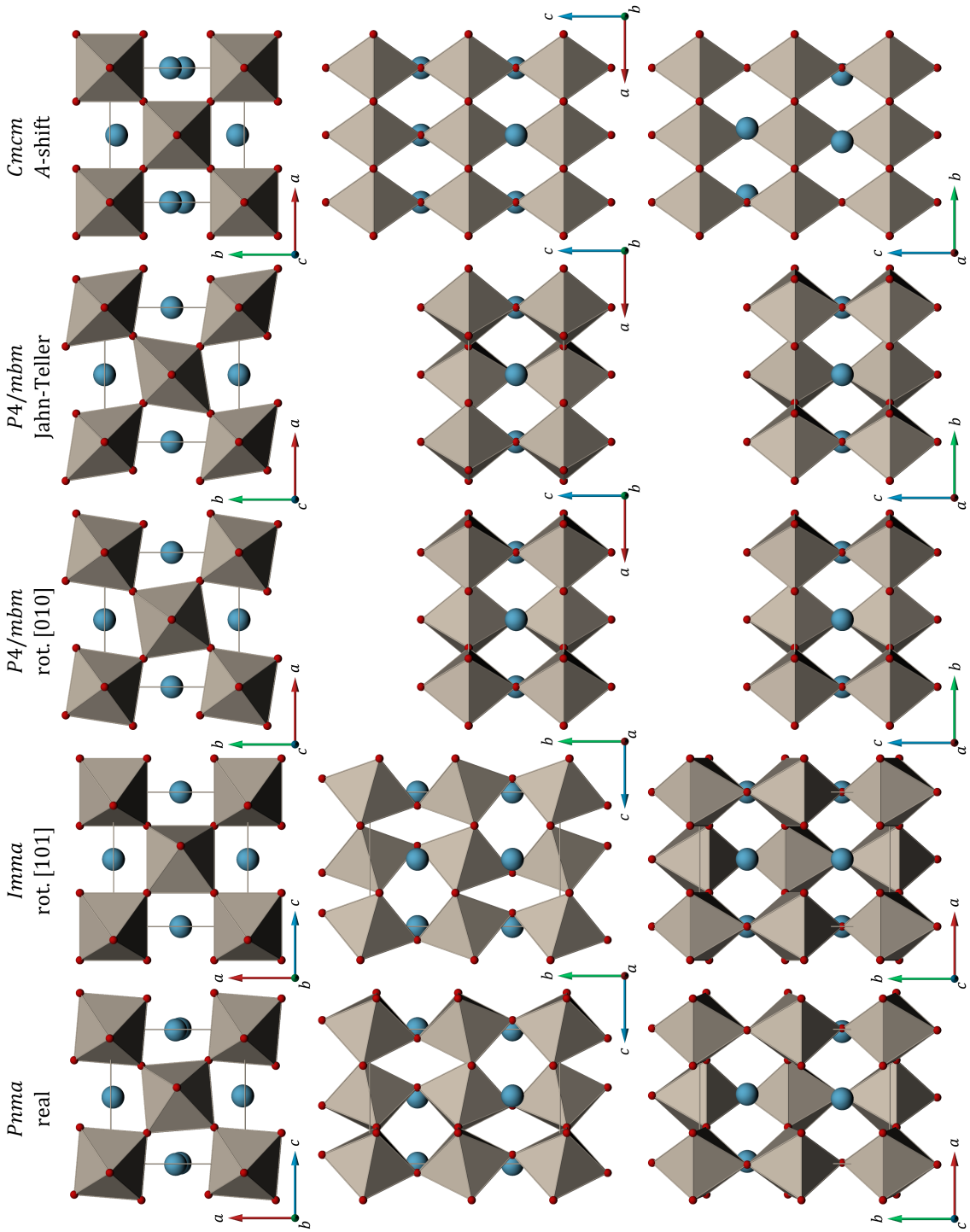
$$D_{JT} = 2|x_{O2} + z_{O2}|. \tag{3.3}$$

Отместването на A–атомите от техните позиции в идеалния перовскит по направление на оста x (в $Pnma$ базис) определя четвъртата основна дисторсия $D_{A\text{-shift}}$. Получената структура е орторомбична с пространствена група на симетрия $Cmcm$. Количествено дисторсията се дефинира чрез:

$$D_{A\text{-shift}} = 2x_A. \tag{3.4}$$

Всички четири структури, получени от действието на отделните дисторсии, както и реалната $Pnma$ структура, са показани на Фигура 3.2.

В рамките на последния модел може да се заключи, че интензитетът на 20 от всичките 24 Раманово-активни мода в структура тип–$GdFeO_3$ са свързани със само една от горепосочените деформации и изменението на интензитетите отразява промяната на структурните деформации. Използвайки този модел, е възможно да се обясни значителната разлика на относителната интензивност на $B_{2g}(1)$ мода, активиран от JT деформация в спектрите на $CaMnO_3$ (съдържащ Mn^{4+} йони които не са JT) и $YMnO_3$ (съдържащ JT Mn^{3+} йони). За съжаление силната зависимост на интензитета на много от останалите линии

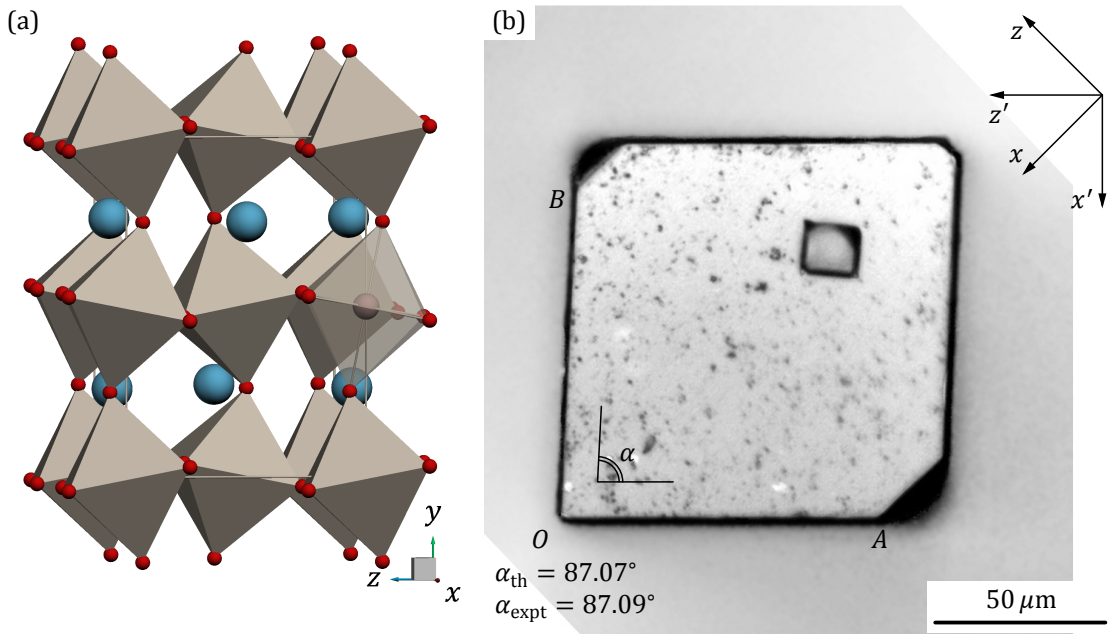


Фигура 3.2: Реалната *Pnma* структура (тип–$GdFeO_3$) и четирите по-прости структури, съдържащи само по една от основните дисторсии.

в Рамановите спектри на $CaMnO_3$ от енергията на възбуждащите фотони (т.е. резонансни ефекти) затруднява доказването на модела в този случай. В допълнение, различния заряд на A и B йоните в $Y^{3+}Mn^{3+}O_3^{2-}$ и $Ca^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-}$ затрудняват допълнително сравняването на Рамановите спектри на тези две съединения. Поради тази причина представяме паралелно Раманово изследване на YBO_3 (B = Cr, Mn). Изоструктурните орторомбични *Pnma* съединения имат

близки параметри на решетката, както и близки стойности на три от четирите структурни дисторсии. Единствената разлика е наличието на JT дисторсия на $Mn^{3+}O_6$ октаедри, водещи до силната им деформация, докато $Cr^{3+}O_6$ (Cr^{3+} не е JT йон) октаедрите са симетрични с почти равни Cr-O връзки. Поляризираните Раманови спектри на всяко от съединенията, измерени с лазери с различни дължина на вълната във видимата област, са практически идентични, което показва, че резонансните ефекти са незначителни. Това си струва да се отбележи, защото в досегашните работи[52;54–58] измерванията са правени с една лазерна линия. Наистина, в няколко статии за орторомбичен $YMnO_3$ се представят поляризирани[52;55;58] или неполяризирани[56;57] Раманови спектри, получени или с 515 nm или с 633 nm лазери, но $YCrO_3$ има само една ранна статия[54] представяща поляризирани спектри измерени с 515 nm лазер. В тази работа ние показваме, че има значителна разлика в интензитета на $B_{2g}(1)$ линията (активиран от JT изкривяването) в $YCrO_3$ и $YMnO_3$. Изненадващо интензивността на други нискочестотни линии е силно подтисната в $YMnO_3$, въпреки близки стойностите на активиращите структурни дисторсии на двете съединения. Сравнението с Рамановите спектрите на други изоструктурни редкоземни перовскити води до заключението, че това е в резултат на двойникуването на $YMnO_3$ монокристали.

Поляризирани Раманови спектри са измерени в геометрия на обратно разсейване за няколко конфигурации на разсейване: xx, yy, zz, xz и yx'. В тази означения първата и втората буква показват поляризацията на падащата и разсеяната светлина, съответно x, y, z и x' са успоредни на орторомбичните [100], [010], [001] и [101] кристални направления. В този случай не е тривиално да се определи орторомбичната [100] ос. За да се направи това използваме факта, че всички квази-кубични перовскити се цепят по кубичните равнини от тип {100}. Това води до почти перфектна кубична форма на микро-кристалите с естествено израснали {100} повърхности, виж Фигура 3.3. Могат да се направят предварителни измервания на поляризирани Раманови спектри в специално подбрани конфигурации, според тези повърхности. Само орторомбичното [010] направление [$(010)_o$ повърхност] е перпендикулярно на $\{010\}_c$ равнината, така че то лесно може да бъде определено. Въпреки това в $(010)_o$ повърхност, направления $[100]_o$ и $[001]_o$ са успоредни на диагоналите (в случай на повърхност подобна на ромб) на повърхността с форма на успоредник. Тъй като параметърът на решетката $a_o > c_o$, от това следва, че направление $[100]_o$ трябва да бъде насочено по по-дългия диагонал, виж Фигура 3.3. Сравнението на ъгъла между равнини $(101)_o$ и $(\bar{1}01)_o$ (който може да се изчисли от публикуваните структурни данни[59]) с измерения ъгъл между кристалните ръбове OA и OB на снимката от Фигура 3.3 е много добро, което ни позволява да определим кристалографските направления, или по-точно – да различим x от z направлението.



Фигура 3.3: (a) Елементарна клетка на $YCrO_3$. (b) Оптична снимка на (010) повърхност от $YCrO_3$ монокристал, на която са показани означенията използвани за кристалографските направления. Същата така са сравнени стойностите за ъгъла α между вертикалните (101) и ($\bar{1}$01) орторомбични повърхности (на снимката това са кристалните ръбове OA и OB). α_{th} е стойността пресметната от структурни данни,[59] а α_{expt} е стойността, измерена направо от снимката. Това ни позволява да различим x от z направлението.

Измерванията са извършени с помощта на микро-Раманов спектрометър LabRAM HR800 Visible при стайна температура. Използван е обектив ×100, за да се фокусира падащият лазерен лъч и да се събира разсеяната светлина. За да провери за наличие на резонансни ефекти в Рамановите спектри като източници на възбуждане са използвани He-Ne (633 nm) и Ar^+ (514 и 458 nm) лазери. Извършени са малък брой предварителни измервания, в които произведението *лазерна мощност* × *време на измерване* остава постоянно, за да се определи максималната мощност, при която прегряването на пробите е пренебрежимо малко. Така за двата вида кристали, за всички лазерни линии е избрана лазерна мощност 2 mW. Измерените xx и zz спектри за $YMnO_3$ кристали са идентични, което може да бъде обяснено, като резултат от осредняване на спектрите вследствие на фино двойникуване на кристала. За разлика от $YCrO_3$ кристалите, където xx и zz спектри са съществено различни и двойникуване не се наблюдава (виж Фигура 3.4).

За да се улесни определянето на произхода на Рамановите линии, направихме пресмятания на динамиката на решетката в рамките на модела на валентните обвивки. Изчисленията са извършени с помощта на софтуерния пакет Gulp.[14] Параметрите за потенциала на Born-Mayer са взаимствани главно от параметрите, използвани от Lewis и Catlow.[15] Стойностите за Z, Y, k, A, ρ и C

са изброени в Таблица 3.2.

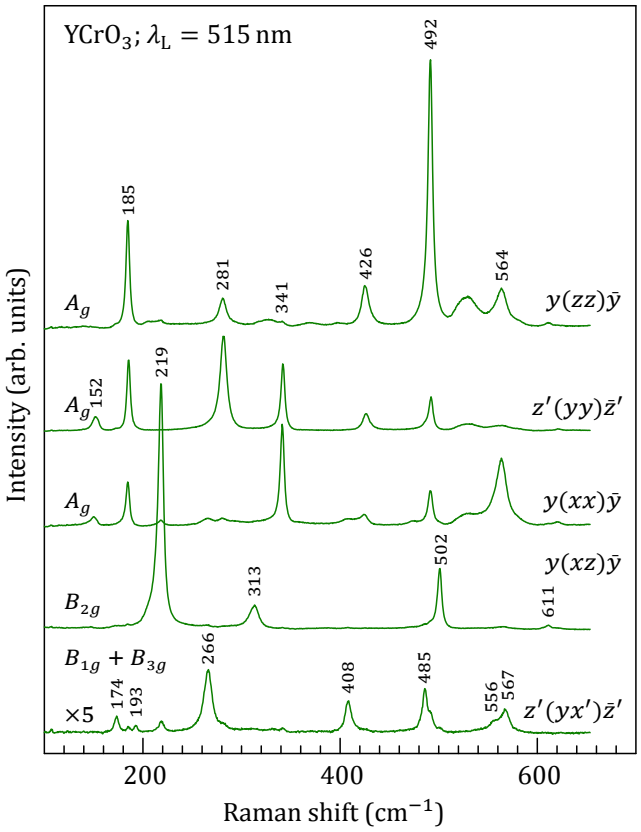
Таблица 3.2: Параметри на потенциала, използван за пресмятанията на динамиката на решетката. Поради различните стойности на k за кислородните атоми в $YMnO_3$ и $YCrO_3$ в таблицата, съответно са използвани означенията O_{Mn} и O_{Cr}. Всички параметри са взети от Ref. [15], с изключение на тези за двойката Cr-O, за която са използвани параметрите от Ref. [60].

Атом	Z (|e|)	Y (|e|)	k (eV/Å^2)
Y	2.90		
Mn	0.30	2.80	51.20
Cr	0.30	2.80	49.50
O_{Mn}	0.82	−2.82	53.72
O_{Cr}	0.82	−2.82	36.70
Двойка атоми	**A (eV)**	**ρ (Å)**	**C (eV × Å^6)**
Y-O	1345.1	0.3491	0.000
Mn-O	715.8	0.3464	0.000
Cr-O	1763.0	0.2960	0.000
O-O	22764.3	0.1490	27.879
O-O	22764.3	0.1490	27.879

Параметрите на решетката и атомните позиции за $YMnO_3$ и $YCrO_3$, използвани за пресмятанията, са взети съответно от Ref. [61] и Ref. [59].

Орторомбичните YBO_3 (B = Cr, Mn) кристали имат $GdFeO_3$–тип структура[59;61] (пространствена група на симетрия $Pnma$, $Z = 4$, $a_o \approx c_o \approx \sqrt{2}a_c$, $b_o \approx 2a_c$, където a_c е параметъра на решетка на идеалния кубичен перовскит). Според теорията на групите от точката Г от зоната на Брилуен ще се наблюдават $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ Раманово-активни мода.[62;63] Правилата на подбор за тези модове, както и разрешените направления на отместванията на атомите участващи в тях са дадени в Ref. [53;55]. Поляризирани Раманови спектри получени от (010) и (101) повърхности на $YCrO_3$ кристали с лазер с дължина на вълната 515 nm са показани на Фигура 3.4.

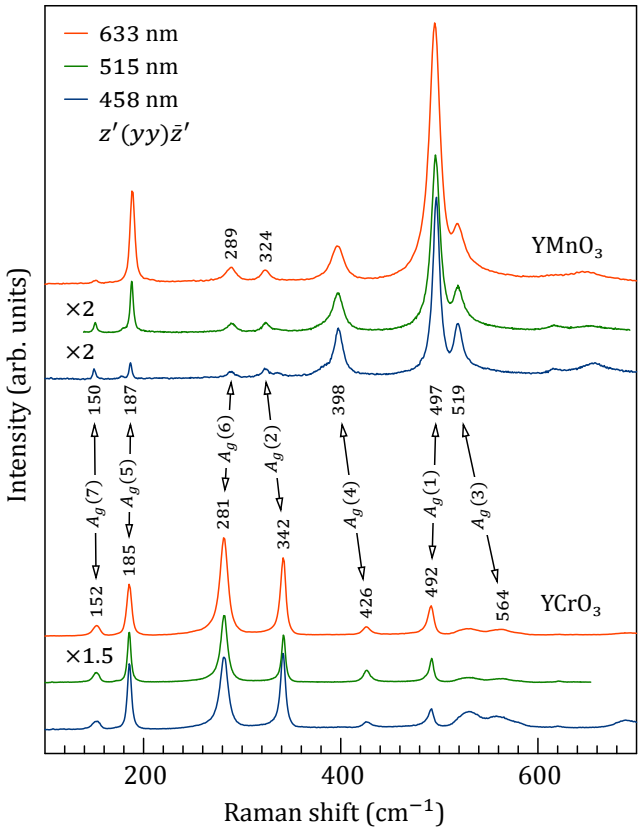
От спектрите с поляризация xx, yy и zz се вижда, че седем линии, наблюдавани съответно на 152, 185, 281, 342, 426, 492 и 564 cm^{-1}, са с A_g симетрия, което отговаря на очакваните $7A_g$ мода за тази пространствена група. Освен тези седем линии наблюдаваме и допълнителна осма широка линия на около 530 cm^{-1}, която също има A_g симетрия, но е с неправилна форма, която се променя в различните конфигурации на разсейване, а ширината ѝ е повече от два пъти по-голяма от ширината на останалите седем линии. Затова предполагаме, че тази линия не произхожда от еднофононно Раманово разсейване, а по-скоро има двуфононен произход. В xz спектъра на $YCrO_3$ се наблюдават



Фигура 3.4: Поляризирани Раманови спектри на монокристали от $YCrO_3$, измерени от (010) и (101) повърхности с 515 nm лазерна линия. За по-добро сравнение спектрите са отместени един спрямо друг по вертикалната ос, а спектър $z'(yx')\bar{z}'$ е умножен ×5.

само четири от седем Раманово позволени B_{2g} линии. Сравнение на yy и xz спектрите на $YCrO_3$ и $YMnO_3$ (където са наблюдавани всички $7B_{2g}$), получени с 633, 515 и 458 nm лазерни линии е направено на Фигура 3.5 и Фигура 3.6, където също така са дадени и означенията, определящи произхода на модовете получени от направените пресмятания на динамиката на решетката. Като се има в предвид, че всички повърхности на $YCrO_3$ кристалите са с квази-кубична {100} ориентация, е невъзможно да се измерят yx или yz спектри, където могат да се наблюдават линии само с B_{1g} и B_{3g} симетрия. Поради тази причина на Фигура 3.4 е показан спектър с поляризация yx' [получен от $(\bar{1}01)_o \equiv (100)_c$ повърхност], който съдържа B_{1g} и B_{3g} линии. Въпреки това като се използват данните, представени от Udagawa *et al.*,[54] както нашите LDC резултати, симетрията на тези линии също може да се определи. В Таблица 3.3 са обобщени експериментално наблюдаваните и пресметнатите честоти, както и по-рано публикувани данни [Ref. [54] за $YCrO_3$ и Ref. [55] за $YMnO_3$].

Вижда се че експерименталните резултати за $YMnO_3$ са практически идентични. В публикуваните по-рано статии[52;55;58] Рамановите спектри на $YMnO_3$ са получени само с 633 nm лазер. Както се вижда от Фигура 3.5 и 3.6, относителната интензивност на наблюдаваните линии не зависи от енергията на фото-



Фигура 3.5: Раманов спектър с $z'(yy)\bar{z}'$ поляризация (където само линии със симетрия A_g са разрешени), измерен от (101) повърхности на $YMnO_3$ и $YCrO_3$ монокристали, като са използвани лазери с различна дължина на вълната. За по-добро сравнение някои от спектрите са умножени по коефициент, означен на фигурата. Съответстващите линии в двете съединения са определени с помощта на направените пресмятания на динамиката на решетката.

ните. Разликата в качеството на нашите спектри за $YCrO_3$ и тези представени в Ref. [54], ни дава възможността да идентифицираме още две значително по-слаби линии (B_{2g} на 611 cm^{-1} и B_{1g} на 556 cm^{-1}, симетрията на тези линии е определена въз основа на направените пресмятания).

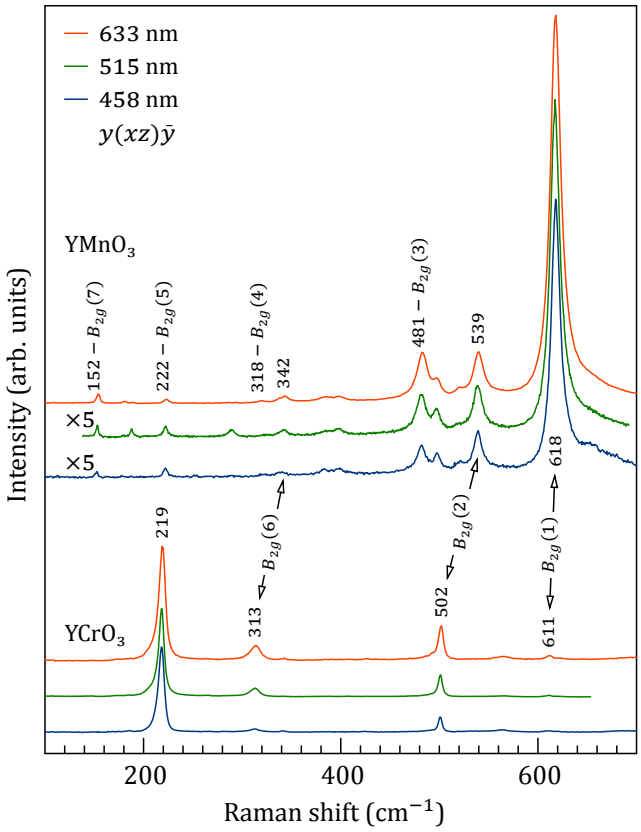
Таблица 3.3: Сравнение между експерименталните (от нашите и от по-рано публикувани измервания) и пресметнатите честоти за Рамановоактивните модове в $YCrO_3$ и $YMnO_3$. Също така е показана симетрията на линиите, отнасянето им към определени атомни трептения (базирано на LDC) и активиращата ги дисторсия [според Ref. [53]].

Симе-	$YCrO_3$			$YMnO_3$			Съпос-	Активираща
трия	Ref. [54]	Expt.	Calc.	Ref. [55]	Expt.	Calc.	тавяне	дисторсия
A_g	156	152	152	151	150	165	7	A-shift
A_g	188	185	185	188	187	217	5	[010]
A_g	282	281	229	288	289	265	6	A-shift
A_g	346	342	298	323	324	302	2	[010], JT

Таблица 3.3: *продължение*

A_g	429	426	384	396	398	373	4	[101]
A_g	492	492	429	497	497	483	1	[010], JT
A_g	566	564	493	518	519	498	3	[101]
B_{2g}			160	151	152	179	7	A-shift
B_{2g}	223	219	209	220	222	234	5	[101]
B_{2g}			274	317	318	297	4	[101]
B_{2g}	318	313	339	341	342	351	6	A-shift
B_{2g}			444	481	481	497	3	[101]
B_{2g}	502	502	461	537	539	523	2	[010]
B_{2g}		611	611	616	618	618	1	JT
B_{1g}			193	205	205	226	5	A-shift
B_{1g}	272	266	267	284	285	269	4	[010], JT
B_{1g}	413	408	329	383	382	327	3	[101]
B_{1g}		556	466			414	2	[101]
B_{1g}			611			647	1	A-shift
B_{3g}	176	174	152	178	179	184	5	[101]
B_{3g}			308	336	337	332	4	[010], JT
B_{3g}	487	485	440			410	3	[101]
B_{3g}	569	567	482			491	2	[101]
B_{3g}			619			642	1	[101]

Резонансни ефекти не се наблюдават и при спектрите на $YCrO_3$. От друга страна, от Фигура 3.5 и 3.6 се вижда, че относителната интензивност за линии, съответстващи на един и същ мод в двете съединения, е много различна. Например най-интензивните линии 618 (B_{2g}) и 497 cm^{-1} (A_g) в $YMnO_3$ са много по-слаби в сравнение със съответстващите им 611 и 492 cm^{-1} линии в $YCrO_3$. За разлика от най-интензивните линии в $YCrO_3$ (219 cm^{-1}– B_{2g} и 281 и 342 cm^{-1}– A_g), които са много слаби в $YMnO_3$. Като цяло интензивността на линиите в Рамановия спектър за определена геометрична конфигурация е сложна функция на електронната структура на съединението, енергията на падащите фотони, спецификата на конфигурацията на разсейване и кристалната структура. Обаче, в нашия случай на YBO_3 (B = Cr, Mn) не се наблюдава зависимост на относителната интензивност на линиите от енергията на възбуждащите фотони. Поради това е правдоподобно да се предположи, че този интензитет се определя главно от структурните дисторсии. В модела, предложен в Ref. [53] и пригоден за този тип структура, интензивността на повечето (20 от 24) Раманово-активни линии се определя основно от само една структурна дисторсия и монотонно ще се увеличава с нарастване на стойността ѝ. Раманово-активните



Фигура 3.6: Раманов спектър с $y(xz)\bar{y}$ поляризация (където само B_{2g} линии са разрешени), измерени от (101) повърхности на $YMnO_3$ и $YCrO_3$ монокристали, измерванията са направени с лазери с различна дължина на вълната. За по-добро сравнение някои от спектрите са умножени по коефициент, означен на фигурата. Показани са и съответстващите си линии в двете съединения, определени с помощта на пресмятане на динамиката на решетката.

модове и активиращата ги структурните дисторсии са показани в Таблица 3.3 [номерацията на модовете следва означенията в Ref. [53]].

Таблица 3.4: Стойностите на структурните дисторсии на няколко YBO_3 съединения (B = Al, Ti, V, Cr, Mn) и $NdBO_3$ (B = Sc, Ni).

Съединение	$D_{[101]}$ (deg)	$D_{[010]}$ (deg)	D_{JT}	$D_{A\text{-shift}}$	Ref.
$YAlO_3$	13.7	10.3	0.0000	0.1062	[64]
$NdScO_3$	17.5	12.1	0.0054	0.1064	[65]
$YTiO_3$	18.5	13.4	0.0020	0.1458	[66]
YVO_3	17.6	12.8	0.0102	0.1388	[67]
$YCrO_3$	16.7	12.2	0.0084	0.1324	[59]
$YMnO_3$	16.8	14.2	0.0542	0.1710	[61]
$NdNiO_3$	11.8	8.0	0.0070	0.0700	[68]

В Таблица 3.4 са дадени стойностите на четирите структурни дисторсии,

за някои перовскити, изчислени от структурни данни по съответните формули от (3.1) до (3.4). Както се вижда от таблицата, стойностите на $D_{[101]}$, $D_{[010]}$ и $D_{A\text{-shift}}$ дисторсиите в $YMnO_3$ и $YCrO_3$ са близки, докато стойността на D_{JT} е шест пъти по-голяма в $YMnO_3$ в сравнение с $YCrO_3$. Само $B_{2g}(1)$ модът (валентно „stretching“ трептене на O2 атоми във фаза) се активира единствено само от D_{JT} дисторсията и в действителност, линията съответстваща на този мод в $YMnO_3$, е най-интензивна, докато в $YCrO_3$ е в пъти по-слаба. Втората по интензивност линия в спектъра на $YMnO_3$– $A_g(1)$ също се активира и от JT дисторсия. От друга страна, в Рамановите спектрите на ABO_3 перовскити, съдържащи йон на B позиция, които не е JT (или JT йон, който не създава голяма разлика в B-O2 връзките, както е в случая на Ti^{3+}), $B_{2g}(1)$ линията е слаба или дори не се наблюдава (виж напр., B = Al,[69] Sc,[70;71] Ti,[72;73] V,[74] Fe,[75;76] Ni[77]). Следователно изглежда, че интензивността на на $B_{2g}(1)$ линията може да се използва като мярка на JT деформация на BO_6 октаедрите.

Интензивността на другите A_g и B_{2g} линии в нискочестотният диапазон (под 350 cm^{-1}) в спектрите на $YCrO_3$ са доста силни в сравнение със съответните линии в спектрите на $YMnO_3$ [освен $A_g(5)$ линията, която има сравними интензитет в двете съединения]. Това е малко озадачаващо, тъй като двете съединения имат сходни стойности на другите три структурни дисторсии, определящи интензивността на спектрите (виж Таблица 3.4). Освен това сравнението на поляризирани Раманови спектри (по-специално тези с yy поляризация) с други изоструктурни съединения показва, че всички седем A_g линии имат относителна интензивност[71;74] подобна на тази на $YCrO_3$. Разумният въпрос е защо интензивността на тези линии в $YMnO_3$ е толкова различна? Изглежда, че причината не е толкова в голямата стойност на JT дисторсия, а по-скоро в двойникуването на кристала. Може да се окаже, че практически всички изследвани монокристали от типа $A^{3+}B^{3+}O_3$ (A^{3+} – редкоземен йон), не са двойникувани, с изключение на манганитите които се двойникуват в (010) равнината (равнината, където се наблюдава ефекта от JT дисторсия). Всъщност има само една статия за недвойникуван $LaMnO_3$ монокристал.[78] В този случай кристалът е бил открит случайно сред останалите двойникувани кристали в слитъка, вероятно вследствие на действието на подходящо ориентирано едноосно еластично напрежение в малък регион от тигела по време на охлаждане. Поради факта, че размерът на двойниците е много по-малък от 1 μm (диаметъра на използвания лазерен лъч), значителна част от атомите в структурата са близо до границата между два домена и следователно имат различно атомно обкръжение, което води до подтискане на съответните линии в Рамановите спектри. Тази хипотеза може да се докаже, ако се направи паралелно Раманово изследване на двойникувани и недвойникувани манганити.

Монокристали $YCrO_3$ и фино двойникувани кристали $YMnO_3$ са изследвани с микро-Раманова спектроскопия в геометрия на обратно разсейване при

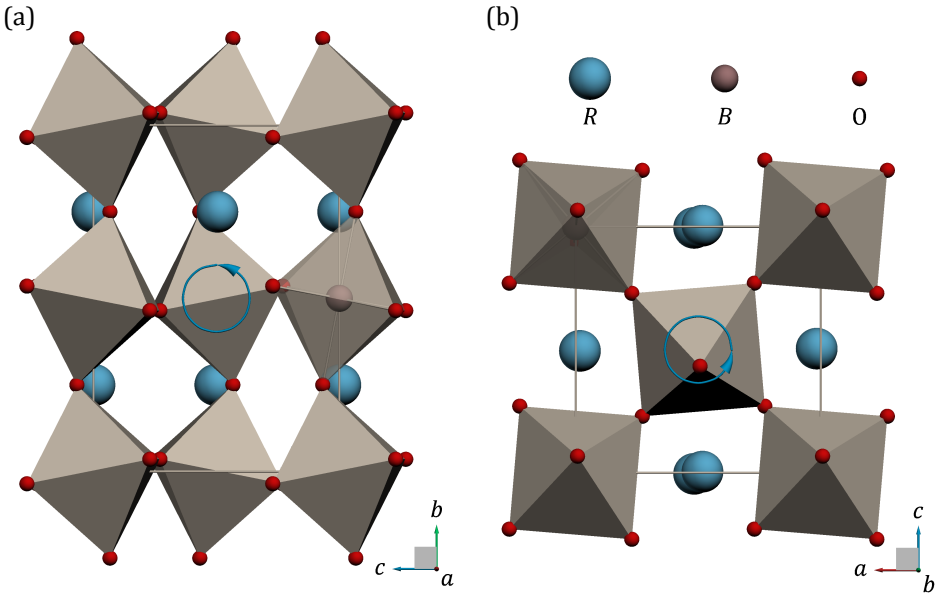
стайна температура и различни конфигурации на разсейване. Симетрията на наблюдаваните линии е определена от поляризираните спектри. В сравнение с предишни статии[54] за $YCrO_3$ две нови линии, B_{1g} и B_{2g} на 556 и 611 cm^{-1}, са идентифицирани. На основата на извършените пресмятания на динамиката на решетката на наблюдаваните линии са съпоставени определени атомни трептения. Линиите в спектрите на $YCrO_3$ и $YMnO_3$, съответстващи на едни и същи модове, имат близки честоти, но съществено различни относителни интензивности. Големият интензитет на двете от линиите [$B_{2g}(1)$ и $A_g(1)$] в $YMnO_3$ се обяснява с наличието на голяма Jahn-Teller дисторсия. Ниската интензивност на останалите линии в спектрите на $YMnO_3$ в сравнение с тези в $YCrO_3$, обаче не може да се обясни като се отчитат останалите структурни дисторсии. Може да се предположи, че намаляването на интензивността на тези линии е вследствие от финото двойникуване на манганитите, свързано с JT подреждане.

4 Честотна зависимост на квази-меки Раманово-активни модове в $R^{3+}B^{3+}O_3$ перовскити (R^{3+} – редкоземен елемент, B^{3+} = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Ga)

Анализирани са структурни данни и Раманови спектри на деформирани $R^{3+}B^{3+}O_3$ перовскити (R^{3+} – редкоземен елемент, B^{3+} = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Ga) с цел изследване на зависимостта на честотата, ω на квази-мекия мод от ъгъла, α на наклона на BO_6 октаедрите. Установено е, че равенството $\omega = \varkappa\alpha$ е изпълнено в добро приближение за всяко RBO_3 „семейство“ с фиксиран B атом, независимо от различната пространствена ориентация на наклона на октаедрите за съединения от една и също семейство с орторомбична $Pnma$ или ромбоедрична $R\bar{3}c$ структура. Коефициентът на пропорционалност $\varkappa$, който зависи от средното $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние в октаедрите, варира от 20.8 $\text{cm}^{-1}/\text{deg}$ (за $RScO_3$ серията) до 28.9 $\text{cm}^{-1}/\text{deg}$ (за $RAlO_3$ серията). Установените зависимости може да се използват за анализ на Раманови данни и предсказване на структурен преход от втори род.

Сред многобройните съединения с перовскитоподобна структура, групата на $R^{3+}B^{3+}O_3$ оксидите (R^{3+} – редкоземен елемент, B^{3+} – преходен метал) е една от най-интензивно изучаваните поради множеството явления, които се наблюдават при промяна на температурата, налягането или при легиране с подходящи химични елементи. Следвайки модела, предложен от Glazer,[50] кристалната структура на тези съединения може да бъде описана като резултат от едно или повече завъртания на BO_6 октаедрите (предполагайки че са твърди) около някои кристалографски направления на идеалния кубичен перовскит. За повечето членове на това семейство, според типа на R^{3+} и B^{3+} йоните, кристалната структура при стайна температура е или орторомбична $Pnma$ [в означения на Glazer $a^-b^+a^-$, две октаедрични наклонявания около [101] и [010] кубични оси, виж Фигура 4.1] или ромбоедрична $R\bar{3}c$ [в означения на Glazer $a^-a^-a^-$, едно октаедрично завъртане около [111] кубична ос].[79]

С увеличаването на температурата[51] или налягането[80] се наблюдава структурен фазов преход от втори род от ромбоедрична $R\bar{3}c$ до кубична $Pm\bar{3}m$ структура. Параметър на подреждането в този случай е ъгълът на наклона на октаедрите и съответният мек мод може да бъде описан като ротация на BO_6 октаедъра около [111] кубичната ос. В случая мекият мод е със симетрия A_{1g} и е Раманово-активен. Това позволява да се използва Рамановата спектроскопия, за да се изучи зависимостта на неговата честота ω от температурата и/или налягането. Експериментално е установено, че ω зависи от



Фигура 4.1: Кристалната структура на орторомбично изкривен, $Pnma$, RBO_3 перовскит (реалната структура на $LaGaO_3$). (a) Ъгълът на завъртане $\alpha_{[101]}$ ясно се вижда при наблюдение по направлението [100]. (b) Поглед по направление [010], където се вижда другият ъгъл на завъртане $\alpha_{[010]}$.

температурата T като $\omega^2 \propto (T_c - T)$, където T_c е температурата на структурния фазов преход,[51] както и се очаква от теорията на Ландау за фазови преходи от втори род.[81] Подобна зависимост $\omega^2 \propto (p_c - p)$ се наблюдава и с увеличаване на налягането[80] (p_c е налягането на фазовия преход). Ъгълът на наклон α също зависи от налягането като $\alpha^2 \propto (p_c - p)$,[82] затова може да се очаква, че честотата на мекия мод ще е пропорционална на ъгъла на наклона. Такава груба пропорционалност *честота – ъгъл на наклона* е забелязана дори за изоструктурни ромбоедрични съединения с различен химичен състав.[83;84]

С увеличаване на температурата, при орторомбичните RBO_3 перовскити не са наблюдава структурен фазов преход от втори род, както в случая с ромбоедричната структура. При тях или се наблюдава фазов преход от първи род към ромбоедрична $R\bar{3}c$ структура, или запазват орторомбичната си, $Pnma$, структура до много високи температури.[85] Пресмятания на динамиката на решетката за $Pnma$ структурата, обаче показват, че два от седемте A_g Раманово-активни мода имат формата на двете октаедрични наклонявания[55] и следователно е реалистично да се очаква, че техните честоти ще бъдат показателни за стойностите на двата ъгъла на наклона на октаедрите. Заради това поведение можем да разглеждаме тези два мода като квази-меки. Изследвайки Рамановите спектри на $RMnO_3$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho и Y) Iliev *et al.*[52] показват, че честотите на тези два ротационни мода са пропорционални на ъгъла на наклона на октаедрите с коефициент на пропорционалност $\varkappa = 23.5\ \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{deg}$. Малко по-малка стойност за $\varkappa$ ($20.0\ \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{deg}$)

е докладвана в Ref. [71] след сравнение със съответните линии в Рамановите спектри на $R\mathrm{ScO}_3$ (йонният радиус на Sc^{3+} е по-голям от този на Mn^{3+}).

Анализирайки достъпните ни структурни и Раманови данни, получихме доста обща зависимост между честотата на мекия (или квази-мекия) мод (и за двете $R\bar{3}c$ и $Pnma$ структури), съответстващите ъгли на наклон и вида на B атома за $R^{3+}B^{3+}\mathrm{O}_3$ оксиди (R^{3+} – редкоземен елемент, B^{3+} = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Ga). Трябва да отбележим, че ъглите на наклон може да се определят от дробните координати на кислородните атоми в елементарната клетка. В случая на $R\bar{3}c$ структура връзката е проста:

$$\alpha_{[111]} = \arctan\left[\sqrt{3}(1-2x_{\mathrm{O}})\right].^{[83]} \tag{4.1}$$

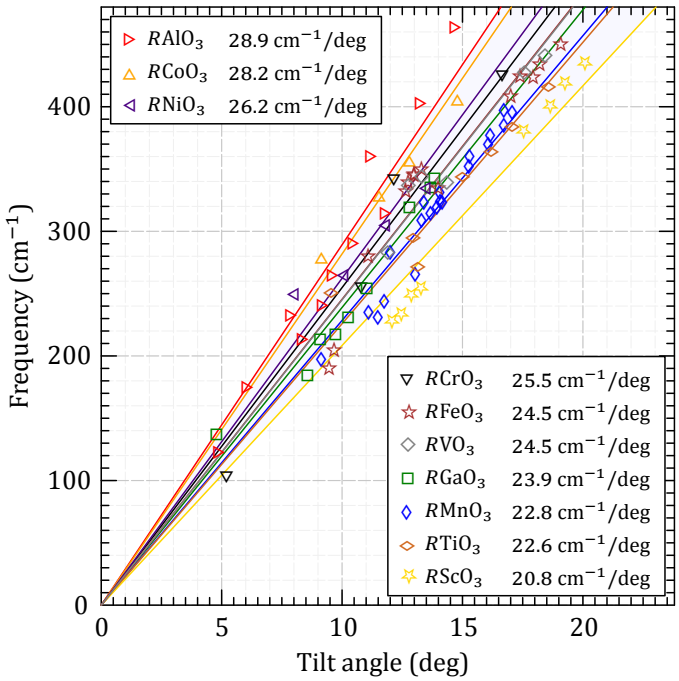
За $Pnma$ структура, обаче, количественото определяне на стойностите на двете [101] и [010] октаедрични ротации не е тривиално, тъй като строго погледнато, пространствена ориентация на твърдите октаедри може да бъде възпроизведена от три поредни ротации (например използвайки ъгли на Ойлер). За малки ъгли на наклон, обаче, описанието с две комутативни завъртания около [101] и [010] кубични оси е задоволително. Количественото им определяне дефинирахме по-рано в Глава 3 и става чрез формули (3.1) и (3.2), т.е.:

$$\alpha_{[101]} \equiv D_{[101]} \quad \text{и} \quad \alpha_{[010]} \equiv D_{[010]}.$$

Алтернативен подход е предложен в Ref. [86], но там се предполага, че всички B-O разстояния в $B\mathrm{O}_6$ октаедрите са равни, което очевидно не е изпълнено в случаят с някои $RB\mathrm{O}_3$ перовскити, като например $R\mathrm{MnO}_3$, съдържащи JT Mn^{3+} йони.

Определянето на честотите на квази-меките модове от достъпните данни за Раманови измервания в някои случаи може да бъде предизвикателство. Всъщност в някои от работите[51;52;60;69;71;73;83;87–90] е направен пълен анализ на Рамановите спектри, включително определяне на симетрията на наблюдаваните линии и съпоставянето им на определени атомни вибрации, въз основа на LDC или други емпирични зависимости. В други случаи, обаче,[70;72;74;76;91–99] е трудно да се определи кои от наблюдаваните линии съответстват на квази-меките модове. Причината е това, че в $Pnma$ структурата има 24 Раманово-активни мода ($7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$), а в повечето статии представените спектри са или от неполяризирани измервания или симетрията на линиите е определена от поляризирани спектри, но техния произход не е дискутиран. Внимателно наблюдение на публикуваните поляризирани Раманови спектри води до заключението, че A_g и някои от B_{2g} модовете са най-интензивни.[90] За идентифицирането на линиите, съответстващи на квази-меките модове, използвахме подхода утвърден по-рано за $R\mathrm{MnO}_3$[52] и $R\mathrm{ScO}_3$[71] серии. В последните две статии е показано, че честотата на Рамановите линии, дължащи се на вътрешни валентни кислородни трептения или на смесени *редкоземен елемент – кислород* трептения, варира

слабо от типа на редкоземния йон [за класификацията на Раманово-активни модове в $Pnma$ структура, вижте Ref. [53;55]]. Линиите с най-голямо честотно отместване в рамките на едно RBO_3 семейство с фиксирани B атоми, трябва да са квази-меките модове. Зависимостта на честотата на тези ротационни модове от наклона на октаедрите е представена на Фигура 4.2 (използваните честоти, структурни данни и техните източници са дадени в Таблица 4.1).



Фигура 4.2: Зависимостта на честотата ω от ъгъла на завъртане α за квази-меките модове в RBO_3 семействата. Стойностите за коефициента на пропорционалност $\varkappa$ за всяко RBO_3 семейство са показани на графиката.

Таблица 4.1: Списък на експериментално наблюдаваните честоти (ω_{expt}) на квази-меките модове и ъглите на завъртане α, използвани във Фигура 4.2. Четири и петцифрените номера в колонка „Ref. α“ показват номера на записа на структурните данни в базата данни ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe [100]). Използвайки три функции – степенна (ω_{P}), линейна (ω_{L}) и експоненциална (ω_{E}), апроксимиращи зависимостта *честота – ъгъл на завъртане*, са пресметнати честотите за квази-меките модове и съответстващото им отклонение $\Delta\omega = \omega - \omega_{\text{expt}}$ (виж текста по-долу). ω и $\Delta\omega$ са в cm^{-1}.

Съединение	α (deg)	ω_{expt}	ω_{P}	ω_{L}	ω_{E}	$\Delta\omega_{\text{P}}$	$\Delta\omega_{\text{L}}$	$\Delta\omega_{\text{E}}$	Ref. ω_{expt}	Ref. α
$LaAlO_3$	$\alpha_{[111]} = 4.94$	123	143	141	142	20	18	19	[83]	[85]
$PrAlO_3$	$\alpha_{[111]} = 8.41$	214	243	240	242	29	26	28	[51]	90558
$NdAlO_3$	$\alpha_{[111]} = 9.25$	241	267	264	266	26	23	25	[51]	90572
$SmAlO_3$	$\alpha_{[101]} = 10.53$	291	304	300	303	13	9	12	[87]	10334
$SmAlO_3$	$\alpha_{[010]} = 6.12$	175	177	175	176	2	0	1	[87]	10334

Таблица 4.1: *продължение*

$GdAlO_3$	$\alpha_{[101]} = 11.87$	315	342	338	341	27	23	26	[99]	[85]
$GdAlO_3$	$\alpha_{[010]} = 7.94$	233	229	226	228	−4	−7	−5	[99]	[85]
$YAlO_3$	$\alpha_{[101]} = 13.32$	403	384	380	383	−19	−23	−20	[69]	83027
$YAlO_3$	$\alpha_{[010]} = 9.66$	265	279	276	278	14	11	13	[69]	83027
$YbAlO_3$	$\alpha_{[101]} = 14.75$	464	426	421	425	−38	−43	−39	[98]	[85]
$YbAlO_3$	$\alpha_{[010]} = 11.25$	361	325	321	324	−36	−40	−37	[98]	[85]
$NdScO_3$	$\alpha_{[101]} = 17.50$	380	359	354	357	−21	−26	−23	[71]	[65]
$NdScO_3$	$\alpha_{[010]} = 12.05$	227	247	243	246	20	16	19	[71]	[65]
$SmScO_3$	$\alpha_{[101]} = 18.61$	400	381	376	380	−19	−24	−20	[71]	[65]
$SmScO_3$	$\alpha_{[010]} = 12.43$	233	255	251	254	22	18	21	[71]	[65]
$GdScO_3$	$\alpha_{[101]} = 19.22$	418	394	388	392	−24	−30	−26	[71]	[65]
$GdScO_3$	$\alpha_{[010]} = 12.84$	248	263	259	262	15	11	14	[71]	[65]
$DyScO_3$	$\alpha_{[101]} = 20.05$	434	411	405	409	−23	−29	−25	[71]	[65]
$DyScO_3$	$\alpha_{[010]} = 13.25$	254	271	268	270	17	14	16	[71]	[65]
$LaTiO_3$	$\alpha_{[101]} = 13.00$	296	296	298	297	0	2	1	[73]	[66]
$LaTiO_3$	$\alpha_{[010]} = 9.59$	252	219	219	219	−33	−33	−33	[73]	[66]
$NdTiO_3$	$\alpha_{[101]} = 15.06$	345	343	344	343	−2	−1	−2	[72]	82008
$SmTiO_3$	$\alpha_{[101]} = 16.23$	365	370	371	370	5	6	5	[72]	51180
$GdTiO_3$	$\alpha_{[101]} = 17.11$	385	390	391	390	5	6	5	[72]	8149
$YTiO_3$	$\alpha_{[101]} = 18.62$	417	424	426	424	7	9	7	[88]	[101]
$YTiO_3$	$\alpha_{[010]} = 13.19$	273	301	302	301	28	29	28	[88]	[101]
$LaVO_3$	$\alpha_{[101]} = 11.90$	283	286	287	286	3	4	3	[74]	86554
$NdVO_3$	$\alpha_{[101]} = 14.36$	339	345	347	345	6	8	6	[74]	63522
YVO_3	$\alpha_{[101]} = 17.57$	427	422	424	422	−5	−3	−5	[97]	95579
YVO_3	$\alpha_{[010]} = 12.76$	337	306	308	307	−31	−29	−30	[97]	95579
$YbVO_3$	$\alpha_{[101]} = 18.44$	441	443	445	443	2	4	2	[97]	97783
$YbVO_3$	$\alpha_{[010]} = 13.31$	344	320	321	320	−24	−23	−24	[97]	97783
$LaCrO_3$	$\alpha_{[101]} = 10.85$	256	274	276	274	18	20	18	[60]	[102]
$LaCrO_3$	$\alpha_{[010]} = 5.26$	104	133	134	133	29	30	29	[60]	[102]
$YCrO_3$	$\alpha_{[101]} = 16.71$	426	422	424	423	−4	−2	−3	[90]	[59]
$YCrO_3$	$\alpha_{[010]} = 12.21$	342	309	310	309	−33	−32	−33	[90]	[59]
$LaMnO_3$	$\alpha_{[111]} = 11.17$	236	262	264	262	26	28	26	[83]	[103]
$LaMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 12.08$	284	283	285	284	−1	1	0	[52]	[61]
$LaMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 9.20$	198	216	217	216	18	19	18	[52]	[61]
$PrMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 13.47$	324	316	318	316	−8	−6	−8	[52]	[61]
$PrMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 11.56$	232	271	273	272	39	41	40	[52]	[61]

Таблица 4.1: *продължение*

$NdMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 14.11$	332	331	333	331	−1	1	−1	[52]	[61]
$NdMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 11.83$	245	278	279	278	33	34	33	[52]	[61]
$SmMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 15.34$	353	360	362	360	7	9	7	[52]	95491
$SmMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 13.12$	266	308	309	308	42	43	42	[52]	95491
$EuMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 15.36$	361	361	362	361	0	1	0	[52]	[104]
$GdMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 16.14$	371	379	381	379	8	10	8	[52]	95493
$GdMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 13.38$	310	314	316	314	4	6	4	[52]	95493
$TbMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 16.23$	378	381	383	381	3	5	3	[52]	[61]
$TbMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 13.74$	315	323	324	323	8	9	8	[52]	[61]
$DyMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 16.79$	386	394	396	394	8	10	8	[52]	[61]
$DyMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 14.01$	320	329	331	329	9	11	9	[52]	[61]
$YMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 16.79$	398	394	396	394	−4	−2	−4	[52]	[61]
$YMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 14.15$	325	332	334	332	7	9	7	[52]	[61]
$HoMnO_3$	$\alpha_{[101]} = 17.14$	396	402	404	403	6	8	7	[52]	[61]
$HoMnO_3$	$\alpha_{[010]} = 14.23$	324	334	336	334	10	12	10	[52]	[61]
$LaFeO_3$	$\alpha_{[101]} = 11.04$	280	264	266	264	−16	−14	−16	[89]	93611
$LaFeO_3$	$\alpha_{[010]} = 9.43$	190	225	227	226	35	37	36	[89]	93611
$PrFeO_3$	$\alpha_{[101]} = 13.95$	335	334	335	334	−1	0	−1	[96]	63645
$PrFeO_3$	$\alpha_{[010]} = 9.64$	205	230	232	231	25	27	26	[96]	63645
$DyFeO_3$	$\alpha_{[101]} = 16.97$	409	406	408	406	−3	−1	−3	[76]	27280
$DyFeO_3$	$\alpha_{[010]} = 12.61$	332	302	303	302	−30	−29	−30	[76]	27280
$HoFeO_3$	$\alpha_{[101]} = 17.36$	425	415	418	416	−10	−7	−9	[76]	27281
$HoFeO_3$	$\alpha_{[010]} = 12.71$	340	304	306	304	−36	−34	−36	[76]	27281
$ErFeO_3$	$\alpha_{[101]} = 17.89$	424	428	430	428	4	6	4	[75]	27282
$ErFeO_3$	$\alpha_{[010]} = 12.94$	345	309	311	310	−36	−34	−35	[75]	27282
$TmFeO_3$	$\alpha_{[101]} = 18.18$	434	435	437	435	1	3	1	[76]	27283
$TmFeO_3$	$\alpha_{[010]} = 12.95$	346	310	312	310	−36	−34	−36	[76]	27283
$LuFeO_3$	$\alpha_{[101]} = 19.05$	450	455	458	456	5	8	6	[92]	27285
$LuFeO_3$	$\alpha_{[010]} = 13.26$	350	317	319	317	−33	−31	−33	[92]	27285
$SmCoO_3$	$\alpha_{[101]} = 12.86$	358	354	352	353	−4	−6	−5	[91]	90969
$SmCoO_3$	$\alpha_{[010]} = 9.20$	280	253	252	253	−27	−28	−27	[91]	90969
$DyCoO_3$	$\alpha_{[101]} = 14.84$	407	408	407	408	1	0	1	[91]	[105]
$DyCoO_3$	$\alpha_{[010]} = 11.60$	330	319	318	319	−11	−12	−11	[91]	[105]
$NdNiO_3$	$\alpha_{[101]} = 11.82$	305	316	316	316	11	11	11	[70]	[68]
$NdNiO_3$	$\alpha_{[010]} = 8.03$	250	214	214	214	−36	−36	−36	[70]	[68]
$SmNiO_3$	$\alpha_{[101]} = 13.50$	335	360	361	360	25	26	25	[70]	90959

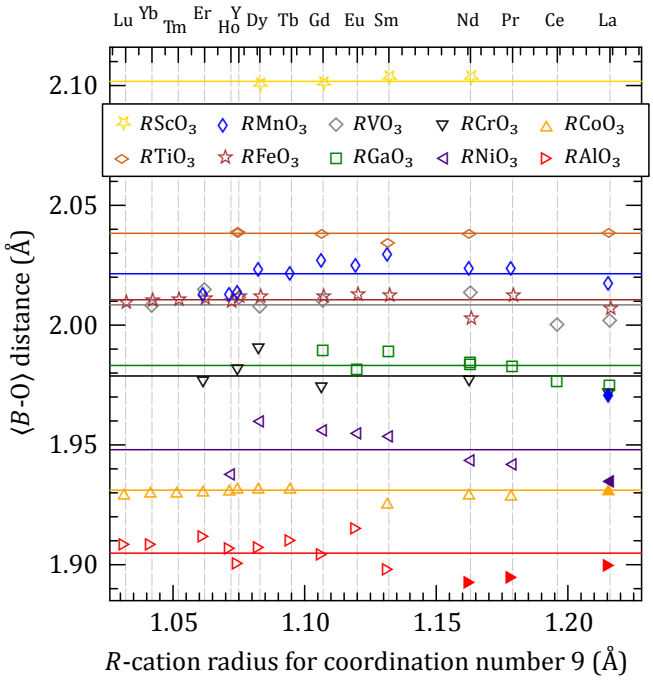
Таблица 4.1: *продължение*

$SmNiO_3$	$\alpha_{[010]} = 10.09$	265	269	269	269	4	4	4	[70]	90959
$LaGaO_3$	$\alpha_{[111]} = 10.79$	252	271	272	271	19	20	19	[94]	[85]
$LaGaO_3$	$\alpha_{[101]} = 11.04$	255	277	278	277	22	23	22	[94]	51285
$LaGaO_3$	$\alpha_{[010]} = 4.80$	138	120	121	121	−18	−17	−17	[94]	51285
$PrGaO_3$	$\alpha_{[101]} = 12.82$	320	322	323	322	2	3	2	[95]	73766
$PrGaO_3$	$\alpha_{[010]} = 8.58$	185	215	216	215	30	31	30	[95]	73766
$NdGaO_3$	$\alpha_{[101]} = 13.85$	343	348	349	348	5	6	5	[93]	[93]
$NdGaO_3$	$\alpha_{[010]} = 9.74$	218	244	245	244	26	27	26	[93]	[93]
$NdGaO_3$	$\alpha_{[101]} = 13.69$	336	343	345	344	7	9	8	[94]	[94]
$NdGaO_3$	$\alpha_{[010]} = 9.10$	214	228	229	228	14	15	14	[94]	[94]

Както следва от Фигура 4.2, за всяка серия от RBO_3 оксиди честотата на квази-мекия мод ω е пропорционална на стойността на наклона α. Освен това коефициентът на пропорционалност $\varkappa$ е практически независим от посоката на оста около която става завъртането на октаедъра [[111] за ромбоедричните структури и [101] или [010] за орторомбичните структури]. Коефициентът $\varkappa$, обаче, варира от 20.8 cm^{-1}/deg за скандатите до 28.9 cm^{-1}/deg за алуминатите.

По-нататък ще дадем структурно описание на зависимостта на $\varkappa$ от типа на B атома. Нормално е да очаква, че подходящ структурен параметър може да бъде r_B – йонният радиус на B^{3+} йона в шест-кратно кислородно обкръжение. Стойностите на тези радиуси са табулирани от Shannon.[3] За съжаление, опитът да се установи адекватна зависимост на $\varkappa$ от r_B не беше много успешен. Според нас това отчасти се дължи на факта, че радиусите на Shannon, r_B, са дефинирани със сравнително ниска точност (± 0.01 Å). Допълнителен проблем е, че за някои йони (например Co^{3+}, Ni^{3+}, Mn^{3+} и Fe^{3+}) r_B силно варира в зависимост от спина. По тази причина, вместо r_B опитахме с друг добре познат от структурната химия[106] параметър – средното B-O разстояние, $\langle B\text{-O}\rangle$, в октаедрите. Осредняването по три различни двойки B-Oi ($i = 1, 2, 3$) е необходимо само за $Pnma$ структурата, докато в $R\bar{3}c$ структурата всички шест B-O разстояния са равни поради кристалната симетрия. При пресмятанията сме използвали средноаритметичната стойност, защото разликата между стойностите на различните усреднявания [аритметично, квадратично (свързано с инерчния момент на BO_6 октаедъра) или геометрично (свързано с обема на BO_6 октаедъра)] е по-малка от 0.001 Å дори и при най-силно изкривените BO_6 октаедри в манганитите. Изчислените стойности за $\langle B\text{-O}\rangle$ за няколко RBO_3 серии са показани на Фигура 4.3 (всички използвани стойности и техните източници са дадени в Таблица 4.2).

Фигура 4.3 показва, че за повечето съединения в дадено RBO_3 семейство,



Фигура 4.3: Усредненото B-O разстояние за BO_6 октаедрите в различни RBO_3 перовскити. Запълнените символи отговарят на съединения с ромбоедрична, $R\bar{3}c$, структура, а останалите символи са за структури с орторомбична $Pnma$ симетрия. Хоризонталните линии представляват усредненото $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние по всяко RBO_3 семейство.

отклонението на отделните $\langle B\text{-O}\rangle$ от усредненото $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние по цялата серия е по-малко от 0.005 Å и точността на така получената $\langle B\text{-O}\rangle$ стойност, усреднена по цялата фамилия (виж Таблица 4.3) е с порядък по-добра от тази, изчислена като се използват радиусите на Shannon за B^{3+} и O^{2-} йони. Значително отклонение се забелязва само при ромбоедричен $R\bar{3}c$ $LaMnO_3$ (изчисленото $\langle B\text{-O}\rangle$ е много по-малко в сравнение с останалите от същата серия).

Таблица 4.2: $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояния за някои RBO_3 перовскити (където R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а B = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni и Ga).

Съединение	$\langle B\text{-O}\rangle$ (Å)	Ref.	Съединение	$\langle B\text{-O}\rangle$ (Å)	Ref.
$LaAlO_3$	1.900	[85]	$TbMnO_3$	2.022	[61]
$PrAlO_3$	1.895	90558	$DyMnO_3$	2.024	[61]
$NdAlO_3$	1.893	90572	$YMnO_3$	2.014	[61]
$SmAlO_3$	1.898	10334	$HoMnO_3$	2.013	[61]
$EuAlO_3$	1.916	[85]	$ErMnO_3$	2.013	[61]
$GdAlO_3$	1.905	[85]			
$TbAlO_3$	1.911	84422	$LaFeO_3$	2.007	93611

Таблица 4.2: *продължение*

$DyAlO_3$	1.908	[85]	$PrFeO_3$	2.013	63645
$YAlO_3$	1.901	83027	$NdFeO_3$	2.003	78587
$HoAlO_3$	1.907	39606	$SmFeO_3$	2.013	27276
$ErAlO_3$	1.912	[85]	$EuFeO_3$	2.013	27277
$YbAlO_3$	1.909	[85]	$GdFeO_3$	2.012	27278
$LuAlO_3$	1.909	[85]	$DyFeO_3$	2.012	27280
			$YFeO_3$	2.012	80865
$NdScO_3$	2.103	[65]	$HoFeO_3$	2.010	27281
$SmScO_3$	2.103	[65]	$ErFeO_3$	2.011	27282
$EuScO_3$	2.128	4128	$TmFeO_3$	2.011	27283
$GdScO_3$	2.101	[65]	$YbFeO_3$	2.011	27284
$DyScO_3$	2.100	[65]	$LuFeO_3$	2.010	27285
$LaTiO_3$	2.039	[66]	$LaCoO_3$	1.932	201763
$NdTiO_3$	2.039	82008	$PrCoO_3$	1.930	[105]
$SmTiO_3$	2.035	51180	$NdCoO_3$	1.930	82078
$GdTiO_3$	2.039	8149	$SmCoO_3$	1.927	90969
$YTiO_3$	2.040	[101]	$TbCoO_3$	1.933	[105]
$YTiO_3$	2.039	[66]	$DyCoO_3$	1.933	[105]
			$YCoO_3$	1.933	84720
$LaVO_3$	2.002	86554	$HoCoO_3$	1.932	[105]
$CeVO_3$	2.000	63521	$ErCoO_3$	1.932	[105]
$NdVO_3$	2.014	63522	$TmCoO_3$	1.931	[105]
$GdVO_3$	2.010	40391	$YbCoO_3$	1.931	[105]
$DyVO_3$	2.008	40392	$LuCoO_3$	1.930	[105]
$ErVO_3$	2.015	40393			
YVO_3	2.011	95579	$LaNiO_3$	1.935	93919
$YbVO_3$	2.008	97783	$PrNiO_3$	1.942	67721
			$NdNiO_3$	1.944	[68]
$LaCrO_3$	1.972	[102]	$SmNiO_3$	1.954	90959
$NdCrO_3$	1.977	38022	$EuNiO_3$	1.955	88039
$GdCrO_3$	1.974	38023	$GdNiO_3$	1.956	88040
$DyCrO_3$	1.991	16505	$DyNiO_3$	1.960	88041

Таблица 4.2: *продължение*

$YCrO_3$	1.982	[59]	$HoNiO_3$	1.938	24876
$ErCrO_3$	1.977	28487			
			$LaGaO_3$	1.975	51285
$LaMnO_3$[(1)]	1.971	[103]	$CeGaO_3$	1.977	[85]
$LaMnO_3$[(2)]	2.018	[61]	$PrGaO_3$	1.983	73766
$PrMnO_3$	2.024	[61]	$NdGaO_3$	1.985	[93]
$NdMnO_3$	2.024	[61]	$NdGaO_3$	1.984	[94]
$SmMnO_3$	2.030	95491	$SmGaO_3$	1.989	[85]
$EuMnO_3$	2.025	[104]	$EuGaO_3$	1.982	[85]
$GdMnO_3$	2.028	95493	$GdGaO_3$	1.990	492

Това означава, че предложеният ромбоедричен структурен модел не описва добре реалната кристална структура, най-малко защото тя не отчита Jahn-Teller дисторсия на MnO_6 октаедрите.

Както се вижда от Фигури 4.2 и 4.3 най-голямото $\varkappa$ отговаря на RBO_3 серия с най-малко $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние и обратно. Следователно може да се търси монотонно намаляваща функция, описваща зависимостта на $\varkappa$ от средно $\langle B\text{-O}\rangle$.

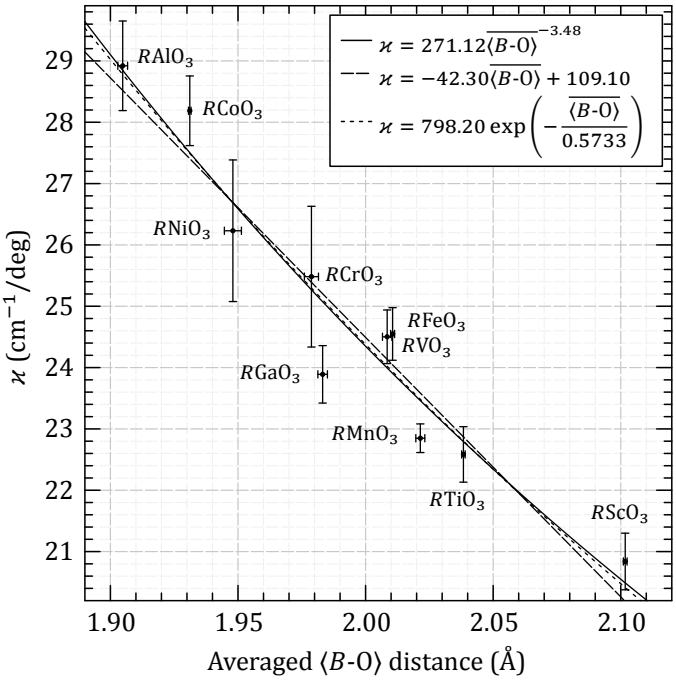
Таблица 4.3: Усреднени $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояния за всяко RBO_3 семейство.

B–атом	$\overline{\langle B\text{-O}\rangle}$ (Å)	B–атом	$\overline{\langle B\text{-O}\rangle}$ (Å)
Al	1.905	V	2.008
Co	1.931	Fe	2.011
Ni	1.948	Mn	2.021
Cr	1.979	Ti	2.038
Ga	1.983	Sc	2.102

Фигура 4.4 показва зависимостта на коефициента на пропорционалност $\varkappa$ от средното $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние. Поради ограничения набор от известни стойности за $\varkappa$ и $\overline{\langle B\text{-O}\rangle}$, различни функции могат сравнително добре да се използват за описание на зависимостта. Ние използвахме степенна, линейна и експоненциална функции. Получените параметри за степенната функция са $a = 271.7\ \mathrm{cm}^{-}1/(\mathrm{deg}\,\text{Å}^n)$ и $n = 3.48$. За линейната функция параметрите са $b = 42.30\ \mathrm{cm}^{-}1/(\mathrm{deg}\,\text{Å})$ и $c = 109.10\ \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{deg}$. За експоненциалната функция параметрите са $d = 798.20\ \mathrm{cm}^{-1}/\mathrm{deg}$ и $f = 0.5733$ Å. Използването на експонен-

[(1)] Ромбоедрична $R\bar{3}c$ структура.
[(2)] Орторомбична $Pnma$ структура.

циална функция е правдоподобно, тъй като тя може да бъде получена от експоненциалното затихване на отблъскващия Born-Meyer потенциал, който доста добре описва динамиката на решетката за йонни съединения. Използвайки тези формули, са пресметнати честотите на квази-мекия мод за изследваните съединения и са сравнени с експериментално наблюдаваните такива (виж Таблица 4.1). Средното отклонение за най-доброто апроксимиране (степенната функция) е $\overline{|\omega_{\text{calc}} - \omega_{\text{expt}}|} = 15.5\ \text{cm}^{-1}$ (или $\overline{|\omega_{\text{calc}} - \omega_{\text{expt}}|/\omega_{\text{expt}}} = 6.0\%$). Това



Фигура 4.4: Зависимост на коефициента на пропорционалност на *честота – ъгъл на завъртане* $\varkappa$ от усредненото $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние (в логаритмичен мащаб). Кривите линии са трите вида зависимости апроксимиращи зависимостта, параметрите им са показани на фигурата.

е сравнимо с точността на LDC за този тип съединения [виж Refs. [107–109]] и в повечето случаи е достатъчно да се идентифицират двата квази-меки мода от общо седемте A_g линии в Рамановите спектри на орторомбичен $Pnma$ перовскит. Следователно тези формули могат да бъдат много полезни при първоначалното определяне на наблюдаваните линии в Рамановите спектри на тези съединения.

В някои случаи обаче, разликата между изчислените и експерименталните честоти е доста голяма. Да разгледаме в подробности серията RMnO$_3$, тъй като за нея има най-много Раманови данни. Най-големите разлики от 39, 33 и 42 cm^{-1} се наблюдават за квази-мекият мод, съответстващ на ъгъл $\alpha_{[010]}$ за R = Pr, Nd и Sm. Промяната на ъгъл $\alpha_{[010]}$, който нараства от 9.20° (за R = La) до 14.23° (за R = Ho), трябва да води до увеличаване на честотата на съответния квази-мек мод с около 50%. Обаче, има друг чисто кислороден мод със същата симетрия (A_g, деформационно трептене на O1[52]) в същата честотна област,

чиято честота много слабо зависи от типа на редкоземния йон. Честотите на тези два мода са много близки при R = Pr, Nd и Sm, което води до тяхното силно смесване. Следователно изчислените по нашата формула честоти в този случай може да се разглеждат като „чисти“ (несмесени).

От друга страна, получените средни $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояния (показани на Фигура 4.3 и Таблица 4.3) може да се използват независимо за бърза проверка на структурния модел за други перовскити, принадлежащи към съответната група. Отклонения по-големи от ± 0.02 Å от усредненото по цялата серия $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние, с голяма сигурност може да е признак за неправилен структурен модел.

В обобщение, систематичният анализ на наличните структурни и Рамановиданни води до заключението, че за всяко RBO_3 семейство (с фиксиран B–атом) честотата на квази-мекия мод е пропорционална на ъгъла на съответстващото октаедрично наклоняване. Сравнението на средното B-O разстояние поотделно с това за всеки един член от съответното RBO_3 семейство показва, че това разстояние практически не се променя и е подходящ структурен параметър, който може да бъде определен с по-добра точност от широко използваните йонни радиуси. Зависимостта на коефициентът на пропорционалността на *честотата на квази-мекият мод* – *ъгъл* от средното $\langle B\text{-O}\rangle$ разстояние може да се апроксимира с еднаква точност с различни функции (степенна, линейна и експоненциална). Намерените функции определят със задоволителна точност честотата на мекия (квази-меките) мод (модове) в RBO_3 перовскитите и могат да бъдат използвани за анализ на структурни и Рамановиданни.

5 Раманова спектроскопия и пресмятане на динамиката на решетката на монокристали Sc_3CrO_6

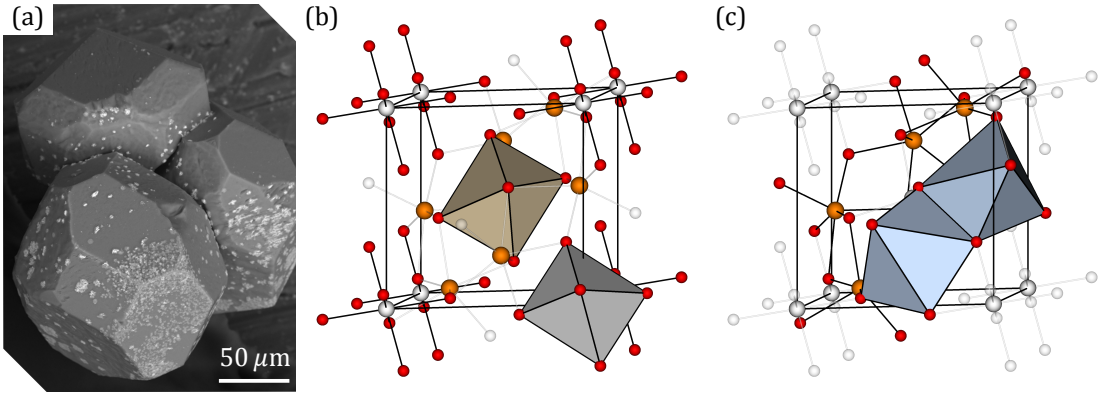
Монокристали Sc_3CrO_6 са израснати от високотемпературен разтвор и са характеризирани, използвайки монокристална рентгенова дифрактометрия, сканираща електронна микроскопия (SEM), енергодисперсионен рентгенов анализ (EDX) и микро-Раманова спектроскопия. Кристалната структура е определена като ромбоедрична с пространствена група на симетрия $R\bar{3}$, което потвърждава, че принадлежи към структурния тип Mg_3TeO_6. В поляризираните Раманови спектри, измерени при стайна температура, са наблюдавани всички $9A_g + 9E_g$ Раманово разрешени фонони. Експериментално определените честоти са сравнени с резултатите, получени от пресмятане на динамиката на решетка в рамките на модела на валентните обвивки. Рамановите спектри, получени при повишаване на температурата до 600 °C, не дават пряка индикация за структурен фазов преход към по-високо симетрична структура. Намаляването на относителната интензивност на пет от деветте A_g линии с повишаване на температурата, обаче не изключва възможността за структурен фазов преход от $R\bar{3}$ до $R\bar{3}c$ при температури над изследваните.

Подробното проучване на фазовата диаграма A_2O_3–B_2O_3 (A и B – редкоземни или преходни метали) често води до идентифицирането на нови трикомпонентни оксиди.[110] Въпреки, че фазовата диаграма Sc_2O_3–B_2O_3 е слабо изследвана, е известно, че при високо налягане могат да се получат $ScAlO_3$[111] и $ScCrO_3$[112] перовскити (с $GdFeO_3$ – $Pnma$ структура) съответно в системи Sc_2O_3–Al_2O_3 и Sc_2O_3–Cr_2O_3. Също така при нормално налягане може да се синтезира Sc_3AlO_6,[113] който принадлежи към Mg_3TeO_6 структурен тип.[114–116] Поради разликата в структурите на Sc_2O_3 (биксбиит тип) и Cr_2O_3 (тип корунд), може да се очаква съществуването на ново трикомпонентно съединение Sc_3CrO_6[110] в системата Sc_2O_3–Cr_2O_3, вместо твърд разтвор на $Sc_{2-x}Cr_xO_3$.

Смесените *преходен метал – редкоземен елемент* оксиди са интересни, защото при промяна на температурата и налягането може да се наблюдават сложни структурни[117] и магнитни[118;119] фазови диаграми. От друга страна са обект на подробни изследвания поради тяхната широка технологична приложимост. Могат да се използват за нискотемпературен синтез на керамики, като фазови стабилизатори,[120] както и като сцинтилаторни материали в ядреното инженерство.[121]

На Фигура 5.1 (а) са показани монокристали Sc_3CrO_6, снимката е направена със сканиращ електронен микроскоп (SEM; Tescan LYRA) оборудван с енергодисперсионен рентгенов спектрометър (EDX; Bruker). Кристалите изглеждат

квазикубични, като най-големите достъпни кристални повърхности са от тип {100}, {110} и {111}.



Фигура 5.1: (a) Снимка от сканиращ електронен микроскоп на Sc_3CrO_6 монокристали (преди да бъдат почистени), на която ясно се виждат трите вида кристални повърхности – квазикубичните {100}, {110} и {111}. Ромбоедричната елементарна клетка на Sc_3CrO_6: (b) двата вида $Cr1O_6$ и $(Cr,Sc)2O_6$ октаедри и (c) $Sc1O_6$ октаедрите, които се допират ръбно.

Отношението Sc : Cr = 3.31 : 1 е определено от направения EDX анализ, което съответства на нестехиометрично съединение с химично съдържание $Sc_6Cr_1Cr_{1-x}Sc_xO_{12}$, $x = 0.08$ (приемайки, че само Cr2 позицията е частично заета от скандиеви атоми, това е дискутирано по-нататък в текста).

Кристалографското характеризиране на Sc_3CrO_6 е извършено с помощта на монокристален рентгенов дифрактометър. Кристалът е залепен върху тънка стъклена тръбичка и дифракционните данни, необходими за решаване на кристалната структура, са събрани при стайна температура по метода ω–scan, с помощта на Agilent Diffraction SuperNova Dual four-circle дифрактометър оборудван с CCD детектор Atlas. За измерванията са използвани Mo Kα рентгенови лъчи ($\lambda = 0.7107$ Å). Обработката на данните и определянето на параметрите на решетката са направени с помощта на софтуерния пакет CrysAlisPro.(1) Структурата е решена чрез преки методи (shelxs-97)[122] и уточнена от „full-matrix least-square“ процедури на F^2. Резултатите са показани в Таблица 5.1.(2)

Рамановите измерванията са извършени с помощта на микро-Раманов спектрометър LabRAM HR800 Visible при стайна температура. Обектив ×100 е използван първо да фокусира лазерната линия върху образеца и после да събере разсеяната светлина. За да се провери наличието на резонансни ефекти в Рамановите спектри, като източник на лъчение са използвани He-Ne (633 nm) и Ar^+ (514 и 458 nm) лазери. Високотемпературните измервания са

(1) CrysAlisPro – Agilent Technologies UK Ltd., 2010

(2) Повече детайли за кристалната структура може да бъде получена от страницата на Fachinformationszentrum Karlsruhe, CSD number 424191

Таблица 5.1: Структурни данни за Sc_3CrO_6. Пространствената група на симетрия е уточнена като $R\bar{3}$ (№ 148), $Z = 2$, $a = 6.1188$ Å, $\alpha = 91.97°$ (ромбоедрична клетка).

Атом	Wyckoff означения	Заетост	x	y	z
Cr1	$1a$	1.00	0	0	0
Cr2	$1b$	0.74	0.5	0.5	0.5
Sc2	$1b$	0.26	0.5	0.5	0.5
Sc1	$6f$	1.00	0.24661	0.42868	−0.06275
O1	$6f$	1.00	0.19058	0.42498	−0.41450
O2	$6f$	1.00	0.30779	0.09363	−0.03821

Междуатомни разстояния

Двойка атоми	Дължина на връзката (Å)	Двойка атоми	Дължина на връзката (Å)	Двойка атоми	Дължина на връзката (Å)
Cr1-O1	1.974	Sc-O1	2.055	Sc-O2	2.099
Cr2-O2	2.023	Sc-O1	2.167	Sc-O2	2.106
⟨Sc-O⟩	2.125	Sc-O1	2.185	Sc-O2	2.139

осъществени с помощта на нагревателна установка LINKAM TH600 и обектив с голямо работно разстояние и увеличение ×50.

За да се разбере произхода на Рамановите линии, са направени пресмятания на динамиката на решетката, като се използва моделът на валентните обвивки. Параметрите за потенциала на Born-Mayer – Z, Y, k, A, ρ и C са дадени в Таблица 5.2.

Таблица 5.2: Параметри на потенциалите в модела на валентните обвивки, използван за пресмятане на динамиката на решетката. Стойностите за Cr и O взети от Ref. [90].

Атом	Z (|e|)	Y (|e|)	k (eV/Å^2)
Sc	2.97		
Cr	0.30	2.80	49.5
O	0.82	−2.82	96.2
Двойка атоми	**A (eV)**	**ρ (Å)**	**C (eV × Å^6)**
Sc-O	1326.5	0.3211	0.000
Cr-O	1763.0	0.2960	0.000
O-O	22764.3	0.1490	27.879

Кристалната структура на Sc_3CrO_6, определена от рентгено структурния

анализ, има пространствена група на симетрия $R\bar{3}$, [№ 148, $Z = 2$, виж Фигура 5.1 (b) и (c)]. Поради по-малката дължина на Cr1-O1 връзките в сравнение с Cr2-O2, е реалистично да се предложи, че както в случая на Sc_3AlO_6,[113] Wyckoff позиция $1a$ (в ромбоедричната клетка) е заета само от Cr1 атоми, докато $1b$ позицията е заета произволно от Cr2 и Sc2 атоми. Това се потвърждава и от уточняването на структурата, според което 74% от $1b$ позицията е заета от Cr2, съответно останалите 26% от Sc2 атоми.

Таблица 5.3: Wyckoff означения и позиционна симетрия на атомите в ромбоедричната елементарна клетка на Sc_3CrO_6. Неприводимите представяния в точката Γ са $\Gamma_{\text{Total}} = 9A_g + 9E_g + 11A_u + 11E_u$.

Атом	Wyckoff означение	Позиционна симетрия	Неприводими представяния
Cr1	$1a$	S_6	$A_u + E_u$
(Cr,Sc)2	$1b$	S_6	$A_u + E_u$
Sc1	$6f$	C_1	$3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u$
O1	$6f$	C_1	$3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u$
O2	$6f$	C_1	$3A_g + 3A_u + 3E_g + 3E_u$

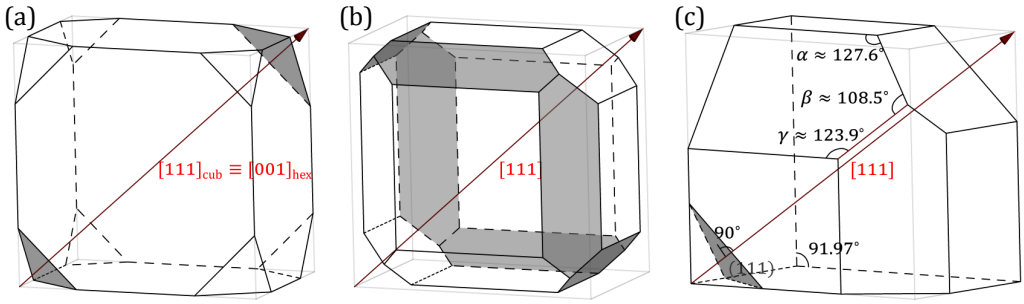
Атомите в тези позиции не вземат участие в Раманово-активни трептения. Останалите Sc1 атоми, както и кислородните O1 и O2 атоми заемат обща $6f$ Wyckoff позиция, така общият брой на Раманово-активните модове, определен от пространствената група на симетрия, е $9A_g + 9E_g$ [62;63;123] (виж Таблица 5.3). Рамановите тензори на тези модове в ортогонален базис с две от осите му, съвпадащи с хексагоналния базис на $R\bar{3}$, са:

$$A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \; E_g^{(1)} = \begin{pmatrix} c & d & e \\ d & -c & f \\ e & f & 0 \end{pmatrix} \text{ и}$$

$$E_g^{(2)} = \begin{pmatrix} d & -c & -f \\ -c & -d & e \\ -f & e & 0 \end{pmatrix}.$$

На пръв поглед изглежда лесно да се определи дали дадена линия от Рамановите спектри е с A_g или E_g симетрия. Въпреки това, всички поляризирани Раманови спектри (в успоредна или кръстосана поляризация), събрани от найлесните за разпознаване $\{100\}_{\text{cub}}$ кристални повърхности, съдържат осемнадесет линии с доста произволна интензивност, в зависимост от ориентацията на поляризацията на падащата светлина (успоредно или под 45°) спрямо ръба на повърхността. Разделянето на линиите по симетрия на две групи може да се

направи от анализ на поляризираните Раманови спектри, измерени от специални геометрични конфигурации.



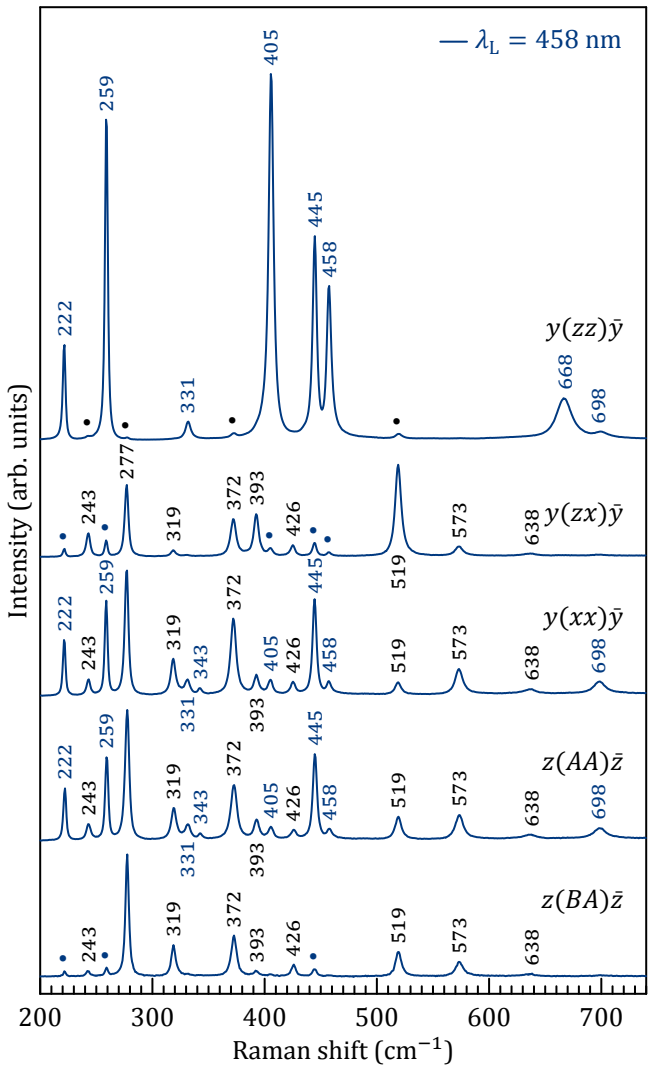
Фигура 5.2: (a) Квази-кубичен кристал с осем $\{111\}_{cub}$ повърхности. Само две от тях (маркирани в сиво) съвпадат с $\{001\}_{hex}$ равнината. (b) Квази-кубичен кристал с дванадесет $\{110\}_{cub}$ повърхности. Само шест от тях (маркирани в сиво) съдържат $[001]_{hex}$ направлението. (c) Рисунка на реален ромбоедричен Sc_3CrO_6 кристал с три $\{110\}_{cub}$ повърхности. Показани са пресметнатите ъгли между ръбовете на $\{110\}_{cub}$ повърхността, която съдържа $[001]_{hex}$ направлението.

Ако x, y и z образуват ортогонален базис, където z е успоредна на z_{hex}, а x и y са две произволни посоки в $(001)_{hex}$ равнината, тогава в zz спектъра могат да се наблюдават само линии с A_g симетрия, докато в zx спектрите са разрешени само E_g. Тези спектри могат да бъдат получени от всяка $(mn0)_{hex}$ равнина. В спектрите, измерени от $(001)_{hex}$ равнина, E_g линиите трябва да се виждат с еднаква интензивност в xx и xy поляризации. За разлика от A_g линиите които се виждат само в xx поляризация (виж Таблица 5.4).

Таблица 5.4: Правилата на подбор за $R\bar{3}$ (№ 148), където x, y и z образуват ортогонален базис и z е успоредна на z_{hex}.

	$xx \equiv yy$	$xy \equiv yx$	zz	$xz \equiv zx$
A_g	a^2	0	b^2	0
E_g	$c^2 + d^2$	$c^2 + d^2$	0	$e^2 + f^2$

Като цяло разпознаването на търсените равнини, измежду кристалните повърхности на квази-кубичен монокристал, не е тривиално. От Фигура 5.2 може да се види, че от осемте $\{111\}_{cub}$ кристални повърхности само две са $(001)_{hex}$, докато шест от дванадесетте $\{110\}_{cub}$ кристални повърхности имат ръб, успореден на $[001]_{hex}$ направлението. Освен това ръба на $\{110\}_{cub}$ повърхностите, успореден на $[001]_{hex}$ направлението, може да бъде разпознат по специфичните ъгли, които сключва с ръбовете на съседните кристални повърхност [виж Фигура 5.2 (c)]. Търкаляйки монокристалите, може да се намерят повърхностите с подходящата ориентация. Рамановите спектри, измерени от тези два вида повърхности, са показани на Фигура 5.3. В zz спектъра са наблюдавани осем



Фигура 5.3: Поляризирани Раманови спектри на Sc_3CrO_6 измерени от $(mn0)_{hex}$ и $(001)_{hex}$ равнини с $\lambda_L = 458$ nm лазер при стайна температура. Линиите означени с вълново число (в cm,$^{-1}$ синьо за A_g и черно за E_g модовете) са разрешени в съответната геометрична конфигурация, а тези означени с точка са забранени.

от деветте разрешени A_g линии на 222, 259, 331, 405, 445, 458, 668 и 698 cm^{-1}. Интензивността на линиите в този спектър е пропорционална на квадрата на b компонентата в Рамановия тензор. Деветата A_g линия може да се види само в xx и AA спектрите на 343 cm^{-1}. В тези спектри интензивността на A_g линиите е пропорционална на квадрата на a компонентата от Рамановия тензор. В zx спектъра са разрешени само E_g линии, които са наблюдавани съответно на 243, 277, 319, 372, 393, 426, 519, 573 и 638 cm^{-1}.

Интензивността на E_g линиите в zx спектъра е пропорционална на $e^2 + f^2$ (e и f са компоненти на E_g Рамановия тензор). В AA и BA спектрите [A и B са произволни перпендикулярни направления в $(001)_{hex}$ равнината] E_g линиите трябва да бъдат с еднаква интензивност, пропорционална на $c^2 + d^2$ (c и d са компоненти на E_g Рамановия тензор). Както се вижда от AA и BA спек-

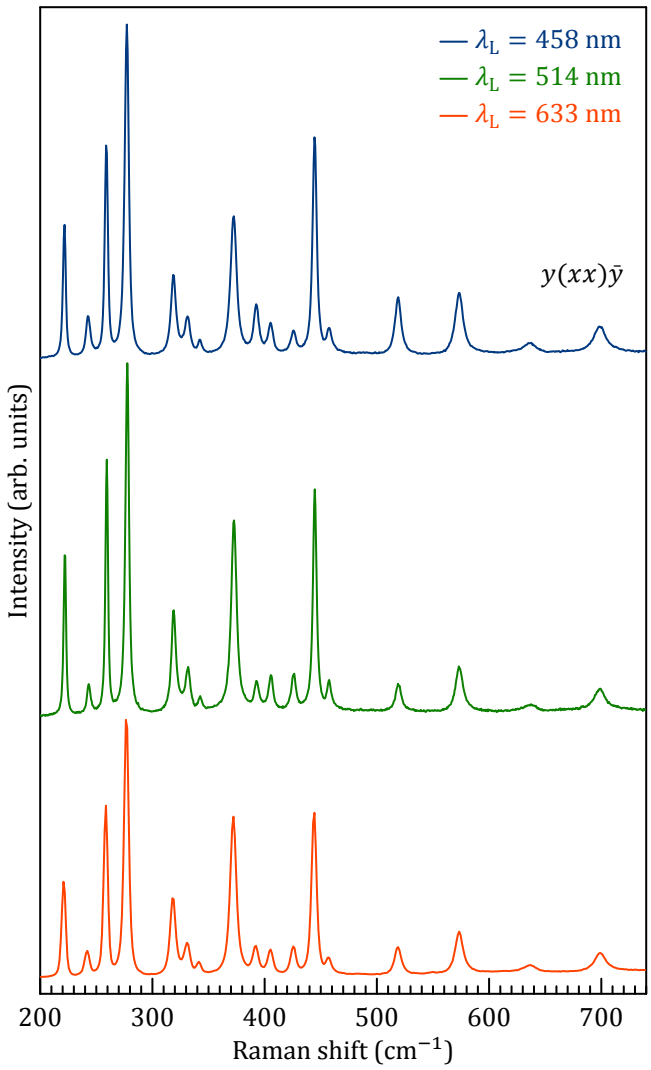
Таблица 5.5: Списък на честотите на $9A_g + 9E_g$ модовете, експериментално наблюдавани (ω_{expt}) в Рамановите спектри и пресметнати от LDC (ω_{calc}).

Мод	ω_{expt} (cm^{-1})	ω_{calc} (cm^{-1})	Мод	ω_{expt} (cm^{-1})	ω_{calc} (cm^{-1})
$A_g(1)$	222	222	$E_g(1)$	243	225
$A_g(2)$	259	248	$E_g(2)$	277	274
$A_g(3)$	331	316	$E_g(3)$	319	296
$A_g(4)$	343	328	$E_g(4)$	372	335
$A_g(5)$	405	430	$E_g(5)$	393	407
$A_g(6)$	445	466	$E_g(6)$	426	423
$A_g(7)$	458	520	$E_g(7)$	519	518
$A_g(8)$	668	669	$E_g(8)$	573	578
$A_g(9)$	698	697	$E_g(9)$	638	646

трите, девет линии, които имат същите позиции като линиите наблюдавани в zx спектъра, се подчиняват на това правило. Резултатите от определяне на симетрията на линиите са обобщени в Таблица 5.5. Освен определяне на симетрията на линиите от спектрите показани на Фигура 5.3, също така може да се направи и оценка на отношението на стойностите на ненулевите компоненти в Рамановите тензори.

На Фигура 5.4 са показани $y(xx)\bar{y}$ поляризирани Раманови спектри, получени с три различни лазерни линии. Вижда се, че относителната интензивност на всички наблюдавани линии, практически не зависи от енергията на възбуждащите фотони. Това означава, че няма резонансни ефекти, влияещи върху интензивността на линиите. Следователно, ако се наблюдава промяна на интензивността (например с температурата, виж по-долу), това най-вероятно е свързано с някои особености на кристалната структура.

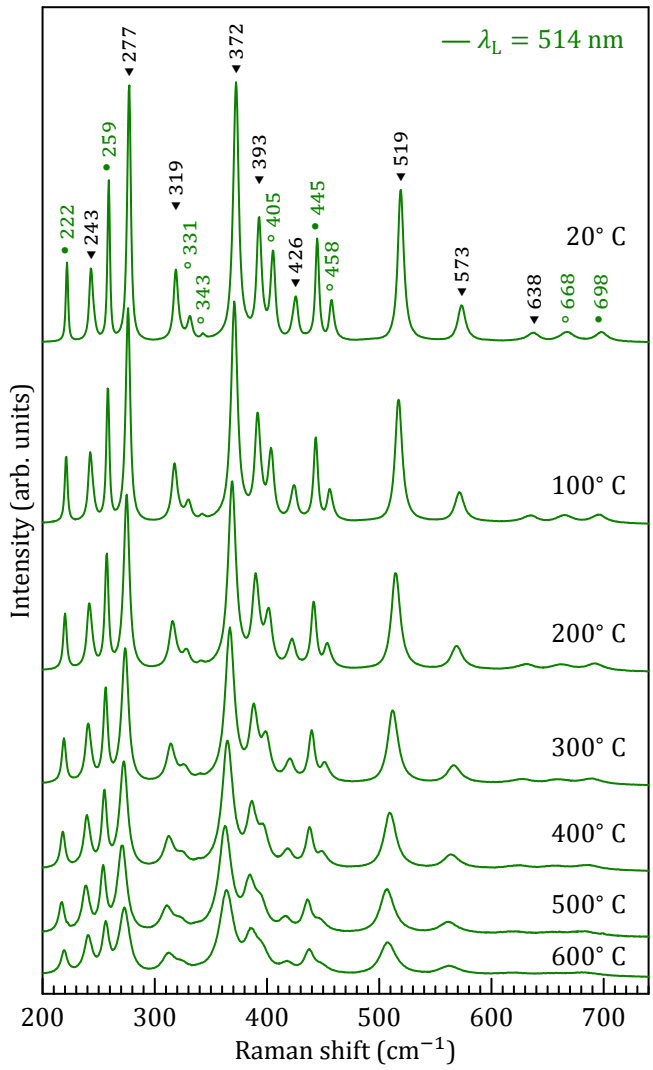
Фигура 5.5 показва неполяризирани Раманови спектри, измерени от $(mn0)_{\text{hex}}$ повърхност с 514 nm лазерно възбуждане в температурния диапазон $20 - 600$ °C. Промяната на параметрите на Рамановите линии са монотонни, което показва че в този температурен интервал не се наблюдава структурен фазов преход. При внимателно сравнение на спектрите обаче се вижда, че интензивността на пет A_g линии (отбелязани с кръгчета на Фигура 5.5) намалява с увеличаване на температурата. На Фигура 5.6 е показана зависимостта на нормираното отношение на интензивността на всяка от тези пет A_g линии към интензивността на най-близо разположената неизчезваща линия от температурата T. Вижда се, че това отношение намалява монотонно с температурата. Ако екстраполираме данните за по-високи температури, при $T \approx 1000$ °C тези пет линии трябва да изчезнат от Рамановите спектри. Да се обясни това поведение може да търсим аргументи в особености на кристал-



Фигура 5.4: $y(xx)\bar{y}$ поляризирани Раманови спектри на Sc_3CrO_6, измерени с три различни лазерни линии 458, 514 и 633 nm.

ната структура. Най-общо казано, симетрията на истинската ромбоедрична структура ($\alpha = 91.97°$) може да се „повиши“ по два начина: (а) ако $Cr1O_6$ и $(Cr,Sc)2O_6$ октаедрите станат еднакви или (б) структурата стане кубична. Ромбоедричната структура с идентични октаедри ще има $R\bar{3}c$ симетрия, кубична структура с различни октаедри има $Pm\bar{3}$ симетрия, а кубична структура с еднакви октаедри ще е с $Pm\bar{3}n$ симетрия.

Анализът на вибрационните модове в реалната структура може да се направи по различни начини. Поради факта, че структурата съдържа различни видове октаедри (CrO_6 и ScO_6) с различна дължина на Cr-O и Sc-O връзките, може да се приложи молекулен подход за описание на структурата и анализ на вибрационните модове. Този подход е използван и при описание на модовете наблюдавани в изоструктурното съединение Mg_3TeO_6.[124] Трябва да отбележим, обаче че в Ref. [124] този модел е много по-подходящ поради голямата разлика в заряда на Mg^{2+} и Te^{6+} йони. В този случай кристалната структура може да бъде разгледана, като съдържаща изолирани TeO_6 октаедри и Mg йони между тях. При такова разглеждане вида на високочестотните модове може



Фигура 5.5: Неполяризирани Раманови спектри измерени от $(mn0)_{\text{hex}}$ повърхност в температурния интервал $20 - 600°$ C. E_g линиите са означени с триъгълници, а A_g линиите със запълнени кръгчета. Петте A_g линии, чиято интензивност намалява (в сравнение с интензивността на останалите линии) при повишаване на температурата, са означени с празни кръгчета.

да бъде определен, а тяхната форма ще е типична за изолирани TeO_6 октаедри [XY_6 молекула, виж Ref. [125]].

Таблица 5.6: Корелация между модовете на XY_6 молекула (CrO_6 октаедър) и модовете в хипотетичните $Pm\bar{3}n$ и $R\bar{3}c$ и реалната $R\bar{3}$ кристална структура на Sc_3CrO_6.

Симетрия	O_h (1)	T_h (2)	O_h^3 $(Pm\bar{3}n)$ (3)	D_{3d}^6 $(R\bar{3}c)$ (3)	$C_{3i}^2 \equiv S_6^2$ $(R\bar{3})$ (3)
Неприводими представяния за CrO_6 октаедрите					
	A_{1g} (ν_1)	A_g	$A_{1g} + A_{2g}$	$A_{1g} + A_{2g}$	$2A_g$
	E_g (ν_2)	E_g	$2E_g$	$2E_g$	$2E_g$
	F_{2g} (ν_5)	F_g	$F_{1g} + F_{2g}$	$A_{2g} + E_g + A_{1g} + E_g$	$2A_g + 2E_g$

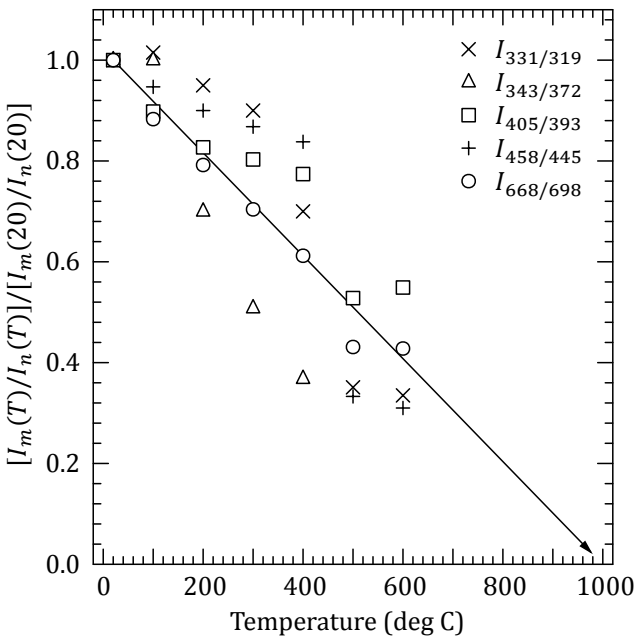
Таблица 5.6: *продължение*

F_{1u} (ν_3)	F_u	$F_{1u}+F_{2u}$	$A_{2u}+E_u+A_{1u}+E_u$	$2A_u+2E_u$
F_{1u} (ν_4)	F_u	$F_{1u}+F_{2u}$	$A_{2u}+E_u+A_{1u}+E_u$	$2A_u+2E_u$
F_{2u} (ν_6)	F_u	$F_{1u}+F_{2u}$	$A_{2u}+E_u+A_{1u}+E_u$	$2A_u+2E_u$
F_{1g} (rot)	F_g	$F_{1g}+F_{2g}$	$A_{2g}+E_g+A_{1g}+E_g$	$2A_g+2E_g$
F_{1u} (tr)	F_u	$F_{1u}+F_{2u}$	$A_{2u}+E_u+A_{1u}+E_u$	$2A_u+2E_u$
Неприводими представяния за Sc атоми				
		A_{2g}	A_{2g}	A_g
		E_g	E_g	E_g
		F_{1g}	$A_{2g}+E_g$	A_g+E_g
		$2F_{1u}$	$2A_{2u}+2E_u$	$2A_u+2E_u$
		F_{2g}	$A_{1g}+E_g$	A_g+E_g
		F_{2u}	$A_{1u}+E_u$	A_u+E_u
O_h^3 ($Pm\bar{3}n$)	$\Gamma_{\text{Total}}=A_{1g}+2A_{2g}+3E_g+3F_{1g}+3F_{2g}+6F_{1u}+5F_{2u}$			
D_{3d}^6 ($R\bar{3}c$)	$\Gamma_{\text{Total}}=4A_{1g}+5A_{2g}+9E_g+5A_{1u}+6A_{2u}$			
$C_{3i}^2\equiv S_6^2$ ($R\bar{3}$)	$\Gamma_{\text{Total}}=9A_g+9E_g+11A_u+11E_u$			

В Таблица 5.6 са представени резултатите от анализа на модовете с помощта на молекулния подход за Sc_3CrO_6. Една свободна XY_6 молекула има шест вътрешни мода (ν_i, $i=1..6$ Фигура 5.7), един трикратно изроден ротационен мод [F_{1g} (rot)] и един транслационен [F_{1u} (tr)]. Конструирайки кубична $Pm\bar{3}n$ кристална структура с две еднакви XY_6 молекули в примитивната клетка, броят на модовете в точката Г, за тази структура, ще е два пъти по-голям от броя на модовете за един октаедър, поради наличието на т. нар. Давидови двойници [двойка модове, които са еднакви по форма за всеки от октаедрите, но се различават по фаза, виж Ref. [126;127]]. Понижавайки симетрията на такъв хипотетичен кубичен кристал до такъв с ромбоедрична $R\bar{3}c$ структура, трикратно изродените модове (F) се разцепват по двойки на един неизроден (A) и един двукратно изроден мод (E). Този подход прогнозира, че някои от вибрационните модове в реалната Sc_3CrO_6 структурата трябва да се групират в групи по два или четири мода с близка честота (виж последната колона на Таблица 5.6). За да се получат всички модове в реалната Sc_3CrO_6 структурата, обаче трябва да бъдат отчетени и модовете, произхождащи от Sc атоми.

В случая на Sc_3CrO_6, поради еднаквия заряд на Sc^{3+} и Cr^{3+} йони и сравнително малката разлика в усреднените дължини на връзките в двата вида CrO_6

(1) симетрия на свободната XY_6 молекула
(2) позиционна симетрия на XY_6 молекулата в O_h^3 ($Pm\bar{3}n$)
(3) симетрия на кристала

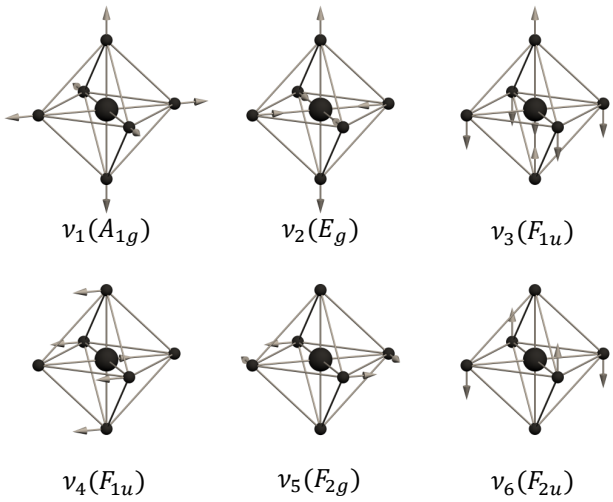


Фигура 5.6: Температурната зависимост на нормираната относителна интензивност на петте A_g линии, изчезващи при висока температура.

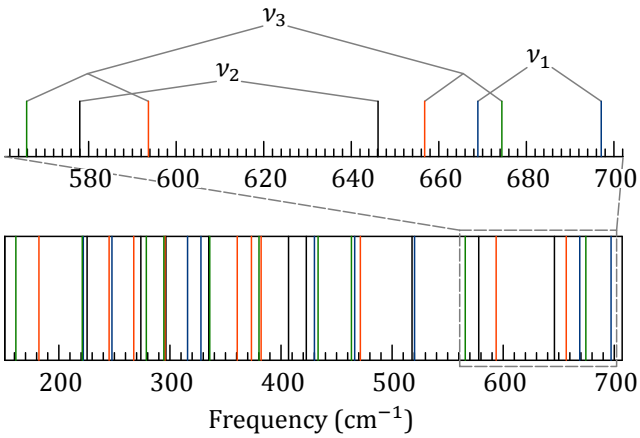
и ScO_6 октаедри, е нормално да се очаква, че такъв подход за определяне на произхода на модовете е подходящ само за най-високочестотните такива (т.е. вътрешните валентни модове за CrO_6 октаедрите). На Фигура 5.8 са показани пресметнатите от LDC честоти на всички 57 оптични мода за точката Г. Вижда се, че осемте най-високо честотни мода (над 550 cm^{-1}) се отделят от останалите в отделна група. Отчитайки симетрията и формата им (определена от LDC) можем да определим техния произход. От увеличената част от Фигура 5.8 може да се заключи, че разцепването поради ромбоедричността е по-малко в сравнение с Давидовото разцепване. Това се очаква, защото за ScO_6 октаедрите, Давидовите двойници всъщност имат различна форма (с много различна честота).

Ако се върнем към Фигура 5.5 може да се отбележи, че с увеличаване на температурата, кристалът остава ромбоедричен, защото не се наблюдава сливане на двойки линии. Въпреки това, намаляването на интензивността на пет A_g линиите може да се очаква при хипотетичен структурен фазов преход от $R\bar{3}$ до $R\bar{3}c$, където пет A_g мода в $R\bar{3}$ стават тихи A_{2g} мода в $R\bar{3}c$ (виж Таблица 5.6). LDC прогнозира, че два високо честотни A_g мода, експериментално наблюдаваните на 668 и 698 cm^{-1}, произхождат от ν_1 Давидови двойници. Модът с по-висока честота е трептенето на двата октаедъра във фаза, докато това с по-ниска честота съответства на мода в противофаза. Според молекулния подход, A_g модът в противофаза (ν_1) трябва да премине в тих A_{2g} мод в $R\bar{3}c$. Наистина, точно A_g линията в 668 cm^{-1} е една от петте линии, чиято интензивност намалява.

Монокристали от Sc_3CrO_6 са израснати и изследвани с помощта на монок-



Фигура 5.7: Нормални модове на свободна XY_6 молекула.



Фигура 5.8: Пресметнатите честоти за всички 57 оптични мода в Sc_3CrO_6. A_g, E_g, A_u и E_u модове са означени съответно със сини, черни, зелени и червени вертикални черти. Показано е и разцепването на трите валентни мода в XY_6 молекулата, съответстващи на модовете с най-висока честота в Sc_3CrO_6.

ристална рентгенова дифрактометрия, сканираща електронна микроскопия с EDX и микро-Раманова спектроскопия. Химичното съдържание е нестехиометрично и се наблюдават два различни типа $Cr1O_6$ и $(Cr,Sc)2O_6$ октаедри, което е в съответствие с $R\bar{3}$ кристалната структура. От подходящо подбрани кристални повърхности в различни геометрични конфигурации са измерени поляризирани Раманови спектри при стайна температура и е определена симетрията на всички $9A_g+9E_g$ Раманови разрешени мода. Съпоставянето на линиите към определени атомни трептения е потвърдено от резултатите, получени от LDC. За интерпретация на пресметнатите модове е използван молекулен подход. Това прогнозира групиране на модове с близки честоти поради две причини: (а) наличието на два типа CrO_6 октаедри в елементарната клетката и (б) ромбоедричната структура е много близо до кубичната. Всъщност така предсказания

произход на осемте най-високо честотни мода (съответстващи на вътрешните валентни CrO_6 октаедрични трептения), съвпада с получения от LDC и това потвърждава използването на този подход. Промените на Рамановите спектри, измерени при високи температури, не показва преход от ромбоедрична към кубична фаза, а по-скоро възможен преход от $R\bar{3}$ до $R\bar{3}c$ при температури над изследваните.

Приноси

- Синтезирани са керамики на двойния перовскит $R\mathrm{BaCo_2O_{5+x}}$, (R = La, Nd, Gd, Y и Ho). Изследвани са с помощта на оптична микроскопия, прахова рентгенова дифрактометрия и микро-Раманова спектроскопия. Анализиран е произходът на линиите, наблюдавани в поляризираните Раманови спектри.
- Изследвани са подредената (α) и неподредената (β) фази на монокристали на обратния шпинел $\mathrm{LiFe_5O_8}$ с помощта на Раманова спектроскопия. От пресмятания на динамиката на решетката е определен произходът на наблюдаваните линии в спектрите. Резонансното поведение на интензивността на някои линии е описано в рамките на модела на Франк-Кондон.
- Паралелно изследване на поляризираните Раманови спектри на монокристали $\mathrm{YCrO_3}$ и $\mathrm{YMnO_3}$ доказва, че интензивността на $B_{2g}(1)$ линията в спектрите зависи от големината на Ян-Телеровата дисторсия на кислородните октаедри. Предположено е, че неочаквано малката интензивност на някои нискочестотни линии в спектрите на $\mathrm{YMnO_3}$ се дължи на неговото фино двойникуване.
- Чрез анализ на структурните данни и Рамановите спектри на голям брой перовскити от типа $A^{3+}B^{3+}\mathrm{O_3}$ (A – рядка земя, B – преходен метал) с орторомбична ($Pnma$) или ромбоедрична ($R\bar{3}c$) кристална структура са получени емпирични формули, предсказващи с точност около 6% честотите на квази-меките модове в Рамановите им спектри. Показано е, че усредненото B-O разстояние е добър структурен параметър за тези вещества.
- Измерени са поляризираните Раманови спектри на монокристал $\mathrm{Sc_3CrO_6}$. Определени са честотите и симетрията на всичките $9A_g + 9E_g$ модове. От високотемпературната зависимост на интензивността на линиите в Рамановите спектри е предсказан структурен фазов преход при около 1000 °C от нискотемпературната $R\bar{3}$ към високотемпературна $R\bar{3}c$ фаза.

Библиография

[1] P. M. Woodward, Acta Crystallogr. Sect. B **53**, 32 (1997).

[2] P. M. Woodward, Acta Crystallogr. Sect. B **53**, 44 (1997).

[3] R. D. Shannon, Acta Crystallogr. Sect. A **32**, 751 (1976).

[4] V. Goldschmidt, Naturwissenschaften **14**, 477 (1926).

[5] L. Brillouin, Ann. de Phys. (Paris) **17**, 88 (1922).

[6] L. I. Mandelstam, Zh. Russ. Fiz. Khim. Obshch. **58**, 381 (1926).

[7] C. V. Raman, Ind. J. Phys. **2**, 387 (1928).

[8] C. V. Raman, Nature **121**, 619 (1928).

[9] D. Elwell and H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions* (Academic Press, 1975).

[10] W. Wong-Ng, R. S. Roth, T. A. Vanderah, and H. F. McMurdie, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **106**, 1097 (2001).

[11] M. Yoshimura, M. Jayaratna, and S. Somiya, J. Am. Ceram. Soc. **65**, c166 (1982).

[12] M. N. Iliev, B. Lorenz, A. P. Litvinchuk, Y.-Q. Wang, Y. Y. Sun, and C. W. Chu, J. Phys.: Condens. Matter **17**, 3333 (2005).

[13] B. G. Dick and A. W. Overhauser, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).

[14] J. D. Gale, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 629 (1997).

[15] G. V. Lewis and C. R. A. Catlow, J. Phys. C: Solid State Phys **18**, 1149 (1985).

[16] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B **71**, 134414 (2005).

[17] T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, and A. R. Moodenbaugh, Phys. Rev. Lett. **84**, 2969 (2000).

[18] C. Martin, A. Maignan, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, Appl. Phys. Lett. **71**, 1421 (1997).

[19] A. Tarancon, A. Morata, G. Dezanneau, S. J. Skinner, J. A. Kilner, F. Hernandez-Ramirez, F. Reiro, and J. R. Morante, J. Power Sources **174**, 255 (2007).

[20] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, Acta Mater. **56**, 4876 (2008).

[21] A. Maignan, V. Caignaert, B. Raveau, D. Khomskii, and G. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **93**, 026401 (2004).

[22] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and Y. Ando, Phys. Rev. B **73**, 121101 (2006).

[23] Y. G. Pashkevich, V. P. Gnezdilov, P. Lemmens, K. Y. Choi, K. V. Lamonova, A. A. Gusev, G. Guntherodt, S. N. Barilo, S. V. Shiryaev, and G. L. Bychkov, "Spectroscopy of emerging materials," (Kluwer Academic Publishers, 2004) pp. 195–204.

[24] W. Kraus and G. Nolze, J. Appl. Crystallogr. **29**, 301 (1996).

[25] V. Pralong, V. Caignaert, S. Hebert, A. Maignan, and B. Raveau, Solid State Ionics **177**, 1879 (2006).

[26] N. Li, Z. Lu, B. Wei, X. Huang, K. Chen, Y. Zhang, and W. Su, J. Alloys Compd. **454**, 274 (2008).

[27] L. Malavasi, Y. Diaz-Fernandez, M. C. Mozzati, and C. Ritter, Solid State Commun. **148**, 87 (2008).

[28] D. Akahoshi and Y. Ueda, J. Solid State Chem. **156**, 355 (2001).

[29] J. C. Burley, J. F. Mitchell, S. Short, D. Miller, and Y. Tang, J. Solid State Chem. **170**, 339 (2003).

[30] E.-L. Rautama and M. Karpppinen, J. Solid State Chem. **183**, 1102 (2010).

[31] N. D. Todorov, M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, and E. Vlakhov, AIP Conf. Proc. **1203**, 1003 (2010).

[32] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology* (Springer, 2006).

[33] G. O. White and C. E. Patton, J. Magn. Magn. Mater. **9**, 299 (1978).

[34] P. B. Braun, Nature **170**, 1123 (1952).

[35] A. I. Smolentsev, B. Meshalkin, N. V. Podberezskaya, and B. Kaplun, J. Struct. Chem. **43**, 953 (2008).

[36] R. Aroca, M. Nazri, T. Lemma, A. Rougier, and G. A. Nazri, NATO Sci. Ser. **3-85**, 327 (2000).

[37] C. M. Julien, F. Gendron, A. Amdouni, and M. Massot, Mater. Sci. Eng. B **130**, 41 (2006).

[38] W. Cook and M. Manley, J. Solid State Chem. **183**, 322 (2010).

[39] T. P. Martin, R. Merlin, D. R. Huffman, and M. Cardona, Solid State Commun. **22**, 565 (1977).

[40] E. Wolska, P. Piszora, W. Nowicki, and J. Darul, Int. J. Inorg. Mat. **3**, 503 (2001).

[41] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, and H. Wondratschek, Acta Crystallogr. Sect. A **62**, 115 (2006).

[42] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, M. M. G. V. Skumryev, and E. Ressouche, Phys. Rev. B **81**, 024302 (2010).

[43] P. B. Allen and V. Perebeinos, Phys. Rev. Lett. **83**, 4828 (1999).

[44] V. Perebeinos and P. B. Allen, Phys. Rev. B **64**, 085118 (2001).

[45] S. Višnovsky, R. Krishnan, V. Prosser, N. P. Thuy, and I. Stroda, Appl. Phys. A (Berlin) **18**, 243 (1979).

[46] V. N. Gridnev, B. B. Krichevtsov, V. V. Pavlov, and R. V. Pisarev, JETP Lett. **65**, 68 (1997).

[47] R. V. Pisarev, A. S. Moskvin, A. M. Kalashnikova, and T. Rasing, Phys. Rev. B **79**, 235128 (2009).

[48] C. Haas, J. Phys. Chem. Solids **26**, 1225 (1965).

[49] D. H. Ridgley, H. Lessoff, and J. D. Childress, J. Am. Ceram. Soc. **53**, 304 (1970).

[50] A. M. Glazer, Acta Crystallogr. Sect. B **28**, 3384 (1972).

[51] J. F. Scott, Phys. Rev. **183**, 823 (1969).

[52] M. N. Iliev, M. V. Abrashev, J. Laverdière, S. Jandl, M. M. Gospodinov, Y.-Q. Wang, and Y.-Y. Sun, Phys. Rev. B **73**, 064302 (2006).

[53] M. V. Abrashev, J. Bäckström, L. Börjesson, V. N. Popov, R. A. Chakalov, N. Kolev, R.-L. Meng, and M. N. Iliev, Phys. Rev. B **65**, 184301 (2002).

[54] M. Udagawa, K. Kohn, N. Koshizuka, T. Tsushima, and K. Tsushima, Solid State Commun. **16**, 779 (1975).

[55] 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**, 2872 (1998).

[56] I. Martín-Carrón, A. de Andrés, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and J. A. Alonso, J. Alloys Compd. **323-324**, 494 (2001).

[57] L. Martín-Carrón and A. de Andrés, J. Alloys Compd. **323-324**, 417 (2001).

[58] J. Laverdière, S. Jandl, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. G. Ivanov, and M. N. Iliev, Phys. Rev. B **73**, 214301 (2006).

[59] K. Ramesha, A. Llobet, T. Proffen, C. R. Serrao, and C. N. R. Rao, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 102202 (2007).

[60] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, V. G. Hadjiev, Y.-Q. Wang, J. Cmaidalka, R.-L. Meng, Y.-Y. Sun, N. Kolev, and M. V. Abrashev, Phys. Rev. B **74**, 214301 (2006).

[61] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, M. T. Casais, and M. T. Fernández-Diáz, Inorg. Chem. **39**, 917 (2000).

[62] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, and H. Wondratschek, Acta Crystallogr. Sect. A **62**, 115 (2006).

[63] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, and H. Wondratschek, Z. Kristallogr. **221**, 15 (2006).

[64] N. Ross, J. Zhao, and R. Angel, J. Solid State Chem. **177**, 1276 (2004).

[65] B. Veličkov, V. Kahlenberg, R. Bertram, and M. Bernhagen, Z. Kristallogr. **222**, 466 (2007).

[66] M. Cwik, T. Lorenz, J. Baier, R. Müller, G. André, F. Bourée, F. Lichtenberg, A. Freimuth, R. Schmitz, E. Müller-Hartmann, and M. Braden, Phys. Rev. B **68**, 060401 (2003).

[67] G. R. Blake, T. T. M. Palstra, Y. Ren, A. A. Nugroho, and A. A. Menovsky, Phys. Rev. B **65**, 174112 (2002).

[68] J. L. García-Muñoz, M. A. G. Aranda, J. A. Alonso, and M. J. Martínez-Lope, Phys. Rev. B **79**, 134432 (2009).

[69] A. Casu, P. C. Ricci, and A. Anedda, J. Raman Spectrosc. **40**, 1224 (2009).

[70] C. Girardot, J. Kreisel, S. Pignard, N. Caillault, and F. Weiss, Phys. Rev. B **78**, 104101 (2008).

[71] O. Chaix-Pluchery and J. Kreisel, Phase Transit. **84**, 542 (2011).

[72] M. Reedyk, D. A. Crandles, M. Cardona, J. D. Garrett, and J. E. Greedan, Phys. Rev. B **55**, 1442 (1997).

[73] M. N. Iliev, A. P. Litvinchuk, M. V. Abrashev, V. N. Popov, J. Cmaidalka, B. Lorenz, and R. L. Meng, Phys. Rev. B **69**, 172301 (2004).

[74] S. Miyasaka, J. Fujioka, M. Iwama, Y. Okimoto, and Y. Tokura, Phys. Rev. B **73**, 224436 (2006).

[75] N. Koshizuka and S. Ushioda, Phys. Rev. B **22**, 5394 (1980).

[76] S. Venugopalan, M. Dutta, A. K. Ramdas, and J. P. Remeika, Phys. Rev. B **31**, 1490 (1985).

[77] M. Zaghrioui, A. Bulou, P. Lacorre, and P. Laffez, Phys. Rev. B **64**, 081102 (2001).

[78] V. Skumryev, F. Ott, J. Coey, A. Anane, J.-P. Renard, L. Pinsard-Gaudart, and A. Revcolevschi, Eur. Phys. J. B **11**, 401 (1999).

[79] J. Richter, P. Holtappels, T. Graule, T. Nakamura, and L. J. Gauckler, Monatsh. Chem. **140**, 985 (2009).

[80] P. Bouvier and J. Kreisel, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3981 (2002).

[81] J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. **46**, 83 (1974).

[82] J. Zhao, N. L. Ross, and R. J. Angel, J. Phys.: Condens. Matter **16**, 8763 (2004).

[83] 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**, 4146 (1999).

[84] A. Dubroka and Humlíček, J. and Abrashev, M. V. and Popović, Z. V. and Sapiña, F. and Cantarero, A. , Phys. Rev. B **73**, 224401 (2006).

[85] L. Vasylechko, A. Senyshyn, and U. Bismayer, "Handbook on the physics and chemistry of rare earths," (Elsevier, 2009) Chap. 242 Perovskite-Type Aluminates and Gallates, p. 113.

[86] C. D. Martin and J. B. Parise, Earth Planet. Sci. Lett. **265**, 630 (2008).

[87] J. F. Scott and J. P. Remeika, Phys. Rev. B **1**, 4182 (1970).

[88] S. Sugai, A. Kikuchi, and Y. Mori, Phys. Rev. B **73**, 161101 (2006).

[89] J. Andreasson, J. Holmlund, R. Rauer, M. Käll, L. Börjesson, C. S. Knee, A. K. Eriksson, S.-G. Eriksson, M. Rübhausen, and R. P. Chaudhury, Phys. Rev. B **78**, 235103 (2008).

[90] N. D. Todorov, M. V. Abrashev, V. G. Ivanov, G. G. Tsutsumanova, V. Marinova, Y.-Q. Wang, and M. N. Iliev, Phys. Rev. B **83**, 224303 (2011).

[91] W.-R. Wang, D.-P. Xu, W.-H. Su, Z.-H. Ding, Y.-F. Xue, and G.-X. Song, Chinese Phys. Lett. **22**, 2400 (2005).

[92] S. Venugopalan and M. M. Becker, J. Chem. Phys. **93**, 3833 (1990).

[93] D. Savytskii, L. Vasylechko, A. Senyshyn, A. Matkovskii, C. Bähtz, M. L. Sanjuán, U. Bismayer, and M. Berkowski, Phys. Rev. B **68**, 024101 (2003).

[94] Sanjuán, M. L. and Orera, V. M. and Merino, R. I. and Blasco, J., J. Phys.: Condens. Matter **10**, 11687 (1998).

[95] Z. Liu, Z. X. Shen, Z. Ni, L. Liu, X. Huang, Z. Lü, Y. Sui, and W. Su, J. Phys. Chem. Solids **70**, 533 (2009).

[96] F. A. Mir, M. Ikram, and R. Kumar, Vibrat. Spectrosc. **55**, 307 (2011).

[97] S. Jandl, A. A. Nugroho, and T. T. M. Palstra, J. Phys. Conf. Ser. **200**, 032025 (2010).

[98] P. C. Ricci, A. Casu, D. Chiriu, C. Corpino, C. M. Carbonaro, M. Marceddu, M. Salis, and A. Anedda, Opt. Mater. **33**, 1000 (2011).

[99] G. Gouadec, P. Colomban, N. Piquet, M. F. Trichet, and L. Mazerolles, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 1447 (2005).

[100] A. Belsky, M. Hellenbrandt, V. L. Karen, and P. Luksch, Acta Crystallogr. Sect. B **58**, 364 (2002).

[101] G. Nénert, *Orbital Ordering and Multiferroics*, Ph.D. thesis, University of Groningen, Netherlands (2007).

[102] N. Sakai, H. Fjellvåg, and B. C. Hauback, J. Solid State Chem. **121**, 202 (1996).

[103] Q. Huang, A. Santoro, J. W. Lynn, R. W. Erwin, J. A. Borchers, J. L. Peng, and R. L. Greene, Phys. Rev. B **55**, 14987 (1997).

[104] B. Dabrowski, S. Kolesnik, A. Baszczuk, O. Chmaissem, T. Maxwell, and J. Mais, J. Solid State Chem. **178**, 629 (2005).

[105] J. A. Alonso, M. J. Martínez-Lope, C. de la Calle, and V. Pomjakushin, J. Mater. Chem. **16**, 1555 (2006).

[106] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry* (Oxford University Press, 1984).

[107] Bauer, T. and Falter, C., J. Phys. Condens. Mat. **22**, 055404 (2010).

[108] Goel, P and Mittal, R and Choudhury, N and Chaplot, S. L., J. Phys. Condens. Mat. **22**, 065401 (2010).

[109] Rao, M. N. and Kaur, N and Chaplot, S. L. and Gaur, N. K. and Singh, R. K., J. Phys. Condens. Mat. **21**, 355402 (2009).

[110] S. J. Schneider, R. S. Roth, and J. L. Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A **65**, 345 (1961).

[111] W. Sinclair, R. A. Eggleton, and A. E. Ringwood, Z. Kristallogr. **149**, 307 (1979).

[112] J.-H. Park and J. Parise, Mater. Res. Bull. **32**, 1617 (1997).

[113] D. Müller, W. Assenmacher, and W. Mader, Z. Anorg. Allg. Chem. **630**, 2483 (2004).

[114] H. Schulz and G. Bayer, Naturwissenschaften **57**, 393 (1970).

[115] R. Newnham, J. Dorrian, and E. Meagher, Mater. Res. Bull. **5**, 199 (1970).

[116] M. Weil, Acta Crystallogr. Sect. E **62**, i244 (2006).

[117] H. Yusa, T. Tsuchiya, N. Sata, and Y. Ohishi, Inorg. Chem. **48**, 7537 (2009).

[118] J. R. Sahu, C. R. Serrao, and C. N. R. Rao, Solid State Commun. **145**, 52 (2008).

[119] B. Rajeswaran, D. I. Khomskii, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao, "Ferroelectricity at the Neel temperature of chromium in rare-earth orthochromites: magnetic Jahn-Teller effect," (2012), unpublished, arXiv:1201.0826v1 .

[120] D. Richard, E. L. Muñoz, T. Butz, L. A. Errico, and M. Rentería, Phys. Rev. B **82**, 035206 (2010).

[121] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, V. Nagarkar, S. Tipnis, and S. Miller, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A **488**, 579 (2002).

[122] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sect. A **64**, 112 (2008).

[123] E. Kroumova, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, and H. Wondratschek, Phase Transit. **76**, 155 (2003).

[124] G. Blasse and W. Hordijk, J. Solid State Chem. **5**, 395 (1972).

[125] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry," (John Wiley & Sons, Inc., 2009) Sect. 2.8. Octahedral Molecules, pp. 221–237, 6th ed.

[126] A. S. Davydov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **18**, 210 (1948).

[127] G. N. Zhizhin, B. N. Marvin, and V. F. Shabanov, *The Optical Vibrational Spectra of Crystals* (Nauka, Moscow, 1984).

Списък на публикациите

Списък на публикациите, включени в дисертацията:

[A1] N. Todorov, M. Abrashev, S. Russev, V. Marinova, R. Nikolova, B. Shivachev, Raman spectroscopy and lattice-dynamical calculations of Sc_3CrO_6 single crystals Phys. Rev. B **85**, 214301 (2012).

[A2] N. Todorov, M. Abrashev, V. Ivanov, Frequency dependence of the quasi-soft Raman-active modes in rotationally distorted $R^{3+}B^{3+}O_3$ perovskites (R^{3+} rare earth, B^{3+} = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga) J. Phys. Cond. Mat. **24**, 175404 (2012).

[A3] N. Todorov, M. Abrashev, V. Ivanov, G. Tsutsumanova, V. Marinova, Y.-Q. Wang, M. Iliev, Comparative Raman study of isostructural $YCrO_3$ and $YMnO_3$: Effects of structural distortions and twinning Phys. Rev. B **83**, 224303 (2011).

[A4] M. Iliev, V. Ivanov, N. Todorov, V. Marinova, M. Abrashev, R. Petrova, Y.-Q. Wang, A. Litvinchuk, Lattice dynamics of the α– and β–phases of $LiFe_5O_8$ Phys. Rev. B **83**, 174111 (2011).

[A5] N. Todorov, M. Abrashev, V. Ivanov, G. Avdeev, S. Russev, Synthesis and characterization of $RBaCo_2O_{5+x}$ (R = La, Nd, Gd, y and Ho) J. Phys. Conf. Ser. **253**, 012071 (2010).

Други публикации за периода на дисертацията:

[Б1] V. Ivanov, M. Abrashev, N. Todorov, V. Tomov, R. Nikolova, A. Litvinchuk, M. Iliev, Phonon and magnon Raman scattering in CuB_2O_4, Phys. Rev. B **88**, 094301 (2013).

[Б2] M. Iliev, P. Silwal, B. Loukya, R. Datta, D. Kim, N. Todorov, N. Pachauri, A. Gupta, Raman studies of cation distribution and thermal stability of epitaxial spinel $NiCo_2O_4$ films J. Appl. Phys. **114**, 033514 (2013).

[Б3] N. Todorov, M. Abrashev, V. Marinova, M. Kadiyski, L. Dimowa, E. Faulques, Raman spectroscopy and lattice dynamical calculations of Sc_2O_3 single crystals Phys. Rev. B **87**, 104301 (2013).

[Б4] V. Ivanov, A. Litvinchuk, N. Todorov, M. Abrashev, V. Marinova, Infrared response of α– And β–phases of $LiFe_5O_8$ Phys. Rev. B **84**, 094111 (2011).

[Б5] N. Todorov, M. Abrashev, V. Ivanov, E. Vlakhov, Optical phonons of $NdBaCo_2O_{5+x}$: Lattice dynamics calculations AIP Conf. Proc. **1203**, 1003 (2010).

Благодарности

Искам да благодаря на проф. дфн Мирослав Абрашев, доц. д-р Виктор Иванов и проф. дфн Милко Илиев, без които написването на статиите, на които се базира дисертацията, нямаше да бъде възможно, както и на всички останали съавтори и по-специално на:

- проф. дфн М. Господинов и доц. д-р В. Маринова за предоставянето на повечето от изследваните образци ($LiFe_5O_8$, $YCrO_3$ и Sc_3CrO_6);
- доц. д-р Ст. Русев и гл. ас. д-р Г. Цуцуманова за определяне на елементния състав на всички изследвани проби;
- доц. д-р Р. Николова и доц. д-р Б. Шивачев за кристалографското характеризиране на монокристалите от $LiFe_5O_8$, $YCrO_3$ и Sc_3CrO_6;
- ас. д-р Г. Авдеев за идентифициране на кристалните фази на керамиките от $RBaCo_2O_{5+x}$.